



Ricerca di Sistema elettrico

Batterie litio-zolfo polimeriche allo stato solido

Gabriele Tarquini, Paola Gison, Mauro Pasquali

Dipartimento di Scienze di Base
e Applicate per l'Ingegneria



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

BATTERIE LITIO-ZOLFO POLIMERICHE ALLO STATO SOLIDO

Gabriele Tarquini¹, Paola Gislon², Mauro Pasquali¹

¹Dip. SBAI Università di Roma "Sapienza"

²ENEA

Dicembre 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

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "*Batterie litio-zolfo polimeriche allo stato solido*"

Responsabile scientifico ENEA: Paola Gislon

Responsabile scientifico Sapienza Università di Roma: Mauro Pasquali

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	5
2.1 SINTESI DEI POLISOLFURI.....	5
2.2 PREPARAZIONE ELETTRODO COMPOSITO.....	6
2.3 TIPOLOGIE DI BATTERIE TESTATE.....	8
2.4 CARATTERIZZAZIONI CHIMICO-FISICHE.....	9
2.5 CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA ELETTRODI.....	10
2.6 PREPARAZIONE ELETTROLITA SOLIDO.....	14
2.7 CARATTERIZZAZIONI ELETTROCHIMICHE.....	15
3 CONCLUSIONI.....	18
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	19

Sommario

In questo rapporto vengono riportate le prove di caratterizzazione elettrochimica di batterie litio-zolfo. Tra le possibili configurazioni le batterie Li-S ibride mostrano le prestazioni più promettenti. In questo tipo di batterie il materiale attivo è rappresentato da una soluzione di polisolfuri; si utilizza come elettrodo di lavoro un supporto conduttivo a base di carbone.

È stata ottimizzata la ricetta per la realizzazione di elettrodi polimerici, a cui sono stati addizionati polisolfuri di litio disciolti in una soluzione di tetraetilen glicol dimetiletere (TEGDME). Gli elettrodi sono stati caratterizzati con analisi chimico-fisiche ed attraverso test elettrochimici, con lo scopo di studiarne le prestazioni in una batteria Li-S.

Gli elettrodi compositi di natura polimerica accoppiati con un elettrolita solido possono permettere la realizzazione di batterie litio-zolfo allo stato solido (all solid).

1 Introduzione

Le batterie litio-zolfo sono una delle tipologie di batterie secondarie più promettenti per il futuro. Grazie alla alta capacità specifica dello zolfo, accompagnata anche dalla sua grande disponibilità ed economicità, questo tipo di batterie rappresenta uno dei maggiori candidati tra i sistemi di accumulo elettrochimico per sostituire le attuali batterie Li-ione[1].

Durante il funzionamento di una batteria litio-zolfo (Li-S) si assiste alla dissoluzione nell'elettrolita dei polisolfuri di litio. L'effetto di questi polisolfuri è molteplice: limita fortemente l'efficienza Coulombica ed il funzionamento nel tempo della batteria a causa dell'effetto shuttle tra anodo e catodo, tuttavia permette un utilizzo più efficiente dello zolfo che, allo stato solido, risulta scarsamente conduttivo[2-4]. Gli elettrodi di zolfo convenzionali mostrano spesso dei valori di capacità molto bassi perché la formazione dei polisolfuri avviene solamente all'interfaccia con l'elettrolita, mentre la maggior parte dello zolfo risulta inattiva[5].

In questo documento sono state studiate batterie in cui lo zolfo presente nell'elettrodo è stato aggiunto sottoforma di polisolfuri di litio. È stata inoltre messa a punto la sintesi di elettrodi compositi di tipo polimerico con lo scopo di ottenere batterie ad elevate prestazioni.

Complessivamente la presenza di elevate concentrazioni di polisolfuri disciolti nell'elettrolita potrebbe causare diversi problemi durante il funzionamento della batteria. In primo luogo l'anodo di litio richiede un'efficace "protezione" per prevenire l'effetto shuttle[6-7]. Inoltre le soluzioni di polisolfuri possono risultare instabili, con precipitazioni di solfuri e polisolfuri insolubili che tendono a saturare i pori del supporto[8]. L'elettrodo composito ha lo scopo di inglobare al suo interno i polisolfuri limitandone la dissoluzione nell'elettrolita e diminuendo di conseguenza gli effetti indesiderati durante il funzionamento delle batterie[9-10]. La realizzazione di materiali catodici polimerici rende possibile l'accoppiamento con elettroliti polimerici solidi con l'obiettivo futuro di batterie Li-S allo stato solido "all solid".

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Sintesi dei polisolfuri

Sono state preparate soluzioni di polisolfuri a concentrazione 0.5 M in tetraetilen glicol dimetiletere TEGDME.

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

Per la sintesi sono state preparate tre diverse soluzioni di polisolfuri. In base alla quantità di zolfo aggiunta si ottengono catene di polisolfuri di dimensioni differenti. Per ottenere:

- Li_2S_4 sono stati miscelati 230mg di Li_2S e 480mg di S;
- Li_2S_6 230mg di Li_2S e 800 mg di S;
- Li_2S_8 sono miscelati 230 mg di Li_2S e 1,12 g di S.

Le polveri in tutti i casi sono state prima omogeneizzate in mortaio di agata per almeno 10 minuti, in seguito messe sotto agitazione magnetica in 10 ml di soluzione di TEGDME a 80°C per 7 giorni. Successivamente le soluzioni sono state messe in stufa a 60°C per altri 7 giorni. Al termine dei trattamenti termici le soluzioni non presentano corpo di fondo. Nella figura 1 si riportano le immagini relative alle tre differenti soluzioni di polisolfuri ottenuti.

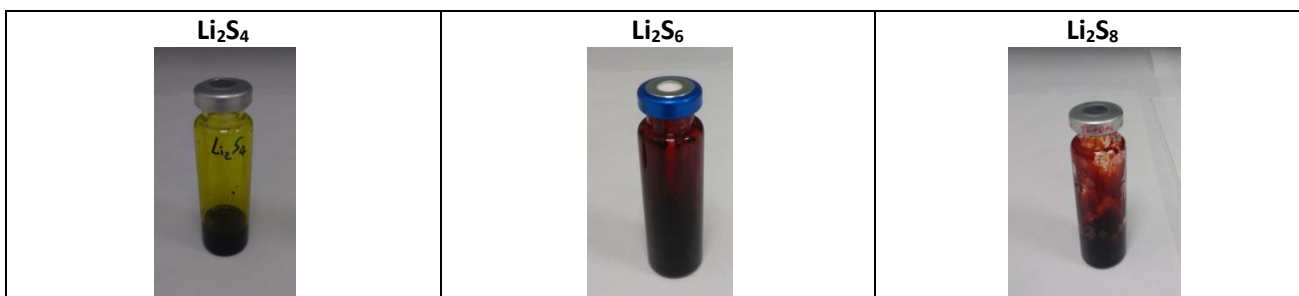


Figura 1 Soluzioni di polisolfuri in TEGDME

Per i test in batteria sono state utilizzate le soluzioni contenenti Li_2S_8 perché a parità di concentrazione (0.5 M) hanno il più alto carico di materiale attivo (zolfo disciolto).

2.2 Preparazione elettrodo composito

Gli elettrodi compositi sono stati assemblati partendo da una miscela di polveri di carbone Ketjen Black e PEO (ossido di polietilene) con peso molecolare 4000000 (4MDa). Le polveri vengono miscelate in rapporto 1:1 con un sistema “THINKY MIXER” (sistema di miscelazione planetaria e centrifuga) per due minuti. In seguito sono stati aggiunti TEGDME e la soluzione di polisolfuri miscelati nel THINKY per altri 4 minuti. Si ottiene una pasta plastica che viene pressata a 60 °C per 10 minuti. L’elettrodo risultante è un materiale elastico di colore nero lucido. L’aggiunta di solvente TEGDME fa sì che il materiale mostri buone caratteristiche di conducibilità anche a temperatura ambiente. In assenza della componente liquida il sistema dovrebbe essere utilizzato ad una temperatura di circa 70°C per ottenere una buona conducibilità degli ioni litio.

Sono state eseguite numerose prove per la realizzazione delle stese. Infatti se il contenuto della componente liquida è troppo scarso, il materiale elettrodico non risulta sufficientemente plastico per essere tagliato ed utilizzato in batteria. Viceversa con un eccessivo quantitativo di componente liquida non si ottiene un materiale autoportante. Inoltre con un eccesso di liquido si può evidenziare un ulteriore problema, infatti, in seguito alla pressatura a caldo, parte della soluzione dei polisolfuri non viene inglobata nell’elettrodo. Risulta pertanto molto difficile individuare con esattezza il contenuto di zolfo effettivamente presente all’interno dell’elettrodo. Nella tabella 1 si riporta lo schema che rappresenta la procedura utilizzata.

