



Ricerca di Sistema elettrico

Caratterizzazione dell'interfase Li/elettrolita in diversi sistemi elettrolitici.

C. Arbizzani, F. De Giorgio, M. Rahmanipour,
L. Malavolta, E. Paolasini



ALMA MATER STUDIORUM •
UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

Report RdS/PTR2019/114

Caratterizzazione dell'interfase Li/elettrolita in diversi sistemi elettrolitici.

C. Arbizzani, F. De Giorgio, M. Rahmanipour, L. Malavolta, E. Paolasini
Dipartimento di Chimica "Giacomo Ciamician"
Università di Bologna

Dicembre 2019

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - I annualità

Obiettivo: *Tecnologie*

Progetto: *Sistemi di accumulo, compresi elettrochimico e power to gas, e relative interfacce con le reti*

Work package: *WP1 – Accumulo Elettrochimico*

Linea di attività: *LA48 – Litio metallico come anodo per batterie post litio-ione 1*

Responsabile del Progetto: Ing. Giulia Monteleone ENEA

Responsabile del Work package: Dr. Pier Paolo Prosini ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Sviluppo di elettroliti stabili per batterie sodio/ione e caratterizzazione dell'interfase dell'anodo di litio"

Responsabile scientifico ENEA: Mariasole Di Carli

Responsabile

scientifico

UNIBO:

Catia

Arbizzani

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 EFFETTO DEL SEPARATORE E DEL MEZZO ELETROLITICO SULLA STABILITÀ DELL'INTERFASE DELL'ANODO DI LI.....	6
2.2 EFFETTO DEL SEPARATORE SULLA STABILITÀ DELLA CELLA Li/S.....	10
2.3 EFFETTO DEL SEPARATORE SULLA STABILITÀ DI CELLE AL LITIO.....	12
2.4 SINTESI DI NUOVI ELETTRODI DI ZOLFO.....	13
2.5 EFFETTO DELLA CONCENTRAZIONE DI LiNO_3 SULLA STABILITÀ DELL'INTERFASE DELL'ANODO DI LITIO.....	14
3 CONCLUSIONI.....	16
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	16
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	17

Sommario

Il compito dell'Università di Bologna era quello di condurre uno studio elettrochimico per evidenziare la morfologia e la natura dello strato di protezione ottenuto sull'anodo di litio, con particolare riferimento alle celle Li/S, utilizzando diversi mezzi elettrolitici e diversi separatori, incluso quello convenzionale in fibra di vetro. Lo studio elettrochimico prevedeva misure galvanostatiche in celle simmetriche Li/Li e misure di spettroscopia di impedenza. La forma dei profili di potenziale durante le galvanostatiche ha fornito informazioni relative alla formazione di dendriti (quindi alla morfologia) e alla stabilità dello strato formato, oltre a informazioni quantitative sulla resistenza dello strato di passivazione.

Poiché il comportamento del litio dipende fortemente dalla permeabilità del separatore nei confronti dei polisolfuri, sono stati preparati separatori modificati per riuscire a valutare al meglio le prestazioni del litio. In particolare, con l'obiettivo di migliorare le proprietà dell'interfaccia del litio e le proprietà di laminazione in presenza di leganti contenenti catodi processabili con acqua, le proprietà chimico-fisiche e le prestazioni elettrochimiche dei separatori con strati di Nafion litiato sono stati investigate e discusse.

Sono stati inoltre preparati elettrodi di zolfo di nuova formulazione per poter avere a disposizione un numero elevato di elettrodi da testare. Infine, è stata dimostrata l'efficacia sull'elettrodo di litio di una nuova formulazione elettrolitica per le Li/S con un maggior contenuto di LiNO_3 .

1 Introduzione

L'attività di ricerca dal titolo: "Caratterizzazione dell'interfase Li/elettrolita, in diversi sistemi elettrolitici" affidata all'Università di Bologna con l'Accordo di collaborazione PAR 2019-2021 si inserisce nel Progetto 1.2 "Sistemi di accumulo, compresi elettrochimico e power to gas, e relative interfacce con le reti", Work package: "WP1 - Accumulo elettrochimico".

Le batterie ricaricabili Li-ione possiedono ottime prestazioni in termini di energia specifica e potenza specifica. Tuttavia, sistemi con energie specifiche più elevate sono attualmente allo studio per soddisfare le richieste del mercato, soprattutto nel settore del trasporto. Le batterie al litio metallico possono garantire energie specifiche più elevate rispetto alle batterie Li-ione convenzionali, e le batterie Li/zolfo sono tra i sistemi più promettenti. Tuttavia, tali sistemi sono ancora lontani dalla commercializzazione a causa di alcuni problemi operativi come la formazione di dendriti all'elettrodo di litio metallico e lo *shuttling* dei polisolfuri nei sistemi Li/S [1]. Il primo problema può essere affrontato utilizzando elettroliti polimerici o separatori che siano in grado di ostacolare la crescita dendritica o adattarla a morfologie meno dannose per la vita della batteria. Nei sistemi Li/S, oltre al problema del litio metallico, si aggiunge anche quello dello *shuttling* dei polisolfuri. Uno degli approcci per risolvere quest'ultimo problema è quello di modificare e funzionalizzare i separatori introducendo nanofiller, ionomeri e polimeri per intrappolare o ostacolare il passaggio dei polisolfuri di litio all'anodo [2-4]. Le membrane polimeriche microporose maggiormente utilizzate sono costituite da materiali poliolefinici come polietilene (PE) e polipropilene (PP). Il motivo risiede nel fatto che sono molto economici, sono chimicamente stabili e possono essere prodotti con un altro grado di porosità. Tuttavia, non essendo polari hanno una scarsa bagnabilità. L'abbinamento diversi strati polimerici, ad es. PP/PE/PP, ottimizza le proprietà meccaniche e di *shutdown* termico. Per migliorare la compatibilità con l'elettrolita si può modificare il bulk o solo la superficie del separatore con nanoparticelle o molecole polari [4]. Analogamente, uno schermo di molecole polari o cariche negativamente, come grafene, grafene ossido, ionomeri come il Nafion o polimeri come il PVdF, potrebbe essere di aiuto per bloccare i polisolfuri nel comparto catodico [2].

In questa attività abbiamo modificato separatori poliolefinici commerciali di Celgard con sottili strati di Nafion, contenenti 0,90, 0,35 e 0,10 mg/cm² di Nafion. I primi due separatori li abbiamo caratterizzati in due diversi mezzi elettrolitici (uno a base di DOL:DME e l'altro a base di DOL:TEGDME), entrambi con LiTFSI 1 M e LiNO₃ 0.1 M, utilizzabili in celle Li/S. Abbiamo quindi verificato la stabilità di interfase con l'anodo di litio, la permeabilità ai polisolfuri e la stabilità della cella completa Li/S.

Abbiamo inoltre verificato se il terzo separatore, modificato con uno strato molto sottile di Nafion, potesse migliorare la bagnabilità e l'adesione del separatore a catodi ad alto potenziale ad inserzione di litio, da utilizzare in abbinamento ad un anodo di litio metallico, per migliorare i processi di laminazione.

Abbiamo quindi messo a punto una nuova metodologia per preparare nuovi elettrodi di zolfo per poter disporre di una maggior quantità di elettrodi per i test elettrochimici e abbiamo testato i nuovi elettrodi con tre diversi separatori commerciali continuando ad utilizzare l'elettrolita a base di DOL:DME.

Infine, abbiamo aumentato la concentrazione dell'additivo LiNO₃ nell'elettrolita a base di DOL:DME e verificato l'effetto sulla stabilità dell'interfase del litio metallico.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Effetto del separatore e del mezzo elettrolitico sulla stabilità dell'interfase dell'anodo di Li.

