



Ricerca di Sistema elettrico

Studio preliminare di batterie litio zolfo semi flow

G. Tarquini, M. Di Carli, P. Gislou, P.P. Prosinì

STUDIO PRELIMINARE DI BATTERIE LITIO ZOLFO SEMI FLOW

G. Tarquini¹, M. Di Carli², P. Gislon², P.P. Prosini²

¹ Università degli Studi di Roma, Dipartimento di Scienze di Base e Applicate per l'Ingegneria

² ENEA

Settembre 2017

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2016

Area: Trasmissione e distribuzione dell'energia elettrica

Progetto: Sistemi di accumulo di

Obiettivo: Ricerca e sviluppo di accumulatori elettrochimici innovativi

Responsabile del Progetto: Pier Paolo Prosini, ENEA

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE	5
2 STATO DELL ARTE SULLE BATTERIE LITIO-ZOLFO A SEMI-FLUSSO	6
3 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	17
3.1 SINTESI DEI POLISOLFURI E PREPARAZIONE DEL CATOLITA	17
3.2 ELETTRODI NON CONVENZIONALI, BATTERIE LI-S IBRIDE.....	18
3.2.1 Caratterizzazione UV/Vis.....	19
3.2.2 Caratterizzazione supporti conduttivi.....	22
3.2.2.1 Carbon paper	22
3.2.2.2 Nanotubi di carbonio (CNT)	23
3.2.2.3 Carbon cloth	24
3.2.2.4. Carbone Ketjen black (KJB)	25
3.2.3 Caratterizzazione solventi di sintesi dei polisolfuri.....	28
3.2.3.1 DOL/DME.....	28
3.2.3.2 TEGDME	29
3.2.3.3 DEGDME	30
Confronto.....	30
3.3 VARIAZIONE DELLA FINESTRA DI POTENZIALE	32
3.3.1 DOL/DME.....	34
3.3.2 TEGDME.....	35
3.3.3 DEGDME	35
3.3.4 Carbon paper	36
4 CONCLUSIONI	37
5 RIFERIMENTI.....	39

Sommario

Le batterie litio-zolfo rappresentano un promettente esempio di batterie ad alta densità di energia. Un modo per aumentare ulteriormente la loro densità energetica è quello di disciogliere il polisolfuro direttamente nella soluzione elettrolitica che verrà fatta fluire nella cella elettrochimica, come accade nelle classiche batterie a flusso. Le batterie semi-flusso presentano invece un elettrodo convenzionale mentre l'altro elettrodo è rappresentato dal materiale attivo direttamente disciolto nell'elettrolita che viene continuamente fatto fluire su un supporto conduttivo. Le batterie litio-zolfo (Li-S) a semi-flusso utilizzano come anodo litio metallico mentre il catodo è costituito da una soluzione di polisolfuri di litio disciolti nell'elettrolita. Questa soluzione prende il nome di catolita e viene dispersa su una matrice conduttiva, ad esempio carbone. In questo modo si riesce ad ottenere un materiale catodico completamente disponibile, contrariamente a quanto avviene con gli elettrodi classici in cui parte dello zolfo rimane inattivo all'interno della matrice. Il supporto conduttivo è caratterizzato da elevata superficie specifica e porosità, con il fine di avere maggiore superficie di contatto tra il catolita e l'elettrodo dove avvengono le reazioni redox. In questo rapporto vengono riportate le prove di caratterizzazione elettrochimica di batterie litio-zolfo ibride, come studio preliminare per batterie Li-S semi flow. Soluzioni di polisolfuri di litio (Li_2S_x) disciolti in una soluzione 1:1 di diossolano/dimetossietano sono state utilizzate come materiali catodici. Test sono stati eseguiti per verificare l'influenza sulle prestazioni delle batterie del supporto conduttivo e del solvente dove avviene la sintesi dei polisolfuri. Tutte le celle prodotte sono state sottoposte a cicli di prova tramite ciclagioni galvanostatiche per verificarne prestazioni e vita utile.

1 Introduzione

Il cambiamento introdotto negli ultimi decenni dall'aumento vertiginoso di quote di energia prodotta da fonti rinnovabili in tutto il mondo ha fatto crescere la necessità di poter disporre di sistemi di accumulo sempre più performanti.

La maggior parte delle sorgenti di energia rinnovabili sono per loro natura discontinue, dipendendo dalla disponibilità della risorsa che utilizzano, in primis sole e vento; l'utilizzo di tali fonti favorisce una generazione di energia elettrica che necessita di un sistema di stoccaggio stabile, ad alta capacità e affidabile; anche nel caso di generazione distribuita da fonti rinnovabili, con conseguente autonomia dalla rete di distribuzione, l'immagazzinamento di energia elettrica in batterie è un elemento essenziale del sistema [1-4].



Figura 1. Rete elettrica con generazione da fonti rinnovabili.

Le batterie sono classificate in base alla loro capacità in energia e in potenza; altre caratteristiche che influenzano la bontà di una tipologia di batteria rispetto ad un'altra e la scelta del tipo di batteria sono l'efficienza, la vita media (definita come numero di cicli di carica/scarica), l'intervallo di temperatura di esercizio, la profondità di scarica (misura la percentuale della capacità di carica al termine della scarica, le batterie non si scaricano completamente), l'auto-scarica (velocità di scarica in condizione di non esercizio) e la densità energetica, sia volumetrica che specifica.

La capacità in energia e potenza per la maggior parte dei tipi di batteria sono correlate tra loro, e sono fissate dai materiali utilizzati e dal design della batteria.

Le batterie a flusso (RFB) sono un particolare tipo di batterie in cui la capacità in energia e potenza rimangono indipendenti tra loro, permettendo un'alta adattabilità della batteria alle esigenze specifiche di funzionamento. Review sulle batterie a flusso sono numerosi [5-14]. A differenza di una batteria convenzionale, basata su elettroliti solidi interni, una batteria a flusso è una batteria in cui gli elettroliti solubili, sia il catolita che l'anolita, vengono conservati in un recipiente esterno alla batteria e sono fatti fluire tramite una pompa all'interno della cella elettrolitica composta di anodo, catodo e separatore, una membrana selettiva, che permette il passaggio degli ioni non coinvolti nella reazione per mantenere la neutralità elettrica (figura 2). Alcune tra le caratteristiche positive delle batterie a flusso sono [2,12,15-17]: semplicità della reazione, che non coinvolge cambiamenti di fase o di morfologia degli elettrodi e si traduce quindi in lunga durata di vita, alta potenza, selettività della potenza rispetto all'energia, facilità di sostituzione dell'elettrolita, velocità di risposta e di conversione tra la modalità di carica e di scarica, assenza di auto-scarica, in quanto gli elettroliti immagazzinati separatamente non possono reagire. Quest'ultima caratteristica determina anche un'elevata sicurezza, in quanto non sono possibili cortocircuiti interni. Inoltre il flusso di elettrolita rimuove il calore generato dalla reazione redox, eliminando il problema della dissipazione del calore che affligge le batterie per applicazioni di larga scala.

Il processo di costruzione della cella è molto meno complicato e costoso di quello delle batterie a stato solido tipo le Li-ione.

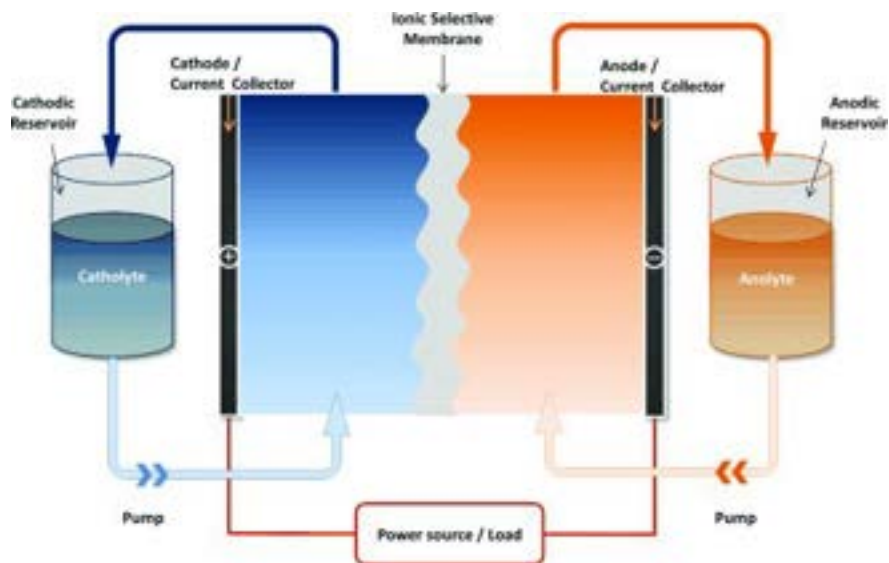


Figura 2. Esempio di schema delle batterie redox a flusso: batteria redox a flusso tutto-vanadio [1]. Il passaggio degli elettroliti nella cella converte l'energia chimica in energia elettrica per mezzo di una reazione di riduzione al catodo e di ossidazione all'anodo, entrambi in intimo contatto con i collettori di corrente. Le batterie a flusso sono pertanto spesso indicate come batterie redox a flusso (RFB). La taglia dei serbatoi di elettrolita, quindi la quantità totale di elettrolita disponibile, determina la capacità energetica della batteria, mentre la potenza è proporzionale alla velocità di reazione redox, quindi al flusso dell'elettrolita nella cella.

Di contro però le RFB soffrono di basse efficienze, a causa dell'energia spesa per il ricircolo dell'elettrolita e delle perdite dovute alle reazioni chimiche. Essendo le specie attive in soluzione, la concentrazione massima dell'elettrolita, anche se ad elevata solubilità, limita la densità specifica delle batterie a flusso. Un altro svantaggio di questo tipo di batteria è il costo aggiuntivo, sia di capitale che di esercizio, determinato dal sistema di pompaggio, di controllo del flusso e di serbatoi esterni [18]. Sulla base delle loro caratteristiche intrinseche, le RFB trovano applicazione soprattutto quando è richiesto un immagazzinamento di energia di lunga durata, grazie alla loro assenza di auto-scarica, e in caso di necessità di alte potenze di carica/scarica. Il disaccoppiamento tra energia e potenza permette un'alta flessibilità nella progettazione di un sistema di immagazzinamento stazionario.

2 Stato dell'arte sulle batterie litio-zolfo a semi-flusso

Le prime batterie a flusso redox videro la luce negli anni 60 con lo sviluppo delle batterie Zinco/cloro. Da allora diversi tipi di batterie a flusso sono state investigate denominate dalla coppia di specie attive nel catolite e anolite. Le batterie redox possono essere divise in due categorie principali, quelle a base di elettrolita acquoso, le prime studiate, e quelle non acquose. Nel primo gruppo rientrano [3,5,10]:

- Le ferro/cromo, inventate nel 1970 alla NASA da Thaller; l'elettrolita della metà cella positiva era una soluzione di idruro ferrico o ferroso, in quella negativa una soluzione di idruro di cromo, ma la contaminazione tra gli elettrodi determinava una veloce degradazione della capacità.
- Le vanadio/bromo,
- Le bromo/polisolfuro (1.5V), che producono una reazione reversibile tra gli elettroliti, una soluzione di bromuro di sodio e una di polisolfuro di sodio, con passaggio degli ioni positivi di sodio attraverso la membrana polimerica
- Le zinco/cerio,

- Le zinco/bromo (1.85V), in queste celle gli elettrodi sono composti plastici di carbone; durante la carica zinco metallico si deposita sull elettrodo, mentre in scarica zinco e bromo si combinano in zincobromuro.
- Le Vanadio/cerio
- Le vanadio/vanadio (1.26V); le coppie redox vanadio/vanadio sono immagazzinate nel medesimo elettrolita, una soluzione debole di acido solforico; durante i cicli di carica/scarica, ioni H^+ sono scambiati tra i due serbatoi di elettrolita attraverso la membrana polimerica permeabile agli ioni idrogeno

Sia le RFB a zinco/bromo che quelle vanadio/vanadio hanno raggiunto la maturità tecnologica e sono state utilizzate per impianti dimostrativi di stoccaggio di energia stazionario fino a taglie di alcuni MW[7].

Le batterie redox non acquose, più recenti, hanno permesso di ampliare le coppie redox fino ad esplorare molecole organiche e liquidi ionici [9,11,19,20-24]

L elettrolita è senza dubbio l elemento fondamentale delle batterie a flusso e le sue proprietà definiscono le performance della batteria. In particolare la massima densità energetica di una batteria a flusso è limitata dalla solubilità delle specie attive usate nella soluzione elettrolitica.

Le altre caratteristiche dell elettrolita che limitano le prestazioni di una batteria a flusso e le sue condizioni di utilizzo sono

- la stabilità in temperatura, che limita il range di temperature operative.
- La conducibilità ionica che influenza la velocità di scarica
- La viscosità, critica soprattutto in soluzioni non acquose
- la finestra di tensione dell elettrolita, che nel caso di elettroliti in soluzione acquosa è limitata dalla tensione di elettrolisi dell acqua; la tensione di reazione redox deve rimanere all interno della tensione a cui l elettrolita rimane stabile, per evitare la decomposizione di questo o una scarica.
- proprietà quali l acidità ecc. che possono limitare la compatibilità chimica con gli altri materiali che compongono la batteria

Sono stati proposti e testati elettroliti sia in soluzione acquosa che, più recentemente, in soluzione non acquosa:

le batterie a elettrolita acquoso hanno densità di energia bassa ($<25Wh^{-1}$); elettroliti non acquosi permettono tensioni più alte che producono densità di energia e di potenza più alte. Inoltre permettono l utilizzo di una più ampia varietà di coppie redox e reazioni redox a più elettroni. Soluzioni non acquose possono esibire maggiore solubilità delle specie attive e maggiore stabilità.

La membrana o separatore, avendo il ruolo di separare anodo e catodo garantendo il passaggio degli ioni carichi (H^+ , SO_4^{2-} , etc.) dovrà avere le seguenti proprietà:

- essere stabile nel range operativo
- avere alta conducibilità ionica per minimizzare la resistenza della cella e le relative perdite, quindi essere di materiale idrofilico e ad alta selettività
- il passaggio di acqua deve essere però minimizzato per mantenere la concentrazione nel catolita e anolita
- a basso costo

Le caratteristiche richieste agli elettrodi delle batterie a flusso sono:

- alta area specifica superficiale
- porosità
- bassa resistenza elettrica
- alta attività elettrochimica nei confronti delle reazioni redox

Tutte queste caratteristiche riducono la scelta di materiali a carboni, grafite o materiali derivati da questi in forma di tessuto o strutture porose. Durante gli anni 1980-2010, nonostante l intensa attività di ricerca, il

progresso nella densità energetica delle batterie a flusso è stato limitato, soprattutto se confrontato con il rapido aumento della densità energetica delle batterie a ioni litio [4,8].

Le prime batterie a flusso redox, fino al 2011, soffrivano di una bassa densità di energia (circa 40 WhL⁻¹) e bassa capacità catodica; erano basate su un architettura di cella a flusso tradizionale, con tensioni di cella inferiori a 1.5V, dovute all'utilizzo di soluzioni acquose, con concentrazioni di soluzione 1-2 molari [8, 25].

Per aumentare la densità energetica delle RFB, si possono seguire due approcci: aumentare la tensione di cella usando specie redox con una differenza di potenziale di equilibrio più alta, e questo richiede allargare la finestra elettrochimica dell'elettrolita al di là di quella dell'elettrolisi dell'acqua, o utilizzare mezzi a densità di specie redox più elevata per aumentare la capacità specifica. [9]

Nello sviluppo di batterie a flusso, dal 2012 in poi due strade sono state perseguite, nel tentativo di incrementare la capacità di energia e la capacità catodica: la prima ha portato a sostituire l'elettrolita liquido con una sospensione semi-solida, in cui materiali attivi solidi sono mescolati ad un elettrolita organico [25,26], la seconda ha esplorato le potenzialità delle batterie ibride, con anodo solido e catolite liquido [9, 27, 28,29].

La batteria a Li semisolida (semi-solid flow cell SSFC) proposta da Duduta e altri ricercatori del MIT nel 2011 [25] utilizza sospensioni di materiali attivi ad alta densità energetica in un elettrolita liquido, mantenendo i vantaggi di un architettura a flusso; usa per gli elettrodi materiali identici a quelli usati nelle batterie a ioni Li, ma gli elettrodi sono inchiostri conduttivi, per esempio sospensioni di LiCoO₂ e di Li₄Ti₅O₁₂ in soluzioni elettrolitiche non acquose; gli inchiostri circolano separatamente da entrambi i lati di una membrana che regola il trasporto di ioni Li tra gli elettrodi positivo e negativo

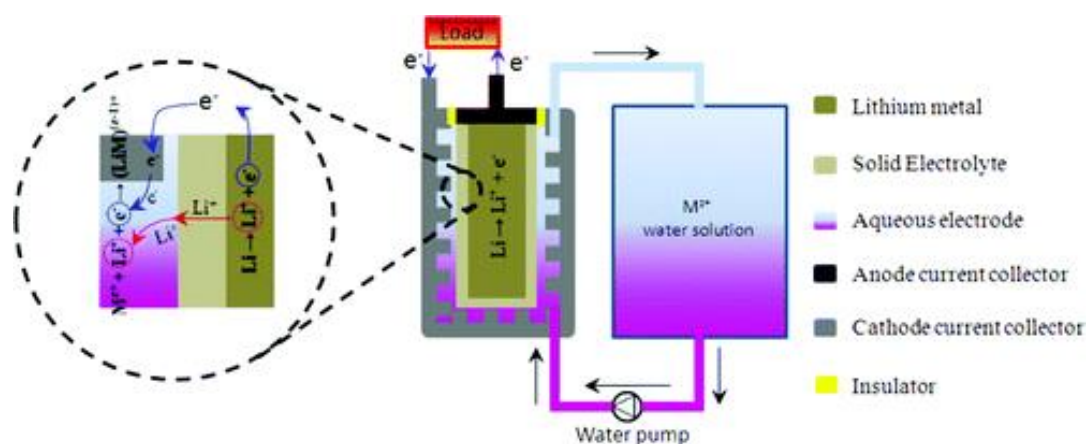


Figura 3. Esempio di batteria a flusso ibrida con catodo in soluzione acquosa. Tratta dal rif. [8].

In una batteria a flusso ibrida una delle due reazioni redox coinvolge reagenti in forma non liquida. Il disegno classico di batteria a flusso a 2 soluzioni che interagiscono in una camera in cui le due soluzioni di specie attive per la reazione redox sono separate da una membrana che permette solo il passaggio degli ioni che non partecipano alla reazione, è sostituito dal disegno in cui l'anodo è solido mentre il catolita fluisce (figura 3). Batterie a flusso ibride sono lo zinco/poliidruro, o le vanadio/aria.

La coppia di reagenti Litio-Zolfo esibisce alta densità energetica teorica (2567 Whkg⁻¹ se si utilizzano come reagenti Li e S elementari), alta capacità catodica teorica (1675 mAhg⁻¹) e bassi costi dei materiali attivi; lo zolfo, uno degli elementi più abbondanti sulla terra, è un materiale attivo elettro-chimicamente che può accettare fino a due elettroni per atomo dal litio a 2.1V.

La reazione Li-S, a partire dal lavoro di Rauch del 1979 [17] è stata ampiamente studiata nelle batterie ricaricabili convenzionali, [31,32,33,34,35,36,37,38]; Li et al [39] all'università di Nanjing e Cakan [40] ad

Amiens avevano testato in particolare l'utilizzo nelle batterie Li-S di un catodo liquido ottenuto sciogliendo un polisolfuro, Li_2S_8 nell'elettrolita, una soluzione acquosa in [39], LiTFSI in [40].

Un ostacolo all'utilizzo di anodi di litio nelle batterie a flusso con catolite in soluzione acquosa era rappresentato dall'incompatibilità tra litio e soluzione acquosa, che non dovevano venire in contatto, soprattutto per motivi di sicurezza.

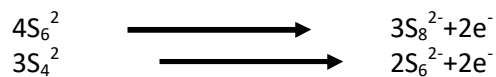
Manthiram et al.[41] propongono per la prima volta la coppia Li-polisolfuri disciolti in configurazioni di batteria a semi-flusso.

Da allora diversi studi e brevetti hanno proposto la coppia Li-S in batterie a flusso, sia con zolfo allo stato solido che sotto forma di soluzione di polisolfuri Li_2S_x [42,43].

