



Ricerca di Sistema elettrico

Caratterizzazione dell'interfase Li/elettrolita, nel sistema elettrolitico ottimizzato, con diversi separatori

C. Arbizzani, M. Rahmanipour, G. Lacarbonara, A. De Marco



ALMA MATER STUDIORUM •
UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

CARATTERIZZAZIONE DELL'INTERFASE LI/ELETTROLITA, NEL SISTEMA ELETTROLITICO OTTIMIZZATO, CON DIVERSI SEPARATORI.

C. Arbizzani, M. Rahmanipour, G. Lacarbonara, A. De Marco
Dipartimento di Chimica "Giacomo Ciamician"
Università di Bologna

Dicembre 2020

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - II 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: *LA62 – Elettroliti per batterie sodio-ione 2*

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 REALIZZAZIONE DI SEI EX SITU.....	6
2.1.1 <i>Litio modificato con PDMS</i>	6
2.1.2 <i>Litio modificato con Li₃N</i>	6
2.2 ASSEMBLAGGIO CELLE.....	7
2.3 CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA DI CELLE SIMMETRICHE Li/Li.....	7
2.4 CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA DI CELLE Li/S.....	10
3 CONCLUSIONI.....	15
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	15
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	16

Sommario

Il presente rapporto si riferisce al Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021, per quanto attiene l'Obiettivo "Tecnologie". Nello specifico, si riferisce al Work package "WP1 - Accumulo elettrochimico", linee di attività LA48, LA49, LA61, LA62, LA76 e LA77 del progetto "Sistemi di accumulo, compresi elettrochimico e power to gas, e relative interfacce con le reti".

Poiché la parte relativa alla caratterizzazione con diversi separatori è stata condotta lo scorso anno, durante il secondo anno di attività il compito dell'Università di Bologna per quanto riguarda l'attività L62 è stato quello di cercare di ottenere uno strato protettivo sul litio con un processo facilmente riproducibile anche in grande scala e di basso costo, e anche in questo caso, come per l'attività LA61, evitando l'utilizzo di agenti chimici pericolosi per la salute e l'ambiente.

Lo scorso anno era stato trovato che una concentrazione 0.8 M di LiNO_3 fosse vantaggiosa per avere una interfase stabile tra l'elettrolita e il Li metallico, soprattutto per l'utilizzo in celle Li/S.

Partendo da questa evidenza, sono stati provati due trattamenti ex situ: il primo utilizza il polidimetilsilossano (PDMS) e il secondo l'azoto gassoso. Sono state eseguite misure in cella simmetrica con elettrodi di litio pristino e elettrodi di litio modificato. Il litio modificato con PDMS non ha mostrato buone prestazioni senza l'aggiunta di LiNO_3 , mentre il litio modificato con Li_3N ha mostrato buone prestazioni in presenza di ridotte quantità di LiNO_3 (0,1 M). In queste condizioni è stato evidenziato l'effetto di protezione dei due trattamenti su 800 cicli di deposizione/stripping. Da misure elettrochimiche in cella Li/S è risultato che il PDMS non è molto efficace a proteggere il Li dai polisolfuri, nonostante l'aggiunta di LiNO_3 0,8 M. Al contrario il litio modificato con Li_3N ha dato buoni risultati relativamente alla stabilità con concentrazione ridotta di LiNO_3 , risultati poi ulteriormente ottimizzati aumentando la concentrazione a 0,45 M.

Alcuni elettrodi sono stati inoltre analizzati mediante XRD e SEM ma la presenza dello strato di Li_3N non è stata rilevata, probabilmente perché lo strato era troppo sottile e per la modalità di preparazione, conservazione e misura dei campioni che non ha permesso il totale isolamento dall'ambiente. Ulteriori indagini sono in corso.

1 Introduzione

Gli elettroliti utilizzati nelle batterie al Li metallico contengono uno o più solventi e uno o più sali di Li. Nel momento in cui il litio metallico entra in contatto con l'elettrolita si hanno delle reazioni immediate nell'ordine di tempo dei millisecondi o inferiori. I prodotti insolubili relativi a queste reazioni vanno a costituire la SEI.

I fattori che influenzano la formazione della SEI sono la composizione dell'elettrolita, la temperatura, la densità di corrente e la morfologia dell'anodo.

La SEI può essere migliorata formando uno strato protettivo in situ, utilizzando additivi opportuni nell'elettrolita [1]. Questo tipo di strategia è detta in situ poiché si va ad aggiungere l'additivo direttamente nell'elettrolita per avere poi la formazione della SEI durante i cicli di formazione della cella. La formazione di questo film nei cicli iniziali della batteria è fondamentale in quanto previene la successiva decomposizione dell'elettrolita e ciò è evidenziato anche da misure sperimentali. È evidente però come l'elevata reattività del litio lo porti a reagire praticamente con tutti i sali e le molecole presenti nell'elettrolita. Un additivo pertanto dovrà essere in grado di reagire con il litio metallico prima delle componenti dell'elettrolita per proteggerne la stabilità; in secondo luogo, la SEI formata dovrà essere stabile per un grande numero di cicli. La SEI dovrebbe limitare la crescita delle dendriti e al medesimo tempo garantire un'elevata efficienza coulombica. A tal proposito sono stati testati diversi additivi, e il LiNO_3 è sicuramente il più utilizzato nelle celle Li/S [2].

La formazione di SEI in situ è piuttosto complicata ed è, inoltre, difficile controllarne la composizione. Per una maggiore riproducibilità nella composizione e nelle proprietà del SEI sono stati sviluppati nuovi metodi per la sua realizzazione ex situ, prima dell'assemblaggio della cella.

La SEI può essere formata ex situ mediante pretrattamento elettrochimico, fisico o pretrattamento chimico. Uno dei vantaggi del primo è che è possibile svincolare la scelta dell'additivo dal mezzo elettrolitico utilizzato in cella e dalla natura del catodo [3]. Tuttavia, la sua realizzazione è piuttosto complessa, soprattutto in un contesto industriale. Il pretrattamento fisico è molto simile al pretrattamento chimico. Le tecniche più utilizzate sono lo spin coating e la deposizione di strati atomici. I materiali depositati possono essere inorganici o organici polimerici. I primi permettono di contrastare con grande efficacia la crescita delle dendriti, ma allo stesso tempo sono molto sensibili alla variazione di volume. I materiali polimerici invece hanno una flessibilità tale da permettere di formare SEI tali da mantenere un'integrità soddisfacente [4].

Il pretrattamento chimico permette di modulare la composizione della SEI e il suo spessore. Si possono utilizzare reagenti liquidi, come il Li_3PO_4 , polimerici, come il polidimetilsilossano (PDMS), o gassosi, come l'azoto.

Il PDMS è un polimero sintetizzabile a partire da dimetilclorosilano che a sua volta può essere ottenuto dalla reazione diretta tra silicio e cloruro di metile. Il polimero, con formula bruta $(\text{C}_2\text{H}_6\text{OSi})_n$, è contraddistinto da diverse proprietà interessanti [5]. È inerte e ciò lo rende ideale per la passivazione di una superficie, e molto robusto il che riduce considerevolmente il rischio della formazione di fratture della SEI. Infine, è da considerare la sua elevata flessibilità che permette all'interfase di non perdere integrità a causa delle fluttuazioni di volume che si hanno durante il processo. Tuttavia, la sua scarsa conducibilità ionica rende il processo di deposizione del litio molto difficile e ciò determina quindi delle perdite significative in termini di prestazioni della cella.

