



Realizzazione di catodi per batterie con anodi di litio metallico

F. Soavi, A. Brilloni, F. Poli, F. Marchesini, M. Rizzotti



REALIZZAZIONE DI CATODI PER BATTERIE CON ANODI DI LITIO METALLICO

F. Soavi, A. Brilloni, F. Poli, F. Marchesini, M. Rizzotti (Dip. di Chimica "Giacomo Ciamician"- Alma Mater Studiorum Università di Bologna

Dicembre 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero della Transizione Ecologica - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - III 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: *LA80 – Realizzazione di catodi per batterie con anodi di litio metallico 3*

Responsabile del Progetto: Giulia Monteleone ENEA

Responsabile del Work package: Pier Paolo Prosini, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione

"Realizzazione di catodi per batterie con anodi di litio metallico"

Responsabile scientifico ENEA: Margherita Moreno

Responsabile scientifico: Francesca Soavi

Si ringraziano Giovanni Battista Appetecchi (ENEA) per i liquidi ionici, Claudia Paoletti (ENEA) per il materiale catodico LNMO, Bettery srl. per il prototipo di cella Li/O₂, and Mitsui & Co. Italia Spa per il carbon felt.

Indice

SOMMARIO	3
1 INTRODUZIONE	4
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI	5
2.1 COMPONENTI DI BATTERIE LI/O ₂ A BASE DI BIO-CHAR E POLIMERI NATURALI	5
2.1.1 <i>Nuovi elettroliti a base di liquidi ionici e pretrattamento del litio metallico</i>	5
2.1.2 <i>Separatori modificati con pullulano</i>	23
2.1.3 <i>Pre-trattamento con liquidi ionici in celle Li-aria</i>	32
2.1.4 <i>Catodi a base di bio-char derivata da lignina e PEDOT:PSS</i>	35
2.2 LEGANTI POLIMERICI SOLUBILI IN ACQUA PER ELETTRODI A BASE DI LNMO	39
2.2.1 <i>Elettrodi a base di LNMO commerciale</i>	40
3 CONCLUSIONI	57
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	58
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI	59
APPENDICE - CURRICULUM SCIENTIFICO DEL GRUPPO DI LAVORO UNIBO-F.SOAVI	59

Sommario

Nel presente Rapporto Tecnico sono descritte le attività svolte nel terzo anno di progetto nell'ambito del Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021, in particolare per l'Obiettivo "TECNOLOGIE", tema di ricerca "Sistemi di accumulo, compresi elettrochimico e power to gas, e relative interfacce con le reti"; nello specifico, si riferisce Work package "1", linee di attività LA80 e LA65 del progetto "Accumulo elettrochimico".

Il terzo anno si è focalizzato soprattutto sulla linea LA80 e sull'utilizzo del pullulano come componente di batterie Li/O₂. In particolare, per la sua intrinseca proprietà di barriera verso l'ossigeno, è stato valutato l'effetto della modifica del separatore con tale polimero, per ridurre il cross-over dell'ossigeno dal reparto catodico al litio metallico. Sebbene, tale effetto sia stato dimostrato, la bassa conducibilità ionica delle membrane modificate con pullulano non permette di ottenere buone prestazioni delle celle. E' necessario pertanto ottimizzare ulteriormente la procedura di realizzazione delle membrane, puntando alla realizzazione di film sottili di pullulano. Lo studio del disegno di celle Li/O₂ tramite componenti sostenibili e la valorizzazione di prodotti di scarto è stato ulteriormente approfondito, realizzando catodi a base di bio-char prodotta da pirolisi-attivazione di lignina, residuo solido reale di un impianto di bio-digestione anaerobica, e utilizzando poli(3,4-etilenediosstiofene) polistirene solfonato (PEDOT:PSS) come legante conduttore elettronico. I test elettrochimici hanno dimostrato che tali componenti sono materiali green promettenti per la realizzazione di batterie Li/O₂. Le celle Li/O₂ sono state realizzate utilizzando prototipi forniti da Bettery srl, Spinoff dell'Università di Bologna.

Durante il terzo anno di progetto è inoltre proseguita l'indagine, iniziata durante il secondo anno, di formulazioni elettrodiche di catodi di batterie litio-ione ad alto potenziale (linea LA65), a base di ossido di nichel e manganese litiato (LNMO) utilizzando sospensioni acquose e leganti naturali come il pullulano e un polimero conduttore elettronico quale il PEDOT:PSS. Entrambe i polimeri permettono di realizzare catodi con prestazioni competitive con quelle di elettrodi di LNMO realizzati con un legante convenzionale come il polivinilidenfluoruro (PVdF) solubilizzato in N-Metil-2-pirrolidone (NMP), questi ultimi composti tossici per l'uomo e l'ambiente. In particolare, elettrodi a base di LNMO commerciale e PEDOT:PSS hanno mostrato vita di ciclo superiore a quella di elettrodi a base di PVdF, con una ritenzione di capacità del 100 % valutata su 260 cicli condotti a C/1. Il PEDOT:PSS e' stato anche utilizzato per realizzare catodi a base di LNMO prodotto da ENEA.

Sia nell'ambito della linea LA80 che della L65, sono state esplorate nuove formulazioni elettrolitiche a base di liquidi ionici preparate dal Dott. G.B. Appetecchi (ENEA).

1 Introduzione

Nel presente Rapporto Tecnico sono descritte le attività svolte nel terzo anno di progetto nell'ambito del Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021, in particolare per l'Obiettivo "TECNOLOGIE", tema di ricerca "Sistemi di accumulo, compresi elettrochimico e power to gas, e relative interfacce con le reti"; nello specifico, si riferisce al Work package "1", linee di attività LA65 e LA80 del progetto "Accumulo elettrochimico".

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 realizzazione di batterie al litio metallico, in particolare al litio con catodi di nuova generazione e batterie litio-aria, con attenzione alla sostenibilità di processo produttivo e alle prestazioni dei sistemi. L'obiettivo è quello di designare un assetto produttivo delle componenti delle celle alternativo a quello attuale, tramite l'uso di polimeri naturali, biodegradabili e processabili da soluzioni acquose, al fine di ridurre costi e impatto ambientale del processo produttivo delle batterie. In un'ottica di economia circolare sono studiati metodi per la valorizzazione di materiali derivanti dalla raw materials supply chain, in particolare materiali ottenuti da pirolisi di biomasse e privi di metalli pesanti, per produrre componenti carboniose conduttive ad elevata area superficiale da adottare nelle formulazioni dei catodi.

Durante il terzo anno di progetto è stata avviata la linea LA80 dedicata allo studio dell'utilizzo di polimeri processabili in acqua e biochar derivata da materiali di scarto come componenti di batterie Li/O₂. In particolare, è stato valutato l'effetto della modifica del separatore con pullulano, per ridurre il cross-over dell'ossigeno dal reparto catodico al litio metallico. Il pullulano è infatti noto per la sua intrinseca proprietà di barriera verso l'ossigeno. Lo studio del disegno di celle Li/O₂ tramite componenti sostenibili e la valorizzazione di prodotti di scarto è stato ulteriormente approfondito, realizzando catodi a base di bio-char prodotta da pirolisi-attivazione di lignina residuo solido reale di un impianto di bio-digestione anaerobica (vd linea LA52, primo anno di progetto), e utilizzando PEDOT:PSS come legante conduttore elettronico. I test elettrochimici hanno dimostrato che tali componenti sono materiali green promettenti per la realizzazione di batterie Li/O₂.

Inoltre, durante il terzo anno di progetto è proseguita l'indagine iniziata durante il secondo anno (linea LA56) di formulazioni elettrodiche di catodi di batterie litio-ione ad alto potenziale, a base di LNMO utilizzando sospensioni acquose e leganti naturali come il pullulano o un polimero conduttore elettronico quale PEDOT:PSS. Sono stati condotti test elettrochimici in elettroliti convenzionali e a base di liquidi ionici. Lo studio è stato focalizzato su elettrodi a base di LNMO commerciale ed esteso ad un materiale fornito da ENEA (dott.ssa Claudia Paoletti).

Sia nell'ambito della linea LA80 che della LA65, sono state esplorate nuove formulazioni elettrolitiche a base di liquidi ionici preparate dal Dott. G.B. Appetecchi (ENEA). Le celle Li/O₂ sono state realizzate utilizzando prototipi forniti da Bettery srl, Spinoff dell'Università di Bologna

I risultati della linea LA80 sono presentati e discussi nella Sezione 2.1. I risultati del proseguimento della linea LA65 sono riportati nella Sezione 2.2.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

In questa sezione sono riportati i risultati della linea LA80, dedicata alla valutazione delle prestazioni di componenti di batterie Li/O₂ a base di bio-char e polimeri naturali (Sezione 2.1). Nella Sezione 2.2 sono riportati i risultati del proseguimento della linea LA65, iniziata durante il secondo anno di progetto, ossia lo studio delle prestazioni di catodi a base di LNMO ottenuti da formulazioni acquose e leganti naturali.

2.1 Componenti di batterie Li/O₂ a base di bio-char e polimeri naturali

In questa sezione sono riportati i risultati della linea LA80, dedicata alla valutazione delle prestazioni di componenti di batterie Li/O₂ a base di bio-char e polimeri naturali. In particolare, la Sezione 2.1.1 è dedicata allo studio dell'effetto del pretrattamento dell'anodo in litio metallico con liquidi ionici sulla stabilità delle celle, condotto per migliorare l'interfase del litio metallico. La Sezione 2.1.2 è dedicata alla valutazione dell'effetto della modifica del separatore con pullulano (un polimero naturale derivante dal brodo di coltura del fungo *Aureobasidium pullulans*, noto per le proprietà barriera nei confronti di ossigeno e acqua) per ridurre il cross-over dell'ossigeno dal reparto catodico al litio metallico. Lo studio del disegno di celle Li/O₂ tramite componenti sostenibili e la valorizzazione di prodotti di scarto tramite la realizzazione di catodi a base di bio-char prodotta da pirolisi-attivazione di lignina (vd linea LA52, primo anno di progetto), e utilizzando Pullulano e PEDOT:PSS come leganti è riportato nella Sezione 2.1.3.

2.1.1 Nuovi elettroliti a base di liquidi ionici e pretrattamento del litio metallico

L'attività di ricerca è iniziata con lo studio dell'effetto di diversi separatori sul funzionamento di celle simmetriche a due elettrodi con litio metallico.

Li/elettrolita/Li. In particolare, lo studio è consistito in analisi chimico-fisiche ed elettrochimiche, con particolare attenzione alla valutazione dell'interfase Litio-elettrolita. I separatori studiati, elencati in [Tabella 1](#), erano membrane commerciali, a base polimerica e ceramica, e un filtro in fibra di vetro Whatman impiegato come riferimento.

Tabella 1: Designazione, descrizione e spessore dei separatori impiegati nelle successive analisi.

