



Ricerca di Sistema elettrico

Preparazione e caratterizzazione elettrochimica di stack di celle bipolari litio-zolfo con capacità fino a 500 mAh

Pier Paolo Prosinì

Report RdS/PTR2021/244

PREPARAZIONE E CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA DI STACK DI CELLE BIPOLARI LITIO-ZOLFO CON CAPACITÀ FINO A 500 mAh

Pier Paolo Prosinì

Dicembre 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - III 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: *LA35 - Batterie litio-zolfo 3*

Responsabile del Progetto: Ing. Giulia Monteleone

Responsabile del Work Package: Dott. Pier Paolo Prosinì

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	5
2.1 PREPARAZIONE DELLA MISCELA ZOLFO CARBONE.....	6
2.1.1 <i>Procedura utilizzata per la preparazione della miscela zolfo-carbone ..</i>	Errore. Il segnalibro non è definito.
2.2 REALIZZAZIONE DEGLI ELETTRODI	6
2.2.1 <i>Procedura utilizzata per la preparazione degli elettrodi</i>	Errore. Il segnalibro non è definito.
2.2.2 <i>Effetto della calandratura.....</i>	Errore. Il segnalibro non è definito.
2.2.3 <i>Caratterizzazione elettrochimica.....</i>	7
2.3 REALIZZAZIONE DELLA POUCH CELL.....	ERRORE. IL SEGNALIBRO NON È DEFINITO.
2.4 DESIGN DELLA BATTERIA.....	11
2.5 TESTING DELLA BATTERIA.....	13
3 CONCLUSIONI	14
4 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI	14

Sommario

Nel precedente rapporto tecnico erano state individuate le fasi necessarie per la realizzazione di batterie litio zolfo ed in particolare la preparazione della miscela zolfo-carbone, la realizzazione degli elettrodi e la fabbricazione della batteria. Basandosi su quanto appreso in precedenza, in questo rapporto tecnico verrà affrontata la realizzazione di una batteria bipolare da 200 mAh e di una da 500 mAh. Innanzitutto, è stata preparata la miscela zolfo carbone necessaria per la realizzazione di elettrodi per batterie litio-zolfo. La miscela è stata quindi utilizzata per la realizzazione delle stese elettrodiche. Da una delle stese è stato ritagliato un elettrodo circolare da 1.0 cm di diametro che è stato testato in una coin cell per valutare le proprietà elettrochimiche della stesa. È stato quindi dimensionato il modulo di cella bipolare che costituisce l'unità base delle due batterie. La cella bipolare è formata da due catodi, due separatori ed un anodo di litio metallico. Per la realizzazione della due batteria da 200 e 500 mAh occorreranno rispettivamente 2 e 4 di questi moduli. Utilizzando l'attrezzatura descritta nel precedente rapporto tecnico, sono state realizzate le due batterie litio zolfo. Le celle sono state sottoposte a caratterizzazione elettrochimica al fine di valutare le prestazioni delle batterie in termini di capacità, tensione di cella, e ritenzione di capacità in funzione del numero di cicli.

1 Introduzione

Le batterie Li-S sono promettenti per l'elevata densità di energia, il basso costo e l'abbondanza naturale dello zolfo. Negli ultimi anni sono stati apportati numerosi miglioramenti nelle prestazioni cicliche delle batterie Li-S; tuttavia, tutti questi risultati sono stati in genere ottenuti a scapito della densità energetica e, soprattutto, della potenza erogata. Nel precedente rapporto si era riusciti a realizzare una batteria litio zolfo bipolare da cento mAh, la cui capacità scendeva però rapidamente in funzione del numero di cicli. Questo risultato era stato raggiunto infiltrando lo zolfo all'interno di un carbone nanostrutturato. I catodi che erano stati realizzati avevano un contenuto di zolfo dell'80% e un carico di zolfo di 4 mg/cm^2 . Con tali catodi si era riusciti a realizzare una batteria che al primo ciclo mostrava una densità energetica di circa 120 Wh/kg (trascurando dal calcolo il peso dei reofori e dell'involucro esterno della batteria). D'altra parte, le batterie Li-S sono fondamentalmente un sistema elettrochimico liquido, in cui lo zolfo elementare deve dissolversi nell'elettrolita liquido sotto forma di polisolfuri (PS) a catena lunga e fungere da catolita liquido. Questo fa sì che la quantità di elettrolita debba essere sufficientemente alta per permettere il buon funzionamento della batteria. Nel nostro caso la quantità di elettrolita incideva per oltre il 60%. La dissoluzione del PS nell'elettrolita liquido da un lato facilita le reazioni elettrochimiche delle specie isolanti dello zolfo e dall'altro provoca una diminuzione della capacità in funzione del numero dei cicli in quanto il suo allontanamento dall'elettrodo lo rende elettrochimicamente inattivo. Da quanto è emerso nelle due precedenti annualità possiamo trarre alcune importanti conclusioni:

1. Catodo di zolfo: per soddisfare i requisiti di basso costo e alta densità di energia, lo zolfo elementare dovrebbe essere considerato preferenzialmente come materiale catodico attivo e il catodo dovrebbe contenere almeno l'80% di zolfo e avere un carico di zolfo non inferiore a 4 mg/cm^2 . Inoltre, la struttura del catodo dovrebbe essere sufficientemente porosa ed in grado di tollerare l'espansione e la contrazione di volume che avvengono durante il processo di scarica e di carica, rispettivamente.
2. Materiale anodico: essendo il litio metallico utilizzato come materiale anodico, è essenziale che la sua capacità sia superiore di almeno quattro volte rispetto a quella dell'elettrodo di zolfo. Questo per evitare che l'anodo limiti la capacità della batteria.
3. Elettrolita: l'elettrolita è la chiave che determina la dissoluzione e la stabilità chimica del PS. Il PS nell'elettrolita sarà spontaneamente sproporzionato in PS a catena corta poco solubile o insolubile e zolfo elementare, che potrebbe precipitare dall'elettrolita liquido distaccandosi dal collettore di corrente. Pertanto, in considerazione dell'utilizzo dello zolfo e della cinetica di reazione, è molto richiesto un elettrolita liquido che possa ben dissolvere e stabilizzare il PS. L'elettrolita influenza anche l'efficienza coulombica dell'anodo di litio e la formazione di uno strato di passivazione sulla sua superficie.
4. Design della batteria: il processo elettrochimico nelle batterie Li-S è molto più complicato di tutte le altre batterie ricaricabili. Il design della batteria svolge un ruolo cruciale nell'influenzare le prestazioni cicliche delle batterie Li-S. Come suggerito dalla chimica fondamentale della batteria Li-S, la dissoluzione del PS nell'elettrolita liquido è essenziale per consentire le reazioni elettrochimiche; tuttavia, nel frattempo provoca altri problemi sulla ritenzione di capacità in funzione dei cicli. L'infiltrazione dello zolfo all'interno del carbone ha lo scopo di confinare il PS disciolto all'interno del composito zolfo-carbone. In questo caso, l'elettrolita è assorbito anche nei pori delle particelle di carbone e questo determina un aumento della quantità di elettrolita necessario per il funzionamento della batteria ed una diminuzione della densità energetica totale della batteria.

Sebbene lo stato attuale delle batterie Li-S sia ancora lontano dai requisiti per le applicazioni pratiche, è possibile che nel prossimo futuro importanti progressi nei materiali e nella progettazione delle batterie spingano le batterie Li-S verso applicazioni pratiche.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

Al fine di realizzare una cella bipolare Li/S da 200 mAh ed una monopolare da 500 mAh di capacità sono state utilizzate le procedure standardizzate sviluppate in precedenza utilizzando le operazioni unitarie e le attrezzature semiautomatiche descritte nel precedente rapporto tecnico¹. Per quanto riguarda le operazioni unitarie erano state distinte tre fasi: la preparazione della miscela zolfo-carbone, la realizzazione degli elettrodi e la fabbricazione della batteria. Per effettuare queste tre fasi sono state utilizzate una serie di attrezzature manuali o semiautomatiche che sono state descritte all'interno del rapporto appena citato.

2.1 Preparazione della miscela zolfo carbone

Lo zolfo è stato dispersione dello zolfo nel carbone del tipo Ketjen black EC600JD (KJB, Lion Specialty Chemicals Co.). 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. Il carbone e lo zolfo sono stati pesati con una percentuale di carbone del 20%. I due componenti sono stati miscelati in mortaio di agata al fine di ottenere una miscela omogenea evitando però di distruggere la struttura tridimensionale del KJB. Per infiltrare lo zolfo all'interno del KJB è stato effettuato 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 i pori. Al termine del trattamento termico la polvere di zolfo-carbone è stata sottoposta ad un trattamento meccanico per disgregare la miscela effettuato tramite ball milling. Dopo aver trattato la miscela al ball milling, la polvere è passata al setaccio per eliminare le particelle di maggiori dimensioni. La polvere è stata con un setaccio con maglie di dimensioni di 63 µm (230 mesh). Questo trattamento non solo permette di ottenere uno slurry estremamente omogeneo ma anche un sostanziale miglioramento delle caratteristiche morfologiche dell'elettrodo che risulta maggiormente compatto. Le caratteristiche dello slurry sono riportate in tabella 1.

Tabella 1. Caratteristiche dello slurry utilizzato per la realizzazione degli elettrodi.

