



Ricerca di Sistema elettrico

# Metodo di fabbricazione di una cella monopolare litio-zolfo e realizzazione dei suoi componenti

Gabriele Tarquini, Margherita Moreno

Report RdS/PTR(2019)/099

## METODO DI FABBRICAZIONE DI UNA CELLA MONOPOLARE LITIO-ZOLFO E REALIZZAZIONE DEI SUOI COMPONENTI.

Gabriele Tarquini, Margherita Moreno

Dicembre 2019

### Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - I annualità

Obiettivo: *Tecnologie*

Progetto: 1.2 "Sistemi di accumulo, compresi elettrochimico e power to gas, e relative interfacce con le reti"

Work package: *WP1* - Accumulo elettrochimico

Linea di attività: *LA9 - Batterie litio-zolfo 1*

Responsabile del Progetto: Ing. Giulia Monteleone

Responsabile del Work Package: Dott. Pier Paolo Prosini

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 REALIZZAZIONE DELL'ELETTRODO.....	6
2.2 OTTIMIZZAZIONE STESE ELETTRODICHE.....	18
2.2.1 CARATTERIZZAZIONE MORFOLOGICA.....	19
2.2.2 CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA.....	23
2.3 REALIZZAZIONE DELLE CELLE.....	26
3 CONCLUSIONI.....	29
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	29
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	29

## Sommario

In questo rapporto vengono riportate le modalità di fabbricazione di una cella monopolare litio-zolfo. Tra tutte le possibili chimiche, le batterie Li/S con gli elettrodi compositi a base di zolfo-carbone, sono tra le più promettenti per ottenere celle monopolari con capacità fino a 100mAh. In questo tipo di batterie, il materiale attivo è rappresentato dallo zolfo; tuttavia è necessaria la presenza di un'opportuna quantità di carbone affinché sia garantita una buona conducibilità elettronica del materiale catodico.

È stata ottimizzata la procedura e composizione per la realizzazione di elettrodi. In particolare sono stati testati differenti leganti a base acquosa, singolarmente o in miscela. Sono stati valutati anche due differenti tipi di carbone. Infine è stata valutata la robustezza degli elettrodi, la compattezza della stesa e il carico di zolfo che si riesce ad ottenere con le differenti formulazioni. Gli elettrodi sono inoltre stati caratterizzati attraverso test elettrochimici, con lo scopo di studiarne le prestazioni in una batteria Li/S.

Dopo aver ottimizzato la ricetta per il materiale catodico sono state ottimizzate le procedure per la realizzazione di una cella monopolare, compresa la scelta del collettore di corrente e la connessione con l'elettrodo. Infine la cella monopolare è stata assemblata ottenendo una cella di tipo "pouch".

## 1 Introduzione

La crescente richiesta di sistemi di accumulo elettrochimico che possano essere utilizzati nell'autotrazione e nell'accumulo stazionario, ha spinto alla ricerca di batterie che possano superare le prestazioni delle attuali Li-ione in commercio (batterie post Li-ione). Per ottenere questo risultato bisogna aumentare la densità di energia delle batterie ricorrendo a materiali e sistemi elettrochimici innovativi. Le batterie litio zolfo (Li/S) sono tra i candidati più promettenti per sostituire le comuni batterie agli ioni di litio. Infatti lo zolfo è uno degli elementi più abbondanti della crosta terrestre, risulta omogeneamente diffuso nel globo, non è tossico ed inoltre è economico. Allo stato attuale la produzione mondiale di zolfo avviene quasi completamente da processi di desolforazione del greggio.

Per quanto riguarda le batterie post Li-ione, la tendenza a ricercare materiali catodici che offrano elevati valori di capacità, ha portato lo zolfo ad essere oggetto approfondito di studio come materiale elettrodo. Infatti, la reazione di conversione da  $S_8$  a  $Li_2S$  coinvolge 2 elettroni per atomo di zolfo, che corrisponde ad una capacità specifica teorica di 1675 mAh/g ed una energia specifica teorica di 2600 Wh/Kg. Purtroppo, le batterie Li/S presentano numerose problematiche da superare per riuscire ad ottenere valori di capacità paragonabili ai valori teorici [1].

Tra le varie problematiche legate all'utilizzo dello zolfo come materiale attivo in una cella, alcune sono intrinsecamente legate alla natura dello zolfo, la cui conducibilità elettrica risulta estremamente bassa ( $10\text{-}30\text{ S cm}^{-1}$ ), altre sono invece legate al suo utilizzo in una batteria in presenza di litio metallico.

I polisolfuri che si formano durante il funzionamento della cella possono migrare dal catodo all'anodo, attraverso un meccanismo detto di "shuttle", causando una serie di reazioni parassite. La conversione da zolfo a solfuro di litio implica variazioni morfologiche e strutturali, infatti per arrivare a  $Li_2S$  partendo da  $S_8$  è necessaria prima una dissoluzione del materiale attivo e successivamente la sua precipitazione. In queste reazioni è possibile che vengano formati strati sottili non conduttivi sulla superficie degli elettrodi causandone un'effettiva passivazione. Inoltre la trasformazione da zolfo a solfuro causa un significativo aumento del volume, ed il ripetersi di questi aumenti e diminuzioni di volume causano la frantumazione dell'elettrodo e la conseguente perdita di contatto.

A causa di questi fenomeni il materiale attivo non viene completamente utilizzato, per cui si riscontra una scarsa efficienza con una ridotta vita ciclica delle celle. Pertanto attualmente una batteria Li/S convenzionale non presenta delle prestazioni pratiche utili per le applicazioni richieste.

È necessario quindi che vengano limitati i problemi indicati in precedenza affinché sia possibile un utilizzo pratico di queste batterie. Il completo utilizzo dello zolfo presente nell'elettrodo è una delle principali sfide affinché sia possibile ottenere ad arrivare la capacità teorica dello zolfo; in particolare l'eliminazione del meccanismo di "shuttle" consentirebbe di ottenere elevate efficienze coulombiche [2].

Nel corso degli ultimi anni è stato possibile ottenere delle celle Li/S dalle elevate prestazioni; tuttavia questi risultati sono stati ottenuti in batterie di dimensioni ridotte e con alcuni accorgimenti. In particolare l'aspetto maggiormente importante è legato alla concentrazione di materiale attivo presente nell'elettrodo, infatti le celle che hanno mostrato i valori di capacità specifica più elevati presentano un carico di zolfo estremamente basso, con valori di S nell'elettrodo inferiori a  $1\text{ mg/cm}^2$ . Un ulteriore aspetto di cruciale importanza è legato al rapporto in peso tra l'elettrolita e lo zolfo. I migliori risultati sono ottenuti in una condizione di eccesso di elettrolita rispetto al quantitativo di zolfo presente. Attraverso questi metodi si riescono ad ottenere delle batterie che hanno valori di capacità specifica prossimi al valore teorico, anche se in vista di un loro utilizzo "pratico" mostrano delle prestazioni in termini di capacità e di energia specifica fortemente insufficienti. In pratica lo zolfo presente in questa tipologia di elettrodi risulta completamente attivo e con un comportamento reversibile, le condizioni di eccesso di elettrolita e basso carico di zolfo possono essere definite condizioni ideali di funzionamento di una cella Li/S.

Il seguente report riguarda lo studio relativo al metodo di fabbricazione di una cella monopolare litio-zolfo e realizzazione dei suoi componenti con l'obiettivo di discostarsi dalle condizioni ideali verso quelle reali e cioè verso condizioni che permettano un utilizzo della batteria in applicazioni reali.

Pertanto risulta molto importante la progettazione di batterie Li/S che abbiano un carico di materiale attivo che possa garantire una capacità fino a 100 mAh.

L'intera procedura di realizzazione dell'elettrodo è stata svolta cercando di utilizzare materiali con un ridotto impatto in termini di tossicità. In particolare, come legante polimerico per gli elettrodi sono stati utilizzati materiali solubili in acqua in modo da eliminare il solvente di solito usato nella produzione di elettrodi commerciali cioè l'N metil 2 pirrolidone (NMP).

## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

### 2.1 Realizzazione dell'elettrodo

Nella realizzazione di un elettrodo che abbia le caratteristiche richieste, si tiene conto di molte grandezze fisiche: principalmente meccaniche (ottima adesione al portacorrente metallico, nessuna crepa, nessun spolveramento); morfologiche (omogeneità longitudinale, laterale e in tutto lo spessore, adeguata porosità per il contatto con l'elettrolita liquido); ed elettrochimiche (ottima conducibilità ed elevato quantitativo di materiale attivo per cm<sup>2</sup>). In questo sistema multi-variabile molto complesso, ogni singolo passaggio deve essere valutato ed ottimizzato.

La metodologia di dispersione dello zolfo nel carbone risulta molto importante perché per migliorare la conducibilità, e le prestazioni elettrochimiche del materiale bisogna avere delle dimensioni delle particelle di zolfo appropriate ed un loro omogeneo "rivestimento" di carbone conduttivo. In letteratura [3] viene presentato un metodo di sintesi che prevede la precipitazione di particelle di zolfo in ambiente acido (acido cloridrico) partendo da una soluzione di tiosolfato di sodio in una sospensione di carbone ketjen black (KJB). Con questa metodica si riescono ad ottenere particelle di dimensioni nanometriche con un'efficace dispersione nella matrice carboniosa, tuttavia è un metodo adatto alla produzione di pochi milligrammi di campione. Per disperdere circa 100 mg di carbone è necessario un volume di soluzione di 0.5 litri. Pertanto è stato escluso come metodo di preparazione del materiale catodico perché per la realizzazione di una cella planare con un elettrodo del peso di circa 10 grammi sarebbe stato necessario un volume di soluzione di 20 litri di acido cloridrico. Gestire un elevato volume di soluzione per ottenere un quantitativo di materiale tanto esiguo risulta fortemente svantaggioso nell'ottica di una scalabilità industriale.

È stata provata un'ulteriore metodica di dispersione dello zolfo nel carbone che prevede un trattamento termico in reattore chiuso ermeticamente a 155°C. A questa temperatura lo zolfo sublima riuscendo ad infiltrarsi in tutti i pori del carbone. Al termine del trattamento termico le polveri risultano fortemente compattate.

È stata pertanto indagata l'importanza della metodica di miscelazione delle polveri. Dopo aver eseguito differenti prove:

- miscelazione in mortaio dopo trattamento termico
- miscelazione in mortaio prima e dopo il trattamento termico
- miscelazione con ball milling dopo trattamento termico
- miscelazione con ball milling prima e dopo il trattamento termico
- miscelazione in mortaio prima del trattamento termico, con ball milling dopo trattamento termico.

La migliore sequenza prevede di miscelare le polveri prima del trattamento termico in mortaio per evitare che la struttura del carbone Ketjen black possa essere alterata dal ball milling; invece dopo il trattamento termico, l'area superficiale del carbone risulta decisamente ridotta, ed è necessario l'uso del ball milling affinché sia possibile ottenere un elettrodo con una superficie compatta e con una omogenea distribuzione del materiale attivo.

Dopo aver ottenuto la miscela di zolfo carbone, vengono aggiunti il legante polimerico, l'acqua e si procede alla miscelazione fino ad ottenere un composto viscoso ed omogeneo (slurry). Lo slurry viene steso su un foglio di alluminio utilizzando ottavini della RK Print-Coat Instruments Ltd a fessura calibrata che

permettono di realizzare una stesa di spessore prefissato. Chiaramente maggiore è lo spessore della stesa maggiore sarà il quantitativo di materiale per unità di superficie (espresso in mg/cm<sup>2</sup>).