Designazione	Descrizione	Spessore	Produttore
Whatman GF/F	Microfibra di vetro	420 µm	Whatman
S450 P40	PET con Al ₂ O ₃ /SiO ₂	20 µm	Evonik
Celgard 2300	PP - PE - PP	25.4 µm	Celgard
Sep. 1	PVDF - PE - PVDF ceramico	30 µm	SK Innovation
Sep. 2	PE- PP - PE ceramico	20 µm	ASAHI
Sep. 3	Celgard trilayer ceramico	30 µm	Celgard

Di seguito si riportano i risultati dei test galvanostatici e delle misure di impedenza svolte su celle simmetriche a due elettrodi in litio con elettrolita costituito da 0.5 mol/kg litio bis (trifluorometansolfonil) imide (LiTFSI, Aldrich) in tetraetilenglicole dimetiletere (TEGDME), e con i diversi separatori. Le celle simmetriche a due elettrodi Li/Li (prelaminato, Ø 9mm), di tipo Swagelock in Teflon (BOLA), state sottoposte a test galvanostatici svolti con diverse densità di corrente (0.5 mA/cm², 1 mA/cm², 1.5 mA/cm², 2.5 mA/cm² e 4 mA/cm²). Le celle venivano riempite con 300 microL di elettrolita. I test galvanostatici sono stati intervallati da delle misure di impedenza (EIS) svolte nell' intervallo di frequenze da f_i=100 kHz a f_f=100 mHz, con ampiezza V_a=5 mV e acquisendo 5 punti per decade.

Come esempio, nelle [Figure 1 e 2](#) sono riportati rispettivamente i profili galvanostatici e i diagrammi di Nyquist della cella contenente il Sep. 2.

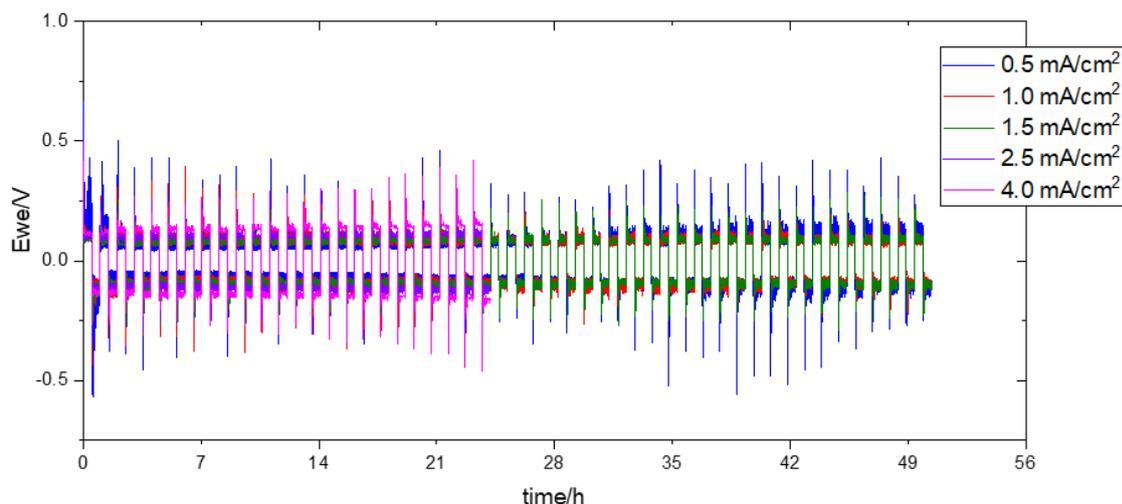


Figura 1: Profili galvanostatici relativi alla cella con Sep.2 e 0.5m LiTFSI-TEGDME a 0.5 mA/cm² (blu), 1 mA/cm² (rosso), 1.5 mA/cm² (verde), 2.5 mA/cm² (viola), 4 mA/cm² (rosa).

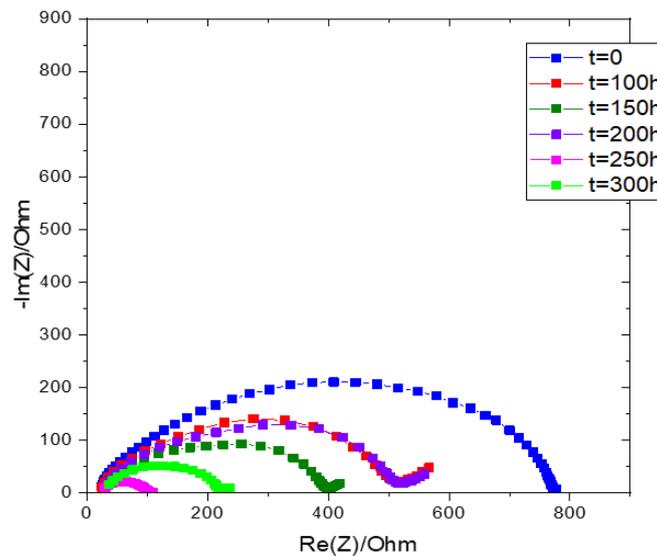


Figura 2: Diagrammi di Nyquist della cella con Sep.2 e 0.5m LiTFSI-TEGDME. La curva blu si riferisce alla misura svolta sulla cella appena assemblata, la curva rossa è misurata dopo la tecnica GCPL a 0.5mA/cm², la curva verde dopo la tecnica a 1mA/cm², quella viola dopo la tecnica a 1.5mA/cm², quella rosa dopo la tecnica a 2.5mA/cm², quella grigia dopo la tecnica a 4 mA/cm².

In [Tabella 2](#) è riportato il confronto tra i diversi separatori in termini di sovratensioni e resistenze delle celle misurate durante i test elettrochimici. Le resistenze sono state valutate dalle misure EIS. La resistenza ad alta frequenza RHF è principalmente relativa allo stack membrana/elettrolita. L'ampiezza del semicerchio del diagramma di Nyquist corrisponde alla resistenza R_{SEI} della solid electrolyte interphase (SEI).

Si osserva che Sep. 2 mostra basse sovratensioni e la resistenza del SEI tende a calare durante i cicli galvanostatici raggiungendo i valori più bassi misurati mentre la resistenza ad alta frequenza mantiene un valore pressoché costante. Questo separatore garantisce inoltre la stabilità di cella fino a 4 mA/cm² a differenza delle altre membrane impiegate. Sulla base di queste considerazioni il Sep. 2 è stato selezionato come il migliore tra le membrane in esame.

Tabella 2: Sovratensioni (ΔV_i), resistenza ad alta frequenza (R_{HF}) e resistenza del SEI (R_{SEI}) di celle BOLA Li/TEGDME+LiTFSI/Li con vari separatori. Le sovratensioni si riferiscono alle tecniche GCPL svolte a 0.5 mA/cm^2 , 1.0 mA/cm^2 , 1.5 mA/cm^2 , 2.5 mA/cm^2 e 4 mA/cm^2 mentre le resistenze sono misurate tramite EIS tra le tecniche GCPL.

	$\Delta V_{0.5} \text{ (V)}$	$\Delta V_{1.0} \text{ (V)}$	$\Delta V_{1.5} \text{ (V)}$	$\Delta V_{2.5} \text{ (V)}$	$\Delta V_4 \text{ (V)}$
Sep. 1	0.2	0.2	0.2	/	/
Sep. 2	0.15	0.25	0.15	0.15	0.2
Sep. 3	0.08	0.08	0.08	/	/
Whatman GF/F	0.15	/	/	/	/

	$R_{HF_1} \text{ (}\Omega\text{)}$	$R_{HF_2} \text{ (}\Omega\text{)}$	$R_{HF_3} \text{ (}\Omega\text{)}$	$R_{HF_4} \text{ (}\Omega\text{)}$	$R_{HF_5} \text{ (}\Omega\text{)}$
Sep. 1	30	30	30	30	30
Sep. 2	22	22	24	23	25
Sep. 3	18	25	35	40	40
Whatman GF/F	/	/	/	/	/

	$R_{SEI_1} \text{ (}\Omega\text{)}$	$R_{SEI_2} \text{ (}\Omega\text{)}$	$R_{SEI_3} \text{ (}\Omega\text{)}$	$R_{SEI_4} \text{ (}\Omega\text{)}$	$R_{SEI_5} \text{ (}\Omega\text{)}$
Sep. 1	1800	300	400	800	700
Sep. 2	690	500	400	150	250
Sep. 3	460	260	350	380	550
Whatman GF/F	/	/	/	/	/

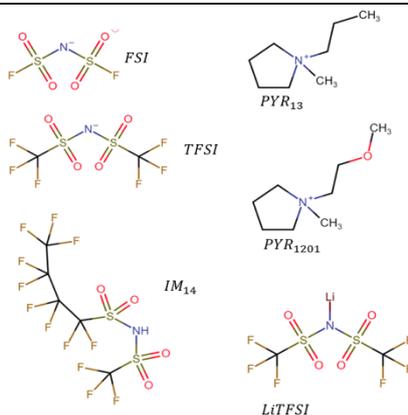
Al fine di migliorare la resistenza e stabilità dell'interfase litio/elettrolita, sono state studiate soluzioni a base di liquidi ionici e sale di litio, fornite dal Dott. Appetecchi (ENEA). La loro designazione e gli acronimi utilizzati per identificare i componenti sono riportati in [Tabella 3](#). La [Tabella 4](#) riporta la definizione degli acronimi utilizzati per l'identificazione degli ioni.

Tabella 3: Designazione e acronimo delle soluzioni a base di liquidi Ionici in esame.

Designazione	Acronimo
IL A	0.2LiTFSI - 0.8PYR ₁₃ FSI
IL B	0.2LiTFSI - 0.8PYR ₁₃ TFSI
IL C	0.2LiTFSI - 0.8PYR ₁₂₀₁ TFSI
IL D	0.2LiTFSI - 0.8PYR ₁₃ IM ₁₄

Tabella 4: Nomenclatura di anioni, cationi e del sale costituenti le composizioni elettrolitiche in esame.

Cationi	PYR ₁₃	N-Methyl-N-propylpyrrolidinium
	PYR ₁₍₂₀₁₎	1-Methyl-1-(2-methoxyethyl)Pyrrolidinium
Anioni	FSI	Bis(fluorosulfonyl)imide
	TFSI	Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide
	IM ₁₄	(trifluoromethanesulfonyl nonafluorobutanesulfonyl)imide
Sale	LiTFSI	Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide



Le soluzioni elettrolitiche e l'effetto della loro compatibilità con i separatori sono state indagate tramite varie tecniche di natura chimico-fisica, misura di angolo di contatto ed elettrochimiche, nell'ottica di individuare la configurazione di cella in grado di gestire al meglio le criticità del litio metallico.

La [Tabella 5](#) riporta la densità calcolata per pesata su bilancia analitica (AB 135 S, Mettler Toledo) utilizzando volumi noti (10 μ L) prelevati con micropipetta a pressione atmosferica e temperatura di 23 °C. La densità è stata ottenuta dividendo la massa misurata per il volume del campione.

La **Figura 3** riporta i valori di conducibilità ionica misurati tra i -30 °C e gli 80 °C utilizzando quattro conduttimetri, uno per ogni liquido ionico. L'utilizzo di un conduttimetro tradizionale richiede diversi mL di soluzione per ogni test. Data la scarsa disponibilità e l'alto costo dei liquidi ionici utilizzati, sono quindi stati realizzati dei microconduttimetri in laboratorio appositamente per questi test, in grado di misurare la conducibilità di campioni costituiti da pochi µg di materiale. Le misure sono state eseguite tramite EIS, registrando il valore di resistenza ad alta frequenza, dopo un'ora di termostatazione in un termocriostato (Haake DC50K40, accuratezza 0.1 °C). La conducibilità ionica di ILA è superiore a quella di ILB e ILC (tra loro simili) e ILD. ILA, ILB e ILC hanno conducibilità superiore a quella della soluzione convenzionale TEGDME-LiTFSI, ma inferiore a quella di LP30.

Tabella 5: Massa, volume e densità delle soluzioni a base di liquidi ionici.