Poiché il problema principale che affligge l'elettrodo di litio metallico è la presenza dei polisolfuri abbiamo cercato di minimizzare l'effetto shuttle modificando i separatori commerciali con una soluzione di Nafion litiato. Il Nafion® è un ionomero dotato di eccellente stabilità elettrochimica e elevata conduttività ionica. Usato come separatore con i suoi gruppi solfonici, può costituire una barriera all'attraversamento degli anioni polisolfuro, migliorando la vita di ciclo delle batterie Li/S e la capacità di scarica, ma non avendo buone proprietà meccaniche è necessario utilizzare uno spessore molto elevato che influisce negativamente sulla conducibilità ionica. Questi problemi possono essere ovviati aggiungendo un film ionomerico molto sottile di Nafion® litiato (1 μm -5 μm) su un separatore poliolefinico in modo tale da coniugare le buone proprietà meccaniche dei separatori poliolefinici con le proprietà del Nafion.

Sono stati pertanto preparati separatori di Celgard® 2300 (a tre strati PE/PP/PE, c2300) sui quali è stato depositato mediante spin coating Nafion® litiato ((LITHion™ Dispersion, Ion Power, $\rho=0,842$ g/mL, $\eta=20$ cp, dispersione 10,586% (m/m) in propanolo) di due diversi spessori, 0,30 e 0,90 mg/cm^2 [5]. In figura 1 è schematizzato il procedimento [6].

Utilizzando questa tecnica è stata dapprima messa a punto una procedura per depositare uno spessore controllato di Nafion® litiato su Mylar®, un polietilene tereftalato trasparente, in modo da poter verificare l'omogeneità del deposito, variando parametri quali velocità di rotazione (ω), tempo di deposizione, volume di soluzione da utilizzare, tecnica di applicazione della soluzione polimerica al campione già in rotazione (*dynamic dispence*) o al campione statico (*static dispence*). Successivamente sono stati preparati separatori con due carichi di Nafion® (0,35 e 0,90 mg/cm^2) differenti chiamati rispettivamente N035 e N090.

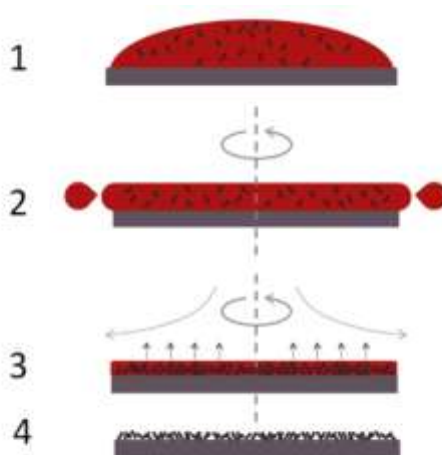


Figura 1. Schema della procedura di spin coating [6].

Il tempo di rotazione dello spin coater è stato scelto in base alla volatilità del solvente in cui è contenuto il materiale da depositare sul substrato. Dopo diversi tentativi si è scelto di adottare un tempo di deposizione di 60 secondi. Per ottenere un carico di 0,35 mg/cm^2 (N035) si è osservato che la tecnica di spin coating ottimale è in *dynamic dispence* con $\omega=1750$ rpm e 30 μL di soluzione. I separatori N090 sono stati invece ottenuti applicando la soluzione di Nafion® litiato in configurazione *static dispence* con $\omega=1700$ rpm e 20 μL di soluzione. In quest'ultima configurazione si è notato che, indipendentemente dalla velocità di rotazione applicata dopo la deposizione del solvente, si otteneva sempre un carico molto vicino a quello desiderato. È probabile che in *static dispence* la soluzione penetri meglio all'interno del Celgard® con minori perdite di materiale rispetto al *dynamic dispence*. Sebbene si sia cercato di standardizzare la procedura di ricoprimento del Celgard® 2300 il più possibile, la tecnica non ha dato una distribuzione di Nafion litiato sempre congrua a quella attesa. È stato necessario scartare i separatori che non rientravano nel range di

carico compreso tra 0,28 e 0,42 mg/cm²; che considerata la sensibilità della bilancia è sembrato un intervallo accettabile. Per l’N090 il range è stato 0,82-0,98 mg/cm².

I supporti di Mylar e Celgard dopo l’applicazione del Nafion risultavano iridescenti. La presenza del film di Nafion è inoltre stata confermata dalle misure FTIR e dalle immagini SEM in sezione (vedi Figura 2).

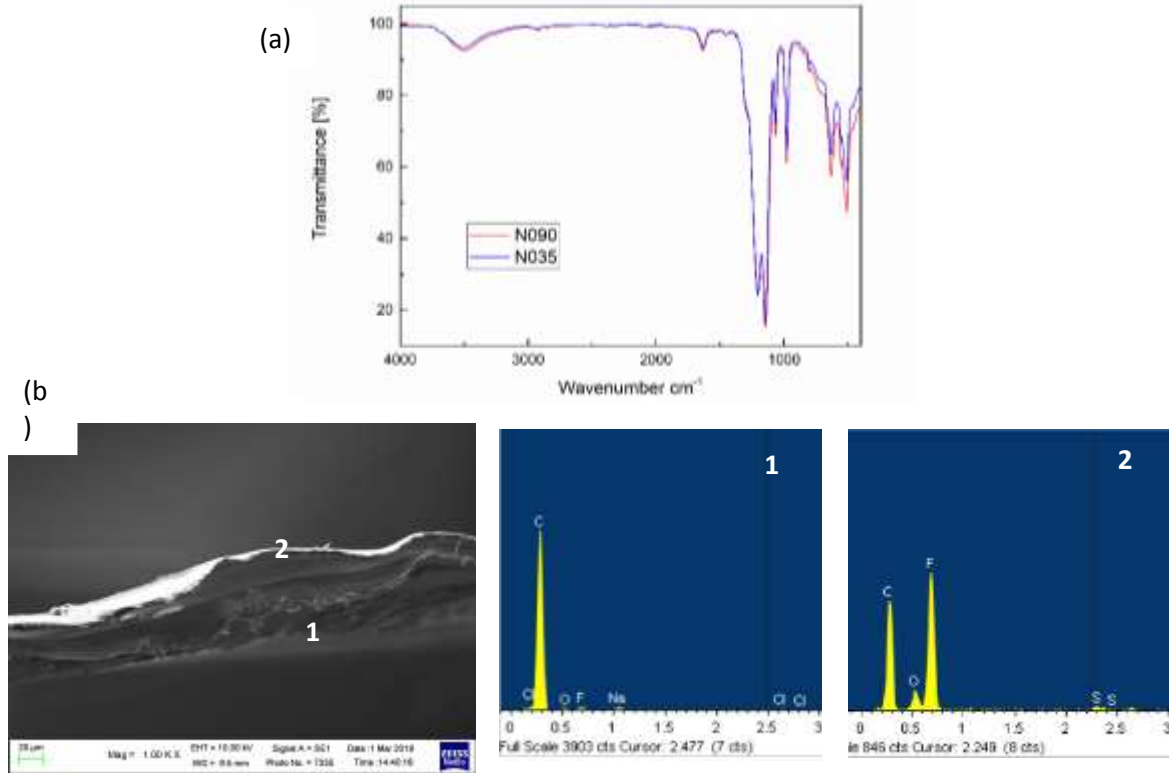


Figura 2. (a) Spettro FTIR-ATR dei due separatori, (b) immagine SEM trasversale di N035 e analisi EDS dello strato di c2300 (1) e dello strato di nafion (2).

Subito dopo aver applicato il film polimerico ai separatori, questi sono stati seccati sottovuoto in fornello Büchi. Sono state provate diverse temperature di seccaggio dei separatori per rimuovere tutto il solvente e l’umidità prima dell’assemblaggio nelle celle elettrochimiche. Le condizioni normalmente utilizzate per il seccaggio dei separatori Celgard (70°C per 24 ore) si sono rivelate inadatte ai separatori modificati con il Nafion. Il Celgard, al contrario del Mylar, dopo la deposizione e seccaggio tendeva ad arrotolarsi su sé stesso, e in misura maggiore con carichi di Nafion più elevati. Il seccaggio sottovuoto, a temperatura ambiente e per un periodo di tempo maggiore è risultato ottimale. L’arrotolamento del separatore, come si può vedere in Figura 3 specialmente a carichi elevati di polimero, ha complicato l’assemblaggio delle celle elettrochimiche.



Figura 3. Separatori N090 dopo il seccaggio.