	Zolfo	Carbone	EVA	CMC	Acqua	Totale
Peso / g	8,00	2,00	0,75	0,25	15,00	26,00
% peso	30,77	7,69	2,88	0,96	57,69	100,00

2.2 Realizzazione degli elettrodi

Una volta ottenuta la miscela zolfo carbone sono stati realizzati gli elettrodi. La polvere zolfo carbone è mescolata con il legante polimerico ed il solvente in modo da ottenere una sospensione liquida vischiosa (slurry) che è 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. La miscelazione dei componenti per la realizzazione dello slurry è stata effettuata utilizzando un miscelatore THINKY ARE-250, un mixer di tipo planetario in grado di miscelare o disperdere polveri in fluidi anche 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. Lo slurry così ottenuto è stato depositato sul collettore di corrente costituito da un foglio di alluminio di 10 µm di

¹ Gabriele Tarquini e Pier Paolo Proisini, Preparazione e caratterizzazione elettrochimica di una cella bipolare litio-zolfo con capacità fino a cento mAh. Ricerca di Sistema Elettrico, Report RdS_PTR2020_159.

spessore tramite la tecnica del “tape casting” ed utilizzando il tape casting coater MSK-AFA-III. La fessura è stata calibrata sui 100 micron, ottenendo dopo asciugatura stese da 50 micron di spessore. Sono state ottenute 5 stese con una superficie ognuna di 150x250 mm. Dopo aver effettuato il tape casting le stese sono state asciugate. Il sistema di asciugatura è preinstallato sul coperchio superiore del tape casting MSK-AFA-III. Gli elettrodi sono stati ritagliati utilizzando la fustellatrice MSK-180SC. Lo strumento consente di produrre elettrodi della dimensione di 57x44mm. Da ogni stesa elettrodica sono stati ritagliati 12 elettrodi. La figura 1 mostra come sono stati ritagliati gli elettrodi dalla stesa elettrodica. In tutto sono stati ottenuti 60 elettrodi.

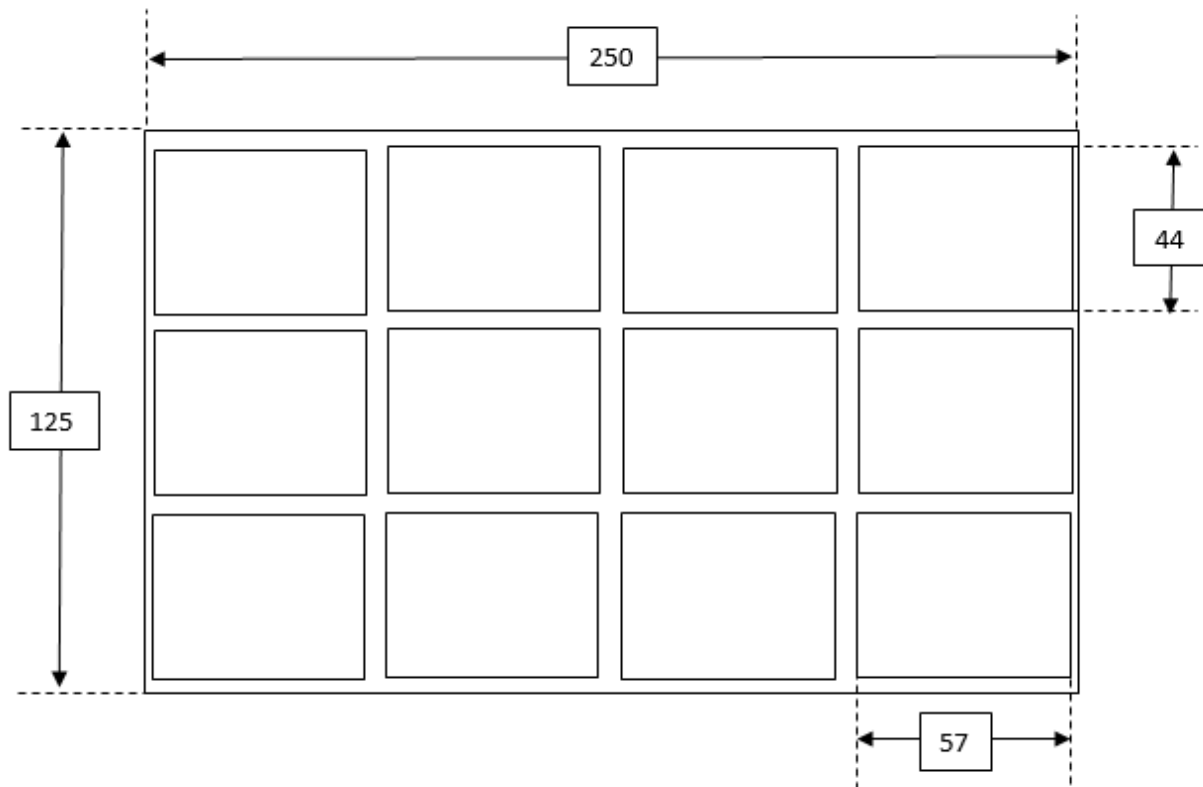


Figura 1. Schema di come sono stati ritagliati gli elettrodi dalla stesa elettrodica.

Gli elettrodi sono stati calandrati tramite una pressa a caldo del tipo MSK-HRP-01 per ridurre il loro spessore da 50 a circa 40 micron. La densità di zolfo nell’elettrodo finale era di circa 4 mg/cm². Le caratteristiche degli elettrodi dopo calandratura sono riportate in tabella 2.

Tabella 2. Caratteristiche degli elettrodi 57x44 mm dopo calandratura.