Tabella 1 rappresentazione schematica della procedura per la realizzazione di elettrodi compositi a base di PEO

Materiale	Peso	Rpm (giri al minuto)	tempo
PEO 4.000.000	0.1 g	2000	3'
KJB	0.1 g		
Polisolfuri in TEGDME	0.25g	2000	3'
TEGDME	0.2 g	2000	3'

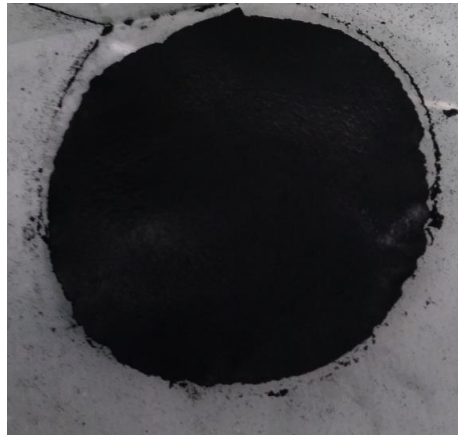


Figura 2 elettrodo composito

La preparazione dei catodi compositi è stata ottimizzata per ottenere buone caratteristiche di conducibilità, ed una omogenea distribuzione del materiale attivo all'interno della matrice elettrodica. Al fine di ottenere degli elettrodi in cui il materiale attivo risulti completamente disponibile durante i processi elettrochimici, è necessario ottenere delle stese in cui le particelle di zolfo siano completamente ricoperte da uno strato di carbone, e non siano aggregate in macroagglomerati. Infatti in presenza di grandi "cluster" di zolfo solo la superficie di queste strutture risulta elettrochimicamente attiva mentre il resto del materiale rimane inutilizzato.

Nella figura 3 si riporta una rappresentazione schematica della procedura di sintesi ottimizzata.

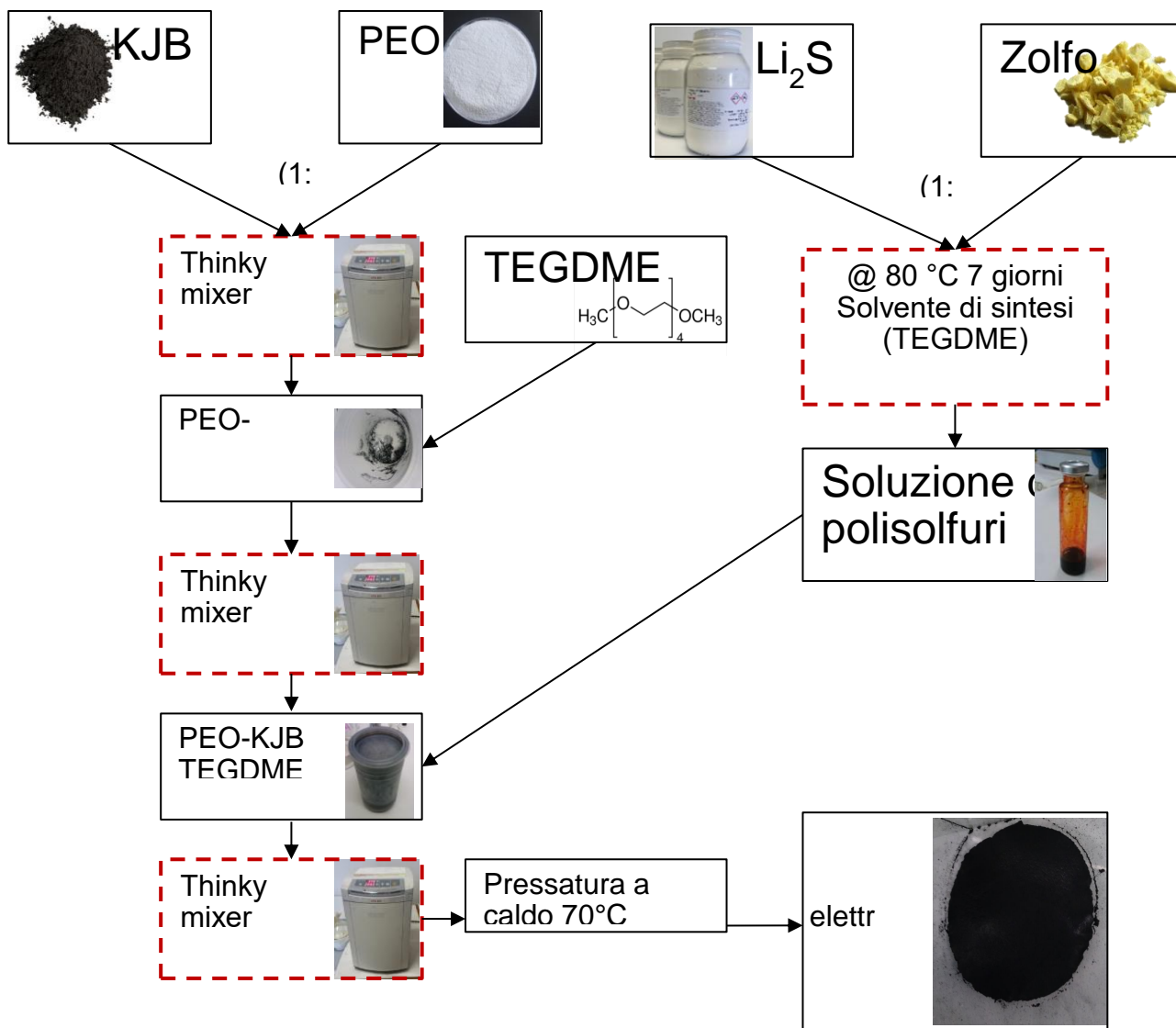


Figura 3 Schema preparazione elettrodo composito

2.3 Tipologie di batterie testate

Durante i test elettrochimici sono state utilizzate due tipologie di celle. Le batterie a bottone LIR 2016 e le celle “pouch”. Viene di seguito riportata la schematizzazione che descrive quest’ultima configurazione. In queste batterie come anodo viene utilizzato un foglio di litio. Come porta corrente non è stato utilizzato il rame o l’alluminio per evitare eventuali reazioni con i polisolfuri che portino alla formazione di solfuri di rame ed alluminio. Qualora si verificassero queste reazioni parassite, si riscontrerebbe una diminuzione del contenuto di zolfo disponibile ed un conseguente peggioramento delle prestazioni della batteria. Per evitare questa problematica è stata utilizzata la rete di acciaio che risulta complessivamente più stabile in presenza di polisolfuri.

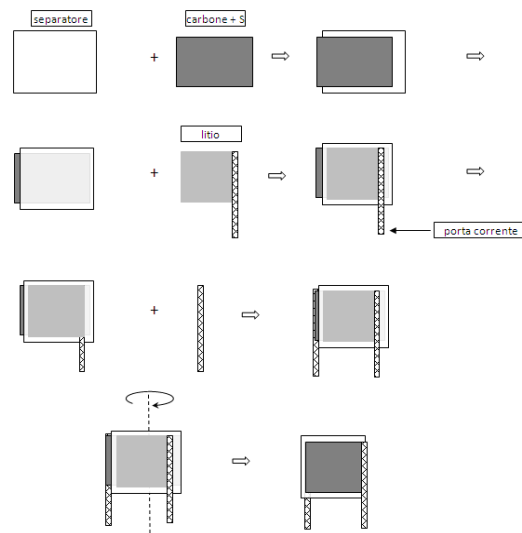


Figura 4 configurazione monopolare di una batteria

2.4 Caratterizzazioni chimico-fisiche

Gli elettrodi compositi sono stati caratterizzati con misure SEM- EDX e XRD.

Attraverso le immagini SEM è stata osservata la morfologia degli elettrodi prodotti, mentre con le misure EDX è stata verificata la distribuzione dello zolfo nel materiale plastico. Nella figura 5 sono riportate le immagini SEM dell'elettrodo composito. Il materiale è caratterizzato da una buona omogeneità, si riscontra un fondo compatto che all'aumentare degli ingrandimenti risulta poroso; non si distinguono strutture cristalline con una morfologia particolare.