I separatori così ottenuti sono stati sottoposti a test di caratterizzazione elettrochimica in due diversi sistemi elettrolitici utilizzati nelle celle Li/zolfo. Come mezzi elettrolitici sono state preparate due diverse miscele di solventi con la stessa concentrazione di sali di litio. I materiali utilizzati sono i seguenti: 1,2-dimetossietano (DME, ≥99%, Sigma-Aldrich), 1,3-diossolano (DOL, ≥99,8%, Sigma-Aldrich), tetraetilenglicole dimetil etere (TEGDME, ≥99%, Sigma-Aldrich), litio bis-trifluorometansulfonimide (LiTFSI, ≥99,95%, Sigma-Aldrich) 1M e nitrato di litio (LiNO₃, ≥99,99%, Sigma-Aldrich) 0,1M. I due mezzi elettrolitici studiati sono stati: DOL:DME (1:1 in volume) 1M LiTFSI e 0,1 M LiNO₃ (DD) e DOL:TEGDME (7:3 in volume) 1M LiTFSI e 0,1 M LiNO₃ (DT).

E' stato valutato il numero di MacMullin N_M, cioè il rapporto tra la resistività del separatore imbibito di elettrolita e la resistività dell'elettrolita, mediante misure di impedenza per verificare che lo strato prodotto (circa 4 μm e circa 8 μm per N035 e N090) non fosse troppo resistivo per un utilizzo in cella elettrochimica. Con N090 è stato possibile l'assemblaggio solo con l'elettrolita a base di DOL-TEGDME, sicuramente per la sua maggiore viscosità. Per N035, N_M è risultato essere circa 5 e 20, rispettivamente in DD e DT. Per N090, N_M è risultato 24 in DT. Sicuramente tali valori riflettono la maggior viscosità del DT rispetto a DD, ma sono valori ragionevoli considerando che il separatore non modificato ha un N_M di circa 10 in DD [3]. Il valore più basso ottenuto con il ricoprimento di Nafion sta ad indicare una migliore bagnabilità del separatore.

Sono state assemblate 6 celle a tre elettrodi con litio metallico e separatore N035, 3 con ciascun sistema elettrolitico. Sono state effettuate delle prove di carica e scarica per confrontare gli elettroliti a base di DOL-DME e a base di DOL-TEGDME. La Figura 4a riporta le curve di polarizzazione effettuate su una cella simmetrica Li/Li con separatore N035 e elettrolita DD. La corrente impostata era 0,588 mA (0,925 mA/cm²) per un tempo di carica e scarica di un'ora. I cicli sono stati effettuati applicando un cut off di potenziale -0.5 /0.5 V vs. Li⁺/Li. In Figura 4b sono riportati il 1° ciclo, il 100° ciclo e il 200°. Nel 1° ciclo sono evidenziate le zone A, B, C, D, E. Il primo processo di deposizione del litio inizia con una rapida caduta di potenziale (-0,05 V, regione A). Tale sovratensione è la massima ottenuta durante l'intero esperimento presumibilmente dovuta all'elevato ostacolo cinetico per la deposizione del litio al di sotto del film resistivo (SEI) formatosi spontaneamente sulla superficie del Li metallico a seguito del contatto del Li con l'elettrolita. Subito dopo il passaggio di corrente la sovratensione diminuisce al valore di circa 0,025 V vs Li⁺/Li, diminuendo poi ulteriormente. Tale diminuzione della sovratensione (regione B) presumibilmente è dovuta alla deposizione di nuovo litio sul litio precedentemente depositato [7].

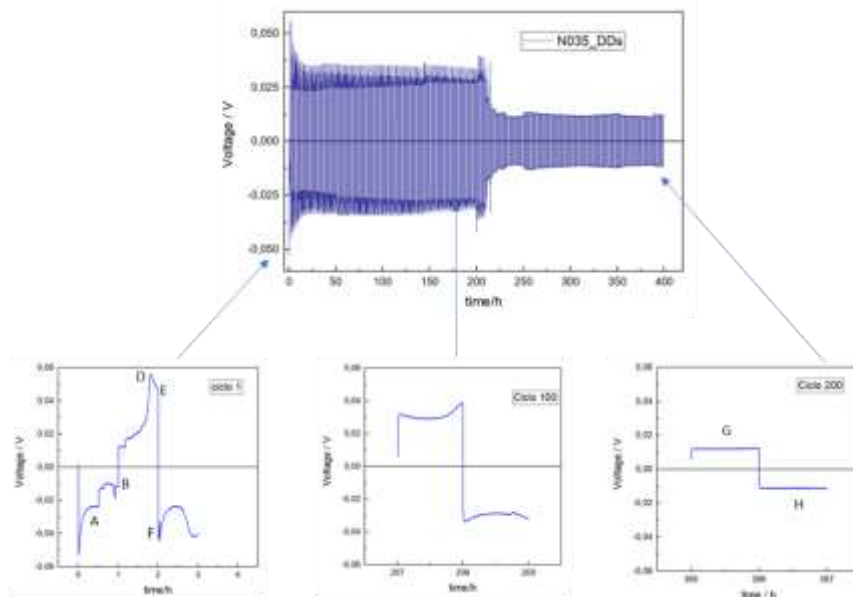


Figura 6. Cicli di carica e scarica della cella Li/Li con N035 ed elettrolita DD e zoom sul 1°, 100° e 200° ciclo.

Durante il primo ciclo di carica la regione C corrisponde alla dissoluzione di litio “fresco” depositato con un’alta area superficiale e ad un SEI non ancora ben definito. Inoltre, l’aumento di sovratensione evidenziato nelle regioni D ed E, è dovuto alla dissoluzione del litio dalla superficie ricoperta dal SEI. Al procedere dei cicli, le sovratensioni diminuiscono sia durante il processo di deposizione che durante quello di dissoluzione a causa dell’aumento dell’area superficiale a seguito della rottura del SEI e alla formazione di dendriti (regioni G e H). Per confronto in Figura 5 sono riportati i cicli di una cella analoga con separatore Celgard non modificato.

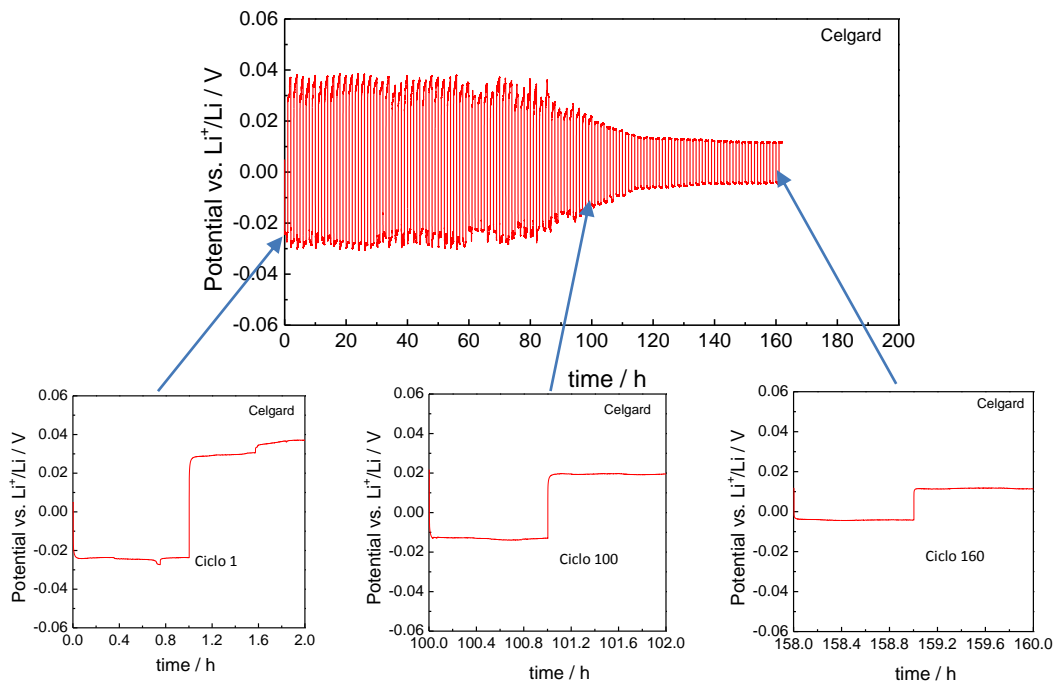


Figura 5. Cicli di carica e scarica della cella Li/Li con Celgard ed elettrolita DD e zoom sul 1°, 100° e 160° ciclo.

