



Ricerca di Sistema elettrico

Caratterizzazione delle interfacce elettrodiche in presenza di diversi mezzi elettrolitici in batterie Li/zolfo e zolfo-ione

C. Arbizzani, F. De Giorgio, F. Messaggi, A. La Monaca, I. Ruggeri, F. Soavi

CARATTERIZZAZIONE DELLE INTERFASI ELETTRODICHE IN PRESENZA DI DIVERSI MEZZI ELETTROLITICI IN BATTERIE LI/ZOLFO E ZOLFO-IONE

C. Arbizzani, F. De Giorgio, F. Messaggi, A. La Monaca, I. Ruggeri, F. Soavi (Alma Mater Studiorum – Università di Bologna, Dipartimento di Chimica)

Settembre 2016

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2015

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 litio-zolfo o zolfo-ione e realizzazione di preserie industriali di celle/stack su linee di produzione pilota

Responsabile del Progetto: Pier Paolo Prosini, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Selezione e caratterizzazione del mezzo elettrolitico da utilizzare in batterie allo zolfo"

Responsabile scientifico ENEA: Fabrizio Alessandrini

Responsabile scientifico UNIBO: Prof. Catia Arbizzani

I temi sviluppati nell'ambito del presente accordo di collaborazione tra ENEA e il Dipartimento di Chimica "Giacomo Ciamician" dell'Università di Bologna (UNIBO) riguardano la selezione e caratterizzazione del mezzo elettrolitico da utilizzare in batterie allo zolfo. Al fine di ottenere un'efficiente utilizzazione dello zolfo, è infatti necessario controllare e ottimizzare la solubilità dei polisolfuri (PS) nell'elettrolita e l'uso di miscele di solventi può essere vantaggioso in quanto permette di regolare caratteristiche quali polarità, costante dielettrica, viscosità e densità. Una miscela solvente organico-liquido ionico con una adeguata "donor ability" può essere promettente anche in vista della riduzione dei costi. È inoltre importante la scelta del sale di litio in quanto si riflette sulla composizione dello strato protettivo dell'anodo (*Solid Electrolyte Interface*, SEI) necessario per il buon funzionamento e la stabilità della cella. Anche la concentrazione del sale di litio è un fattore critico: alte concentrazioni possono inibire la dissoluzione dei PS e la formazione di dendriti. L'eventuale aggiunta di additivi può inoltre stabilizzare l'interfase Li/elettrolita e prevenirne la corrosione da parte dei PS. La formulazione di un mezzo elettrolitico efficace e sicuro terrà anche in considerazione, oltre al fattore costo, caratteristiche come stabilità termica ed elettrochimica, conducibilità degli ioni litio e efficienza dei processi elettrochimici.

Basandosi sui lavori scientifici più recenti, il mezzo elettrolitico di riferimento per celle Li/S consiste in una soluzione 1 M di litio bis(trifluorometansulfonil)immide (Li[N(SO₂CF₃)₂], LiTFSI) in una miscela solvente 1:1 (v/v) di 1,3-diossolano (DOL) e 1,2-dimetossietano (DME).

La soluzione elettrolitica, scelta come riferimento è composta dalla formulazione suddetta, con l'aggiunta di litio nitrato (LiNO₃) in concentrazione pari a 0,1 M, utile per stabilizzare la superficie del litio metallico in presenza di elettroliti contenenti DOL.

Tre elettroliti piuttosto diversi tra loro sono stati preparati, perseguendo fini differenti:

1. 4 m LiTFSI in tetraetilenglicole dimetiletere (TEGDME) per testare un sistema a solvente singolo, sfruttando il solvente probabilmente più utilizzato della famiglia dei glyme. La concentrazione abbastanza alta del sale è stata scelta per aumentare la viscosità dell'elettrolita e rallentare la diffusione dei PS.
2. 0,2 m LiTFSI in PYR₁₄TFSI (1-butil-1-metilpirrolidinio) – TEGDME (1:2 p/p). Partendo dalla formulazione precedente è stata abbassata la concentrazione del sale ed è stata aggiunta una quantità relativamente bassa di liquido ionico per migliorare la conducibilità ionica senza pregiudicare uno degli obiettivi del progetto, vale a dire il costo contenuto.
3. 11,7 m LiTFSI in DOL:DME (1:1 v/v). Partendo dal mezzo elettrolitico standard e prendendo spunto da Suo et al. [3] è stata seguita la strada del *solvent-in-salt* che garantisce buone prestazioni e viscosità elevata. Questa concentrazione corrisponde ad un rapporto in peso e in volume sale/solvente tale da trovarsi nella regione in cui il sale è in quantità superiore rispetto al solvente (*solvent-in-salt*).