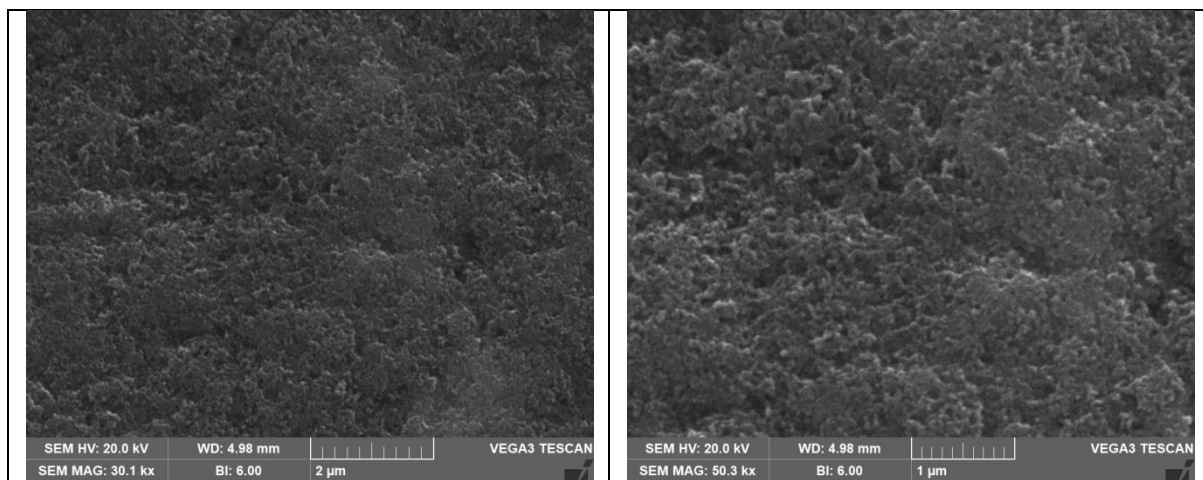


Figura 5 immagini SEM elettrodo composito

Nella figura 6 si riporta l'immagine SEM della superficie dell'elettrodo (a) e la relativa mappatura EDX(b), in particolare viene indicata la distribuzione dello zolfo sulla superficie in esame. Lo zolfo risulta omogeneamente distribuito in tutta l'area, pertanto il metodo di sintesi utilizzato permette di ottenere degli elettrodi in cui il materiale attivo è ben distribuito in tutta la superficie catodica.

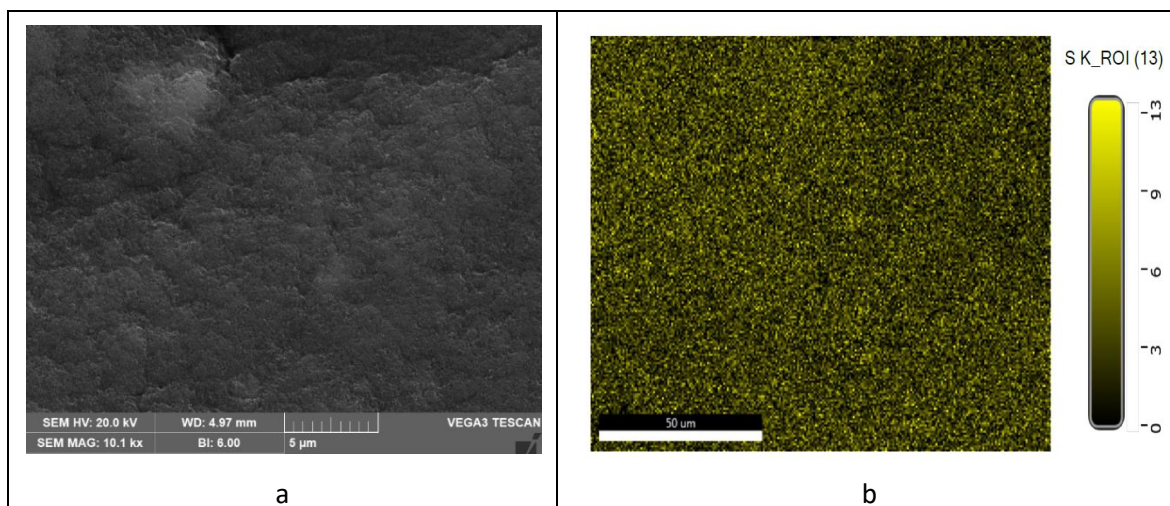


Figura 6 immagine SEM elettrodo composito (a); mappatura EDX distribuzione zolfo (b)

2.5 Caratterizzazione elettrochimica elettrodi

Gli elettrodi prodotti sono stati utilizzati come catodi in batterie al litio e sottoposti a ciclagioni galvanostatiche per valutarne le prestazioni. Inizialmente sono state testate delle batterie a bottone del tipo LIR2016. L’anodo è costituito da un dischetto di litio metallico; come separatore è stata utilizzata la fibra di vetro (Whatman glas fiber GF/A) e come elettrolita una soluzione 1M LiTFSI, 0.5 LiNO₃ di DOL/DME 1:1 (Diossolano/Dimetossietano).

Come elettrolita per le batterie pouch è stato invece utilizzato un liquido ionico costituito dal catione pirrolidinio e dall’anione bis(trifluorometansulfonil)immide (TFSI). Questo liquido ionico è tra i più utilizzati nel campo delle batterie al litio poiché in grado di combinare un’alta conduzione ionica unita ad un’elevata stabilità termica ed elettrochimica. Inoltre è stato preso in considerazione proprio il PYR₁₃TFSI perché presenta come catione l’ammonio quaternario che può svolgere nel caso delle batterie Li-S una funzione di stabilizzante per le catene di polisolfuri presenti, limitandone così gli effetti negativi [12].

Il PYR₁₃TFSI (N-metil-N-propilpirrolidinio bis(trifluorometansulfonil)immide) esibisce una conducibilità ionica pari a $2.7 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ a 20°C ed una finestra di stabilità elettrochimica molto elevata.

Come sale di litio è stato scelto il LiTFSI [litio bis(trifluorometansulfonil)immide] a causa dell’elevata conduzione ionica e stabilità elettrochimica delle sue soluzioni. Inoltre l’ingombro sterico del gruppo funzionale TFSI⁻ permette al composto PYR₁₃TFSI di essere liquido a temperatura ambiente.

Viene riportata la procedura di sintesi utilizzata

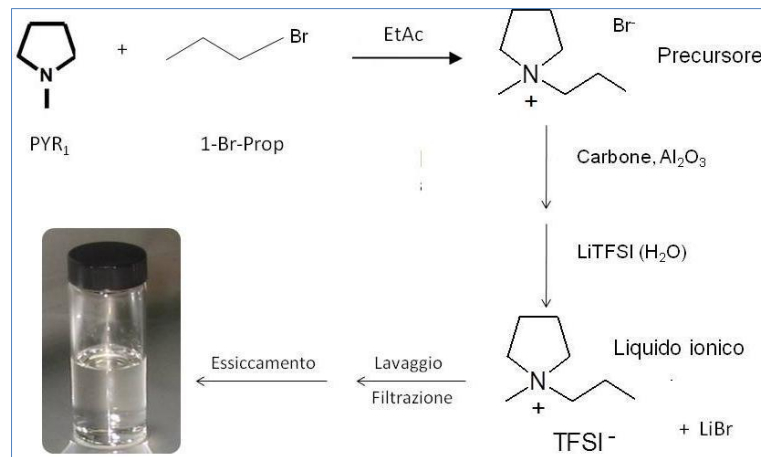


Figura 7 schema della procedura di sintesi del liquido ionico PYR₁₃TFSI

Dopo aver ottenuto il liquido ionico è necessario aggiungere il sale di litio per ottenere l'elettrolita. Nel caso in esame è stata preparata una soluzione 1M di LiTFSI disciolto in PYR₁₃TFSI.

Le batterie assemblate sono state sottoposte a misure di impedenza elettrochimica per ottenere informazioni sulla resistenza elettrica del sistema, infine sottoposte a ciclazioni galvanostatiche per verificare le prestazioni in termini di capacità.

La figura 8 mostra il diagramma di Nyquist relativo a due batterie che hanno la stessa composizione ma dimensioni differenti. L'immagine di sinistra si riferisce ad una cella a bottone (8a) quella di destra si riferisce ad una batteria "pouch" 10x10 (8b). Con l'aumentare delle dimensioni si osserva una diminuzione della resistenza al trasferimento di carica.

