



Ricerca di Sistema elettrico

## Preparazione e caratterizzazione elettrochimica di una cella bipolare litio- zolfo con capacità fino a cento mAh

Gabriele Tarquini e Pier Paolo Prosini

PREPARAZIONE E CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA DI UNA CELLA MONOPOLARE LITIO-ZOLFO CON CAPACITA' FINO A 100 mAh.

Gabriele Tarquini, Pier Paolo Prosini

Dicembre 2020

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - II 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: *LA22* - Batterie litio-zolfo 2

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.....	5
2.1 PREPARAZIONE DELLA MISCELA ZOLFO CARBONE.....	5
2.1.1 <i>Procedura utilizzata per la preparazione della miscela zolfo-carbone</i> .....	7
2.2 REALIZZAZIONE DEGLI ELETTRODI.....	8
2.2.1 <i>Procedura utilizzata per la preparazione degli elettrodi</i> .....	12
2.2.2 <i>Effetto della calandratura</i> .....	12
2.2.3 <i>Caratterizzazione elettrochimica</i> .....	13
2.3 REALIZZAZIONE DELLA POUCH CELL.....	16
2.4 DESIGN DELLA BATTERIA.....	19
2.5 TESTING DELLA BATTERIA.....	19
3 CONCLUSIONI.....	21
4 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	22

## Sommario

In questo rapporto tecnico sono state individuate tre fasi necessarie per la realizzazione di batterie litio zolfo: la preparazione della miscela zolfo-carbone, la realizzazione degli elettrodi e la fabbricazione della batteria. Il rapporto riporta:

- le indicazioni necessarie per realizzare miscele zolfo carbone utili per la realizzazione di elettrodi per batterie litio-zolfo;
- le informazioni per la realizzazione di slurry per l'ottenimento di stese elettrodiche ottimizzate per la realizzazione di elettrodi per batterie litio-zolfo;
- le istruzioni per la fabbricazione di una pouch cell litio zolfo.

Per ognuna di queste fasi sono state individuate le operazioni unitarie e le attrezzature manuali o semiautomatiche necessarie per realizzarle.

Una volta ottimizzata la preparazione della miscela zolfo carbone e la preparazione della stesa elettrodica, da questa sono state ritagliate degli elettrodi che sono stati caratterizzati da un punto di vista morfologico ed elettrochimico. La caratterizzazione morfologica è stata utilizzata per valutare il grado di vagliatura della miscela carbone zolfo e l'effetto della calandratura delle stese elettrodiche. La caratterizzazione elettrochimica ha permesso di valutare le prestazioni degli elettrodi in termini di capacità, tensione di cella, e ritenzione di capacità in funzione del numero di cicli. Utilizzando queste informazioni è stato disegnato il modulo base che costituirà la batteria. Si è optato per una cella bipolare catodo limitata formata da un anodo centrale di litio e due catodi. La batteria finale da 1.0 Wh di energia sarà realizzata utilizzando tre di questi moduli.

## 1 Introduzione

Le batterie al litio-zolfo (Li-S) rappresentano uno dei più promettenti dispositivi di accumulo di energia in quanto sono potenzialmente in grado di fornire densità di energia pari o superiori a quella delle più avanzate batterie agli ioni di litio. Grazie alla loro elevata densità di energia teorica e al rapporto costo-efficienza, le batterie Li-S hanno ricevuto grande attenzione e hanno fatto grandi progressi negli ultimi anni. Tuttavia, il divario insormontabile tra ricerca fondamentale e applicazione pratica è ancora un grosso ostacolo che ha ostacolato la commercializzazione delle batterie Li-S. Lo scopo di questa attività è stato quello di fornire informazioni dal punto di vista ingegneristico per valutare l'effettiva applicazione delle batterie Li-S. In primo luogo, è stata condotta un'analisi sistematica di vari parametri (carico di zolfo, rapporto elettrolita/zolfo (E/S), capacità di scarica, tensione di scarica, percentuale di eccesso di Li, contenuto di zolfo, ecc.) che influenzano la densità di energia gravimetrica, la densità di energia volumetrica e il costo. Quindi sono stati studiati vari carboni attivati che potrebbero aumentare le prestazioni delle batterie al litio. Infine, confrontando e analizzando le informazioni raccolte, è stata formulata una strategia volta a realizzare un dispositivo con energia nominale fino a 1.0 Wh tramite attrezzature semiautomatiche in grado di assicurare la riproducibilità del prodotto.

## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

Al fine di realizzare una cella monopolare Li/S da 1.0 Wh di energia è stato necessario standardizzare le procedure per la realizzazione di una "pouch cell". Per questo motivo sono state individuate le operazioni unitarie e le attrezzature semiautomatiche necessarie per la realizzazione della cella. Per quanto riguarda le operazioni unitarie possiamo distinguere tre fasi: la preparazione della miscela zolfo-carbone, la realizzazione degli elettrodi e la fabbricazione della batteria. Per effettuare queste tre fasi si farà ricorso ad una serie di attrezzature manuali o semiautomatiche che saranno descritte all'interno del rapporto.

### 2.1 Preparazione della miscela zolfo carbone

Il primo aspetto da prendere in considerazione è relativo alla metodologia di dispersione dello zolfo nel carbone. Come carbone è stato utilizzato il Ketjen black EC600JD (KJB, Lion Specialty Chemicals Co.), un nerofumo elettro-conduttivo le cui caratteristiche peculiari sono riportate in tabella 1.