L'utilizzo di azoto porta invece alla formazione di una SEI sufficientemente elastica a base di Li_3N , che presenta una conducibilità ionica eccezionale, maggiore di $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ [6], paragonabile a quella degli elettroliti organici utilizzati nelle celle, che consente in maniera agevole il passaggio degli ioni Li^+ . Allo stesso tempo anche la conducibilità elettronica è piuttosto bassa, minore di $10^{-12} \text{ S cm}^{-1}$.

Un'altra proprietà di grande rilievo è l'elevato modulo di Young (48 GPa) che favorisce la soppressione della formazione delle dendriti, anche se un modulo di Young troppo grande può testimoniare scarsa elasticità e quindi una bassa resistenza alle variazioni di volume. Infine, Li_3N , una volta formatosi, è estremamente inerte nei confronti del litio [2-4, 7-9].

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Realizzazione di SEI ex situ.

Si è deciso di modificare l'anodo in litio metallico seguendo due approcci differenti tenendo conto della fattibilità del processo e dei suoi costi:

1. Litio modificato con PDMS
2. Litio modificato con Li_3N

Le prestazioni elettrochimiche del Li trattato ex situ sono state confrontate con quelle ottenute utilizzando LiNO_3 come additivo.

2.1.1 Litio modificato con PDMS

La tecnica di sintesi scelta è semplice ed economica: è stata preparata una soluzione al 5% in peso di PDMS in DOL: DME (1:1 v/v) e lasciata per tutta la notte sotto agitazione. L'aria presente nella soluzione è stata rimossa sostituendola con l'argon, per alcuni minuti, prima di inserirla in un glove-box in atmosfera inerte di Argon. Il litio metallico è stato pulito con una spatola per rimuovere lo strato superficiale naturale di ossido di litio e laminato per ridurre lo spessore e per renderlo il più uniforme possibile. Prima della laminazione lo spessore era 788 μm , dopo era 157 μm . Una delle due facce è stata ricoperta con nastro adesivo di Kapton in modo da modificare solo una faccia del litio. A questo punto il litio è stato immerso nella soluzione con PDMS per 1 ora e 30 minuti. Dopo questo tempo, il litio è stato rimosso dalla soluzione e posto sottovuoto per 30 minuti in maniera tale da rimuovere tutto il solvente. In figura 1 è raffigurato il litio modificato dopo il trattamento.

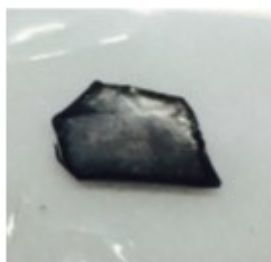


Figura 1. Litio modificato con PDMS.

2.1.2 Litio modificato con Li_3N

Il litio è stato pulito con una spatola, laminato e una faccia ricoperta con il nastro di Kapton, come indicato in precedenza. Il litio è stato poi trasferito in un contenitore sigillato e portato fuori dal drybox.

Una soluzione 50:50 di DOL:DME è stata trattata con azoto facendo gorgogliare il gas per un'ora all'interno della soluzione per essere certi che fosse completamente saturata di N_2 . Tale soluzione è stata poi prelevata con una siringa e iniettata nel contenitore contenente il litio. La procedura è mostrata in Figura 2.

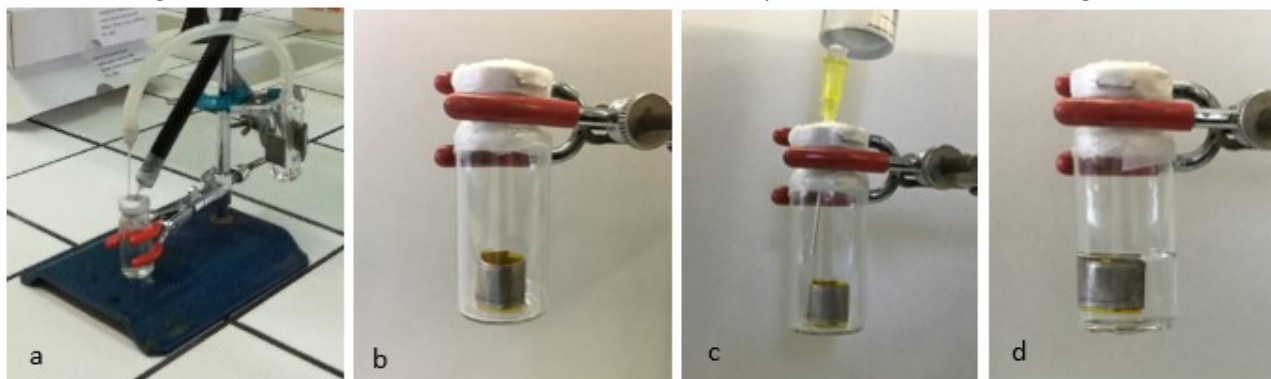


Figura 2. a) Apparato strumentale trattamento soluzione, b) litio all'inizio del trattamento, c) iniezione soluzione saturata di N_2 , d) litio immerso nella soluzione saturata di N_2 .

Alla fine del trattamento, la soluzione è stata rimossa con una siringa e il litio modificato è stato seccato per 30 minuti nella precamera da vuoto del drybox. La figura 3 mostra il litio modificato.

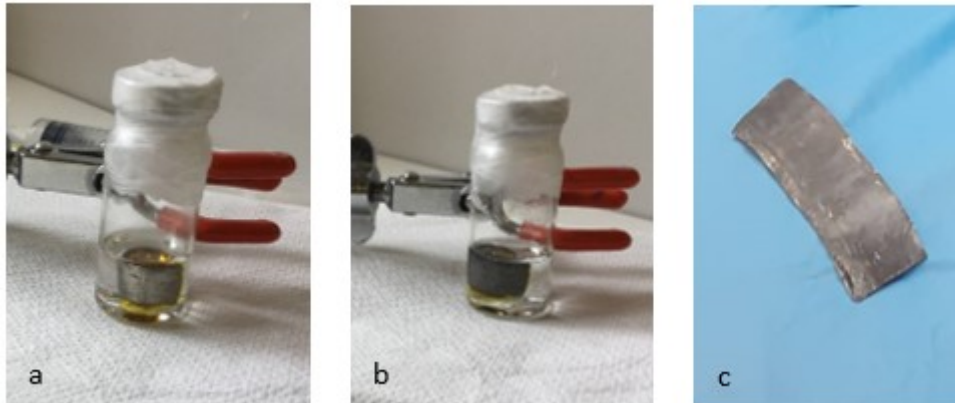


Figura 3. a) litio all'inizio del trattamento, b) dopo 1 ora di immersione, c) litio dopo essere stato seccato.