Liquido ionico	Massa (mg)	Volume (µL)	Densità (kg/L)
IL A	13.927	10	1.393
IL B	17.729	10	1.773
IL C	19.663	10	1.966
IL D	22.862	10	2.286

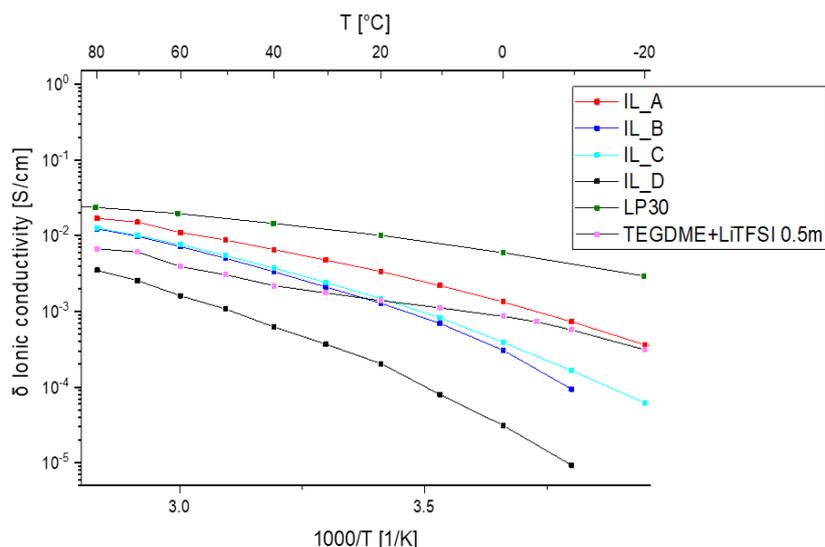


Figura 3: Diagramma di Arrhenius della conducibilità ionica delle soluzioni a base di liquidi ionici.

La **Figura 4** riporta le curve termogravimetriche eseguite per i quattro liquidi ionici in esame e per un elettrolita convenzionale (LP30) come confronto. L'analisi TGA relativa alla soluzione elettrolitica TEGDME + LiTFSI 0.5m è stata ricavata da un lavoro svolto in precedenza. In questo caso le analisi permettono di valutare la stabilità termica degli elettroliti evidenziando la loro volatilità e la temperatura di degradazione. Ogni prova è stata eseguita utilizzando uno strumento TA instrument Q50 TGA (sensibilità 0.1 µg), sia in flusso di argon puro che in flusso di argon (40%) e ossigeno (60%) con portata di 100 mL/min tra 25 °C e 900 °C. Si è impostata una rampa di 20 °C/min per una durata di circa 40 min. La stabilità termica aumenta nell'ordine LP30<TEGDME-LiTFSI<ILA<ILD=ILC<ILB.

Le DSC sui campioni in esame sono state eseguite con un Universal V 4.5 A TA instrument impostando una rampa di 10 °C/min in flusso di Azoto con portata di 100 mL/min. Sono stati utilizzati dei crogiuoli in Platino. Per ogni campione il range di temperatura applicato è stato valutato attraverso i risultati relativi alla stabilità termica dei quattro liquidi ottenuti mediante le analisi TGA. Le curve DSC sono riportate in **Figura 5** e mostrano che le soluzioni a base di liquidi ionici non cristallizzano e rimangono amorfi in tutto l'intervallo di temperatura, sd eccezione di ILB che cristallizza attorno a -35 °C.

La bagnabilità dei separatori è stata quantificata attraverso la misura dell'angolo di contatto tra le soluzioni e le membrane (water contact angle), mediante la quale si è quantificata la bagnabilità dei separatori in esame con gli elettroliti. La **Figura 6** mostra i risultati ottenuti con IL A su sep. 2, Celgard 2300 e Separion S450 P40 dove risulta evidente che Sep2 è difficilmente bagnabile con ILA. Il separatore con la migliore compatibilità con tale liquido ionico è il ceramico Separion S450 P40.

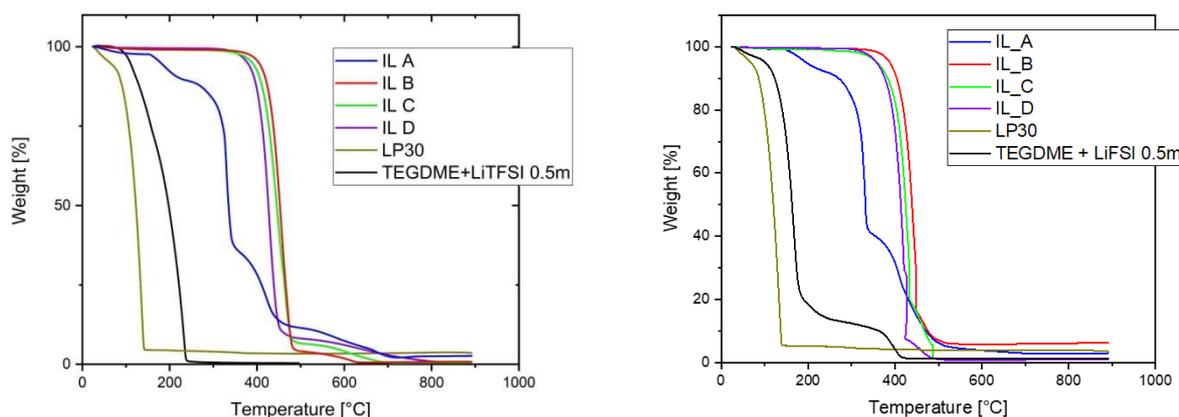


Figura 4: Andamento percentuale della massa dei campioni analizzati in flusso di argon (sinistra) e in flusso di argon (40%) e ossigeno (60%) (destra) ottenuti mediante analisi TGA dei campioni delle soluzioni elettrolitiche studiate .

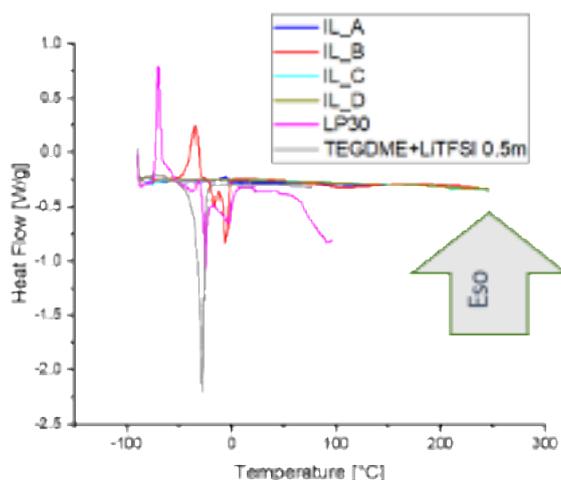


Figura 5: profilo di scambio termico in funzione della temperatura per le quattro soluzioni elettrolitiche.

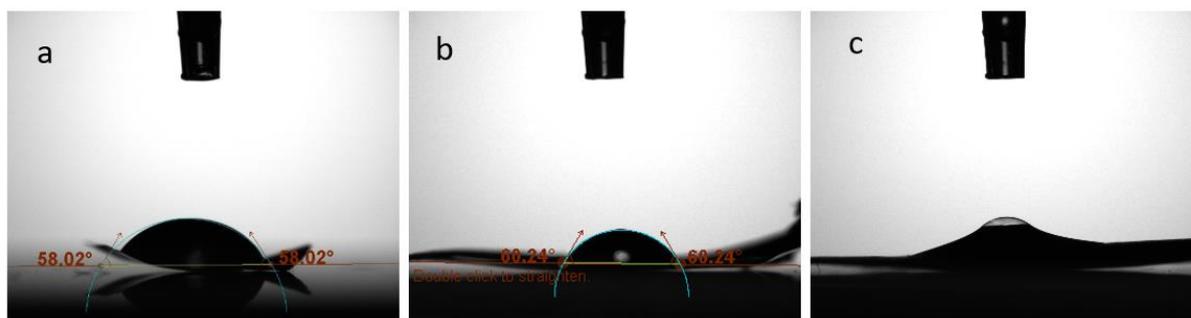


Figura 6: Misure di angolo di contatto svolte con IL A su sep. 2 (a), Celgard 2300 (b) e Separion S450 P40 (c).

I test elettrochimici relativi alle soluzioni a base di liquidi ionici sono stati condotti utilizzando celle simmetriche Li/IL/Li a due elettrodi utilizzando il separatore (Whatman GF/F) . Sono state utilizzate celle in teflon a T (BOLA, Bolhender, GmbH) con collettori di corrente in acciaio (diametro 9mm), assemblate in drybox con atmosfera inerte di Argon (H_2O , $O_2 < 0.1$ ppm, MBraun). Tutti i componenti delle celle sono stati accuratamente lavati con acetone e acqua millipore per eliminare ogni impurità e poi seccati per una notte in forno a 60 °C prima di utilizzarli. Prima dell'uso, il litio è stato laminato in modo da renderne lucida la superficie. Il separatore è stato imbibito con 40 μ L di elettrolita con l'ausilio di una micropipetta. I test elettrochimici sono stati condotti con un potenziostato/galvanostato multicanale VSP BioLogic integrato con un modulo per impedenza elettrochimica (Potentiostatic Electrochemical Impedance Spectroscopy, PEIS). Le celle sono state termostatate a 30 °C in una stufa Memmert.

Le misure elettrochimiche sono consistite nei seguenti test:

-**1. PEIS** iniziale per valutare la qualità dell'assemblaggio della cella e la resistenza di interfase, nell'intervallo di frequenza: 500 kHz – 100 mHz, con perturbazione AC: 10 mV

-**2. GCPL** (Galvanostatic Cycling with Potential Limitation) cicli galvanostatici a diverse densità di corrente per valutare la stabilità dell'interfase Litio/elettrolita tramite l'analisi dei profili di sovratensione. In particolare sono stati eseguiti 50 cicli con limite di tempo di 30 min e cut-off di potenziale di cella di ± 1 V a corrente costante.

- **3. PEIS** condotta nelle stesse condizioni dello step 1.

Lo step 2 è stato ripetuto con correnti crescenti di 0.1 mA/cm^2 , 0.15 mA/cm^2 e 0.2 mA/cm^2 e sono stati eseguiti 50 cicli per ogni densità di corrente, mentre, per gli elettroliti convenzionali, si è arrivati fino a correnti di 1.5 mA/cm^2 . La [Figura 7](#) riporta i profili galvanostatici relativi a IL A, IL B e IL C mentre i diagrammi di Nyquist relativi alle misure di impedenza (PEIS) svolte prima e dopo le tecniche GCPL sono riportate in [Figura 8](#). La [Tabella 6](#) riporta un riassunto dei contributi resistivi delle celle valutati dall'analisi dei profili GCPL e dei diagrammi di Nyquist.