L’andamento osservato con i due separatori è molto simile e la forte diminuzione di sovrapotenziale con l’aumentare del numero di cicli è una chiara indicazione dell’aumento dell’area elettrodica in seguito alla formazione dei dendriti di litio.

In Figura 6 sono riportate le curve di polarizzazione effettuate su una cella simmetrica Li/Li con separatore N035 e elettrolita a base di DOL-TEGDME. La corrente impostata era 0,588 mA (0,925 mA/cm²) per un tempo di carica e scarica di un’ora. I cicli sono stati effettuati applicando un cut off di potenziale -0.5 /0.5 V vs. Li⁺/Li. Si nota che la sovratensione di cella iniziale è superiore a quella della Figura 5, in relazione alle caratteristiche del mezzo elettrolitico. Inoltre, si osserva una minore stabilità dell’interfase, denotata dalla variazione della sovratensione con il numero di cicli. Le celle assemblate utilizzando l’elettrolita a base di DOL-DME sono molto più stabili nel tempo rispetto a quelle con DOL-TEGDME e per questo motivo è stato deciso di proseguire lo studio in cella completa Li/S con l’elettrolita a base di DOL-DME.

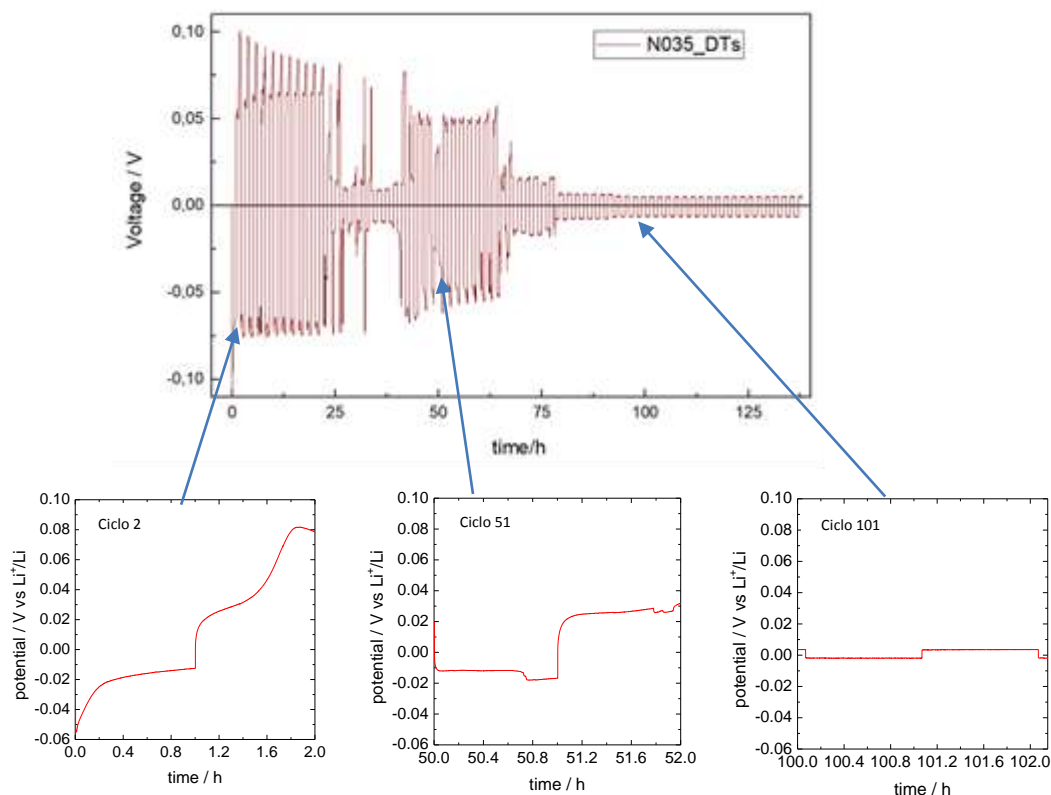


Figura 6. Cicli di carica e scarica della cella Li/Li con elettrolita a base di DOL-TEGDME e zoom sul 1°, 50° e 100° ciclo.

2.2 Effetto del separatore sulla stabilità della cella Li/S

Per le misure con i separatori modificati sono stati utilizzati elettrodi S/C ottenuti da una slurry contenente 87,4% m/m di materiale attivo (contenente 80% di zolfo e 20% di carbone Keijen Black e preparata da ENEA), 2,6% m/m carbone Keijen Black, 10% m/m PVDF. Il tutto è stato messo in agitazione in 0,7 mL di NMP per 5 ore. Quindi la slurry è stata depositata su un collettore in alluminio come riportato precedentemente, con uno spessore di 8 mil. Gli elettrodi, dopo pressatura, sono stati seccati in fornello Buchi a 80°C sottovuoto per 16 ore. La composizione finale dell'elettrodo era 70% zolfo, 20% carbone e 10% PVdF e il contenuto di zolfo nell'elettrodo era di circa 0,8-1,3 mg/cm².

La Figura 7 mostra le curve di carica/scarica di celle Li/S a 0,138 mA/cm² (celle a T in configurazione a due elettrodi, con 70 µL di elettrolita DD che utilizzano sia N035 che il separatore non modificato c2300. Si osserva innanzitutto che i valori di capacità teorica dello zolfo non sono raggiunti e che vi è un drastico calo della capacità in pochi cicli dovuto sicuramente all'effetto *shuttle*.

Per valutare la presenza del fenomeno di *shuttling* dei polisolfuri sono state raccolte immagini SEM post mortem del separatore N035. In Figura 10 è riportata l'immagine SEM della parte di separatore rivolta verso l'elettrodo di litio, dove si notano depositi contenenti zolfo. Questo evidenzia che lo shuttle non è stato contrastato efficacemente dal separatore.

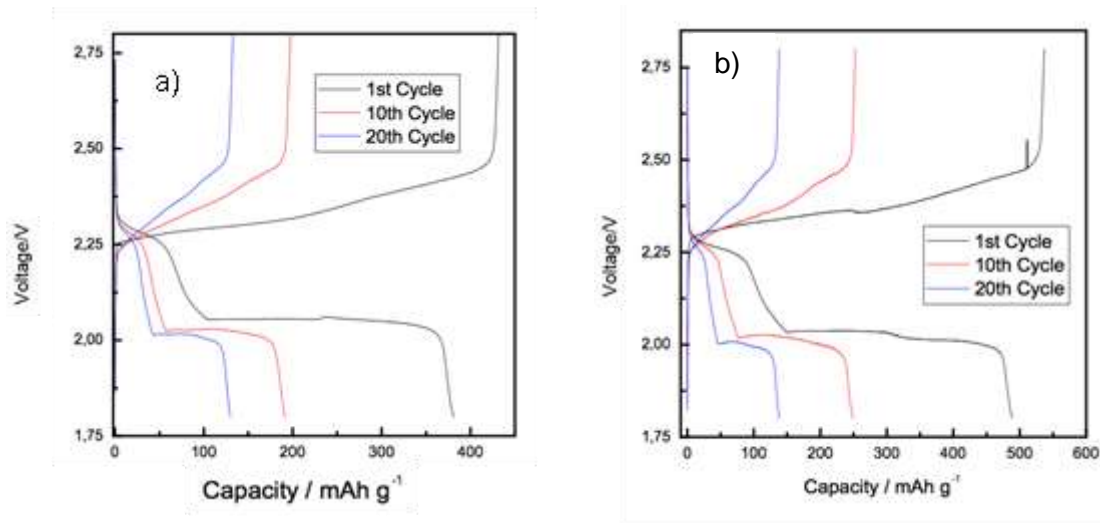


Figura 7. Confronto fra il primo, il decimo e il ventesimo ciclo di carica/scarica galvanostatica delle celle Li/S con diversi separatori (a) N035 e (b) c2300.