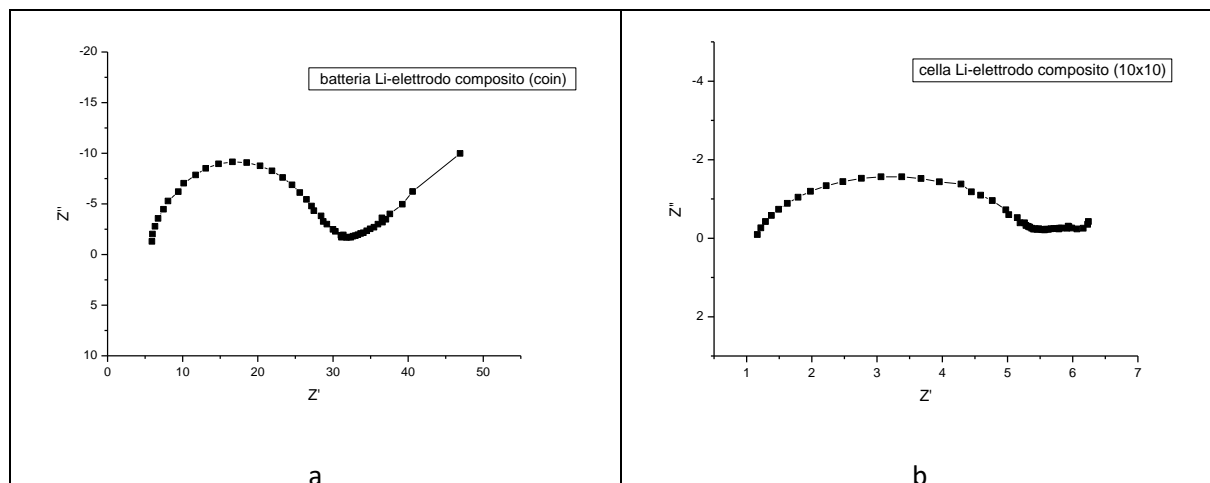


Figura 8 diagramma di Nyquist batterie Li/S cella a bottone (a) cella pouch (b)

Nella figura 9 vengono riportati i profili di potenziale in funzione della capacità per una batteria Li-S a bottone. La batteria è stata sottoposta a cicli di carica e scarica con una corrente pari a C/10; il quantitativo di materiale attivo presente nell'elettrodo testato è inferiore al mg, pertanto le correnti utilizzate sono estremamente basse. Le curve mostrano il tipico andamento delle batterie Li-S e sono caratterizzate da una buona reversibilità; i valori di capacità ottenuti sono una conseguenza della minima quantità di zolfo presente.

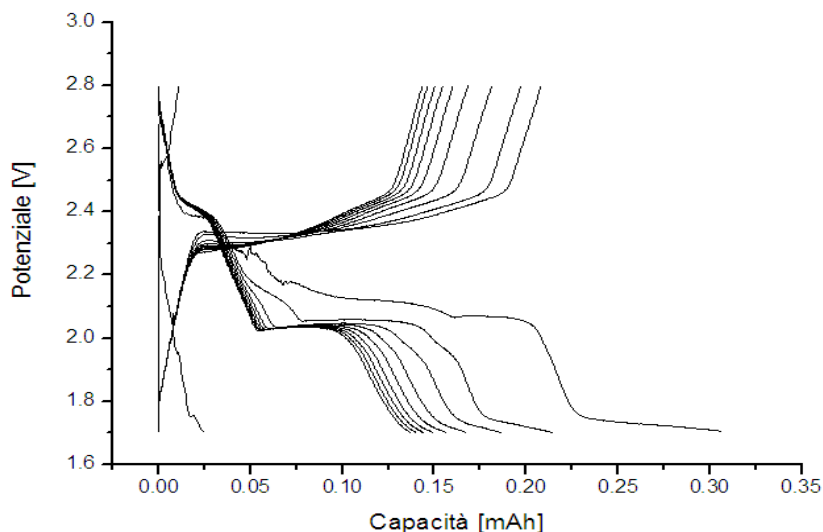


Figura 9 Profilo di potenziale in funzione della capacità (espressa in mAh) di una batteria Li-S

Dopo aver testato il funzionamento degli elettrodi in batterie a bottone, sono state studiate le batterie pouch. In questo caso le dimensioni degli elettrodi sono maggiori ed anche i quantitativi di materiale attivo presenti. Questi test permettono di approfondire il comportamento degli elettrodi in presenza di maggiori quantitativi di zolfo. In particolare è possibile valutare se l'intero quantitativo di zolfo presente nel catodo sia utilizzato durante i processi elettrochimici che avvengono durante la scarica e carica di una batteria. Nella figura 10 si riportano i profili di potenziale in funzione del tempo (10a) ed in funzione della capacità specifica (10b). L'elettrodo utilizzato ha un carico di zolfo pari a 12 mg. La corrente di scarica e carica utilizzata è pari a C/20, con un C-rate di 20mAh.

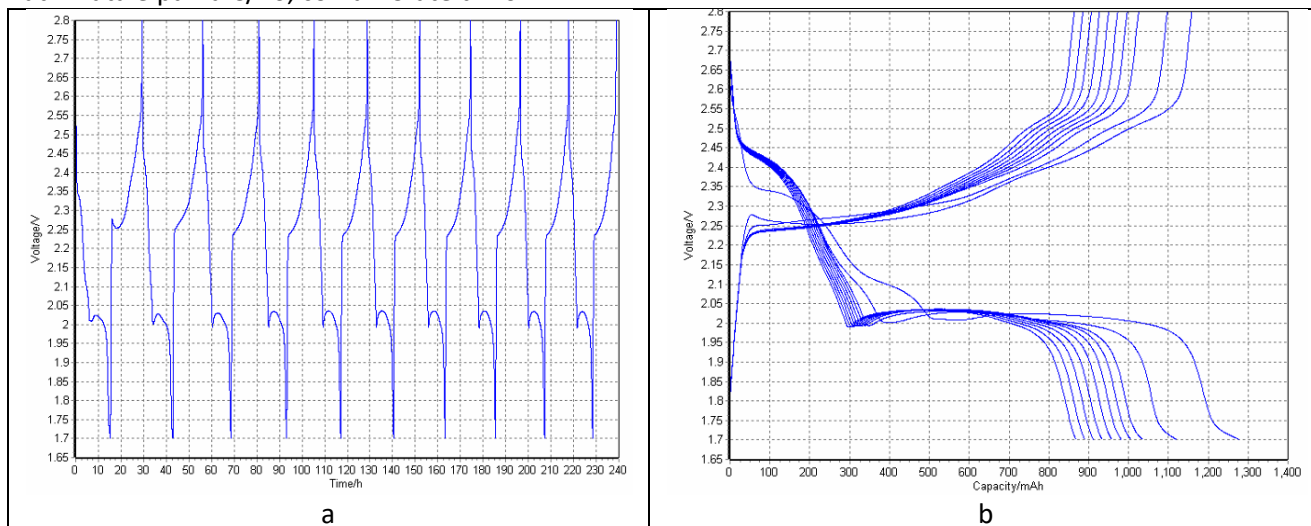


Figura 10 profili di tensione in funzione del tempo (a) e della capacità specifica(b)

I profili di potenziale in funzione del tempo mostrano un andamento estremamente regolare. Nella figura 10b si osserva una capacità specifica al primo ciclo pari a 1300 mAh/g. I successivi cicli sono caratterizzati da un'elevata reversibilità; questo comportamento viene confermato dal valore del coefficiente di carica pari a 0.99. La batteria mostra una capacità specifica iniziale pari al 77% di quella teorica, questo risultato indica che il materiale attivo presente nell'elettrodo non è completamente disponibile per le reazioni di ossido riduzione che avvengono durante i processi di carica e scarica. Tuttavia considerando l'elevato quantitativo di zolfo presente nell'elettrodo il risultato è incoraggiante per quanto riguarda le potenzialità degli elettrodi compositi.

È stato eseguito un ulteriore test su una batteria di dimensioni ancora maggiori con un elettrodo 10x10. Nella figura 11 vengono riportate le immagini relative al catodo composito e alla batteria assemblata.