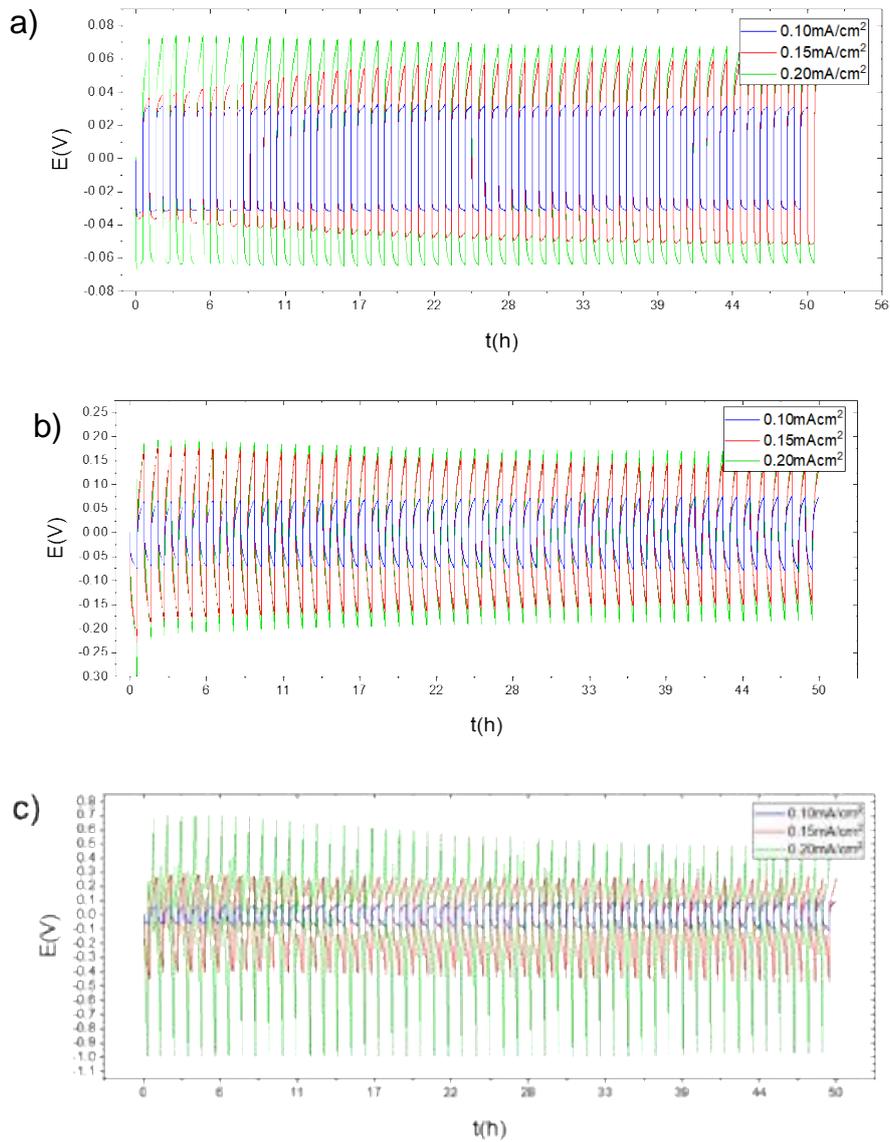


Figura 7: Profili galvanostatici di celle simmetriche Li/Whatman/Li contenenti a) ILA, b) ILB e c) ILC.

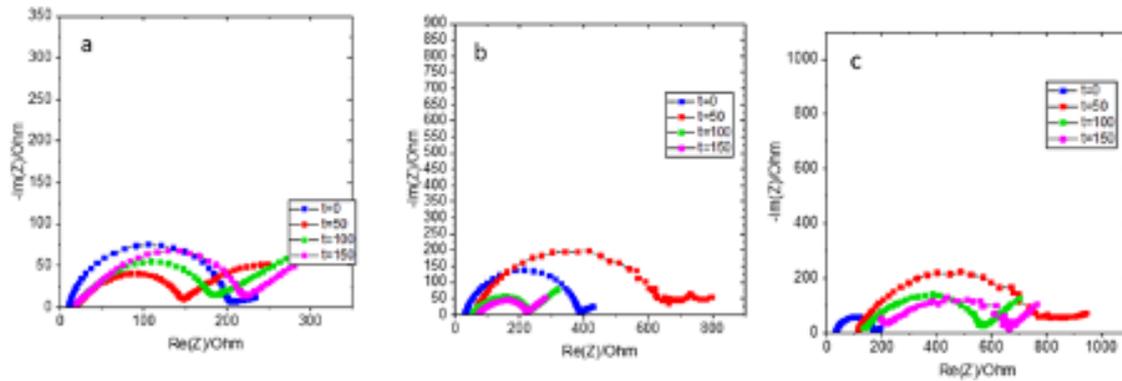


Figura 8: Diagrammi di Nyquist relativi alle tre soluzioni elettrolitiche: a) IL A, b) IL B e c) IL C, dopo GCPL a 0.1 mA/cm² (t=50), a 0.15 mA/cm² (t=100), e a 0.2 mA/cm² (t=150).

Tabella 6: Sovratensioni (ΔV_i), resistenza ad alta frequenza (R_{HF}) e resistenza del SEI (R_{SEI}) di celle BOLA Li/IL/Li con Sep. Whatman GF/F contenenti le quattro soluzioni a base di liquidi ionici come elettroliti. Le sovratensioni si riferiscono a GCPL a 0.1 mA/cm², 0.15 mA/cm² e 0.2 mA/cm² mentre le resistenze sono misurate dalle EIS

$\Delta V_{0.5}$ (V) $\Delta V_{1.0}$ (V) $\Delta V_{1.5}$ (V) $\Delta V_{2.5}$ (V) ΔV_{4} (V)

IL A	0.2	0.2	0.2	/	/
IL B	0.15	0.25	0.15	0.15	0.2
IL C	0.08	0.08	0.08	/	/
IL D	0.15	/	/	/	/

R_{HF_1} (Ω) R_{HF_2} (Ω) R_{HF_3} (Ω) R_{HF_4} (Ω) R_{HF_5} (Ω)

IL A	30	30	30	30	30
IL B	22	22	24	23	25
IL C	18	25	35	40	40
IL D	/	/	/	/	/

R_{SEI_1} (Ω) R_{SEI_2} (Ω) R_{SEI_3} (Ω) R_{SEI_4} (Ω) R_{SEI_5} (Ω)

IL A	1800	300	400	800	700
IL B	690	500	400	150	250
IL C	460	260	350	380	550
IL D	/	/	/	/	/

È possibile osservare che IL A esibisce le sovratensioni più basse tra i liquidi esaminati, con un profilo di sovratensione quasi orizzontale (indicativo della capacità dell'elettrolita di sostenere la corrente impostata). Questo comportamento è dovuto a due aspetti; in primo luogo, l'anione FSI possiede un'elevata film forming ability che produce un SEI stabile sugli elettrodi, in secondo luogo, la maggiore conducibilità di questa soluzione comporta l'instaurarsi tensioni più basse e permette di evitare l'insorgenza di fenomeni diffusivi fino a correnti più elevate rispetto alle altre soluzioni.

IL B e IL C mostrano invece sovratensioni maggiori rispetto a IL A. La differenza tra i due liquidi è imputabile alla presenza dell'ossigeno nella catena alchilica laterale del catione PYR_{1201} (caratteristico di IL C) che facilita la degradazione del catione portando alla formazione di un SEI più stabile. Il SEI tende infatti a formarsi con specie chimiche contenenti ossigeno il che giustifica la maggiore stabilità di IL C rispetto a IL B.

Infine, IL D raggiunge il limite di sovratensione fin dal primo ciclo mostrando un comportamento fortemente limitato da processi diffusionali lenti. Il motivo di questo comportamento è imputabile all'elevata viscosità di questa soluzione.

Per approfondire la "film forming ability" di IL A e distinguere l'effetto prodotto dall'interazione chimica tra litio ed elettrolita e l'effetto dei cicli galvanostatici sull'evoluzione dello spettro di impedenza della cella, è stata monitorata l'evoluzione dell'impedenza in celle simmetriche senza condurre test GCPL. Il test è stato eseguito utilizzando una cella BOLA Li/ILA/Li Ø9mm con separatore Whatman GF/F.

La [Figura 9](#) riporta i diagrammi di Nyquist ottenuti dalle tecniche PEIS svolte a intervalli di 4 ore durante il periodo iniziale di riposo della cella assemblata con ILA. Si osserva un forte aumento iniziale del diametro della semicirconfenza che si riduce al passare del tempo, fino a stabilizzarsi dopo cinque giorni. Questo evidente aumento del diametro della semicirconfenza è probabilmente imputabile alla formazione e alla crescita del SEI per via chimica all'interfaccia tra l'elettrolita e gli elettrodi di litio metallico.

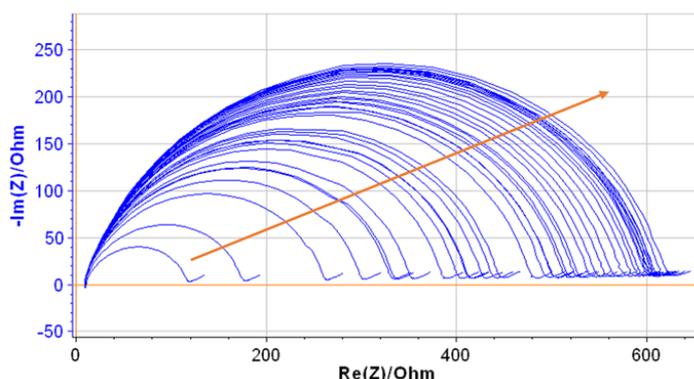


Figura 9: Diagrammi di Nyquist da misure EIS svolte a riposo durante i 5 giorni successivi all'assemblaggio di cella BOLA Li/ILA/Li Ø9mm con Sep. Whatman GF/F Ø12mm.

Una volta stabilizzata l'impedenza, la cella è stata sottoposta allo stesso protocollo descritto sopra. Sono quindi state svolte tre tecniche GCPL a 0.1 mA/cm^2 , 0.15 mA/cm^2 e 0.2 mA/cm^2 intervallate da tecniche PEIS. Successivamente, si è voluto aumentare la corrente svolgendo un ulteriore protocollo con tecniche GCPL a 0.25 mA/cm^2 , 0.4 mA/cm^2 e 0.6 mA/cm^2 , anch'esse intervallate da tecniche PEIS. Le [Figure 10 e 11](#) riportano i risultati ottenuti dai test GCPL e PEIS.

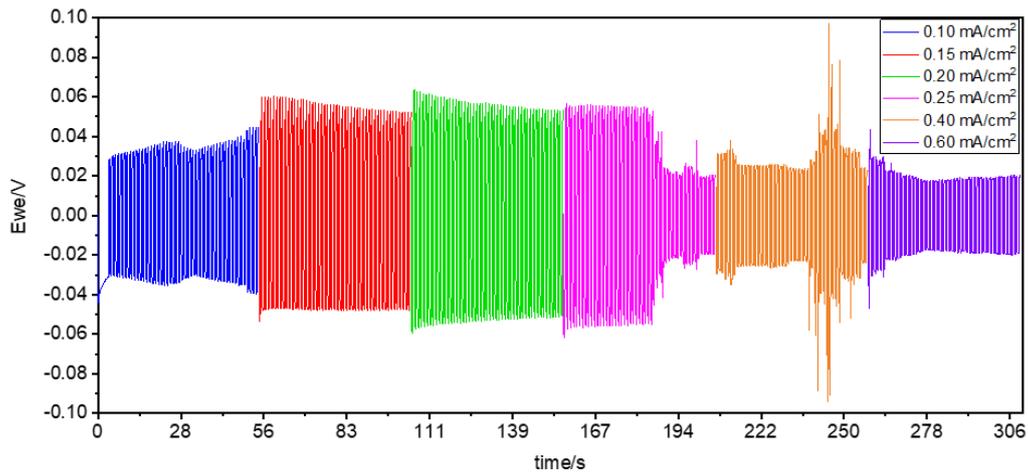


Figura 10: Profili galvanostatici di cella BOLA simmetrica a due elettrodi in litio metallico da $\varnothing 9\text{mm}$ con Sep. Whatman GF/F da $\varnothing 12\text{ mm}$ e IL A come elettrolita, dopo il periodo di "pretrattamento" chimico con ILA.