Tabella 1. Formulazioni elettrolitiche studiate.

Composizione elettrolitica	Codice elettrolita
4 m LiTFSI-TEGDME	4m-T
0,2 m LiTFSI - PYR ₁₄ TFSI-TEGDME (1:2 p/p)	0,2m-PT
1M LiTFSI-0,1M LiNO ₃ -DOL:DME (1:1 v/v)	1M-D
11,7 m LiTFSI - DOL:DME (1:1 v/v)	11,7m-D

I tre elettroliti preparati e l'elettrolita scelto come riferimento sono stati caratterizzati da un punto di vista chimico-fisico, indagando proprietà quali viscosità, temperature caratteristiche e conducibilità ionica, e da un punto di vista elettrochimico, in cella simmetrica Li//Li e in configurazione di semi-cella con catodi proposti dall'ENEA basati su Li₂S e TiO₂+S. È stata inoltre condotta una caratterizzazione morfologica degli elettrodi testati nei vari elettroliti, comparandoli con un elettrodo pristino.

Dal punto di vista termico il più stabile risulta essere il 4m-T, grazie alla maggiore concentrazione di sale e quindi al più basso contenuto di solvente. L'11,7m-D presenta una perdita di peso repentina a causa della presenza di una miscela solvente molto più volatile del TEGDME. La conducibilità ionica dell'elettrolita 4m-T risulta invece inferiore di quasi un ordine di grandezza rispetto a quella di 1M-D. L'aggiunta di PYR14TFSI alla soluzione 0,2 m sembra migliorare la conducibilità, che tuttavia è inferiore a quella dell'elettrolita di riferimento. L'11,7m-D a 40°C mostra una conducibilità più bassa di tutti gli altri elettroliti; è stato testato esclusivamente a 40°C poiché a temperature inferiori è stata osservata la precipitazione del sale.

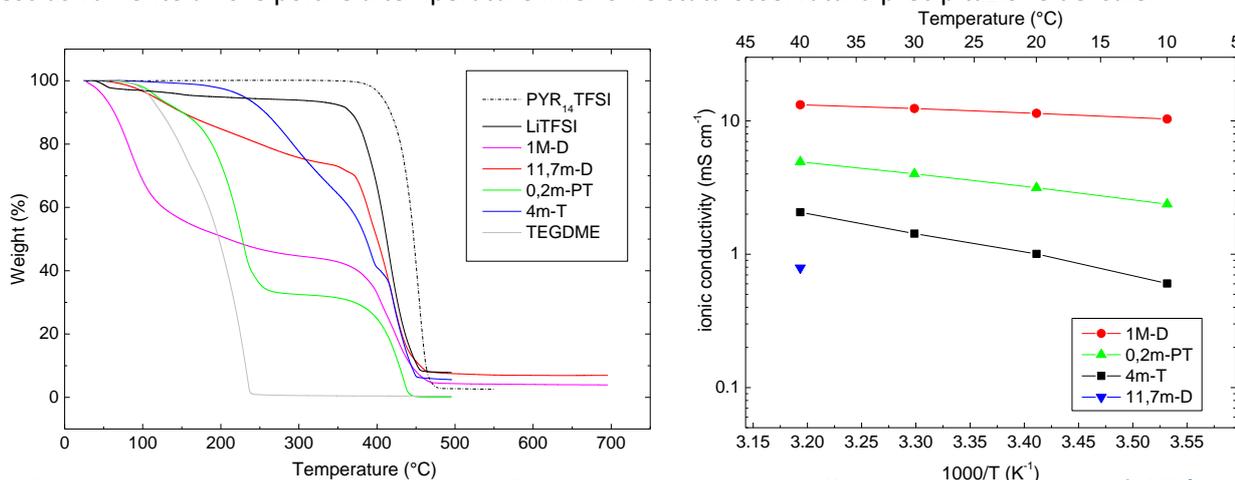


Figura 1. Analisi termogravimetrica di varie formulazioni elettrolitiche effettuate sotto flusso di Ar (10°C/min) e conducibilità ionica di varie formulazioni elettrolitiche a diverse temperature.