**Tabella 1: caratteristiche salienti dei campioni prodotti per valutare l'influenza dei diversi parametri; in rosso sono stati evidenziati i campioni preparati solo con CMC i quali hanno poi mostrato problemi durante l'aggiunta dell'elettrolita.**

Campione	Preparativa zolfo	Carico di zolfo	Tipo di carbone	Tipo di legante	Tipo di elettrolita	Carico S elettrodo
C2	STUFA + MILLING	68.9%	KJB	EVA-CMC	DOL/DME	5.8 mg/cm <sup>2</sup> 17.7mg/cm <sup>2</sup>
C3	STUFA + MILLING	66%	KJB	CMC-EVA 5:5	DOL/DME 0.5	18 mg/cm <sup>2</sup> 8.6 mg/cm <sup>2</sup>
C4	STUFA+ MILLING	75%	KJB	CMC	DOL/DME 0.5	14.4 mg/cm <sup>2</sup>
C5	STUFA+ MILLING	72%	KJB-SUPER P	CMC	DOL/DME 0.5	11.0 mg/cm <sup>2</sup>
C6	STUFA+ MILLING	72%	KJB	CMC CRILAT (3:2)	DOL/DME 0.5	4.1 mg/cm <sup>2</sup>
C7	STUFA+ MILLING	75%	KJB	CMC CRILAT (1:1)	DOL/DME 0.5	8.5 mg/cm <sup>2</sup>
C8	STUFA+ MILLING	75%	KJB	CMC CRILAT (3:2)	DOL/DME 0.5	15.9 mg/cm <sup>2</sup>
C9	STUFA+ MILLING	75%	KJB	CMC EVA (3:2)	DOL/DME 0.5	14.7 mg/cm <sup>2</sup>
C10	STUFA+ MILLING	77%	KJB	CMC	DOL/DME 0.5	4.9 mg/cm <sup>2</sup>
C11	STUFA+ MILLING	76%	KJB	CMC CRILAT (3:2)	DOL/DME 0.5	
C12	STUFA+ MILLING	77%	KJB	CRILAT	DOL/DME 0.5	4.5 mg/cm <sup>2</sup>
C13	STUFA+ MILLING	76%	KJB	CRILAT	DOL/DME 0.5	6.8 mg/cm <sup>2</sup>
C14	STUFA+ MILLING	74%	KJB	CRILAT	DOL/DME 0.5	7.6 mg/cm <sup>2</sup>
C15	STUFA+ MILLING	77%	KJB	EVA	DOL/DME 0.5	
C16	STUFA+ MILLING	77%	KJB	EVA	DOL/DME 0.5	4.1 mg/cm <sup>2</sup>
C17	STUFA+ MILLING	77%	KJB	CRILAT	DOL/DME 0.5	4.2 mg/cm <sup>2</sup>
C18	STUFA+ MILLING	77%	KJB	EVA	DOL/DME 0.5	3.6 mg/cm <sup>2</sup>
C19	STUFA+ MILLING	75%	KJB	EVA CRILAT (2:3)	DOL/DME 0.5	3.9 mg/cm <sup>2</sup>
C20	STUFA+ MILLING	73.4%	KJB	EVA CRILAT PEG	DOL/DME 0.5	17.7 mg/cm <sup>2</sup>
C21	STUFA+ MILLING	70%	KJB	EVA CRILAT TEGDME	DOL/DME 0.5	
C22	STUFA+ MILLING	68%	KJB	EVA PEO TEGDME	DOL/DME 0.5	

Come altro aspetto fondamentale, per quanto riguarda la realizzazione dell'elettrodo, è stata indagata la composizione della stesa. In primo luogo, sono stati eseguiti numerosi test variando il tipo di legante, sempre nell'ottica di ridurre la tossicità del processo e quindi selezionando leganti disperdibili o solubili in acqua. Sono stati presi in esame tre diversi tipi di legante:

- CMC: carbossi metil cellulosa
- EVA: etil vinil acetato
- Crilat: metil metacrilato

È stato inoltre preso in esame il rapporto tra zolfo e carbone ed anche la tipologia di carbone utilizzato. Si riporta la tabella relativa alle varie prove eseguite per la realizzazione dell'elettrodo.

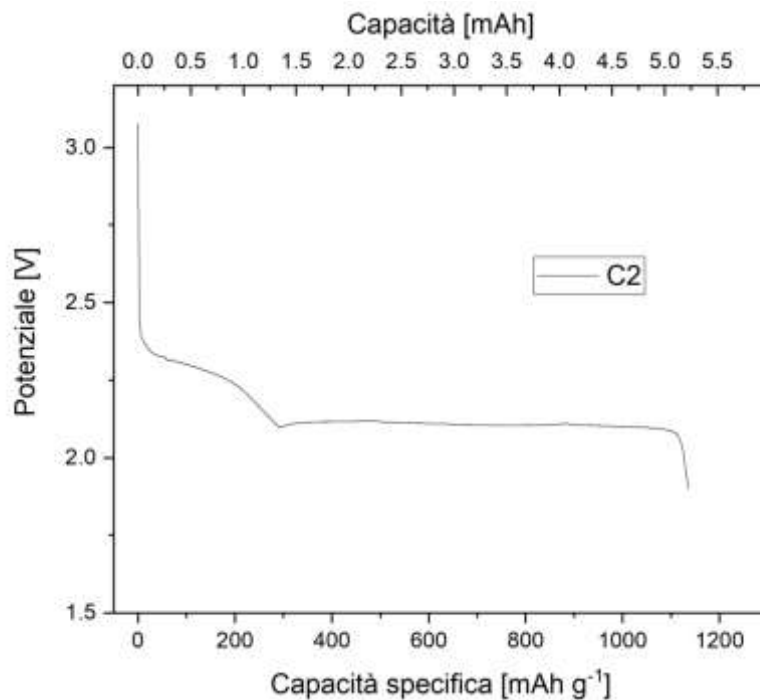
La tabella 1 presenta 21 differenti tipi di stese elettrodiche in cui sono state variate le concentrazioni di zolfo rispetto al carbone e il tipo di legante polimerico. In particolare si è cercato di individuare la migliore miscela al fine di garantire la possibilità di formare una stesa elettrodica con un opportuno quantitativo di zolfo nell'elettrodo.

Nelle stese ottenute utilizzando come solo legante la carbossimetilcellulosa (CMC) C4-C5-C10 si riesce ad ottenere un fondo estremamente compatto ed anche poroso. La superficie non risulta liscia e mostra una elevata bagnabilità all'elettrolita, tuttavia dopo l'aggiunta della componente liquida, si osserva una decisa contrazione dell'elettrodo che non risulta più ben steso ma ripiegato su sé stesso. Il polimero garantisce comunque una buona adesione infatti il composito rimane comunque perfettamente attaccato al supporto di alluminio, tanto da deformato. Purtroppo questo comportamento rappresenta un limite importante affinché si possa utilizzare la CMC come unico legante nella preparazione della stesa elettrodica.

Le stese ottenute sono state essiccate in camera secca ed infine utilizzate per tagliare elettrodi, del diametro di 10 mm, che sono stati poi testati in celle a bottone. In questo modo risulta possibile correlare la metodica di preparazione con le prestazioni elettrochimiche. Le varie operazioni per la caratterizzazione elettrochimica sono state svolte all'interno della camera secca ad umidità controllata (< 20 ppm) e temperatura costante di 20°C. L'assemblaggio delle batterie Li/S è stato svolto utilizzando, per i materiali riportati nella tabella 1, celle a bottone del tipo LIR2016. Le batterie assemblate sono state collegate ad un ciclatore Maccor Series 4000 a 48 canali.

Alcune preparative hanno portato ad ottenere delle stese con cui non è stato possibile effettuare le misure galvanostatiche. In alcuni casi dopo aver essiccato i campioni il materiale elettrodico è risultato fortemente fessurato, non omogeneo, fino a staccarsi completamente dal supporto di alluminio. In altri casi la stesa risultava alla vista omogenea e ben adesa, tuttavia durante il taglio effettuato con la fustellatrice, per ottenere gli elettrodi, si sono formate delle grandi fessure o il materiale elettrodico si è completamente polverizzato.





**Figura 1: profilo di potenziale del campione C2.**

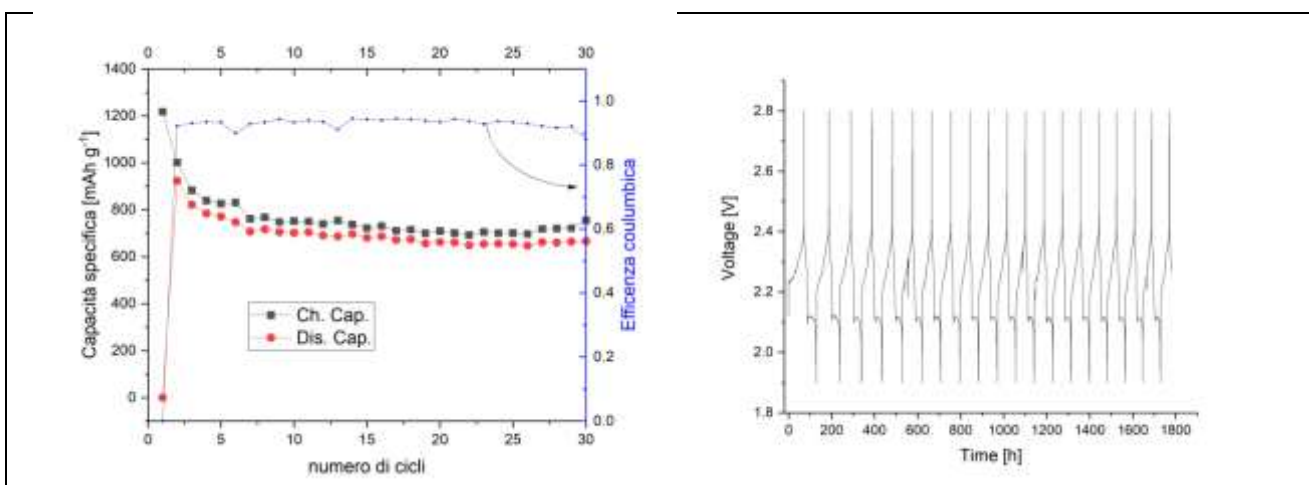
Vengono riportati alcuni grafici relativi alle caratterizzazioni dei differenti materiali.

Sono stati presentati solamente quelli che hanno permesso di ottenere informazioni utili per l'ottimizzazione della procedura di realizzazione.

I campioni C2 e C3 sono stati preparati utilizzando come legante polimerico una miscela di EVA-CMC in rapporto 1:1.

## C2

La cella in esame presenta un elettrodo del peso 6.3 mg. Peso materiale attivo 4.6mg. È stata testata con una corrente pari a C/100. In Figura 1 si riporta il profilo di potenziale registrato durante la prima scarica della cella. Si osserva una curva di elevata stabilità con un andamento tipico di una batteria Li/S [4]. Da questa curva è possibile ottenere un'ulteriore informazione infatti circa il 70% lo zolfo presente nel catodo risulta attivo durante la prima scarica.



**Figura 2: capacità specifica in funzione del numero di cicli e profili di potenziale del campione C2.**

Nei cicli successivi si osserva una diminuzione della capacità specifica. Pertanto la porzione di zolfo presente nell'elettrodo che funziona in modo reversibile si attesta intorno al 50%. Le curve mostrano una buona stabilità nel tempo, per circa 30 cicli le prestazioni della cella restano invariate.

Il grafico riportato in figura 3 è relativo ad una cella preparata con il campione C2. In questo caso è stato utilizzato un elettrodo con un carico di materiale attivo triplicato rispetto all'esempio precedente.  
 -Peso elettrodo 19.4mg, peso materiale attivo 13.9mg.

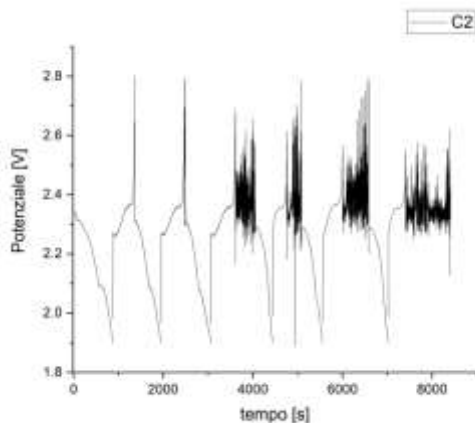


Figura 3: profili di potenziale del campione C2 con carico di materiali attivo triplicato.

