



Ricerca di Sistema elettrico

## Elettrodi catodici per batterie Li/S

M. Di Carli, A. Aurora, L. Della Seta, P.P. Prosini

## ELETTRODI CATODICI PER BATTERIE LI/S

M. Di Carli, A. Aurora, L. Della Seta e P.P. Prosini (ENEA)

Settembre 2018

### Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2017

Area: Trasmissione e distribuzione dell'energia elettrica

Progetto: Sistemi di accumulo di energia per il sistema elettrico

Obiettivo: Ricerca e sviluppo di accumulatori elettrochimici innovativi

Responsabile del Progetto: Pier Paolo Prosini, ENEA

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 PREPARAZIONE ED OTTIMIZZAZIONE DELLE SOSPENSIONI CATODICHE .....	6
2.2 CARATTERIZZAZIONE MORFOLOGICA DEGLI ELETTRODI .....	11
2.3 CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA DEGLI ELETTRODI .....	15
3 CONCLUSIONI.....	22
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....	23

## Sommario

Attualmente, gli obiettivi generali nella tecnologia delle batterie si sono focalizzati nello sviluppo di batterie agli ioni litio (LIB) a maggiore energia, più sicure e con costi inferiori. Tra le LIB, la batteria al litio-zolfo (Li-S) ha ricevuto un'enorme attenzione derivante dall'eccezionale capacità teorica dello zolfo con un valore di  $1675 \text{ mA h g}^{-1}$  o  $2800 \text{ Wh L}^{-1}$  (sulla base del peso o del volume, rispettivamente), anche se la loro realizzazione presenta ancora alcuni ostacoli che ne impediscono la commercializzazione. Uno dei costituenti essenziali delle batterie litio-zolfo è rappresentato dal legante, che benché sia materiale inattivo da un punto di vista elettrochimico, è in grado di condizionare le prestazioni della batteria. La maggior parte degli studi riportati finora, è incentrata sui materiali attivi, separatori, additivi ed elettroliti ma meno sullo sviluppo di leganti per catodi. Il legante agisce come adesivo ed ha il ruolo di fornire un link tra le particelle dell'elettrodo favorendo adesione e coesione sul foglio collettore di corrente. I leganti convenzionali presentano inconvenienti soprattutto per quanto riguarda la scarsa capacità di assorbire i polisolfuri di litio idrofili, con conseguente grave decadimento della capacità specifica della batteria. Questo studio riporta l'ottimizzazione, la realizzazione, la caratterizzazione morfologica ed elettrochimica di tre elettrodi a base di un legante polimerico innovativo dispersibile in acqua il Crilat 7829 prodotto dalla Vinavil s.p.a., utilizzando conduttori elettronici differenti per area superficiale (carbone KJB, carbone Super P o grafite) e l'impiego di fogli di fibra di vetro come supporto del carbone/binder.

È stata ottimizzata una procedura che ha permesso di depositare strati sottilissimi di carbone o grafite sul supporto in fibra di vetro, tipicamente utilizzato come separatore tra anodo e catodo, è stato così possibile limitare al massimo il contenuto di materiale conduttivo, come dimostrato dall'analisi termogravimetrica. Sono state realizzate celle su scala di laboratorio in cui l'elettrodo di lavoro è rappresentato dai nastri catodici a base di Crilat, carbone o grafite ed additivi funzionali ed il materiale attivo rappresentato dalla miscela di polisolfuri aggiunti all'elettrolita. Tutte le celle hanno evidenziato un'alta efficienza Coulombica, anche dopo centinaia di cicli mostrando una quasi completa reversibilità del processo (99.3-99.8 %) rivelando promettenti avanzamenti nelle prestazioni della batteria Li-S.

## 1 Introduzione

Per rispondere alle continue e crescenti richieste di accumulo energetico, le batterie agli ioni litio (LIB) ad alta densità energetica sono state utilizzate in una varietà di applicazioni tecnologiche, dai dispositivi elettronici portatili ai veicoli elettrici ibridi [1,2]. Tra le LIB, la batteria al litio-zolfo (Li-S) ha ricevuto un'enorme attenzione derivante dall'eccezionale capacità teorica dello zolfo con un valore di  $1675 \text{ mA h g}^{-1}$  o  $2800 \text{ Wh L}^{-1}$  sulla base del peso o del volume, rispettivamente. Lo zolfo dimostra di avere una capacità energetica superiore di oltre cinque volte rispetto agli attuali materiali catodici di intercalazione commerciale ( $\text{LiCoO}_2$  e  $\text{LiFePO}_4$ ) [3,4]. Diversi ostacoli, tuttavia, ne impediscono la successiva applicazione pratica a causa della scarsa durata della ciclabilità, dell'intrinseca natura isolante dello S e del  $\text{Li}_2\text{S}$ , dell'espansione del 78% del volume del catodo di zolfo durante i processi di carica e scarica e dell'effetto shuttle, causando una resa delle prestazioni parziale. Durante il funzionamento della batteria lo stato iniziale dello zolfo  $\text{S}_8$  è completamente convertito nello stato finale  $\text{Li}_2\text{S}$ . Tuttavia, l'utilizzo incompleto del materiale attivo e lo scarso contatto elettrico tra le particelle di zolfo e gli additivi conduttivi sono la causa principale del veloce decadimento della capacità e della breve durata del ciclo. Varie linee di ricerca sono state focalizzate sulla modifica del materiale catodico, sui materiali porosi, sulla modifica funzionale dei separatori, nonché sull'elettrolita e sulla configurazione di cella con l'obiettivo di risolvere questi aspetti negativi per la realizzazione di applicazioni commerciali delle batterie Li-S ad alta energia [5]. Poca attenzione è stata posta sui componenti elettrochimicamente inattivi quali i leganti. Il ruolo del legante è quello di tenere uniti saldamente il materiale attivo, l'additivo conduttivo e il collettore di corrente durante i processi di carica e scarica. Il legante, quindi, agisce come agente disperdente e addensante per consentire una distribuzione omogenea dei componenti chimici dell'elettrodo. Inoltre, il legante ha il compito di collegare le particelle al collettore di corrente tramite forze meccaniche, intermolecolari e chimiche mantenendo così l'integrità meccanica dell'elettrodo. Infine, il legante modifica la bagnabilità e facilita il trasporto di massa di ioni litio sulla superficie delle particelle dell'elettrodo/interfaccia elettrolitica [6]. I leganti convenzionali presentano inconvenienti intrinseci quali l'alta tossicità ed una bassa capacità di assorbire i polisolfuri di litio causando una rapida diminuzione della capacità con il progredire del numero di cicli di carica e scarica. Nelle LIB commerciali, il poli vinilidene difluoruro (PVDF) è il legante comunemente utilizzato per gli elettrodi positivi, grazie alla sua buona stabilità elettrochimica e capacità di adesione in grado di legare insieme le particelle di materiale degli elettrodi insieme favorendo la coesione con il foglio porta corrente [7,8]. Tuttavia, il PVDF presenta degli inconvenienti, infatti oltre ad essere piuttosto costoso, intorno ai 15-18 EUR  $\text{kg}^{-1}$ , è anche tossico in quanto viene disciolto nel solvente organico N-metil pirrolidone organico (NMP) che è volatile, tossico e costoso e tutto questo accentua i conseguenti problemi di sicurezza durante il processo di fabbricazione. Il PVDF, inoltre, ha una tendenza a gelificarsi o dissolversi nell'elettrolita a base di carbonato organico, a volte formando elettrolita polimerico simile a gel con alta viscosità, portando alla disconnessione delle particelle e, quindi, a scarse prestazioni elettrochimiche. Per questa ragione, vengono ricercati nuovi leganti, che siano rispettosi dell'ambiente, economici e di facile maneggiabilità. Nello specifico, la colla metaCrilata Crilat, prodotta dalla Vinavil s.p.a., materiale trasparente e durevole, grazie alle sue proprietà versatili è utilizzata in una vasta gamma di campi applicativi, è stata scelta come candidato ideale quale legante.

La scelta del conduttore elettronico, carbone o grafite, rappresenta un altro aspetto fondamentale da considerare nelle batterie Li-S [9]. Infatti il carbone non solo svolge la funzione di trasporto di elettroni ma serve anche come matrice contenitiva per impedire la diffusione dello zolfo e delle sue specie intermedie, quali i polisolfuri, dai pori stessi. Tuttavia, c'è anche da considerare che se da un lato l'elevato contenuto di carbonio nello strato conduttivo favorisce l'aumento della capacità specifica e della stabilità elettrochimica con il progredire dei cicli, dall'altro la sua presenza riduce la densità energetica gravimetrica e volumetrica della cella.

Questo studio riporta l'utilizzo innovativo di un nuovo tipo di legante polimerico, il metaCrilato Crilat (7829) idrosolubile, prodotto dalla Vinavil s.p.a., nella formulazione della sospensione catodica per le batterie litio-zolfo. In particolare, sono stati prodotti e caratterizzati tre elettrodi a base di carbone e grafite, a diversa

area superficiale, depositati direttamente sul supporto costituito da fibra di vetro. La scelta di questo supporto è stata effettuata con l'obiettivo di limitare i problemi di corrosione da parte dei polisolfuri a carico del substrato portacorrente, tipicamente in alluminio. I nastri catodici quindi composti dalla miscela carbone o grafite, legante Crilat e additivi funzionali sono stati caratterizzati dal punto di vista morfologico ed elettrochimico al fine di valutare: i) la stabilità del supporto a base di fibra di vetro in presenza di polisolfuri, particolarmente reattivi e corrosivi, ii) l'effetto del materiale conduttivo con diversa area superficiale sulla stabilità elettrochimica e sulla durata dei cicli di carica e scarica, iii) l'efficacia della riduzione della quantità di elettrodo depositato sul supporto. L'elettrodo è stato direttamente accoppiato con l'anodo di litio metallico come contro elettrodo su scala di laboratorio.

## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

### 2.1 Preparazione ed ottimizzazione delle sospensioni catodiche

La procedura di preparazione degli 'slurry' (dispersione), come esemplificato nello schema di **Figura 1**, ha previsto la dissoluzione del disperdente Byk 2061 in acqua, seguita dall'aggiunta della polvere costituita da carbone KJB, carbone Super P o grafite. Dopo 5 minuti di miscelazione a 2000 rpm, utilizzando il miscelatore planetario Thinky (30 minuti 2000 rpm), sono stati aggiunti il legante, il plastificante ed infine acqua in quantità necessaria per raggiungere la consistenza giusta prima di poter depositare lo 'slurry' sul supporto rigido. Il miscelatore Thinky ha permesso di ottenere in tempi brevi di lavorazione composti omogenei e perfettamente dispersi massimizzando il recupero della sospensione al termine del processo.