Dal punto di vista della caratterizzazione elettrochimica in presenza dei materiali catodici a base di Li_2S e TiO_2+S , i risultati migliori per ogni elettrolita sono stati ottenuti con i catodi delle serie T_1 e T_2, vale a dire quelli contenenti TiO_2 . La soluzione 0,2m-PT ha dato risultati accettabili con i catodi delle serie T_1 e T_2, con capacità sempre prossime ai 200 mAh g^{-1} ; quella che ha fornito risultati meno buoni è sicuramente la 4m-T che, vista la sua bassa conducibilità ionica, necessita probabilmente di un additivo o di un cosolvente per ottenere una conducibilità più elevata e una viscosità più bassa. Le medesime considerazioni possono essere fatte per l'elettrolita 11,7m-D anche se sono stati ottenuti dei risultati più stabili, probabilmente grazie all'elevata concentrazione del sale e al sistema solvente più adatto. Tuttavia, a queste concentrazioni, la temperatura operativa costituisce un limite.

La figura 2 mostra le prestazioni di un elettrodo $\text{TiO}_{2(\text{R})}+\text{S}$ (capacità teorica 1675 mAh g^{-1}) testato in configurazione a due elettrodi con contro elettrodo di Li, separatore Whatman GF/F, cut-off di potenziale $1,5 \text{ V} - 3,2 \text{ V}$ a 20°C . Alla cella con l'elettrodo T_1_B (materiale attivo = $3,39 \text{ mg cm}^{-2}$) è stata applicata una densità di corrente $0,127 \text{ mA cm}^{-2}$ ($0,100 \text{ mA}$) e $0,568 \text{ mA cm}^{-2}$ (C/10 valutata sulla capacità teorica).

Il ciclaggio della cella avente come elettrodo T_1_B e come elettrolita 0,2m-PT è sicuramente migliore delle celle con il medesimo elettrolita ma con elettrodi basati su Li_2S . La capacità sembra stabilizzarsi intorno ai 150 mAh g^{-1} sia a 20°C che a 40°C .

Misure EIS effettuate a circuito aperto su cella appena assemblata e successivamente su cella scarica ($100 \text{ kHz} - 100 \text{ mHz}$, $ac 5 \text{ mV s}^{-1}$, 10 punti per decade, 3 misure per frequenza) hanno evidenziato un incremento dell'impedenza a 40°C in seguito al ciclaggio (a 20° i due plot si riferiscono a potenziali diversi e quindi non possono essere confrontati) come mostra la figura 4.

La figura 5 mostra le prestazioni di un elettrodo $\text{TiO}_{2(\text{A})}+\text{S}$ (capacità teorica 1675 mAh g^{-1}) testato in configurazione a due elettrodi con contro elettrodo di Li, separatore Whatman GF/F, cut-off di potenziale $1,5 \text{ V} - 3,2 \text{ V}$ a 20°C e a 40°C . Alla cella con l'elettrodo T_2_C (materiale attivo = $3,24 \text{ mg cm}^{-2}$) è stata applicata una densità di corrente $0,541 \text{ mA cm}^{-2}$ (C/10 valutata sulla capacità teorica) e $0,127 \text{ mA cm}^{-2}$ ($0,100 \text{ mA}$).

L'elettrodo T_2_C (anatasio) rispetto al T_1_B (rutile) della Figura 2 mostra una migliore stabilità durante il ciclaggio, con una capacità specifica più elevata, pari a circa 200 mAh g^{-1} sia a 20°C che a 40°C .