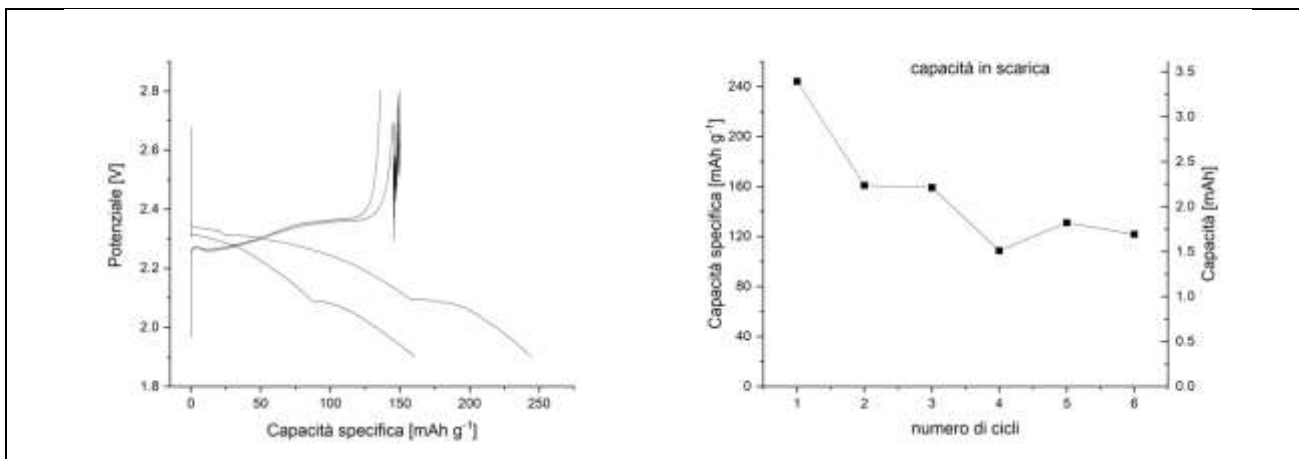


Figura 4: profili di potenziale e capacità specifica in funzione del numero di cicli del campione C2 con carico di materiali attivo triplicato

In questo caso lo zolfo presente nell'elettrodo risulta in larga parte inattivo, la cella non mostra un comportamento reversibile. Dopo due cicli di carica e scarica si cominciano ad osservare fenomeni di degradazione della cella stessa. La presenza di un'elevata concentrazione di zolfo comporta una significativa diminuzione della conducibilità dell'elettrodo. Nel complesso i profili di potenziale mostrano un andamento differente dal campione precedente, si discostano infatti dall'andamento tipico di una cella Li/S.

**C3**

Si riportano i grafici relativi ad una cella con catodo del peso di 21.5 mg. Il materiale attivo è 14.3 mg. Anche in questo caso si può osservare dal profilo di potenziale il mal funzionamento della cella. In primo luogo il profilo non mostra l'andamento tipico di una batteria Li/S; non si riesce ad apprezzare nitidamente, durante la scarica, il plateau a 2.1 V (figura 5 cerchio rosso). La capacità specifica ottenuta è estremamente bassa circa il 10% della teorica. Infine i processi di carica mostrano un comportamento sempre variabile e distante dal comportamento teorico. Lo zolfo presente nell'elettrodo risulta in larga parte inattivo; inoltre la

porzione che partecipa ai processi di riduzione, fino alla formazione del solfuro di litio, risulta in parte non disponibile per il successivo processo di ossidazione a zolfo. In conclusione, ai processi di carica e scarica partecipa una piccola percentuale di zolfo che nel tempo tende ulteriormente a perdere la sua attività elettrochimica.

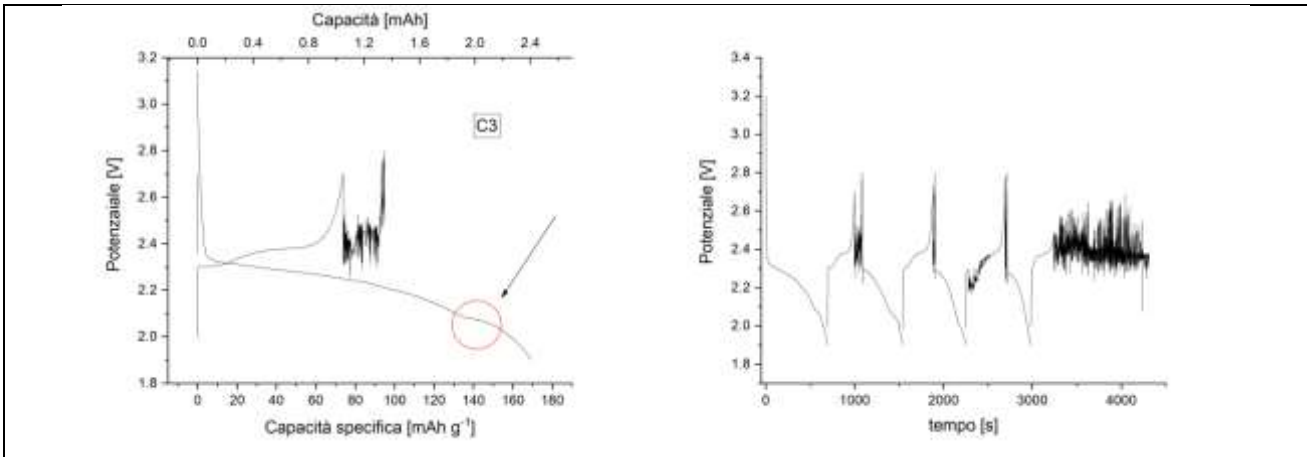


Figura 5: profili di potenziale del campione C3.

Nella figura 6 si riportano i profili relativi ad una cella in cui il carico di materiale attivo risulta la metà rispetto al campione precedente.

-Peso elettrodo 10.2mg, peso materiale attivo 6.8 mg.

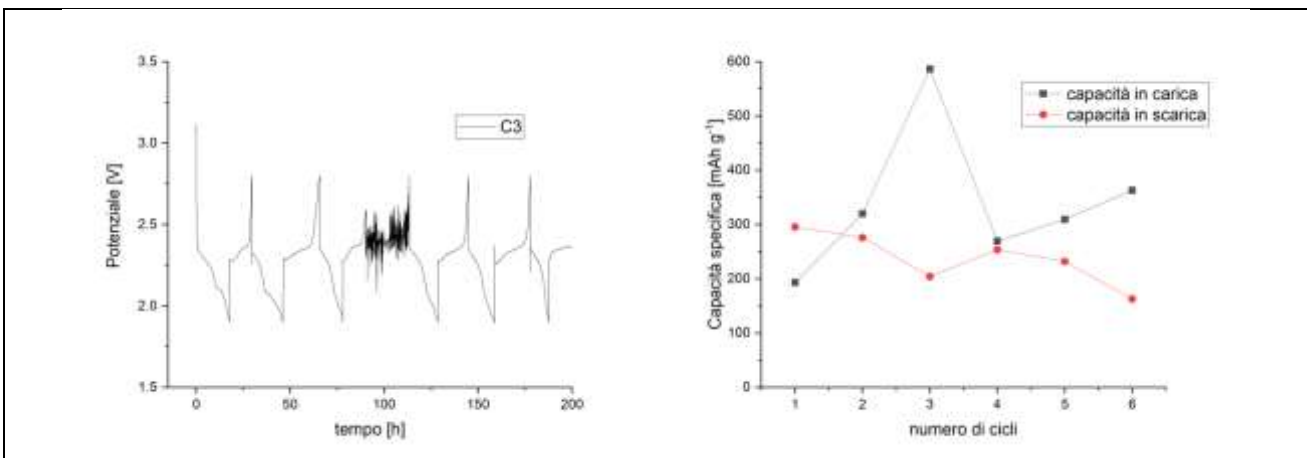


Figura 6: profili di potenziale e capacità specifica in funzione del numero di cicli del campione C3 con carico di materiale attivo dimezzato.

Anche in questo caso si può osservare come a parità di composizione di materiale le celle mostrino un comportamento differente. Questa variabilità di prestazioni potrebbe essere imputabile allo spessore dell'elettrodo; infatti al diminuire dello spessore dell'elettrodo migliorano le prestazioni del materiale. Questo comportamento può essere correlato ad una migliore conducibilità elettrica, che porta ad un miglioramento complessivo delle prestazioni elettrochimiche. Infatti in un elettrodo più sottile gli elettroni dovranno percorrere una distanza minore per raggiungere l'intero materiale attivo presente: partendo dal "porta-corrente" ed attraversando una matrice scarsamente conduttiva. In un elettrodo più spesso, viceversa la distanza aumenta, pertanto il "cammino" che un elettrone deve percorrere attraverso la matrice sarà maggiore, ed è possibile che una parte dello zolfo non venga raggiunto, risultando pertanto inattivo. Da queste considerazioni si evince che la metodica di preparazione di un materiale elettrodico deve necessariamente essere differente in base allo spessore e di conseguenza al carico di zolfo che si vuole ottenere. All'aumentare dello spessore dovrà necessariamente aumentare il quantitativo di carbone per cercare di migliorare la conducibilità complessiva dell'elettrodo.

**C5**

Il campione C5 è stato ottenuto utilizzando come legante la CMC. I grafici riportati sono relativi ad una cella in cui l'elettrodo pesa 12.5 mg; il materiale attivo risulta 9 mg.

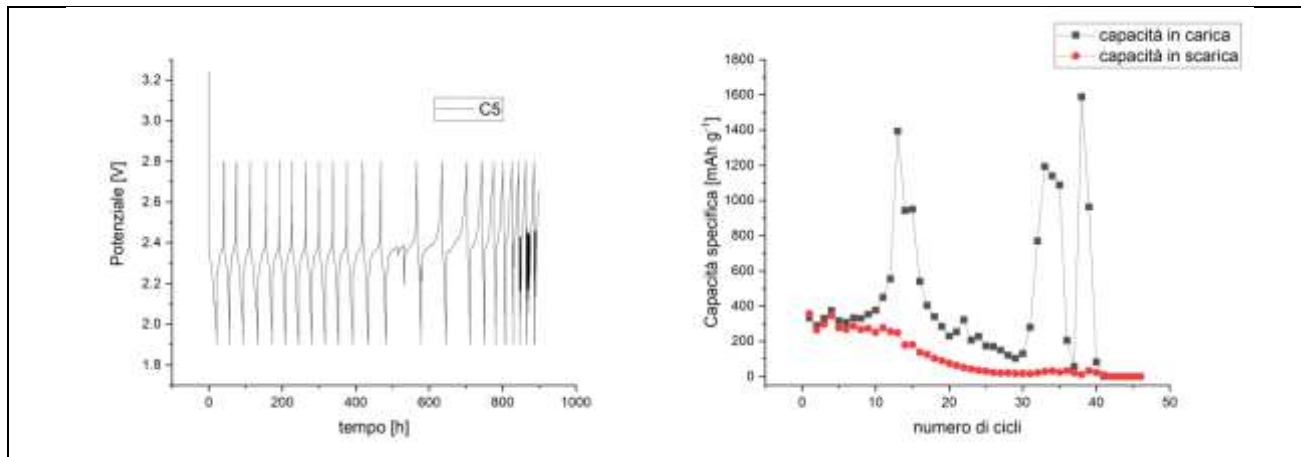


Figura 7: profili di potenziale e capacità specifica in funzione del numero di cicli del campione C5.

Questa tipologia di materiale non permette una facile realizzazione delle batterie. Infatti, nel momento in cui viene aggiunto l'elettrolita il catodo tende ad accartocciarsi, rendendo complessa la chiusura della cella a bottone. Da un punto di vista elettrochimico i profili di potenziale hanno un andamento conforme a quello di una cella Li/S. Purtroppo dopo pochi cicli la cella smette di funzionare correttamente. Questo fenomeno potrebbe essere causato dal deterioramento dell'elettrodo da un punto di vista prettamente meccanico. Analizzando il processo di scarica, anche in questo materiale, si riscontra un esiguo contributo alla capacità specifica legato ai processi ossidoriduttivi che si osservano nel plateau a 2.1 V. A questo potenziale sono associati fenomeni che si svolgono a carico dei polisolfuri disciolti in soluzione. Nel comportamento teorico di una batteria Li/S, questi processi dovrebbero contribuire maggiormente al valore di capacità complessivo; pertanto un ridotto contributo evidenzia una elevata resistività del materiale.