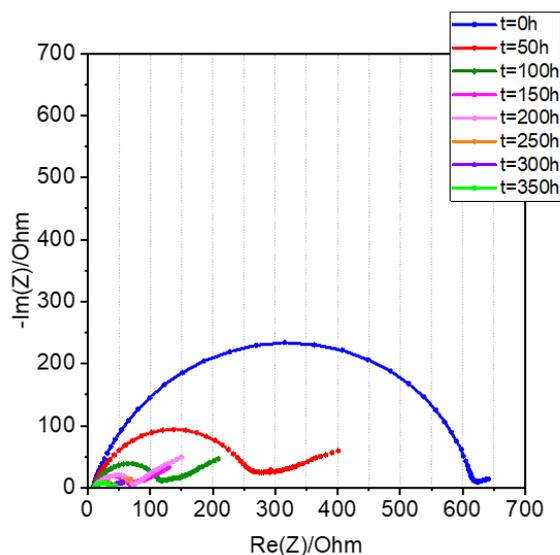


Figura 11: Diagrammi di Nyquist da PEIS svolte prima e dopo le tecniche GCPL alle diverse correnti, della cella BOLA simmetrica a due elettrodi in litio metallico da $\varnothing 9\text{mm}$ con Sep. Whatman GF/F da $\varnothing 12\text{ mm}$ e IL A come elettrolita.

In **Figura 10** si osserva una netta e inaspettata riduzione delle sovratensioni dopo circa 30 cicli a 0.25 mA/cm^2 . Dopo questa tecnica, inoltre, le impedenze tendono a stabilizzarsi a valori molto bassi (circa 40Ω per R_{SEI}) come si osserva in **Figura 11**, verosimilmente a causa di uno sviluppo dendritico elevato. Questa ipotesi potrebbe essere valutata effettuando misure di microscopia elettronica post-mortem.

Sulla base di queste considerazioni è lecito concludere che l'interazione tra IL A e il litio metallico produca un SEI resistivo che aumenta l'impedenza durante il periodo di riposo. La riduzione dell'impedenza durante i cicli galvanostatici è invece imputabile all'aumento dell'area attiva degli elettrodi dovuto alla progressione dendritica o ad una distruzione del SEI ad opera delle correnti che attraversano la cella.

Un test analogo è stato svolto con una cella contenente il separatore Separion S450 P40 e ILA. Le **Figure 12 e 13** riportano rispettivamente l'evoluzione dei Diagrammi di Nyquist durante la fase iniziale di riposo e i successivi profili GCPL.

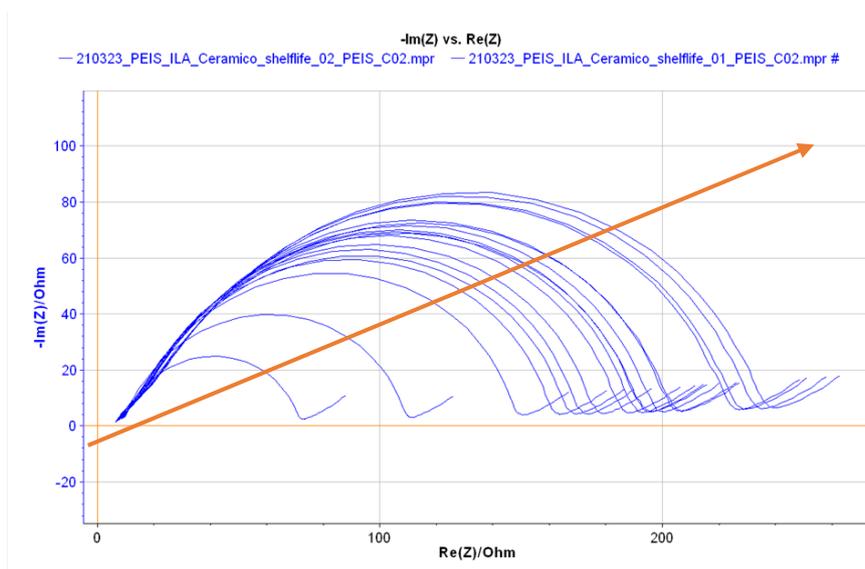


Figura 12: Diagrammi di Nyquist da PEIS svolte a riposo durante i 4 giorni successivi all'assemblaggio di cella BOLA Li/ILA/Li Ø9mm con Sep. S450 P40 Ø12mm.

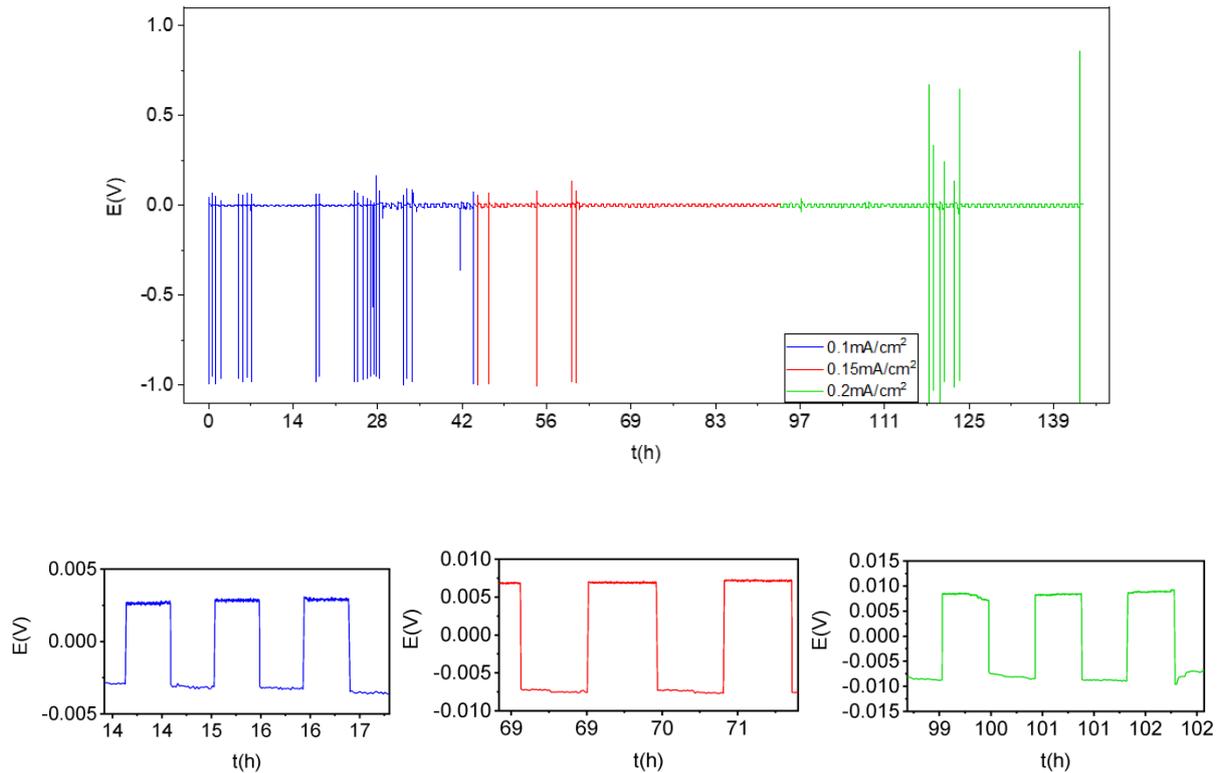


Figura 13: Profili galvanostatici di cella BOLA Li/ILA/Li Ø9 mm con Sep. Separion S450 P40 Ø12mm.

Questa cella esibisce un comportamento molto interessante, con sovratensioni basse rispetto agli altri separatori testati in precedenza e un profilo GCPL estremamente piatto. L'enorme differenza riscontrata tra questi risultati e quelli ottenuti con altre membrane indica la forte influenza esercitata dal separatore sul funzionamento delle celle e l'importanza della scelta di una membrana adatta, soprattutto in considerazione della peculiare natura chimico-fisica di IL A.

In **Figura 13** si osserva però la presenza di alcuni picchi durante i cicli galvanostatici la cui origine può essere dovuta a vari fenomeni che avvengono nella cella, tra cui:

- Infiltrazioni di ossigeno o umidità atmosferica nella cella.
- Cortocircuiti interni dovuti alla crescita dendritica.
- Formazione e distacco di strutture dendritiche.
- Modifica della struttura superficiale degli elettrodi di litio metallico.

La comprensione dei fenomeni che avvengono in questa tipologia di celle richiede ulteriori indagini.

In fine, considerata la bassa conducibilità ionica di IL A si è deciso di tentare un approccio differente rispetto all'utilizzo di questa soluzione come elettrolita, impiegando IL A come pretrattamento per gli elettrodi in litio metallico prima dell'assemblaggio della cella. In questo modo, gli elettrodi vengono mantenuti

per cinque giorni a contatto con un disco di separatore Whatman GF/F imbibito di IL A per formare un SEI sul litio metallico mentre, come elettrolita, si impiega una soluzione convenzionale (0.5 mLiTFSI-TEGDME) accoppiata a Sep. 2. Gli elettrodi pretrattati sono stati lavati con acetonitrile prima dell'assemblaggio della cella per eliminare i residui di IL A.

Le Figure 14 e 15 riportano rispettivamente l'evoluzione dei profili GCPL e dei Diagrammi di Nyquist durante i cicli di una cella con elettrodo pretrattato in ILA e testato in 0.5 m LiTFSI-TEGDME. La Tabella 7 confronta le sovratensioni tra la cella con elettrodi di litio pretrattati con IL A e la cella identica ma senza pretrattamento. I risultati riportati in Tabella 7 mostrano che la cella contenente elettrodi pretrattati con IL A presenta R_{SEI} più basse e più stabili rispetto alla cella senza pretrattamento. Questo aspetto indica che, in seguito al contatto tra IL A e il litio metallico, si forma un SEI meno resistivo rispetto a quello che si forma nella cella contenente solo LiTFSI-TEGDME. I risultati relativi alle sovratensioni e alle R_{HF} non mostrano invece importanti differenze.

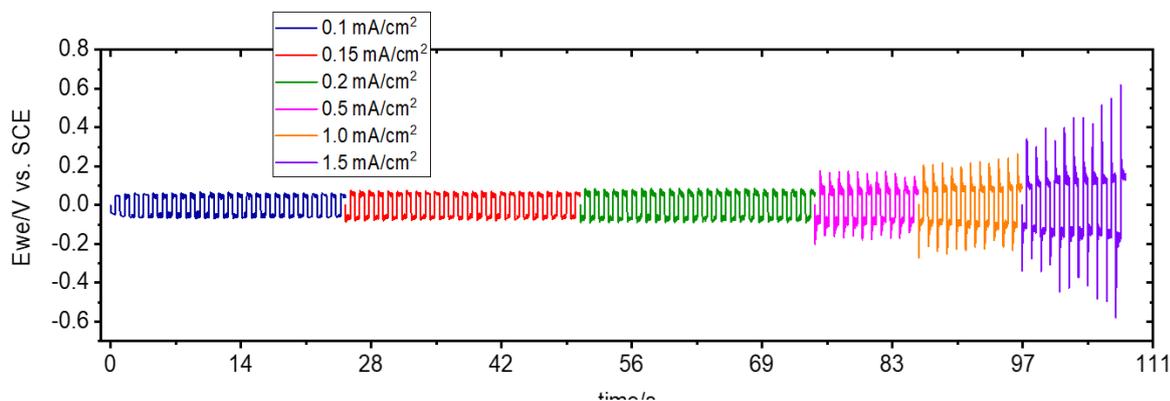


Figura 14: Profili galvanostatici di cella BOLA Li/Sep.2/Li con LiTFSI + TEGDME, 0.5m con elettrodi pretrattati con ILA.