2.2 Assemblaggio celle

Come anodo è stato utilizzato il litio metallico puro e il litio modificato. Il catodo è stato preparato secondo la procedura descritta in ref. [10], facendo aderire una slurry con composizione 70% di materiale composito C (Pearl 2000, 99.9%, Cabot) –S (99.98% Aldrich) in rapporto 1:3, 15% di additivo (KS6, TIMCAL) e 15% di binder (PVdF-HSV 900, Kynar) su un foglio di alluminio. Il contenuto in S era circa del 52% nominale.

Gli elettrodi sono stati tagliati con fustelle di dimensioni diverse (0.64 cm² per celle Bola e 2,54 cm² per ElCell) a seconda della cella utilizzata e sono stati pressati a 1 ton per 1 min.

Gli elettrodi sono stati seccati in fornello B-585 Kugelrohr (BÜCHI) collegato ad una pompa da vuoto.

Per l'elettrolita sono stati utilizzati: 1,3-diossolano (DOL, Sigma Aldrich, 99,5%), 1,2-dimetossietano (DME, Sigma Aldrich, 99,5%), litio bis(trifluorometano)sulfonimide (LiTFSI, Sigma Aldrich, 99,5%), LiNO₃ (Sigma Aldrich, 99,5%). DOL, DME e LiNO₃ sono stati usati come ricevuti, mentre LiTFSI è stato essiccato nel fornello B-585 Kugelrohr (BÜCHI) per 48 ore a 120°C. Sono state preparate tre soluzioni elettrolitiche in glove-box (Mbraun Labmaster SP) in atmosfera inerte di Argon (O₂<0,1 ppm e H₂O<0,1 ppm) a base di DME:DOL 1:1 in volume, LiTFSI 1 M, senza LiNO₃ e con 0,1M, 0,45M e 0,8M LiNO₃.

Sono state assemblate celle a T in Teflon (BOLA, Bohlender GmbH) ed EL-Cell ECC-Combi (EL-Cell GmbH) in glove-box, utilizzando un separatore in fibra di vetro Whatman GF/A. Il separatore è stato essiccato nel BÜCHI per 12 ore a 100°C sottovuoto. Sono state assemblate sia celle simmetriche Li/Li che celle Li/S. Gli studi elettrochimici sono stati condotti con il potenziostato/galvanostato Perkin-Elmer VMP e le celle sono state poste in stufa termostatica a temperatura costante di 30° C. Per caratterizzare le celle Li/S sono stati impostati cicli consecutivi di carica e scarica con una C-Rate variabile. Le correnti sono state calcolate in base alla capacità specifica teorica dello zolfo (1672 mAh/g) e alla massa di S sull'elettrodo. Per la presenza di LiNO₃ nella soluzione elettrolitica, le celle Li/S sono state testate nella finestra di potenziale tra +1,8 V e +2,8 V.

2.3 Caratterizzazione elettrochimica di celle simmetriche Li/Li

La cella simmetrica Li-PDMS/Li-PDMS non ha mostrato buone prestazioni e quindi anche nel caso del Li trattato con PDMS è stata utilizzata la soluzione DME:DOL 1:1, LiTFSI 1 M, LiNO₃ 0,8 M. La Figura 4 mostra il confronto di questa cella con quelle Li/Li nella stessa soluzione e con LiNO₃ 0,1 M durante cicli galvanostatici di deposizione/stripping del Li a una intensità di corrente pari a 0.64 mAcm⁻² per 0,5 h durante il processo di dissoluzione e per 0,5 h durante il processo di deposizione del litio metallico (1 ciclo è completato in 1 ora). Oltre a confermare quanto già evidenziato nel report LA49 su 200 cicli che la soluzione contenente una

maggiore concentrazione di LiNO_3 produce una SEI più stabile, si può vedere dalla Figura 4a che la stabilità della SEI aumenta combinando gli effetti del LiNO_3 e del PDMS.

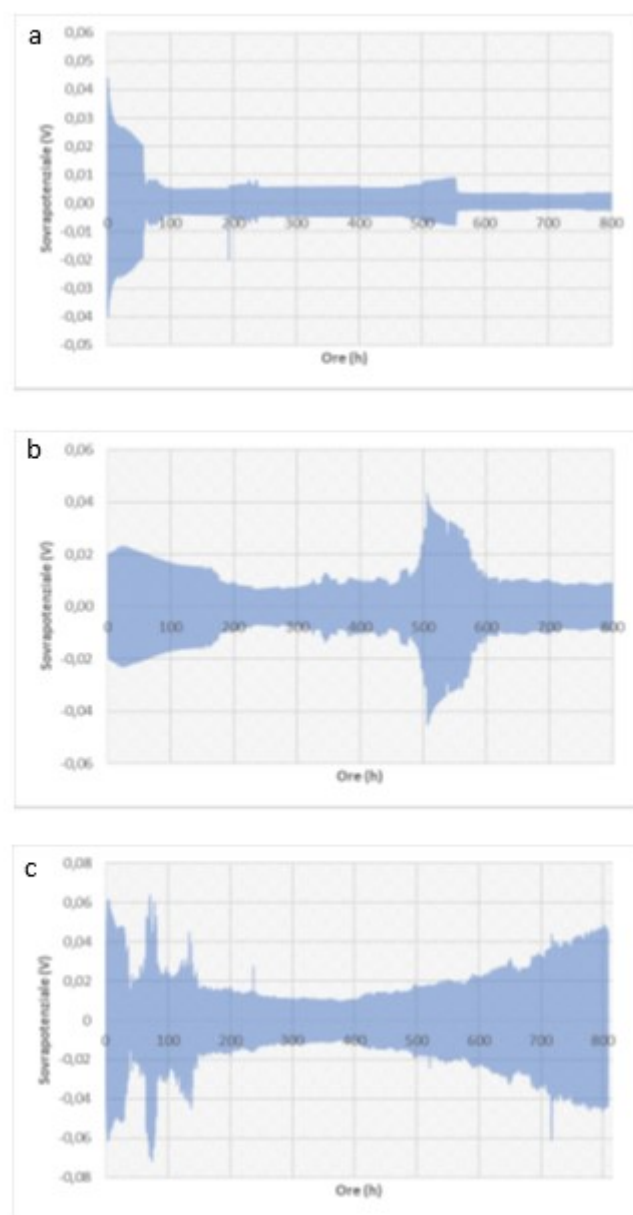
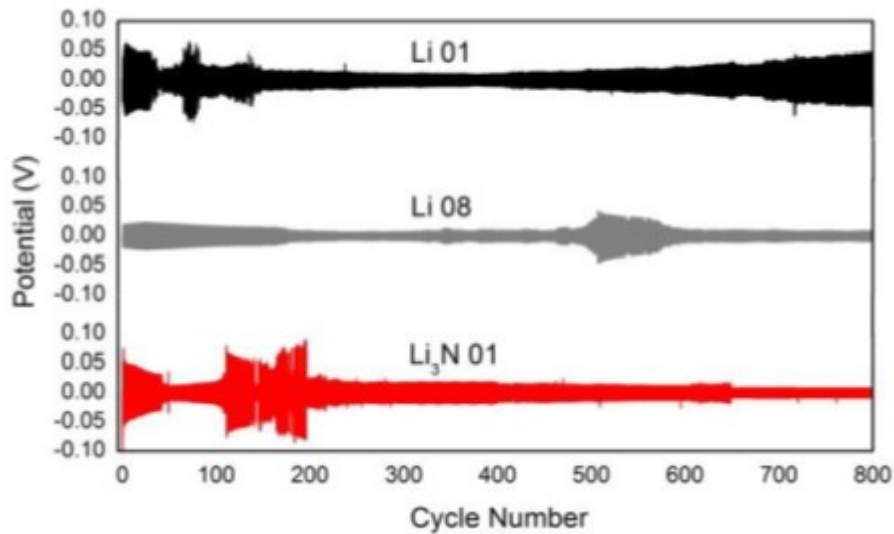


Figura 4. Celle simmetriche a) Li-PDMS/Li-PDMS in DME:DOL 1:1, LiTFSI 1 M, LiNO_3 0,8 M, b) Li/Li in DME:DOL 1:1, LiTFSI 1 M, LiNO_3 0,8 M e c) Li/Li in DME:DOL 1:1, LiTFSI 1 M, LiNO_3 0,1 M.