**C6**

Nel caso del campione C6 come legante polimerico è stata utilizzata una miscela di CMC-CRILAT in rapporto 3:2. Il profilo di potenziale riportato è relativo ad una batteria con elettrodo del peso di 4.4 mg. Il materiale attivo presente è 3.16 mg. La cella riportata mostra il tipico andamento di una cella Li/S.

Inizialmente la cella mostra ottime prestazioni, risulta attivo oltre il 70 % dello zolfo presente nell'elettrodo e la capacità ottenuta permetterebbe di realizzare una cella planare con 100 mAh di capacità.

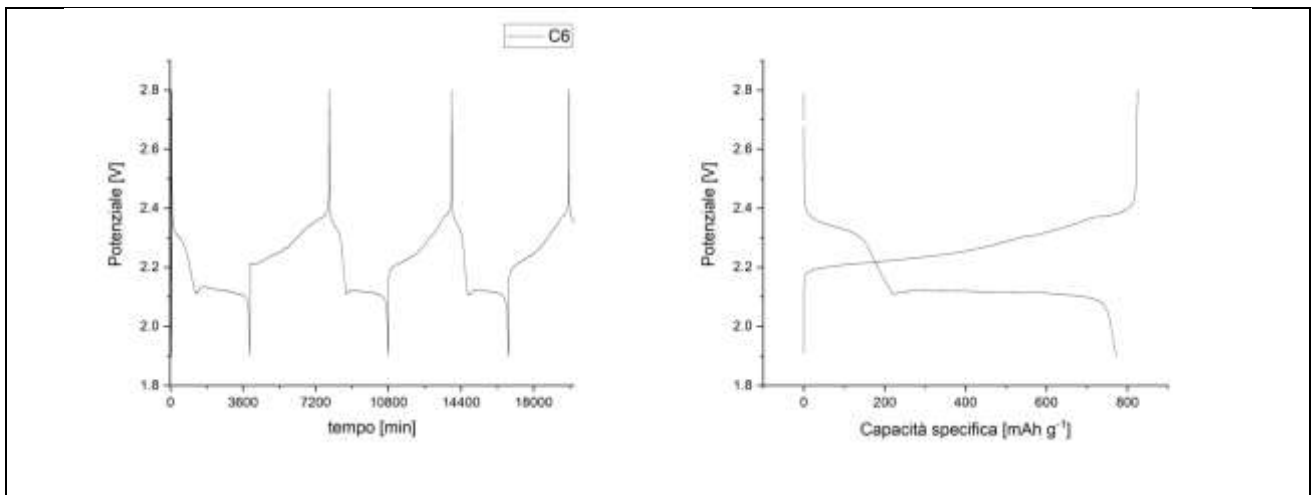


Figura 8: profili di potenziale del campione C6.

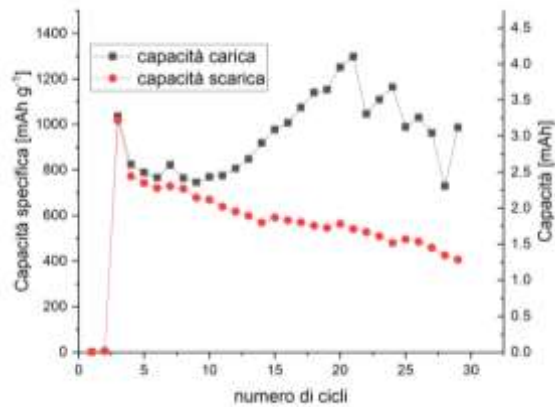


Figura 9: capacità specifica in funzione del numero di cicli del campione C6.

Purtroppo dopo pochi cicli si osserva una significativa diminuzione dei valori di capacità specifica ottenuta. Inoltre si riscontra una sensibile differenza tra la capacità in carica e quella in scarica. La cella non funziona in modo reversibile, perché durante il processo di carica avvengono una serie di reazioni parassite che alterano i valori di capacità specifica ottenuti.

Sono state montate altre due celle preparate con campione C6 in cui è stato variato il quantitativo di elettrolita utilizzato. Nel primo caso il rapporto zolfo/elettrolita è di 1:3, nel secondo caso di 1: 10.

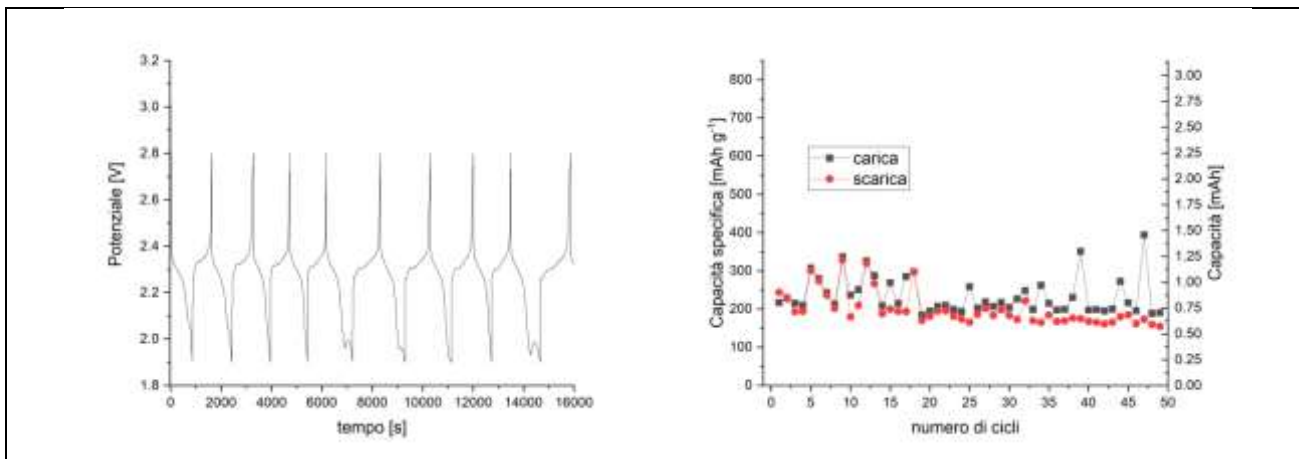


Figura 10: profili di potenziale e capacità specifica in funzione del numero di cicli del campione C6 rapporto zolfo/elettrolita 1:3.

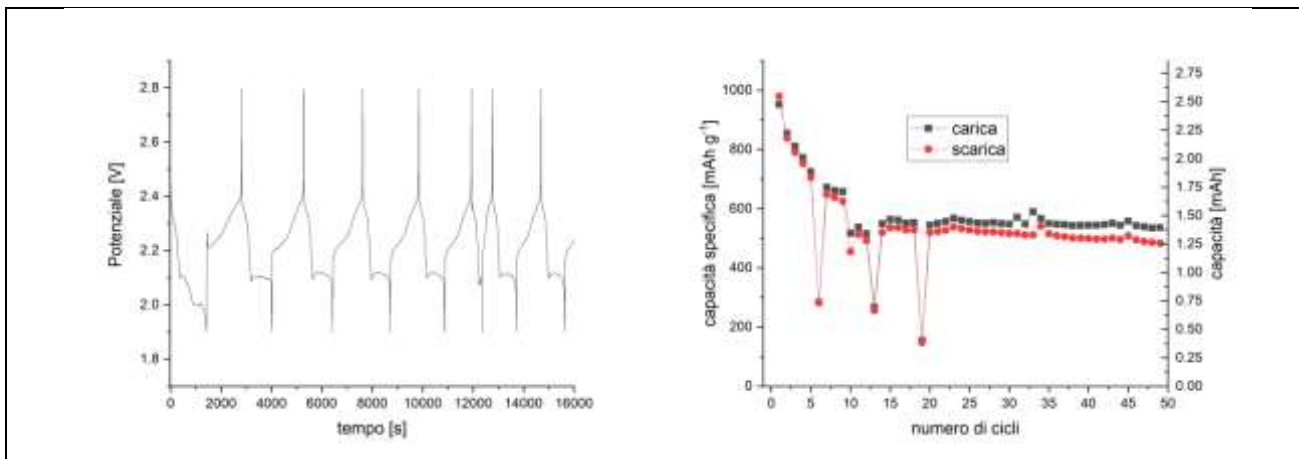
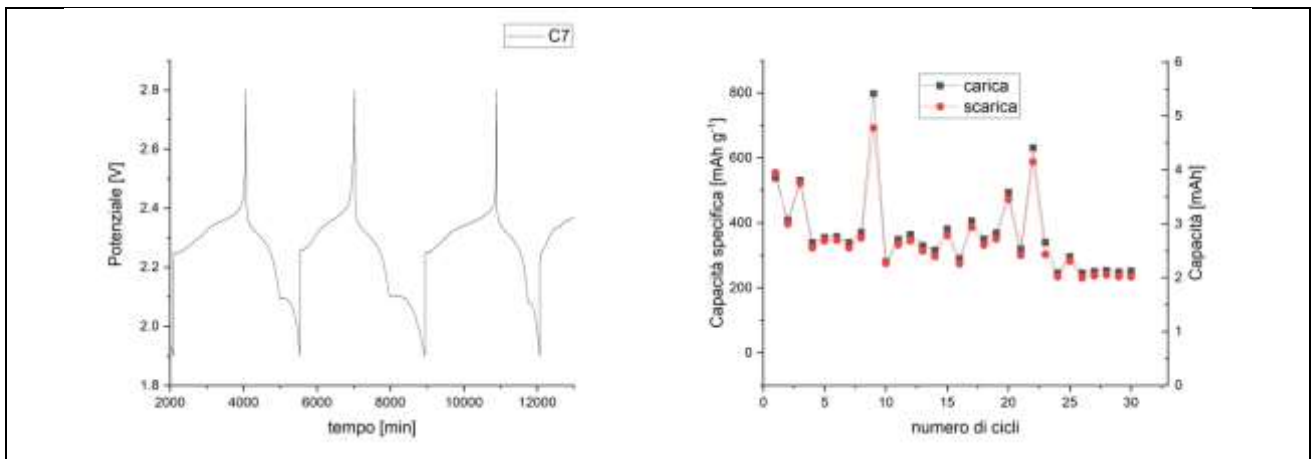


Figura 11: profili di potenziale e capacità specifica in funzione del numero di cicli del campione C6 rapporto zolfo/elettrolita 1:10.

Si riscontra un'evidente differenza di prestazioni, maggiore è il quantitativo di elettrolita meglio funziona la cella. Anche in questo caso l'informazione che emerge dai test effettuati indica la necessità di una calibrazione specifica in base al tipo di carico che si vuole ottenere. Dopo aver selezionato la ricetta per la realizzazione di un determinato materiale con uno specifico quantitativo di zolfo sarà possibile ottimizzare il quantitativo di elettrolita da aggiungere.

**C7**

Nel caso del campione C7 come legante polimerico è stata utilizzata una miscela di CMC-CRILAT in rapporto 1:1. I grafici riportati si riferiscono ad una batteria costituita da un elettrodo del peso di 9.5 mg con 6.7mg di materiale attivo.