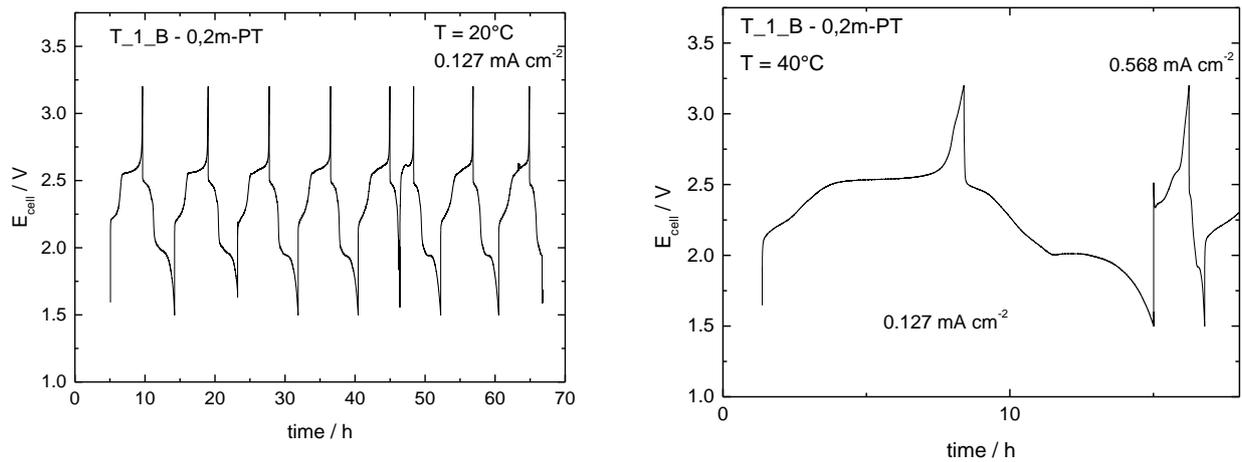


Figura 2. Profili di potenziale dei cicli di carica/scarica a 20°C e a 40°C dell'elettrodo T_1_B testato in 0,2m-PT.

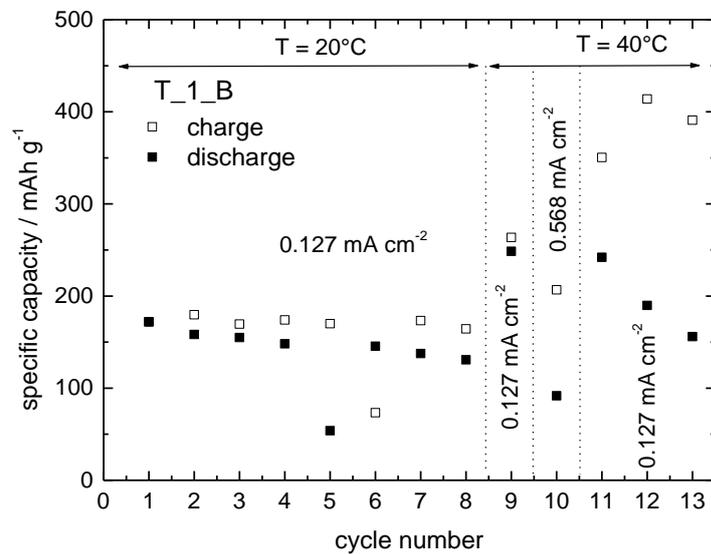


Figura 3. Capacità specifica di carica e scarica vs. numero di cicli a diverse correnti dell'elettrodo T_1_B testato a 20°C e a 40°C in 0,2m-PT.

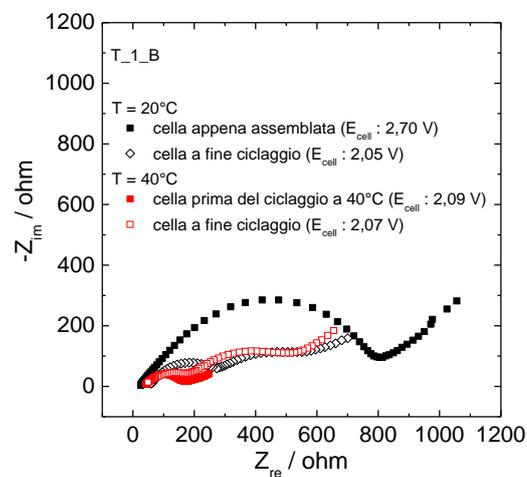


Figura 4. EIS nel range 100 kHz-100 mHz a 20°C e a 40°C dell'elettrodo T_1_B testato in 0,2m-PT.