Uno dei fattori limitanti nelle batterie Li-S, l'alta solubilità dei polisolfuri in elettroliti non acquosi, che produce una perdita di capacità a causa di precipitati di Li_2S nella cella e causa autoscarica, può rivelarsi vantaggioso in una batteria a flusso: un'alta solubilità dei polisolfuri aumenta la densità energetica e riduce i costi a livello di sistema.

La soluzione Li-polisolfuri assorbe ioni Li in scarica e li rilascia in carica.

Le reazioni che avvengono al catodo sono (fig.4):



Mentre all'anodo avviene la ossidoriduzione del litio:

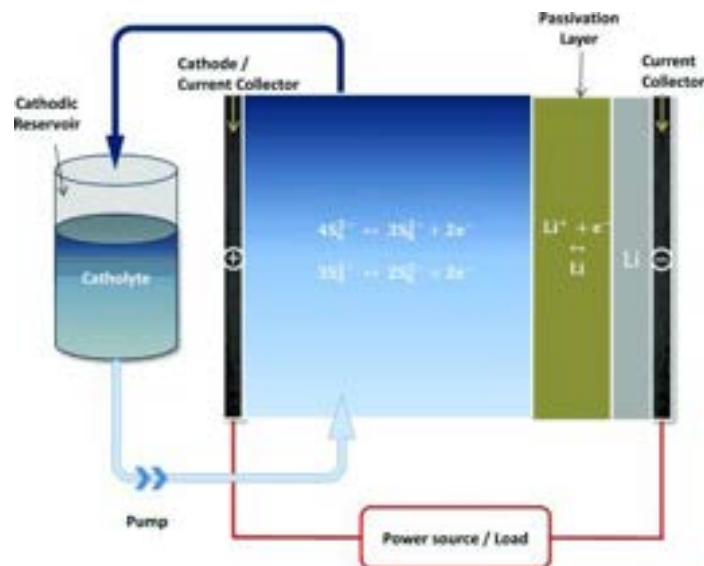


Figura 4. Reazioni chimiche in una batterie ibrida Li/polisolfuri. Tratta dal rif. [9].

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

Batterie ibride con anodo di Li metallico e come catolite polisolfuro disciolto in liquido organico anziché in acqua sono state proposte nel 2012 da Yang et al [22] allo SLAC. La batteria ibrida utilizza i vantaggi della

batteria a flusso e contemporaneamente il basso potenziale redox del litio, permettendo di ottenere alte tensioni di cella.

La densità energetica di una batteria a flusso ibrida è molto maggiore di quella di una batteria a flusso convenzionale perché i materiali solidi hanno una densità energetica molto più alta della loro controparte liquida. D'altro canto però parte del vantaggio di usare una batteria a flusso, il disaccoppiamento tra potenza ed energia, si perde.

Un grosso limite tecnologico ed economico delle batterie ibride era stato fino ad allora la necessità di avere una membrana che separasse efficacemente catolite e anodo: questa doveva essere sufficientemente forte meccanicamente da evitare che possibili dendriti cresciuti sull'anodo potessero venire in contatto con il catodo, causando problemi di sicurezza; una soluzione era utilizzare spesse membrane di vetro (superionic conductor glass ceramic film, LISICON o NASICON) [45].

Per superare questo limite Yang e altri ideano e costruiscono una configurazione di batteria reversibile senza membrana, con un catolite da 1 a 5 M di soluzione di Li-polisolfuro, Li_2S_8 in etere, infiltrata in collettori di corrente di fibra di carbone con elettrodo negativo di Li: Per evitare la formazione di Li_2S_2 e Li_2S , il catolite è fatto ciclare solo fino a 2.2V rispetto all'anodo, in modo da formare solamente S o Li_2S_4 .

Essendo le specie attive Li-PS disciolte in soluzione organica anziché acquosa sono altresì eliminati i problemi di corrosione. Ottengono 97 Whkg^{-1} , 108 WhL^{-1} , con capacità costante di 200 mAhg^{-1} , 50 AhL^{-1} su più di 2000 cicli di carica/scarica utilizzando come elettrolita una soluzione 5M di polisolfuro.

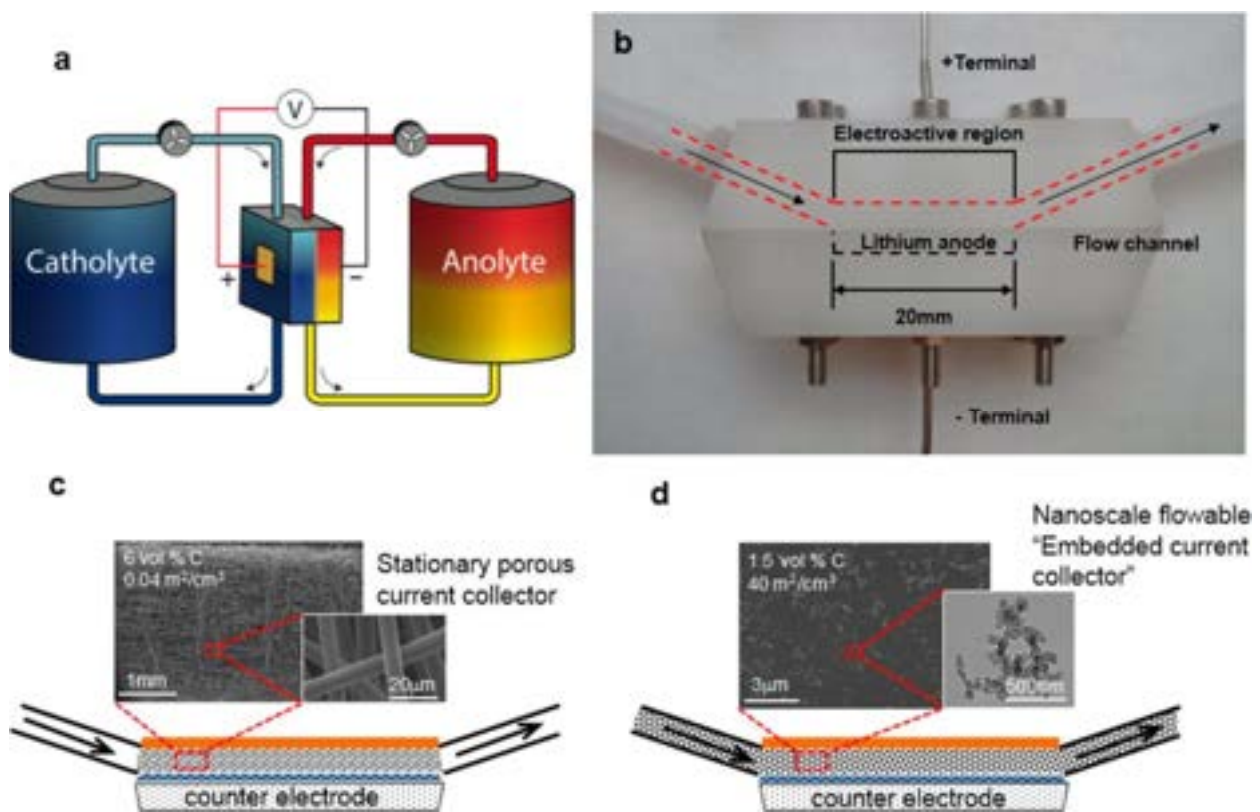


Figura 5. Batteria a flusso convenzionale a confront con il nuovo schema. (a) Le batterie a flusso combinano uno stack che estrae la corrente, attraverso cui fluiscono le soluzioni redox-attive, con bidoni di immagazzinamento e pompe. Nelle batterie convenzionali, gli elettrodi sono fluidi elettronicamente isolanti che reagiscono solo per trasferimento di carica verso i collettori di corrente porosi, di solito carbone o metalli. (b) cella a mezzo flusso da laboratorio usata per confrontare (c) l'architettura convenzionale di cella a flusso usando collettori di corrente a fibra di carbone con (d) il nuovo schema che fornisce elettrodi redox elettronicamente conduttivi che fluiscono basati su reti percolative di scala nanometrica che formano un collettore di corrente integrato, auto-rigenerante. Tratta dal rif. [51].

Un ulteriore accorgimento usato dal gruppo allo SLAC è di aggiungere un additivo al solvente, LiNO_3 , che passivi l'anodo di litio durante il funzionamento in modo da evitare la formazione su questo di dendriti con conseguente effetto di cortocircuito [46].

Seguendo l'approccio dello SLAC, Rao et al [47] all'università di Singapore testano una batteria a semiflusso con catolite una soluzione di polisolfuro in monoglime ma con una membrana di $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) o argirodite $\text{LiGeP}_2\text{S}_{12}$ come elettrolita solido, e come anodo una lega Litio-Indio.

La differenza sostanziale con il gruppo di Cui è che questi propone una interfaccia solida verso l'elettrolita (SEI) formata dai prodotti di decomposizione del catolite, mentre Rao impedisce la decomposizione incorporando una membrana protettiva per l'anodo che assicuri una veloce conduzione degli ioni litio.

Il deposito del polisolfuri sull'anodo è risolto da Bauer et al [48] utilizzando come separatore uno strato di Celgard trattato con nafion e litiato.

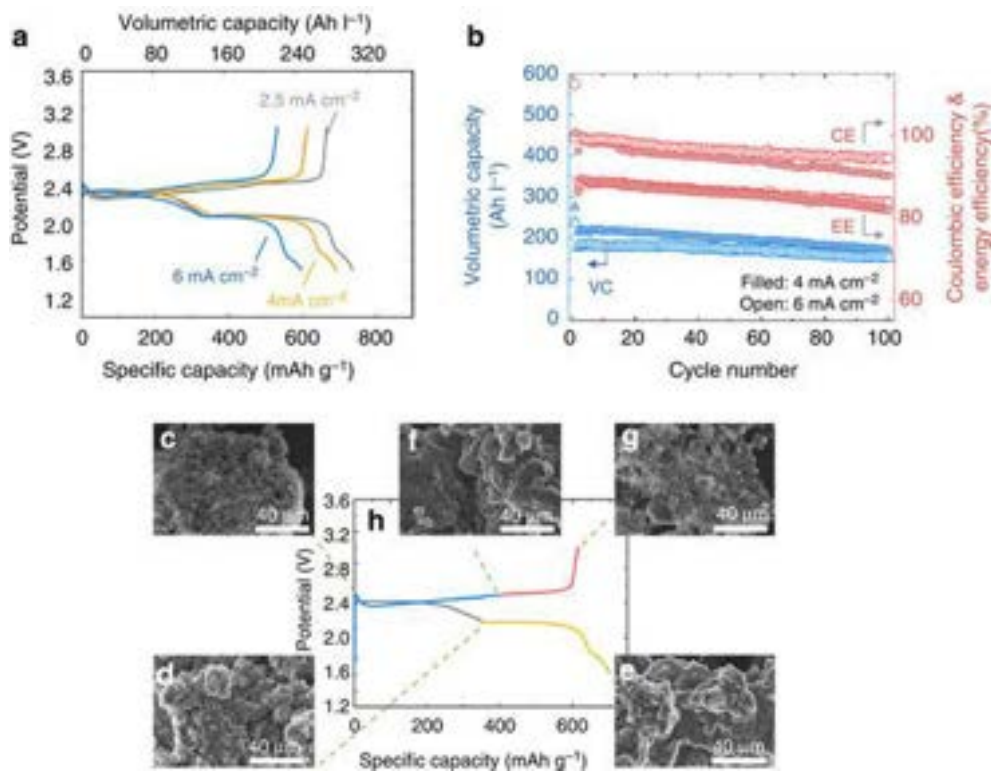


Figura 6. Caratterizzazione elettrochimica di una cella al litio con catolite 20% vol zolfo, 26% vol Karbon Black; (a) Prime curve carica/scarica a 2.5, 4 (C/9) e 6 mA/cm². (b) Retenzione al ciclaggio della capacità volumetrica (rispetto al volume di catolite), dell'efficienza energetica e dell'efficienza coulombica a cicli a 4 mA/cm² (C/9) e 6 mA/cm². (c-g) immagini SEM del catolite 20S 26KB dopo passi selezionati di carica/scarica a 4mA/cm². Tratta dal rif. [52].

Li et al [49] a Berkely ottimizzano la membrana di una batteria, agendo sulla microporosità di questa, riducendo i pori a 0.77nm, e rilevano un miglioramento rispetto al Celgard.

Un lavoro molto recente [50] di Liu et al. propone un elettrolita polimerico in gel a base di acrilato al Sistema Li/polisolfuri, raggiungendo $\sim 69 \text{ mW cm}^{-2}$.

Il gruppo di Fan al MIT, nel 2014, [51] segue la via delle batterie a flusso semi-solido proposta da Duduta [25] ma con un approccio innovativo: aumenta la capacità volumetrica delle batterie litio-polisolfuri sostituendo l'elettrodo di fibra di carbone con un elettrodo fluente, costituito da una rete conduttiva percolativa di carbone. L'approccio usato da Fan è di usare particelle conduttive di dimensione nanometrica in diluizione 1% vol. per trasmettere una conducibilità mista elettronica-ionica alle soluzioni redox, formando collettori che fluiscono attraverso la cella, permettendo lo scambio di carica (conduttori

liquidi). In questo modo l'attività redox non è limitata alla superficie del collettore di corrente ma si produce attraverso tutto il volume degli elettrodi mentre fluiscono, aumentando la densità energetica. La semi-cella testata utilizza una soluzione di polisolfuri simile a quella usata nel lavoro di Yang, Li_2S_8 dissolto in tetraetilene dimetil etere (TEGME) con 0.5M LiTFSI, sempre con anodo di Li passivato [44]. Il catolite è separato dall'anodo solo da un film microporoso. Ottengono 117 AhL^{-1} , 234 WhL^{-1} con una tensione di cella di 2.0V rispetto all'anodo di litio, e una capacità di 600 mA g^{-1} a C/4 dopo 100 cicli. In figura 5 è mostrata la semicella di Yang.

Nel 2015 il gruppo di Chen [52], a Hong Kong, ha proposto un catodo di carbone impregnato di zolfo solido anziché di polisolfuri, la cui viscosità risulta più bassa del catolite ottenuto mescolando carbone e zolfo. Il sodio solido non era mai stato mai preso in considerazione in quanto poco solubile e di bassa conducibilità, ma l'impregnazione al posto del mescolamento permette di superare questi problemi. Con una percentuale di 20% vol. di zolfo e 26% carbone, hanno misurato una capacità volumetrica sul catolite di 294 AhL^{-1} , superiore ad altre celle ibride con catodo a flusso [44,51,26], un'alta efficienza coulombica (>90%) e alta efficienza energetica (>80%); la cella dimostrativa, di scala molto ridotta, solo $100 \mu\text{L}$ di elettrolita, è stata fatta ciclare per 100 cicli (figura 6).

In fig.7 sono schematizzate le soluzioni di catodo a flusso proposte dai diversi autori per le batterie ibride.

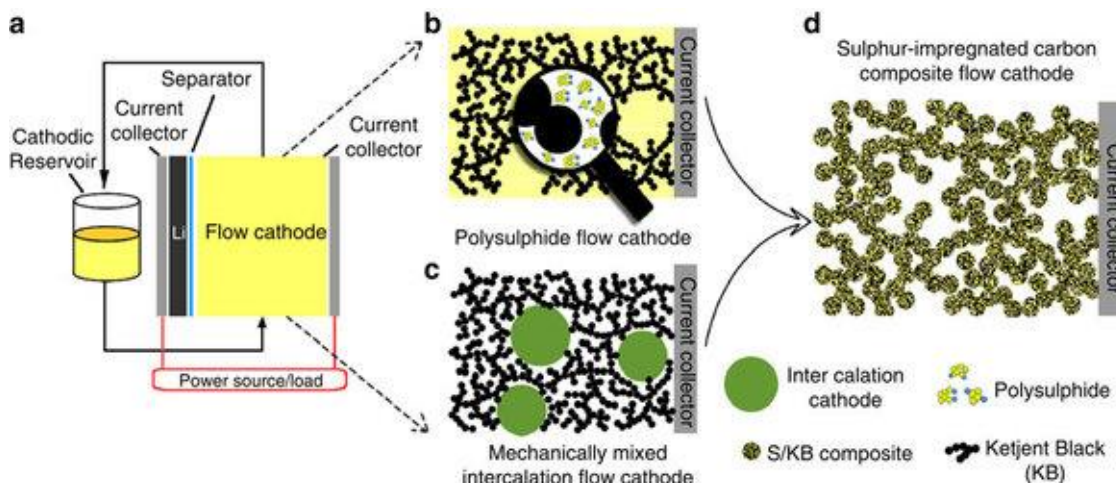


Figura 7. a) Rappresentazione schematica di una batteria a flusso di litio non acquosa che usa b) un catodo a flusso a polisolfuri come in [30], [44] e [51] c) un catodo a flusso intercalato mescolato meccanicamente come in [25] e [26] e d) un catodo a flusso che incorpora una sospensione di Ketjen Black impregnato di zolfo. Tratta dal rif. [52].

Lo stesso gruppo nel 2016 ha pubblicato un lavoro [54] in cui è proposto un nuovo concetto di batteria a flusso, che chiamano semi-solido-liquida e multi-redox (MRSSL) in quanto il catolite è realizzato con materiali attivi sia in fase liquida: ioduro di litio liquido (LiI) in DMO/DME, che semi-solido: composto zolfo/carbone. Utilizzando più reazioni redox in modo sinergico raggiungono in una cella a flusso a bottone con 120mL di elettrolita una capacità volumetrica di $550 \text{ AhL}^{-1}_{\text{catolite}}$, una densità energetica di $580 \text{ WhL}^{-1}_{\text{catolite+litio}}$ e un'efficienza coulombica del 95% su 100 cicli.

Li et al [55] applicano alle batterie a flusso Li-S il concetto di redox targeting reactions proposto da Wang e al [56] per batterie a LiFePO_4 . In questo approccio una coppia di molecole ad alta diffusività, il bis(pentametil-ciclopentadienil) cromo (CrCp^*_2) e bis(pentametil-ciclopentadienil) nickel (NiCp^*_2) agiscono come mediatori nella reazione redox $\text{S} + 2\text{e} + 2\text{Li}^+ \rightarrow \text{Li}_2\text{S}$ e vengono usate per estrarre/iniettare cariche con un composto contenente Li^+ scarsamente conduttivo per gli ioni quale è lo zolfo. L'elettrolita consisteva di $10 \times 10^{-3} \text{ M CrCp}^*_2$ e/o $10 \times 10^{-3} \text{ M NiCp}^*_2$, 5 wt% LiNO_3 e 1.0 M LiTFSI in TEGDME. Lo zolfo è immagazzinato in un serbatoio ma non fluisce. Nella scarica il mediatore CrCp^*_2 reagisce chimicamente con il catodo di S nel serbatoio, ossidandosi in $\text{CrCp}^*_2^+$, mentre lo zolfo si riduce a solfato o polisolfato.

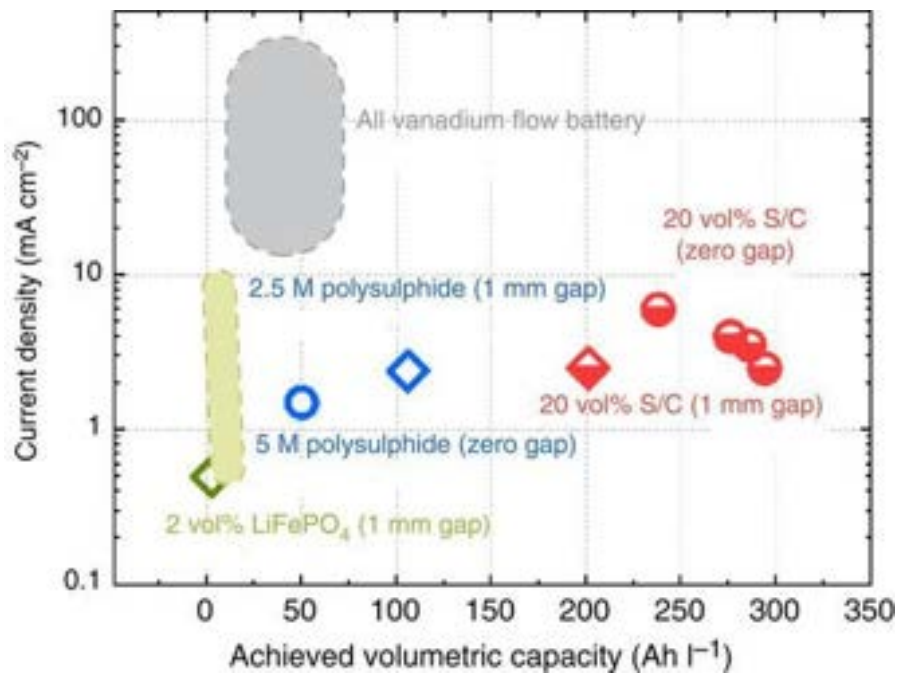


Figura 8. Densità di corrente verso capacità volumetrica ottenuta dalle batterie ibride a flusso Li-S con catodo che incorpora una sospensione di Ketjen Black impregnato di zolfo, punti rossi [52] confrontata con quella ottenuta con soluzione di polisolfuri da Fan et al., rombo blu [51], da Yang et al [44] e con diversi tipi di batteria a flusso, tutta-vanadio [53] e 2% vol LiFePO₄ [26].