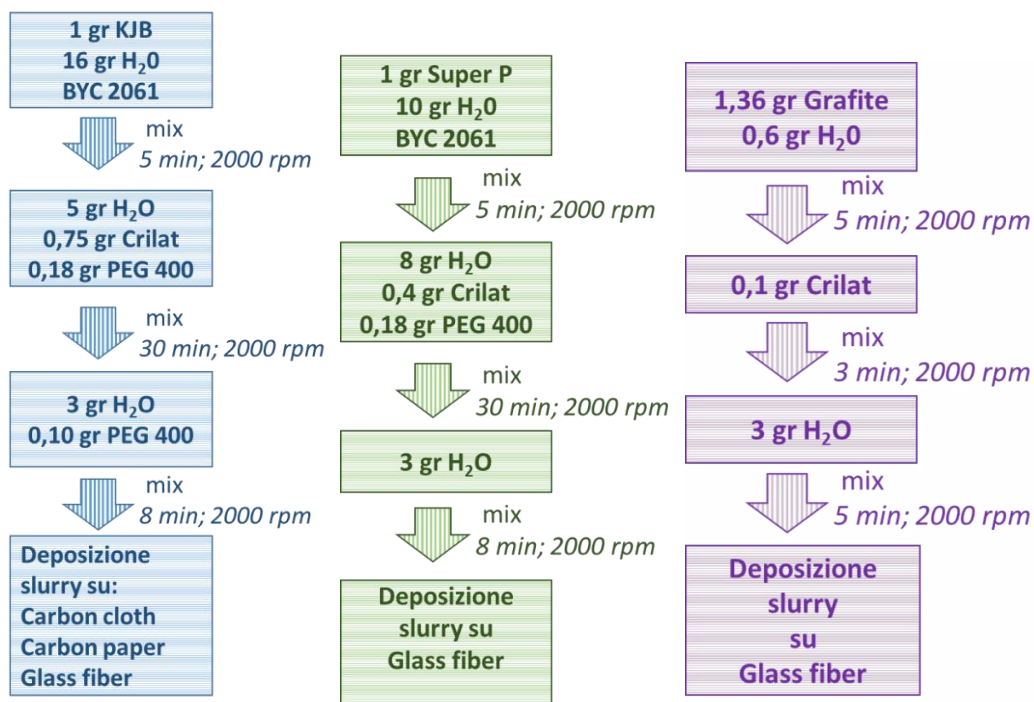
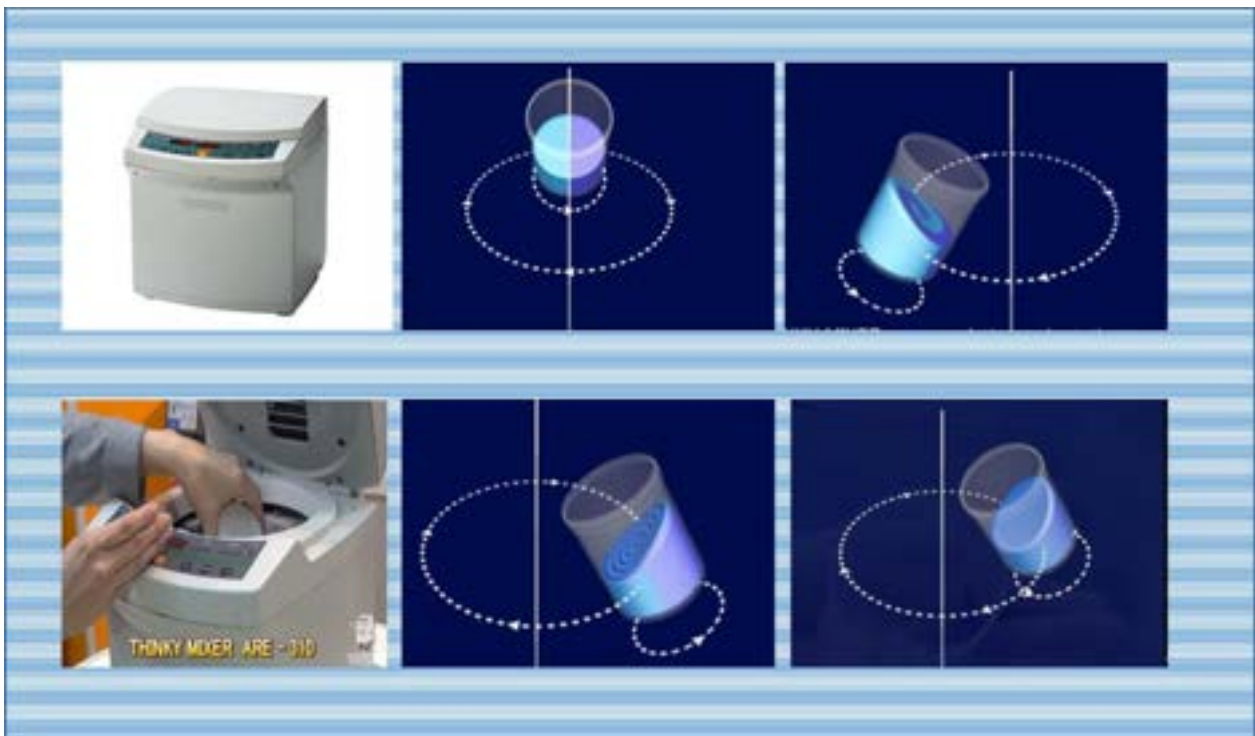
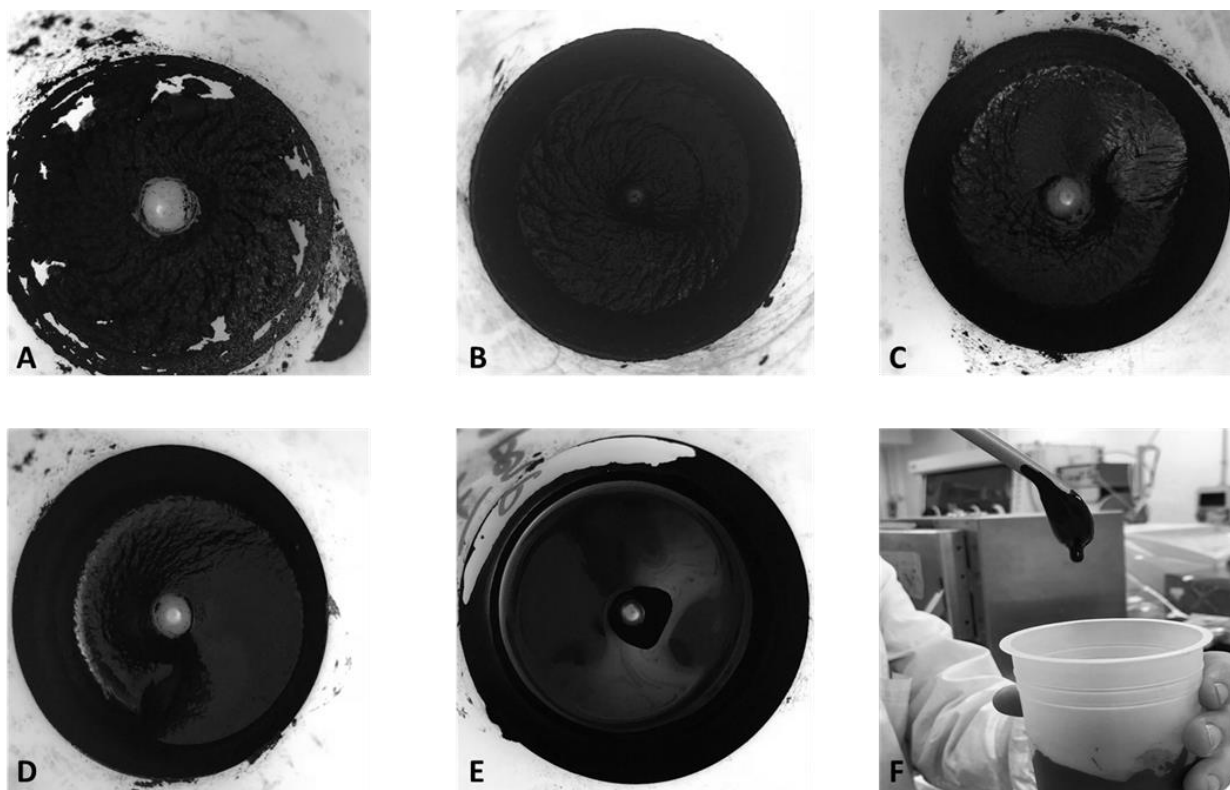


Figura 1. Schema a blocchi di preparazione degli elettrodi a base di carbone KJB (blu), carbone Super P (verde), grafite (viola).

È stato possibile ottenere in pochi secondi composti omogenei, polveri perfettamente disperse, senza residui di aria e tutto questo direttamente nel contenitore (**Figura 2**). L'azione miscelante è avvenuta mediante la generazione di un moto toroidale del materiale e senza che alcuna parte in movimento venisse in contatto con il campione stesso. Nella **Figura 3** è riportata la consistenza degli 'slurry' nella varie fasi della miscelazione del carbone Super P/legante Crilat/disperdenti utilizzando il miscelatore Thinky ARE-310. Gli 'slurry' costituiti da carbone KJB/legante Crilat/additivi sono stati depositati su tre diversi supporti costituiti da fogli di carbon paper, carbon cloth e fibra di vetro al fine di valutare sia la loro stabilità in presenza di polisolfuri reattivi e corrosivi, sia come le proprietà meccaniche di adesione e di omogeneità delle stese fossero modificate dal tipo di supporto. I risultati di deposizione su carbon cloth e carbon paper non sono stati soddisfacenti sia dal punto di vista delle proprietà meccaniche delle stese, che hanno mostrato dopo asciugatura distacchi importanti di materiale e fratture in superficie, sia dal punto di vista elettrochimico, come verrà illustrato nel paragrafo seguente. Pertanto gli elettrodi successivi sono stati realizzati direttamente sul supporto a base di fibra di vetro e successivamente testati.



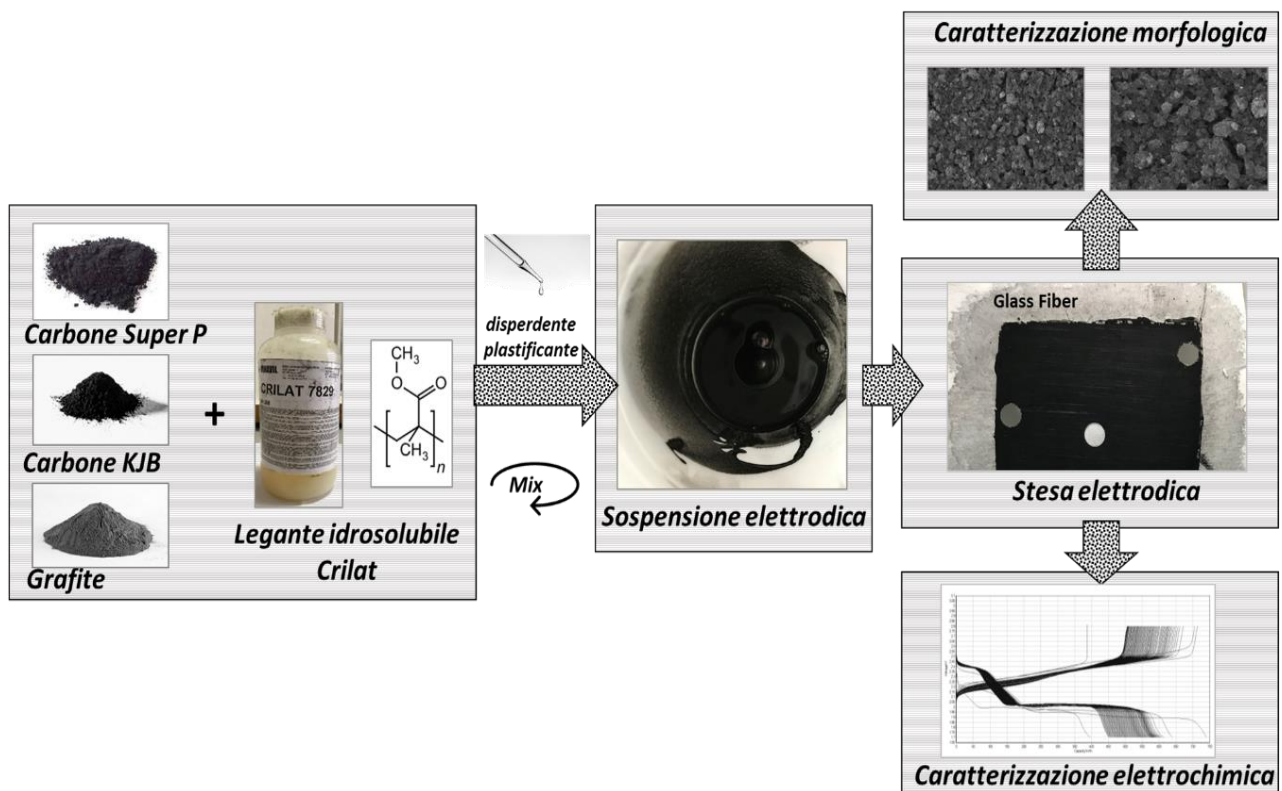
**Figura 2. Fasi di miscelazione delle sospensioni elettrochimiche mediante il miscelatore planetario Thinky Mixer ARE-310.**