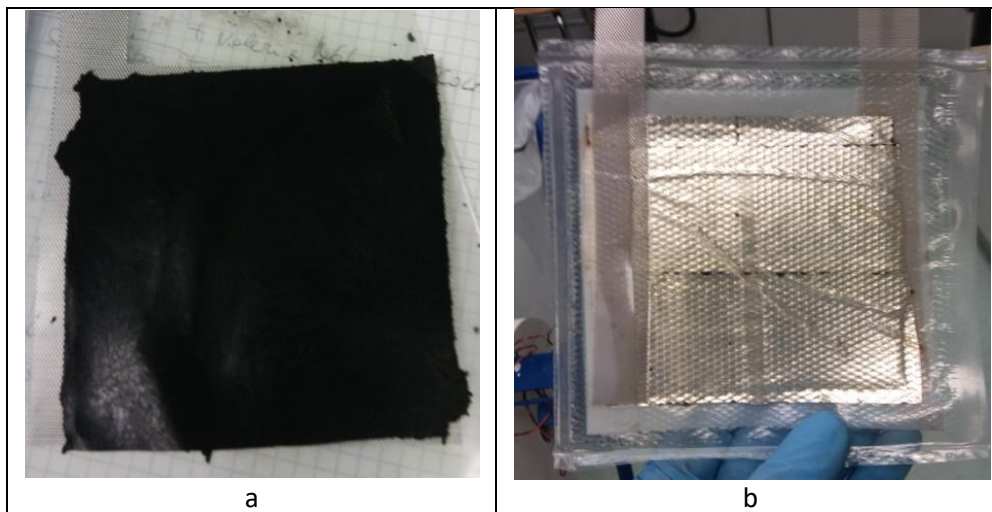


Figura 11 elettrodo composito PEO-carbone-polisolfuri(a) batteria completa Li-S 10x10 (b)

Nel caso riportato l'elettrodo presenta un carico di zolfo pari 244 mg. Con un tale contenuto di materiale attivo il C rate risulta di 0.4 Ah, la cella è stata testata con una corrente pari a C/20.

Nella figura 12 si riporta il profilo di potenziale in funzione del tempo relativo al primo ciclo di scarica e carica (12b). In questo caso si osserva il tipico andamento di una batteria Li-S. Questo risultato indica un buon comportamento dell'elettrodo composito, in cui lo zolfo disperso risulta disponibile per le reazioni di ossido riduzione che portano alla formazione del solfuro Li_2S in scarica e dello zolfo S_8 in carica.

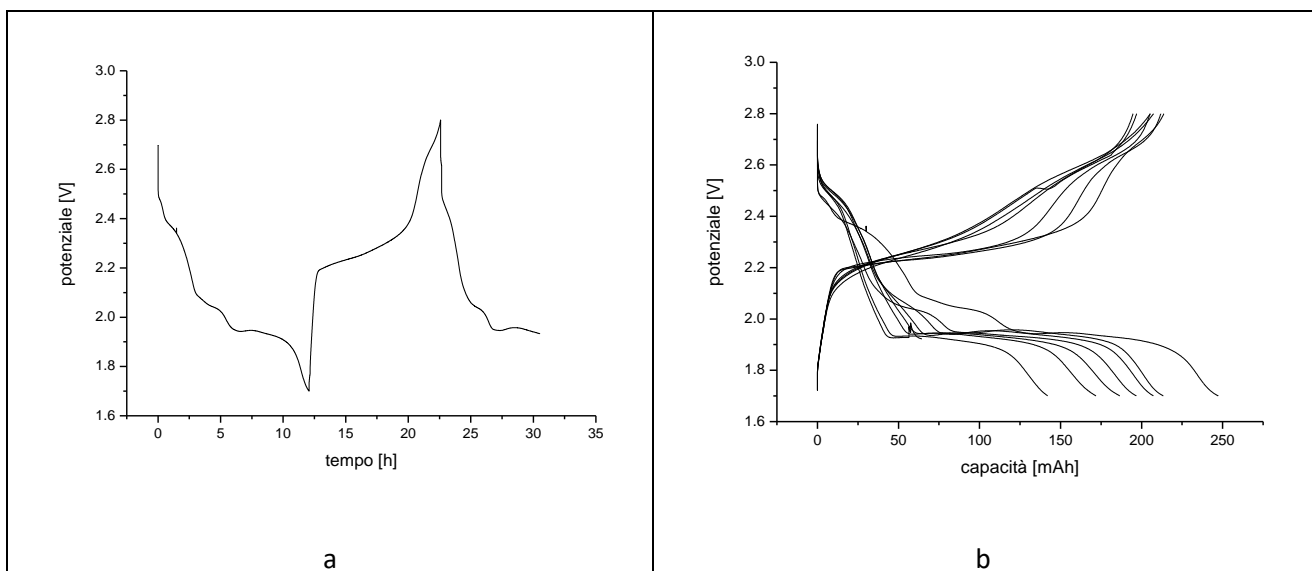


Figura 12 profili di potenziale in funzione del tempo (a) e della capacità specifica(b) per una batteria Li-S di dimensioni 10x10.

La figura 12b mostra i profili di potenziale in funzione della capacità. Anche in questo caso si osserva una buona reversibilità del processo elettrochimico. Inoltre sono stati ottenuti valori di capacità dell'ordine dei 200 mAh. Questo risultato è molto interessante perché supera di due ordini di grandezza i valori ottenuti con le batterie a bottone. Nelle batterie a bottone testate sono stati utilizzati elettrodi con un contenuto di zolfo inferiore al mg. Nelle batterie 10x10 questo valore è stato aumentato di oltre duecento volte. Il dato elettrochimico osservato risulta molto incoraggiante, infatti i polisolfuri dispersi nella matrice dell'elettrodo

mostrano un comportamento reversibile. I valori di coefficiente di carica misurati sono pari a 0.99. Pertanto l'aggiunta dei polisolfuri nella matrice plastica a base di PEO-KJB permette di ottenere dei catodi in cui lo zolfo risulta completamente disponibile durante i processi di scarica e carica.

2.6 Preparazione elettrolita solido

Sono state realizzate membrane a base di PEO-sale di litio con l'aggiunta di tetraetilenglicol-dimetil etero (TEGDME) per ottenere un elettrolita polimerico solido, funzionante a temperatura ambiente. Viene riportata nella figura 13 la schematizzazione della procedura di sintesi.