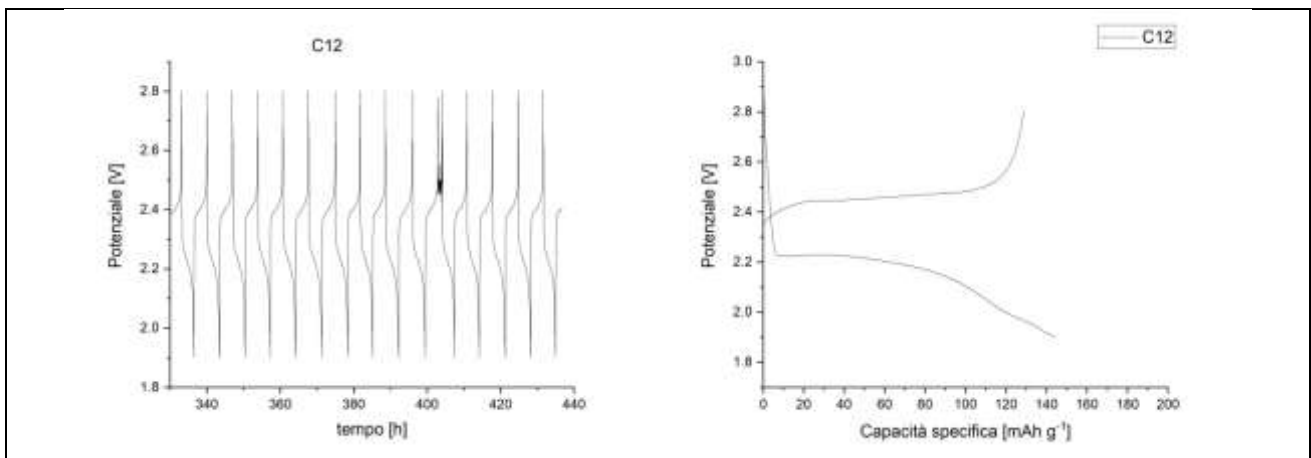


**Figura 12: profili di potenziale e capacità specifica in funzione del numero di cicli del campione C7.**

Il profilo di potenziale mostra l'andamento tipico delle batterie Li/S, tuttavia il contributo alla capacità associato al plateau a 2.1 V che si osserva in scarica risulta contenuto. Pertanto i valori di capacità specifica sono distanti dai valori teorici.

### C12

Il materiale C12 è stato ottenuto usando come unico legante il CRILAT. I grafici riportati si riferiscono ad un elettrodo di 4.7 mg. Il materiale attivo è 3.6 mg.



**Figura 13: profili di potenziale del campione C12.**

I profili di potenziale mostrano un andamento distante dal comportamento teorico. Si riscontra inoltre una isteresi tra il processo di scarica e quello di carica di 0.2V; questa ultima è causata dai fenomeni di polarizzazione del catodo che hanno come conseguenza la sovratensione riscontrata.

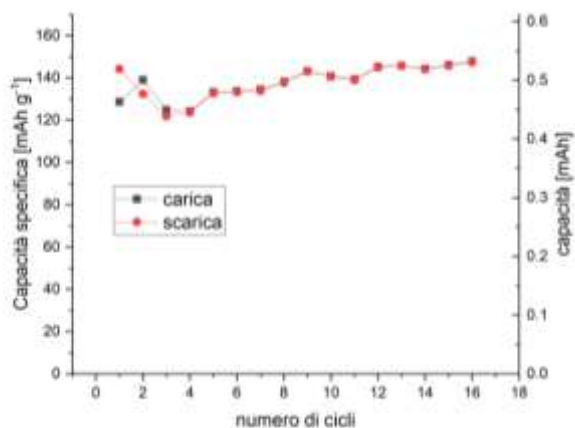


Figura 14: capacità specifica in funzione del numero di cicli del campione C12.

In conclusione i valori di capacità specifica ottenuti risultano estremamente bassi, meno del 10% dello zolfo presente all'interno del catodo risulta attivo.

**C16**

Il campione C16 è stato preparato utilizzando come legante polimerico EVA. I grafici riportati sono relativi ad una cella con un elettrodo del peso di 1.9 mg. Lo zolfo totale è di 1.4 mg.

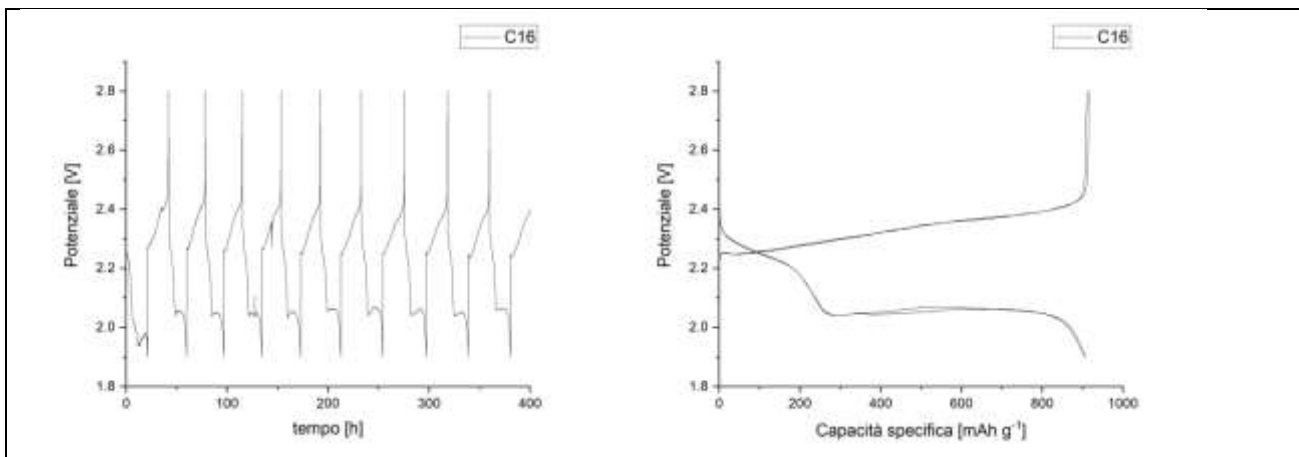


Figura 15; profili di potenziale del campione C16.

In questo caso si osservano dei profili di potenziale conformi all'andamento di una cella Li/S. Le curve mostrano un andamento regolare, non si riscontra l'isteresi osserva nel caso precedente. I valori di capacità specifica osservati mostrano come lo zolfo presente nell'elettrodo risulti solo parzialmente attivo.



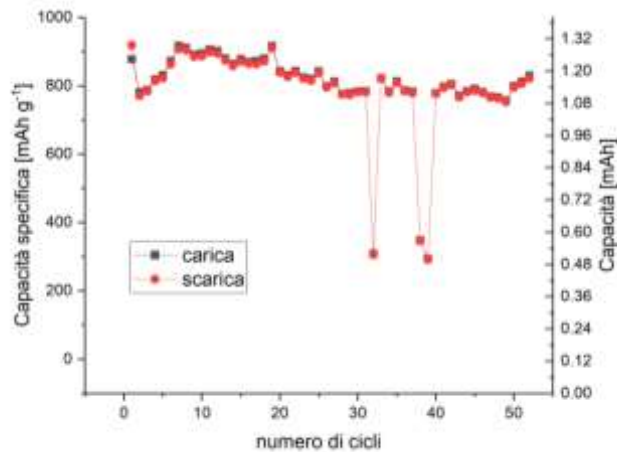


Figura 16: capacità specifica in funzione del numero di cicli del campione C16.

Si riscontra una elevata reversibilità del processo di carica e scarica. Nel complesso il carico di zolfo risulta troppo basso al fine di ottenere una cella planare con i valori di capacità ricercati.

### C19

Il campione C19 è stato ottenuto utilizzando come legante polimerico una miscela di CRILAT-EVA 3:2. I grafici riportati si riferiscono ad una cella con un elettrodo di 2.1 mg, con un quantitativo di zolfo pari a 1.5 mg.

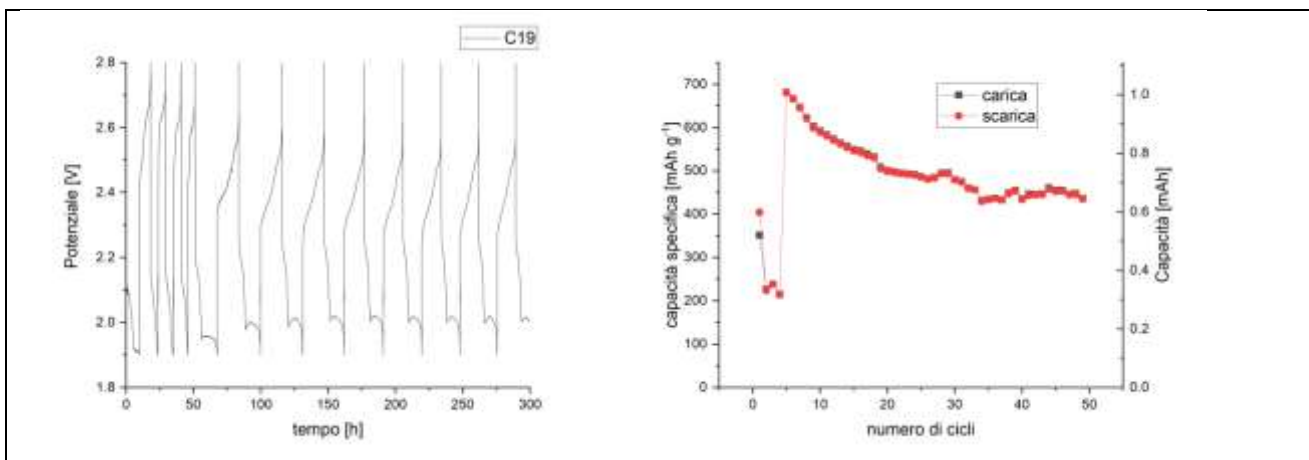


Figura 17: profili di potenziale e capacità specifica in funzione del numero di cicli del campione C19.

Osservando il profilo di potenziale si può riscontrare come in questo tipo di cella sia necessaria una attivazione, infatti per i primi 4 cicli la batteria funziona solo in modo parziale, dopo il quarto ciclo di carica e scarica si osserva un deciso miglioramento della capacità ottenuta. Anche in questo caso il carico di zolfo presente nell'elettrodo non è sufficiente per ottenere una cella planare con le prestazioni richieste. Si può comunque osservare un'elevata reversibilità del processo di carica e scarica durante 50 cicli.

Al termine delle caratterizzazioni elettrochimiche è stato verificato che i campioni con risultati più interessanti sono quelli con legante composto da **miscela di EVA CMC** che è quindi stata selezionata come tipo di legante polimerico per la realizzazione successiva delle stese da utilizzare per preparare elettrodi di dimensioni: 56mm x 43mm con tab porta corrente di 10mm x 10mm.

## 2.2 Ottimizzazione stese elettrodeiche

Dopo aver individuato il tipo di legante da utilizzare, sono state eseguite numerose prove per ottimizzare la preparativa delle stese elettrodeiche. Viene riportata la tabella riassuntiva in cui sono stati presi in considerazione i differenti parametri variati per arrivare ad ottenere la stesa elettrodeica.