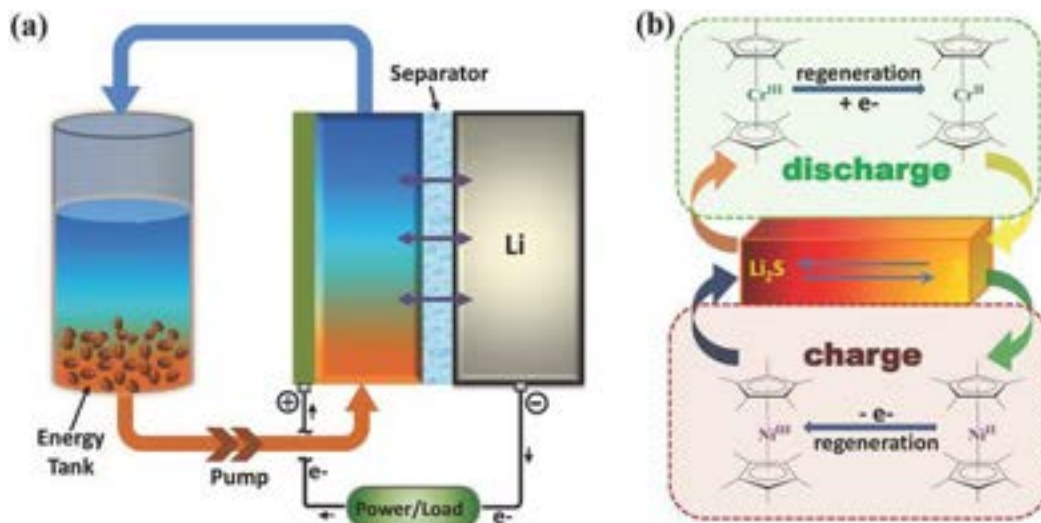


Figura 9. a) Schema di una batteria redox a flusso del tipo litio-zolfo. b) Illustrazione delle reazioni redox che si verificano nel serbatoio di zolfo durante la scarica e la carica. In questa configurazione, due mediatori redox, bis-(pentametil-ciclopentadienil) cromo (CrCp * 2) e bis-(pentametil-ciclopentadienil) nichel (NiCp * 2) sono utilizzati in tandem come specie dissolte nell'elettrolita. Le reazioni di targeting redox tra i mediatori redox e lo zolfo si verificano nel serbatoio di energia, mentre la rigenerazione dei mediatori redox si verifica nella cella elettrochimica centrale. Tratta dal rif. [55].

La specie ossidata CrCp*₂⁺ fluisce nella cella, dove si riduce con gli elettroni dell'anodo di Li metallico, per poi tornare nel serbatoio per un nuovo ciclo. Durante la scarica l'altro mediatore non partecipa, mentre durante la carica viene ossidato in NiCp*₂⁺ nella cella elettrolitica, per poi fluire nel serbatoio dove ossida i prodotti della scarica (solfuri). I mediatori realizzano nel serbatoio la litiazione dello zolfo e de-litiazione del

solfuro di litio (figura 9). Questo concetto evita di dover far fluire polisolfuri disciolti con additivi conduttivi, che si traduce nella necessità di pompare fluidi ad alta viscosità o fanghi di solidi sospesi con notevole dispendio energetico. È stata ottenuta una buona stabilità su 400 cicli, ma sono emersi problemi dovuti alla dissoluzione dei polisolfati durante i cicli di carica/scarica, che inquinano l'elettrolita, riproponendo il problema che ci si prefiggeva di eliminare.

Allo scopo di migliorare il trasporto, sia elettronico che di massa in batterie ibride con anodo di litio e catodo liquido, il gruppo di Cui allo SLAC [57] ha testato una batteria in cui il flusso di catolite veniva trasportato e controllato anziché da una pompa da un campo magnetico. Il catolite era composto da una soluzione magnetica bifasica contenente polisolfuro di litio e nanoparticelle magnetiche, con aggiunta di nanotubi di carbonio per formare una rete percolativa conduttrice; era diviso in due sezioni di diversa concentrazione. In particolare il catolite veniva preparato sciogliendo Li_2S_8 , in 1,2-dimetossietano (DME) e 1,3-dioxolano (DOL) (rapporto in volume = 1:1) in concentrazione 2.5 M, calcolata sulla massa dello zolfo. Si scioglievano nella miscela DOL/DME anche Litio bis(trifluorometanosulfonyl)imide (LiTFSI) in concentrazione 0.5 M e 1 % in peso di nitrato di litio (LiNO_3). Al catolite venivano poi aggiunti 0.015 mg/L di nanoparticelle di $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ o 10^3 mg/L di nanotubi di carbonio. La maggior parte delle molecole di polisolfuro e le nanoparticelle di ossido di ferro paramagnetiche venivano estratte insieme a formare una fase ad alta concentrazione, soggetta al campo magnetico e in contatto con il collettore di corrente, un foglio di alluminio coperto di carbon black conduttivo. Questa soluzione permette di minimizzare l'effetto di corto circuito dei polisolfuri, e di aumentare la densità energetica e l'efficienza coulombica. La cella è stata fatta ciclare tra 2.13 e 2.6 V, cioè tra la formazione di zolfo elementare e la fase Li_2S_4 , solubile nell'elettrolita, evitando le fasi insolubili ($\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$) che deprimono la cinetica della cella. Hanno ottenuto in una configurazione di cella a bottone una capacità di 350mAh/g e una corrispondente densità di energia volumetrica, riferita al volume di catolite, di 66Wh/L. La capacità ottenuta è 83% della teorica. Non riportano studi sul ciclaggio di queste batterie.

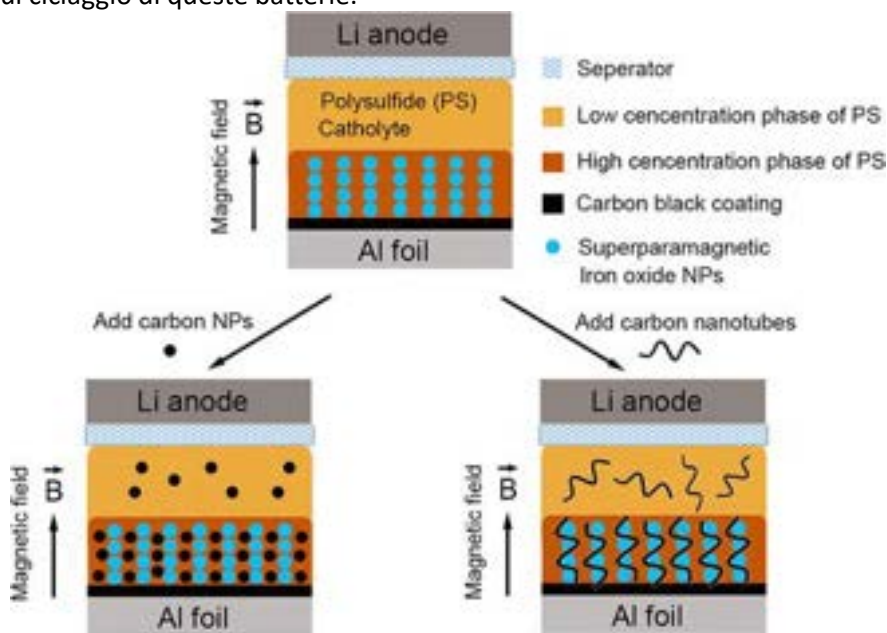


Figura 10. [57] Layout di cella a flusso Li-S con catolite in cui sono state aggiunte nanoparticelle di ossido di ferro e carbone in forma di nanoparticelle o nanotubi. Tratta dal rif. [55].

Il gruppo di Pan al PNNL [58], riconoscendo che per una batteria a flusso Li-S è richiesta un'alta solubilità di tutte le fasi di polisolfuri che si generano alle differenti profondità di carica e scarica, in modo da sfruttare il pieno vantaggio delle transizioni elettroniche multiple, propongono un nuovo elettrolita a base di dimetil-solfossido, capace di dissolvere anche le specie di litio-polisolfuri a catena corta, per es. Li_2S_2 .

Identificano come miglior solvente una miscela 0.5M di LiTf in DMSO, da solo non compatibile con l'anodo di litio, con aggiunta di 3M LiTFSI; la cella che utilizza questo catolite, testata in condizioni statiche, ha

mostrato una capacità di 1200 mA h g^{-1} a C/5 con mantenimento della capacità del 87% del secondo ciclo fino al 65° ciclo.

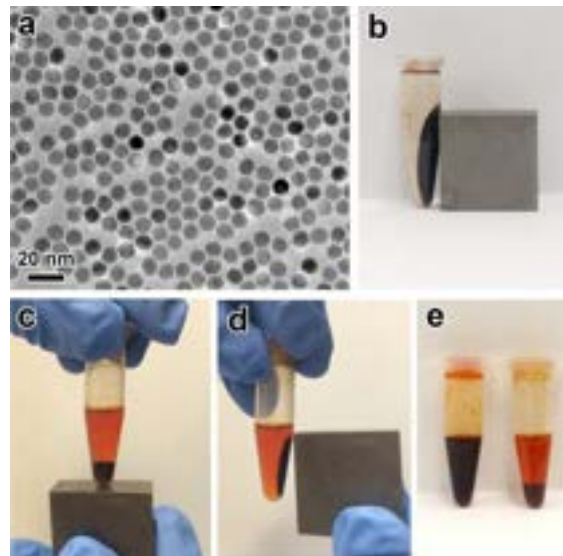


Figura 11. Catolita di polisolfuro di litio addizionato di nanoparticelle di ossido di ferro e nanotubi di carbonio: la presenza di un campo magnetico separa l'elettrolita in due fasi a diversa concentrazione. Tratta dal rif. [57].

Test su una batteria a flusso con il medesimo catolita hanno richiesto un lungo lavoro di ottimizzazione per identificare la concentrazione e flusso ottimali di catolita, la densità di corrente e l'architettura di collettore di corrente più adeguate.

La efficienza Coulombica della cella a flusso è vicina al 100%, indicando la scomparsa dell'effetto di corto circuito, e nessun dendrite si forma all'anodo di litio.

Tab.1 Calcolo della densità di energia di batterie a flusso Li-S con differenti concentrazioni di S. Tratta dal rif. [58].

		S_8^2	S_4^2	S_8^2	S_2^2	S_8^0	S_4^2	S_8^0	S_2^2	S_8^0	S^2
1. Nota: La concentrazione è calcolata sullo S elementale.											
Capacità [$Ah \text{ kg}^{-1}$]		209	627	418	836	1672					
Tensione [V]		2.2	2	2.2	2	2					
Densità di Energia [$W h \text{ kg}^{-1}$]		459	1254	919	1672	3344					
	0.5 M	7	20	14	26	53					
Densità di Energia Volumetrica	1 M	14	40	29	53	106					
[$W h L^{-1}$]	2 M	29	80	58	107	213					
	5 M	73	125	147	214	534					
	10 M	146	250	294	428	1068					

Come abbiamo riportato, batterie Li-S a flusso sono state sperimentate solo in versione cella a bottone di dimensioni ridotte, o cella a semi-flusso, in configurazione statica o a ciclo intermittente [44, 51, 52, 54].

Per arrivare ad una vera batteria a flusso Li-S è necessario risolvere alcuni punti cruciali, in primo luogo la solubilità di tutte le fasi coinvolte nelle reazioni chimiche ed elettrochimiche, in modo da poter contare su una fase completamente liquida, libera da precipitati, che non ostruisca i pori del collettore di corrente di carbone anche dopo un gran numero di cicli [59].

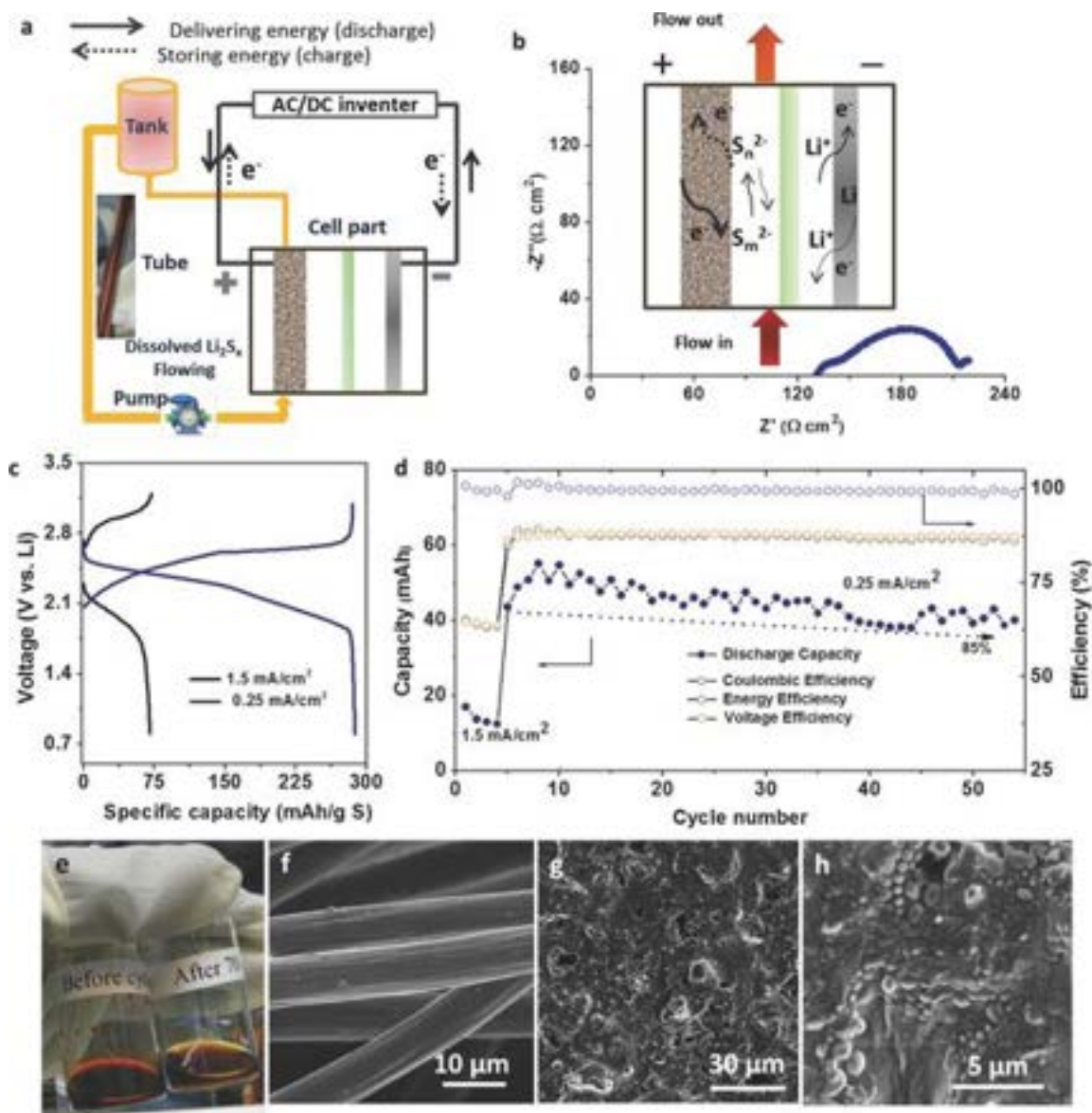


Figura 12 Dimostrazione di una cella redox a flusso Li S usando come elettrolita $\text{DMSO}_{30}:\text{LiTf}$ con 3 M LiTFSI come sale di supporto. a) configurazione della batteria redox a flusso, formata da 40 cm^2 di panno di carbone, un film polimerico di polietilene e Li puro come collettore di corrente catodico, separatore e contro-elettrodo, rispettivamente. 15 mL di Li_2S_x completamente dissolto fluisce dentro/fuori la cella e la reazione redox avviene sotto un flusso continuo di 40 mL min^{-1} . b) Impedenza elettrochimica della cella Li_2S totale in condizioni di circuito aperto. L inserto è lo schema della cella. c) Curve di carica/scarica e d) performance ciclica e efficienza per Li_2S RFB a diverse densità di carica e) Il catolite della Li_2S RFB prima e dopo il ciclaggio. f h) immagini SEM del panno di carbone e dell anodo di Li dopo 70 cicli. Tratta dal rif. [58].

La densità energetica ottenibile è ancora lontana da quella teorica, perché dovendo limitare la tensione massima nel range in cui non si producono specie non solubili, non si riescono a sfruttare tutte le reazioni possibili di dissociazione del polisolfuro (Tab.1), e quindi tutti i trasferimenti di elettroni.

L'utilizzo di solventi organici non acquosi, se da un lato permette tensioni di cella più elevate, fino a 3.5V, dall'altro crea maggiori problemi in termini di costo, di ridotta conducibilità termica, tossicità e infiammabilità [11,60]

L'aver aumentato la densità energetica della cella ha come contropartita una estrazione dell'energia elettrochimica meno efficiente. L'aumento della molarità della soluzione si accompagna ad una più alta

viscosità, con conseguente maggiore pressione di trascinamento e più alta resistenza al flusso. Le velocità di reazione diminuiscono a causa delle polarizzazioni che si creano all'interfaccia, portando a diminuire l'efficienza di Coulomb e energetica.

Lo scarso controllo delle fasi intermedie di polisolfuro di litio è un problema in tutte le configurazioni di batterie Li/S: solide, liquide e a flusso [61]. Sebbene la reazione redox sia guidata dal dissolvimento dei polisolfuri di litio nell'elettrolita, la natura isolante del polisolfuro e la sua predisposizione a corrodere l'anodo di litio si traduce in bassa efficienza di carica, corta vita al ciclaggio e alta autoscarica. E pertanto necessario per ridurre tali effetti aumentare in modo consistente il contatto tra lo zolfo attivo e la matrice conduttiva. Sebbene diversi materiali carbonacei in scala nanometrica siano estensivamente usati come conduttori elettronici, rimane ancora la sfida di ottenere un loading di zolfo sufficientemente alto.

Nonostante la notevole mole di studi e sperimentazione sulle batterie a flusso degli ultimi trenta anni, queste non hanno ancora raggiunto una maturità tecnologica tale da essere utilizzate su larga scala alle potenze ed energie richieste da impianti di immagazzinamento stazionari. Gli aspetti ingegneristici che ancora ostacolano lo scale-up alle taglie necessarie sono discussi da Arenas et al. [62].

3 Descrizione delle attività svolte e risultati

Il lavoro di Rauch del 1977 [63] rappresenta una pietra miliare per quanto concerne la reazione di formazione dei polisolfuri in solventi aprotici. Dopo questo lavoro sono state proposte differenti tipologie di soluzioni di polisolfuri da utilizzare come materiale attivo in batterie litio/zolfo. In questo documento vengono riportate le prove di caratterizzazione che riguardano batterie litio/zolfo in cui i polisolfuri sono stati utilizzati su elettrodi non contenenti zolfo. Per questo scopo sono stati testati differenti supporti conduttivi e sono state preparate differenti soluzioni di polisolfuri.

I vari test sono stati effettuati su celle a bottone; i polisolfuri sono aggiunti durante l'assemblaggio della cella. Quando i polisolfuri sono utilizzati come materiale attivo e quindi disciolti nel catolita, le batterie prendono il nome di: Li-S ibride oppure Li-polisolfuri. La dicitura Li-S semiflusso per la configurazione di cella utilizzata nel nostro caso non è del tutto corretta perché il catolita non viene continuamente ricircolato attraverso l'utilizzo di pompe; tuttavia spesso in letteratura si descrivono le celle a bottone con anodo di litio, supporto conduttivo e catolita a base di polisolfuri come celle Li-S semiflow.

3.1 Sintesi dei polisolfuri e preparazione del catolita







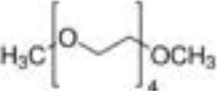
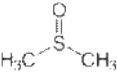

Tipo solvente	DOL/DME		DEGDME	TEGDME	DMSO
					
	DOL				
	DME				

Figura 13. Formula chimica dei differenti solventi utilizzati per la sintesi dei polisolfuri ed immagini delle miscele di polisolfuro ottenute.