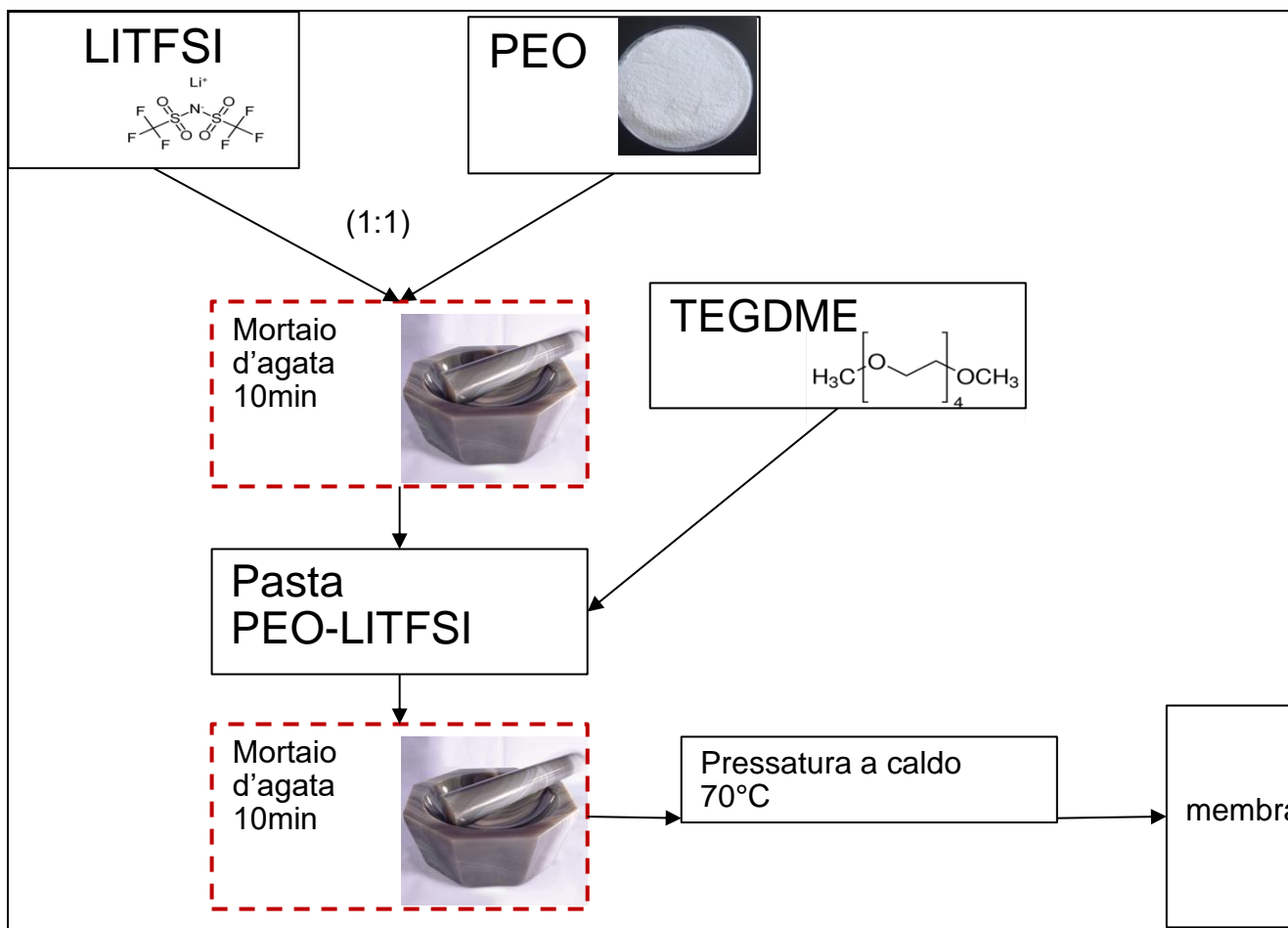


Figura 13 Schema preparazione elettrolita solido

Anche in questo caso è stato utilizzato il polietilene ossido ad alto peso molecolare (4MDa), miscelato con il litio trifluoro sulfunil imide LiTFSI. La sintesi richiede ulteriori ottimizzazioni infatti le membrane ottenute non presentano una sufficiente omogeneità. Lo spessore medio delle membrane è di circa 150 μm .

Nella figura 14 si riportano le foto ottenute al microscopio ottico relative alle membrane prodotte; in particolare sono riportate le immagini registrate con luce retrodiffusa. In questo modo si riescono ad evidenziare in maniera più nitida eventuali fori o disomogeneità nelle membrane stesse.

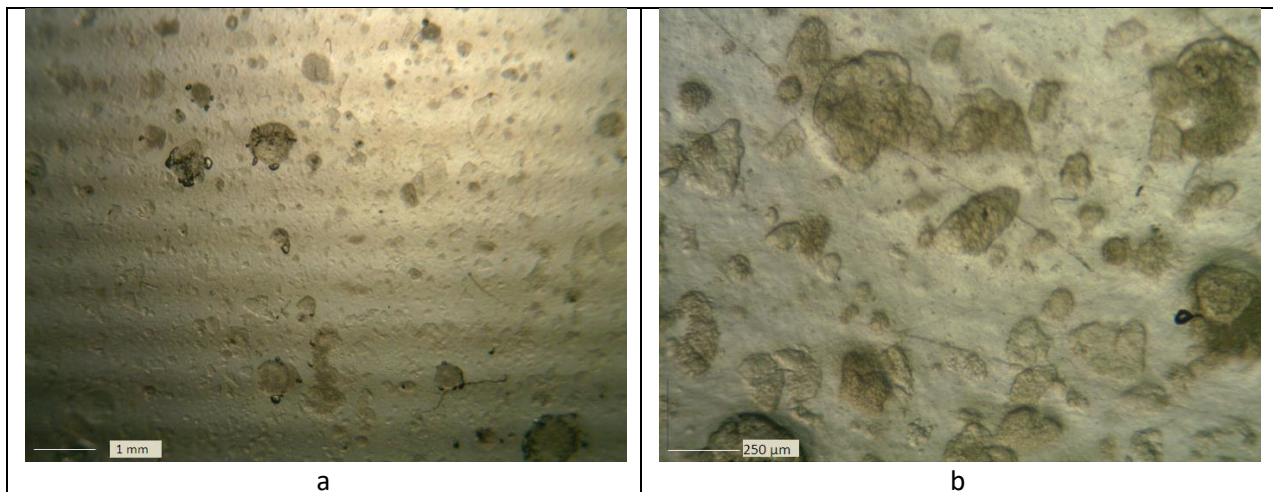


Figura 14 Immagini microscopio ottico membrana PEO-LiTFSI-TEGDME diversi ingrandimenti.

Come si può osservare le membrane sono caratterizzate da una evidente disomogeneità, si riscontrano delle macchie di colore più scuro rispetto ad un fondo più chiaro. Le macchie più scure sono le particelle di sale di litio che non si sono correttamente miscelate con il PEO e non sono state sciolte dal TEGDME aggiunto. Quanto emerso da queste immagini indica la necessità di ulteriori ottimizzazioni nella procedura di sintesi.

2.7 Caratterizzazioni elettrochimiche

I materiali prodotti sono stati testati da un punto di viste elettrochimico.

Le membrane sono state sottoposte a misure di impedenza elettrochimica per verificarne il corretto comportamento; attraverso queste misure è possibile ricavare la resistenza intrinseca dell'elettrolita (determinata mediante misure di impedenza su una cella ad elettrodi bloccanti contenente l'elettrolita in esame). Dopo aver determinato la resistenza dell'elettrolita è possibile risalire alla conducibilità specifica (σ).

La conducibilità specifica (σ) di un elettrolita si ottiene dalla relazione:

$$\sigma = \frac{1}{R} \frac{l}{S}$$

dove R è la resistenza dell'elettrolita, mentre l e S rappresentano la distanza tra gli elettrodi (aventi identica geometria ed area e supposti paralleli e mutuamente affacciati) e la loro superficie.

In Figura 15 si riporta lo spettro d'impedenza relativo alla membrana elettrolitica composta. La membrana è stata messa in una cella di misura avente due elettrodi bloccanti (acciaio)

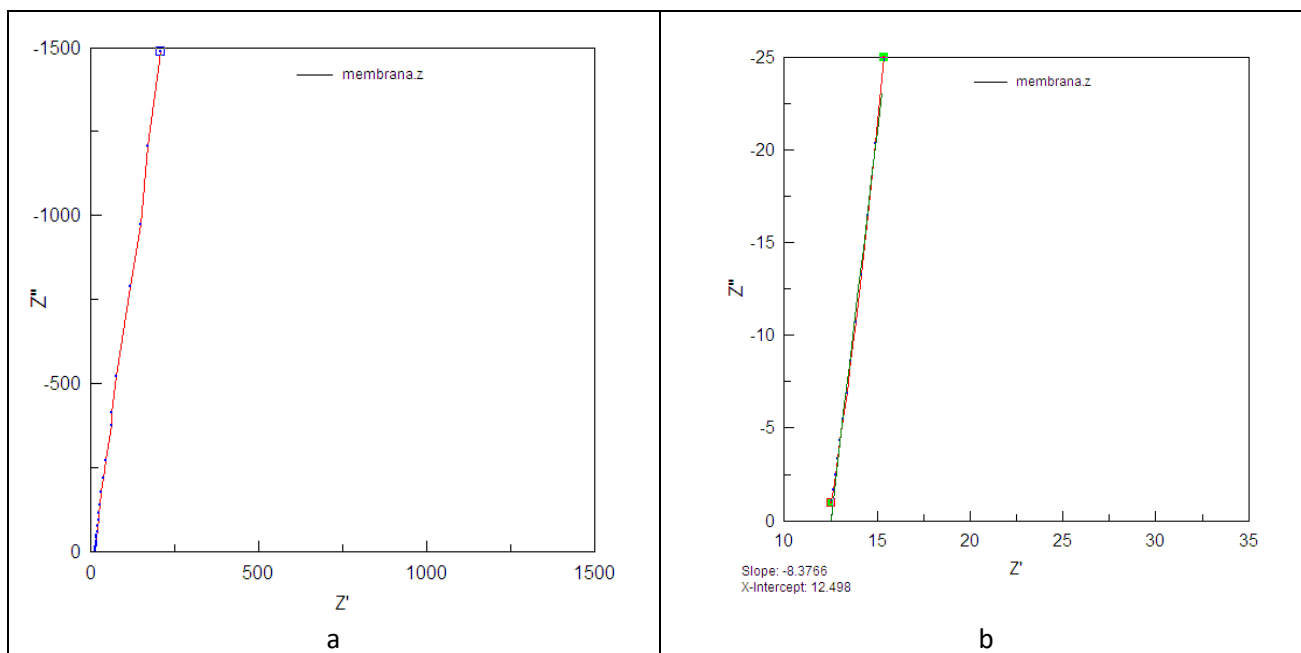


Figura 15 Spettro d'impedenza dell'elettrolita solido (a)

Dall'intercetta sull'asse delle x si ricava il valore di resistenza dell'elettrolita solido che è pari a 12.5 Ω . Da questo dato è possibile risalire al valore di conducibilità specifica che per le membrane prodotte è pari a $1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ a 20 °C. Questo valore paragonabile ai valori di conducibilità specifica degli elettroliti comunemente in uso nelle batterie; pertanto l'elettrolita solido sintetizzato mostra dei valori di conducibilità compatibili con un suo utilizzo in batteria.