**Figura 3. Varie fasi di miscelazione della sospensione elettrodica a base di Carbone Super P/Crilat/additivi funzionali. A: carbone, H<sub>2</sub>O e disperdente; B: aggiunta di 4 gr di H<sub>2</sub>O; C: aggiunta di 4 gr di H<sub>2</sub>O; D: aggiunta di legante Crilat e plastificante PEG 300; E: aggiunta 3 gr di H<sub>2</sub>O; F: slurry finale.**

Le sospensioni elettrodiche che sono state depositate sul separatore a base di fibra di vetro, sono state preparate secondo una procedura che ha previsto una considerevole diluizione in H<sub>2</sub>O ed isopropanolo 1:1,5 (w:w) mediante miscelazione con agitatore magnetico ottenendo una sospensione idroalcolica molto fluida. Sono stati realizzati elettrodi compatti ed adesivi, con un'elevata resistenza alla flessione. I nastri catodici quindi composti dalla miscela carbone KJB, carbone Super P o grafite, legante Crilat e additivi funzionali (**Figura 4**) sono stati caratterizzati dal punto di vista morfologico ed elettrochimico al fine di valutare: i) la stabilità del supporto a base di fibra di vetro in presenza di polisolfuri, ii) l'effetto del tipo di materiale conduttivo a diversa area superficiale sulla stabilità elettrochimica e sulla durata dei cicli di carica e scarica, iii) l'efficacia della riduzione della quantità di elettrodo depositato sul supporto.





**Figura 4. Schema riassuntivo del processo di preparazione e caratterizzazione degli elettrodi a base di legante Crilat/carbone KJB, legante Crilat/ carbone Super P, legante Crilat/ grafite in presenza di additivi Byk 2061 e PEG 400, depositati sul supporto a base di fibra di vetro.**

Questa procedura ha permesso di depositare strati sottilissimi di carbone o grafite sul supporto in fibra di vetro tale da limitare al massimo il contenuto di materiale conduttivo come dimostrato dall'analisi termogravimetrica. La TGA è stata effettuata con l'analizzatore Q600 SDT della TA instruments in un range di temperatura da 20°C a 750°C, alla velocità di 10°C min<sup>-1</sup>, in atmosfera di aria e porta campioni di Allumina. Lo scopo della misura è stato quello di determinare la quantità di materiale depositato sulla fibra di vetro e per questa ragione le misure sono state condotte in aria, al fine di indurre la combustione totale del materiale carbonioso e degli additivi sopra depositati. La fibra di vetro è risultata stabile in tale range di temperatura. Per maggiore accuratezza è stata tuttavia effettuata la termogravimetria della fibra di vetro senza deposito. Per raggiungere un peso adeguato del campione, nel portacampione sono stati inseriti 4 o 5 dischetti ricavati da un punzone di diametro adeguato.

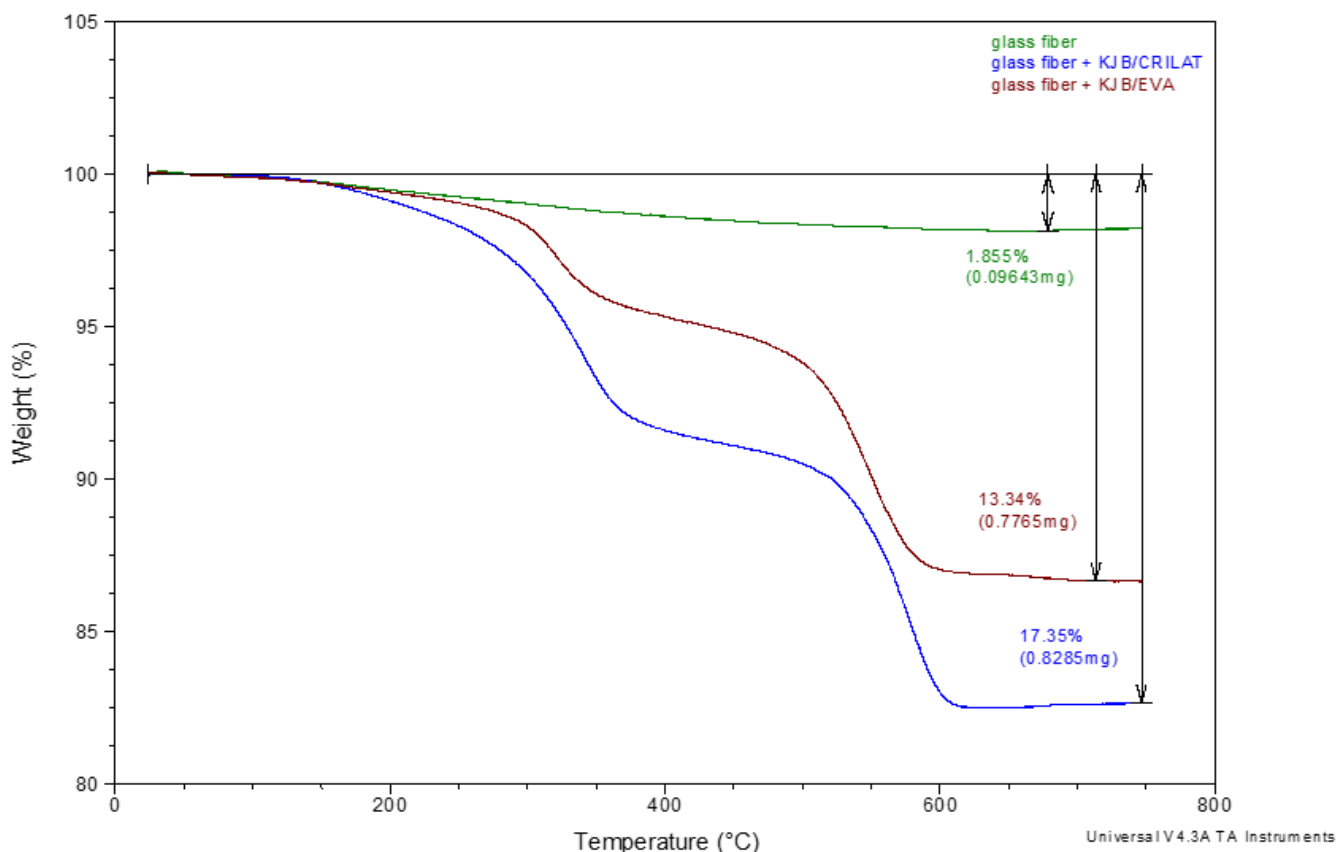


Figura 6. Curva termo gravimetrica della fibra di vetro tal quale (curva verde), dell’elettrodo con KJB/EVA (curva rossa) e con KJB/Crilat (curva blu).

La fibra di vetro (curva verde) ha una perdita di poco meno del 2% da attribuirsi ad umidità e impurezze. Il peso iniziale del campione (5 dischetti) è 5,197 mg. Sono stati confrontati elettrodi realizzati con due differenti leganti EVA (etilen vinil acetato) e Crilat, entrambi prodotti da Vinavil s.p.a.

Per quanto riguarda l’elettrodo KJB/Crilat, il peso iniziale del campione (5 dischetti) è di 5,820 mg. La curva termogravimetrica (curva rossa) evidenzia una perdita di peso di 0,7765 mg.

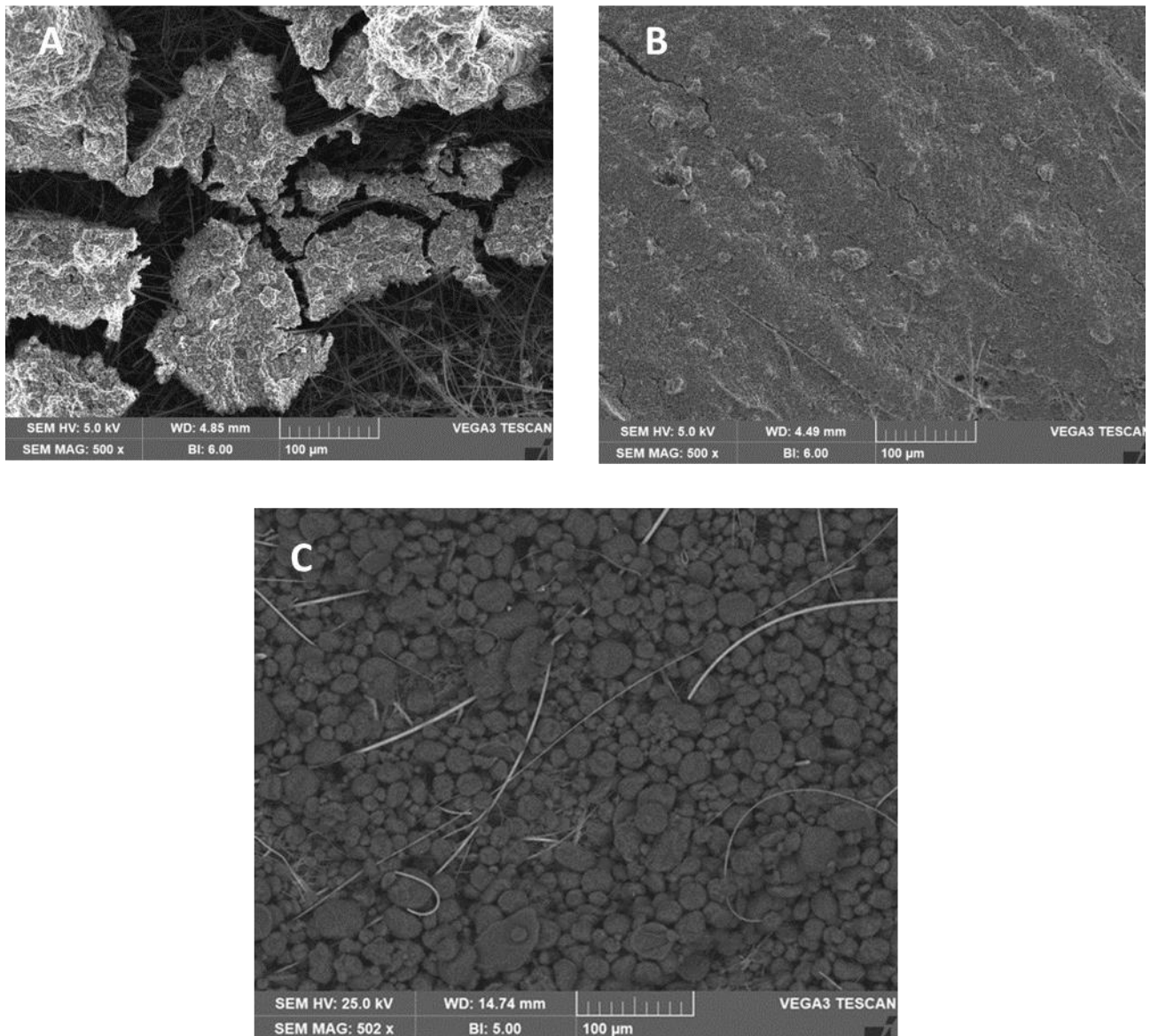
Ipotizzando una perdita fisiologica della fibra di vetro dell’1,8 %, come evidenziato dalla curva verde, il contributo della fibra di vetro alla perdita totale di peso è di circa 0,105 mg. Il deposito KJB/Crilat, quindi, pesa 0,672 e corrisponde soltanto al 11,5% in peso dell’intero elettrodo. Un discorso analogo si può fare anche per l’elettrodo KJB/EVA. Il peso iniziale del campione (4 dischetti) è di 4,774 mg. Il contributo della fibra di vetro è calcolato essere 0,086 mg da sottrarre alla perdita di peso complessivo di 0,8285 mg. Il deposito KJB/EVA, quindi, pesa 0,743 mg e corrisponde al 15,5% in peso dell’intero elettrodo (Tabella 1).