Sono state preparate soluzioni di polisolfuri a concentrazione 0.5 M in diversi solventi (figura 13).

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

I solventi testati sono DOL/DME (1:1), DEGDME, TEGDME e DMSO. Per la sintesi Li_2S (46 mg) e S (224 mg) sono stati miscelati in mortaio d'agata e messi sotto agitazione magnetica in 2 ml di soluzione a 80°C per 7 giorni. Successivamente la soluzione è stata messa in stufa a 60°C per altri 7 giorni. Al termine dei trattamenti termici la soluzione presenta una colorazione rosso-bruno senza presenza di corpo di fondo.

La miscela del catolita è stata preparata aggiungendo ciascuna soluzione di polisolfuri alla miscela elettrolitica comunemente utilizzata per le batterie Li-S: diossolano/dimetossietano DOL/DME (1:1 v:v) LiTFSI 1M LiNO_3 0.5M.

Il rapporto tra la soluzione di polisolfuri e quella elettrolitica è 1:4, con un contenuto di zolfo massimo del 2,3% in peso. Le miscele preparate sono risultate sufficientemente stabili per essere utilizzate all'interno di una batteria. Tuttavia le miscele catolitiche dopo un tempo massimo di mezz'ora cominciano a mostrare la formazione di precipitati.

Nel caso del DMSO, questo solvente reagisce immediatamente con il DOL dando un precipitato di colore bianco. Per ovviare questi problemi di precipitazione il DMSO è stato aggiunto solo al DME.

3.2 Elettrodi non convenzionali, batterie Li-S ibride

In questo paragrafo verranno descritti i risultati ottenuti nelle caratterizzazioni di soluzioni di polisolfuri utilizzate come materiale attivo (catolita) in batterie Li-S ibride. Queste celle, come riportato in [14], sono costituite da un anodo di litio mentre il materiale catodico è dato da una soluzione catolitica contenente polisolfuri sotto forma di Li_2S_8 ; le reazioni di ossido-riduzione del catolita avvengono su un supporto conduttivo a base di carbonio che svolge il ruolo di elettrodo di lavoro. Il separatore è ottenuto con un dischetto di fibra di vetro.

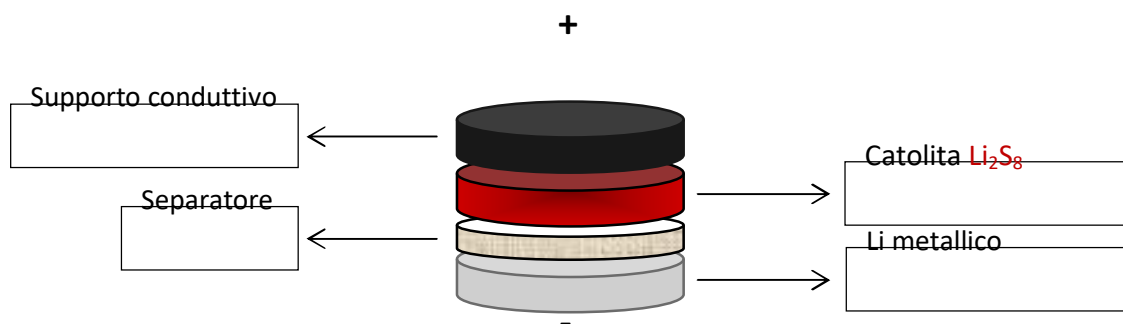


Figura 14. Rappresentazione schematica di una cella a bottone Li-S ibrida (Li-polisolfuri)

Le soluzioni catolitiche sono state caratterizzate attraverso misure di spettroscopia Uv/Vis ed elettrochimicamente. Da un punto di vista elettrochimico sono state eseguite due principali indagini: la prima riguardante l'effetto del supporto conduttivo, la seconda sull'effetto del solvente dove vengono sintetizzati i polisolfuri. Come indicato nel paragrafo 2.2. sono stati utilizzati 4 diversi solventi per la sintesi dei polisolfuri. Sono inoltre stati utilizzati 4 diversi tipi di supporti conduttivi. Sono state effettuate misure galvanostatiche con correnti di carica e scarica a C/10. La finestra di potenziale utilizzata è compresa al massimo tra 3 e 1,5V.

Complessivamente i test elettrochimici hanno riguardato:

- 4 diversi tipi di supporto conduttivo utilizzato come elettrodo di lavoro; riportati in Tabella 2.
- 4 diversi solventi in cui vengono sintetizzati i polisolfuri; riportati in Tabella 3.

3.2.1 Caratterizzazione UV/Vis

Le soluzioni di polisolfuri sono sistemi complessi con equilibri multipli caratterizzati da continue reazioni di ossidoriduzione, di disproporzione e di dissociazione [64]. I solventi organici utilizzati per la sintesi dei polisolfuri svolgono un ruolo importante per determinare quali specie saranno maggiormente presenti in soluzione; infatti determinati solventi tendono a stabilizzare polisolfuri con dimensioni della catena differenti. La spettroscopia Uv/Vis è un metodo efficace per individuare e identificare le diverse specie di polisolfuri di litio presenti, fornendo anche informazioni sulle loro concentrazioni relative [65]. Le analisi Uv/Vis eseguite all'aumentare del tempo permettono inoltre di ottenere informazioni sulla stabilità delle soluzioni catolitiche.

La figura 15 riporta l'andamento nel tempo dello spettro di assorbimento Uv-Vis di una soluzione catolitica composta di DOL:DME (1:1 v:v) LiTFSI 1M LiNO₃ 0.5M + Li₂S₈ in DOL:DME. L'intervallo di tempo in cui viene eseguita la misura è di 5 ore al fine di verificarne la stabilità. Le bande di assorbimento principali sono situate a 331 e 419 nm, e sono associate alla presenza del Li₂S₄. Nello spettro misurato a tempo zero (t=0) è possibile osservare con un'intensità molto bassa anche le bande a 351 e 479 nm relative al Li₂S₆. Dopo la prima ora queste bande non sono più distinguibili, nelle successive ore si osservano solamente le bande associate al Li₂S₄. Quindi nella soluzione catolitica analizzata la specie maggiormente stabile risulta Li₂S₄. Le altre specie di polisolfuri vengono convertite rapidamente in Li₂S₄.

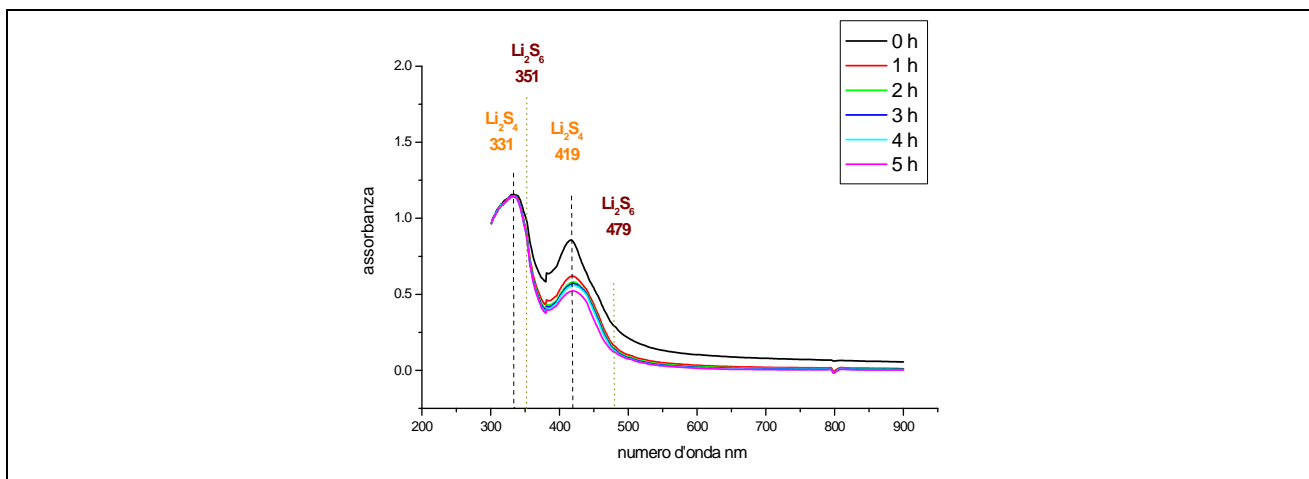


Figura 15. Spettro UV/Vis di una soluzione 0.1 mM Li₂S₈ in DOL:DME (1:1 v:v) LiTFSI 1M LiNO₃ 0.5M. Le misure sono eseguite ogni ora partendo dalla soluzione fresca per 5 ore.

Nella figura 16 si riporta lo spettro di assorbimento UV-Vis relativo alla soluzione catolitica preparata utilizzando i polisolfuri in TEGDME, aggiunti alla soluzione elettrolitica composta da DOL:DME (1:1 v:v) LiTFSI 1M LiNO₃ 0.5M. La soluzione di polisolfuri in TEGDME risulta visivamente più scura rispetto alla soluzione in DOL/DME.

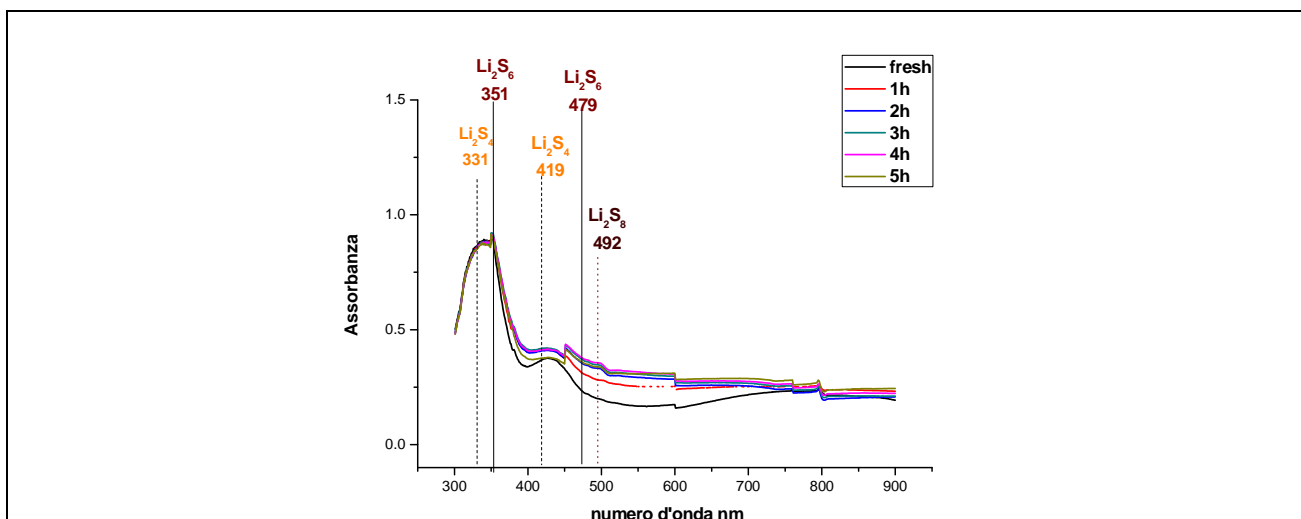


Figura 16. Spettro UV/Vis di una soluzione 0.1 mM Li_2S_8 in TEGDME e DOL:DME (1:1 v:v) LiTFSI 1M LiNO_3 0.5M. Le misure sono eseguite ogni ora partendo dalla soluzione fresca per 5 ore.

Lo spettro risulta maggiormente complesso rispetto al caso precedente (Figura 15). Si osservano i contributi di varie specie di polisolfuri di litio. In particolare si rilevano le bande di assorbimento associate alla presenza del Li_2S_4 , situate a 331 e 419 nm; si osservano anche le bande relative al Li_2S_6 a 351 e 479 nm ed infine la banda a 492 nm associata al Li_2S_8 . In questo caso ci sono due differenze principali rispetto al DOL/DME. In primo luogo, nonostante il TEGDME sia presente in minima concentrazione, questo permette la contemporanea presenza di più specie di polisolfuri stabili in soluzione. Inoltre nel caso precedente con il passare del tempo si osservava un'unica specie (Li_2S_4), mentre in questo caso con il passare del tempo le differenti tipologie di polisolfuri rimangono presenti.

Nello spettro misurato a tempo zero (soluzione fresh) è possibile osservare con un'intensità estremamente bassa la banda a 492 nm relativa al Li_2S_8 . Nel tempo questa banda tende ad aumentare, seppur con un'intensità inferiore rispetto alle altre bande, in particolare a 331 e 351 nm. Quindi nella soluzione catolitica analizzata le specie maggiormente stabili risultano Li_2S_4 e Li_2S_6 , anche se nel tempo si osserva con maggiore chiarezza anche il contributo del Li_2S_8 .

Nella figura 17 si riporta lo spettro registrato per la soluzione catolitica in cui sono presenti i polisolfuri sintetizzati in DEGDME; in questo caso si assiste ad una situazione intermedia tra il TEGDME e il DOL/DME. Si osservano le bande relative a vari tipi di polisolfuri, in particolare le più intense sono le bande di assorbimento associate alla presenza del Li_2S_4 , situate a 331 e 419 nm. Si possono osservare anche le bande relative al Li_2S_6 a 351 e 479 nm anche se con un'intensità inferiore rispetto al TEGDME. Infine si rileva la banda a 492 nm associata al Li_2S_8 ; anche in questo caso inizialmente non è possibile osservarne il contributo, con il passare del tempo aumenta l'intensità della banda relativa al Li_2S_8 .

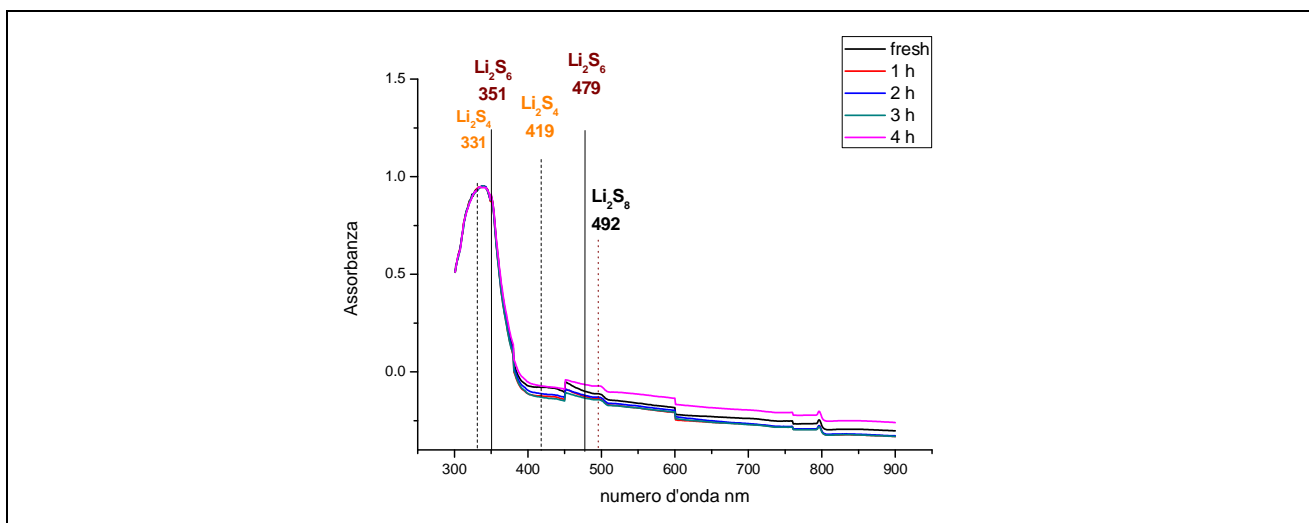


Figura 17. Spettro UV/Vis di una soluzione 0.1 mM Li_2S_8 in DEGDM e DOL:DME (1:1 v:v) LiTFSI 1M LiNO_3 0.5M. Le misure sono eseguite ogni ora partendo dalla soluzione fresca per 5 ore.

Complessivamente il DEGDM risulta un buon solvente per la sintesi dei polisolfuri. Si osserva la contemporanea presenza di più specie disciolte infatti le soluzioni di polisolfuri prodotti in DEGDM sono caratterizzati da una buona stabilità.

Nella figura 18 viene riportato lo spettro UV-Vis relativo ad una soluzione di polisolfuri sintetizzati in DMSO. In questo caso si osserva un comportamento del tutto differente rispetto ai campioni precedenti. La prima differenza riguarda la preparazione del campione, infatti a causa dell'elevata instabilità della soluzione catolitica lo spettro è stato registrato utilizzando una soluzione in cui è presente come unico solvente il dimetilsolfossido. Inoltre a causa dell'elevata intensità del colore della soluzione i polisolfuri sono stati ulteriormente diluiti rispetto agli altri campioni precedenti fino ad ottenere una soluzione 0,025 mM.

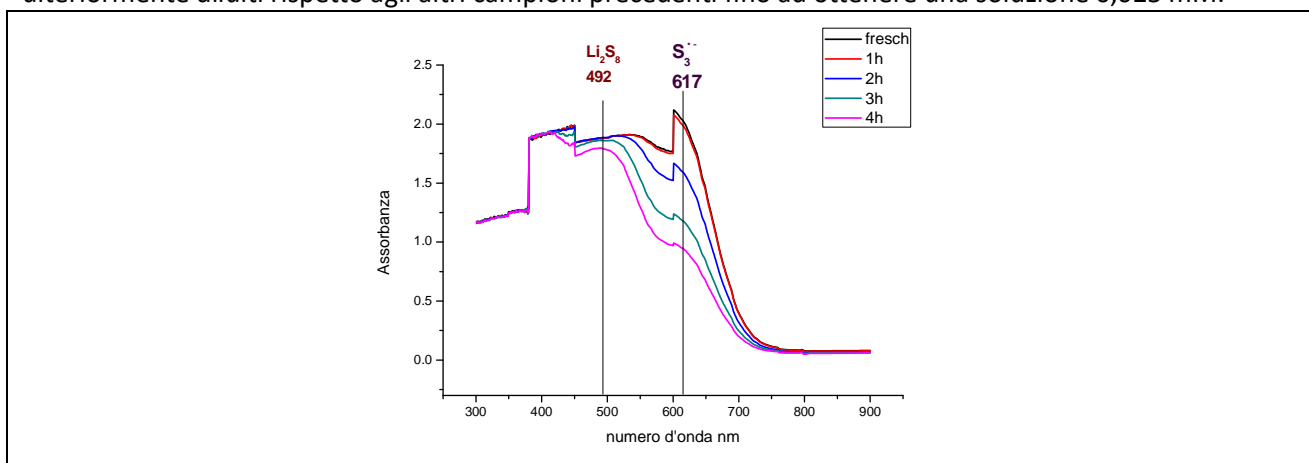


Figura 18. Spettro UV/Vis di una soluzione 0.025 mM Li_2S_8 in DMSO. Le misure sono eseguite ogni ora partendo dalla soluzione fresca per 4 ore.

In questo spettro risultano completamente assenti i contributi legati al Li_2S_4 e Li_2S_6 con le rispettive bande a 331/419 nm e 351/479 nm. Inizialmente il contributo predominante è riconducibile al radicale $\text{S}_3^{\bullet-}$, nel tempo la banda a 617 nm tende a diminuire mentre la banda a 492 nm relativa al Li_2S_8 aumenta d'intensità. Nel complesso il DMSO rende molto stabile la soluzione di polisolfuri, in particolare riesce a solubilizzare la maggiore quantità di Li_2S_8 rispetto agli altri solventi. Purtroppo quando si miscelano la soluzione elettrolitica standard e quella di polisolfuri non si ottiene una soluzione catolitica abbastanza stabile per essere sottoposta a misure spettrofotometriche. L'instabilità della soluzione non permette un suo impiego come materiale attivo in una cella Li-S ibrida.

3.2.2 Caratterizzazione elettrochimica dei supporti conduttivi

In questo paragrafo vengono riportati i risultati ottenuti nelle caratterizzazioni elettrochimiche relative ai supporti conduttivi utilizzati. Poiché il materiale attivo si trova disciolto in soluzione il supporto, sulla cui superficie avvengono effettivamente le reazioni di ossidoriduzione, svolge un ruolo di primaria importanza nel funzionamento di una batteria. Pertanto le prestazioni di una cella saranno influenzate dal tipo di supporto conduttivo utilizzato.