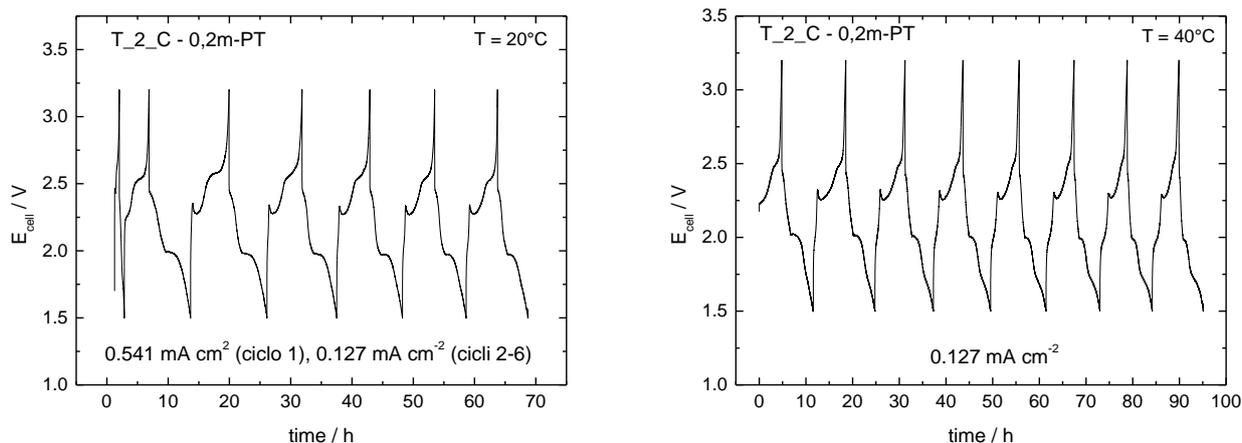


Figura 5. Profili di potenziale dei cicli di carica/scarica dell'elettrodo T_2_C testato in 0,2m-PT a 20°C e a 40°C.

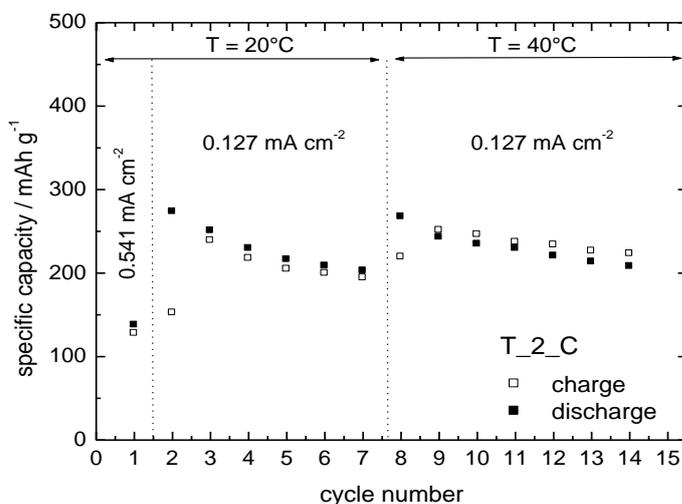


Figura 6. Capacità specifica di carica e scarica vs. numero di cicli a diverse correnti dell'elettrodo T_2_C testato a 20°C e a 40°C in 0,2m-PT.

Elettrodo analogo è stato testato in elettrolita 11,7m-D. Alla cella con elettrodo T_2_A (materiale attivo = 3,06 mg cm⁻²) è stata applicata una corrente 0,127 mA cm⁻² (0,100 mA) e 0,512 mA cm⁻² (C/10 valutata dalla capacità teorica). A 40°C è stato possibile effettuare più di 10 cicli con una capacità che sembra stabilizzarsi intorno ai 200 mAh g⁻¹.