Sono state assemblate anche celle simmetriche con Li trattato con azoto ($\text{Li-Li}_3\text{N}$) e confrontate con celle Li//Li. Il $\text{Li-Li}_3\text{N}$ sembra avere buone prestazioni anche a bassa concentrazione di LiNO_3 come dimostrato nella Figura 5a dove sono riportati i test analoghi a quelli di Figura 4 della cella Li- Li_3N /Li- Li_3N in DME:DOL 1:1, LiTFSI 1 M, LiNO_3 0,1 M e delle celle Li/Li in DME:DOL 1:1, LiTFSI 1 M con LiNO_3 0,1 M e 0,8M. Dopo i primi 200 cicli, la SEI si stabilizza, come si osserva anche dalla Figura 5b, che mostra i profili di potenziale dei cicli indicati. Si osserva un sovrapotenziale inferiore per la cella con Li protetto da Li_3N rispetto alla cella con Li pristino dopo 800 cicli (8 mV contro 40 mV), caratterizzato da un profilo più piatto.

a)



b)

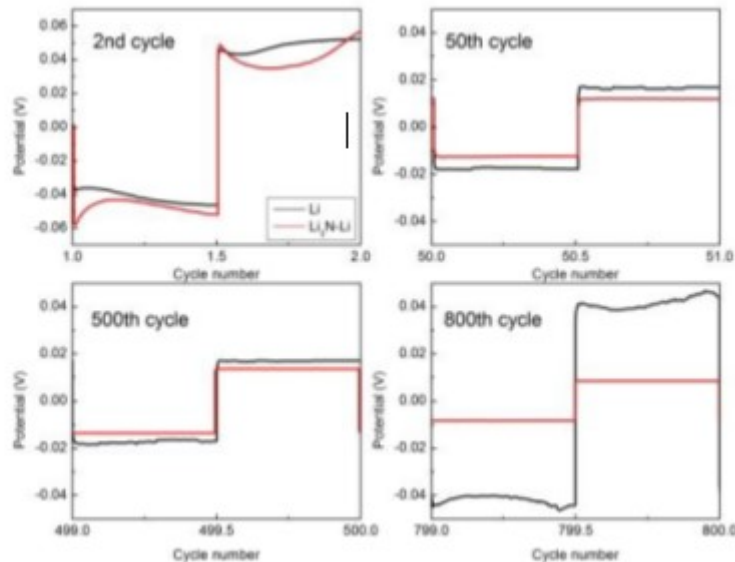


Figura 5. Celle simmetriche a) confronto fra celle Li-Li₃N/ Li-Li₃N in DME:DOL 1:1, LiTFSI 1 M, LiNO₃ 0,1 M (Li₃N 01), e Li/Li in in DME:DOL 1:1, LiTFSI 1 M con LiNO₃ 0,1 M (Li 01) e 0,8 M (Li 08) b) profili di potenziale delle celle Li-Li₃N/ Li-Li₃N e Li/Li in DME:DOL 1:1, LiTFSI 1 M, LiNO₃ 0,1 M a diversi cicli.

Per approfondire il funzionamento elettrochimico dell'interfaccia litio / elettrolita con e senza strato protettivo Li₃N, sono stati eseguiti test di spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS) nell'intervallo di frequenza da 100 kHz a 100 mHz, in condizioni OCV, prima dei cicli e dopo 50 cicli. Come illustrato nella Figura 6, gli spettri di impedenza sono caratterizzati da due semicerchi. Il semicerchio alle frequenze più alte si riferisce alla resistenza di diffusione degli ioni di litio all'interno del SEI (R_{SEI}) mentre il semicerchio a bassa frequenza è attribuito alla resistenza al trasferimento di carica (R_{ct}). Inoltre, l'intercetta con l'asse x si riferisce alla resistenza dell'elettrolita, al contatto e alla resistenza dello strato protettivo Li₃N. I risultati dei parametri di fitting del circuito equivalente sono riassunti nella Tabella 1. Come previsto, la cella Li-Li₃N ha mostrato una resistenza al trasferimento di carica superiore a quella del litio pristino, il che implica che lo strato Li₃N ostacola maggiormente il trasferimento di carica. Tuttavia, dopo 50 cicli, la resistenza al trasferimento di carica diminuisce drasticamente, suggerendo che Li₃N crei un'interfaccia stabile e buona conduttrice ionica

rispetto agli ioni di litio. Gli spettri ottenuti sono in buon accordo con i profili di sovratensione riportati nella Figura 5.

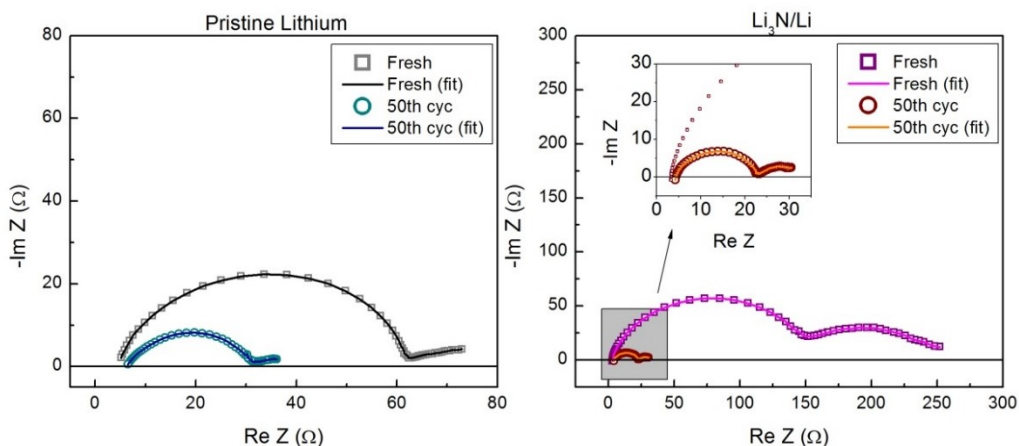


Figura 6. Spettri di impedenza e curve di fitting delle celle simmetriche Li/Li e Li-Li₃N/ Li-Li₃N allo stato iniziale e dopo 50 cicli.