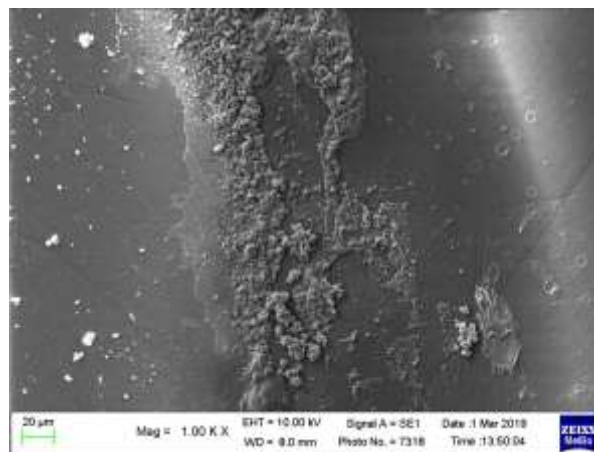


Figura 8. Immagine SEM post mortem del lato del separatore N035 rivolto verso l'anodo di litio.

La Figura 11 riporta invece le immagini SEM del separatore N035 dc contenente Nafion (che era appunto stato rivolto verso il catodo per u agglomerati contenenti grandi quantità di zolfo, verosimilmente staccatesi

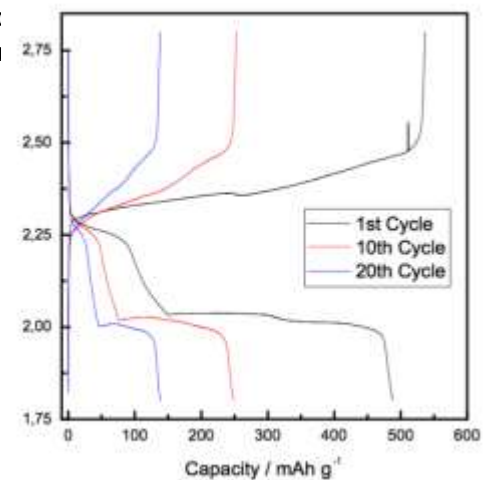
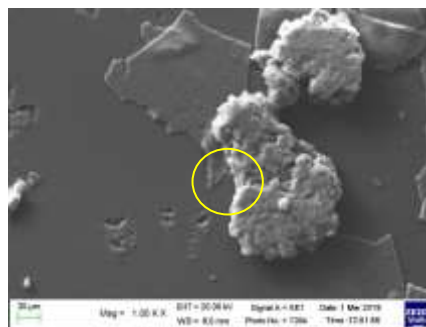


Figura 9. Immagini SEM post mortem della stessa porzione del lato del separatore N035 rivolto verso il catodo di zolfo a diversi ingrandimenti.

2.3 Effetto del separatore sulla stabilità di celle al litio

Avendo verificato che lo strato di Nafion non ha portato a sostanziali benefici per l'interfase del litio e di conseguenza per la cella completa Li/S, è stato completato lo studio applicando uno strato di Nafion ancora più sottile più sottile ($0,1 \text{ mg/cm}^2$) per verificare le proprietà di bagnabilità e di adesione a catodi preparati in mezzo acquoso per celle al litio. Infatti, gli elettrodi preparati in mezzo acquoso mostrano scarsa adesione ai separatori poliolefinici e abbiamo dimostrato che un sottile strato di Nafion, ottenuto per casting su un separatore di Celgard 2075® (monostrato PP, c2075), è sufficiente per migliorare la bagnabilità del separatore e l'adesione di quest'ultimo al catodo. La Figura 10 riporta l'immagine dell'angolo di contatto misurato utilizzando propilene carbonato, molto simile all'elettrolita convenzionale utilizzato per le batterie litio ione, per entrambi i separatori. L'angolo misurato in presenza di Nafion è di $51,5^\circ$ (a) e quello misurato sul separatore pristino è di $63,5^\circ$ (b). Nella Figura 10 sono mostrate anche le immagini dell'elettrodo e del separatore dopo pressatura di 5 ton per 2 min [8, 9]. L'elettrodo utilizzato era $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ (LNMO) preparato con sodio alginato come legante e come si può vedere aderisce molto bene al separatore modificato (a). Al contrario, nel caso del separatore pristino, la rimozione della pressione comporta l'immediato distacco tra elettrodo e separatore (b).

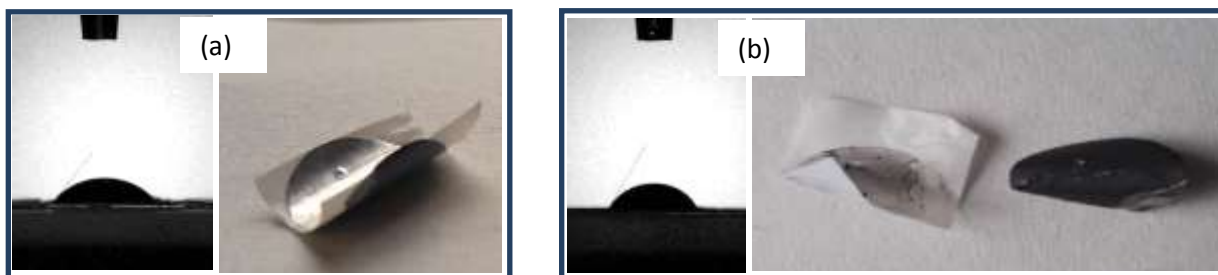


Figura 10. Angolo di contatto e foto dell'elettrodo e del separatore dopo pressatura a 5 ton per 2 min: (a) N01/LNMO e (b) c2075/LNMO.

Anche in questo caso è stata analizzata al SEM la superficie dell'anodo di litio e la superficie del separatore a contatto con quest'ultimo dopo che la cella Li/LNMO assemblata con separatore N010 e elettrolita LP30 era stata sottoposta ad un centinaio di cicli galvanostatici di carica/scarica. La Figura 11 riporta tali immagini, oltre a quella del litio pristino (Figura 11a), che evidenziano una grande crescita dendritica sulla superficie (Figura 11b) che rimane adesa anche al separatore durante il disassemblaggio (Figura 11c). Apparentemente la cella non sembrava avere grossi problemi, dal momento che mostrava una ritenzione di capacità superiore al 90% dopo 100 cicli a 1C.

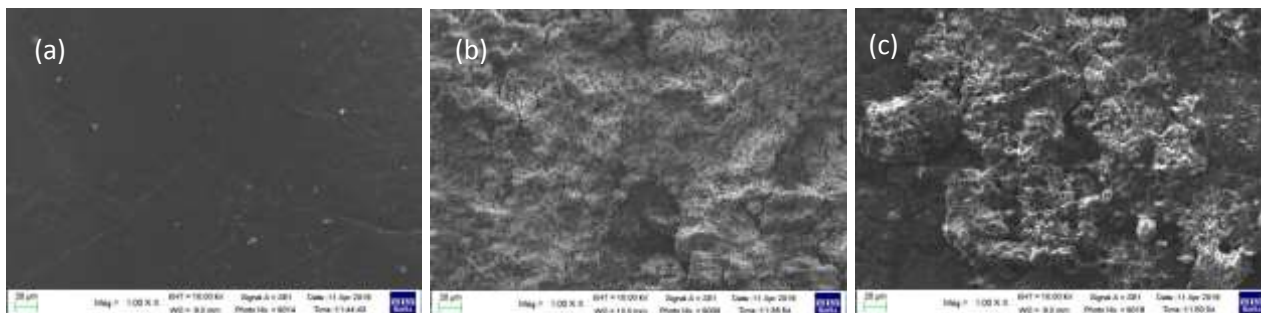


Figura 11. Immagini SEM di (a) litio pristino, (b) litio e (c) separatore dal lato verso il litio metallico dopo cicli galvanostatici di carica e scarica in cella Li/N010/LNMO con LP30 come mezzo elettrolitico.

2.4 Sintesi di nuovi elettrodi di zolfo.

E' stata messa a punto una nuova metodologia per poter disporre di un elevato numero di elettrodi di zolfo da utilizzare per le misure elettrochimiche.