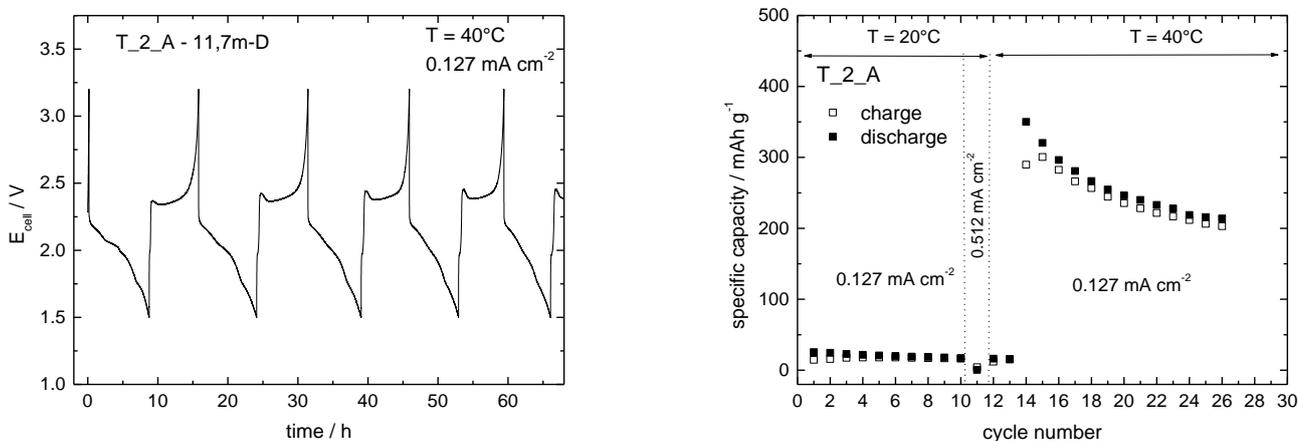


Figura 7. Profili di potenziale dei cicli di carica/scarica dell'elettrodo e capacità specifica di carica e scarica vs. numero di cicli a diverse correnti T_2_A testato in 11,7m-D a 20°C e a 40°C.

L'elettrodo a base di $\text{TiO}_{2(R)}+\text{S}$ (capacità teorica 1675 mAh g^{-1}) è stato testato anche con l'elettrolita convenzionale per le Li/S_2 . Alla cella con elettrodo T_1_A (materiale attivo = $3,24 \text{ mg cm}^{-2}$) è stata applicata una densità di corrente $0,127 \text{ mA cm}^{-2}$ ($0,100 \text{ mA}$) e $0,541 \text{ mA cm}^{-2}$ (C/10 valutata dalla capacità teorica). La capacità specifica del 1° ciclo era pari a 400 mAh g^{-1} . È stata poi osservata un importante calo di capacità che ha portato ad avere circa 250 mAh g^{-1} nel 14° ciclo. L'efficienza inoltre è risultata bassa per tutto il ciclaggio, pari a circa 90%.

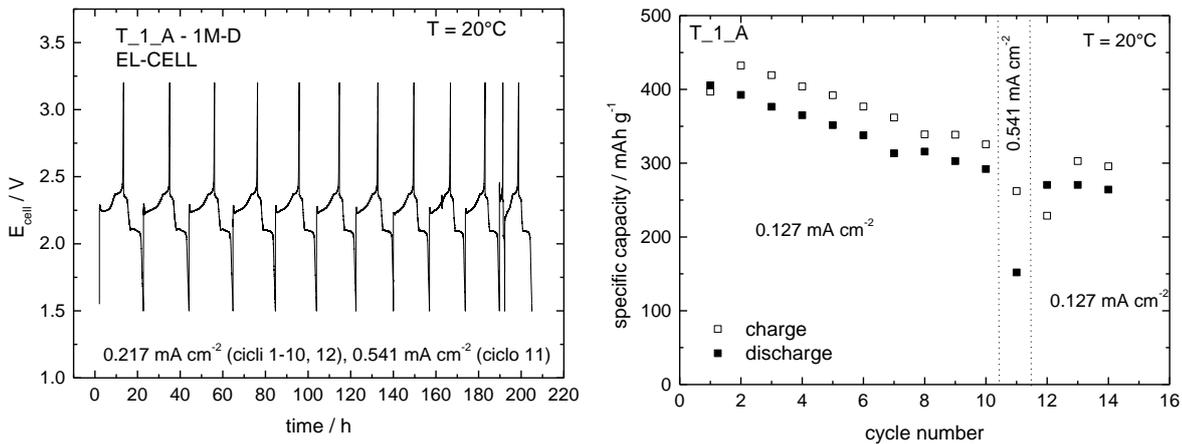


Figura 8. Profili di potenziale dei cicli di carica/scarica e capacità specifica di carica e scarica vs. numero di cicli a diverse correnti a 20°C dell'elettrodo T_1_A testato in 1M-D.

Le immagini SEM sono state acquisite mediante un microscopio Zeiss EVO 50 equipaggiato con un rivelatore a dispersione di energia Oxford INCA Energy 350, grazie al quale è stata effettuata la microanalisi EDS dei campioni. Tutti i campioni sono stati analizzati tal quali, senza effettuare alcun processo di lavaggio che potesse apportare modifiche alla superficie dell'elettrodo. Si riportano le immagini dell'elettrodo pristino G_6_A a base di $[\text{Li}_2\text{S}$ (Fluka) 68,3% - carbone + pirrolo 23,7%] e degli elettrodi G_6_C e G_6_B ciclato rispettivamente in 1M-D e in 0,2m-PT.