	Zolfo	Carbone	EVA	CMC	Totale
Peso / g	100,32	25,08	9,41	3,14	137,94
% peso	72,73	18,18	6,82	2,27	100,00

2.2.1 Caratterizzazione elettrochimica

Da uno degli elettrodi 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, contenete 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 2. 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.

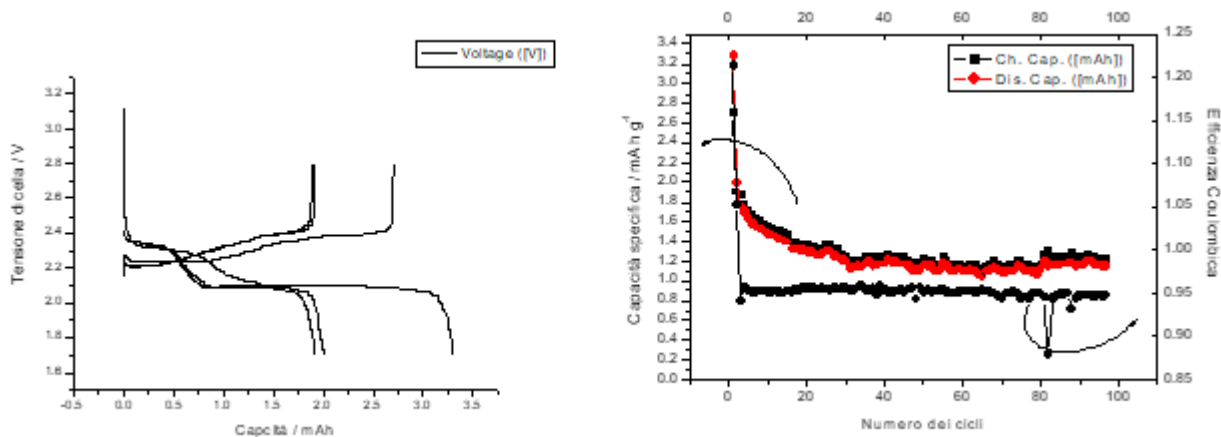


Figura 2. Profili di potenziale durante il secondo ciclo di carica e scarica in funzione della capacità specifica e capacità specifica in funzione del numero di cicli di un elettrodo circolare da 1.0 cm di diametro.

Le tabelle 3 e 4 riportano le caratteristiche fisiche ed elettrochimiche della cella ricavate dal peso dell'elettrodo e dal test elettrochimico.

Tabella 3. Caratteristiche fisiche della cella riportata in figura 2 ricavate in base al peso dell'elettrodo.

Peso elettrodo (mg)*	Dimensione dell'elettrodo (cm²)	Quantità di S nell'elettrodo (%)	Peso di zolfo nell'elettrodo (mg)
4.04	0.78	72.73	2.94

* Senza collettore di corrente

Tabella 4. Caratteristiche elettrochimiche della cella riportata in figura 2 ricavate in base al peso dell'elettrodo.

	Capacità al Primo ciclo	Capacità al secondo ciclo	Capacità al centesimo ciclo
Capacità (mAh)	3.27	2.00	1.29
Capacità specifica (mAh/g)	1112.2	680.3	438.7
Densità di capacità (mAh/cm²)	4.19	2.56	1.65
Utilizzazione (%)	66.3	40.6	26.2

2.2.2 Dimensionamento della cella da 200 mAh

Le dimensioni del singolo elettrodo sono di 5.7 cmx 4.4 cm, pari a 25.08 cm². La capacità di un singolo foglio elettrodo è pari alla densità di capacità esibita al 2° ciclo moltiplicata per la dimensione finali dell'elettrodo:

$$C_{\text{sing,el}} = \text{Densità di capacità} * \text{Dimensioni elettrodo} = 2.56 \text{ mAh/cm}^2 * 25.08 \text{ cm}^2 = 64.30 \text{ mAh}$$

Il numero di fogli elettrodo (N°) necessari per ottenere la capacità di 200 mAh è pari al rapporto tra la capacità totale della batteria e la capacità del singolo foglio elettrodo.

$$N^\circ = \text{Capacità totale} / \text{Capacità singolo foglio} = 200 / 64.30 = 3.1$$

Dato che la cella è bipolare è opportuno utilizzare quattro fogli elettrodi per cui la capacità della batteria al secondo ciclo sarà:

$$\text{Capacità totale} = \text{Capacità singolo foglio} * \text{N}^\circ = 64.30 * 4 = 257 \text{ mAh}$$

In prima approssimazione la superficie totale degli elettrodi sarà $4 * 25 = 100 \text{ cm}^2$, 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 50 cm^2 .