**Tabella 1. Caratteristiche del carbon black utilizzato per la preparazione degli elettrodi.**

	<b>KETJENBLACK EC600JD</b>
Assorbimento di DBP (cm <sup>3</sup> /100g) <sup>1</sup>	495 (15g di carbone)
Area superficiale (BET) (m <sup>2</sup> /g)	1270
Volatilità (%)	0.7
pH	9.0
Contenuto in ceneri (%)	0.10
Raggio primario delle particelle (nm)	34.0

A causa della sua morfologia unica e dell'elevata area superficiale il KJB si presta molto bene ad assorbire lo zolfo, formando un sottile strato carbonioso attorno alle particelle di zolfo. Come zolfo è stato usato dello zolfo commerciale della Aldrich. Brevemente, lo zolfo ed il carbone sono miscelati nella giusta proporzione utilizzando un mortaio di agata. Quindi sono posti in un reattore metallico chiuso ermeticamente ed il

<sup>1</sup> La struttura o la morfologia dei carboni può essere determinata utilizzando come parametro il numero di assorbimento del dibutilftalato (DBP). L'assorbimento di dibutilftalato (DBP) è correlato alla struttura di un carbon black determinando la quantità di DBP che una determinata massa di carbon black può assorbire prima di raggiungere una specifica viscosità.

reattore è posto in un forno. Dopo raffreddamento la miscela zolfo carbone è trattata in mulino a sfere e setacciata. Le operazioni unitarie necessarie alla preparazione della miscela zolfo carbone sono rappresentate graficamente in figura 1.



**Figura 1. Operazioni unitarie per la realizzazione della miscela zolfo carbone.**

**Pesata.** La pesata delle polveri di carbone e zolfo è stata effettuata tramite una bilancia tecnica Gibertini ad un piatto dotata di sensibilità al centesimo di grammo.

**Miscelazione.** La miscelazione delle polveri di zolfo e carbone è stata effettuata tramite un mortaio di ceramica.

**Trattamento termico.** Il reattore utilizzato per effettuare il trattamento termico era costituito da un tubo di acciaio provvisto di una testa filettata e di una guarnizione che ne permettono la chiusura ermetica. Il trattamento termico è stato effettuato tramite un forno da laboratorio provvisto di un sistema di circolazione ad aria forzata. Il controllo della temperatura è affidato ad un microprocessore con display digitale. Il range di temperatura è regolabile tra 40 ° C a 250 ° C con una stabilità:  $\pm 0,25$  ° C misurata a 100 ° C. Il forno presenta una omogeneità:  $\pm 1,2$  ° C, a temperatura di lavoro con un errore:  $\pm 2,5\%$ , a temperatura di lavoro e risoluzione minima pari a 1 ° C.

**Macinazione.** La macinazione è stata effettuata tramite un ball milling della serie Spex 8000M (CertPrep, Inc., Metuchen, NJ, USA, figura 2). Lo Spex 8000M è un mulino a sfere ad alta energia che macina campioni di peso compreso tra 0,2 - 10 grammi. Per la macinazione è stato utilizzato un contenitore di acciaio dal volume di 60 ml nel quale sono stati inseriti circa 2 g della miscela zolfo carbone, così come ottenuta dopo il trattamento termico, e due sfere di acciaio dal diametro di 1 cm. Una volta avviato, il mulino provvede ad agitare il contenitore tramite un movimento complesso che combina oscillazioni avanti e indietro con brevi

movimenti laterali, in modo tale che ciascuna estremità del contenitore descrive una figura che ricorda il simbolo dell'infinito. Il movimento del braccio sviluppa forti forze G nel contenitore in grado di polverizzare anche i materiali più duri.



**Figura 2. Il mulino ad alta energia SPEX 8000M utilizzato per la frantumazione della miscela zolfo carbone dopo il trattamento termico.**

Vagliatura. La vagliatura è stata eseguita manualmente tramite una serie di setacci a mesh crescente fino a 230 mesh. I setacci utilizzati, costruiti in acciaio inossidabile, avevano un diametro di 200 mm.

#### **2.1.1 Procedura utilizzata per la preparazione della miscela zolfo-carbone**

Per infiltrare lo zolfo all'interno del KJB sono state valutate differenti tecniche. Tra le varie metodiche testate quella che è risultata più promettente sia per i risultati ottenuti sia per la scalabilità a livello industriale prevede un trattamento termico condotto alla temperatura di 155°C della miscela zolfo-carbone in un reattore chiuso ermeticamente. A questa temperatura lo zolfo sublima: i vapori di zolfo possono così entrare intimamente in contatto con il carbone, riuscendo ad infiltrarsi in tutti pori. Al termine del trattamento termico la polvere di zolfo-carbone risulta fortemente compattata. Risulta necessario quindi effettuare un trattamento meccanico per disgregare la miscela. A tal proposito è stato indagato l'effetto della metodica di miscelazione delle polveri prima e dopo il trattamento termico. Sono state eseguite le seguenti 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.

Dopo aver valutato le proprietà elettrochimiche dei differenti elettrodi è risultato che la migliore sequenza di miscelazione è la seguente:

- prima del trattamento termico: miscelazione delle polveri di carbone e zolfo in mortaio per ottenere una miscela omogenea evitando però di distruggere la struttura tridimensionale del KJB.
- dopo il trattamento termico: miscelazione tramite ball milling affinché sia possibile ottenere un elettrodo con una superficie compatta e con una omogenea distribuzione del materiale attivo.

Dopo aver trattato la miscela al ball milling, la polvere è passata al setaccio per eliminare le particelle di maggiori dimensioni. Infatti, è stato osservato che la finitura dell'elettrodo è funzione delle dimensioni delle particelle che si utilizzano per prepararla. La figura 3 mostra due stese ottenute con lo stesso materiale di partenza in cui 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 non solo permette di ottenere uno slurry estremamente omogeneo ma dalle immagini relative alle stese elettrodiche ottenute dopo asciugatura è possibile osservare un sostanziale miglioramento delle caratteristiche morfologiche; nel caso del P20 le particelle hanno una migliore distribuzione, gli agglomerati hanno dimensioni inferiori e l'elettrodo risulta maggiormente compatto. Per questo motivo è stato scelto di setacciare la miscela zolfo/carbone ottenuta dopo ball milling tramite setacci da 230 mesh.