Tabella 1. Tabella riassuntiva dell’analisi termogravimetrica degli elettrodi a base di carbone KJB/Crilat e KJB/EVA depositati sul supporto di fibra di vetro.

	Peso iniziale del campione	Perdita di peso totale	Perdita di peso fibra di vetro	Peso complessivo KJB/Crilat	% in peso rispetto all’elettrodo
KJB/Crilat (5 dischetti)	5,820 mg	0,7765 mg	0,105 mg	0,672 mg	11.5
EVA/KJB (4 dischetti)	4,774 mg	0,8285	0,086	0,743 mg	15.5

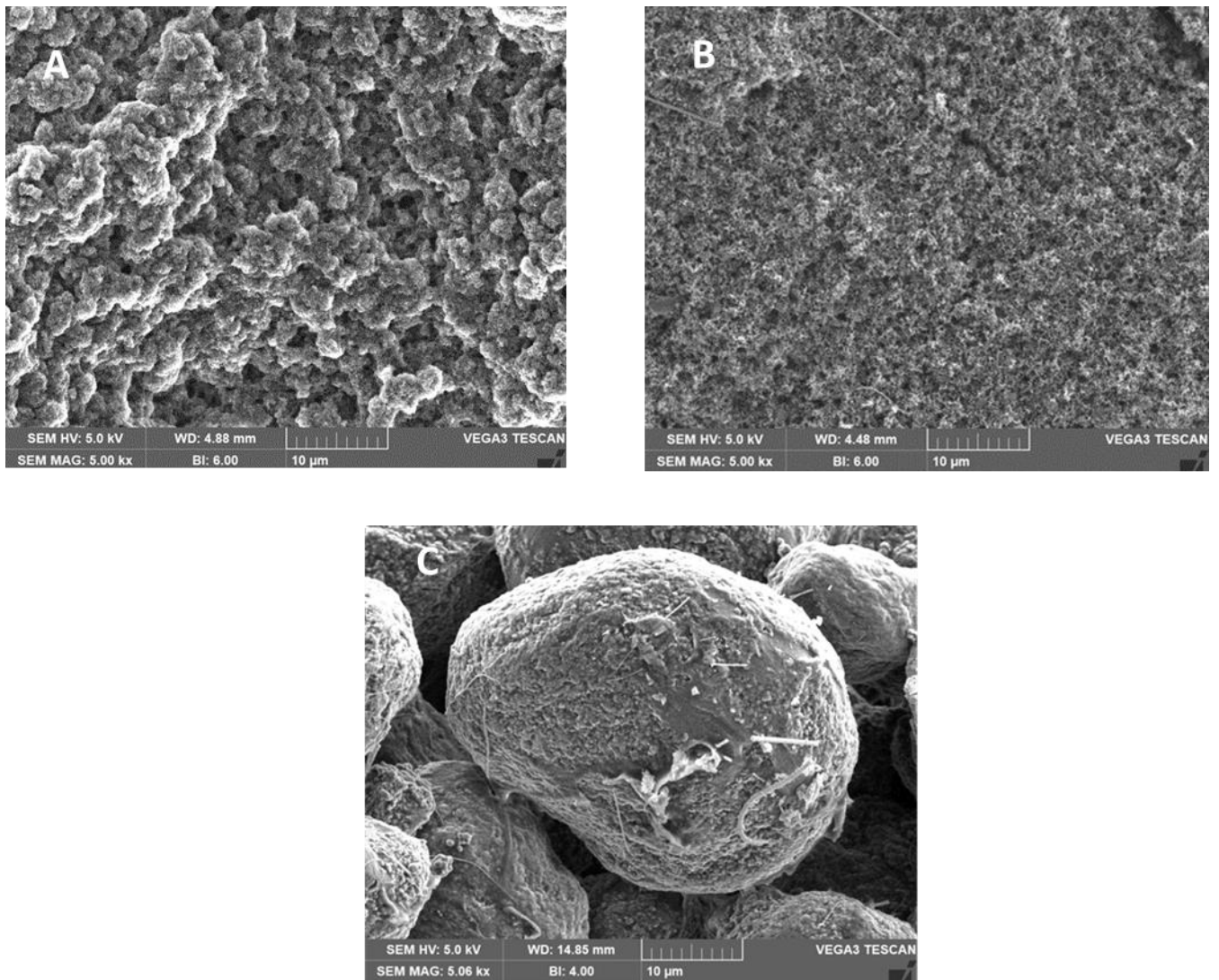
## 2.2 Caratterizzazione morfologica degli elettrodi

Gli elettrodi a base di carbone KJB, carbone Super P e grafite sono stati caratterizzati dal punto di vista morfologico mediante microscopia elettronica a scansione (SEM) come illustrato nella **Figura 7**. Sono state evidenziate significative differenze. Infatti, il carbone KJB si stende in modo molto disomogeneo e si ottiene una superficie elettrodica molto frammentata, la stesa del SuperP è invece omogenea mentre la stesa a base di grafite anche se omogenea ha mostrato una struttura superficiale meno liscia dovuta alle dimensioni elevate degli aggregati di grafite.

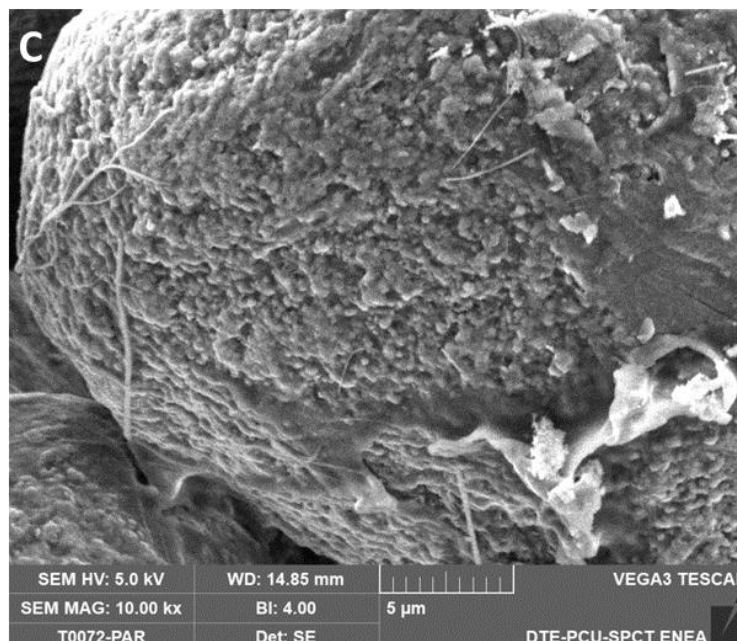
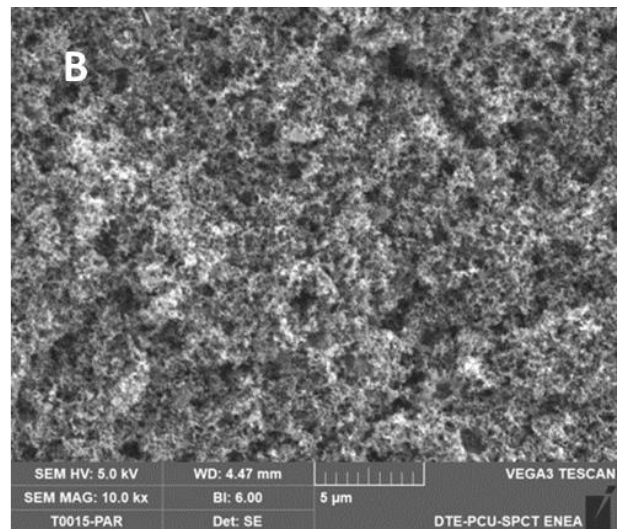
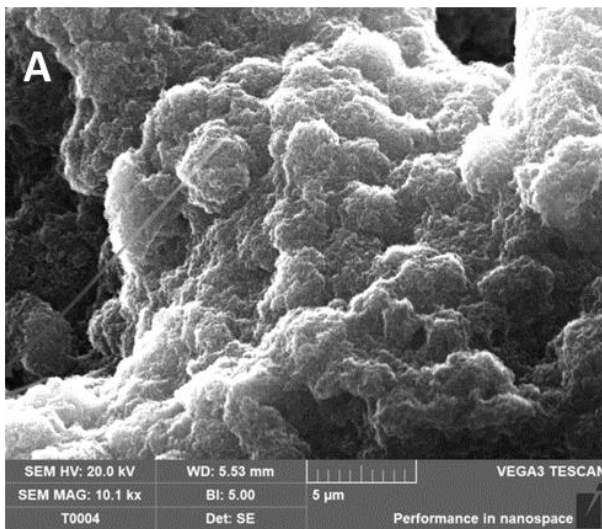


**Figura 7. Stese elettrodiche a base di carbone KJB (A), SuperP (B) e grafite (C) con legante Crilat e additivi depositate sul supporto a base di fibra di vetro. A basso ingrandimento si nota come con il carbone KJB la stesa sia frammentata e poco coesa al supporto mentre per il carbone SuperP e grafite le stese siano continue e omogenee.**

Ad un maggiore ingrandimento (**Figure 8 e 9**) viene evidenziata la struttura porosa della stesa di carbone KJB rispetto a quella più compatta del carbone SuperP che appare assai fine e regolare soprattutto nell'immagine a 10000x (**Figura9**). La grafite appare formata da particelle aggregate molto grandi (decine di micron) dalla superficie molto compatta.