La sintesi, adattata da ref. [10], consisteva nel mescolare S elementare (99.98% Aldrich), carbone attivato poroso (Pearl 2000, 99.9%, Cabot) e 1-metil-2-pirrolidone (NMP, 99% Fluka) in rapporto di massa 3:1:60. Dopo mescolamento per 90 minuti e sonicazione per 30 minuti, il sistema veniva portato a 180°C e lasciato per 90 minuti (Figura 12a). Il becher era fissato all'interno di un bagno di paraffina termostato e contenente un'ancoretta per fornire una temperatura uniforme attorno al becher contenente i reagenti. La miscela S/C veniva lasciata raffreddare tutta la notte a temperatura ambiente e veniva poi filtrata con un imbuto sottovuoto (Figura 12b e c) per 6 ore e il gel così ottenuto era seccato in fornello Buchi sottovuoto a 50°C per 12 ore (Figura 12d).



Figura 12. Fasi della preparazione del composto S/C: a) mescolamento, b e c) filtrazione e d) asciugatura

Poiché anche dopo averlo seccato il materiale appariva “bagnato” come se contenesse ancora NMP e poiché per preparare gli elettrodi dovremmo aggiungere NMP, invece di asciugare ulteriormente il nostro composto abbiamo proceduto con un’analisi termogravimetrica (TGA) per verificare l’esatto contenuto di solido nella nostra miscela. Per un migliore confronto, abbiamo anche preparato una miscela solida di S/C (75:25 in peso) che abbiamo analizzato in parallelo con il campione preparato. Le TGA sono state eseguite da temperatura ambiente a 700 °C in Argon con una velocità di rampa di 10°C/min ed è mostrata in Figura 13.

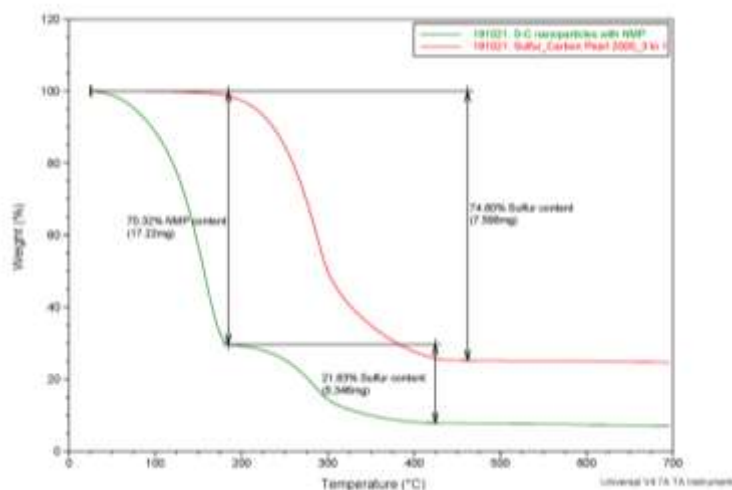


Figura 13. TGA del campione di S/C contenente NMP (verde) e di un campione secco S/C di composizione 75:25.

Risulta pertanto che nel gel ottenuto la quantità di solido è 29.7% con una composizione in peso di S:C pari a 73,5:26,5.

È stata preparata una *slurry* contenente 70% di S/C, 15% additivo conduttore (KS6, TIMCAL) e 15% legante (PVdF-HSV 900, Kynar) ed è stata distribuita su un foglio di Al precedentemente sottoposto a *etching* con KOH utilizzando un minicoater della Hohnsen. La velocità era 10 (0.3 cm/s) e lo spessore era aggiustato sulla barra a 8 mil (ca. 200 μm) e a 16 mil (ca. 400 μm). Dopo asciugatura per circa 1 ora a temperature ambiente le stese erano poste a seccare a 70°C. Gli elettrodi erano poi tagliati della dimensione voluta, pressati a 1 ton per 1 minuto e seccati sottovuoto in fornello Buchi a 80 °C per 12 ore. Gli elettrodi ottenuti con lo spessore di 8 mil e 16 mil avevano un carico di S di circa 1 e 2 mg/cm^2 , rispettivamente.

I nuovi elettrodi sono stati caratterizzati elettrochimicamente in cella Li/S con i separatori commerciali c2300, Celgard 2400 (monostrato PP, c2400) e Whatman GF/A (wGF/A), aggiungendo solo 40 μL di soluzione elettrolitica DD sul separatore. I risultati sono riportati in Figura 14.

Da queste misure si può vedere che la stabilità dei nuovi elettrodi di zolfo è più elevata e che comunque il migliore separatore si conferma essere il wGF/A. Sicuramente le fibre di vetro, caratterizzate da elevata polarità, aiutano a trattenere i polisolfuri nel comparto catodico.

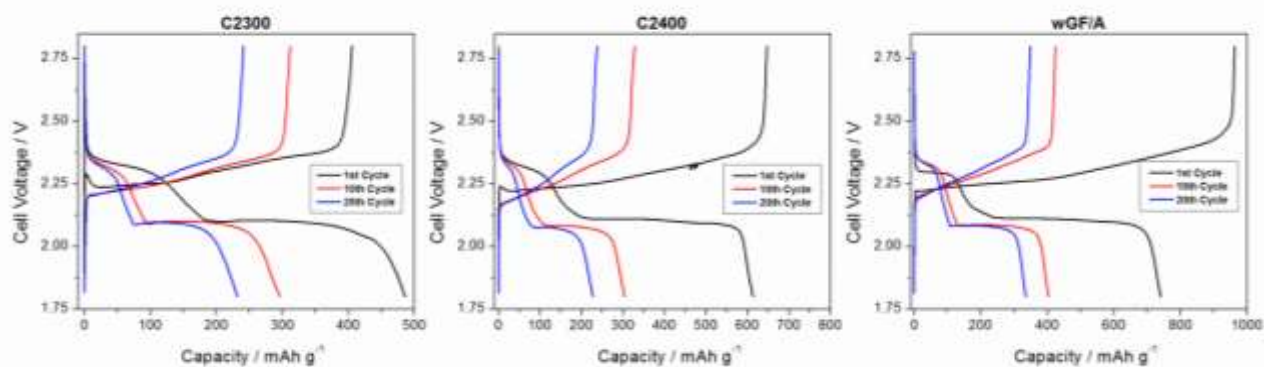


Figura 14. Confronto fra il primo, il decimo e il ventesimo ciclo di carica/scarica galvanostatica delle celle Li/S con diversi separatori (a) c2300, (b) c2400 e (c) Whatman GF/A.

2.5 Effetto della concentrazione di LiNO_3 sulla stabilità dell'interfase dell'anodo di litio.

Sebbene nello studio delle celle Li/S, il LiNO_3 sia ampiamente utilizzato come additivo per ottenere un miglior SEI sull'anodo di litio e quindi stabilizzarne le prestazioni, non esiste un accordo unanime in letteratura su quale sia la sua concentrazione ottimale all'interno dell'elettrolita. Il motivo si basa sul fatto che LiNO_3 viene continuamente consumato durante il funzionamento a lungo termine della batteria. Finora noi avevamo adottato l'idea di utilizzarne la minore quantità possibile in quanto si considera pericolosa la presenza di nitrato all'interno della cella contenente zolfo e carbonio [11]. Qui, abbiamo confrontato le prestazioni elettrochimiche delle celle Li//Li simmetriche con separatore wGF/A e 400 μL dell'elettrolita contenente 1M LiTFSI in DOL/DME (1: 1 in volume) alle concentrazioni di LiNO_3 di 0,1 M e 0,8 M.

La Figura 15a mostra il confronto dei profili di sovrapotenziale delle celle simmetriche Li//Li durante i cicli galvanostatici. Una corrente costante di 0,64 mA/cm^2 è stata applicata per 30 minuti di *stripping* e 30 minuti di deposizione.

Come è evidente, la cella con una concentrazione più bassa di LiNO_3 ha mostrato un sovrapotenziale più elevato durante i ripetuti cicli galvanostatici rispetto all'elettrolita con LiNO_3 0,8 M. La cella simmetrica con LiNO_3 concentrato ha mostrato un profilo di potenziale molto inferiore e relativamente costante, suggerendo che una concentrazione più elevata è utile per avere un'interfase stabile tra l'elettrolita e il Li metallico.