**Figura 3. Immagini al microscopio elettronico a diversi ingrandimenti di due stese elettrodiche ottenute setacciando la miscela zolfo/carbone tramite maglie da 125 mesh (campione P19) e tramite maglie da 65 mesh (campione P20).**

## 2.2 Realizzazione degli elettrodi

Una volta ottenuta la miscela zolfo carbone si procede alla preparazione degli elettrodi. La sequenza di operazioni unitarie necessarie alla preparazione delle stese elettrodiche è rappresentata nella figura 4. Le operazioni unitarie comprendono la miscelazione della polvere zolfo carbone con il legante polimerico ed il solvente in modo da ottenere una sospensione liquida vischiosa (slurry) che può essere stesa sul collettore di corrente (rappresentato da un sottile foglio di alluminio tipo domopack). Questa operazione è effettuata tramite un verniciatore (coater) rappresentato da una racla a spessore variabile tramite il cui movimento la sospensione è depositata uniformemente sul collettore di corrente. Si ottiene in tal modo il rivestimento del foglio di alluminio con un sottile velo della miscela elettrodica. Si permette quindi al solvente di evaporare aumentando la temperatura ed al legante di polimerizzare unendo tra loro le particelle della miscela zolfo carbone e legandole al collettore di corrente. Una volta ottenuta la rivestitura del collettore di corrente, vengono ritagliati gli elettrodi. Si riduce lo spessore degli elettrodi tramite calandratura e al termine delle operazioni si eliminano le ultime tracce di umidità scaldando gli elettrodi in forno.





**Figura 4. Operazioni unitarie per la realizzazione delle stese elettrodiche.**

Miscelazione dei componenti. Per quanto riguarda la miscelazione dei componenti per la realizzazione dello “slurry” è stato utilizzato il THINKY ARE-250 (figura 5). 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.

Coater. 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 6) 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.



Figura 5. THINKY ARE-250

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 6. Coater MSK-AFA-III

Asciugatura. Il sistema di asciugatura è preinstallato sul coperchio superiore del “tape casting” MSK-AFA-III (vedi figura 7). La regolazione di temperatura avviene tramite un sistema digitale incorporato nel dispositivo con una precisione di +/- 1 ° C. La temperatura di riscaldamento è al massimo pari a 100 ° C.



**Figura 7. Sistema di asciugatura collegato al coater MSK-AFA-III**

Dopo aver ottenuto la stesa elettrodica vengono ricavati gli elettrodi. Questa operazione viene fatta con la fustellatrice MSK-180SC (figura 8) 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 57mm(L) x 44mm(W).



**Figura 8. Fustellatrice MSK-180SC**

Dopo aver ritagliato gli elettrodi è possibile uniformare il loro spessore tramite calandratura. Il processo di calandratura determina un aumento della densità del materiale attivo dell'elettrodo, aumentando quindi la densità volumetrica della batteria. Questo è stato ottenuto tramite una pressa cilindrica compatta che può lavorare sia a freddo che a caldo, con max. temperatura di lavoro di 100 ° C. La pressa a caldo utilizzata è stata la MSK-HRP-01 (figura 9). Questa presenta una coppia di rulli in acciaio di larghezza 100 mm con una capacità di riscaldamento di 100 ° C max.



Figura 9. MSK-HPR-01

### 2.2.1 Procedura utilizzata per la preparazione degli elettrodi

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). Sono stati presi in esame due diversi tipi di legante:

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

Sono state effettuate prove variando la percentuale relativa dei due leganti, la quantità di acqua necessaria per disperdere i leganti, il rapporto zolfo/carbone. Anche in questo caso sono state effettuate varie prove e tra queste la ricetta che ha prodotto il miglior risultato è riportata in tabella 2.

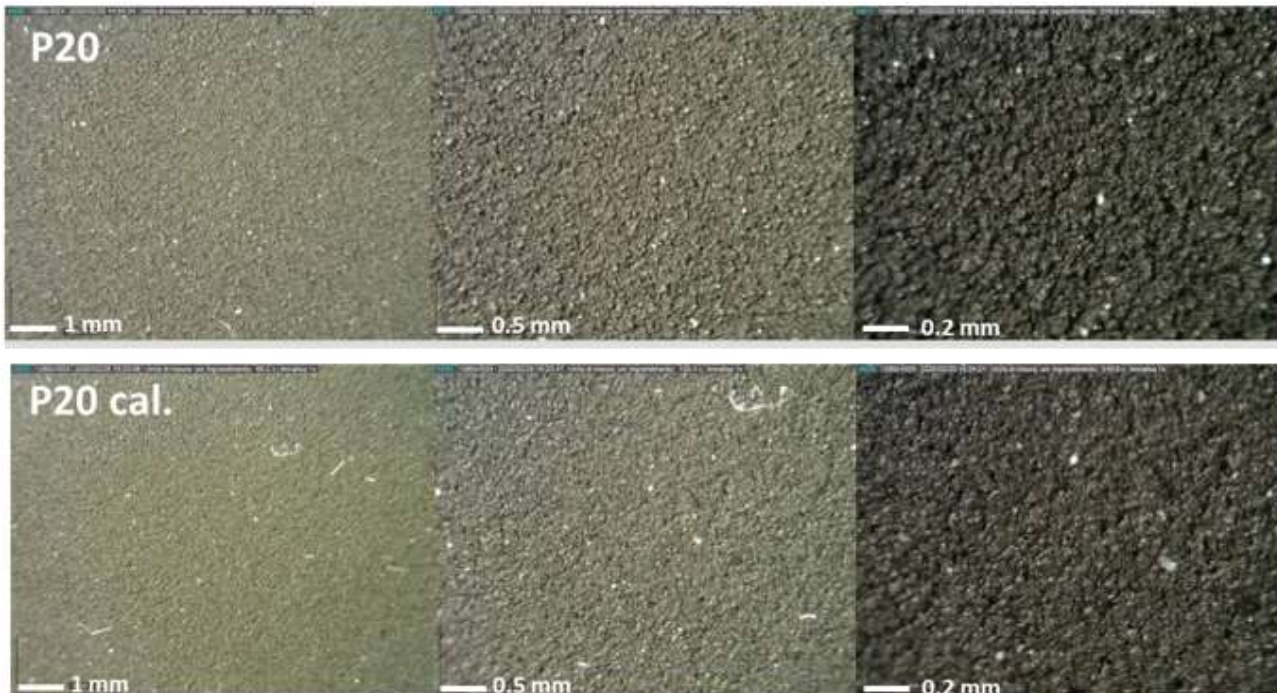
Una volta ottimizzati questi rapporti lo slurry è stato steso su un foglio di alluminio utilizzando una fessura calibrata che permette di realizzare una stesa di spessore prefissato. Dopo alcune prove si è riusciti a calibrare la fessura sui 100 micron, ottenendo dopo asciugatura stese da 50 micron di spessore.