Attraverso misure di impedenza elettrochimica è stato analizzato anche il comportamento di una cella completa. La batteria analizzata è allo stato solido, quindi accoppia al litio metallico l'elettrolita polimerico ed il catodo composito. Si riporta in figura 16 lo spettro d'impedenza: diagramma di Nyquist (a) diagramma di Bode (b).

Nella figura 17 si riporta invece il circuito equivalente relativo allo spettro riportato in figura 16a. Nel diagramma di Nyquist (16a) viene riportato oltre allo spettro registrato con la misura di impedenza (linea rossa) il "fitting" ottenuto utilizzando il circuito equivalente (linea verde). Le due curve sono perfettamente sovrapposte, pertanto il circuito proposto riesce a descrivere in modo esaustivo il comportamento della cella reale.

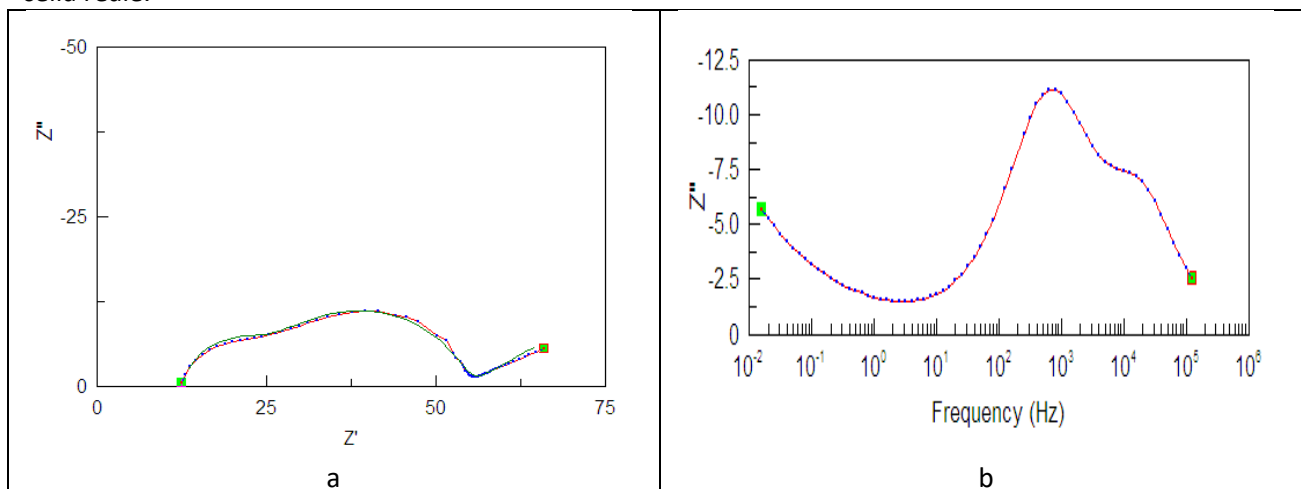


Figura 16 spettro d'impedenza batteria allo stato solido. Diagramma di Nyquist (a) diagramma di Bode (b)

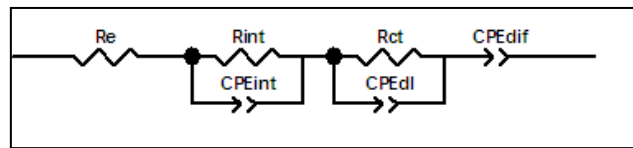


Figura 17 circuito equivalente

In letteratura [11] viene proposto questo tipo di circuito equivalente per descrivere il comportamento di una batteria litio-zolfo. In questo modello R_e si riferisce alla resistenza intrinseca dell'elettrolita, che chiaramente risulta uguale ai valori riportati in figura 15. La componente R_{int}/CPE_{int} può essere interpretata come la resistenza e la capacità all'interfase. Si riferisce al processo di trasferimento elettronico tra il collettore di corrente ed il sito di reazione (inteso come l'intero elettrodo di zolfo). R_{ct}/CPE_{dl} si può interpretare come la resistenza al trasferimento di carica considerata con la rispettiva componente capacitiva. In questo caso si riferisce al processo di trasferimento di carica della specie elettroattiva all'interfaccia elettrodo/elettrolita. In ultimo l'elemento circuitale CPE_{dif} si riferisce alla componente diffusiva legata allo spostamento degli ioni litio.

Infine le batterie ottenute accoppiando l'elettrodo composito con l'elettrolita polimerico sono state sottoposte a ciclagioni galvanostatiche per studiarne il funzionamento a temperatura ambiente e la loro capacità. Si riportano (fig. 18) i profili di potenziale in funzione del tempo (a) e della capacità specifica (b).

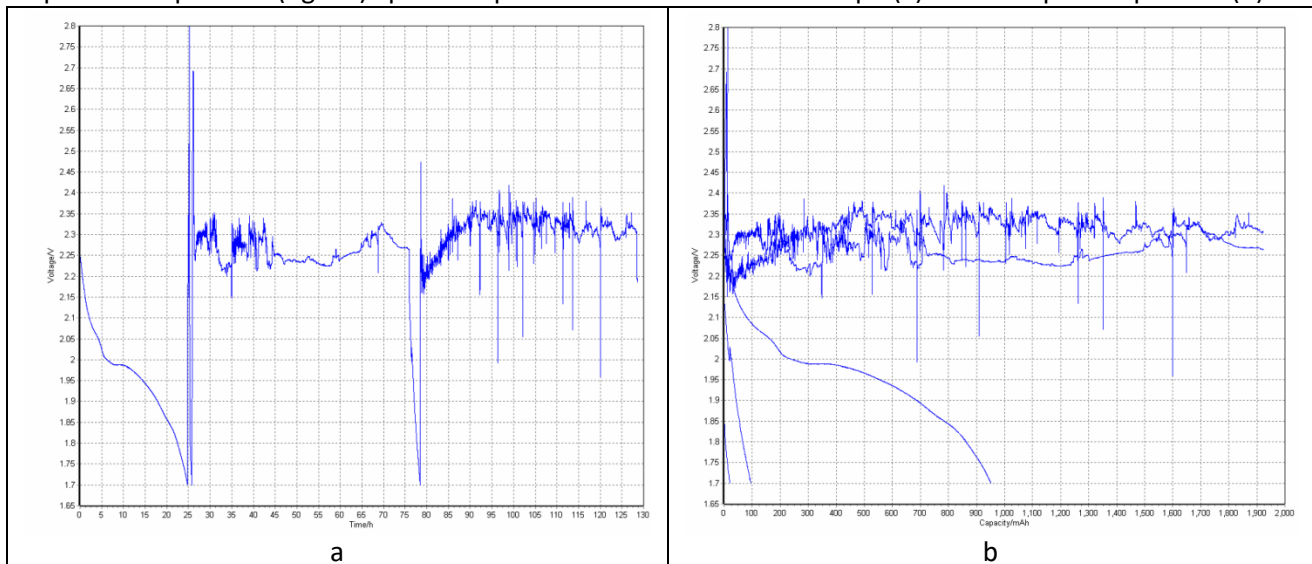


Figura 18 profili di potenziale in funzione del tempo (a) e della capacità specifica(b) per una batteria Li-S all solid

I grafici si riferiscono ad una cella con un contenuto di zolfo pari a 65 mg totali a cui corrisponde un Crate pari 0.1 Ah. La cella è stata testata ad una corrente pari a $C/40$.