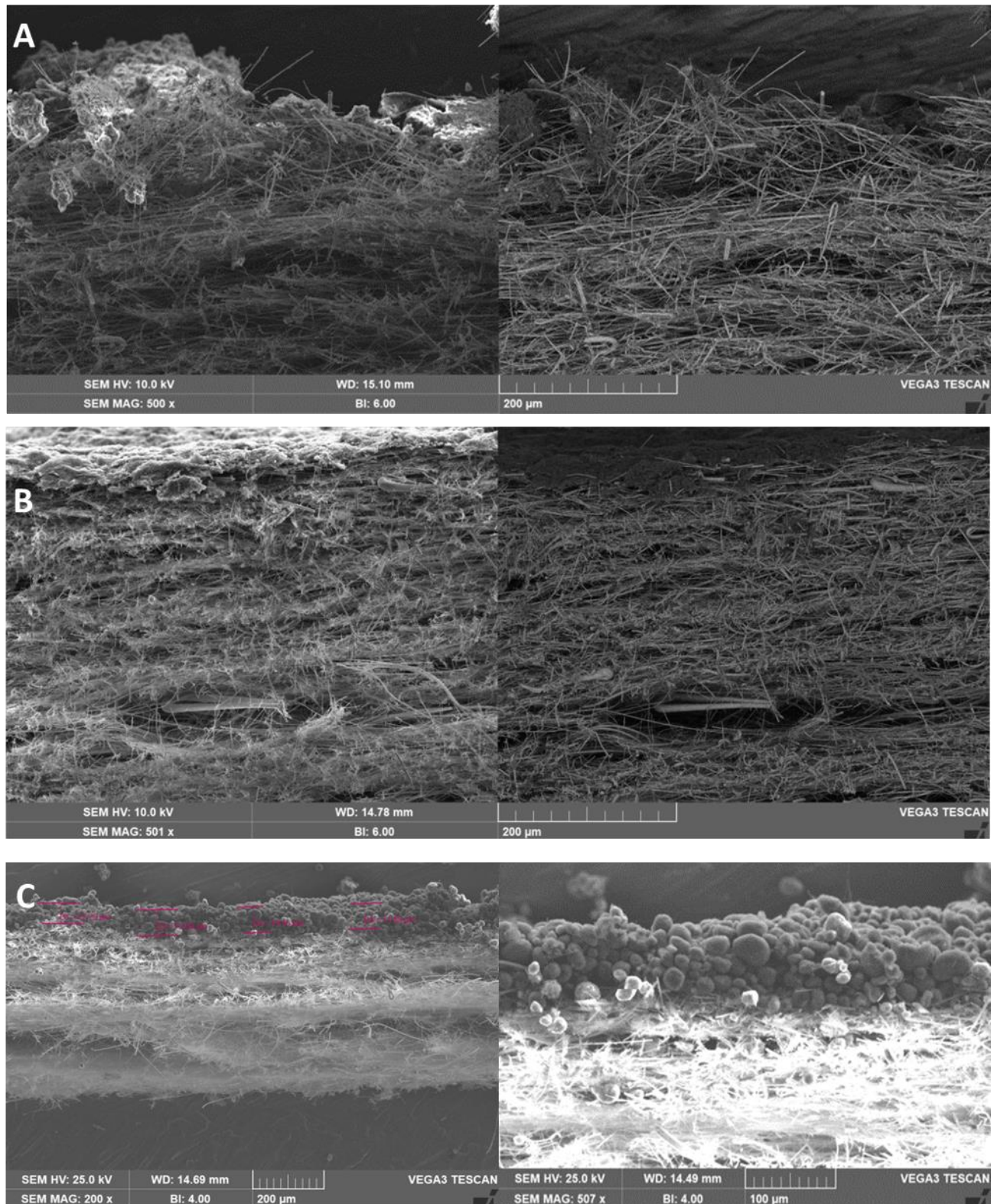


**Figura 8. Stese elettrodiche a base di carbone KJB (A), carbone Super P (B) e grafite (C) a 5000x. A questo ingrandimento si evidenzia la struttura porosa della stesa di KJB rispetto a quella più compatta a base di carbone SuperP. La grafite è aggregata in macroparticelle dalla superficie compatta.**



**Figura 9. Stese elettrodiche a base di carbone KJB (A), carbone Super P (B) e grafite (C) a 10000x.**

Le immagini in sezione delle stese elettrodiche ottenute con carbone KJB, carbone SuperP e grafite hanno mostrato che gli strati dei due carboni sono molto sottili ma non facilmente quantificabili a causa del supporto poco rigido e di un taglio poco pulito (**Figura 10**). Lo strato di grafite è invece molto più spesso degli altri (50-100 micron) e facilmente misurabile sia per il suo ampio spessore che per la rigidità che trasmette al supporto.



**Figura 10.** Immagini SE (Secondary Electrons) e BSE (Back Scattered Electrons) di sezioni delle stese elettrodeiche a base di carbone KJB (A), carbone Super P (B) e grafite (C) depositate sul supporto a base di fibra di vetro.

### 2.3 Caratterizzazione elettrochimica degli elettrodi

La caratterizzazione elettrochimica è stata effettuata per valutare la composizione elettrodica più stabile e più performante. In particolare è stato valutato se le caratteristiche diverse di morfologia del carbone e della grafite potessero influire sul contatto tra lo zolfo/polisolfuri e la matrice conduttiva e quindi sul miglioramento delle prestazioni elettrochimiche della batteria. Sono stati così confrontati gli elettrodi preparati con tre diversi conduttori elettronici ad alta, media e bassa area superficiale come carbone KJB, il carbone Super P, e grafite ('High capacity' Gelon), in presenza del legante polimerico idrosolubile Crilat a base acrilica, in termini sia di capacità specifica che stabilità nel tempo. Inoltre il foglio di alluminio tipicamente utilizzato come supporto porta corrente nelle litio-ione per le sue prestazioni e per la sua leggerezza, nel rapporto precedente ha dimostrato subire fenomeni di corrosione e reazioni parassite da parte dei polisolfuri generando una sovratensione di potenziale. In questo lavoro secondo un'analisi preliminare i nastri catodici a base di carbone KJB/ legante Crilat/ additivi funzionali sono stati depositati su tre differenti supporti carbon paper, carbon cloth e sulla fibra di vetro, carta Whatman, generalmente utilizzata come separatore, al fine di valutare e selezionare il miglior supporto. Le analisi elettrochimiche sono state condotte sia per valutare e selezione il supporto più stabile e compatibile con i polisolfuri sia per indagare quanto la differenza di morfologia ed area superficiale del materiale conduttivo influisce sulle prestazioni elettrochimiche delle batterie litio-zolfo. Il materiale catodico di partenza è rappresentato da una miscela di polisolfuri altamente solubili ( $\text{Li}_2\text{S}_x$ ,  $4 < x < 8$ ). Gli ioni Li reagiscono con i polisolfuri per formare finalmente  $\text{Li}_2\text{S}$  o  $\text{Li}_2\text{S}_2$  mentre gli elettroni si muovono attraverso il circuito esterno producendo energia. I polisolfuri sono indispensabili nelle batterie al litio-zolfo poiché sia lo S che  $\text{Li}_2\text{S}$  sono cattivi conduttori elettronici e ionici. Tuttavia, i polisolfuri ( $\text{Li}_2\text{S}_8$ ,  $\text{Li}_2\text{S}_6$ ,  $\text{Li}_2\text{S}_4$  e  $\text{Li}_2\text{S}_3$ ) altamente solubili negli elettroliti liquidi compromettono il funzionamento della batteria in due modi significativi: (1) la dissoluzione di polisolfuri, aumenta la viscosità dell'elettrolita rendendolo meno conduttivo; (2) dopo la dissoluzione i polisolfuri tendono a fare da spola avanti e indietro dal lato dell'anodo e precipitare sotto forma di  $\text{Li}_2\text{S}_x$  a catena corta, insolubile ed isolante. Queste specie contribuiscono all'auto-scarica e ad una vita ciclica limitata con una bassa capacità specifica. Il profilo di tensione della prima scarica / carica della batteria LiS mostra la presenza di  $\text{S}_8$  solubile [10]. Il profilo di tensione della prima scarica / carica della batteria LiS (**Figura 11**) mostra la presenza delle specie  $\text{S}_8^{-2}$  e  $\text{S}_6^{-2}$  solubili nell'elettrolita seguendo due successive riduzioni caratterizzate da un plateau da solido a liquido  $\text{S}_8 \rightarrow \text{S}_8^{-2}$  (punti a-b) e  $\text{S}_8^{-2} \rightarrow \text{S}_6^{-2}$  (punti b-c). Queste trasformazioni da solido a liquido e da liquido a liquido aumentano drasticamente la viscosità dell'elettrolita sono responsabili della forte diminuzione della tensione complessiva della cella e dell'autoscarica. Segue poi un secondo plateau in cui avvengono reazioni senza cambiamento di fase liquido-liquido, attraverso la riduzione del  $\text{Li}_2\text{S}_8$  a  $\text{Li}_2\text{S}_6$  e  $\text{Li}_2\text{S}_4$  caratterizzata da una tensione inferiore tra 1,9 e 2,1 V che contribuisce in modo predominante alla capacità della cella Li / S. L'ultimo passaggio prevede una reazione senza cambiamento di fase, solido-solido attraverso un'ulteriore riduzione fino ad ottenere  $\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$  insolubili. Le reazioni inverse di ossidazione avvengono invece durante il processo di carica ad un potenziale maggiore rispetto alla loro riduzione. A causa della resistività del  $\text{Li}_2\text{S}$  che necessita di un sovra-potenziale per poter essere ossidato a polisolfuro. Durante il resto della carica i vari polisolfuri formati vengono ossidati fino a formare nuovamente  $\text{S}_8$  (punti e- f-g).

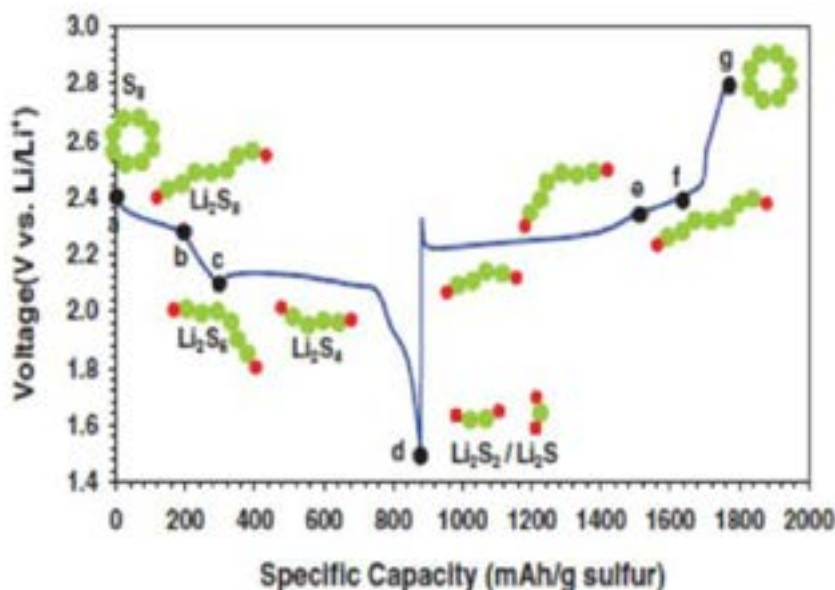


Figure 11. Primo profilo di carica / scarica di una batteria Li-S tra 1.5 V e 2.8 V vs Li+/Li [10].

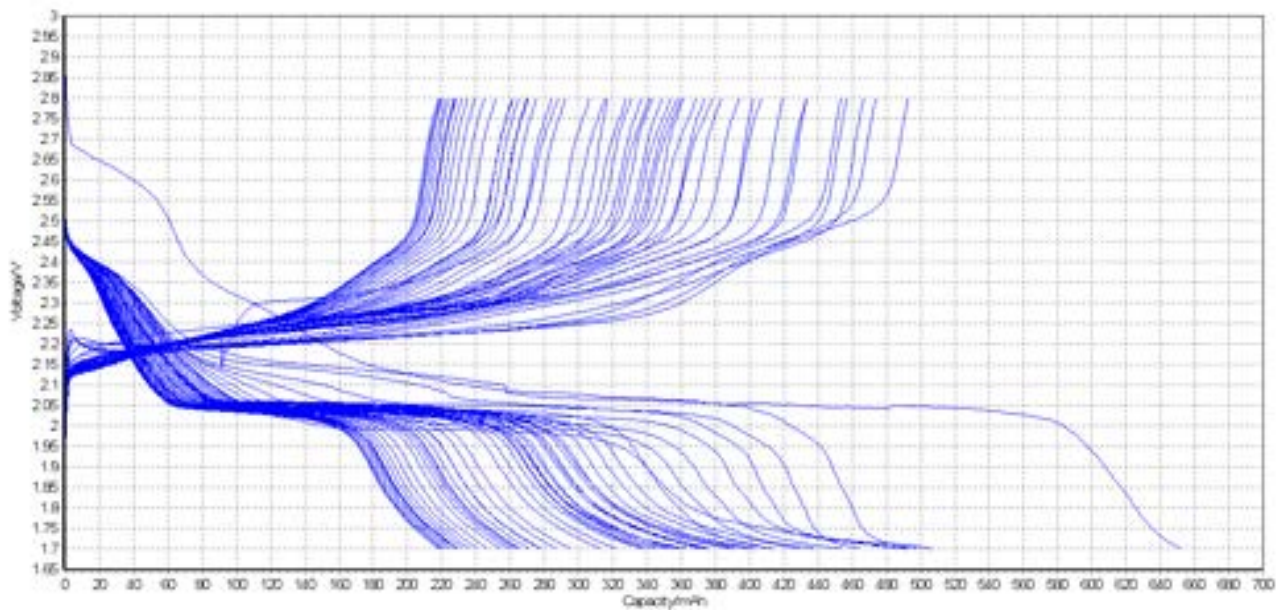
Sono state realizzate celle su scala di laboratorio in cui l'elettrodo di lavoro era rappresentato dai nastri catodici a base di legante Crilat, carbone o grafite ed additivi funzionali ed il materiale attivo rappresentato dalla miscela di polisolfuri aggiunti nell'elettrolita DOL/DME. La soluzione di polisolfuri di litio ( $\text{Li}_2\text{S}_8$ ) è stata preparata mescolando  $\text{Li}_2\text{S}$  e zolfo elementare nel rapporto molare 1:7 in tetraetilenglicol dimetil etere (TEGDME). La miscela così ottenuta è stata riscaldata a 80 °C sotto agitazione magnetica per almeno 48 h dando origine ad una soluzione di colore marrone scuro. La concentrazione finale di  $\text{Li}_2\text{S}_8$  è stata stimata essere 0.5 M.