Tabella 2. Caratteristiche della stesa elettrodica utilizzata per la realizzazione delle batterie Li-S.

Materiale attivo	Percentuale di zolfo nel materiale attivo	Legante A (EVA)	Legante B (CMC)	Acqua	Percentuale di zolfo nell'elettrodo	Carico elettrodico
S/KJB 2 g	80%	0.15g	0.05mg	3g	72.7.%	4 mg/cm <sup>2</sup>

### 2.2.2 Effetto della calandratura

Gli elettrodi sono stati testati con o senza un intervento di calandratura effettuata per ridurre lo spessore della stesa elettrodica di circa un 20% rispetto allo spessore originale.



**Figura 10. Immagini al microscopio elettronico a diversi ingrandimenti di due stese elettrodiche prima (P20) e dopo la calandratura (P20 cal.).**

Tale operazione è necessaria per uniformare lo spessore dell'elettrodo. La calandratura, riducendo lo spessore dell'elettrodo, diminuisce anche la distanza che i vari agglomerati di particelle hanno tra loro (vedi figura 10). Tutto questo comporta un miglioramento della conducibilità dell'elettrodo. Infatti, nel caso degli elettrodi calandrati 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 gli elettrodi calandrati mostrano valori maggiori rispetto ai non calandrati. Nei campioni il cui il contenuto percentuale di zolfo nell'elettrodo è molto bassa, 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.

### 2.2.3 Caratterizzazione elettrochimica

Dalla stesa P20 cal. è stato ritagliato un elettrodo circolare da 1.0 cm di diametro che è stato testato in una coin cell. Come elettrolita è stata utilizzata una soluzione 1.0 M di litio trifluorosulfonimide (LiTFSI) in miscela di diossolano (DOL) dimetossietano (DME) al 50% in volume, contenente litio nitrato in quantità 0.1 M. I profili di tensione in funzione della capacità, nonché la capacità in funzione del numero dei cicli sono riportati in figura 11. 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.

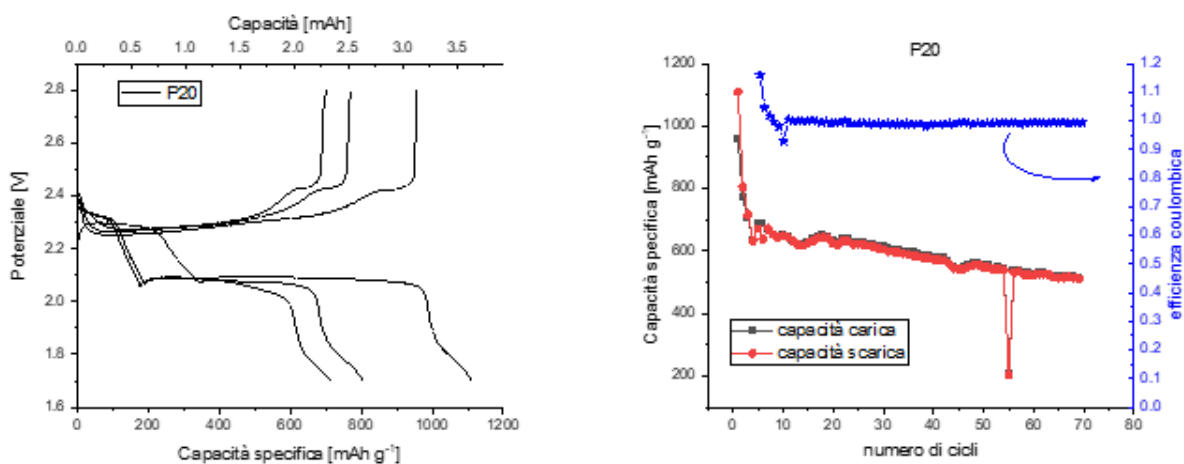


Figura 11. Profili di potenziale e capacità in funzione del numero di cicli della prova P20.

La tabella 3 riporta le caratteristiche della cella ricavate dal peso dell’elettrodo e dal test elettrochimico.

Tabella 3. Caratteristiche della cella riportata in figura 11 ricavate in base al peso dell’elettrodo.

Peso elettrodo (mg)*	Dimensione dell’elettrodo (cm <sup>2</sup> )	Quantità di S nell’elettrodo (%)	Peso di zolfo nell’elettrodo (mg)
4.30	0.78	72.7	3.12

\* Senza collettore di corrente

	Capacità al Primo ciclo	Capacità al secondo ciclo	Capacità al settantesimo ciclo
Capacità (mAh)	3.60	2.50	1.56
Capacità specifica (mAh/g)	1150	800	500
Densità di capacità (mAh/cm <sup>2</sup> )	4.6	3.2	2.0
Utilizzazione (%)	68.6	47.7	29.8

Consideriamo una batteria realizzata con la stesa denominata P20 Cal. Le dimensioni del singolo elettrodo sono di 5.7 cmx 4.4 cm, pari a 25.08 cm<sup>2</sup>. Cerchiamo innanzitutto di dimensionare la batteria in modo tale che presenti una energia di 1.0 Wh al secondo ciclo. Considerando una tensione di cella media 2.05 V. Per realizzare questa batteria occorre una capacità totale (C<sub>tot</sub>) pari a:

$$C_{tot} = \text{Energia}/\text{Tensione media di cella} = 1.0 \text{ Wh}/2.05 \text{ V} = 0.48 \text{ Ah} = 480 \text{ mAh}$$