Tabella 1. Parametri ottenuti dai fitting delle misure di Figura 6.

	Vaolri iniziali			dopo 50 cicli		
	R _s (Ω)	R _{SEI} (Ω)	R _{ct} (Ω)	R _s (Ω)	R _{SEI} (Ω)	R _{ct} (Ω)
Li	5	53	87	6	25	10
Li₃N-Li	4	137	122	5	18	12

2.4 Caratterizzazione elettrochimica di celle Li/S

Sono state assemblate celle con i diversi elettrodi trattati utilizzando catodi a base di zolfo. Per la cella con il PDMS è stato utilizzato un catodo con contenuto di S pari a 1,65 mg (0,65 mg/cm²) e sono stati utilizzati 40 µL di soluzione contenente LiNO₃ 0,8M. In Figura 7 è riportata la voltammetria ciclica (VC) a 0.025 mV/s.

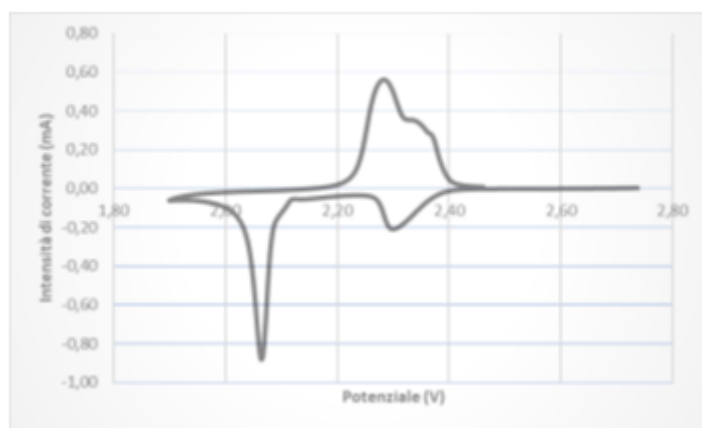


Figura 7. VC a 0.025 mV/s di una cella Li-PDMS/S in DME:DOL 1:1, LiTFSI 1 M , LiNO₃ 0,8 M.

È stato effettuato un test di carica e scarica galvanostatiche per verificare l'efficacia dello strato di PDMS sul Li. In Figura 8a sono riportati i valori di capacità specifica e di efficienza coulombica ai diversi cicli e in Figura 8b sono riportati i profili di potenziale a diversi cicli. Come si può vedere la capacità specifica cala continuamente. L'efficienza coulombica, piuttosto bassa e variabile nei primi 100 cicli, si mantiene elevata dopo 150 cicli, ma sia il calo di capacità che i valori iniziali dell'efficienza coulombica dimostrano che il PDMS non è soddisfacente a limitare l'effetto shuttle.

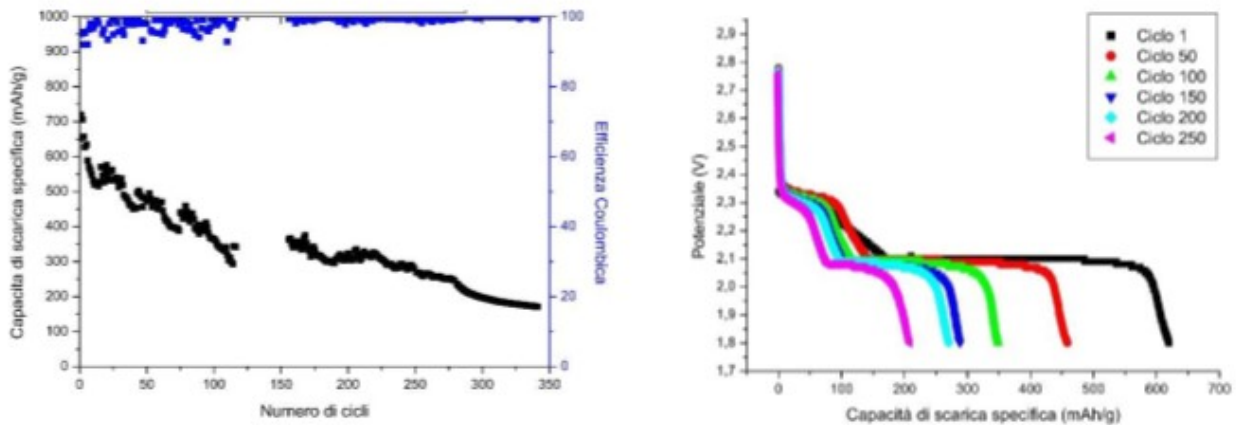


Figura 8. Cicli galvanostatici di carica e scarica a 0,176 mA (C/10) di una cella Li-PDMS/S in DME:DOL 1:1, LiTFSI 1 M, LiNO₃ 0,8 M.

Abbiamo utilizzato lo stesso composito S/C per effettuare misure con Li-Li₃N. Il composito aveva un contenuto in zolfo pari al 31% (da analisi TGA), pari a 0,69 mg/cm². Probabilmente il processo di rimozione del solvente non è stato efficiente. La cella Li-Li₃N è stata assemblata in configurazione ElCell (2,54 cm²) con 120 μl di soluzione contenente LiNO₃ 0,1 M. Le VC a diversa velocità di scansione sono mostrate in figura 9 e la Tabella 2 riporta i valori di capacità, di capacità specifica e di efficienza coulombica.

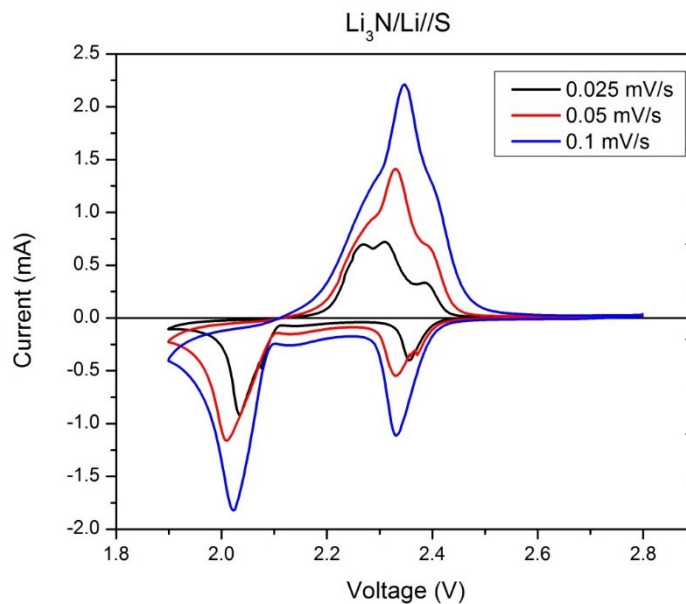


Figura 7. VC a 0,025, 0,05 e 0,1 mV/s di una cella Li- Li₃N/S in DME:DOL 1:1, LiTFSI 1 M , LiNO₃ 0,1 M.