**Tabella 2: Caratteristiche delle differenti stese elettrodeiche realizzate con legante EVA-CMC.**

Elettrodo	Rapporto S:C	Legante1	Legante2	H <sub>2</sub> O	% S	carico	Preparazione (vedi tabella 3)	Disperdente
P1	SKJB 1g (S 88%)	Eva 0.1g	Cmc 0.1mg	2g	74%	5.75 mg/cm <sup>2</sup>	<b>M1</b>	
P2	SKJB 1 g (S 88%)	Eva 0.1g	Cmc 0.1mg	2g	74%	5.75 mg/cm <sup>2</sup>	<b>M2</b>	
P3	SKJB 2 g (S 88%)	Eva 0.2g	Cmc 0.2mg	4g	74%	12.5 mg/cm <sup>2</sup>	<b>M1</b>	
P4	SKJB 2 g (S 88%)	Eva 0.2g	Cmc 0.1mg	4g	76.5%	18 mg/cm <sup>2</sup>	<b>S1- M1</b>	
P5	SKJB 2 g (S 88%)	Eva 0.15g	Cmc 0.05mg	3.5g	80%	12.5 mg/cm <sup>2</sup>	<b>S1- M1</b>	
P6	SKJB 2 g (S 88%)	Eva 0.15g	Cmc 0.05mg	<b>2.2g*</b>	80%	8.6 mg/cm <sup>2</sup>	<b>S1- M3</b>	
P7	SKJB 2 g (S 88%)	Eva 0.15g	Cmc 0.05mg	2.5g	76.5%	6.5 mg/cm <sup>2</sup>	<b>S1- M3</b>	BIC 2061 0.1g
P8	SKJB 2 g (S 88%)	Eva 0.15g	Cmc 0.05mg	2.5g	80%	7.1 mg/cm <sup>2</sup>	<b>S1- M5</b>	
P9	SKJB 2 g (S 88%)	Eva 0.15g	Cmc 0.025mg	1.5g	81.8%		<b>S2- M4</b>	
P10	SKJB 2 g (S 88%)	Eva 0.125g	Cmc 0.025mg	2.5g	81.2%	6.3 mg/cm <sup>2</sup>	<b>S2- M4</b>	BIC 2061 0.0162g
P11	SKJB 2 g (S 88%)	Eva 0.15g		2.5g	81.1%	7.83 mg/cm <sup>2</sup>	<b>S2- M4</b>	BIC 2061 0.0175g
P12	SKJB 2 g (S 80%)	Eva 0.15g	Cmc 0.05mg	3g	72.7%	5 mg/cm <sup>2</sup>	<b>S2- M4</b>	
P13	SKJB 2 g (S 80%)	Eva 0.15g	Cmc 0.05mg	3g	72.7%	3.4 mg/cm <sup>2</sup>	<b>S2- M5</b>	
P14	SKJB 2 g (S 80%)	Eva 0.15g	Cmc 0.05mg	3g	72.7%		<b>S2- M6- X</b>	
P15	SKJB 2 g (S 80%)	Eva 0.15g	Cmc 0.05mg	3g	72.7%		<b>S2- M6- X</b>	
P16	SKJB 2 g (S 88%)	Eva 0.15g	Cmc 0.05mg	3g	80%	2.24 mg/cm <sup>2</sup>	<b>S2- M6-</b>	
P17	SKJB 2 g (S 88%)	Eva 0.15g	Cmc 0.05mg	3g	80%	2.24 mg/cm <sup>2</sup>	<b>S2- M6-</b>	
P18	SKJB 2 g (S 88%)	Eva 0.15g	Cmc 0.05mg	3g	80%		<b>S2- M6-</b>	
P19	SKJB 1.6 g (S 88%)	Eva 0.12g	Cmc 0.03mg	2.3g	80%	4.3 mg/cm <sup>2</sup>	<b>S2- M6-</b>	
P20	SKJB 2 g (S 80%)	Eva 0.15g	Cmc 0.05mg	3g	72.7%	4 mg/cm <sup>2</sup>	<b>S3- M6</b>	

P21	SKJB 2 g (S 80%)	Eva 0.15g	Cmc 0.05mg	3.5g	72.7%	3.8 mg/cm <sup>2</sup>	<b>S3- M6</b>
-----	---------------------	--------------	---------------	------	-------	---------------------------	---------------

Tra i parametri ottimizzati sono state presi in considerazione gli aspetti relativi alla composizione:

- quantitativo H<sub>2</sub>O,
- rapporto tra i leganti,
- percentuale zolfo totale,
- aggiunta del disperdente;
- aspetti relativi alla modalità di preparazione:
- tempi di miscelazione,
- setacciatura.

**Tabella 3: sigle relative alle differenti modalità di preparazione delle stese.**

Sigla	Modalità di preparazione
<b>M1</b>	Miscelato polveri e H <sub>2</sub> O con Thinky 1600rpm per 4'
<b>M2</b>	Miscelato polveri e H <sub>2</sub> O con Thinky 1600rpm per 4' ripetuto 2 volte
<b>S1</b>	Polveri setacciate fino a 300 µm
<b>S2</b>	Polveri setacciate fino a 125 µm
<b>S3</b>	Polveri setacciate fino a 63 µm
<b>M3</b>	Miscelato polveri e H <sub>2</sub> O con Thinky 1600rpm per 20'
<b>M4</b>	Miscelato polveri e H <sub>2</sub> O con Thinky 1600rpm per 60'
<b>M5</b>	Miscelato polveri e H <sub>2</sub> O con Thinky 1600rpm per 180'
<b>M6</b>	Miscelato Thinky per 1' polveri, 30' con 900rpm, 30' con H <sub>2</sub> O 1600rpm
*	l'acqua aggiunta in rapporto circa 1:1 con le polveri permette di ottenere una migliore miscela
<b>X</b>	Seccate sottovuoto, stese distrutte perché lo zolfo sublima

La tabella 2 riporta i dati di 21 differenti prove di stese che sono state realizzate, mentre nella tabella 3 sono riportate le indicazioni delle procedure utilizzate per ottenere la stesa.

Con l'obiettivo di valutare la qualità delle stese si è proceduto ad una serie di caratterizzazioni: sia morfologiche che elettrochimiche.

### 2.2.1 CARATTERIZZAZIONE MORFOLOGICA

Di seguito vengono riportate le immagini, relative alle stese, ottenute con un microscopio ottico. Le immagini sono registrate a tre diversi ingrandimenti:

- 10x
- 20 x
- 50 x

Attraverso questa caratterizzazione è stato possibile correlare le modifiche alla procedura di preparazione con le caratteristiche morfologiche delle stese ottenute. Dal confronto delle immagini è possibile riscontrare le differenze tra gli elettrodi in particolare rispetto alle dimensioni delle particelle e alla compattezza della stesa. Nella figura 18 si è cercato di indagare l'influenza della setacciatura delle polveri prima e dopo la miscelazione. Si può osservare, nel caso della stesa P4, in cui le polveri sono state setacciate prima della miscelazione, come sia stato possibile ottenere un fondo più compatto, con degli agglomerati di particelle più piccoli rispetto al caso in cui le polveri non vengano setacciate (P2).



Figura 18: confronto stesa P2 v.s. P4 a tre diversi ingrandimenti.



Figura 19: confronto stese P3 vs. P5 a tre diversi ingrandimenti.

Nella figura 19 è riportato invece il confronto che mette in evidenza il contributo della concentrazione del legante polimerico, in particolare della concentrazione di CMC. Nello specifico dal confronto tra le stese P3 P5 si può osservare come a parità di spessore dell'elettrodo un maggiore quantitativo di carbossimetilcellulosa nella miscela delle polveri comporta una maggiore rugosità del materiale: infatti il materiale P3 risulta meno compatto rispetto al P5.

Nella figura 20 si riportano le immagini relative alla stesa P6. In questo caso è stata presa in esame l'importanza del quantitativo di acqua utilizzata per realizzare lo slurry. Dal confronto con le altre procedure è emerso che il contenuto di H<sub>2</sub>O deve essere pari o in leggero eccesso, al quantitativo in grammi delle polveri. In questo modo lo slurry ottenuto risulta omogeneo e di conseguenza le stese elettrode risultano sufficientemente compatte.

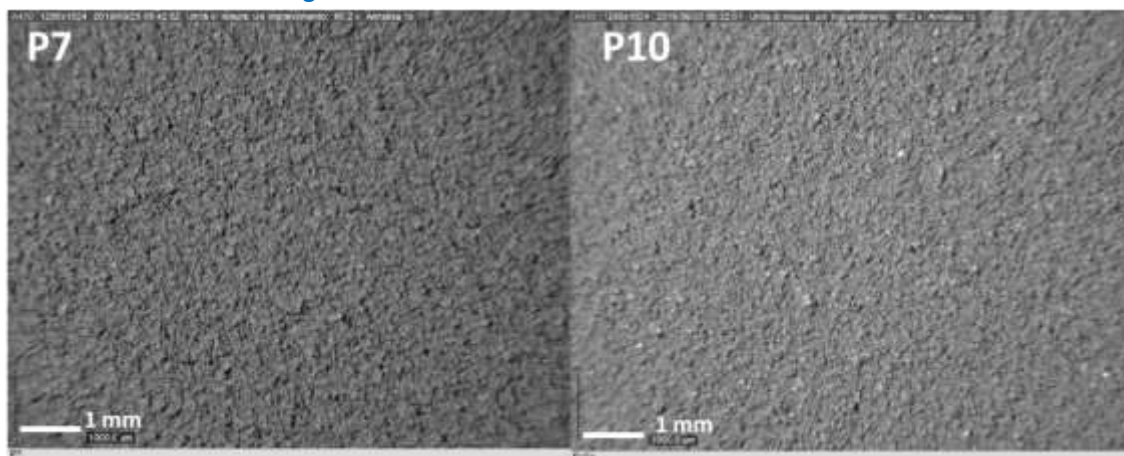
Una parte della stesa P6 è stata sottoposta a calandratura per valutarne gli effetti.

**Figura 20: morfologia stesa P6 a tre ingrandimenti.**



Rispetto all'immagine precedente (figura 20) si riscontra una notevole diminuzione della porosità, il fondo risulta molto compatto, la superficie in alcune parti appare liscia. All'aumentare degli ingrandimenti è possibile apprezzare con maggiore chiarezza quanto la calandratura compatti la stesa.

**Figura 21: effetto della calandratura sulla stesa P6.**



La figura 22 viene proposta per indagare l'effetto del disperdente, e della sua concentrazione, sulla morfologia delle stese. Nell'immagine relativa alle stese P7 e P10 è stato possibile osservare l'effetto del disperdente sull'elettrodo, le due stese hanno lo stesso spessore. Nel caso P7 è stato utilizzato il disperdente BIC 2061 (4.7% in peso sul totale delle polveri) mentre nel P10 è stato aggiunto solo lo 0.1% di BIC 2061. Dalle immagini non emerge nessuna differenza sostanziale, anche se il campione P10 ha un aspetto maggiormente compatto rispetto al P7.

Figura 22: confronto stese P7 vs. P10 (ingrandimento 10x).



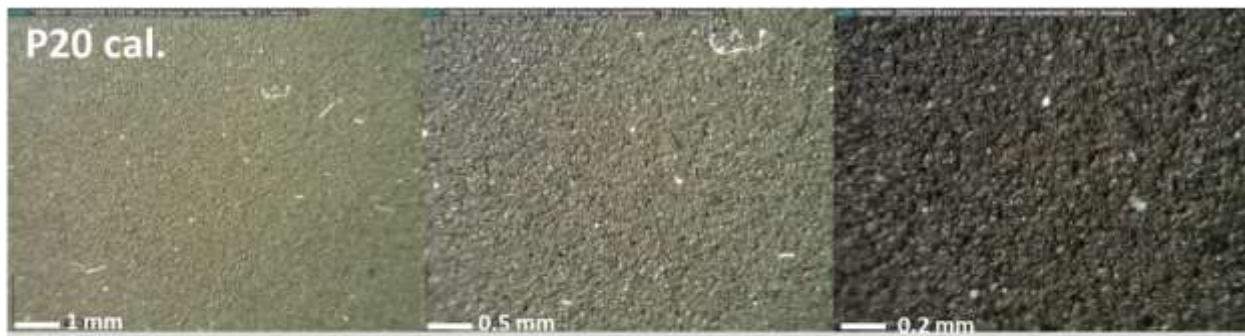
Il campione P8 è stato ottenuto senza l'aggiunta del disperdente. La funzione del BIC 2016 teoricamente è quella di permettere una migliore omogeneità della stesa, infatti è un agente disperdente e bagnante per coating a base acquosa e inchiostri di stampa. Questo additivo dall'alto peso molecolare dovrebbe migliorare la stabilità di stoccaggio mediante stabilizzazione sterica.

Tuttavia per quanto riguarda gli esempi riportati (figura 22 e 23) emerge un complessivo miglioramento in assenza di BIC 2061. Infatti la stesa P8 mostra una distribuzione delle particelle maggiormente omogenea ed un fondo dell'elettrodo più compatto rispetto al P7 e P10. Pertanto è stato eliminato l'utilizzo del disperdente nelle successive preparazioni



Figura 23: confronto stese P19 vs. P20 a tre ingrandimenti.

La figura 24 viene riportata per poter analizzare l'importanza delle dimensioni delle particelle che vengono utilizzate per la realizzazione dello slurry. Le immagini sono relative alle stese P19 e P20; in questo caso le polveri sono state setacciate con due diversi mesh: nel caso del P19 le maglie del setaccio hanno una dimensione di 125  $\mu\text{m}$ , nel caso del P20 le particelle hanno una dimensione di 63  $\mu\text{m}$ . Questo trattamento permette di ottenere uno slurry estremamente omogeneo. Dalle immagini è possibile osservare un sostanziale miglioramento delle caratteristiche della stesa; nel caso del P20 le particelle hanno una migliore distribuzione, gli agglomerati hanno dimensioni inferiori, l'elettrodo risulta maggiormente compatto.