La capacità di un singolo foglio elettrodico è pari alla densità di capacità esibita al 2° ciclo moltiplicata per la dimensione finali dell’elettrodo:

$$C_{\text{sing,el}} = \text{Densità di capacità} * \text{Dimensioni elettrodo} = 3.2 \text{ mAh/cm}^2 * 25.08 \text{ cm}^2 = 80 \text{ mAh}$$

Il numero di fogli elettrodici (N°) necessari per ottenere la densità di energia desiderata è pari al rapporto tra la capacità totale della batteria e la capacità del singolo foglio elettrodico.

$$N^\circ = \text{Capacità totale} / \text{Capacità singolo foglio} = 480/80 = 6$$

In prima approssimazione la superficie totale degli elettrodi sarà 150 cm<sup>2</sup>, così come la superficie dell'alluminio e quella del Celgard. Considerando una configurazione bipolare con il litio al centro la superficie del litio sarà pari alla metà degli altri componenti e circa 75 cm<sup>2</sup>.

Se trascuriamo per il momento il peso dei reofori e dell'involucro esterno della batteria e utilizziamo una quantità di litio quadrupla rispetto a quella teorica (cella catodo limitata), la densità energetica (CSG) può essere espressa con la seguente equazione:

$$\text{CSG} = \text{Capacità batteria} / \text{Peso (Catodo + Elettrolita + Litio + Alluminio + Celgard)}$$

Considerando che la densità superficiale dell'alluminio è pari a 3.2 g/cm<sup>2</sup> e quella del Celgard è di 2.3 g/cm<sup>2</sup> ed indicando con (E/S) il rapporto in peso tra elettrolita e zolfo avremo:

$$\begin{aligned} \text{Capacità batteria (calcolata al 2° ciclo)} &= 0.48 \text{ (Ah)} \\ \text{Peso Catodo} &= 0.0043 \text{ (g)} / 0.78 \text{ (cm}^2\text{)} * 150 \text{ (cm}^2\text{)} = 0.83 \text{ (g)} \\ \text{Peso zolfo (S)} &= 0.83 \text{ (g)} * 0.727 \text{ (\%)} = 0.60 \text{ (g)} \\ \text{Peso Elettrolita} &= S(E/S) \text{ (g)} = 0.60 * (E/S) \text{ (g)} \\ \text{Peso Litio} &= \text{Capacità batteria} / \text{CS(Litio)} * 4 = 0.48 \text{ (Ah)} / 3.86 \text{ (Ah/g)} * 4 = 0.50 \text{ (g)} \\ \text{Peso Alluminio} &= 150 \text{ cm}^2 * 3.2 \text{ (mg/cm}^2\text{)} = 0.48 \text{ (g)} \\ \text{Peso Celgard} &= 150 \text{ cm}^2 * 2.3 \text{ (mg/cm}^2\text{)} = 0.34 \text{ (g)} \end{aligned}$$

Da cui si ottiene:

$$\text{CSG} = 0.48(\text{Ah}) / [0.83 + 0.6 * (E/S) + 0.50 + 0.48 + 0.34] = 0.48(\text{Ah}) / [2.15 + 0.6 * (E/S)]$$

Mentre la massima Energia Specifica Gravimetrica (ESG) che la batteria potrà erogare è pari a:

$$\text{ESG} = \text{CSG} * V = 0.48(\text{Ah}) / [2.74 + 0.6 * (E/S)] * 2.05$$

La tabella 4 riporta i valori di CSG e ESG a differenti valori del rapporto (E/S).

**Tabella 4. Valori di capacità (CSG) ed energia (ESG) specifica in funzione della quantità di elettrolita calcolati per la batteria da 1.0 Wh utilizzando i dati della cella riportata in figura 11.**

Rapporto (E/S)	CSG (Ah/kg)	ESG (Wh/kg) al secondo ciclo	ESG (Wh/kg) al settantesimo ciclo
1	175	358	224
2	143	294	184
3	122	249	156
4	105	216	135
5	93	191	119

Le prestazioni ottenute con questa tipologia di stesa riescono ad ottenere un dispositivo con densità di energia al 2° ciclo superiori ai 200 Wh/kg con un rapporto E/S pari a 4.

Dimensionamento dell'anodo di litio. Il litio necessario per la realizzazione della batteria pesa 0.50 g. Considerando la sua superficie (75 cm<sup>2</sup>) e la densità del litio (0.535 g/cm<sup>3</sup>) avremo che lo spessore del litio deve essere:

$$\text{Spessore litio (micron)} = \text{Peso} / \text{Densità} / \text{Superficie} * 10000 = 0.5 / 0.535 / 75 * 10000 = 124 \text{ micron}$$

### 2.3 Realizzazione della pouch cell

Nel proseguo si descrive la realizzazione di una batteria in cui gli elettrodi sono stati realizzati con le stesse caratteristiche della stesa P20 Cal. La figura 12 riporta le operazioni unitarie per la realizzazione della pouch cell.