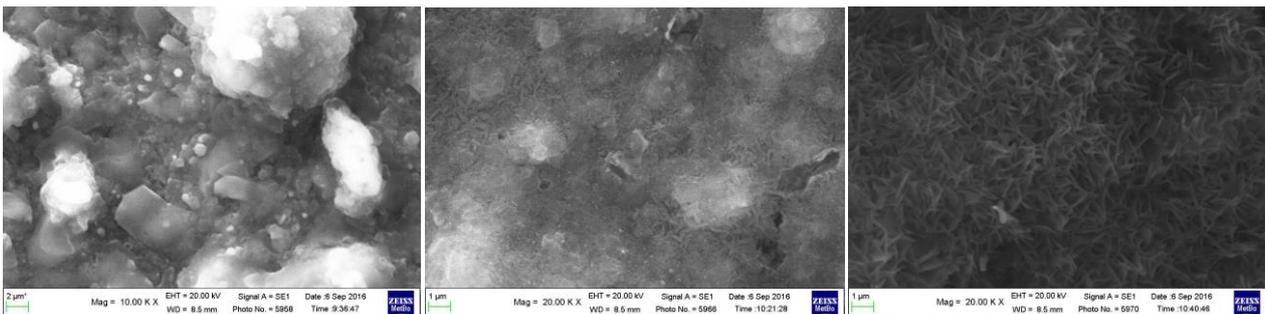


Figura 9. SEM e EDS di G_6_B [Li_2S (Fluka) 68,3% - carbone + pirrolo 23,7%] pristino, ciclato in 1M-D e in 0,2m-PT

Il confronto tra l'elettrodo pristino e il ciclato in Figura 9 denota la formazione di uno strato sull'elettrodo con una morfologia lamellare. La % di S nell'elettrodo ciclato è inferiore a quella dell'elettrodo pristino dello stesso tipo ed è presente una grande quantità di fluoro, probabilmente dovuto alla presenza di sale. La grande percentuale di ossigeno sia nell'elettrodo che ha lavorato sia in quello pristino rimane da chiarire. In figura 10 sono riportati i SEM degli elettrodi T_1_A e T_1_B ciclato rispettivamente in 1M-D e in 0,2m-PT che mostrano la formazione di un differente strato superficiale, più compatto per il secondo sistema elettrolitico.

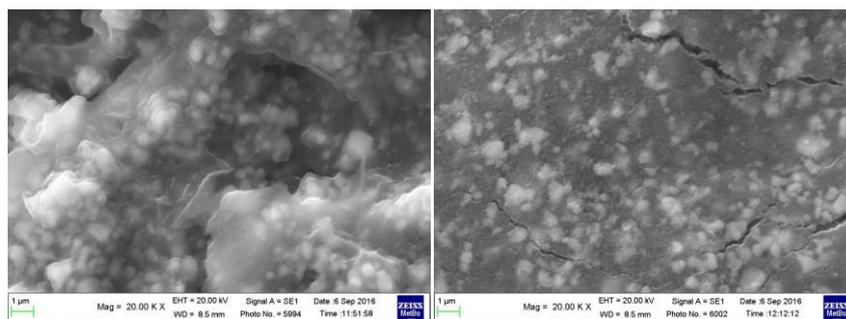


Figura 10. SEM e EDS di T_1_A [TiO₂ (rutile) + S 75% - carbone 17%] ciclato in 1M-D e di T_1_B ciclato in 0,2m-PT.

Gli elettroliti testati sono sicuramente molto promettenti, ciascuno per caratteristiche diverse, tuttavia necessitano di un maggiore lavoro di ottimizzazione e rifinitura. Sarebbe inoltre opportuno effettuare uno studio degli elettroliti interfacciando ciascun mezzo elettrolitico studiato allo stesso materiale elettrodico, avente prestazioni più stabili nel tempo, per poter distinguere più facilmente i contributi dovuti all'elettrolita da quelli dovuti all'elettrodo sulle proprietà di interfase e sulla stabilità del sistema.