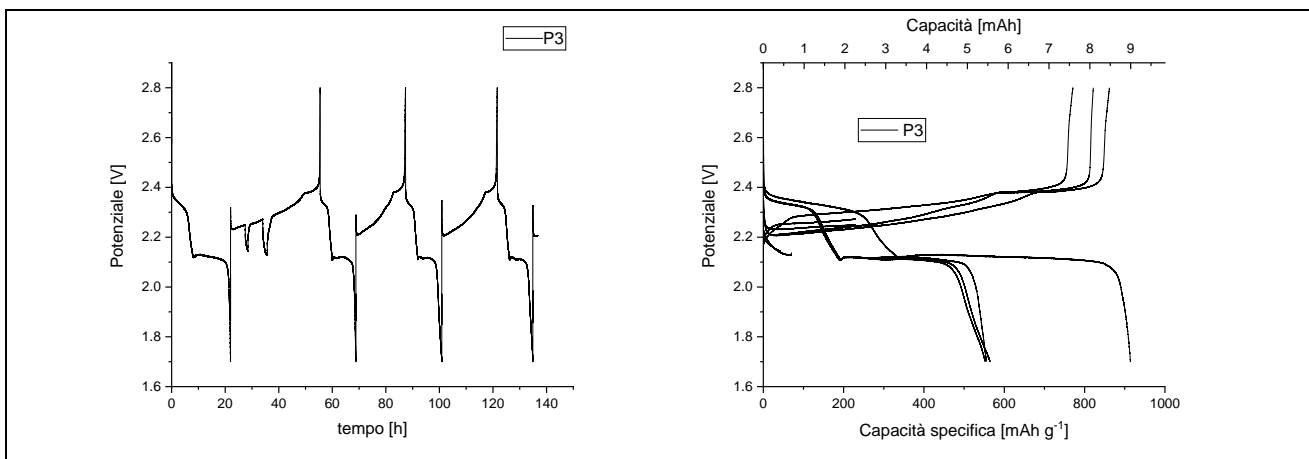
**Figura 24; effetto della calandratura sulla stesa P20.**

La figura 25 riporta le immagini relative alla stesa P20 dopo essere stata sottoposta a calandratura. Anche in questo caso quando la stesa viene calandrata è possibile compattare ulteriormente l'elettrodo ottenendo una maggiore omogeneità della stesa.

### 2.2.2 CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA

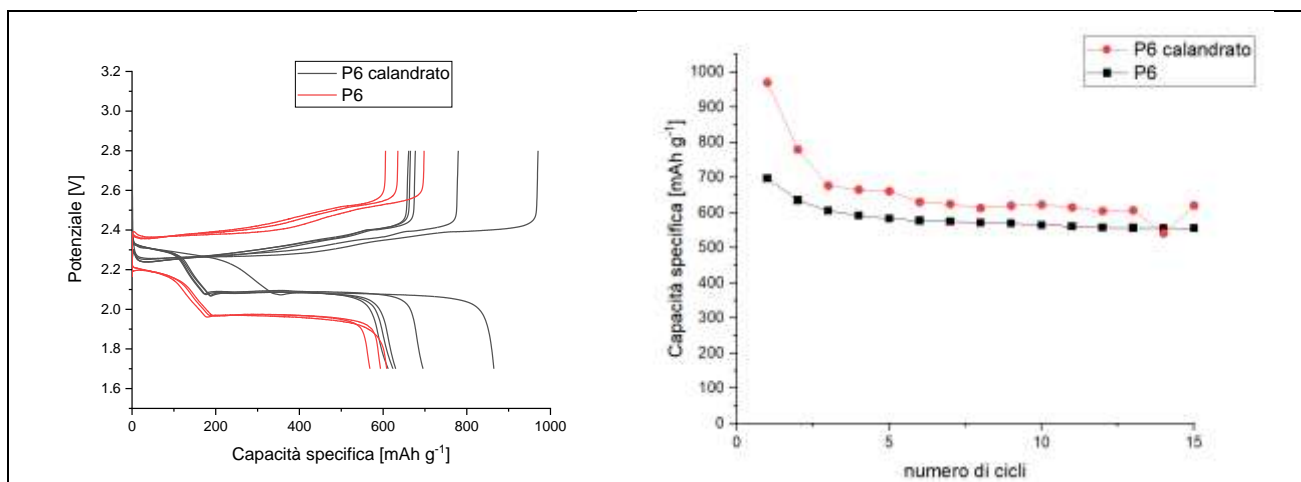
Dopo aver caratterizzato le stese da un punto di vista morfologico, sono state eseguite misure galvanostatiche per valutarne le prestazioni elettrochimiche. Le stese ottenute sono state essiccate in camera secca ed infine utilizzate per tagliare elettrodi di diametro 10 mm, che sono stati testati in celle a bottone del tipo LIR2016. Le batterie assemblate sono state collegate ad un ciclatore Maccor Series 4000 a 48 canali.

In alcuni casi gli elettrodi utilizzati nelle batterie non hanno mostrato un comportamento elettrochimico soddisfacente. Vengono riportati in seguito i grafici relativi ai campioni che sono risultati utili per l'ottimizzazione delle stese elettrodiche.



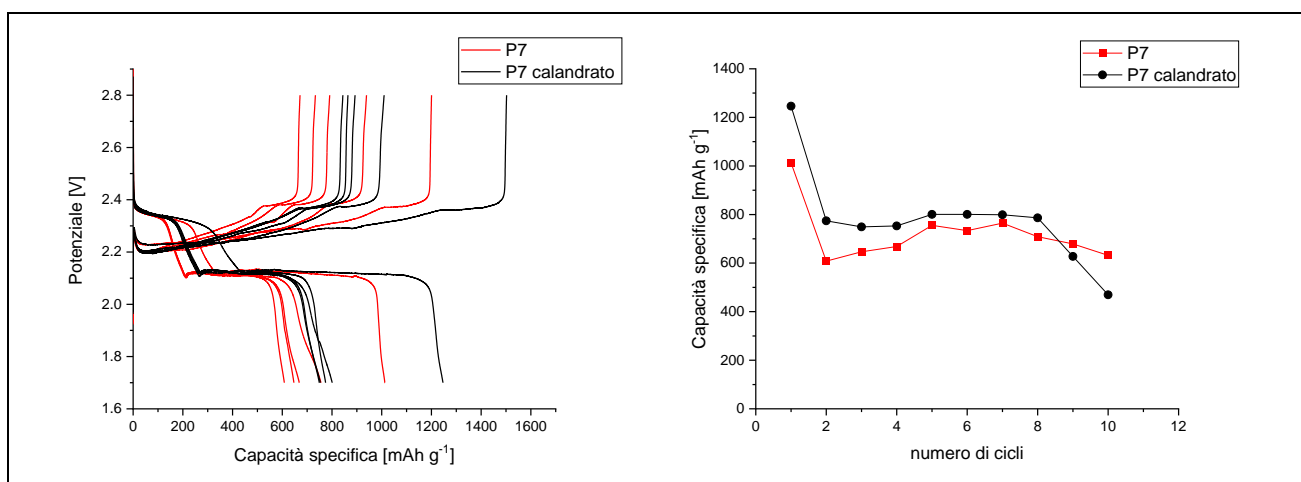
**Figura 25; profili di potenziale relativi alla stesa P3.**

Nel caso del materiale P3 il rapporto tra EVA e CMC è 1:1, il catodo testato ha un carico di zolfo pari a  $12.5\text{mg/cm}^2$ . Dai profili di potenziale si può riscontrare una iniziale instabilità che scompare nei cicli successivi. Il dato che risulta più importante è legato alla differenza dei valori di capacità specifica che si osservano in scarica e carica. Questi ultimi sono sistematicamente maggiori dei valori ottenuti durante il processo di riduzione dello zolfo a solfuro di litio. Pertanto sono presenti durante il processo di ossidazione dei fenomeni parassiti che comportano un consumo di corrente senza che effettivamente venga caricato l'elettrodo. Questo limita fortemente l'efficienza coulombica della batteria, il processo di carica e scarica risulta parzialmente irreversibile.



**Figura 26: profili di potenziale e capacità specifica in funzione del numero di cicli relativi alla stesa P6 calandrata (in nero) o non calandrata (in rosso).**

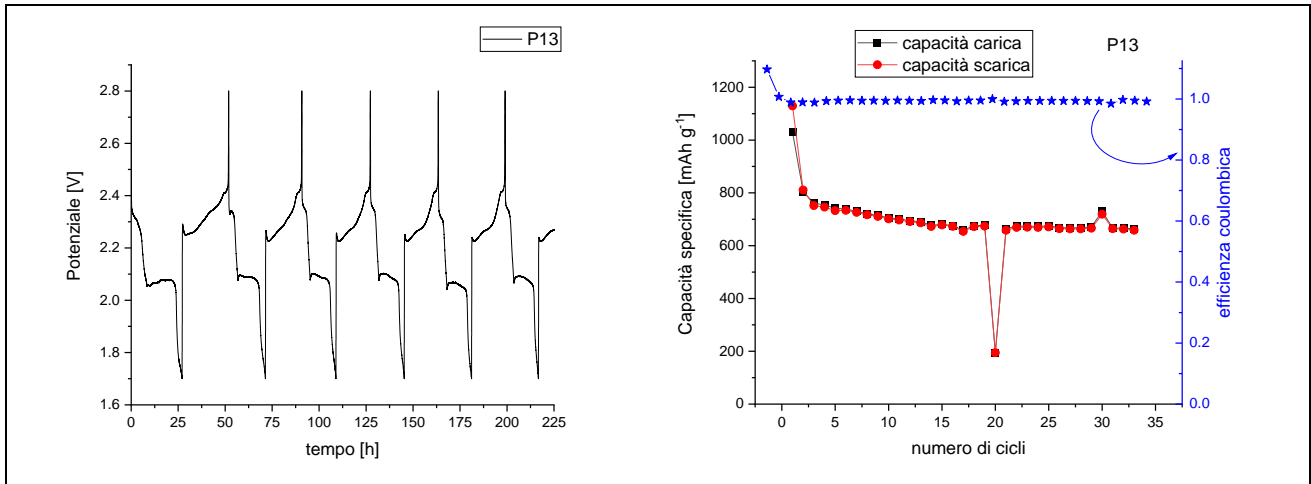
Nella figura 27 sono riportati i grafici riguardanti il confronto tra la prova P6 sottoposta o meno a calandratura. Quest’ultima ha l’effetto macroscopico di garantire una maggiore compattezza dell’elettrodo che risulta meno poroso. Nello specifico il materiale P6 mostra un elevato contenuto di zolfo infatti in percentuale lo zolfo è presente all’80% sul peso totale del materiale elettrodico. Da un punto di vista elettrochimico si può osservare come i profili di potenziale mostrino una significativa differenza, legata all’isteresi tra il processo di carica e quello di scarica. Nel caso del materiale non calandrato si osserva presenza di un soprapotenziale. Questa isteresi tra il processo di carica e scarica può essere causata dall’elevato contenuto di zolfo, scarsamente conduttivo. La calandratura invece riduce lo spessore dell’elettrodo, quindi la distanza tra il porta corrente e l’intero materiale, ed inoltre diminuisce la distanza che i vari agglomerati di particelle hanno tra loro. Tutto questo comporta un miglioramento della conducibilità dell’elettrodo come si può osservare dalle curve, infatti nel caso del materiale calandrato non si osserva alcun sovra potenziale tra il processo di carica e scarica. Confrontando i valori di capacità specifica ottenuti al termine dei processi di carica, si può osservare come il materiale calandrato mostri valori maggiori; la differenza è mediamente di 70mAh g<sup>-1</sup> rispetto all’elettrodo non calandrato. Nei campioni il cui il contenuto percentuale di zolfo nell’elettrodo è inferiore, non si riscontra un miglioramento significativo nelle prestazioni elettrochimiche a seguito della calandratura, pertanto questa procedura risulta vantaggiosa nel caso in cui lo zolfo sia presente ad elevate concentrazioni.