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^2 e quella del Celgard è di 2.3 g/cm^2 ed indicando con (E/S) il rapporto in peso tra elettrolita e zolfo avremo:

$$\text{Capacità batteria (calcolata al 2}^\circ \text{ ciclo)} = 0.257 \text{ (Ah)}$$

$$\text{Peso Catodo} = 0.00404 \text{ (g)} / 0.78 \text{ (cm}^2) * 100 \text{ (cm}^2) = 0.518 \text{ (g)}$$

$$\text{Peso zolfo (S)} = 0.518 \text{ (g)} * 0.727 \text{ (\%)} = 0.38 \text{ (g)}$$

$$\text{Peso Elettrolita} = \text{S(E/S)} \text{ (g)} = 0.38 * (\text{E/S}) \text{ (g)}$$

$$\text{Peso Litio} = \text{Capacità batteria} / \text{CS(Litio)} * 4 = 0.257 \text{ (Ah)} / 3.86 \text{ (Ah/g)} * 4 = 0.27 \text{ (g)}$$

$$\text{Peso Alluminio} = 100 \text{ cm}^2 * 3.2 \text{ (mg/cm}^2) = 0.32 \text{ (g)}$$

$$\text{Peso Celgard} = 100 \text{ cm}^2 * 2.3 \text{ (mg/cm}^2) = 0.23 \text{ (g)}$$

Da cui si ottiene:

$$\text{CSG} = 0.257 \text{ (Ah)} / [0.518 + 0.38 * (\text{E/S}) + 0.27 + 0.32 + 0.23] = 0.257 \text{ (Ah)} / [1.338 + 0.38 * (\text{E/S})]$$

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

$$\text{ESG} = \text{CSG} * V = 0.257 \text{ (Ah)} / [1.338 + 0.38 * (\text{E/S})] * 2.05$$

La tabella 5 riporta i valori di CSG e ESG a differenti valori del rapporto (E/S).

Tabella 5. Valori di capacità (CSG) ed energia (ESG) specifica in funzione della quantità di elettrolita calcolati per la batteria da 200 mAh utilizzando i dati della cella riportata in figura 2.

Rapporto (E/S)	CSG (Ah/kg)	ESG (Wh/kg) al secondo ciclo	ESG (Wh/kg) al centesimo ciclo
1	150	307	198
2	122	251	162
3	104	213	137
4	90	184	119
5	79	163	105

Le prestazioni ottenute con questa tipologia di stesa riescono ad ottenere un dispositivo con densità di energia al 2° ciclo di poco inferiore 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 0.27 g.

Considerando la sua superficie (50 cm²) e la densità del litio (0.535 g/cm³) avremo che lo spessore del litio deve essere:

$$\text{Spessore litio (micron)} = \text{Peso/Densità/Superficie} * 10000 = 0.27/0.535/50 * 10000 \sim 100 \text{ micron}$$

2.2.3 Dimensionamento della cella da 500 mAh

Il numero di fogli elettrodici (N°) necessari per ottenere la capacità di 500 mAh è pari al rapporto tra la capacità totale della batteria e la capacità del singolo foglio elettrodico.

$$N^\circ = \text{Capacità totale} / \text{Capacità singolo foglio} = 500/64.30 = 7.8$$

Dato che la cella è bipolare è opportuno utilizzare otto fogli elettrodici per cui la capacità della batteria al secondo ciclo sarà:

$$\text{Capacità totale} = \text{Capacità singolo foglio} * N^\circ = 64.30 * 8 = 514.4 \text{ mAh}$$

In prima approssimazione la superficie totale degli elettrodi sarà 8*25 = 200 cm², 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 100 cm².

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/cm² e quella del Celgard è di 2.3 g/cm² ed indicando con (E/S) il rapporto in peso tra elettrolita e zolfo avremo:

$$\text{Capacità batteria (calcolata al 2° ciclo)} = 0.5144 \text{ (Ah)}$$

$$\text{Peso Catodo} = 0.00404 \text{ (g)} / 0.78 \text{ (cm}^2\text{)} * 200 \text{ (cm}^2\text{)} = 1.036 \text{ (g)}$$

$$\text{Peso zolfo (S)} = 1.036 \text{ (g)} * 0.727 \text{ (\%)} = 0.753 \text{ (g)}$$

$$\text{Peso Elettrolita} = \text{S(E/S)} \text{ (g)} = 0.753 * (\text{E/S}) \text{ (g)}$$

$$\text{Peso Litio} = \text{Capacità batteria/CS(Litio)} * 4 = 0.5144 \text{ (Ah)} / 3.86 \text{ (Ah/g)} * 4 = 0.533 \text{ (g)}$$

$$\text{Peso Alluminio} = 200 \text{ cm}^2 * 3.2 \text{ (mg/cm}^2\text{)} = 0.64 \text{ (g)}$$

$$\text{Peso Celgard} = 200 \text{ cm}^2 * 2.3 \text{ (mg/cm}^2\text{)} = 0.46 \text{ (g)}$$

Da cui si ottiene:

$$\text{CSG} = 0.5144 \text{ (Ah)} / [1.036 + 0.753 * (\text{E/S}) + 0.533 + 0.64 + 0.46] = 0.5144 \text{ (Ah)} / [2.669 + 0.753 * (\text{E/S})]$$

Mentre la massima energia specifica gravimetrica (ESG) che la batteria potrà erogare è pari a:

$$\text{ESG} = \text{CSG} * V = 0.5144 \text{ (Ah)} / [2.669 + 0.753 * (\text{E/S})] * 2.05$$

La tabella 6 riporta i valori di CSG e ESG a differenti valori del rapporto (E/S).