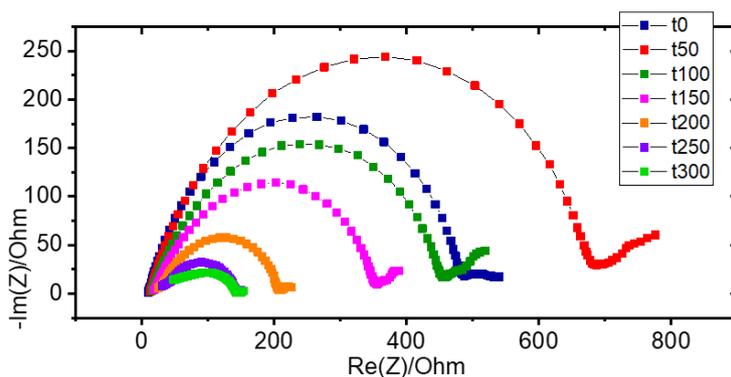


Figura 15: Diagrammi di Nyquist da PEIS svolte tra i cicli galvanostatici della cella BOLA Li/Sep.2/Li con LiTFSI + TEGDME, 0.5m con elettrodi pretrattati con ILA.

Tabella 7: Sovratensioni (ΔV_i), resistenza ad alta frequenza (R_{HF}) e resistenza del SEI (R_{SEI}) di celle BOLA Li/IL/Li con Sep. 2 e TGDME-LiTFSI, con elettrodi pretrattati con ILA e senza pretrattamento

	$\Delta V_{0.5 \text{ mA/cm}^2} \text{ (V)}$	$\Delta V_{1.0 \text{ mA/cm}^2} \text{ (V)}$	$\Delta V_{1.5 \text{ mA/cm}^2} \text{ (V)}$
Pretrattamento con IL A (test in TEGDME + LiTFSI)	0.1	0.15	/
Test in TEGDME + LiTFSI senza pretrattamento	0.13	0.13	0.13

	$R_{HF} \text{ dopo } 0.5 \text{ mA/cm}^2 \text{ (}\Omega\text{)}$	$R_{HF} \text{ dopo } 1.0 \text{ mA/cm}^2 \text{ (}\Omega\text{)}$	$R_{HF} \text{ dopo } 1.5 \text{ mA/cm}^2 \text{ (}\Omega\text{)}$
Pretrattamento con IL A (test in TEGDME + LiTFSI)	25	35	50
Test in TEGDME + LiTFSI senza pretrattamento	22	24	23

	$R_{SEI} \text{ dopo } 0.5 \text{ mA/cm}^2 \text{ (}\Omega\text{)}$	$R_{SEI} \text{ dopo } 1.0 \text{ mA/cm}^2 \text{ (}\Omega\text{)}$	$R_{SEI} \text{ dopo } 1.5 \text{ mA/cm}^2 \text{ (}\Omega\text{)}$
Pretrattamento con IL A (test in TEGDME + LiTFSI)	200	150	150
Test in TEGDME + LiTFSI senza pretrattamento	500	400	150

In conclusione questo studio ha dimostrato che le soluzioni elettrolitiche a base IL esaminate sono stabili in un ampio intervallo di temperatura. I processi di degradazione di queste soluzioni iniziano infatti a temperature superiori ai 200°C mentre gli elettroliti tradizionali esaminati degradano a 60°C (nel caso dell'LP30) e a 100°C (nel caso della soluzione LiTFSI-TEGDME). Inoltre, le soluzioni a base di IL mostrano una fase liquida sino ad almeno -30°C. Queste considerazioni, unite alla bassa volatilità e infiammabilità di queste soluzioni, possono migliorare considerevolmente la sicurezza delle batterie consentendo anche un loro utilizzo in condizioni estreme. Nell'intervallo di temperatura studiato, le soluzioni a base di liquidi ionici hanno inoltre mostrato valori di conducibilità ionica di interesse per applicazioni in batterie al litio.

Le analisi elettrochimiche svolte sulle celle al litio simmetriche assemblate con queste soluzioni hanno evidenziato differenze significative tra i vari elettroliti impiegati, sia in termini di stabilità dell'interfase del litio durante i cicli galvanostatici che in termini di sovratensioni e impedenze di cella. In particolare, è stato osservato un eccellente comportamento di IL A che porta alle più basse sovratensioni ed a profili galvanostatici molto regolari. Con questa soluzione sono stati ottenuti 150 cicli di litiazione/delitiazione con sovratensioni inferiori a 200 mV per correnti fino a 0.2 mA cm⁻². Queste caratteristiche sono state imputate alla bassa viscosità di IL A, all'elevata conducibilità ionica e alla "film forming ability" dell'anione FSI presente in tale soluzione. Anche l'elettrolita IL

C ha permesso di ottenere basse sovratensioni e buona stabilità. Ciò è stato messo in relazione con la presenza dell'ossigeno nella catena alossilica del catione PYR_{1201} . La presenza dell'ossigeno facilita la rottura della catena producendo composti che favoriscono la formazione di un SEI stabile.

In conclusione, questi test preliminari hanno evidenziato l'efficacia dell'anione FSI e del catione PYR_{1201} come SEI forming agents suggerendo la possibilità di realizzare un nuovo liquido ionico dalle grandi potenzialità, contenente queste due componenti.

Considerando che ILA mostrava la più alta conducibilità ionica, lo studio è proseguito focalizzandosi su questo elettrolita. Nello specifico è stata valutata la sua compatibilità con separatori commerciali, e la possibilità di un suo utilizzo per la formazione del SEI ex-situ.

In particolare, è stato osservato che mantenere il litio metallico in contatto con ILA per alcuni giorni, prima dei test galvanostatici, permette di ottenere un SEI più stabile.

L'interazione di IL A con separatori commerciali ha evidenziato la difficoltà nella scelta di una membrana commerciale adatta a questa soluzione, a causa della sua peculiare natura chimico-fisica. L'unico separatore in grado di fornire risultati soddisfacenti è risultato essere la membrana ceramica Separion S450 P40. L'utilizzo di questa membrana, e il pretrattamento del litio con ILA prima dei test galvanostatici, hanno portato ad una eccezionale riduzione delle sovratensioni fino a ca, 10 mV a 0.2 mA cm^{-2} . Sono però stati osservati segnali inattesi (improvvisi variazioni di potenziale) durante i cicli galvanostatici, attribuiti all'occlusione transitoria del separatore da parte di prodotti di decomposizione derivati dalla formazione del SEI. Tale fenomeno, che dovrà essere ulteriormente indagato, ha suggerito la necessità di individuare o produrre una membrana pienamente compatibile con questa soluzione, tematica che sarà oggetto del proseguimento di questa attività di ricerca. Questo studio ha quindi evidenziato la necessità di sviluppare in modo sinergico elettrolita e separatore.

L'efficacia del trattamento ex-situ del litio metallico con ILA è stata verificata valutando la stabilità del litio pretrattato durante cicli di litiazione/delitiazione con elettrolita commerciale LiTFSI-TEGDME e separatore Sep2. Questo approccio è risultato il più efficace ed ha permesso di ottenere profili di sovratensione stabili per 175 cicli, basse impedenze di cella e quindi correnti molto elevate, sino a 1.0 mA/cm^2 , superiori rispetto a quelle possibili utilizzando IL A come elettrolita. Questo promettente risultato suggerisce un possibile utilizzo di ILA come reagente per il pretrattamento ex situ degli elettrodi di litio metallico per un loro utilizzo ad elevate correnti. Inoltre, questa strategia permette di ridurre la quantità di ILA impiegato, ad oggi più costoso rispetto alle soluzioni convenzionali. Tale risultato è particolarmente interessante nell'ottica di una possibile introduzione dei liquidi ionici nella filiera produttiva delle batterie al litio metallico del futuro.

L'utilizzo di queste soluzioni come pretrattamenti potrebbe ovviare ai problemi legati alla bassa conducibilità ionica, compatibilità con i separatori e ai costi permettendo un loro sfruttamento in celle commerciali. Inoltre, una ulteriore evoluzione delle soluzioni a base di liquidi ionici potrebbe essere ottenuta tramite miscele di sali diversi, tra i più promettenti quelli a base di FSI e PYR_{1201} ,

potrebbe portare allo sviluppo di una classe di elettroliti di nuova generazione in grado di abilitare lo sfruttamento del litio metallico nelle celle elettrochimiche del futuro.

2.1.2 Separatori modificati con pullulano

In questa sezione viene riportato per la prima volta lo studio della possibilità di sfruttare le proprietà di barriera all'ossigeno di polimeri naturali come il pullulano per batterie al litio-aria.

Lo studio è iniziato con la modifica di una membrana commerciale mediante rivestimento in pullulano, ed è proseguito con la valutazione dell'effetto barriera del pullulano all'aria in assenza di elettrolita, con lo studio dell'interfaccia litio/separatore fino alla realizzazione e test di prototipi reali e funzionanti di celle litio/aria sviluppati in collaborazione con lo Spin Off dell'Università di Bologna Battery srl. Nello specifico, le attività di ricerca sono state dedicate alla valutazione di tre principali caratteristiche dei separatori:

- Barriera all'aria
- Stabilità dell'interfaccia litio/separatore/elettrolita
- Conduzione ionica del gruppo separatore/elettrolita
- effetto sulla risposta in corrente dei prototipi Li/aria

Pertanto, sono stati seguiti tre principali approcci sperimentali. Inizialmente, l'effetto barriera di diverse membrane all'aria è stato valutato ponendo litio metallico in fiale assemblate in una scatola asciutta in atmosfera di argon e successivamente esponendo le fiale all'atmosfera di laboratorio. Le fiale erano collegate all'aria solo dalla membrana. La modifica della superficie del litio è stata monitorata visivamente nel tempo. Il comportamento elettrochimico delle membrane è stato quindi valutato in celle Li/Li simmetriche mediante spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS). Questo studio consente di evidenziare la stabilità elettrochimica del litio metallico a contatto con la membrana e l'elettrolita, l'evoluzione dell'interfaccia dell'elettrolita solido e fornisce approfondimenti sulla conduttività ionica dell'insieme membrana/elettrolita. Infine, i prototipi di celle Li/aria sono stati assemblati con diversi separatori e testati mediante EIS e carica/scarica galvanostatica. Sono state utilizzate celle sviluppate da Battery srl. Gli esperimenti sono stati effettuati per valutare l'evoluzione dell'impedenza interna della cella nel tempo e sotto l'esposizione del lato catodico all'aria, e per avere un'indicazione preliminare sul ruolo svolto dal separatore sulle sovratensioni della cella.

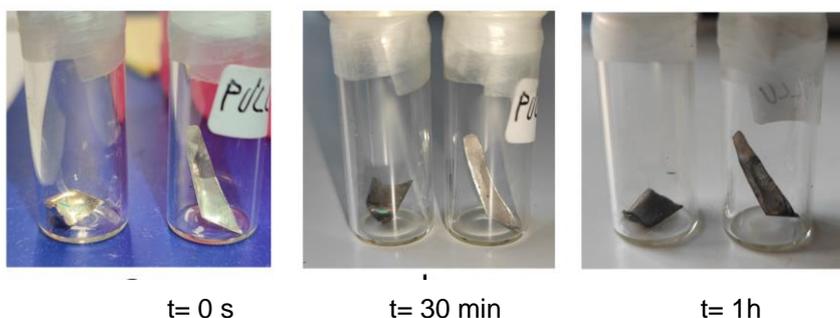
Sono stati presi in considerazione tre diversi separatori: un separatore in fibra di vetro commerciale (Whatman), una membrana in ceramica a tre strati Asahi (Sep.2, vd sezione 2.1.1), utilizzata nelle odierne celle delle batterie agli ioni di litio, e come terzo separatore la membrana Sep.2 rivestita con uno strato di pullulano.