Dai grafici riportati in figura 18 emerge il principale problema legato all'utilizzo dell'elettrolita solido nelle batterie Li-S. Si osserva nella immagine 18a che la batteria completa la prima scarica senza però riuscire ad effettuare i successivi processi di carica e scarica. Dall'immagine 18b si evidenzia come dalla prima scarica si ottenga un valore di capacità specifica pari a 950mAh/g. Pertanto l'elettrolita solido mostra un comportamento ambivalente perché permette il corretto funzionamento del catodo composito (durante la prima scarica oltre il 50% dello zolfo presente all'interno dell'elettrodo viene utilizzato) ma non garantisce una opportuna protezione del litio metallico durante il processo di carica. Nel primo processo di carica, ed anche nei successivi) non si osserva il corretto andamento a causa delle reazioni parassite che avvengono sulla superficie dell'anodo. Le membrane quindi necessitano di un'opportuna ottimizzazione durante la sintesi che permetta di proteggere il litio metallico dai polisolfuri.

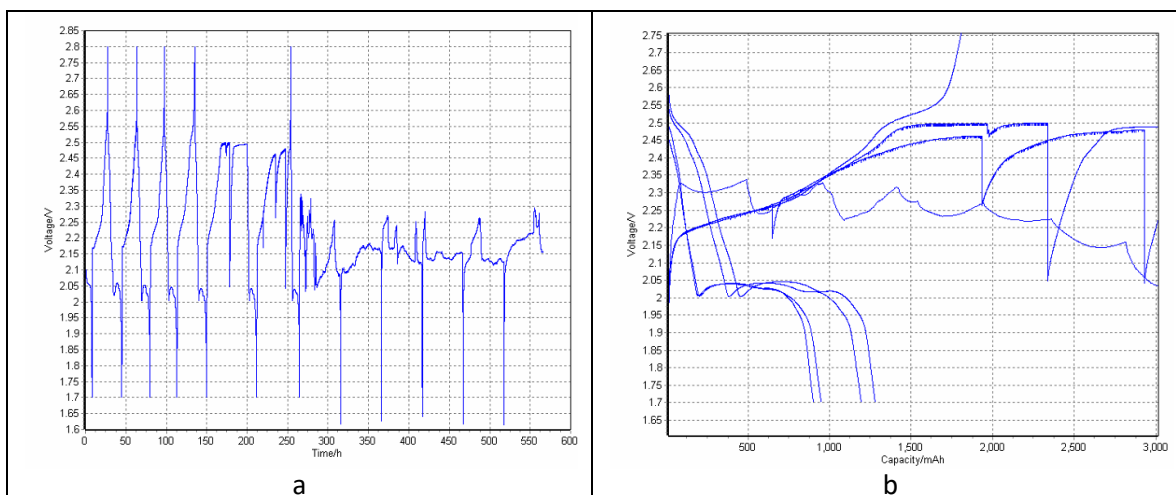


Figura 19 profili di potenziale in funzione del tempo (a) e della capacità specifica(b) per una batteria Li-S all solid

Anche la figura 19 si riferisce ad una cella Li-S allo stato solido. La batteria in esame ha un contenuto di zolfo all’interno del catodo pari a 1 mg. La cella è stata testata con una corrente pari a C/20 dove il C-rate corrisponde a 1,5 mAh.

In questo caso si osserva un comportamento leggermente differente rispetto a quello mostrato nella figura 18, infatti la batteria è in grado di effettuare 4 cicli di scarica e carica completi prima che si manifesti il problema di protezione del litio durante il processo di carica. Tuttavia successivamente l’anodo di litio viene degradato in modo irreversibile compromettendo completamente il funzionamento della cella. Il differente comportamento mostrato nelle due figure 18 e 19 viene motivato dalle differenti correnti utilizzate durante i test elettrochimici, l’elettrolita polimerico si degrada più velocemente con correnti più alte. L’elettrodo composito invece mostra una maggiore resistenza alle alte correnti, infatti i valori di capacità specifica ottenuti nei due casi sono tra loro paragonabili, si osserva una diminuzione del 20% nelle due batterie. Nel caso riportato in figura 18 la corrente utilizzata risulta oltre trenta volte maggiore rispetto al caso riportato in figura 19. Pertanto l’elettrodo mostra un comportamento compatibile con l’utilizzo in batteria mentre l’elettrolita polimerico necessita di ulteriori ottimizzazioni.

3 Conclusioni

In questo rapporto vengono riportate le prove di caratterizzazione di batterie litio-zolfo. Sono stati sintetizzati dei catodi polimerici per batterie Li-S, in particolare è stata ottimizzata la ricetta per la realizzazione di elettrodi polimerici, in cui il materiale attivo è stato addizionato sotto forma di soluzioni di polisolfuri di litio disciolti in tetraetilene glicol dimetil etero (TEGDME). Gli elettrodi sono stati caratterizzati con analisi chimico-fisiche ed attraverso test elettrochimici. È stata proposta una metodologia di preparazione di un elettrolita polimerico per batterie Li-S; sono quindi state realizzate delle membrane per poter testare batterie litio zolfo allo stato solido.

I materiali catodici di tipo polimerico hanno mostrato delle buone prestazioni da un punto di vista elettrochimico. Sono stati ottenuti valori di capacità specifica prossimi al valore teorico dello zolfo; anche i profili di tensione in funzione del tempo sono perfettamente sovrapponibili a quelli ottenuti utilizzando elettrodi di zolfo convenzionali. Il materiale attivo disperso nei catodi compositi risulta completamente disponibile per la reazione di ossidoriduzione.

Nei test in batteria nella configurazione “all solid” (elettrodo composito/elettrolita polimerico/litio metallico) si riscontra una complessiva instabilità del sistema; in particolare durante il processo di carica.

Nelle batterie si osserva la prima scarica con un andamento teorico. Questo dato conferma che nell'elettrodo composito il materiale attivo è completamente disponibile; pertanto la sintesi proposta è valida per ottenere materiali catodici utilizzabili in batterie Li-S. Tuttavia il successivo processo di carica è estremamente instabile, non viene raggiunto il potenziale di fine carica fissato. Questo comportamento dipende dalla scarsa "protezione" che l'elettrolita solido fornisce al litio metallico che tende a reagire con i polisolfuri degradandosi. Pertanto è necessario un'ulteriore ottimizzazione della sintesi dell'elettrolita solido, che attualmente non permette il corretto funzionamento della batteria nella configurazione allo stato solido.

4 Riferimenti bibliografici

1. Ji, Xiulei, and Linda F. Nazar. "Advances in Li-S batteries." *Journal of Materials Chemistry* 20.44 (2010): 9821-9826.
2. Cheng, Xin-Bing, et al. "Polysulfide shuttle control: Towards a lithium-sulfur battery with superior capacity performance up to 1000 cycles by matching the sulfur/electrolyte loading." *Journal of Power Sources* 253 (2014): 263-268.
3. Mikhaylik, Yuriy V., and James R. Akridge. "Polysulfide shuttle study in the Li/S battery system." *Journal of The Electrochemical Society* 151.11 (2004): A1969-A1976.
4. Diao, Yan, et al. "Shuttle phenomenon—The irreversible oxidation mechanism of sulfur active material in Li-S battery." *Journal of Power Sources* 235 (2013): 181-186.
5. Azimi, Nasim, et al. "Additive Effect on the Electrochemical Performance of Lithium-Sulfur Battery." *Electrochimica Acta* 154 (2015): 205-210.
6. Zhang, Sheng S. "Role of LiNO₃ in rechargeable lithium/sulfur battery." *Electrochimica Acta* 70 (2012): 344-348.
7. Barghamadi, Marzieh, et al. "Effect of LiNO₃ additive and pyrrolidinium ionic liquid on the solid electrolyte interphase in the lithium-sulfur battery." *Journal of Power Sources* 295 (2015): 212-220.
8. Di Lecce, Daniele, et al. "High capacity semi-liquid lithium sulfur cells with enhanced reversibility for application in new-generation energy storage systems." *Journal of Power Sources* 412 (2019): 575-585.
9. Cheng, Zhibin, et al. "Porous Organic Polymers for Polysulfide Trapping in Lithium-Sulfur Batteries." *Advanced Functional Materials* (2018): 1707597.
10. Bhargav, Amruth, et al. "A Rationally Designed High Sulfur Content Polymeric Cathode Material for Lithium-Sulfur Batteries." *ACS applied materials & interfaces* (2019).
11. Deng, Zhaofeng, et al. "Electrochemical impedance spectroscopy study of a lithium/sulfur battery: modeling and analysis of capacity fading." *Journal of The Electrochemical Society* 160.4 (2013): A553-A558.
12. Barghamadi, Marzieh, et al. "Effect of anion on behaviour of Li-S battery electrolyte solutions based on N-methyl-N-butyl-pyrrolidinium ionic liquids." *Electrochimica Acta* 180 (2015): 636-644.