Tabella 2. Valori di capacità di ossidazione e di riduzione, valori di capacità specifica di riduzione ed efficienza coulombica di VC a 0,025, 0,05 e 0,1 mV/s di una cella Li- Li₃N/S in DME:DOL 1:1, LiTFSI 1 M , LiNO₃ 0,1 M.

v (mv/s)	ciclo	capacità ossidazione mAh	capacità riduzione mAh	capacità specifica riduzione mAh g ⁻¹
0.025	1	1.343	1.179	0.676
0.05	2	1.442	1.097	0.629
0.025	3	1.077	1.078	0.618
0.05	4	0.943	0.974	0.558
0.1	5	0.926	0.923	0.529

La Figura 8 mostra la capacità specifica e l'efficienza coulombica di celle Li/S e Li-Li₃N/S durante cicli di carica e scarica a C/10 (0,366 mA cm⁻²) e la Figura 9 confronta i profili di potenziale di carica e scarica di alcuni cicli delle celle Li/S e Li-Li₃N/S di figura 8. Anche se il valore di capacità specifica iniziale della cella Li-Li₃N/S è più basso di quello della cella Li/S (543 mAh g⁻¹ vs. 916 mAh g⁻¹), la cella Li-Li₃N/S mostra una stabilità più elevata con un'efficienza coulombica media di 99,3%. Infatti, fornisce 444 mAh g⁻¹ (82% di ritenzione di carica) and 371 mAh g⁻¹ (68% di ritenzione di carica) al 50° e 100° ciclo, rispettivamente. Le corrispondenti capacità della cella Li/S sono 305 mAh g⁻¹ e 220 mAh g⁻¹ (33% e 24% di ritenzione di carica).

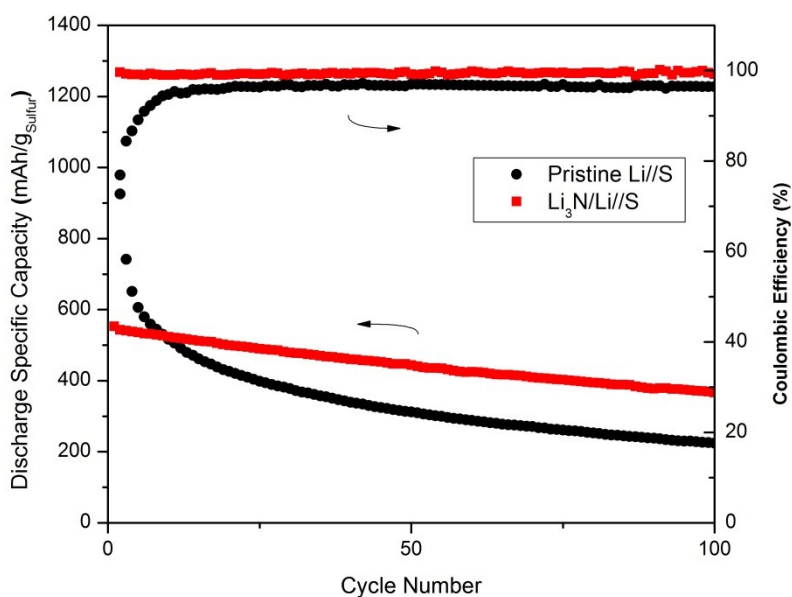


Figura 1. Capacità specifica ed efficienza coulombica di celle Li/S e Li-Li₃N/S durante cicli di carica e scarica a C/10 (0,366 mA cm⁻²) S in DME:DOL 1:1, LiTFSI 1 M , LiNO₃ 0,1 M.

La presenza del plateau ad alto voltaggio (2.35-2.4 V) alla fine del processo di carica nella cella Li-Li₃N/S può essere assegnata alla ossidazione reversibile dei polisolfuri a catena lunga. Ciò implica che lo strato di Li₃N può effettivamente sopprimere la migrazione dei polisolfuri verso l'anodo e la conseguente reazione con esso. Pertanto, lo strato protettivo di Li₃N gioca un ruolo determinante nel formare un SEI stabile e nell'ostacolare l'effetto shuttle dei polisolfuri.

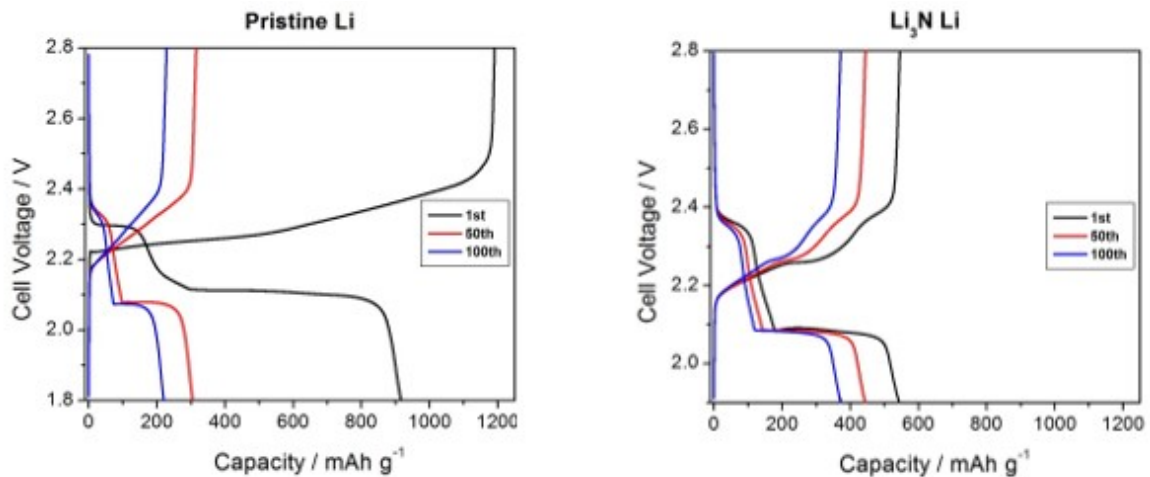


Figura 9. Profili di voltaggio di carica/scarica di celle Li/S e Li-Li₃N/S dei cicli 1° (nero), 50° (rosso), 100° (blu).

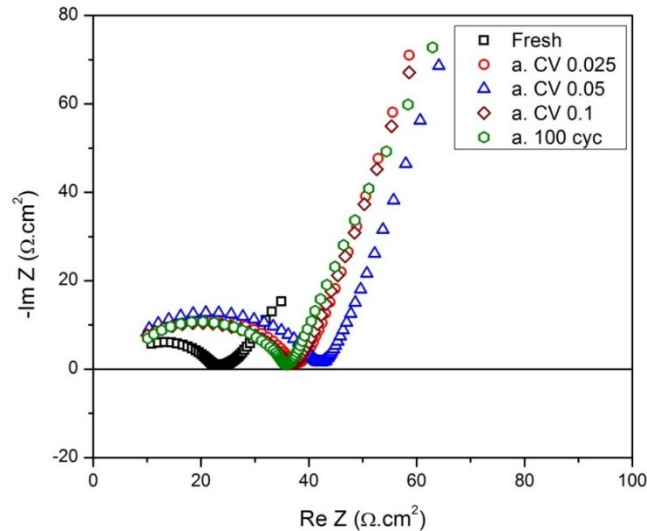


Figura 2. Spettri EIS della cella Li-Li₃N/S nello stato iniziale (nero), dopo la CV a 0.025 mV/s (rosso), dopo le CV a 0.05 mV/s (blu), dopo le CV a 0.1 mV/s (marrone) e dopo 100 cicli di carica e scarica a C/10 (verde).