La Figura 15b riportata lo zoom sul 1°, sul 100° e sul 200° ciclo. La maggiore differenza nel sovrapotenziale è nei primi cicli, evidenziando che fin da subito il LiNO_3 presente in concentrazione maggiore reagisce con il litio metallico creando uno strato ottimale che viene mantenuto nel tempo a differenza di quanto accade nella cella con la più bassa concentrazione di LiNO_3 che mostra un andamento meno regolare nel tempo e con il numero di cicli. Al 100° ciclo si nota che il profilo di potenziale non è regolare come quello della cella a concentrazione di LiNO_3 elevata. Infine, al 200° ciclo, si osservano valori più bassi di quelli iniziali in entrambi i casi, che indicano la formazione di dendriti, ma il sovrapotenziale all'elettrodo con la minor concentrazione di LiNO_3 è il doppio di quello con la concentrazione maggiore.

Gli esperimenti di spettroscopia di impedenza, condotti tra 100 kHz e 100 mHz a 5 mV AC, con 10 punti/decade e data quality 3, confermano il comportamento osservato. I grafici di Nyquist corrispondenti dopo il 1°, 100° e 200° ciclo sono riportati nella figura 16.

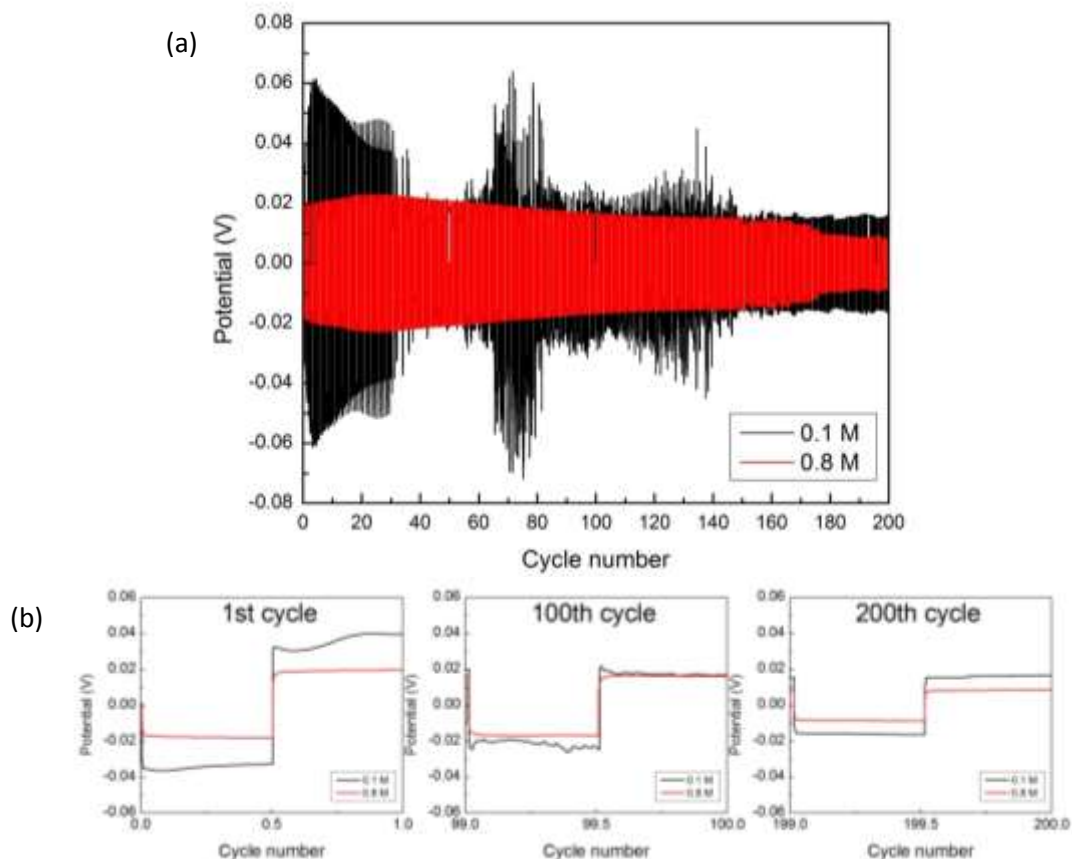


Figura 15. (a) Cicli di carica e scarica galvanostatica ($0,64 \text{ mA/cm}^2$) e (b) zoom sul 1°, 100° e 200° ciclo delle celle Li/Li con wGF/A e elettrolita a base di DOL e DME con due diverse concentrazioni di LiNO_3 : 0,1 M (nero) e 0,8 M (rosso).

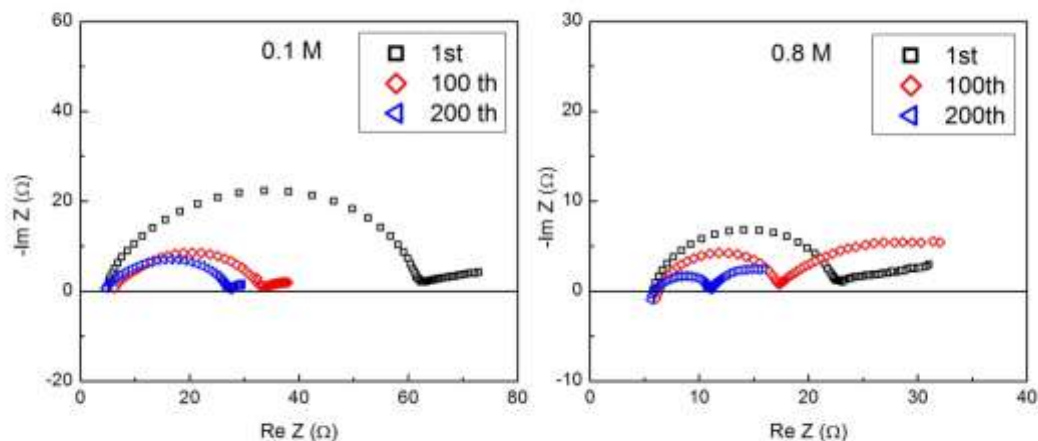


Figura 16. Spettri di impedenza eseguiti dopo il 1°, 100° e 200° ciclo di carica e scarica galvanostatica (0,64 mA/cm²) delle celle Li/Li con wGF/A e elettrolita a base di DOL e DME con due diverse concentrazioni di LiNO₃: 0,1 M (sinistra) e 0,8 M (destra).

Si osserva che la resistenza totale della cella con una maggiore quantità di LiNO₃ è inferiore fin dall’inizio, evidenziando l’effetto positivo sull’interfase di litio di tale sale.

Misure su celle complete Li/S con l’elettrolita ad alto contenuto di LiNO₃ sono in corso, così come le misure SEM sui campioni che hanno sostenuto i test elettrochimici di carica/scarica.

3 Conclusioni

La tecnica di funzionalizzare il separatore poliolefinico con una semplice deposizione di Nafion litiato, sebbene risultata riproducibile, non è risultata soddisfacente in quanto i polisolfuri hanno continuato ad attraversare l’elettrolita, probabilmente in quantità minore, ma non così bassa da poter considerare risolto il problema dello *shuttling*. Pertanto, il litio ha continuato reagire con i polisolfuri e tutto questo ha contribuito a non osservare sostanziali miglioramenti in cella completa Li/S. Per ottenere migliori risultati si potrebbe utilizzare un separatore più poroso e aumentare ancora il carico di Nafion, oppure utilizzare un altro ionomero o un polimero con elementi ad alta densità di carica negativa in grado di respingere elettrostaticamente i polisolfuri di litio.

L’utilizzo invece di una maggiore concentrazione di LiNO₃ sembra essere molto vantaggiosa per ottenere un SEI stabile e con buona conducibilità ionica e misure sono tuttora in corso su celle complete Li/S.