Nella tabella 2 vengono riassunti i principali risultati emersi dalle prove eseguite sui differenti tipi di supporto conduttivo. La finestra di potenziale utilizzata per queste prove è compresa tra 3 e 1,5V. Viene riportata in tabella la capacità specifica media espressa come percentuale rispetto alla capacità teorica dello zolfo, nei primi 10 cicli di carica e scarica. Sono riportati anche i valori di efficienza Coulombica media, la perdita di capacità specifica tra il primo e secondo ciclo di scarica ed infine il valore di capacità specifica misurato dopo la prima scarica.

Tabella 2. Caratterizzazione elettrochimiche di differenti supporti conduttivi in batterie Li-polisolfuri (elettrolita DOL/DME 1:1 ; sale di litio 1 M; LiNO₃ 0.5 M + polisolfuri aggiunti Li₂S₈ 0.1M in DOL/DME 1:1)

Supporto conduttivo	% capacità teorica (#primi 10 cicli)	Efficienza Coulombica media	perdita di capacità specifica tra I e II ciclo	capacità specifica prima scarica mAh/g
Carbon paper	36%	0,96	181	837
Nanotubi di carbonio	35%	0,99	361	1274
Carbon cloth	30%	0,87	137	647
Carbone KJB	43%	0,99	173	1058

Dalla tabella riassuntiva non emergono delle differenze evidenti, le celle con i diversi supporti carboniosi sono caratterizzati da un elevata reversibilità del processo di carica e scarica.

Vengono descritti nel dettaglio i grafici relativi alle prove galvanostatiche eseguite utilizzando i vari supporti in batterie Li-S ibride.

3.2.2.1 Carbon paper

Nella Figura 19 viene riportato il comportamento elettrochimico della cella con carbon paper come supporto conduttivo (Toray TGP-H-120).

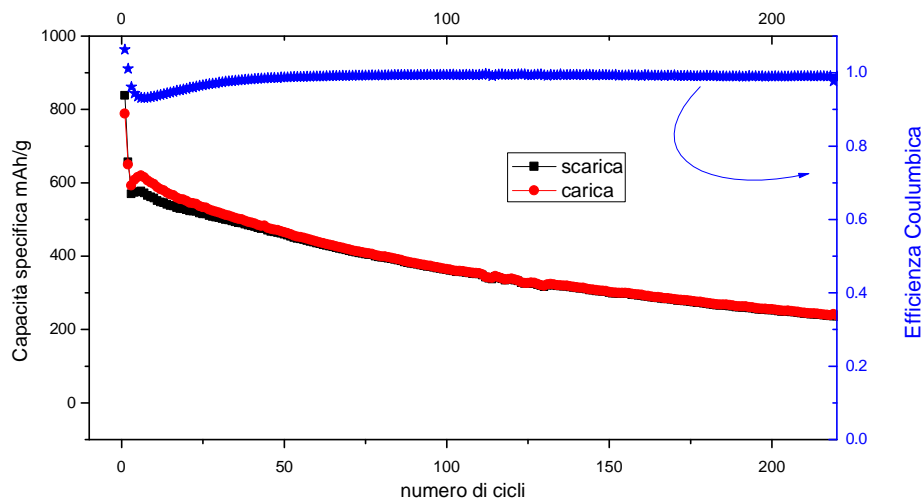


Figura 19. Prestazioni elettrochimiche di una batteria Li-polisolfuri; elettrodo di lavoro carbon paper: ciclazioni galvanostatiche prolungate: capacità specifica (in carica e scarica) efficienza Coulombica in funzione del numero di cicli.

La batteria ha funzionato per oltre 220 cicli di carica e scarica, la capacità specifica iniziale è superiore a 800 mAh/g. Durante i primi 25 cicli circa il processo di carica e scarica non risulta completamente reversibile, il valore di efficienza Coulombica è 0,94. Nei successivi cicli invece si osservano valori molto stabili, prossimi a 1; indicando un'elevata reversibilità complessiva. Nell'insieme si riscontra una graduale diminuzione dei valori di capacità specifica: dopo 100 cicli la capacità specifica vale 362 mAh/g; dopo 200 cicli 252 mAh/g. La ritenzione di capacità per ciclo è mediamente pari allo 0,6%.

3.2.2.2 Nanotubi di carbonio (CNT)

Sono stati utilizzati dei nanotubi multiwalled (>90% carbon basis, O.D. x I.D. x L 10-15 nm x 2-6 nm x 0.1-10 m sigma aldrich) come materiale per la preparazione dell'elettrodo di lavoro. L'elettrodo è stato preparato miscelando i nanotubi con teflon in rapporto in peso 92:8. Nella figura 20 si riportano i valori di capacità specifica e l'efficienza Coulombica rispetto al numero di cicli relativa ad una cella Li-polisolfuri con CNT come supporto conduttivo.

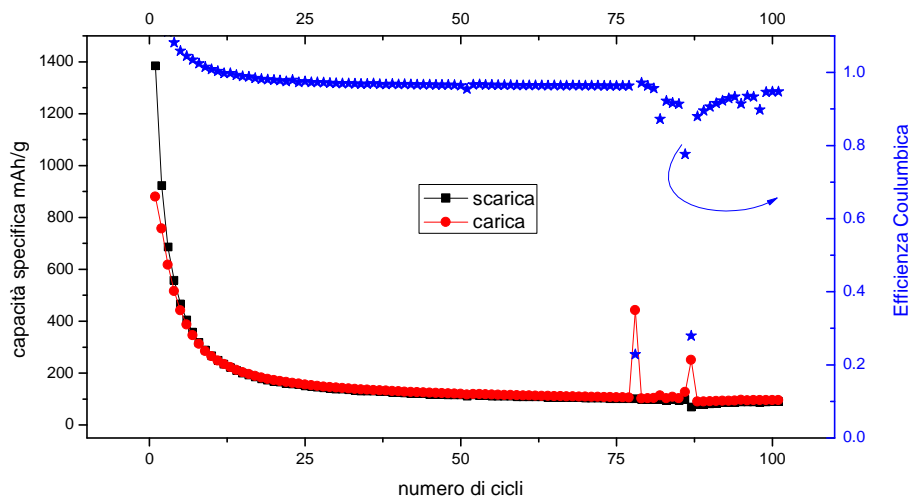


Figura 20. Prestazioni elettrochimiche di una batteria Li-polisolfuri; elettrodo di lavoro nanotubi di carbonio (CNT): ciclaggi galvanostatici prolungati: capacità specifica (in carica e scarica) ed efficienza Coulombica in funzione del numero di cicli.

La capacità specifica misurata durante la prima scarica è di 1380 mAh/g, vicina al valore teorico di capacità dello zolfo; tuttavia nei 5 cicli successivi si riduce di circa 1000 mAh/g. Escludendo i primi 10 cicli la cella mostra un comportamento molto regolare: l'efficienza Coulombica è mediamente intorno a 0,97; si osserva inoltre una perdita di capacità pari ad 1% per ciclo. Dopo 100 cicli la capacità specifica è di circa 100 mAh/g il 7% rispetto al valore iniziale. Questa elevata diminuzione di capacità indica la tendenza dei polisolfuri in soluzione a precipitare come specie scarsamente conduttive e di fatto inattive da un punto di vista elettrochimico.

3.2.2.3 Carbon cloth

Vengono riportate nella figura 21 le prestazioni elettrochimiche ottenute da una cella con elettrodo di lavoro di carbon cloth (E-TEK HT 1400W). La cella mostra una buona stabilità anche se è stata in grado di effettuare solamente 50 cicli di carica e scarica. La capacità specifica in scarica risulta piuttosto stabile nel tempo, dopo il primo ciclo si passa da 647 a 510 mAh/g. Nei cicli successivi si riscontra una diminuzione dei valori di capacità graduale: in 50 cicli si è ridotta del 27%. Complessivamente nel processo di carica e scarica non si osserva una elevata reversibilità, solamente durante i primi 10 cicli i valori di capacità specifica ottenuti in carica sono sovrapponibili a quelli rilevati in scarica. Nei restanti cicli si riscontra una differenza sistematica tra il processo di carica e scarica. L'efficienza Coulombica risultante è in media di 0,87.

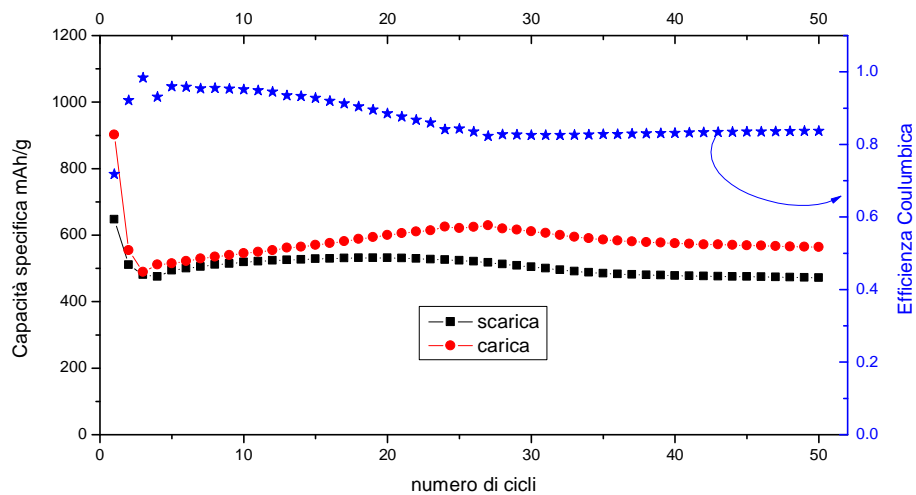


Figura 21. Prestazioni elettrochimiche di una batteria Li-polisolfuri; elettrodo di lavoro carbon cloth: ciclazioni galvanostatiche prolungate: capacità specifica (in carica e scarica) efficienza Coulombica in funzione del numero di cicli.

2.2.2.4. Carbone Ketjen black (KJB)

Nella Figura 22 viene riportato il comportamento elettrochimico di una cella Li-polisolfuri con elettrodo di lavoro composto da KJB-teflon 92:8.

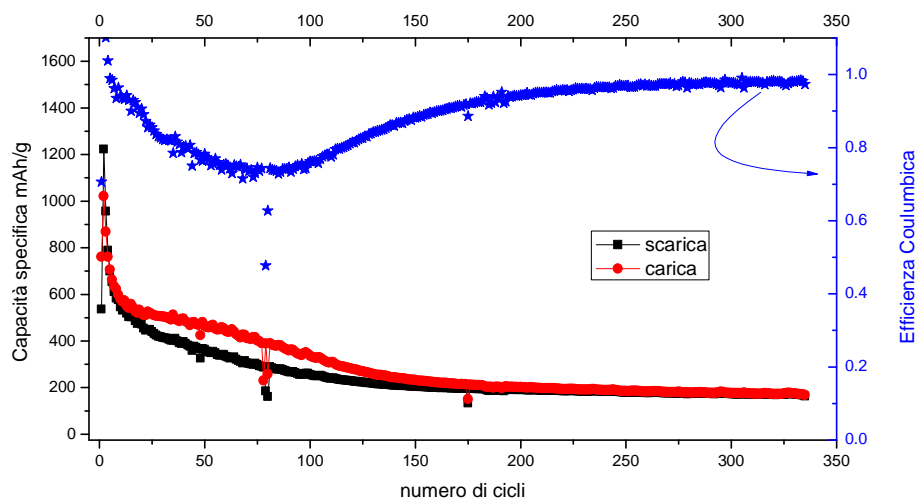


Figura 2 Prestazioni elettrochimiche di una batteria Li-polisolfuri; elettrodo di lavoro carbone Ketjen black (KJB): ciclazioni galvanostatiche prolungate: capacità specifica (in carica e scarica) efficienza Coulombica in funzione del numero di cicli.

La batteria ha funzionato per oltre 300 cicli di carica e scarica, conservando una capacità specifica dopo 335 cicli di 165 mAh/g. Inizialmente il valore di capacità specifica è superiore a 1000 mAh/g, tuttavia si assiste, anche in questo caso, ad una rapida diminuzione dei valori di capacità ottenuti. Nell'intervallo di cicli dal 25 al 125 si riscontra una evidente separazione dei valori di capacità ottenuti in carica e scarica: l'efficienza Coulombica risulta inferiore a 0,9. Nei successivi cicli si osserva invece un aumento del valore di efficienza Coulombica che raggiunge valori prossimi ad 1. Pertanto con il passare dei cicli si assiste ad un aumento della reversibilità del processo di carica e scarica. Durante i primi 150 cicli la ritenzione di capacità è circa il 2% per ciclo; nei rimanenti la velocità con cui diminuisce la capacità per ciclo si riduce sensibilmente fino ad un valore di 0,2%.

Per facilitare il confronto dei risultati ottenuti vengono riportati nella figura 23 i valori di capacità specifica in scarica in funzione del numero di cicli per le batterie Li-polisolfuro con differenti supporti conduttivi. Le celle sono state sottoposte a 100 cicli di carica scarica con una corrente pari a C/10. Con tutti i supporti utilizzati si osserva una iniziale diminuzione dei valori di capacità; questo comportamento dipende dalla formazione durante il processo di scarica e carica di specie come Li_2S e S che sono insolubili e poco conduttive. In questo modo il quantitativo di materiale attivo presente in soluzione diminuisce nel corso del funzionamento della cella. Nel caso dei nanotubi nei primi 10 cicli la capacità si riduce dell'80%. Per gli altri supporti la diminuzione dei valori di capacità risulta contenuta: il carbone KJB passa da 1050 a 590 mAh/g, il carbon paper passa da 840 a 560 mAh/g.

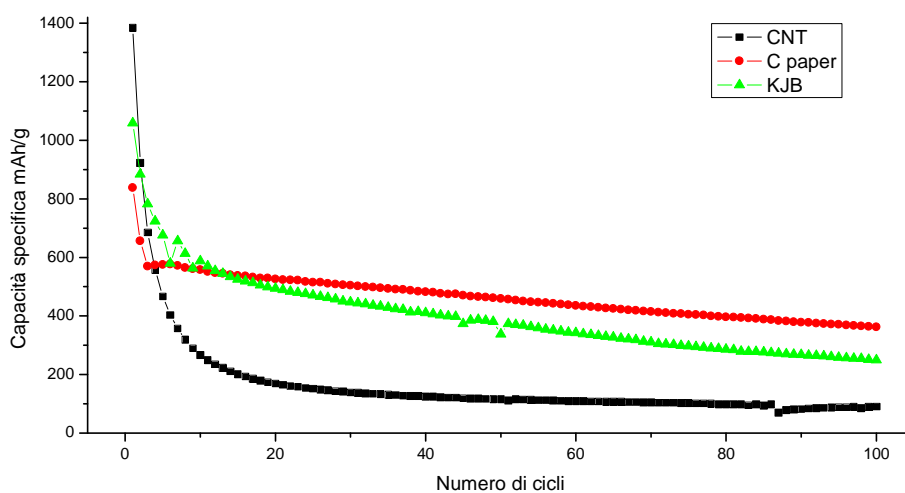


Figura 23. Riassunto prestazioni elettrochimiche dei vari supporti conduttivi testati; capacità specifica misurata in scarica in funzione del numero di cicli.

Il carbon paper è il materiale che risulta più stabile, dopo 100 cicli la capacità specifica risulta superiore a 350 mAh/g, contro i 250 del KJB e i 100 dei nanotubi; anche in termini di ritenzione di capacità, il carbon paper mostra le migliori prestazioni.

Un aspetto importante che non emerge dalla figura 23 riguarda il numero di cicli che la cella riesce ad compiere senza degradarsi; in questo caso, come riportato in Figura 22, la batteria con il carbone KJB come supporto risulta maggiormente affidabile, infatti il processo di carica e scarica viene eseguito per 320 volte.

In conclusione il carbon paper garantisce i valori di capacità specifica e reversibilità maggiori rispetto agli altri supporti. Il carbone KJB invece garantisce una migliore resistenza nel tempo. Quindi per prove di durata superiore ai 200 cicli di carica e scarica il KJB sembrerebbe essere il supporto conduttivo più affidabile.

Vengono a questo proposito riportate le caratterizzazioni SEM-EDX eseguite su un elettrodo KJB-teflon dopo essere utilizzato in una batteria Li-polisolfuri. Queste analisi forniscono informazioni sullo stato del supporto conduttivo dopo essere stato sottoposto a numerosi cicli di carica e scarica (oltre 300).

La caratterizzazione morfologica post mortem di un elettrodo KJB-teflon viene riportata nelle Figure 24 e 25. Nella figura 24a viene riportata la superficie dell'elettrodo. Le misure EDX sono riportate nella figura 24b. Attraverso questa tecnica non è possibile determinare il tipo di polisolfuri presenti, si ottengono informazioni sulla presenza o meno dello zolfo elemento. Nel caso riportato l'intera superficie dell'elettrodo di lavoro risulta uniformemente coperta di zolfo.

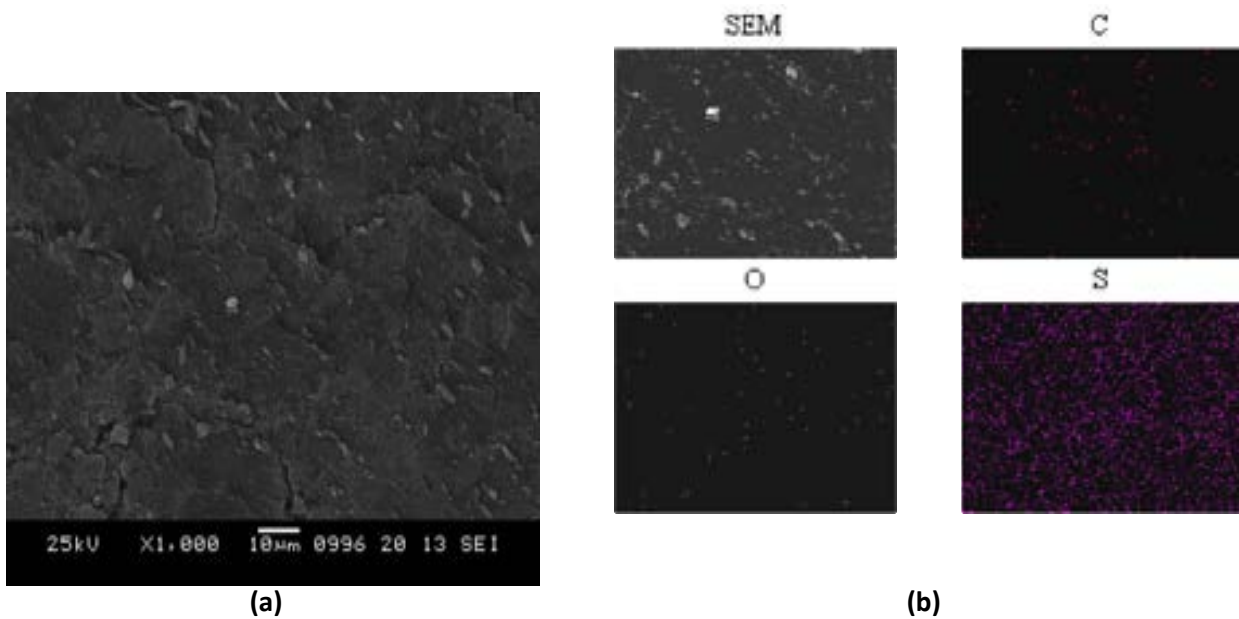


Figura 24. (a) immagine SEM post mortem di un elettrodo composito carbone Ktjen Black e PTFE; (b) Spettroscopia (EDS) mappa distribuzione degli elementi ossigeno (verde), carbone (rosso), zolfo (viola).

L'elettrodo di lavoro ha la funzione di fornire dei siti utili affinché possano avvenire le reazioni di ossidoriduzione riguardanti lo zolfo ed i vari polisolfuri. Se i siti di reazione sono concentrati esclusivamente sulla superficie dell'elettrodo difficilmente sarà possibile utilizzare il materiale attivo nella sua interezza. Per questo motivo sono state registrate immagini in sezione, per valutare se l'intero spessore dell'elettrodo contribuisca alla riduzione elettrochimica dello zolfo.

La figura 25 mostra l'immagine SEM relativa alla sezione dell'elettrodo. La struttura lamellare osservata sulla superficie dell'elettrodo (indicata da una freccia rossa) può essere associata alla presenza di residui di separatore in fibra di vetro rimasti attaccati alla superficie dell'elettrodo. Le analisi EDX confermano questa assunzione, infatti sull'elettrodo si rileva la presenza di silicio proveniente dalla fibra di vetro che costituisce il separatore. Nella figura 25b si osserva inoltre la presenza dello zolfo lungo tutto lo spessore dell'elettrodo. Da questo risultato si può dedurre che l'intero elettrodo fornisce siti utili alle reazioni elettrochimiche.