I risultati degli spettri di impedenza eseguiti prima di iniziare i test elettrochimici (nero, OCV= 2,15 V), dopo le VC di Figura 7 e dopo il centesimo ciclo di carica scarica (OCV= 2,8 V) sono riportati in Figura 10. Si può notare che non ci sono grosse differenze tra gli spettri iniziali (dopo le VC) e quello finale dopo le cariche/scariche. La differenza con lo spettro iniziale è dovuta essenzialmente alla differenza di potenziale e alla presenza, a 2,15 V, di polisolfuri in soluzione che aumentano la conducibilità del sistema. Abbiamo pertanto cercato di ottimizzare ulteriormente le prestazioni di cella Li/S utilizzando un catodo di zolfo ottimizzato e una soluzione elettrolitica con una concentrazione di LiNO₃ di 0,45 M. Il catodo è stato preparato sempre con la procedura descritta in ref. [10], adattata in termini di quantità di zolfo, con S:C (3:1) 80%, additivo conduttore (KS6, TIMCAL) 10% e legante (PVdF-HSV 900, Kynar) 10% in peso. I depositi su Al sono uniformi con un contenuto di zolfo del 59% nominale ed un carico di circa 1,74 mg cm⁻².

La Figura 11a riporta la capacità specifica e l'efficienza coulombica di celle Li/S (la stessa di Figura 8) e Li-Li₃N/S durante cicli di carica e scarica a C/10 e la Figura 11b i profili di potenziale di carica e scarica di alcuni cicli della cella Li-Li₃N/S di figura 10. Il valore di capacità specifica iniziale della cella Li-Li₃N/S 962 mAh g⁻¹ vs.

916 mAh g⁻¹ della cella Li/S, con una efficienza coulombica di 91% vs. 77%. La cella Li-Li₃N/S mostra una stabilità migliorata, fornendo 861 mAh g⁻¹ (90% di ritenzione di carica) e 752 mAh g⁻¹ (78% di ritenzione di carica) al 50° e 100° ciclo, rispettivamente. Anche in questi profili è evidente il plateau ad alto potenziale, anche se meno definito, probabilmente a causa del carico più elevato dell'elettrodo.

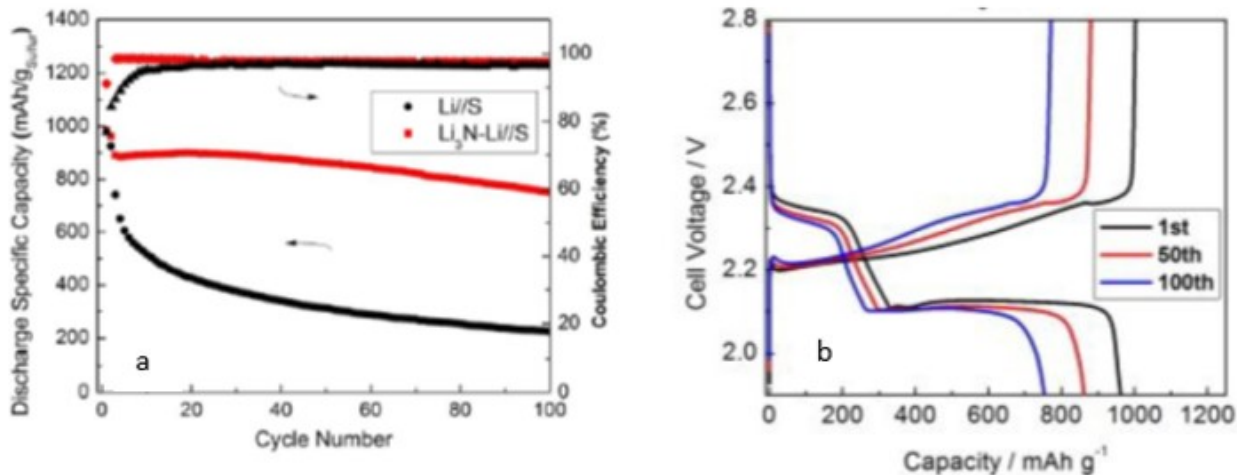


Figura 11. a) Capacità specifica ed efficienza coulombica di celle Li/S e Li-Li₃N/S durante cicli di carica e scarica a C/10 e b) profili di voltaggio carica/scarica di celle Li/S e Li-Li₃N/S di alcuni cicli: 1° (nero), 50° (rosso), 100° (blu).

La Figura 12 mostra i risultati dei cicli galvanostatici di carica e scarica a diversa corrente delle celle Li/S (nere) e Li-Li₃N/S (rosse). Anche per quanto riguarda questo tipo di test, la cella con il litio modificato presenta migliori prestazioni e stabilità.

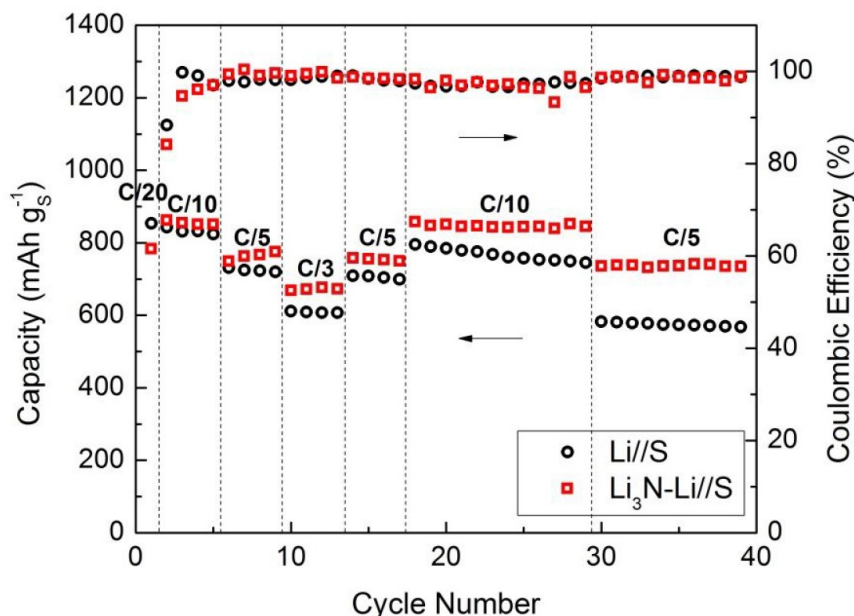


Figura 12. Capacità specifica ed efficienza coulombica di celle Li/S (nero) e Li-Li₃N/S (rosso) durante cicli di carica e scarica a diverse C/rate: C/20, C/10, C/5, C/3, C/5, C/10, C/5.

3 Conclusioni

Sono stati analizzati due metodi semplici ed economici per preparare una SEI ex situ sul litio metallico. Il primo prevede l'utilizzo di PDMS, il secondo utilizza azoto gassoso. Il primo metodo, nonostante buoni risultati nelle celle simmetriche Li-PDMS/Li-PDMS, non ha prodotto una SEI in grado di proteggere il litio dai polisolfuri. Il secondo metodo ha invece prodotto una SEI contenente Li_3N più stabile e conduttrice. Le celle simmetriche con il litio protetto da Li_3N hanno mostrato una grande stabilità a ripetuti cicli (800) di deposizione/stripping.