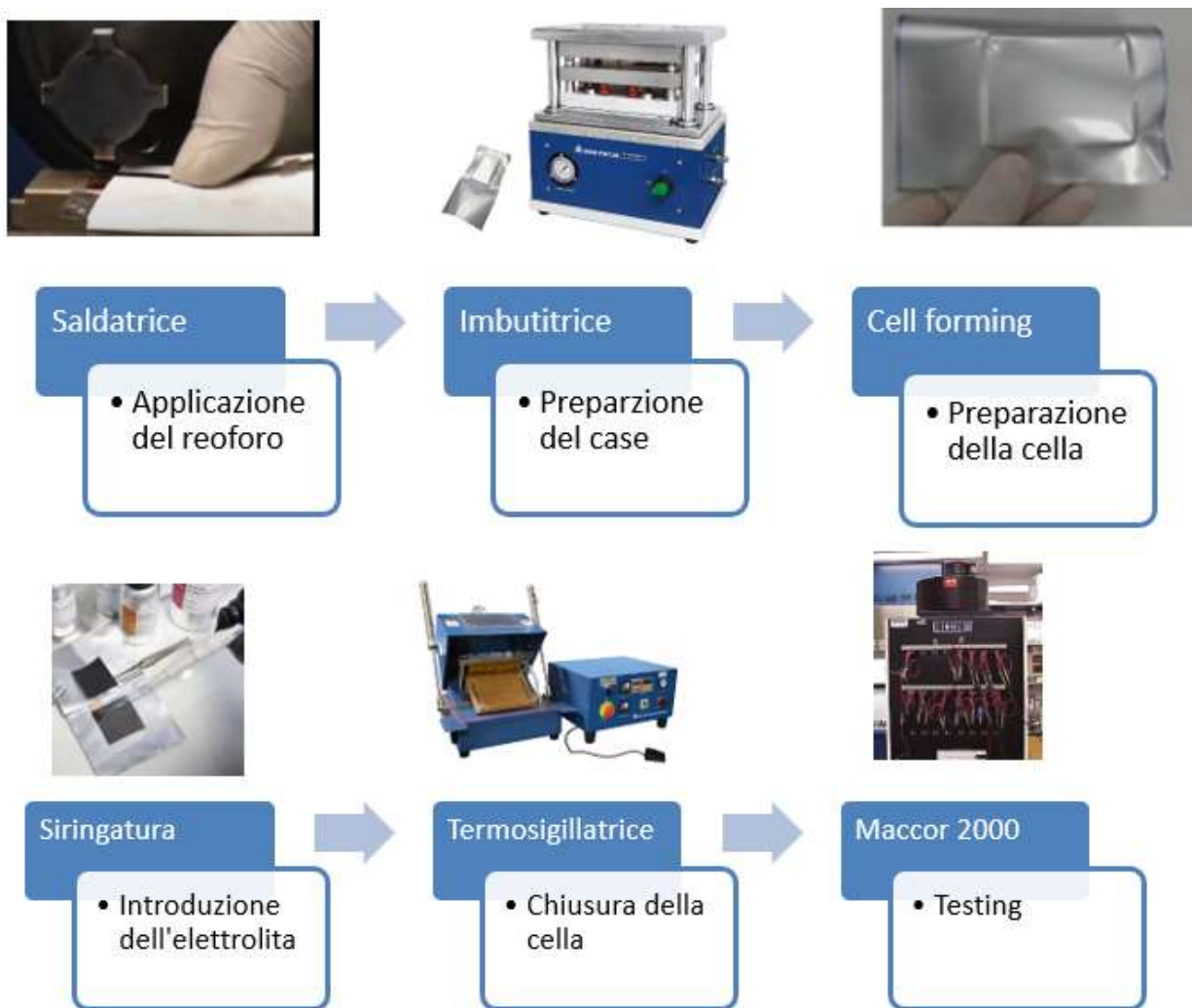


Figura 12. Operazioni unitarie per la realizzazione e del testing delle batterie litio zolfo.

Applicazione del reoforo. 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 MSK-800W. Questo strumento è un saldatore a 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 13 si riporta l'immagine dello strumento ed il particolare della saldatura dell'elettrodo.





**Figura 13. La saldatrice ad ultrasuoni MSK-800W.**

Preparazione del case. Dopo aver tagliato gli elettrodi ed averli dotati di portacorrente si procede alla preparazione del loro alloggiamento nel poli-accoppiato. Questa operazione viene svolta con uno strumento che si chiama imbutitrice. Nello specifico è stata utilizzata la MSK-PN120 (figura 14), una macchina compatta a gas che permette la realizzazione di sacchetti laminati in poli-accoppiato plastica/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 14. Imbutitrice MSK-Pn-120.**

Preparazione della cella. La cella è preparata ritagliando un foglio di litio con una dimensione pari a quella dell'elettrodo positivo. Il separatore è invece tagliato con una dimensione leggermente superiore rispetto agli altri due elettrodi 59mm(L) x 46mm(W). Sul litio si inserisce una striscia di rete di rame che funge da reoforo portacorrente. Si assembla la cella all'interno del case disponendo il foglio di litio, il separatore e l'elettrodo positivo.

Introduzione dell'elettrolita. Utilizzando una pipetta graduata si introduce una quantità nota di elettrolita. Dalle prove effettuate occorre utilizzare un rapporto elettrolita/zolfo almeno pari a 4. L'elettrolita è uniformemente distribuito sul separatore prima di aggiungere l'elettrodo positivo.

Chiusura della cella. Infine, le celle vengono termo-sigillate con l'utilizzo di MSK-115-III (figura 15). Con questo strumento è possibile la sigillatura preliminare superiore e laterale ed infine la sigillatura sottovuoto finale.



**Figura 15. Termosigillatrice 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. La figura 16 mostra le batterie ottenute dopo la sigillatura.



**Figura 16. Immagine delle celle "pouch" realizzate.**

Testing. I test elettrochimici sono stati condotti utilizzando un ciclatore automatico Maccor 8000. Sulle celle sono stati eseguiti test galvanostatici a correnti di scarica lente (rate = C/100) in modo da avere la massima utilizzazione del materiale attivo.

## 2.4 Design della batteria

la batteria bipolare è formato da due catodi, due separatori ed un anodo di litio metallico, così come è rappresentata in figura 17.

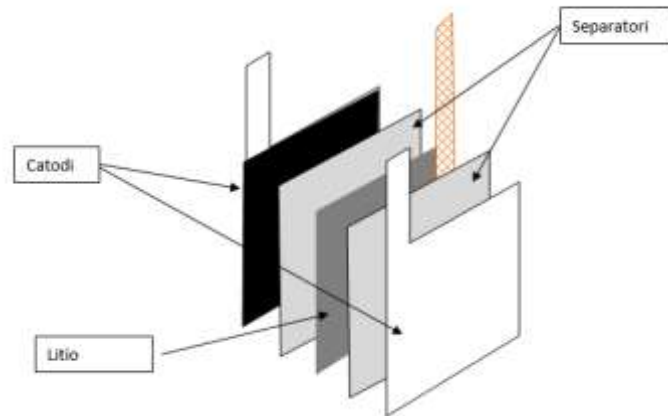


Figura 17. Schema del modulo unitario della batteria.