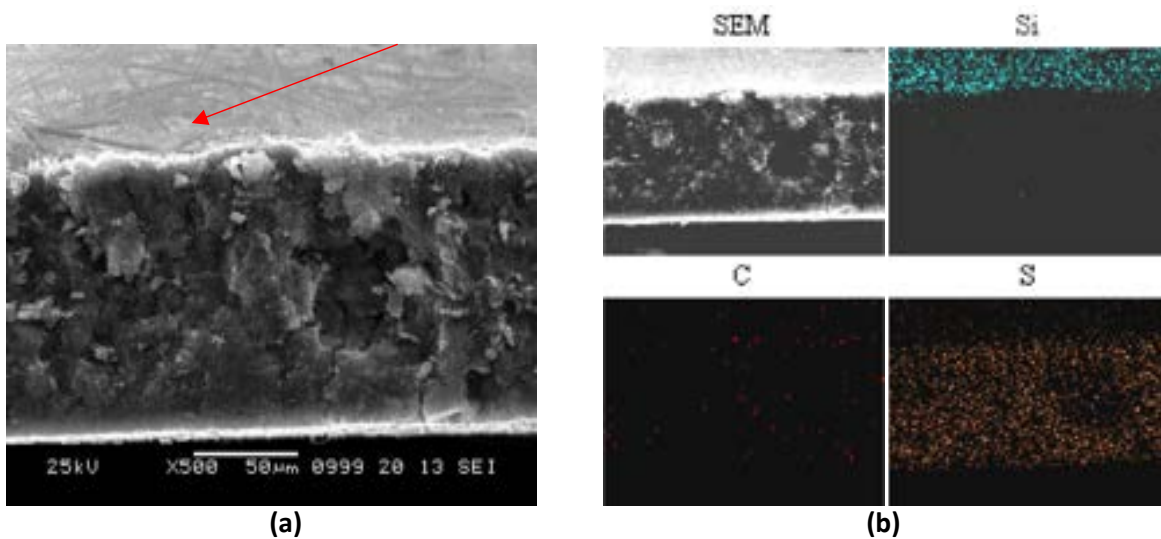


Figura 3(a) Immagine SEM post mortem della sezione di un elettrodo composito carbone Ktjen Black e PTFE ; (b) Spettroscopia (EDS) mappa distribuzione degli elementi silicio (turchese), carbone (rosso), zolfo (arancione).

Pertanto KJB/PTFE può essere utilizzato come un valido materiale composito conduttivo per la preparazione degli elettrodi utilizzati nelle batterie Li-S ibride e semiflusso in quanto permea la permeazione della soluzione all'interno dell'elettrodo. Questo comportamento conferma le buone prestazioni elettrochimiche ottenute dalle batterie con elettrodi a base di KJB/PTFE

3.2.3 Caratterizzazione solventi di sintesi dei polisolfuri

In questo paragrafo verranno riportate le prove di caratterizzazione eseguite sulle batterie Li-polisolfuri utilizzando come supporto conduttivo il carbone KJB. I polisolfuri sono stati sintetizzati con 4 differenti solventi e miscelati con la soluzione elettrolitica per formare il catolita, come descritto nel paragrafo 3.2.2. A parità di condizioni viene evidenziato l'effetto del solvente di sintesi, quindi del catolita, nelle prestazioni elettrochimiche delle batterie.

Nella tabella 2 vengono riportati i valori ottenuti nelle prove galvanostatiche ottenute con una finestra di potenziale compresa tra 3 e 1,5 V. In particolare oltre al tipo di solvente o miscela di sintesi vengono riportati i risultati ottenuti, in termini di capacità specifica media per i primi 10 cicli, espressa come percentuale rispetto al valore teorico dello zolfo. Vengono inoltre riportati i valori di efficienza Coulombica media per il numero totale di cicli di carica e scarica compiuti dalla batteria, la diminuzione di capacità specifica in scarica tra primo e secondo ciclo; infine il valore di capacità specifica ottenuto dopo il primo processo di scarica.

I dati relativi al DMSO non vengono riportati perché le batterie testate utilizzando questo tipo di catolita non mostrano un comportamento stabile. Il solvente dimetilsolfossido stabilizza fortemente i polisolfuri, tuttavia dopo essere stato miscelato con l'elettrolita non si osserva un corretto comportamento elettrochimico delle celle.

Tabella 3. Caratterizzazione elettrochimiche di batterie Li-polisolfuri con differenti soluzioni catolitiche (elettrolita DOL/DME 1:1 ; sale di litio 1 M; LiNO₃ 0.5 M + polisolfuri aggiunti Li₂S₈ 0.1M sintetizzati in diversi solventi)

Solvente o miscela	% capacità teorica (#primi 10 cicli)	Efficienza Coulombica media	perdita di capacità specifica tra I e II ciclo	capacità specifica prima scarica	numero di cicli
DOL/DME	44%	93%	451	1393	395
DMSO	#	#	#	#	#
TEGDME	54%	92%	231	1372	999
DEGDME (diglyme)	70%	99%	172	1610	758

Dai valori riportati nella tabella si osserva che le batterie Li-polisolfuro mostrano inizialmente elevati valori di capacità specifica. Anche la perdita di capacità tra primo e secondo ciclo risulta piuttosto contenuta suggerendo un'elevata reversibilità complessiva del processo di carica e scarica della batteria.

Vengono di seguito riportati i grafici relativi alle prove galvanostatiche eseguite sulle batterie Li-polisolfuri con differenti soluzioni catolitiche.

3.2.3.1 DOL/DME

Nella Figura 4 26 viene riportato il grafico relativo alle prove galvanostatiche di una cella Li-S ibrida con una soluzione catolitica composta da DOL/DME in miscela 1:1. La batteria mostra un corretto funzionamento per circa 400 cicli di carica e scarica. Durante i primi 5 cicli si osserva una repentina diminuzione dei valori di capacità specifica che inizialmente vale 1393 mAh/g. Dopo 100 cicli la capacità specifica osservata in scarica è di circa 150 mAh/g, si è così ridotta del 90% rispetto al valore iniziale. Questa significativa diminuzione è anche associata ad una netta separazione dei valori di capacità ottenuti in carica e scarica, l'efficienza

Coulombica infatti raggiunge valori di 0,8. Pertanto nei primi 100 cicli il processo elettrochimico risulta scarsamente reversibile. I successivi 300 cicli sono invece caratterizzati da una spiccata reversibilità complessiva del processo elettrochimico: l'efficienza Coulombica assume stabilmente valori prossimi all'unità e la perdita di capacità per ciclo è estremamente ridotta. La ritenzione di capacità infatti è di 0,03%, quindi in 300 cicli la capacità specifica si riduce complessivamente di circa 50 mAh/g.

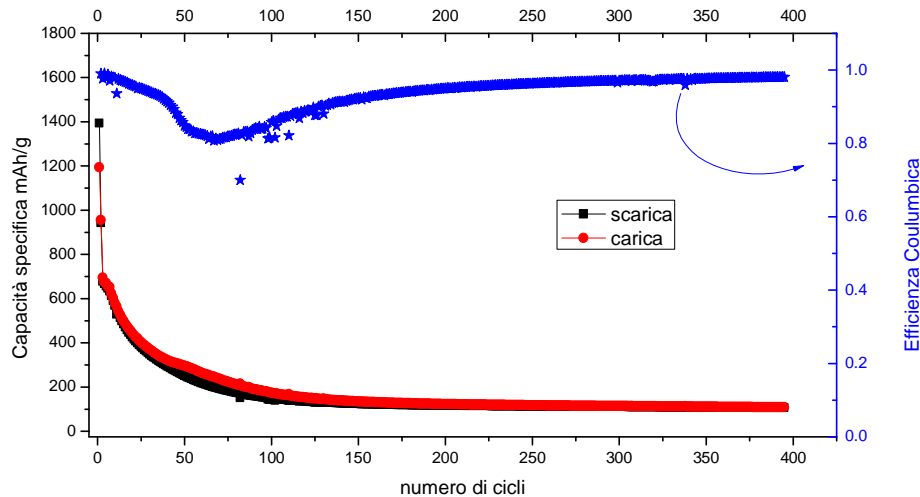


Figura 4 Prestazioni elettrochimiche di una batteria Li-polisolfuri sintetizzata in DOL/DME 1:1: ciclazioni galvanostatiche prolungate: capacità specifica (in carica e scarica) efficienza Coulombica in funzione del numero di cicli.

Complessivamente il funzionamento elettrochimico dei polisolfuri sintetizzati in DOL/DME è caratterizzato da una buona stabilità, anche se le prestazioni ottenute dalle batterie, specialmente in termini di capacità specifica, sono decisamente basse.

3.2.3.2 TEGDME

Nella figura 27 si riporta il comportamento elettrochimico relativo ai polisolfuri sintetizzati in tetraetilenglicoldimetil etero (TEGDME) ed utilizzati come materiale attivo in una batteria Li-polisolfuri. La cella riportata è stata sottoposta a 1000 cicli di carica e scarica.

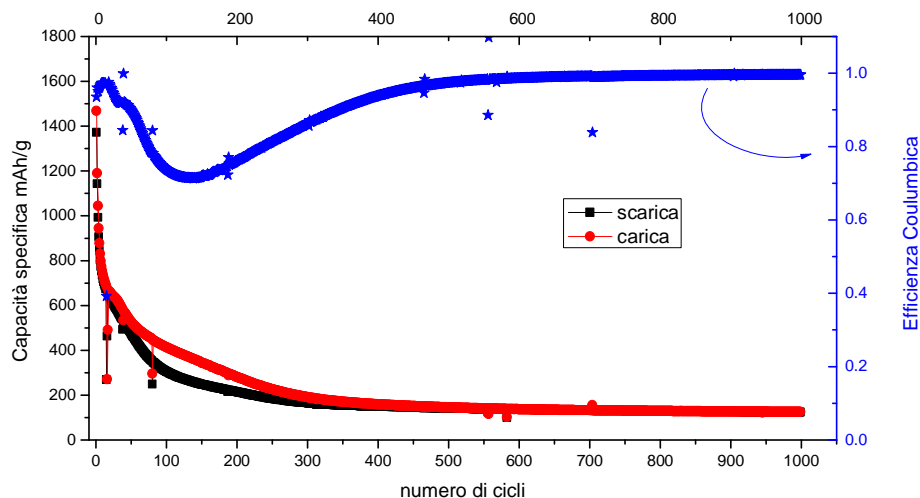


Figura 27. Prestazioni elettrochimiche di una batteria Li-polisolfuri sintetizzata in TEGDME: ciclazioni galvanostatiche prolungate: capacità specifica (in carica e scarica) efficienza Coulombica in funzione del numero di cicli.

Inizialmente la batteria esibisce una capacità specifica di 1372 mAh/g, anche in questo caso nei primi cicli si osserva una significativa diminuzione del valore di capacità. Dopo 100 cicli di carica e scarica la capacità specifica si riduce del 77% rispetto al valore iniziale, a 200 cicli si rileva un valore pari al 15,5% del valore iniziale. Come nel caso precedente si osserva, contemporaneamente all'elevata diminuzione di capacità, una evidente differenza di valori esibiti durante il processo di carica e di scarica. Il grafico dell'efficienza Coulombica corrispondente mostra una iniziale flessione verso valori tanto più lontani da 1 quanto più è alta la differenza di capacità tra carica e scarica. Con l'aumentare del numero di cicli l'efficienza Coulombica aumenta fino a stabilizzarsi ad un valore unitario negli ultimi 500 cicli. Infine la ritenzione di capacità dopo 350 cicli si stabilizza: si riscontra una diminuzione media di capacità per ciclo di 0,03%. Pertanto il processo elettrochimico è caratterizzato per oltre 650 cicli da un'elevata stabilità e reversibilità complessiva. Dopo 1000 cicli di carica e scarica la capacità specifica ottenuta è di 125 mAh/g.

3.2.3.3 DEGDME

Il grafico relativo al comportamento elettrochimico dei polisolfuri sintetizzati in *diethylenglicol dimetiletere* (DEGDME), ed utilizzati per la preparazione di una soluzione catolitica viene riportato in figura 28.

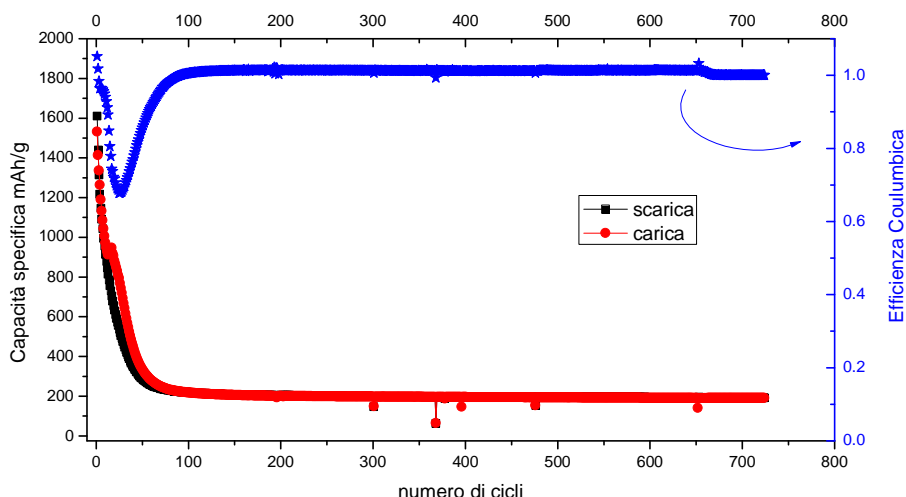


Figura 28. Prestazioni elettrochimiche di una batteria Li-polisolfuri sintetizzati in DEGDME: ciclazioni galvanostatiche prolungate: capacità specifica (in carica e scarica) efficienza Coulombica in funzione del numero di cicli.

La cella è stata sottoposta a 725 cicli di carica e scarica. La capacità specifica iniziale misurata è pari a 1610 mAh/g; questo valore ottenuto corrisponde al 96% della capacità specifica teorica per la coppia S/S²⁻. Si assiste nei cicli successivi ad una notevole diminuzione dei valori di capacità, in 60 cicli si è ridotta dell'84%. I cicli successivi sono invece caratterizzati da una notevole stabilità; nel tempo si assiste ad una riduzione del valore di capacità per ciclo estremamente contenuta. Dal ciclo 100 al ciclo 725 la capacità specifica passa da 218 a 190 mAh/g, riducendosi complessivamente di soli 28mAh/g in 625 cicli di carica e scarica. La ritenzione di capacità assume valori dell'ordine di 0,025% per ciclo. L'efficienza Coulombica ha una iniziale diminuzione, raggiungendo il valore di 0,67; dopo il centesimo ciclo assume stabilmente un valore unitario confermando un elevato grado di reversibilità del processo di carica e scarica.

Confronto

Per facilitare il confronto dei risultati ottenuti viene riportato il grafico nella figura 19, in cui vengono mostrati i valori di capacità specifica in scarica ottenuti dalle batterie Li-polisolfuri utilizzando le tre diverse soluzioni catolitiche.

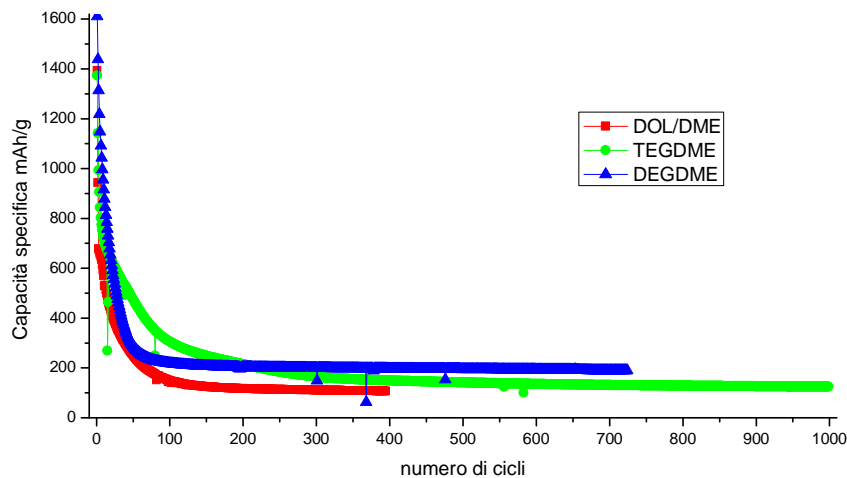
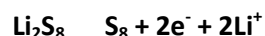


Figura 5 Riassunto delle prestazioni elettrochimiche delle soluzioni catolitiche testate; capacità specifica misurata in scarica in funzione del numero di cicli

La batteria contenente TEGDME nella soluzione catolitica ha una maggiore durata, riuscendo a effettuare 1000 cicli di carica e scarica. Complessivamente le batterie riportate mostrano un comportamento simile tra loro: si riscontrano inizialmente elevati valori di capacità specifica, prossimi al valore teorico dello zolfo; tuttavia si assiste ad una repentina diminuzione di tali valori. Nel caso del DOL/DME e del DEGDME questa diminuzione dei valori di capacità specifica è concentrata nei primi 50/60 cicli, mentre nel TEGDME è più lenta. In seguito si assiste in tutti e tre i casi ad una considerevole stabilità: le batterie mostrano un comportamento reversibile e la capacità specifica diminuisce in modo estremamente ridotto; nel grafico si osserva un plateau più o meno lungo in base al numero di cicli di carica e scarica che la batteria è riuscita ad effettuare. Nel caso del DEGDME al termine del funzionamento della batteria, 725 cicli, si misura il valore di capacità specifica più alto rispetto ai campioni analizzati. Il valore misurato, 190 mAh/g, è decisamente inferiore rispetto al valore teorico di una batteria Li-S, pertanto questo tipo di batterie è ancora lontano da un utilizzo pratico con le prestazioni attese. È importante sottolineare tuttavia che il valore di capacità specifica ottenuto è comunque maggiore rispetto ai valori di capacità specifica dei materiali catodici attualmente utilizzati nelle batterie Li-ione in commercio. L'andamento caratteristico delle prestazioni in termini di capacità di queste batterie con il materiale attivo disciolto nella soluzione elettrolitica, va ricondotto alla formazione di specie insolubili ed isolanti durante il processo elettrochimico stesso. Il contenuto di materiale elettrochimicamente attivo subisce, durante i primi cicli, una significativa diminuzione; solamente una porzione ridotta di materiale attivo continua ad effettuare il processo di carica e scarica in modo sostanzialmente reversibile.

Nei grafici che riportano i profili di tensione in funzione del tempo delle batterie prese finora in esame è possibile osservare con maggiore chiarezza la variazione del contenuto del materiale attivo all'interno delle celle stesse.

Vengono riportati i grafici relativi ai profili di tensione in funzione del tempo e della capacità specifica per i primi 10 cicli di scarica e carica. La figura 30 si riferisce ad una miscela di DOL/DME 1:1 utilizzati per la sintesi dei polisolfuri; si osserva una progressiva variazione dei profili rispetto al tempo (figura 30a). Nella figura 30b viene riportato il particolare dell'ingrandimento, del plateau in carica, relativo ai primi due cicli. Si osserva una diminuzione di circa 100 mV del potenziale di ossidazione del polisolfuro a zolfo. In letteratura il plateau a 2.4V risulta assegnato all'ossidazione del Li_2S_8 a zolfo secondo la reazione:



Dal secondo ciclo di carica il plateau a 2.4 V tende a sparire; questo comportamento è associato alla diminuzione della specie Li_2S_8 che è stata consumata durante la prima carica e successivamente viene riformata in concentrazione sempre più bassa.