Nello studio riportato nel rapporto precedente, il foglio di alluminio tipicamente utilizzato come supporto porta corrente nelle litio-ione per le sue prestazioni e per la sua leggerezza, ha generato una sovratensione di potenziale probabilmente causato da fenomeni di corrosione e reazioni parassite da parte dei polisolfuri. In questo lavoro i nastri catodici a base di carbone KJB/ legante Crilat/ additivi funzionali sono stati depositati su carbon paper, carbon cloth e sulla fibra di vetro, carta Whatman, generalmente utilizzata come separatore.

Le prime analisi elettrochimiche sono state effettuate sugli elettrodi a base di KJB/Crilat depositati rispettivamente su carbon paper, carbon cloth e sul separatore a base di fibra di vetro al fine di valutarne gli effetti in termini di capacità specifica, efficienza Coulombica e stabilità nel tempo.

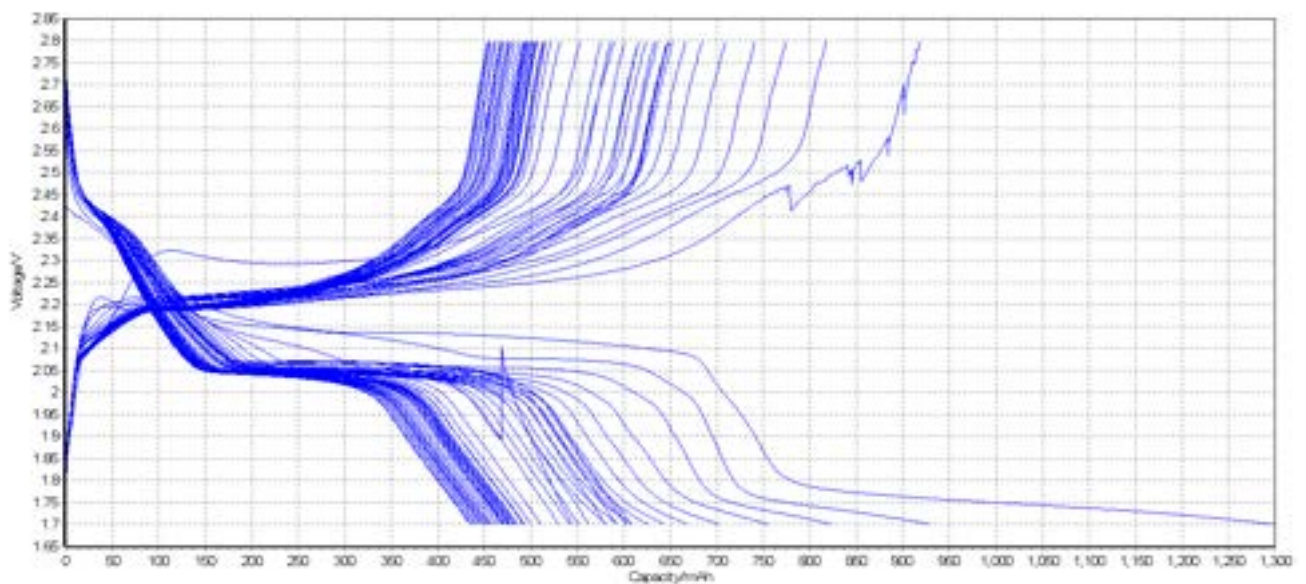
Gli elettrodi a base di carbone KJB/Crilat depositati sul supporto carbonioso carbon paper hanno mostrato valori di capacità specifica di  $660 \text{ mAhg}^{-1}$  al primo ciclo per poi subire un decremento al secondo ciclo intorno a  $500 \text{ mAhg}^{-1}$  e diminuire dopo 40 cicli fino a  $200 \text{ mAhg}^{-1}$  con un'efficienza Coulombica del 94.4 % al decimo ciclo (Figura 12).





**Figure 12.** Profili di tensione in funzione della capacità mAh degli elettrodi KJB /Crilat/ additivi funzionali depositati sul supporto carbon paper in cui il carico del materiale attivo è rappresentato dalla soluzione di polisolfuri 0,1 M a base di  $\text{Li}_2\text{S}_x$  in TEGDME aggiunti come catolita nell'elettrolita DOL/DME, durante i primi 40 cicli a corrente costante corrispondente alla velocità C/10.

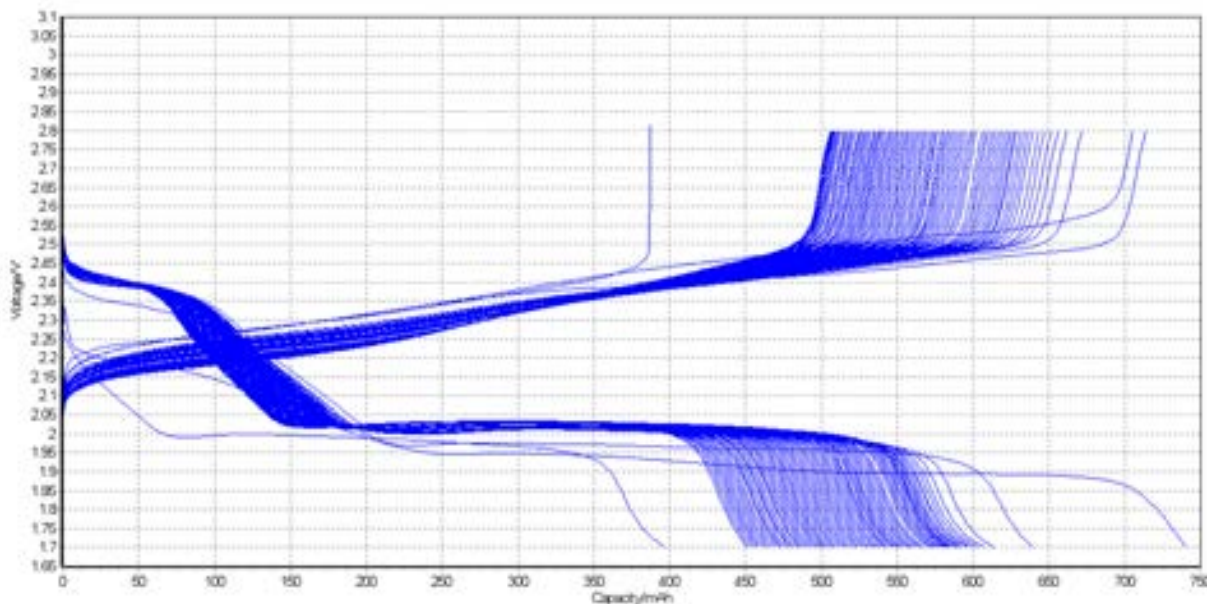
Gli elettrodi a base di carbone KJB /Crilat depositati sul supporto carbon cloth hanno mostrato valori di capacità specifica di  $1300 \text{ mAhg}^{-1}$  al primo ciclo per poi subire un decremento al secondo ciclo intorno a  $950 \text{ mAhg}^{-1}$  e diminuire dopo 30 cicli fino a  $450 \text{ mAhg}^{-1}$  con un'efficienza Coulombica del 96.5 % al decimo ciclo (Figura 13).



**Figura 13.** Profili di tensione in funzione della capacità mAh degli elettrodi KJB /Crilat/ additivi funzionali depositati sul supporto carbon cloth in cui il carico del materiale attivo è rappresentato dalla soluzione di polisolfuri 0,1 M a base di  $\text{Li}_2\text{S}_x$  in TEGDME aggiunti come catolita nell'elettrolita DOL/DME, durante i primi 30 cicli a corrente costante corrispondente alla velocità C/10.

Gli elettrodi a base di carbone KJB/Crilat depositati sul supporto a base di fibra di vetro mostrano al primo ciclo una capacità specifica di circa  $900 \text{ mAhg}^{-1}$ , per poi subire un continuo e graduale decremento fino a circa  $750 \text{ mAhg}^{-1}$  al decimo ciclo per poi stabilizzarsi nei cicli successivi intorno a  $500 \text{ mAhg}^{-1}$  dopo 100 cicli con un'efficienza Coulombica del 99% (Figura 14).

a)



b)

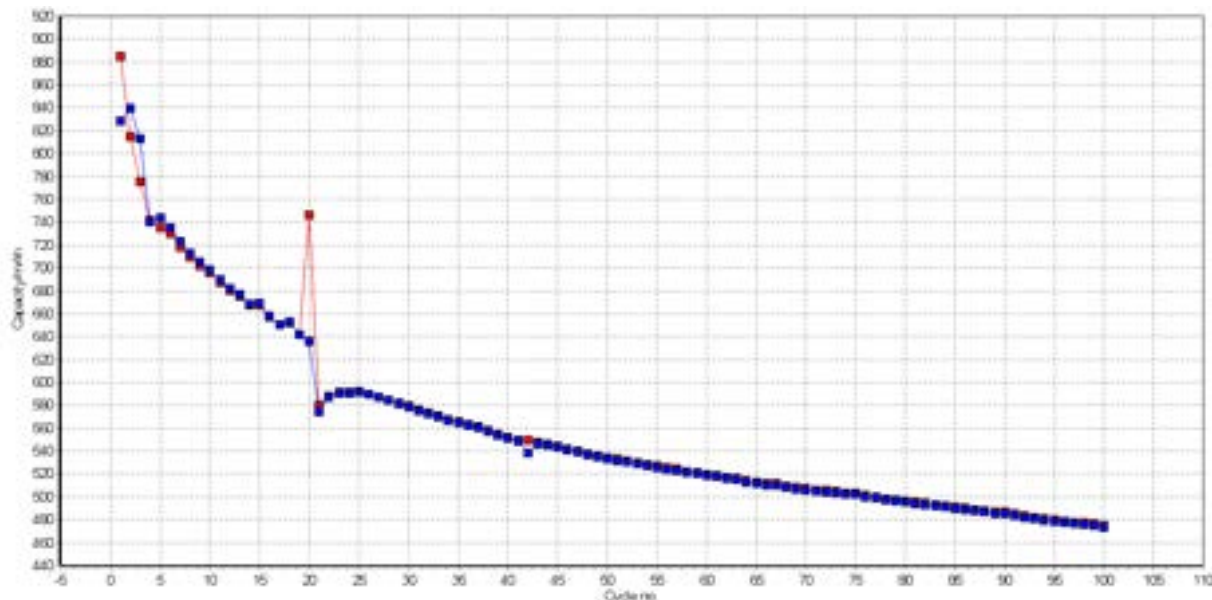
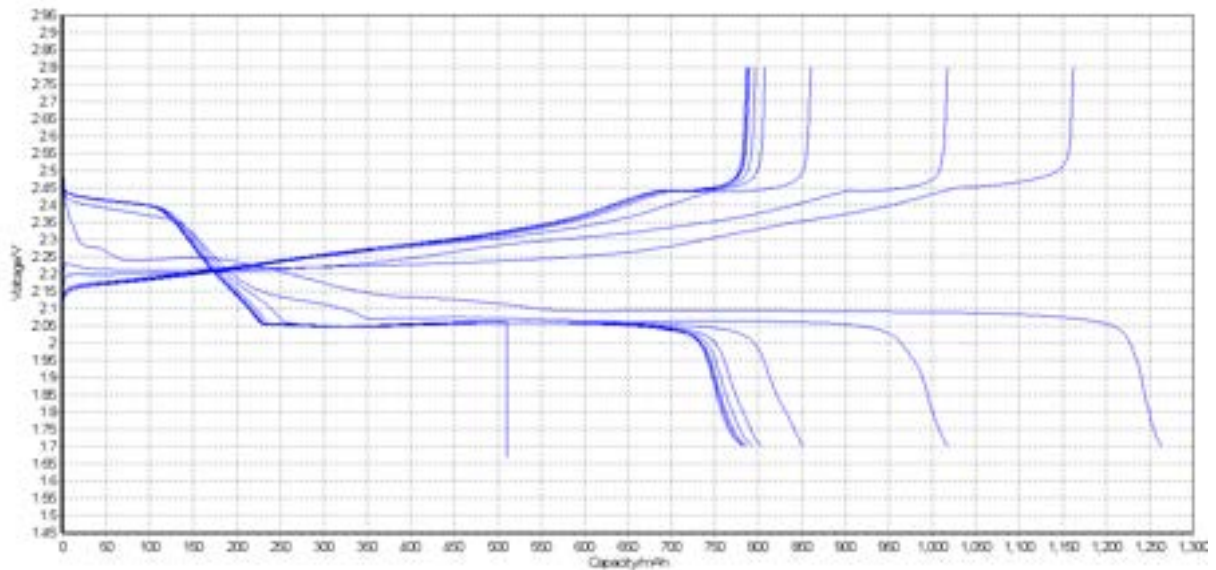