Per la realizzazione della batteria (escluso i reofori e l'involucro esterno della batteria) occorreranno i materiali elencati in tabella 5:

Tabella 5. Quantità dei materiali necessari per la realizzazione del catodo della batteria litio-zolfo da 1.0 Wh.

<b>Miscela elettrodica</b>	<b>0,825 g</b>
<b>Carbone KJB</b>	0,150 g
<b>Zolfo</b>	0,600 g
<b>EVA</b>	0,056 g
<b>CMC</b>	0,019 g
<b>Foglio di alluminio dieci micron</b>	150 cm <sup>2</sup>
<b>Miscela elettrodica</b>	0,825 g
<b>Carbone KJB</b>	0,150 g
<b>Zolfo</b>	0,600 g
<b>EVA</b>	0,056 g
<b>CMC</b>	0,019 g
<b>Foglio di alluminio dieci micron</b>	150 cm <sup>2</sup>

## 2.5 Testing della batteria

La figura 18 mostra i profili di tensione di una batteria pouch costruita utilizzando due elettrodi da 25 cm<sup>2</sup> interposti tra un foglio di litio che funge da anodo per entrambi gli elettrodi. Il rapporto elettrolita/zolfo è stato pari a 4.

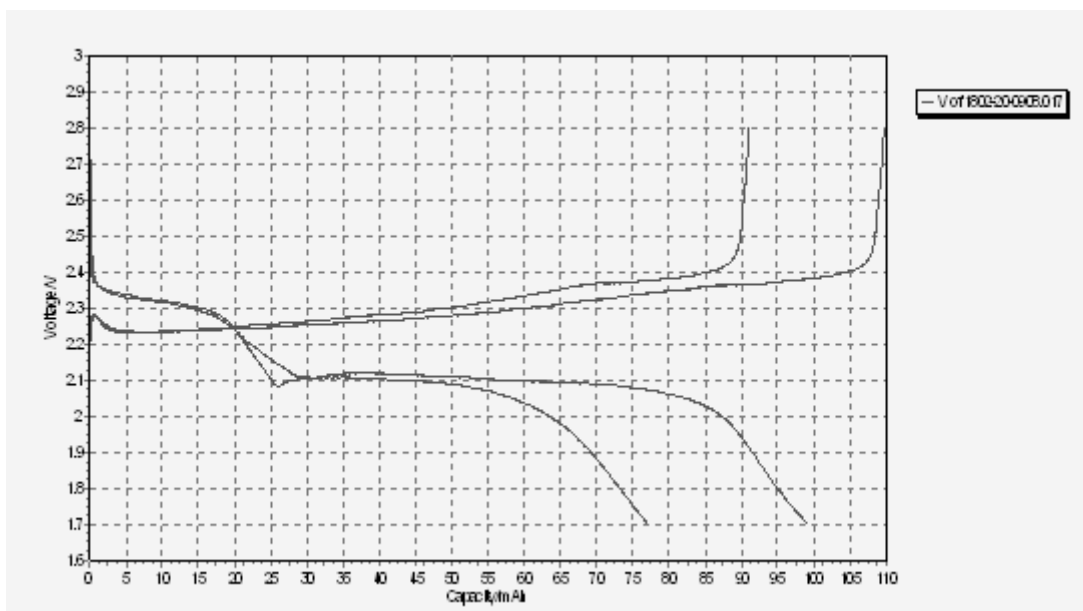


Figura 18. Profili di potenziale dei primi due cicli della batteria da 50 cm<sup>2</sup>.

Se continuiamo a trascurare per il peso dei reofori e dell'involucro esterno della batteria, la densità energetica (CSG) al secondo ciclo può essere calcolata con la seguente equazione:

$$CSG = \text{Capacità batteria} / \text{Peso (Catodo + Elettrolita + Litio + Alluminio + Celgard)}$$

Considerando che la densità del litio è pari a 0.535 g/cm<sup>3</sup> ed il suo spessore 120 micron e la densità superficiale dell'Alluminio e del Celgard sono rispettivamente 3.2 e 2.3 g/cm<sup>2</sup>, che la quantità di litio è tale che la sua capacità è 4 volte quella del catodo (cella catodo limitata) ed essendo il peso dell'elettrolita quattro volte quello dello zolfo avremo:

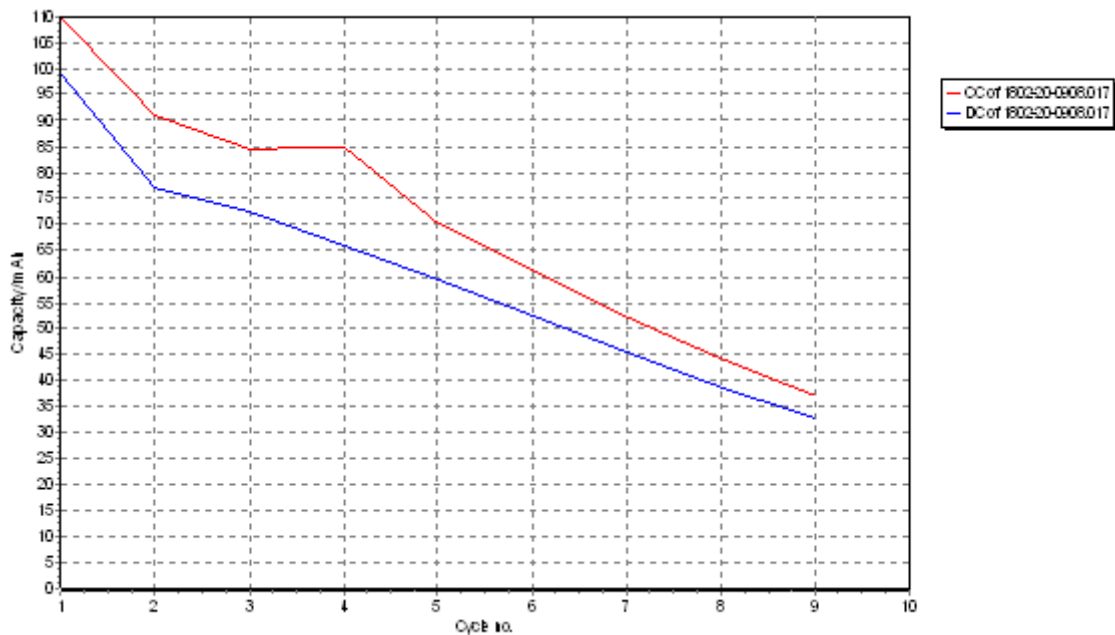
- Capacità batteria (calcolata al 2° ciclo) = 0.077 (Ah)
- Peso Catodo = 0.28 (g)
- Peso zolfo (S) = 0.28 (g) \* 0.727 (%) = 0.20 (g)
- Peso Elettrolita = S(E/S) (g) = 0.20\*4 = 0.80 (g)
- Peso Litio = 25 (cm<sup>2</sup>) \* 0.012 (cm) \* 0.535 (g/ cm<sup>3</sup>) = 0.16 (g)
- Peso Alluminio = 50 cm<sup>2</sup> \* 3.2 (mg/cm<sup>2</sup>) = 0.16 (g)
- Peso Celgard = 50 cm<sup>2</sup> \* 2.3 (mg/cm<sup>2</sup>) = 0.12 (g)

Da cui si ottiene:

$$CSG = 0.077(\text{Ah}) / [0.2 + 0.8 + 0.16 + 0.12] (\text{g}) * 1000 = 0.077(\text{Ah}) / 1.28 (\text{g}) * 1000 = 60 \text{ Ah/kg}$$

Mentre la massima Energia Specifica Gravimetrica (ESG) che la batteria potrà erogare è pari a:

$$ESG = CSG * V = 60 \text{ Ah/kg} * 2.05 \text{ V} = 123 \text{ Wh/kg}$$



**Figura 19. Variazione della capacità in funzione del numero dei cicli per la batteria da 50cm<sup>2</sup>.**

Come è possibile osservare, le prestazioni esibite da questo modulo sono inferiori a quelle attese. Questo risultato è da imputare al basso valore della capacità che risulta inferiore a quella attesa. Questa variazione è dovuta al fatto che la batteria avrebbe dovuto erogare 100 mAh al secondo ciclo invece che al primo. Inoltre, se osserviamo la variazione di capacità in funzione del numero dei cicli (figura 19) osserviamo che la perdita di capacità è molto pronunciata nella batteria e dopo nove cicli la capacità si è drasticamente ridotta a meno della metà di quella esibita al secondo ciclo. Con buona probabilità questo comportamento è dovuto al fatto che la batteria non è stata completamente bagnata dall'elettrolita.

### 3 Conclusioni

In linea con quanto previsto, in questo rapporto tecnico sono riportate le operazioni unitarie per la realizzazione di pouch cell litio-zolfo per valutarne le prestazioni in termini di capacità, energia e vita ciclica. Per la realizzazione delle batterie sono stati individuati tre passi successivi:

- preparazione della miscela zolfo-carbone;
- realizzazione degli elettrodi
- realizzazione delle pouch cell.

Il processo di preparazione della miscela litio zolfo, così come quello della realizzazione delle stese elettrodiche e preparazione degli elettrodi è stato investigato estensivamente. Si è arrivati pertanto alla definizione del metodo ottimale di preparazione della miscela zolfo carbone individuando il giusto rapporto tra i vari componenti della miscela ed il metodo di preparazione. In particolare, per preparare la miscela zolfo-carbone, lo zolfo è stato infiltrato all'interno del carbone tramite un trattamento termico condotto alla temperatura di 155°C in un reattore chiuso ermeticamente. Al termine del trattamento termico la polvere di zolfo-carbone è stata macinata tramite ball milling. Dopo aver trattato la miscela al ball milling, la polvere è passata al setaccio per eliminare le particelle di maggiori dimensioni tramite setacci da 230 mesh. La stesa elettrodica è stata realizzata aggiungendo alla polvere zolfo carbone il legante polimerico e l'acqua. Come legante è stata utilizzata una miscela di due polimeri: la carbossi metil cellulosa e l'etil vinil acetato. La migliore composizione valutata è riportata nella tabella seguente:

**Tabella 6. Percentuale ottimizzate dei componenti dello slurry necessario per la realizzazione delle stese elettrodiche.**

<b>Componente</b>	<b>Percentuale</b>
miscela carbone zolfo	38.4
carbossi metil cellulosa	2.9
etil vinil acetato	1.0
acqua	57.7

La percentuale ottimale di zolfo nella miscela zolfo carbone è dell'80%. Utilizzando questa formulazione e questa percentuale di zolfo nella miscela zolfo carbone, la percentuale di zolfo nell'elettrodo dopo asciugatura risulta del 72.7%. L'uso di questa formulazione permette di ottenere stese elettrodiche con spessori di 50 micron in cui il carico elettrodico è di circa 5.5 mg/cm<sup>2</sup>, in cui il carico di zolfo risulta pari a 4.0 mg/cm<sup>2</sup>. Gli elettrodi sono stati calandrati per ridurre lo spessore della stesa elettrodica di circa un 20% rispetto allo spessore originale. Le prestazioni ottenute con questa tipologia di stesa promettono di ottenere un dispositivo con densità di energia al 2° ciclo superiori ai 200 Wh/kg con un rapporto elettrolita /zolfo pari a 4. Con tale formulazione è stata realizzato un modulo batteria da 0.33 Wh.

## 4 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