Nella figura 30c si riportano i profili di potenziale in funzione della capacità specifica: si può osservare come nei vari cicli di carica scarica il contributo alla capacità sia sostanzialmente costante e reversibile per quanto riguarda la finestra di potenziale tra 2 e 2.4 V mentre nell'intervallo di potenziale tra 2.4 e 3 in carica e tra 2 e 1.5 in scarica si assiste ad una graduale diminuzione del valore di capacità. Questo fenomeno avviene per la formazione di specie insolubili che difficilmente vengono solubilizzate nuovamente nell'elettrolita. In particolare il solfuro di litio risulta essere anche fortemente isolante. La formazione del Li_2S avviene secondo le seguenti reazioni:

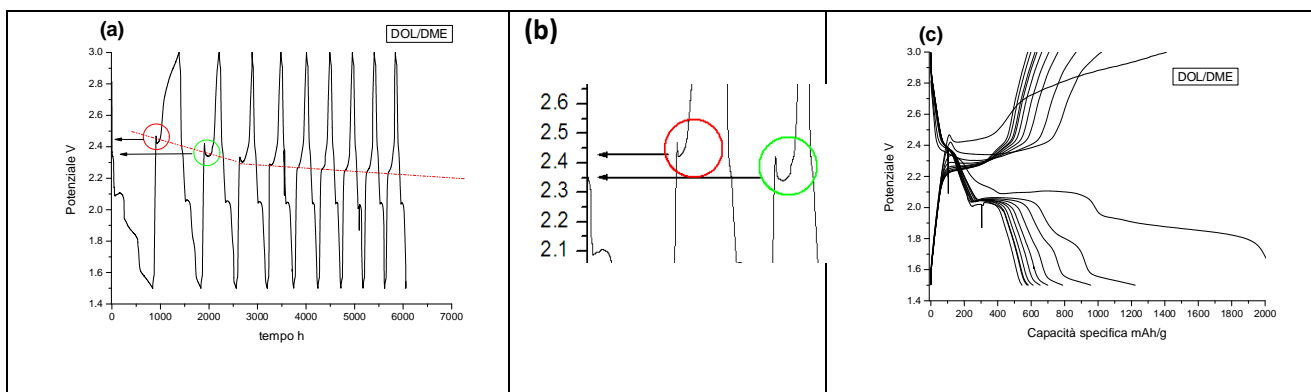
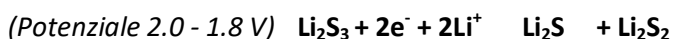


Figura 30. Prestazioni elettrochimiche di una batteria Li-polisolfuri sintetizzati in DOL/DME 1:1. Profili di potenziale in funzione del tempo per 10 cicli a C/10 (a) ingrandimento del primo plateau osservato durante il processo di carica nei primi due cicli (b) profili di potenziale in funzione della capacità specifica per 10 cicli a C/10 (c).

Nella figura 31 si riportano i risultati relativi al catolita contenente TEGDME. I profili di potenziale in funzione del tempo sono complessivamente più regolari rispetto al DOL/DME; con il passare dei cicli si osservano delle variazioni graduali ed in generale contenute. Si riscontra anche in questa cella la variazione del plateau in carica a 2,4V con il susseguirsi dei cicli (figura 31b). Pertanto il Li_2S_8 tende ad essere consumato e formato nuovamente in minore concentrazione, mentre la formazione di specie insolubili e non attive dal punto di vista elettrochimico avviene in modo meno repentino rispetto al caso precedente. Nella figura 31c si osserva quanto detto: la diminuzione della capacità specifica nei vari cicli è decisamente contenuta e caratterizzata da un andamento più graduale. Osservando il processo di scarica, il plateau a circa 2V associato alla riduzione delle catene di polisolfuri a catena lunga per formare quelle a catena corta fino a formare Li_2S_3 e Li_2S_2 , esibisce un contributo alla capacità specifica decisamente maggiore rispetto al caso del DOL/DME. Questo comportamento dipende dalla presenza in soluzione di una maggiore quantità di polisolfuri che partecipano alle reazioni di ossidoriduzione in modo maggiormente reversibile. I risultati ottenuti con la caratterizzazione UV-Vis (figura 16) confermano la tendenza da parte del TEGDME a stabilizzare maggiormente i polisolfuri presenti in soluzione.

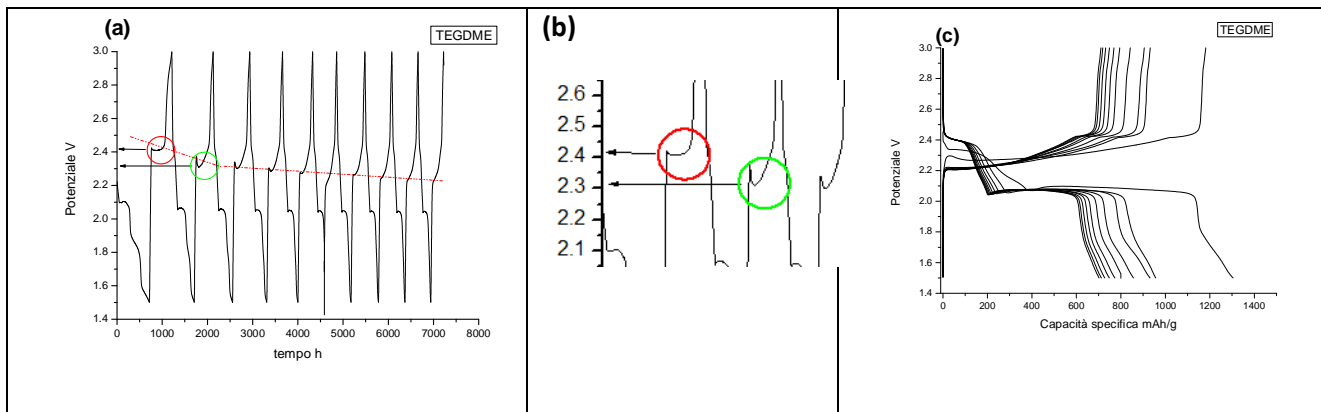


Figura 31. Prestazioni elettrochimiche di una batteria Li-polisolfuri sintetizzati in TEGDME. Profili di potenziale in funzione del tempo per 10 cicli a C/10 (a) ingrandimento del primo plateau osservato durante il processo di carica nei primi due cicli (b) profili di potenziale in funzione della capacità specifica per 10 cicli a C/10 (c).

La soluzione di polisolfuri in DEGDME è stata aggiunta all'elettrolita DOL:DME (1:1 v:v) LiTFSI 1M LiNO₃ 0.5M e testata in batterie Li-polisolfuri. Nella figura 32a vengono riportati i profili di tensione in funzione del tempo: in questo caso le curve hanno una forma più regolare rispetto alla miscela DOL/DME. Si osserva nuovamente la variazione del potenziale del plateau a 2.4V durante il processo di carica: dopo il primo ciclo tende a sparire spostandosi verso potenziali più bassi (figura 32b).

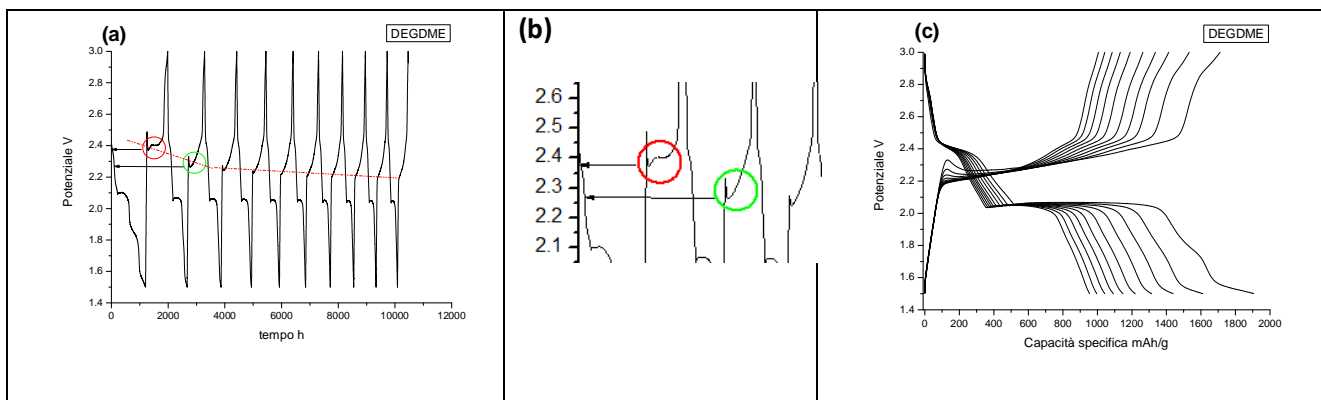


Figura 32. Prestazioni elettrochimiche di una batteria Li-polisolfuri sintetizzati in DEGDME. Profili di potenziale in funzione del tempo per 10 cicli a C/10 (a) ingrandimento del primo plateau osservato durante il processo di carica nei primi due cicli (b) profili di potenziale in funzione della capacità specifica per 10 cicli a C/10 (c).

Nella figura 32c si riportano i profili di tensione in funzione della capacità specifica per i primi 10 cicli. In questo caso la perdita di capacità risulta più graduale rispetto alla miscela DOL/DME. Si può osservare una costante diminuzione del plateau tra 2.3 e 2.4 V in carica e tra 2.3 e 2.0 V in scarica. Anche in questo caso il contenuto di materiale elettrochimicamente attivo diminuisce con il funzionamento della batteria. Il plateau a 2 V che si osserva durante il processo di scarica mostra un contributo alla capacità specifica della cella inferiore rispetto al TEGDME, tuttavia il processo di carica e scarica risulta nel complesso regolare. I risultati ottenuti confermano quanto illustrato nel riassunto delle prestazioni ottenute dalle varie diverse soluzioni catolitiche testate nelle batterie Li-S ibride (figura 29): il catolita contenente TEGDME subisce una degradazione più graduale rispetto agli altri campioni analizzati, infatti nel caso di DOL/DME e DEGDME i polisolfuri presenti in soluzione tendono ad essere trasformati in specie elettrochimicamente inattive con maggiore velocità rispetto al TEGDME, tuttavia questo problema è presente anche in quest'ultimo catolita.

3.3 Variazione della finestra di potenziale

Constatato l'andamento sistematico della diminuzione dei valori di capacità specifica riguardante le batterie Li-S ibride, è stata esaminata una modifica alle condizioni d'uso delle batterie stesse. Durante il funzionamento di una batteria Li-S, nelle varie possibili configurazioni, si può assistere alla formazione di specie insolubili e scarsamente conduttive; la formazione di queste specie avviene negli estremi della finestra di potenziale che portano alla formazione dello zolfo durante il processo di carica e a quella del solfuro di litio nel processo di scarica. In una batteria Li-polisolfuri il materiale attivo è presente disciolto in una soluzione, quindi è necessario limitare le reazioni che portano alla formazione di composti solidi. Per queste motivazioni le batterie sono state testate con una finestra di potenziale ridotta: da 2,8 a 1,7 V rispetto alla precedente che era tra 3 e 1,5 V. L'utilizzo di questi limiti non comporta una riduzione della capacità complessiva della cella.

Le batterie testate presentano la stessa composizione di quelle descritte nel paragrafo precedente (2.2.3) con la sola differenza della finestra di potenziale. Sono state effettuate anche delle caratterizzazioni su batterie che utilizzano come supporto conduttivo il carbon paper. Vengono di seguito riportati i grafici di confronto per ciascuno dei campioni analizzati.

3.3.1 DOL/DME

La figura 33 mostra il grafico in cui vengono riportati i valori di capacità specifica in funzione del numero di cicli per batterie Li-polisolfuri sintetizzati in DOL/DME. Vengono riportati i valori registrati utilizzando la finestra di potenziale ridotta tra 1,7 e 2,8 V e quella estesa tra 1,5 e 3 V. Si riportano inoltre i valori di efficienza Coulombica in funzione del numero di cicli per la cella che ha funzionato con la finestra di potenziale ridotta.

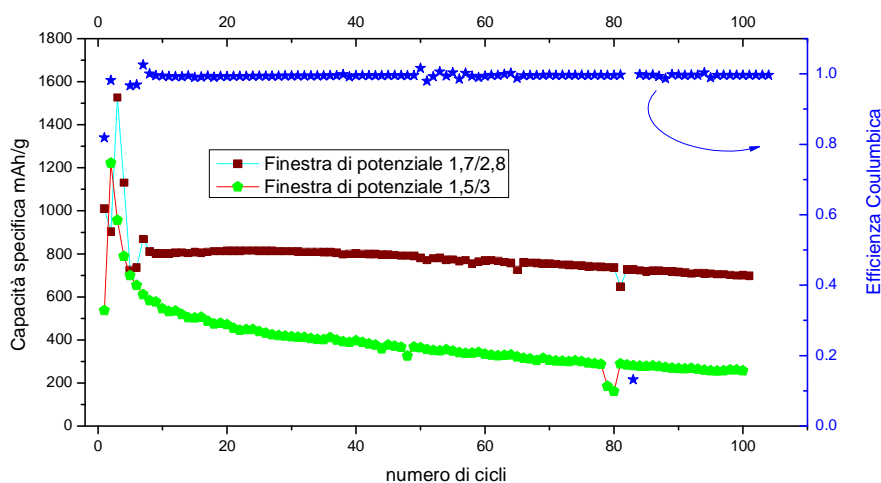


Figura 33. Prestazioni elettrochimiche di una batteria Li-polisolfuri sintetizzati in DOL/DME. Ciclazioni galvanostatiche prolungate: capacità specifica in scarica misurata con le due diverse finestre di potenziale, efficienza Coulombica in funzione del numero di cicli per la batteria testata con la finestra di potenziale ridotta.

Si osserva una differenza significativa nei valori ottenuti. In particolare si riscontra in tutti e due i casi una diminuzione dei valori di capacità specifica durante i primi cicli di carica e scarica; tuttavia nella cella con la finestra di potenziale ridotta si assiste ad un deciso miglioramento delle prestazioni. Si osserva una maggiore stabilità nel tempo, la perdita di capacità per ciclo è di 0,1%. La cella con la finestra di potenziale ridotta mostra dopo 100 cicli un valore di capacità specifica maggiore di circa 450 mAh/g rispetto alla cella utilizzata con la finestra di potenziale standard. Osservando l'efficienza Coulombica si evidenzia una elevata reversibilità del processo di carica e scarica, i valori sono prossimi all'unità durante tutto il periodo di funzionamento della cella. Questo miglioramento sistematico delle prestazioni della batteria è motivato

dalla maggiore stabilità del catolita, infatti durante i primi cicli si formano in maniera ridotta le specie insolubili e non conduttive che inficiano le prestazioni della batteria. Le prestazioni ottenute sono molto interessanti, dopo 100 cicli si osserva una capacità specifica di circa 800mAh/g; questi valori sono decisamente maggiori, oltre quattro volte, rispetto a quelli ottenuti da un materiale catodico attualmente utilizzato in una batteria commerciale.

3.3.2 TEGDME

La figura 24 mostra il comportamento elettrochimico di due celle identiche, che utilizzano polisolfuri sintetizzati nel TEGDME come materiale attivo, sottoposte a ciclagioni galvanostatiche con le due finestre di potenziale differenti.

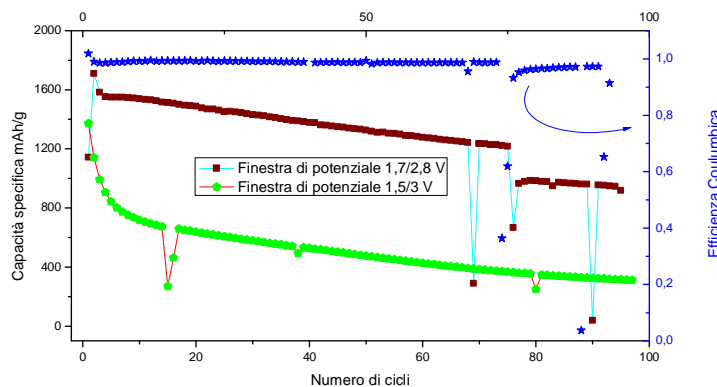


Figura 34. Prestazioni elettrochimiche di una batteria Li-polisolfuri sintetizzati in TEGDME. Ciclagioni galvanostatiche prolungate: capacità specifica in scarica misurata con le due diverse finestre di potenziale, efficienza Coulombica in funzione del numero di cicli per la batteria testata con la finestra di potenziale ridotta.

Anche in questo caso si osserva una sistematica differenza di prestazioni della cella testata con la finestra di potenziale ridotta (bordeaux). In particolare non si osserva la repentina diminuzione di capacità specifica nei primi cicli come nella batteria con la finestra di potenziale standard (verde). L'andamento delle due curve è caratterizzato da una notevole simmetria, esclusi i primi 20 cicli la diminuzione del valore di capacità per ogni ciclo è molto simile nelle due condizioni di funzionamento della cella. La differenza significativa si riscontra nei valori di capacità specifica che, nel caso della finestra di potenziale ridotta, sono oltre 800 mAh/g superiori rispetto ai valori ottenuti con la finestra di potenziale compresa tra 1,5 e 3 V. Il processo di carica e scarica relativo alla curva bordeaux è caratterizzato da un'elevata reversibilità come si può osservare dai valori di efficienza Coulombica, che risultano prossimi all'unità e stabili durante l'intero funzionamento della batteria.

Le prestazioni ottenute dalla batteria testata con la finestra di potenziale compresa tra 1,7 e 2,8 V sono estremamente interessanti. Dopo circa 100 cicli la batteria mostra dei valori di capacità specifica intorno a 1000 mAh/g, con una ritenzione di capacità di 0,3% per ciclo. Questi valori sono un valido punto di partenza per applicazioni pratiche utilizzando batterie Li-S ibride.

3.3.3 DEGDME

Vengono riportate nella Figura 6 35 le prestazioni ottenute da due batterie Li-S ibride in cui i polisolfuri sono stati sintetizzati in DEGDME. Anche in questo caso le batterie sono state testate attraverso misure galvanostatiche con le due differenti condizioni di funzionamento.

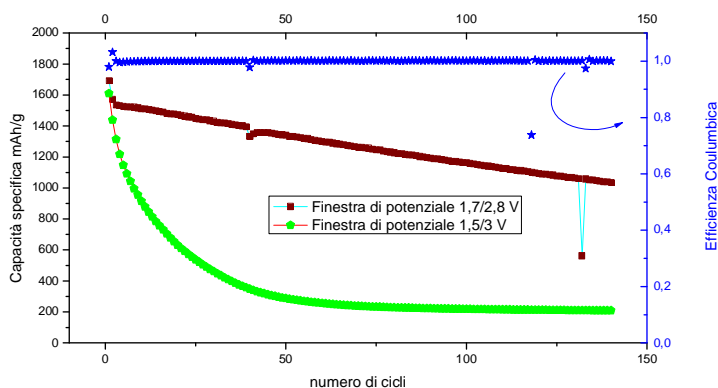


Figura 6 Prestazioni elettrochimiche di una batteria Li-polisolfuri sintetizzati in DEGDM. Ciclazioni galvanostatiche prolungate: capacità specifica in scarica misurata con le due diverse finestre di potenziale, efficienza Coulombica in funzione del numero di cicli per la batteria testata con la finestra di potenziale ridotta.

Anche in questo confronto si osservano due prestazioni nettamente distinte. Nella cella con la finestra di potenziale ridotta non si riscontra una diminuzione dei valori di capacità specifica concentrata nei primi cicli, si osserva invece una graduale diminuzione dei valori di capacità. I valori rilevati dopo oltre 100 cicli sono al di sopra dei 1000 mAh/g, il processo di carica e scarica è caratterizzato da un'elevata reversibilità, come confermano i valori di efficienza Coulombica stabilmente unitari. La differenza dei valori ottenuti è superiore a 800 mAh/g. Anche in questo caso le prestazioni ottenute indicano in questo tipo di configurazione di batteria (Li-carbone KJB con catolita) una valida base di partenza per applicazioni pratiche di batterie Li-S.

3.3.4 Carbon paper

Viene infine riportata la figura 36 relativa alle prestazioni elettrochimiche di una batteria Li-polisolfuri prodotti in DOL/DME che utilizza come supporto conduttivo il carbon paper. Anche in questo caso si riporta un confronto tra due batterie che sono state testate in due diverse finestre di potenziale 1,5:3V e 1,7:2,8 V.

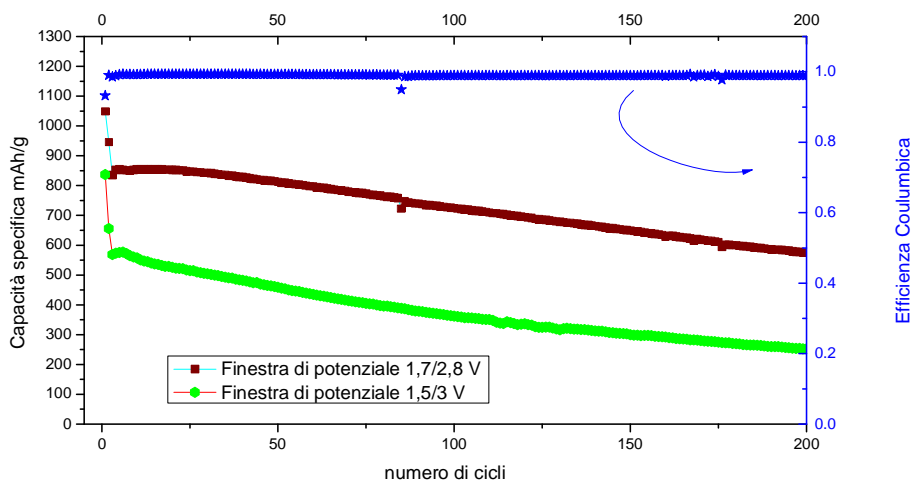


Figura 36. Prestazioni elettrochimiche di una batteria Li-polisolfuri sintetizzati in DOL/DME; elettrodo di lavoro carbon paper. Ciclazioni galvanostatiche prolungate: capacità specifica in scarica misurata con le due diverse finestre di potenziale, efficienza Coulombica in funzione del numero di cicli per la batteria testata con la finestra di potenziale ridotta.