Tabella 6. Valori di capacità (CSG) ed energia (ESG) specifica in funzione della quantità di elettrolita calcolati per la batteria da 500 mAh utilizzando i dati della cella riportata in figura 2.

Rapporto (E/S)	CSG (Ah/kg)	ESG (Wh/kg) al secondo ciclo	ESG (Wh/kg) al centesimo ciclo
1	150	307	198
2	122	251	162
3	104	213	137
4	90	184	119
5	79	163	105

Le prestazioni ottenute con questa tipologia di stesa dovrebbero dar luogo ad un dispositivo con densità di energia al 2° ciclo di poco inferiore 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 0.533 g. Considerando la sua superficie (100 cm²) e la densità del litio (0.535 g/cm³) avremo che lo spessore del litio deve essere:

Spessore litio (micron) = $\text{Peso} / \text{Densità} / \text{Superficie} * 10000 = 0.533 / 0.535 / 100 * 10000 \sim 100$ micron

2.3 Design e realizzazione della batteria

la batteria bipolare è formata da due catodi, due separatori ed un anodo di litio metallico, così come è rappresentata in figura 3.

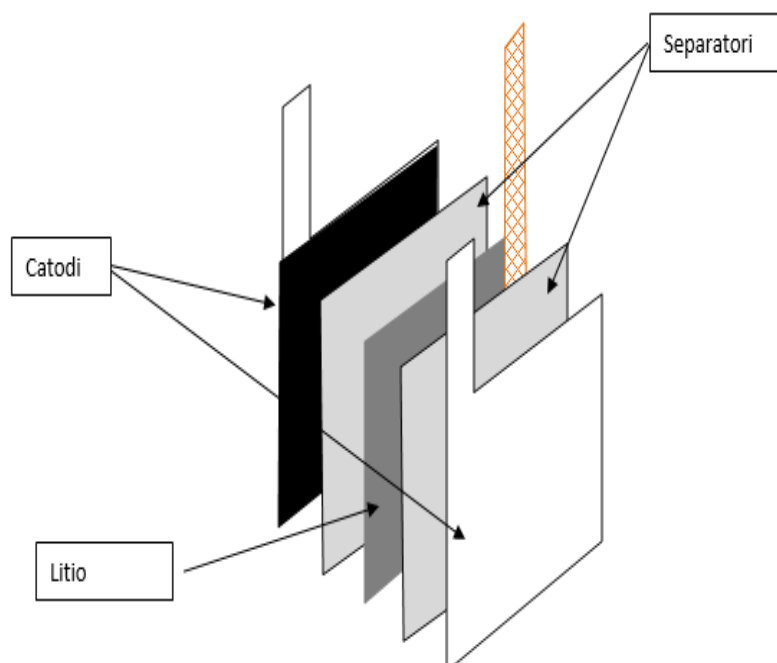


Figura 3. Schema del modulo unitario della batteria.

Per la realizzazione delle due batterie occorreranno rispettivamente 2 e 4 di questi moduli. I moduli sono stati realizzati utilizzando gli elettrodi ritagliati dalla stesa elettrodica. Come separatori sono stati ritagliati

due fogli di Celgard delle dimensioni di 44.4x57.4, mentre il litio ha dimensioni pari a quelle dell'elettrodo positivo e pari a 44x57. La figura 4 mostra il modulo unitario utilizzato nella realizzazione delle due batterie.