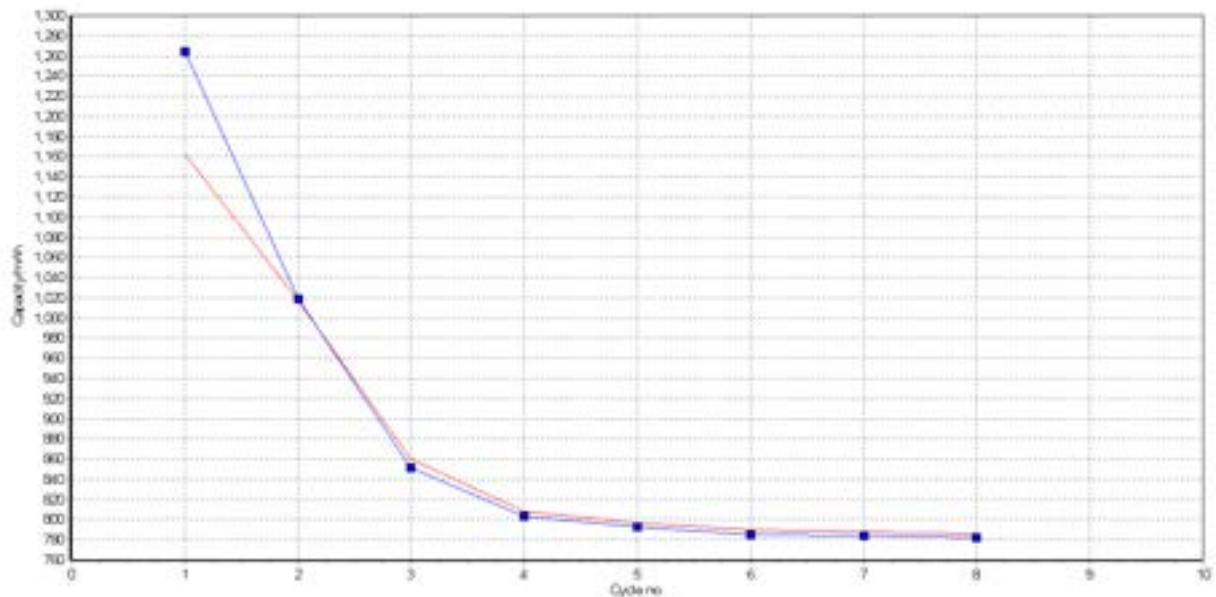
Figura 14. Profili di tensione degli elettrodi KJB/Crilat/additivi funzionali depositati su fibra di vetro in cui il carico del materiale attivo è rappresentato dalla soluzione di polisolfuri 0,1 M a base di  $\text{Li}_2\text{S}_x$  in TEGDME aggiunti come catolita nell'elettrolita DOL/DME, durante i primi 50 cicli a corrente costante corrispondente alla velocità C/10 (a). Variazione della capacità specifica in funzione del numero di 100 cicli (b).

Viste le migliori prestazioni degli elettrodi depositati sul separatore a base di carta Whatman, la fibra di vetro è stato scelto come supporto per le successive analisi elettrochimiche.

a)



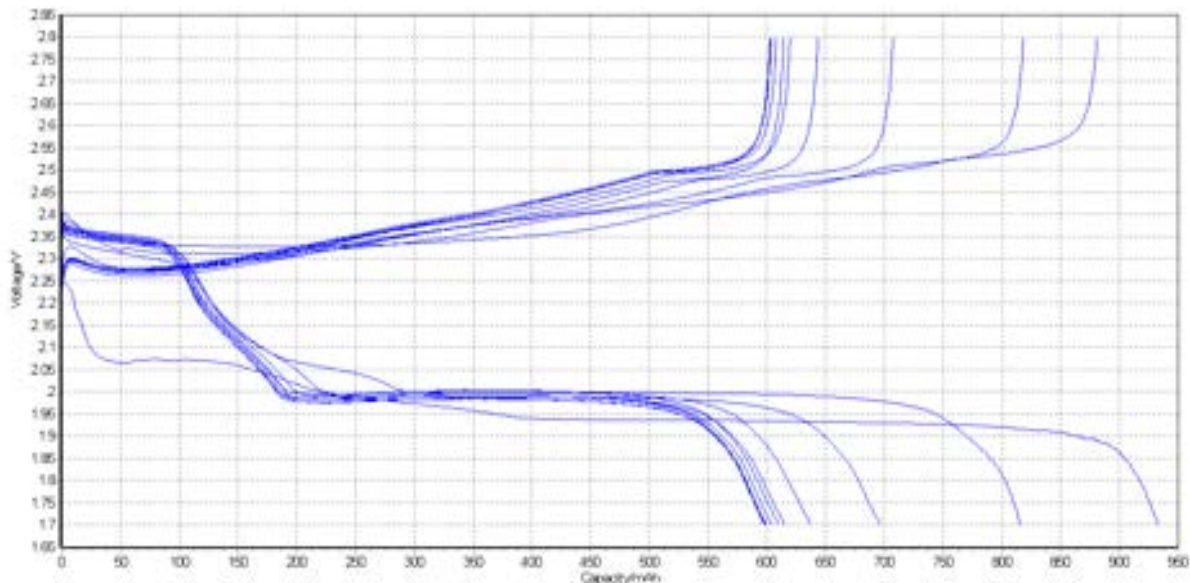
b)



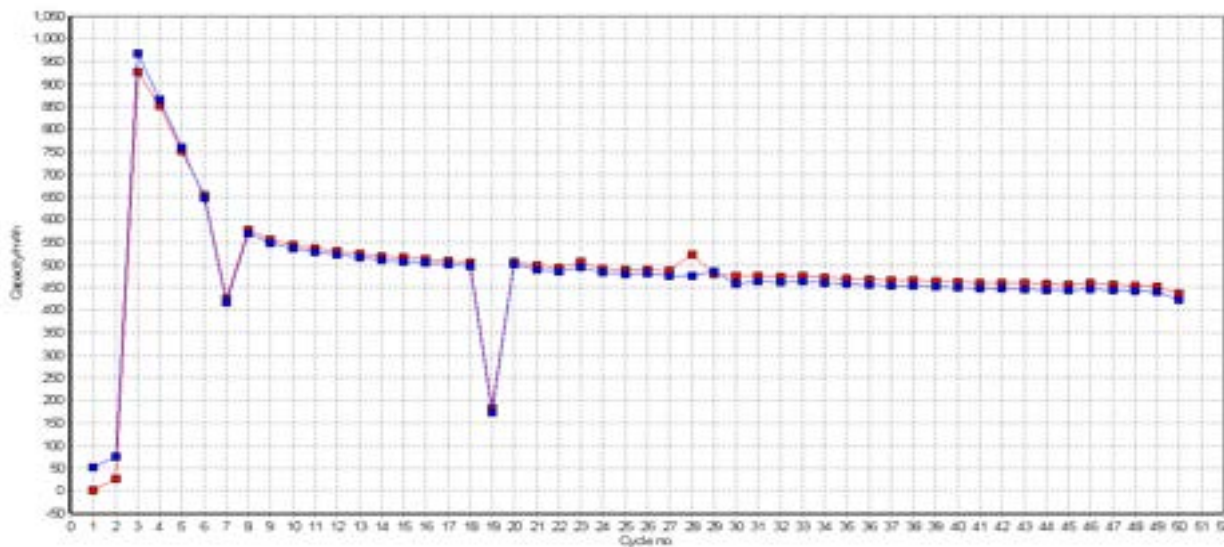
**Figura 15. Profili di tensione degli elettrodi Crilat/Super P depositati su fibra di vetro in cui il carico del materiale attivo è rappresentato dalla soluzione di polisolfuri 0,1 M a base di  $\text{Li}_2\text{S}_x$  aggiunti come catolita nell' elettrolita DOL/DME, durante i primi 10 cicli a corrente costante corrispondente alla velocità C/10 (a). Variazione della capacità specifica in funzione del numero di 8 cicli (b).**

Gli elettrodi costituiti da carbone Super P/ Crilat e grafite / Crilat alla luce dei risultati elettrochimici sono stati quindi realizzati direttamente su fogli di fibra di vetro. Uno strato sottilissimo a base di carbone o grafite è stato depositato sul supporto separatore agendo così da substrato catalitico per il processo di ossidoriduzione dei polisolfuri. Per la realizzazione degli elettrodi è stato aggiunto come legante il polimero acrilico Crilat. Questo approccio ha permesso sia di limitare al massimo la quantità di carbone presente sull'elettrodo in modo da evitare che su di esso possano precipitare i polisolfuri, sia di alleggerire il peso della cella aumentandone la densità energetica. L'elettrodo così formato può essere utilizzato direttamente

a)



b)



**Figura 16.** Profili di tensione degli elettrodi Crilat/grafite depositati su fibra di vetro in cui il carico del materiale attivo è rappresentato dalla soluzione di polisolfuri 0,1 M a base di  $\text{Li}_2\text{S}_x$  aggiunti come catolita nell' elettrolita DOL/DME, durante i primi 50 cicli a corrente costante corrispondente alla velocità C/10 (a). Variazione della capacità specifica in funzione del numero di 50 cicli (b).

per la preparazione delle batterie semplicemente accoppiandolo con l'anodo di litio metallico. I nastri catodici preparati direttamente su fibra di vetro dopo essere stati essiccati 12 h a T ambiente in camera secca, sono stati ritagliati in modo da ottenere dei dischi di 10 mm di diametro. Il catodo ottenuto è stato analizzato in celle a bottone tipo-2016 utilizzando come elettrolita liquido una miscela di 1,3-diossolano (DOL) e 1,2-dimetossietano (DME) nel rapporto 1:1 (v/v), litio bistrifluorometanesulfonilimide (LiTFSI) 1 M, nitrato di litio ( $\text{LiNO}_3$ ) 0.1 M con una miscela di polisolfuri 0.1 M. L'anodo è costituito da un disco sottile di