**Figura 27: profili di potenziale e capacità specifica in funzione del numero di cicli relativi alla stesa P7 calandrata (in nero) o non calandrata (in rosso).**



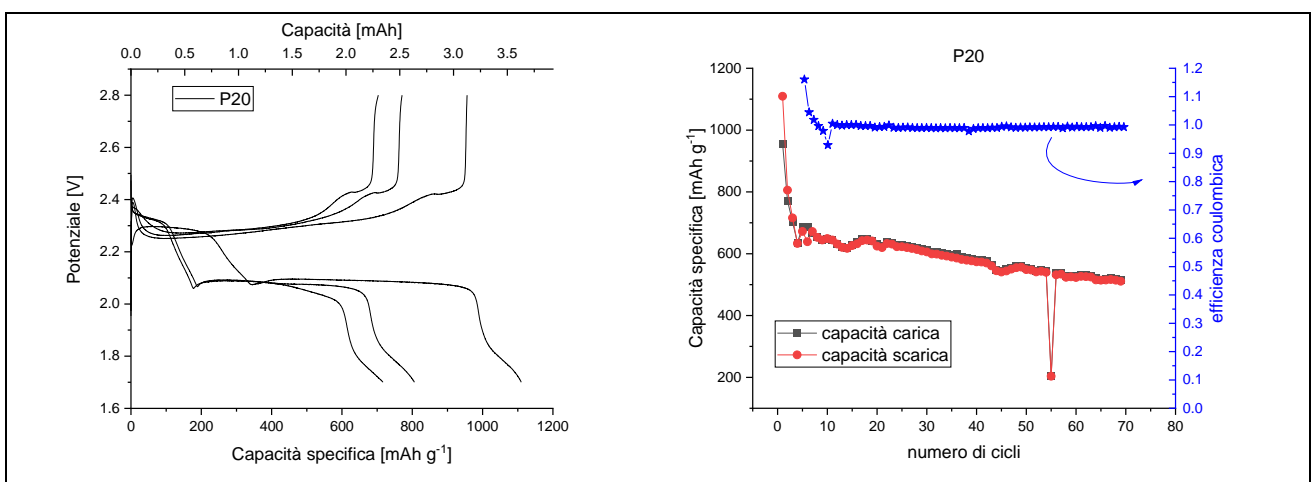
I grafici riportati in figura 28 si riferiscono alla prova P7 il cui contenuto di zolfo in percentuale è pari al 76%. In questo caso si osserva come i profili di potenziale mostrino il medesimo andamento, tuttavia nel campione calandrato viene registrata una capacità specifica maggiore rispetto al corrispettivo non calandrato.



**Figura 28: profili di potenziale e capacità in funzione del numero di cicli della prova P13.**

Nella figura 29 si riportano i grafici relativi al campione P13, dalle curve si osserva il tipico andamento delle batterie Li/S, inoltre le curve sono caratterizzate da un'elevata stabilità. Il processo di carica e scarica appare sostanzialmente reversibile, l'efficienza coulombica è pari a 1. Anche la perdita di capacità con il susseguirsi dei cicli risulta contenuta. Questo genere di elettrodo mostra delle prestazioni sufficientemente stabili pertanto sono state eseguite ulteriori prove per cercare di ottenere le stesse prestazioni con elettrodi con un carico di zolfo maggiore.

I grafici riportati in figura 30 si riferiscono ad una batteria testata utilizzando come materiale il P20. In questo caso la composizione è la stessa del P13 cambia il carico di zolfo che è di 4 mg/cm<sup>2</sup>. Anche in questo caso le curve sono corrispondenti al tipico andamento di una batteria Li/S, sono caratterizzate da una elevata reversibilità, i valori di efficienza coulombica sono prossimi all'unità.



**Figura 29: profili di potenziale e capacità in funzione del numero di cicli della prova P20.**

Le prestazioni ottenute con questa tipologia di stesa garantiscono la possibilità di ottenere delle celle planari di capacità fino a 100mAh.

Dopo aver eseguito l'ottimizzazione della sintesi dei materiali, sono state prese in considerazioni le differenti fasi legate alla realizzazione delle celle planari

### 2.3 Realizzazione delle celle

Al fine di realizzare una cella monopolare Li/S sono stati analizzati i differenti passaggi per la fabbricazione della batteria. È stato necessario standardizzare le procedure per la realizzazione di una “pouch cell” in vista di un passaggio di scala da coin cell a cella planare. Per questo motivo sono stati individuati ed ottimizzati i vari passaggi “pratici” che sono necessari per la realizzazione della cella. Viene riportata una rappresentazione schematica relativa alle diverse fasi di realizzazione di una “pouch cell”.



**Figura 30: Rappresentazione schematica procedura di preparazione di una cella “pouch”.**

Di seguito vengono riportate le caratteristiche dei vari macchinari utilizzati per la realizzazione delle celle. Per quanto riguarda la miscelazione dei componenti per la realizzazione dello slurry è stato utilizzato il THINKY ARE-250. Il mixer è di tipo planetario ed è in grado di miscelare, disperdere polveri e/o materiali molto viscosi in pochi secondi. Inoltre permette di degassare le miscele ottenute, questo è molto utile perché la presenza di bolle durante il processo di asciugatura delle stese comporta la presenza di disomogeneità distribuita in modo variabile sulla superficie dell’elettrodo.



**Figura 31: Miscelatore planare marca THINKY modello ARE-250.**

Lo slurry ottenuto è stato depositato sul collettore di corrente (foglio di alluminio di 10 µm di

spessore) tramite la tecnica del “tape casting”. Il MSK-AFA-III (figura 33) è un tape casting coater compatto, con un sistema di riscaldamento per l’asciugatura delle stese progettato per produrre film con spessore costante. Ha un sistema di guida che controlla lo spostamento della lama (doctor blade) a velocità costante, per produrre un rivestimento liscio. Il “doctor blade” che determina lo spessore dello slurry è dotato di due micrometri ad altezza regolabile fino a 10 mm. È possibile fissare il supporto metallico (il foglio di alluminio nel nostro caso) su cui stendere lo slurry attraverso un sistema con una pompa da vuoto che aspira l’aria attraverso dei fori posizionati sul piano di appoggio del supporto. Le stese ottenute hanno una superficie di 15x25 cm.



**Figura: macchina per la realizzazione di elettrodi marca MTI modello 32 MSK-AFA-III.**

Dopo aver ottenuto la stesa elettrodica questa viene prima essiccata in camera secca e poi vengono ricavati gli elettrodi. Questa operazione viene fatta con la fustellatrice MSK-180SC che utilizza un sistema pneumatico ad aria compressa per il taglio di elettrodi. Lo strumento consente la sagomatura della stesa elettrodica in una forma opportuna, il cutter è equipaggiato con due forme, per produrre elettrodi della dimensione di 58mm(L) x 45mm(W) e 57mm(L) x 44mm(W), rispettivamente per l’anodo e per il catodo.



**Figura 33: fustellatrice marca MTI modello MSK-180SC.**

Gli elettrodi ottenuti sono sagomati in modo che sia presente una piccola linguetta sporgente di 10mm x 10mm. Questa linguetta viene prima pulita dal materiale elettrodico, quindi viene usata per saldare il porta-corrente. Negli elettrodi sintetizzati è stata utilizzata per la realizzazione del collettore di corrente (*tab*) con una rete di alluminio (3.7 mg/cm<sup>2</sup>). Questa operazione è stata eseguita con la saldatrice MSK-800W. Questo strumento è una saldatrice ad ultrasuoni progettato per saldare fogli di elettrodi impilati (rame e alluminio) e linguette sui collettori. L’area della saldatura è di 4mm x 4mm. La frequenza ultrasuoni è modulabile fino ad un massimo di 40KHz. In figura 35 si riporta l’immagine dello strumento ed il particolare della saldatura dell’elettrodo.



**Figura 34: Saldatrice ad ultrasuoni marca MTI modello MSK-800W e particolare della saldatura e della testa saldante.**

Dopo aver tagliato gli elettrodi ed averli dotati di portacorrente si procede alla preparazione del loro alloggiamento nel poliaccoppiato. Questa operazione viene svolta con uno strumento che si chiama imbutitrice. Nello specifico è stata utilizzata la MSK-PN120, una macchina compatta ad azionamento pneumatico che permette la realizzazione di sacchetti laminati in alluminio. Il foglio dove verrà posizionata la cella viene dotato di un alloggiamento contenitore (*case*) di profondità nota che chiaramente si adatta agli elettrodi tagliati dalla fustellatrice MSK-180S. La profondità è regolabile rendendo possibile la realizzazione di celle mono planari o composte da più elettrodi.



**Figura 35: Imbutitrice marca MTI modello MSK-Pn-120. A sinistra particolare del foglio di poliaccoppiato dopo imbutitura.**

Infine, le celle vengono termo-sigillate con l'uso del termo-sigillante sottovuoto MSK-115-III. Con questo strumento è possibile la sigillatura preliminare superiore e laterale ed infine la sigillatura sotto vuoto finale.



**Figura 36 Termo-sigillatrice marca MTI modello MSK-115-III**

Nello specifico per la chiusura della pouch è necessario utilizzare una temperatura di 180°C per evitare che la fusione del polipropilene sia troppo blanda, con conseguente apertura della cella.

### 3 Conclusioni

In questo rapporto è stata descritta la procedura di realizzazione di un elettrodo composito a base di zolfo carbone. In primo luogo è stata individuata la migliore tipologia di leganti polimerici a base acquosa da utilizzare. Sono stati studiati tre diversi leganti e le loro miscele, la miscela EVA-CMC è quella che garantisce i migliori risultati in termini di robustezza dell'elettrodo e prestazioni elettrochimiche. Dopo aver individuato il tipo di legante da utilizzare è stata ottimizzata la procedura di realizzazione della stesa. Tra i parametri ottimizzati sono state presi in considerazione gli aspetti relativi alla composizione: quantitativo H<sub>2</sub>O, rapporto tra i leganti, percentuale zolfo totale, aggiunta del disperdente. Sono stati indagati anche gli aspetti relativi alla modalità di preparazione: tempi di miscelazione, setacciatura. La stesa che mostra una sufficiente robustezza e delle prestazioni elettrochimiche che permettono di realizzare delle celle planari con una capacità fino a 100 mAh presentano un carico di zolfo pari a 4 mg/cm<sup>2</sup>.

Infine sono stati analizzati i differenti passaggi per la fabbricazione di una cella planare. Sono state standardizzate le procedure per la realizzazione di una "pouch cell".

### 4 Riferimenti bibliografici

1. Rosenman, A., Markevich, E., Salitra, G., Aurbach, D., Garsuch, A., & Chesneau, F. F. Review on Li-sulfur battery systems: An integral perspective. *Advanced Energy Materials*, (2015). 5(16), 1500212.
2. Fan, Y., Niu, Z., Zhang, F., Zhang, R., Zhao, Y., & Lu, G.. Suppressing the Shuttle Effect in Lithium–Sulfur Batteries by a UiO-66-Modified Polypropylene Separator. *ACS Omega*, (2019) 4(6), 10328–10335.
3. Awwad, A. M., Salem, N. M., & Abdeen, A. O. Novel approach for synthesis sulfur (S-NPs) nanoparticles using Albizia julibrissin fruits extract. *Adv. Mat. Lett*, (2015). 6(5), 432-435.
4. Fotouhi, A., Auger, D. J., O'Neill, L., Cleaver, T., & Walus, S. Lithium-sulfur battery technology readiness and applications—a review. *Energies*, (2017). 10(12), 1937.

### 5 Abbreviazioni ed acronimi

CMC = carbossi metil cellulosa

EVA = etil vinil acetato

CRILAT = metil metacrilato

KJB = Carbone Ketjen Black

SuperP = carbone Super P

DOL = diossolano

DME = di-metossi etano