Il rivestimento è stato eseguito utilizzando una soluzione acquosa di 1,5 grammi di Pullulan, 1,5 grammi di glicerolo e 4 grammi di acqua. La superficie (un lato) di SEP2 è stata ricoperta utilizzando un Dr.Blade coater (spessore 24 μm). Il

separatore è stato poi seccato per una notte. La massa di Pullulano su Sep2, dopo essiccazione era di $0,2 \text{ mg cm}^{-2}$.

La **Figura 16a** confronta le fiale forate sigillate con SEP2 o SEP2 rivestita con Pullulano, prima (a sinistra) e dopo 30 minuti di esposizione all'aria. È evidente che la presenza del pullulano protegge la superficie del litio dall'atmosfera. Infatti, dopo 30 minuti, il foglio di litio nella fiala con SEP2 rivestito di pullulano è ancora simile al metallo, con una superficie lucida. Invece, il foglio di litio nella fiala con SEP2 non rivestito imbrunisce, indicando che la superficie è stata passivata dall'aria. La **Figura 16b** confronta le fiale assemblate con i diversi separatori, prima e dopo 26 h in aria. Dopo un'esposizione prolungata all'aria, la passivazione del litio è inevitabile con tutti i separatori, ma il litio non passiva allo stesso modo né nello stesso lasso di tempo. Whatman, ovvero il filtro in fibra di vetro a grande porosità, porta i principali cambiamenti del litio. SEP2 e SEP2 con rivestimento in Pullulan sembrano più efficaci come barriere all'aria.

a) Sep2 Sep2-pullulano Sep2 Sep2-pullulano Sep2 Sep2-pullulano



b)

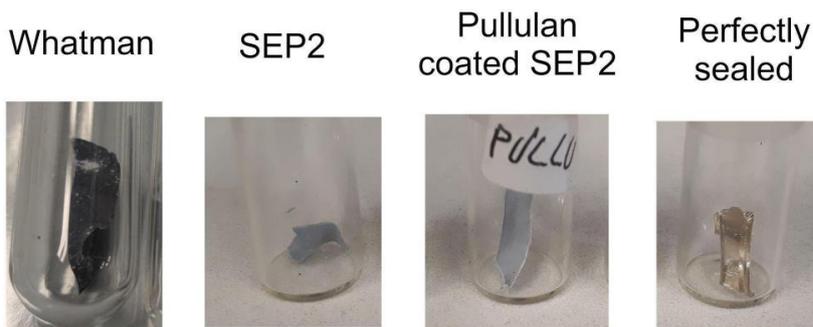


Figura 16. a) Confronto delle fiale forate e sigillate con SEP2 o SEP2 rivestito di Pullulan prima e dopo 30 min e dopo 1 ora, b) passivazione del litio in fiale forate ricoperte con diversi separatori dopo 26 ore in aria.

Celle Li/Li simmetriche sono state assemblate con i diversi separatori e lo stesso elettrolita LiTFSi 0,5 m-TEGDME. Le celle sono state caratterizzate mediante spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS) per ottenere informazioni sulla stabilità elettrochimica del litio metallico a contatto con la membrana e l'elettrolita, l'evoluzione dell'interfaccia dell'elettrolita solido e la conduttività

ionica dell'assieme membrana/elettrolita. La [Figura 17](#) riporta i grafici Nyquist di celle Li/Li assemblate con i diversi separatori. È possibile osservare che l'impedenza di cella più bassa è ottenuta mediante l'uso del SEP2 non rivestito. Tutti i grafici sono caratterizzati da un semicerchio ad alta frequenza, correlato alla formazione del SEI sulla superficie del litio. L'aggiunta dello strato pullulano determina un ulteriore semicerchio che può essere ascritto alla nuova interfase tra SEP2 e pullulano. L'ampiezza di entrambe i semicerchi, ad alta e a bassa frequenza, e' estremamente elevata, e ciò suggerisce che la presenza di pullulano influisce negativamente sia sul SEI che sulla conduttività ionica dello stack membrana/elettrolita.

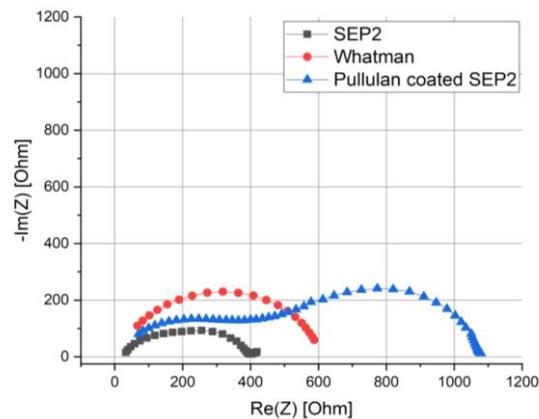


Figura 17. Diagrammi di Nyquist di celle simmetriche Li/Li assemblate con Whatman, SEP2 e SEP2-Pullulano e TEGDME-LiTFSI

I prototipi di celle Li/Aria sono stati assemblati con diversi separatori e lo stesso elettrolita TEGDME – LiTFSI 0,5 mol e catodo in feltro di carbone Zoltek PX35. In [Figura 18](#) è riportata l'immagine di uno dei prototipi di cella litio aria impiegati nei test. Si osserva la presenza dei due collettori di corrente in acciaio (anodico e catodico) e della guarnizione in PDMS. La [Figura 18](#) descrive anche il posizionamento del litio, della membrana e del feltro di carbone nel prototipo. In [Tabella 8](#) sono riportati gli acronimi e le componenti dei prototipi assemblati. L'area del catodo è di 12 cm². I due separatori WSPuZ e SPUWZ si differenziano per l'ordine in cui sono stati assemblati i diversi separatori nella cella: nel primo, il separatore a contatto con il Li-metallico è Whatman, nel secondo il Sep2 ricoperto con pullulano.

Tabella 8: Lista dei prototipi assemblati con indicazione dei loro acronimi e componenti.

Acronimo	Separatore	Catodo	Descrizione
WZ	Whatman (420µm)	Zoltek PX35	Benchmark
WSZ	Whatman(420µm)/SEP2 (20µm)	Zoltek PX35	Benchmark
WSPuZ	Whatman(420µm)/SEP2/Pullulan	Zoltek PX35	Sep.2 rivestito con pullulano.
SPuWZ	SEP2/Pullulan /Whatman	Zoltek PX35	Sep.2 rivestito con pullulano.

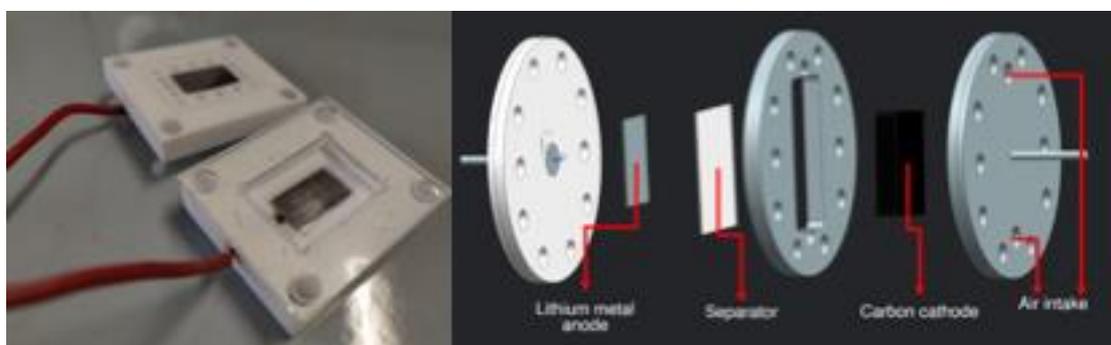


Figura 18. Immagine di un prototipo di cella litio aria, e descrizione delle sue componenti

La **Figura 19** riporta il profilo di tensione delle celle durante la prima esposizione all'aria, in assenza di passaggio di corrente (Open circuit voltage, OCV). Per tutte le celle la tensione cresce durante le prime ore approssiando il valore finale atteso di 3V. L'evoluzione della tensione dimostra anche che il feltro Zoltek è ben permeato dall'ossigeno e suggerisce che quest'ultimo può essere un buon candidato come catodo per le celle al litio-aria. Le celle dotate di separatori rivestiti in pullulano (WSPuZ e SPuWZ) hanno mostrato tensioni più elevate sin dalle prime fasi del test, ma tale differenza non si ritiene significativa e può dipendere dalla qualità dell'assemblaggio di cella.

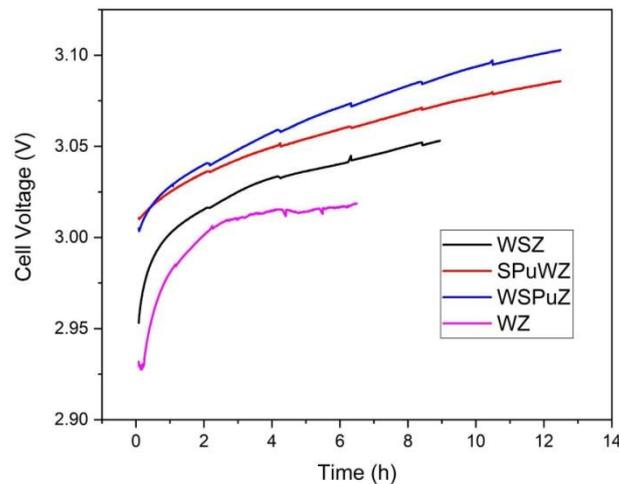


Figura 19: Evoluzione della tensione delle celle durante la prima esposizione all'aria in condizione di circuito aperto (assenza di passaggio di corrente).

L'impedenza delle celle e' stata monitorata durante la fase di stoccaggio in dry box (atmosfera di Argon, O_2 , $H_2O < 1$ ppm) e durante l'esposizione all'aria, in condizioni OCV. A titolo di esempio, la [Figura 20](#) confronta i diagrammi di Nyquist delle celle da misure PEIS condotte al termine del monitoraggio dell'OCV in aria. Si osserva che le celle contenenti il separatore ricoperto di pullulano presentano due semicerchi; il semicerchio alle basse frequenze rappresenta il SEI formatosi per via chimica sulla superficie del litio, il semicerchio ad alte frequenze può essere spiegato con la presenza del pullulano sul separatore che genera un'ulteriore interfase con diversa conducibilità ionica, come sopra commentato relativamente ai test condotti in celle simmetriche Li//Li.