L'adozione dell'anodo Li- Li_3N in cella con catodo a base di zolfo ha portato a una maggiore capacità specifica, una maggiore ritenzione di carica e una migliore efficienza, confermando un effetto benefico sul litio anche in presenza del fenomeno di shuttle dei polisolfuri.

Lo spessore del Li_3N è estremamente sottile, praticamente non rilevabile né al SEM né con la diffrattometria a raggi X. Regolando il tempo di immersione si dovrebbe regolare lo spessore dello strato di Li_3N ; tuttavia, uno spessore troppo elevato potrebbe portare ad un calo delle prestazioni. Studi sono ancora in corso.

4 Riferimenti bibliografici

- [1] H. Wang, Y. Liu, Y. Li, Y. Cui, Lithium Metal Anode Materials Design: Interphase and Host, *Electrochem. Energy Rev.* 2 (2019) 509–517. doi:10.1007/s41918-019-00054-2.
- [2] M. Baloch, D. Shanmukaraj, O. Bondarchuk, E. Bekaert, T. Rojo, M. Armand, Variations on Li_3N protective coating using ex-situ and in-situ techniques for Li degrees in sulphur batteries, *ENERGY STORAGE Mater.* 9 (2017) 141–149. doi:10.1016/j.ensm.2017.06.016.
- [3] Y. Li, Y. Sun, A. Pei, K. Chen, A. Vailionis, Y. Li, G. Zheng, J. Sun, Y. Cui, Robust Pinhole-free Li_3N solid electrolyte grown from molten lithium, *ACS Cent. Sci.* 4 (2018) 97–104. doi:10.1021/acscentsci.7b00480.
- [4] K. Chen, R. Pathak, A. Gurung, E.A. Adhamash, B. Bahrami, Q. He, H. Qiao, A.L. Smirnova, J.J. Wu, Q. Qiao, Y. Zhou, Flower-shaped lithium nitride as a protective layer via facile plasma activation for stable lithium metal anodes, *ENERGY STORAGE Mater.* 18 (2019) 389–396. doi:10.1016/j.ensm.2019.02.006.
- [5] B. Zhu, Y. Jin, X. Hu, Q. Zheng, S. Zhang, Q. Wang, J. Zhu, Poly(dimethylsiloxane) Thin Film as a Stable Interfacial Layer for High-Performance Lithium-Metal Battery Anodes, *Adv. Mater.* 29 (2017) 2–7. doi:10.1002/adma.201603755.
- [6] X.B. Cheng, R. Zhang, C.Z. Zhao, Q. Zhang, Toward Safe Lithium Metal Anode in Rechargeable Batteries: A Review, *Chem. Rev.* 117 (2017) 10403–10473. doi:10.1021/acs.chemrev.7b00115.
- [7] S. Liu, X. Xia, S. Deng, D. Xie, Z. Yao, L. Zhang, S. Zhang, X. Wang, J. Tu, In Situ Solid Electrolyte Interphase from Spray Quenching on Molten Li: A New Way to Construct High-Performance Lithium-Metal Anodes, *Adv. Mater.* 31 (2019) 1–8. doi:10.1002/adma.201806470.
- [8] Q. Dong, B. Hong, H. Fan, H. Jiang, K. Zhang, Y. Lai, Inducing the Formation of in Situ Li_3N -Rich SEI via Nanocomposite Plating of Mg_3N_2 with Lithium Enables High-Performance 3D Lithium-Metal Batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 12 (2020) 627–636. doi:10.1021/acsami.9b16156.
- [9] G.G. Eshetu, X. Judez, C. Li, O. Bondarchuk, L.M. Rodriguez-Martinez, H. Zhang, M. Armand, Lithium Azide as an Electrolyte Additive for All-Solid-State Lithium–Sulfur Batteries, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 56 (2017) 15368–15372. doi:10.1002/anie.201709305.
- [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. <https://doi.org/10.1039/c6cc09248a>.

5 Abbreviazioni ed acronimi

DME: 1,2-dimetossietano

DOL: 1,3-diossolano

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

EIS: *electrochemical impedance spectroscopy*

GCD: *galvanostatic charge / discharge cycle*

LiTFSI: bis(trifluorometansulfonil)immide di litio

NMP: N-metilpirrolidone

OCV: *open circuit voltage*

PVdF: polivinilidene difluoruro

PDMS: polidimetilsilossano

SEI: *solid electrolyte interface*

SEM: *scanning electron microscopy*

VC: voltammetria ciclica

I risultati del Progetto sono stati oggetto di 1 lavoro inviato per la pubblicazione e di 1 tesi di laurea.

Pubblicazioni:

Morteza Rahmanipour, Giampaolo Lacarbonara, Catia Arbizzani, *Lithium Interphase Enhancement for the Applications in Lithium-Sulfur Batteries*, ACS Applied Materials & Interfaces, 2020 (rigettato)

Attualmente In modifica per una nuova sottomissione ad un'altra rivista.

Presentazioni

Morteza Rahmanipour, Giampaolo Lacarbonara, Catia Arbizzani, *Modification of Lithium Metal Interphase for the Application in Lithium-Sulfur Batteries*, Nanoinnovation 2020, Roma (Online), 15-18/9/2020

Morteza Rahmanipour, Giampaolo Lacarbonara, Catia Arbizzani, *Lithium Interphase Enhancement for the Applications in Lithium-Sulfur Batteries*, 71st Annual ISE Meeting, Belgrade Online, 31/8-4/9-2020

Tesi di laurea:

Antonio De Marco: “La protezione del litio metallico per aumentare la sicurezza e le prestazioni delle batterie litio/zolfo” (Relatore: C. Arbizzani), settembre 2020.

29 marzo 2021



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 elettrodici 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' PI di UNIBO (Partner) in LC-BAT-4-2019 – CUBER (n. 875605)(2020-2024) e co-PI di UNIBO (Partner) in FETOPEN-01-2016-2017 – MAGNIFY (n. 801378) (2018-2022). E' coautrice di 123 pubblicazioni, 7 capitoli di libro, una voce sull'Enciclopedia Treccani e 2 brevetti.

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

Morteza Rahmanipour: 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.

Dal 4 dicembre 2020 lavora presso Manz Italy S.p.A.

Giampaolo Lacarbonara: laureato nel 2019 in Fotochimica e Materiali Molecolari e attualmente dottorando (2°anno) in Nanoscience for Medicine and Environment presso il Dipartimento di Chimica "Giacomo Ciamician" –LEME "Laboratory of Electrochemistry of Materials for Energetics" (Supervisor: Prof. C. Arbizzani). Attività di ricerca: Study of materials and interphases for electrochemical storage of energy from renewable sources.

Antonio De Marco: laureato del CdS Chimica e Chimica dei Materiali (Alma Mater Studiorum Università di Bologna), settembre 2020. "La protezione del litio metallico per aumentare la sicurezza e le prestazioni delle batterie litio/zolfo" (Relatore: C. Arbizzani)