12 mm di diametro di Li metallico ed il separatore è rappresentato dal retro dello stesso dischetto dove è depositato l'elettrodo. Il separatore è stato imbevuto con 30  $\mu\text{l}$  di soluzione di catolita. Il contenuto di zolfo nel catolita era di circa 0,8 mg /  $\text{cm}^2$ . Sono state quindi assemblate batterie a semi-flusso, utilizzando celle a bottone tipo-2016. Il peso dei dischi elettrodici era circa 7 mg di cui circa 0.75 mg erano imputabili all'elettrodo. Il carico specifico dell'elettrodo (carbone + polimero) era circa 0.66 mg  $\text{cm}^{-2}$ . Le prestazioni elettrochimiche sono state analizzate mediante cicli di carica/scarica utilizzando un intervallo di potenziale tra 1.7 V e 2.8 V. Le misure galvanostatiche sono state eseguite a corrente costante alla velocità di C/10. Ciascun elettrodo è stato testato su 2 celle analoghe al fine di garantire la riproducibilità dei risultati. Le celle sono state assemblate all'interno della camera secca (dry room) mentre i test elettrochimici sono stati condotti mediante un ciclatore multiplo per batterie Maccor 4000. Gli elettrodi a base di carbone Super P/Crilat hanno mostrato valori di capacità specifica di 1250  $\text{mAhg}^{-1}$  al primo ciclo per poi subire un drastico decremento intorno al secondo/terzo ciclo e quindi stabilizzarsi al quarto ciclo a circa 800  $\text{mAhg}^{-1}$  con un'efficienza Coulombica del 99.4% per un massimo di 8 cicli (**Figura 15**). Le repliche delle celle a base di carbone Super P/Crilat hanno mostrato valori iniziali di capacità specifica di 400  $\text{mAhg}^{-1}$  al primo ciclo per stabilizzarsi a valori di circa 250  $\text{mAhg}^{-1}$  per 50 cicli. Dato questo quindi da confermare e ripetere nelle prossime analisi.

Gli elettrodi a base di carbone KJB/Crilat mostrano al primo ciclo una capacità specifica di circa 900  $\text{mAhg}^{-1}$ , per poi subire un continuo e graduale decremento fino a circa 750  $\text{mAhg}^{-1}$  al decimo ciclo per poi stabilizzarsi nei cicli successivi intorno a 500  $\text{mAhg}^{-1}$  dopo 100 cicli con un'efficienza Coulombica del 99%.

Infine, la capacità specifica iniziale delle celle a base di grafite è di circa 950  $\text{mAh g}^{-1}$  e come nel caso precedente subisce una graduale e continua perdita di capacità nei cicli successivi fino a 480  $\text{mAh g}^{-1}$ , pur mantenendo un'elevata efficienza Coulombica del 99.8% anche dopo 100 cicli di carica e scarica (**Figura 16**).

Le prestazioni elettrochimiche degli elettrodi sono state valutate in termini di capacità specifica, efficienza Coulombica e stabilità nel tempo delle celle a corrente costante C/10 e confrontati tra loro (**Tabella 1**).

Tutte le celle assemblate con gli elettrodi depositati sul separatore, hanno evidenziato un'alta efficienza Coulombica, anche dopo centinaia di cicli mostrando una quasi completa reversibilità del processo (99.3-99.8 %). Le celle assemblate con i tre i conduttori elettronici, sebbene caratterizzati da un'area superficiale differente, non hanno mostrato marcate differenze nelle prestazioni elettrochimiche in termini di capacità specifica, ad eccezione dei primi cicli delle celle assemblate con gli elettrodi carbone Super P/Crilat come illustrato nella **Tabella 2** e nella **Figura 17**. Probabilmente il basso contenuto di carbonio depositato sul supporto ha contribuito ad una distribuzione omogenea di carbonio a strato sottile, che ha permesso di incrementare la cinetica di diffusione agli ioni di litio.

**Tabella 2. Tabella riassuntiva delle prestazioni elettrochimiche degli elettrodi a base di Crilat/Super P, Crilat/KJB e Crilat/grafite in presenza di additivi BYK 2061 e PEG 400, depositati su fibra di vetro con aggiunta della soluzione di polisolfuri 0.1 M (in TEGDME) nell'elettrolita (DOL/DME 1:1, LiTFSI 1M, LiNO<sub>3</sub> 0.1 M), in termini di numero di cicli stabili a corrente costante C/10, di capacità teorica (%) ed efficienza Coulombica (%).**

	Numero di cicli @ C/10	% Capacità teorica al 1° ciclo (1673 mAh/g)	% Efficienza Coulombica al 10° ciclo	% Efficienza Coulombica al 100° ciclo
<b>Crilat/Super P</b>	<b>150</b>	<b>74</b>	<b>99.4</b>	<b>99.4</b>
<b>Crilat/KJB</b>	<b>500</b>	<b>53</b>	<b>99.8</b>	<b>99.5</b>
<b>Crilat/grafite</b>	<b>500</b>	<b>56</b>	<b>99.8</b>	<b>99.8</b>

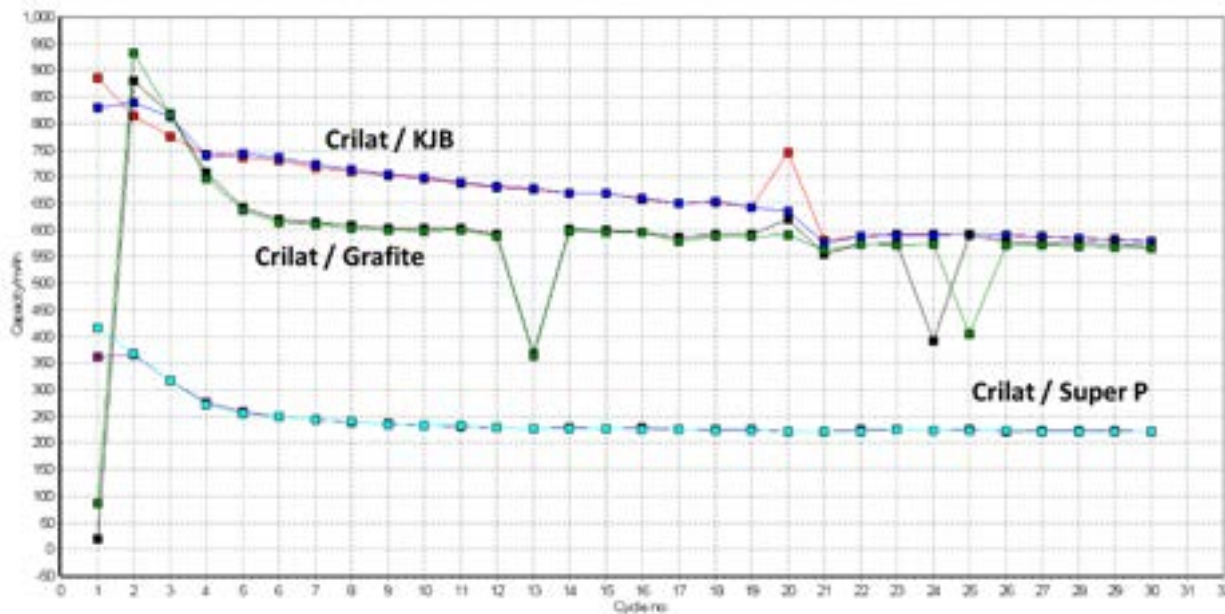


Figura 17. Capacità specifica mAhg<sup>-1</sup> delle celle assemblate con gli elettrodi a base di Crilat /KJB, Crilat /grafite, Crilat /Super P in funzione del numero di cicli (30).

### 3 Conclusioni

In conclusione, il legante polimerico idro-dispersibile metaCrilato Crilat, utilizzato in questo lavoro per la realizzazione dei catodi per le batterie Litio-zolfo ha mostrato di essere elettrochimicamente stabile in presenza di zolfo e polisolfuri favorendo ciclazioni di carica e scarica a lungo termine (500 cicli). Tre diversi tipi di materiale conduttivo quali il carbone Super P, il carbone KJB e la grafite a diversa area superficiale sono stati testati per valutare il loro effetto sulle prestazioni elettrochimiche della cella. Le celle assemblate con gli elettrodi a base di KJB e grafite hanno mostrato prestazioni elettrochimiche più elevate in termini sia di efficienza Coulombica che di capacità specifica rispetto a quelle assemblate con elettrodi a base di carbone Super P.

Inoltre è stato ottimizzato il processo di preparazione dell'elettrodo basato sulla diluizione acquosa della sospensione elettrodica, tale che è stato possibile deporre uno strato conduttivo sottilissimo a base di carbone/legante o grafite/legante. Questa procedura preparativa in combinazione con la scelta del supporto a base di fibra di vetro ha permesso non solo di ridurre le reazioni di precipitazione dei polisolfuri, dimostrando che lo strato conduttivo dell'elettrodo può svolgere la funzione di substrato catalitico per il processo di ossidoriduzione dei polisolfuri, ma anche di diminuire il peso della cella aumentandone la densità energetica complessiva. Questi risultati consentono di ottenere promettenti avanzamenti nelle prestazioni delle batterie Li-S.

## 4 Riferimenti bibliografici

- 1) P. G. Bruce, B. Scrosati, J. M. Tarascon, "Nanomaterials for rechargeable lithium batteries" *Angew. Chem., Int. Ed.* 2008, 47, 2930 - 46.
- 2) R. Van Noorden, "The rechargeable revolution: A better battery", *Nature (London, U. K.)* 2014, 507, 26 -28.
- 3) N. Moreno, A. Caballero, J. Morales, E. Rodriguez-Castellon. "Improved performance of electrodes based on carbonized olive stones/S composites by impregnating with mesoporous TiO<sub>2</sub> for advanced Li-S batteries", *J. Power Sources*, 2016, 313, 21 - 29.
- 4) M. Wei, P. Yuan, W. Chen, J. Hu, J. Mao, G. Shao, "Facile assembly of partly graphene-enveloped sulfur composites in doublesolvent for lithium-sulfur batteries", *Electrochim. Acta*, 2015, 178, 564 - 570.
- 5) T. Ould Ely, D. Kamzabek, D. Chakraborty and M. F. Doherty, "Lithium-Sulfur Batteries: State of the Art and Future Directions", *ACS Appl. Energy Mater.*, 2018, 1, 1783 – 1814.
- 6) H. Zheng, R. Yang, G. Liu, X. Song and V. S. Battaglia, "Cooperation between Active Material, Polymeric Binder and Conductive Carbon Additive in Lithium Ion Battery Cathode", *J. Phys. Chem. C*, 2012, 116, 4875 – 4882.
- 7) M. E. Spahr, D. Goers, A. L
- 8) A. Leone, S. Stallone, E. Grivei, "Development of carbon conductive additives for advanced lithium ion batteries" *J. Power Sources*, 2011, 196, 3404 – 3413.
- 9) Q. Zhang, Z. Yu, P. Du, C. Su. "Cooperation between Active Material, Polymeric Binder and Conductive Carbon Additive in Lithium Ion Battery Cathode" *Recent Patents Nanotechnol.*, 2010, 4, 100 – 110.
- 10) C. Nan, Z. Lin, H. Liao, M.-K. Song, Y. Li, E. J Cairns, "Durable Carbon-Coated Li<sub>2</sub>S Core-Shell Spheres for High Performance Lithium/Sulfur Cells", *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136, 4659 – 4663.
- 11) N. S. Angulakshmi, A. M. Stephan, "Efficient Electrolytes for Lithium-Sulfur Batteries", *Front. Energy Res.*, 2015, 3, 17.