I risultati che emergono da queste misure confermano il significativo miglioramento delle prestazioni delle batterie a cui si assiste, riducendo la finestra di potenziale di utilizzo di una cella Li-S in cui i polisolfuri disciolti in soluzione sono il materiale attivo. Nel caso del carbon paper utilizzato come supporto conduttivo viene confermato quanto emerso nel paragrafo 3.2.2.1: le batterie mostrano un elevato grado di stabilità, il processo di carica e scarica è contraddistinto da una notevole reversibilità. Dalle prove eseguite con la riduzione degli estremi dell'intervallo di potenziale a cui viene scaricata e caricata la batteria si ottiene la conferma dell'incremento delle prestazioni della cella.

In conclusione la riduzione della finestra di potenziale comporta un significativo miglioramento delle prestazioni delle batterie testate. Sono state effettuate prove variando il solvente di sintesi dei polisolfuri ed il supporto conduttivo. Il miglioramento delle prestazioni è legato ad una maggiore stabilità del catolita. La riduzione della finestra di potenziale diminuisce la quantità di specie poco solubili e scarsamente conduttive che si formano, in particolare nei primi cicli di carica e scarica; in questo modo si limitano due effetti indesiderati: l'impovertimento del materiale attivo presente e la passivazione degli elettrodi composti dai supporti conduttivi.

Le prestazioni ottenute dalle batterie Li-S ibride sono migliori di quelle ottenute con Li-S in altre configurazioni, in particolare la riduzione della finestra di potenziale permette di misurare dei valori di capacità ben al di sopra di quelli comunemente ottenuti dai materiali catodici attualmente in uso nelle batterie commerciali. Pertanto i risultati ottenuti con le batterie Li-S ibride confermano il grande interesse che riguarda la coppia S/S^{2-} come possibile candidata a sostituire le attuali batterie Li-ione.

4 Conclusioni

In questo rapporto sono riportati gli effetti delle soluzioni di polisolfuri in celle Li-S, in particolare sono stati valutati gli effetti dell'aggiunta dei polisolfuri in celle Li-S ibride come studio preliminare per batterie a semi flusso.

Nelle batterie Li-S ibride sono stati osservati gli effetti dei polisolfuri variando il supporto conduttivo, il solvente di sintesi dei polisolfuri ed infine riducendo la finestra di potenziale di lavoro delle celle. Le prestazioni ottenute sono state nettamente superiori rispetto agli elettrodi convenzionali.

- Per quanto riguarda i differenti supporti conduttivi testati gli elettrodi compositi Carbone KJB/PTFE sono quelli che hanno mostrato una maggiore stabilità nel tempo. Valori di capacità specifica e reversibilità maggiori rispetto agli altri supporti sono stati realizzati dal carbon paper. Il carbone KJB ha mostrato una migliore stabilità nel tempo. Per prove di lunga durata (superiori ai 200 cicli di carica e scarica) il KJB è risultato il supporto conduttivo più affidabile. Le analisi SEM-EDX post mortem hanno evidenziato che KJB/PTFE possono essere utilizzati nelle batterie Li-S ibride e semiflusso in quanto permettono la permeazione della soluzione all'interno dell'elettrodo.

- Tra i diversi solventi utilizzati per la sintesi dei polisolfuri soltanto il DMSO non è risultato adatto per la preparazione del catolita. Le altre soluzioni catolitiche testate hanno mostrato dei risultati molto interessanti. Complessivamente le batterie testate hanno mostrato un comportamento simile tra loro: si sono riscontrati inizialmente elevati valori di capacità specifica, prossimi al valore teorico dello zolfo, seguiti da una repentina diminuzione di tali valori. Nel caso del DOL/DME e del DEGDME questa diminuzione dei valori di capacità specifica è concentrata nei primi 50/60 cicli, mentre nel TEGDME è più lenta. In seguito si è misurata in tutti e tre i casi una considerevole stabilità di valori: le batterie mostrano un comportamento reversibile e la capacità specifica diminuisce in modo estremamente ridotto.

Le batterie hanno mostrato un elevato grado di stabilità riuscendo a completare nel caso del DOL/DME 400 cicli di carica e scarica, nel caso del DEGDME 725 cicli e nel caso del TEGDME 1000 cicli. I valori di capacità specifica misurati al termine del funzionamento sono sensibilmente inferiori al valore teorico dello zolfo.

- Infine i test sulle batterie con la finestra di potenziale ridotta (1,7-2,8V) hanno evidenziato delle ottime prestazioni elettrochimiche. Sono state effettuate prove variando sia il solvente di sintesi dei polisolfuri che il supporto conduttivo; in tutti i casi si è riscontrato un netto miglioramento delle prestazioni

ottenute. In particolare, in termini di capacità specifica le celle mantengono dei valori nettamente superiori a quelli ottenuti con la finestra di potenziale estesa. Nel caso delle batterie con catolita contenente TEGDME e DEGDME si sono ottenuti, con la finestra di potenziale ridotta, valori di capacità specifica mediamente superiori di 800 mAh/g rispetto alle stesse celle testate nelle condizioni standard.

L'utilizzo di soluzioni di polisolfuri come materiale attivo in batterie Li-S ibride permette di ottenere delle ottime prestazioni, nettamente superiori rispetto alle Li-S con elettrodi convenzionali ed anche rispetto alle attuali Li-ione commerciali. In particolare le celle testate con la finestra di potenziale ridotta hanno raggiunto valori di capacità specifica di poco inferiori al valore teorico dello zolfo, accompagnati da un'elevata stabilità. I risultati ottenuti in laboratorio suggeriscono l'opportunità di una successiva ricerca sulla fattibilità tecnologica delle batterie Li-S ibride dalle elevate prestazioni elettrochimiche al fine di un loro utilizzo pratico.

5 Riferimenti

1. Z. Yang, J. Zhang, M.I. C. W. Kintner-Meyer, X. Lu, D. Choi, J. P. Lemmon, and J. Liu Electrochemical Energy Storage for Green Grid *Chem. Rev.*, (2011), *111* (5), pp 3577–3613
2. K.C. Divya, J. Østergaard Battery energy storage technology for power systems An overview *Electric Power Systems Research* 79 (2009) 511–520
3. A. Manthiram, Y. Fu, and Y.-S. Su In Charge of the World: Electrochemical Energy Storage *J. Phys. Chem. Lett.*, (2013), *4* (8), 1295–1297
4. B. Dunn, H. Kamath, J.M. Tarascon, Electrical energy storage for the grid: a battery of choices *SCIENCE* 334, (2011)
5. A. Z. Weber M. M. Mench, J. P. Meyers, P. N. Ross, J. T. Gostick and Q. Liu, Redox flow batteries: a review *J. Appl. Electrochem* (2011) *41*, 1137-1164
6. C.P. de Leon, A. Frias-Ferrer, J. Gonzalez-Garcia, D.A. Szanto and F. C. Walsh, *J. Power Sources*, (2006), *160*, 716–732.
7. M. Skyllas-Kazacos, M. H. Chakrabarti, S. A. Hajimolana, F. S. Mjalli and M. Saleem, *J. Electrochem. Soc.*, 2011, *158*, R55–R79.
8. W. Wang, Q. Luo, B. Li, X. Wei, L. Li, Z. Yang, Recent Progress in Redox Flow Battery Research and Development *Adv. Funct. Mater.* (2013), *23*, 970
9. Q. Huang, Q. Wang Next-generation, High-Energy-Density Redox Flow Batteries, *ChemPlusChem* 80 (2015), 312-322
10. P. Leung, X. Li, C. Ponce de León, L. Berlouis, C. T. J. Low and F. C. Walsh Progress in redox flow batteries, remaining challenges and their applications in energy storage, *RSC Adv.* *27*, (2012)
11. R. M. Darling, K. G.; Gallagher, J. A Kowalski, S. Ha, F. R. Brushett, Pathways to low-cost electrochemical energy storage: a comparison of aqueous and nonaqueous flow batteries *Energy Environ. Sci.* (2014), *7*, 3459
12. Y. Ding, Y. Li, L. Peng, H. R. Byon, J. B. Goodenough, G. Yu, A chemistry and material perspective on lithium redox flow batteries towards high-density electrical energy storage *Chem. Soc. Rev.* (2015), *44*, 7968
13. M. Park, J. Ryu, W. Wang and J. Cho Material design and engineering of next-generation flow-battery technologies
14. G. L. Soloveichik Flow Batteries: Current Status and Trends *Chem. Rev.*, 2015, *115*, 11533 DOI: 10.1021/cr500720t
15. X. Wei, L. Cosimbescu, W. Xu, J.Z. Hu, M. Vijayakumar, J. Feng, M.Y. Hu, X. Deng, J. Xiao, J. Liu, V.L. Sprenkle, e W. Wang "Towards High-Performance Non-aqueous Redox Flow Electrolyte through Ionic Modification of Active Species." (2015) *Advanced Energy Materials* 5(1): Article No. 1400678. doi:10.1002/aenm.201400678
16. C. Menictas, M. Skyllas-Kazacos Performance of vanadium-oxygen redox fuel cell *J. Appl. Electrochem.* (2011) *41*: 1223
17. X. Wei, W. Xu, M. Vijayakumar, L. Cosimbescu, T. Liu, V. Sprenkle, W. Wang, TEMPO-based catholyte for high-energy density nonaqueous redox flow batteries *Adv. Mater.* (2014), *26*, 7649
18. B. J. Hopkins, K. C. Smith, A. r H. Slocum and Y.-Ming Chiang Component-cost and performance based comparison of flow and static batteries *Journal of Power Sources*, (2015), *293*, 1032–1036. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.06.023
19. K. Gong, Q. Fang, S. Gu, S. F. Y. Li, Y. Yan, Nonaqueous redox-flow batteries: organic solvents, supporting electrolytes, and redox pairs *Energy Environ. Sci.* (2015), *8*, 3515
20. K. Takechi, Y. Kato, Y. Hase, A Highly Concentrated Catholyte Based on a Solvate Ionic Liquid for Rechargeable Flow Batteries *Adv. Mater.* (2015), *27*, 2501
21. W. Duan, R. S. Vemuri, J. D. Milshtein, S. Laramie, R. D. Dmello, J. Huang, L. Zhang, D. Hu, M. Vijayakumar, W. Wang, J. Liu, R. M. Darling, L. Thompson, K. Smith, J. S. Moore, F. R. Brushett and X. Wei A symmetric organic-based non-aqueous redox flow battery and its state of charge diagnostics by FTIR *J. Mater. Chem. A*, 2016, *4*, 5448

22. Feng Pan and Qing Wang Redox Species of Redox Flow Batteries: A Review *Molecules*, 2015, 20, 20499 DOI: 10.3390/molecules201119711 *Nat. Rev. Mater.*,(2016),2, 16080
23. Yuyan Shao, Yingwen Cheng, Wentao Duan, Wei Wang, Yuehe Lin, Yong Wang and Jun Liu Nanostructured Electrocatalysts for PEM Fuel Cells and Redox Flow Batteries: A Selected Review *ACS Catal.*, 2015, 5, 7288 DOI: 10.1021/acscatal.5b01737
24. Y. Zhao, Y. Ding, Y. Li, L. Peng, H. Ryung Byon, J. B. Goodenough and Guihua. Yu A chemistry and material perspective on lithium redox flow batteries towards high-density electrical energy storage *Chem. Soc. Rev.*,(2015) , 44, 7968 DOI: 10.1039/C5CS00289C
25. M. Duduta, B. Ho, V. C. Wood, P. Limthongkul, V. E. Brunini, W. C. Carter and Y.-M. Chiang Semi-solid lithium rechargeable flow battery *Adv. Energy Mater.* 1 (2011), 511-515
26. Hamelet, S. et al. Non-aqueous Li-based redox flow batteries . *J. Electrochem. Soc.*159, A1360 A1367 (2012)
27. H. Li, Y. Wang, H. Na, H. Liu and H. Zhou Aqueous Cathode for Next-Generation Alkali-Ion Batteries *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133 (15), pp 5756-5759
28. Wang, Y. Wang, H. Zhou A Li-Liquid Cathode battery based on hybrid electrolyte *ChemSusChem Commun.* 4 (2011), 1087-1090
29. Y. Lu, J. B. Goodenough Rechargeable Alkali-ion Cathode-flow batteries *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 10113-10117
30. D. Rauh et al. A lithium/Dissolved Sulfur Battery with an Organic Electrolyte *J. Electrochem. Soc.* (1979) 126, 523-527
31. P.G:Bruce et al. *Nat. Mater.* (2012),11, 19-29
32. R. Van Noorden *Nature*, (2013), 498, 416-417
33. S. Evers, T Yim, L. F. Nazar Understanding the nature of the absorption/adsorption in nanoporous polysulfide sorbents for the Li-S batteries *J of Phys. Chem C* 116 (2012), 19653-19658
34. G. Xu, B. Ding, P. Nie, L. Shen, H. Dou, and X. Zhang Hierarchically Porous Carbon Encapsulating Sulfur as a Superior Cathode Material for High Performance Lithium Sulfur Batteries *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2014 Jan 8;6(1):194-9. doi: 10.1021/am4038728
35. H. Pan, X. Wei, W. A. Henderson, Y. Shao, J. Chen, P. Bhattacharya, J. Xiao, and J. Liu On the Way Toward Understanding Solution Chemistry of Lithium Polysulfides for High Energy Li S Redox Flow Batteries *Adv. Energy Mater.* 2015, 5, 1500113
36. I Y. Fu, Y.-S. Su, A. Manthiram, Highly Reversible Lithium/Dissolved Polysulfide Batteries with Carbon Nanotube Electrodes *Angew. Chem.*125, 7068 (2013)
37. M. Agostini, D.-J. Lee, B. Scrosati, Y. K. Sun and J. Hassoun Characteristics of Li₂S₈-tetraglyme catholyte in a semi-liquid lithium sulfur battery *Journal of Power Sources*, 2014, 265, 14 DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.04.074
38. Ya-Xia Yin, Sen Xin, Yu-Guo Guo and Li-Jun Wan Lithium-Sulfur Batteries: Electrochemistry, Materials, and Prospects *Angew. Chem. Int. Ed.*,(2013),52, 13186 DOI: 10.1002/anie.201304762
39. N. Li, Z. Weng, Y. Wang, H.M. Cheng, H. Zhou An aqueous dissolved polysulphide cathode for lithium-sulfur batteries *En. Environ. Sci.*(2014), 3307-3312
40. R. Demir-Cakan Li-S batteries: simple approaches for superior performance *Energy Environ. Sci.* 6, (2013), 176
41. A. Manthiram, Y. Fu and Y.S. Su Challenges and Prospects of Li-S batteries .*Acc. Chem. Res.* (2013), 46,1125-1134
42. a) L. C. Jonghe, D. J. Visco, Y. S. Nimon, B. D. Katz, US Patent US8758914 B2, 2011; b) J. Xiao, J. Zhang, G. L. Graff, J. Liu, W. Wang, J. Zheng, W. Xu, Y. Shao, Z. Yang, US Patent 20130260204, 2012; c) J. Xiao, J. Liu, H. Pan, W. A. Henderson, US Patent 14/530,442, 2014
43. K. Dong, S. Wang and J. Yu A lithium/polysulfide semi-solid rechargeable flow battery with high output performance *RSC Adv.*, 2014, 4, 47517-47520
44. Y. Yang, G. Zheng, Y. Cui A membrane-free lithium/polysulfide semi-liquid battery for large-scale energy storage. *Energy Environ. Sci.* 6 (2013), 1552-1558

45. X. Yu, Z. Bi, F. Zhao, and A. Manthiram Hybrid Lithium Sulfur Batteries with a Solid Electrolyte Membrane and Lithium Polysulfide Catholyte *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2015, 7, 16625–16631
46. S. S. Zhang, J. A. Read, J. Power Sources 2012, 200, 77–82
47. R. Prasada Rao, S. Adams Membranes for rechargeable lithium sulphur semi-flow Batteries *J Mater Sci* (2016) 51:5556–5564
48. I. Bauer, S. Thieme, J. Bruckner, H. Althues, S. Kaskel, J. Power Sources 251, (2014), 417–422
49. C. Li, A. L. Ward, S. E. Doris, T. A. Pascal, D. Prendergast and B. A. Helms Polysulfide-Blocking Microporous Polymer Membrane Tailored for Hybrid Li-Sulfur Flow Batteries *Nano Lett.*,(2015), 15, 5724 DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b02078
50. Ming Liu, Yuxun Ren, Dong Zhou, Haoran Jiang, Feiyu Kang and Tianshou Zhao A Lithium/Polysulfide Battery with Dual-Working Mode Enabled by Liquid Fuel and Acrylate-Based Gel Polymer Electrolyte *ACS Appl. Mater. Interfaces*,(2017), 9, 2526 DOI: 10.1021/acsami.6b14311
51. F. Y. Fan, H. Woodford, Z. Li, N. Baram, K. C. Smith, A. Helal, G. H. McKinley, W. Craig Carter, and Y.-Ming Chiang Polysulfide flow batteries enabled by percolating nanoscale conductor networks *Nanolett.* 14 (2014), 2210
52. H. Chen, Q. Zhou, Z. Liang, H. Liu, Q. Li, Y.-C. Lu Sulphur-impregnated flow cathode to enable high-energy-density lithium flow batteries *Nat. Comm.* 6 (2015), 5877
53. Li, L. et al. A stable vanadium redox-flow battery with high energy density for large-scale energy storage. *Adv. Energy Mater.* 1, 394–400 (2011)
54. H. Chen and Y.-Chun Lu A High-Energy-Density Multiple Redox Semi-Solid-Liquid Flow Battery *Adv. Energy Mater.* ,6, 1502183,(2016) DOI: 10.1002/aenm.201502183
55. J. Li, L. Yang, S. Yang and J. Yang Lee The application of Redox Targeting Principles to the Design of Rechargeable Li-S Flow Batteries *Adv. Energy Mater.* 5, 1501808 (2015) DOI: 10.1002/aenm.201501808
56. Q. Z. Huang, H. Li, M. Grätzel, Q. Wang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* ,15, 1793 (2013)
57. W. Li, Z. Liang, Z. Lu, X. Tao, K. Liu, H. Yao, and Y. Cui Magnetic Field-Controlled Lithium Polysulfide Semiliquid Battery with Ferrofluidic Properties *Nano Lett.*, **2015**, 15 (11), pp 7394–7399
58. H. Pan, X. Wei, W. A. Henderson, Y. Shao, J. Chen, P. Bhattacharya, J. Xiao, and J. Liu On the Way Toward Understanding Solution Chemistry of Lithium Polysulfides for High Energy Li/S Redox Flow Batteries *Adv. Energy Mater.* 2015, 5, 1500113
59. M. A. Lowe, J. Gao, H. D. Abruna, *RSC Adv.* 2014, 4, 18347
60. Z. Song, H. Zhou, Towards sustainable and versatile energy storage devices: an overview of organic electrode materials *Energy Environ. Sci.* 2013, 6, 2280
61. G. Babu, K. Ababtain, K. Y. S. Ng & L. M. R. Arava Electrocatalysis of Lithium Polysulfides: Current Collectors as Electrodes in Li/S Battery Configuration *Sci. Rep.* 5, 8763; DOI:10.1038/srep08763 (2015)
62. L.F. Arenas, C. Ponce de León, F.C. Walsh Engineering aspects of the design, construction and performance of modular redox flow batteries for energy storage *Journal of Energy Storage* Volume 11, June 2017, Pages 119–153
63. Rauh, R. D., et al. "Formation of lithium polysulfides in aprotic media." *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 39.10 (1977): 1761-1766.
64. Yu, Xingwen, and Arumugam Manthiram. "A class of polysulfide catholytes for lithium-sulfur batteries: energy density, cyclability, and voltage enhancement." *Physical Chemistry Chemical Physics* 17.3 (2015): 2127-2136.
65. Patel, Manu UM, and Robert Dominko. "Application of in operando UV/Vis spectroscopy in lithium-sulfur batteries." *ChemSusChem* 7.8 (2014): 2167-2175.