4 Riferimenti bibliografici

1. J. W. Choi, D. Aurbach, “Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities”, *Nature Reviews Materials* 1 (2016) 16013.
2. P. T. Dirlam, R. S. Glass, K. Char, J. Pyun, “The use of polymers in Li-S batteries: A review”, *J. Pol. Sci. Part A: Polymer Chemistry*, 55 (2017) 1635–1668.
3. A. Terella, F. De Giorgio, M. Rahmanipour, L. Malavolta, E. Paolasini, D. Fabiani, M. L. Focarete, C. Arbizzani, “Functional separators for the batteries of the future”, *J. Power Sources* 449 (2020) 227556
4. Y. Xiang, J. Li, J. Lei, D. Liu, Z. Xie, D. Qu, K. Li, T. Deng, H. Tang, “Advanced Separators for Lithium-Ion and Lithium–Sulfur Batteries: A Review of Recent Progress”, *ChemSusChem*, 9 (2016) 3023–3039.
5. E. Paolasini, “Separatori funzionali per batterie Li/S”, Tesi di laurea (Relatore: C. Arbizzani), marzo 2019
6. <https://www.ossila.com/pages/spin-coating#dynamic-dispense-spin-coating-technique> (Ultima visita 10.02.20).

7. G. Bieker, M. Winter, and P. Bieker, "Electrochemical in situ investigations of SEI and dendrite formation on the lithium metal anode", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17 (2015) 8670-8679.
8. L. Malavolta, "Studio di separatori modificati per batterie al litio", Tesi di Laurea (Relatore: Catia Arbizzani), luglio 2019
9. L. Malavolta, A. Terella, F. De Giorgio, C. Arbizzani "Improved Adhesion of Nafion-Coated Separator to Water-Processable $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ Electrodes", *Batteries*, in preparazione
10. J. Luo, R.C. Lee, J.T. Jin, Y.T. Weng, C.C. Fang, N.L. Wu, "A dual-functional polymer coating on a lithium anode for suppressing dendrite growth and polysulfide shuttling in Li-S batteries", *Chem. Commun.* 53 (2017) 963–966.
11. C. Qua, Y. Chen, X. Yang, H. Zhang, X. Li, H. Zhang, " LiNO_3 -free electrolyte for Li-S battery: A solvent of choice with low K_{sp} of polysulfide and low dendrite of lithium", *Nano Energy* 39 (2017) 262–272.

5 Abbreviazioni ed acronimi

c2300: Celgard 2300 pristino

c2400: Celgard 2400 pristino

c2075: Celgard 2075300 pristino

DD: DOL:DME, 1:1 (v/v) LiTFSI 1 M LiNO_3 0,1 M

DME: 1,2-dimetossietano

DOL: 1,3-diossolano

DT= DOL/TEGDME, 7:3 (v/v) LiTFSI 1 M LiNO_3 0,1 M

EDS: *energy dispersion spectroscopy*, spettroscopia in emissione di energia

EIS: *electrochemical impedance spectroscopy*, spettroscopia di impedenza elettrochimica

LiTFSI: bis(trifluorometansulfonil)immide di litio

N010: Celgard 2075 con nafion litiato, carico 0,10 mg/cm^2

N035: Celgard 2300 con nafion litiato, carico 0,35 mg/cm^2

N090: Celgard 2300 con nafion litiato, carico 0,90 mg/cm^2

OCV: *open circuit voltage*

PC: propilene carbonato

TEGDME: tetraetilene glicole dimetiletere

SEI: *solid electrolyte interface*

SEM: *scanning electron microscopy*, microscopia elettronica a scansione

wGF/A: separatore Whatman GF/A

I risultati del Progetto sono stati oggetto di 2 articoli, 2 tesi di laurea, 2 presentazioni orali a convegni (di cui una su invito).

Articoli:

1. A. Terella, F. De Giorgio, M. Rahmanipour, L. Malavolta, E. Paolasini, D. Fabiani, M. L. Focarete, C. Arbizzani, "Functional separators for the batteries of the future", J. Power Sources 449 (2020) 227556

2. L. Malavolta, A. Terella, F. De Giorgio, C. Arbizzani "Improved Adhesion of Nafion-Coated Separator to Water-Processable $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ Electrodes", Batteries, in preparazione

Tesi di laurea:

E. Paolasini: "Separatori funzionali per batterie Li/S", Tesi di laurea (Relatore: C. Arbizzani), marzo 2019

L. Malavolta: "Studio di separatori modificati per batterie al litio" Tesi di laurea (Relatore: C. Arbizzani), luglio 2019.

Presentazioni orali

Separators for the next generation batteries C. Arbizzani, A. Terella, F. De Giorgio, D. Fabiani, M. L. Focarete, L. Malavolta, E. Paolasini, F. Soavi,
Giornate dell'Elettrochimica (GEI2019), Padova, 08-12/09/2019.

Functional separators for the batteries of the future (invited)

C. Arbizzani, A. Terella, F. De Giorgio, D. Fabiani, L. Focarete, L. Malavolta, E. Paolasini
70th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Durban (Sudafrica), 4-9/08/2019

15 febbraio 2020

Prof.ssa Catia Arbizzani



Curriculum scientifico del gruppo di lavoro impegnato nell'attività:

Catia Arbizzani: Professoressa associata all'Università di Bologna dal 2014, da 30 anni svolge la sua attività di ricerca nell'ambito dei materiali per l'energetica. Tale attività è rivolta in particolare ai materiali elettrodi e agli elettroliti per batterie al litio e litio ione, per celle a combustibile e per supercondensatori. Attualmente la sua ricerca è focalizzata sullo studio delle interfasi elettrodo/elettrolita/separatore in batterie Li/ione, Na-ione e Li/S. Impegnata in progetti di ricerca nazionali e internazionali, collabora con diversi gruppi di ricerca universitari e non universitari. Dal 2011 è PI dell'accordo di Programma tra ENEA e Dip. di Chimica "Giacomo Ciamician" dell'Università di Bologna nell'ambito della Ricerca di Sistema Elettrico. E' co-PI di UNIBO (Partner) in FETOPEN-01-2016-2017 – MAGNIFY (n. 801378) (2018-2022) e PI di UNIBO (Partner) in LC-BAT-4-2019 – CUBER (n. 875605)(2020-2024). E' coautrice di 113 pubblicazioni, 7 capitoli di libro, una voce sull'Enciclopedia Treccani e 2 brevetti.

È Editor del Journal of Power Sources, Rappresentante Italiano dell'International Society of Electrochemistry (ISE) e membro del WG1 di Batteries Europe.

Morteza Rahmanipour: Morteza ha ottenuto il dottorato di ricerca sulle celle a combustibile a ossido solido a temperatura intermedia (IT-SOFC) presso il Politecnico di Milano nel 2018. Durante il suo dottorato di ricerca ha trascorso un periodo di visita lavorando sulla modifica dei catodi SOFC tramite la deposizione di strati atomici (ALD) nel laboratorio del Prof. Gorte presso l'Università della Pennsylvania (USA). Ha lavorato come ricercatore post-dottorato di ricerca presso il gruppo GEMAC presso l'Università di Versailles (Francia) e nel maggio 2019 è entrato a far parte del gruppo LEME presso l'UNIBO come ricercatore post dottorato nell'ambito del progetto ENEA (PAR 2019-2020). I suoi interessi di ricerca si concentrano su energie rinnovabili, batterie agli ioni di litio, batterie agli ioni di sodio, batterie al litio-zolfo, SOFC e ALD.

Francesca De Giorgio: Francesca è assegnista di ricerca dal 2010 presso il Laboratorio LEME di UNIBO. Ha ottenuto il dottorato di ricerca *High-voltage lithium-ion batteries for a sustainable transport* (Relatori: Prof.ssa Catia Arbizzani, Prof.ssa Marina Mastragostino) nel 2015, svolgendo la sua attività nell'ambito del Progetto Europeo FP7-2010-GC-ELECTROCHEMICAL STORAGE "AMELIE" (Advanced Fluorinated Materials for High Safety, Energy and Calendar Life Lithium Ion Batteries) e dell'Accordo di Programma "Ricerca di Sistema Elettrico" - ENEA-MSE 2012-14. Ha continuato a lavorare nell'ambito dell'Accordo di Programma "Ricerca di Sistema Elettrico" - PAR2015-17 e PAR2018 e PAR 2019-2021 fino al 30 aprile 2019.

Elena Paolasini: laureanda con tesi "Separatori funzionali per batterie Li/S" (Relatore: C. Arbizzani), marzo 2019

Laura Malavolta: laureanda con tesi "Studio di separatori modificati per batterie al litio" (Relatore: C. Arbizzani), luglio 2019.