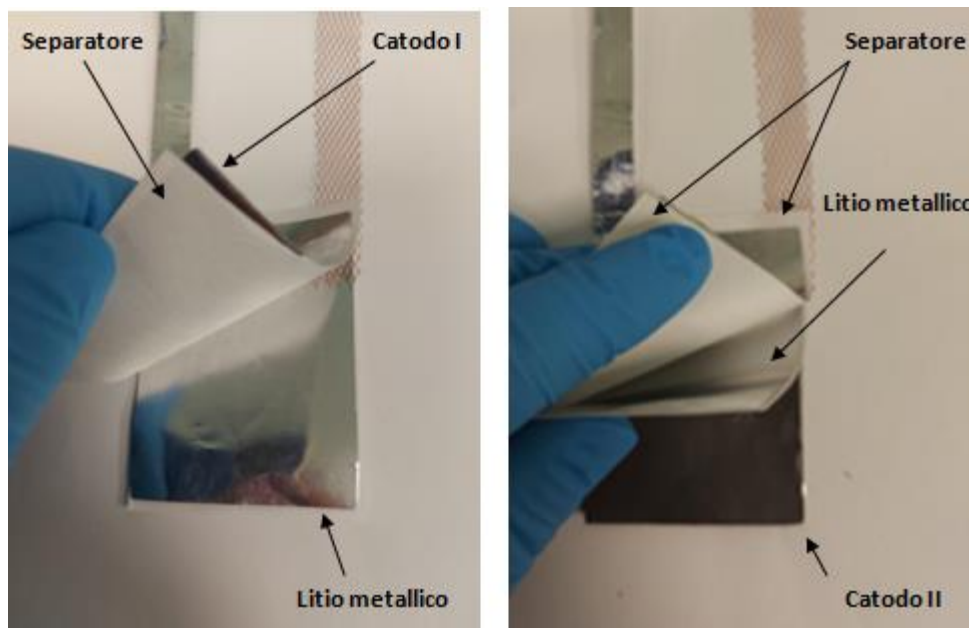


Figura 4. Immagini del modulo unitario utilizzato per la realizzazione delle batterie. A sinistra sono stati sollevati il primo catodo ed il separatore, mostrando la superficie del litio. A destra sono stati sollevati anche il litio ed il secondo separatore, mostrando la superficie del secondo catodo.

Tabella 7. Peso in grammi delle batterie da 200 e da 500 mAh con esclusione dei reofori.

Capacità della batteria	200 mAh	500mAh
Peso degli elettrodi	0.420	0.816
Peso del collettore di corrente	0.320	0.640
Peso del separatore	0.460	0.920
Peso dell'elettrolita	1.690	3.620
Peso totale	2,890	5.996

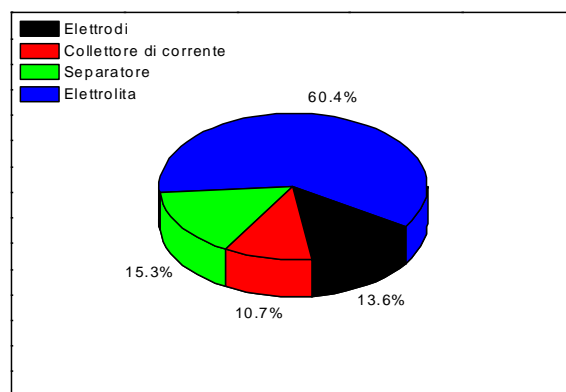
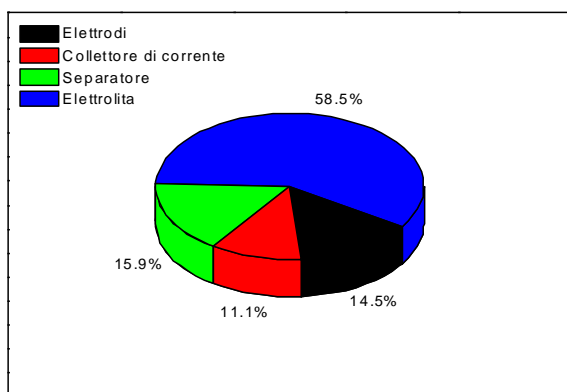


Figura 5. Percentuali in peso dei vari componenti della batteria da 200 mAh (a sinistra) e da 500 mAh (a destra).

La tabella 7 riporta il peso dei vari componenti delle due batterie. Il peso totale della prima batteria è pari a 2.89 grammi, mentre quello della seconda batteria è di 6.00 grammi. La figura 5 mostra la

composizione percentuale delle due batterie. Per la prima batteria, più del 58% è rappresentato dal peso dell'elettrolita mentre questa percentuale arriva al 60% per la seconda. Il rapporto elettrolita/zolfo è pari a 4.44 per la prima batteria e 4.81 per la seconda.

2.4 Testing della batteria

La figura 6 mostra i profili di tensione di una batteria pouch costruita utilizzando due moduli unitari collegati in parallelo tra loro. La figura 7 mostra i profili di tensione di una batteria pouch costruita utilizzando quattro moduli unitari collegati in parallelo tra loro.

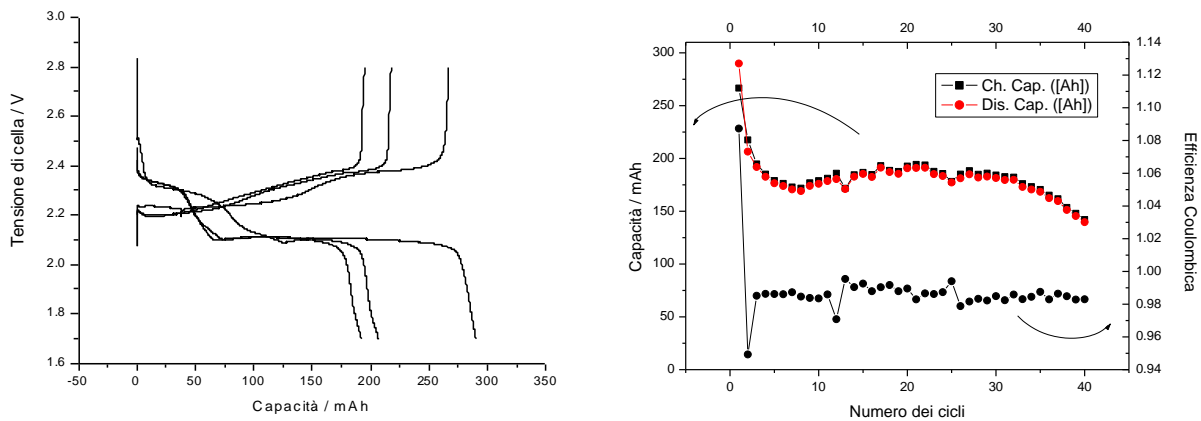


Figura 6. Profili di potenziale dei primi tre cicli e capacità specifica in funzione del numero di cicli della batteria da 200 mAh.

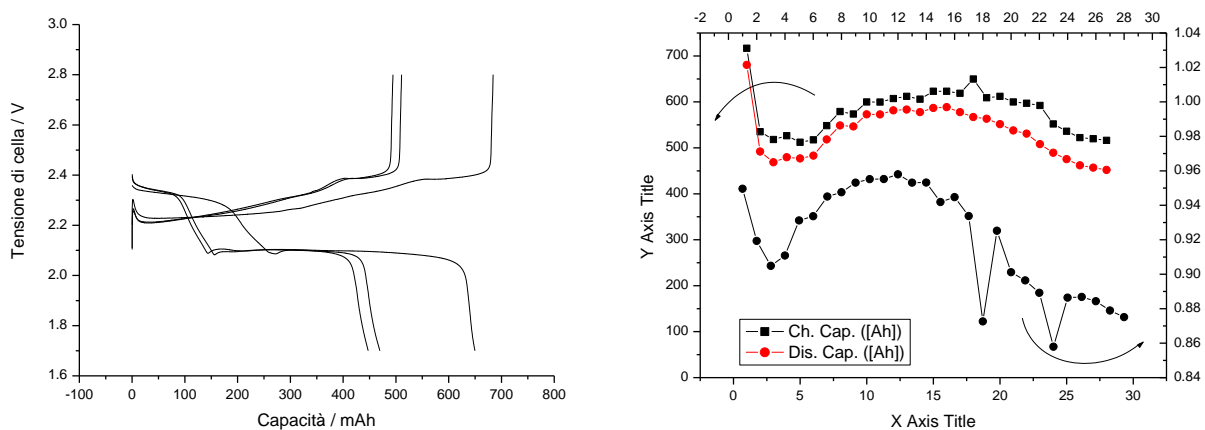


Figura 7. Profili di potenziale dei primi tre cicli e capacità specifica in funzione del numero di cicli della batteria da 500 mAh.

E possibile osservare che la prima cella è riuscita ad erogare al secondo ciclo una capacità di 206 mAh, centrando il target di progetto, mentre la seconda cella ha erogato 490 mAh, avvicinandosi notevolmente al target di progetto.

Possiamo inoltre calcolare la densità energetica e l'energia specifica gravimetrica delle due batterie. Continuando 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:

$$\text{CSG} = \text{Capacità batteria} / \text{Peso totale batteria}$$

Da cui si ottiene:

$$\text{CSG} = 0.206(\text{Ah}) / 2.9 (\text{g}) * 1000 = 0.071 \text{ Ah/g} = 71 \text{ Ah/kg}$$

Mentre l'energia specifica gravimetrica (ESG) che la batteria ha erogato al secondo è pari a:

$$\text{ESG} = \text{CSG} * \text{V} = 71 \text{ Ah/kg} * 2.05 \text{ V} = 145 \text{ Wh/kg}$$

Per la batteria da 500 mAh abbiamo invece:

$$\text{CSG} = 0.491(\text{Ah}) / 6.0 (\text{g}) * 1000 = 0.082 \text{ Ah/g} = 82 \text{ Ah/kg}$$

Mentre l'energia specifica gravimetrica (ESG) che la batteria ha erogato al secondo è pari a:

$$\text{ESG} = \text{CSG} * \text{V} = 82 \text{ Ah/kg} * 2.05 \text{ V} = 168 \text{ Wh/kg}$$

3 Conclusioni

In linea con quanto previsto, in questo rapporto tecnico sono riportate le fasi relative alla realizzazione di pouch cell litio-zolfo da 200 e 500 mAh e ne sono state valutate le prestazioni. Il processo di preparazione della miscela litio zolfo, così come quello della realizzazione delle stese elettrodiche e preparazione degli elettrodi era stato investigato estensivamente in precedenza, per cui si è partiti da una formulazione già ampiamente collaudata. Utilizzando questa formulazione sono state depositate delle stese elettrodiche contenenti una percentuale di zolfo di circa il 70-75% nell'elettrodo finito in cui il carico elettrodico è di circa 5.5 mg/cm² ed il carico di zolfo risulta pari a 3.8-4.0 mg/cm². Per valutare la capacità delle stese è stata preparata una batteria da cui si è constatato che la capacità al secondo ciclo era di circa 2.56 mAh/cm². Utilizzando questo dato è stato possibile disegnare il modulo base per la realizzazione delle due batterie. Le batterie sono state quindi testate con ciclagioni galvanostatiche ed hanno mostrato una capacità, al secondo ciclo, di 206 mAh la prima e di 490 mAh la seconda. In conclusione, la prima cella ha centrato in pieno il target di progetto mentre la seconda cella si è avvicinata notevolmente.

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