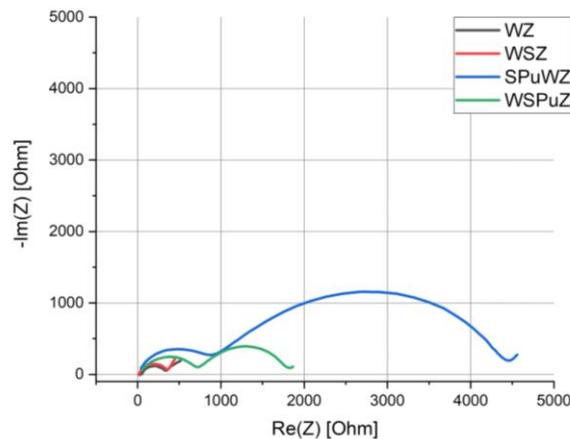


Figura 20. Diagrammi di Nyquist da PEIS delle celle Li/aria assemblate con diversi separatori, al termine del monitoraggio dell'OCV in aria.

I grafici di Nyquist sono stati analizzati valutando i diversi contributi all'impedenza delle componenti delle celle: la resistenza ad alta frequenza (R_{hf}), la resistenza al Litio SEI (R_{SEI}) e la seconda resistenza di interfase (R_i). Nello specifico, l'intercetta sull'asse reale del diagramma di Nyquist ad alta frequenza (R_{hf}), corrisponde alla resistenza ionica dell'elettrolita (attraverso il separatore) e alla resistenza elettronica degli elettrodi. La **Figura 21** confronta l'evoluzione di R_{hf} delle diverse celle rispettivamente durante il primo periodo di stoccaggio in dry box e durante l'esposizione all'aria (prima delle prove galvanostatiche). Si può osservare che minore è lo spessore del separatore (SEP2, 20 μ m), minore è la resistenza. Il separatore Whatman (420 μ m, e 100 μ m se pressato) fornisce valori di R_{hf} doppi rispetto a SEP2. La presenza di Pullulano aumenta R_{hf} . Durante lo stoccaggio in atmosfera inerte, per tutti i sistemi, R_{hf} è pressoché costante. Invece, l'esposizione all'aria aumenta R_{hf} , e questo è più evidente per la cellula SPuWZ.

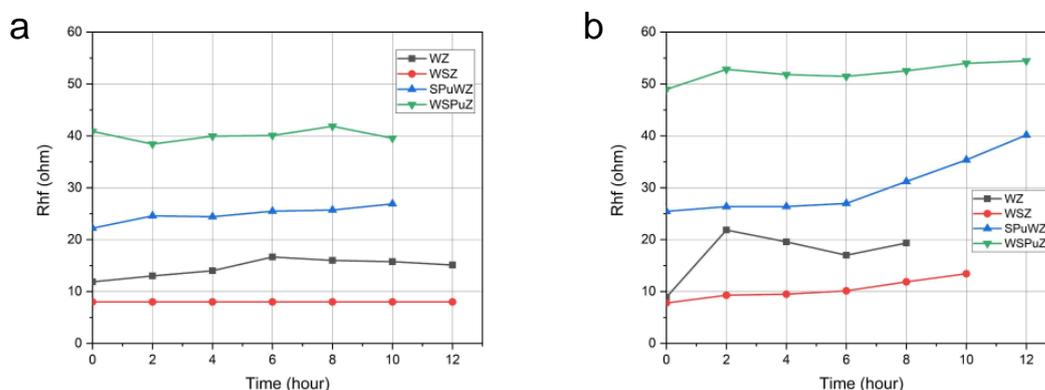


Figura 21. Evoluzione della resistenza ad alta frequenza R_{hf} in Argon (a) e in aria (b) delle celle Li/aria assemblate con i diversi separatori.

Come sopra accennato in precedenza, per le celle con separatore modificato con pullulano, SPuWZ e WSPuZ, i diagrammi di Nyquist hanno evidenziato la presenza di un contributo all'impedenza dato dalla resistenza dell'interfase Pullulan/Sep2, riconoscibile dalla presenza di un semicerchio aggiuntivo alle frequenze più alte. La resistenza di questa interfase R_i corrisponde al diametro del semicerchio ad alta frequenza del diagramma di Nyquist. La **Figura 22** confronta l'evoluzione di R_i delle celle SPuWZ e WSPuZ durante il primo periodo in dry box e durante l'esposizione all'aria (prima dei test galvanostatici). I valori di R_i delle celle durante lo stoccaggio in dry box sono simili e tendono a diminuire nel tempo presumibilmente a causa di una maggiore connessione ionica (imbibizione con l'elettrolita) dello stack SEP2/pullulano. Quando le celle vengono esposte all'aria, R_i aumenta. Presumibilmente il contatto prolungato con l'elettrolita provoca rigonfiamento, cioè ispessimento, del film di pullulano.

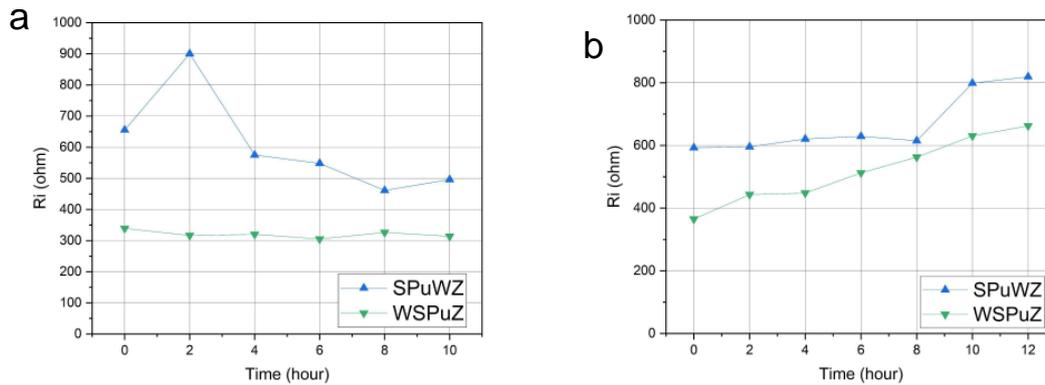


Figura 22. Evoluzione della resistenza di interfase Sep2/pullulano (R_i) in Argon (a) e in aria (b) delle celle Li/aria assemblate con Sep2 modificato con pullulano.

La Figura 23 e confrontano l'evoluzione della resistenza del SEI formato sul litio metallico delle celle durante il periodo in dry box e il periodo in aria. Il valore di R_{SEI} è stato valutato dal diametro dei semicerchi a bassa frequenza. Per le celle WSPuZ e SPUWZ, nella dry box il segnale EIS era troppo rumoroso, quindi il corrispondente valore di R_{SEI} non è stato quantificato. Per quanto riguarda i risultati ottenuti durante l'esposizione all'aria (Figura 23b), è evidente che con tutti i separatori R_{SEI} aumenta, suggerendo quindi che SEI è in evoluzione e non è influenzato dal tipo separatore. Solo per la cella SPUWZ, R_{SEI} aumenta bruscamente fino a valori troppo alti per essere accettabili. Pertanto, questa cella non è stata ulteriormente testata con tecniche galvanostatiche.

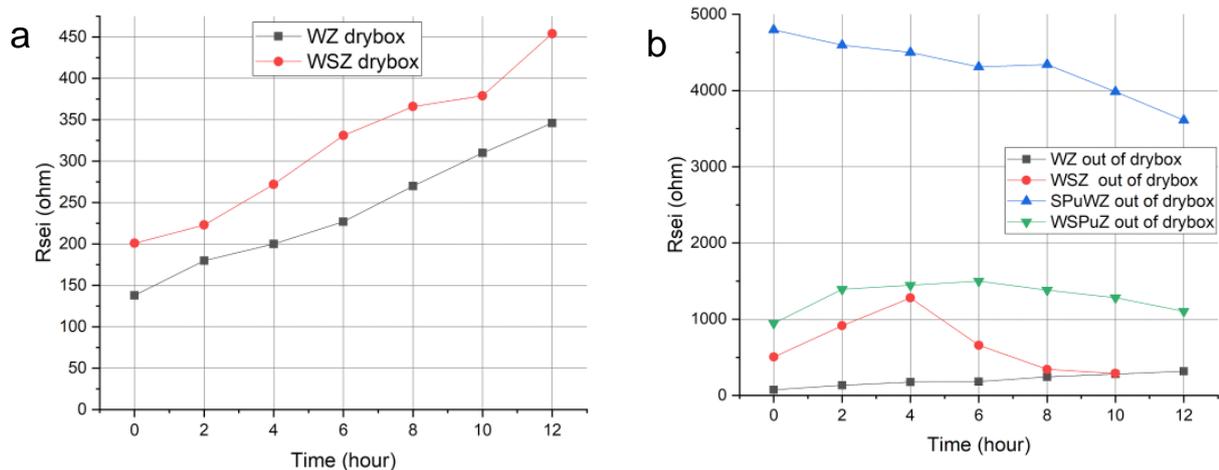


Figura 23. Evoluzione della resistenza di interfase al litio (R_{SEI}) in Argon (a) e in aria (b) delle celle Li/aria assemblate con diversi separatori.

La [Figura 24](#) confronta i profili galvanostatici delle celle a 0.36 mA (0.03 mA/cm²). La cella SPuWZ non è inclusa perché l'impedenza è risultata troppo elevata.

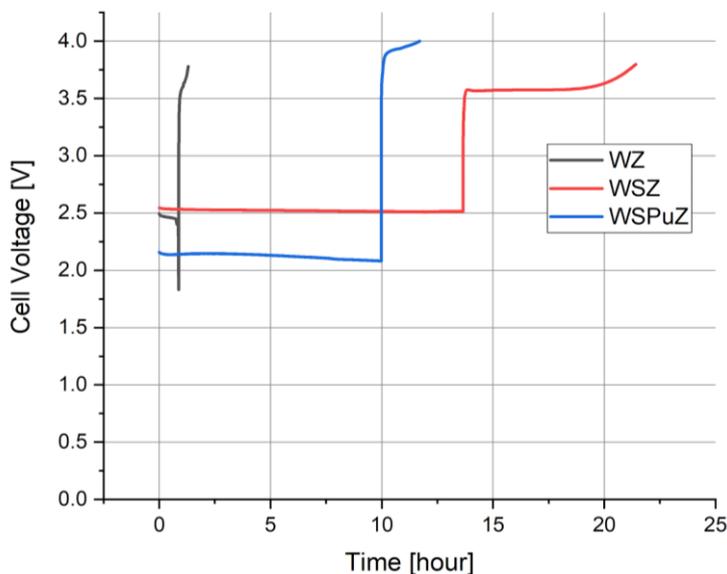


Figura 24. Profili galvanostatici dei diversi prototipi litio/aria at 0,036 mA (limitati per tensione di scarica a 2 V e di ricarica a 3.8 V o 4.0 V)

- **Cella Litio/Whatman/Zoltek (WZ).**

Sebbene il separatore Whatman fornisca una bassa resistenza ionica (R_{hf}) e un'impedenza della cella relativamente bassa, il suo utilizzo rende la tensione non stabile né sufficientemente continuativa durante la scarica. La capacità di scarica di questa cella è risultata pari a 0,33 mAh. Presumibilmente la membrana Whatman non scherma sufficientemente il litio dall'ossigeno, che si passiva e non permette di ottenere buone prestazioni galvanostatiche.

- **Cella Litio/SEP2/Whatman/Zoltek (WSZ).**

Il miglior risultato è stato ottenuto con questa cella, ossia utilizzando il separatore SEP2 non trattato con pullulano. Infatti, il profilo di tensione della cella WSZ presenta un plateau stabile sia in scarica che in carica. La cella eroga la massima capacità di 4,96 mAh, suggerendo una resistenza interna inferiore rispetto a quella della cella con solo Whatman (WZ). La curva mostra una buona reversibilità quantificabile in un'efficienza coulombica pari al 56,2%.

Questa cella è l'unica la cui scarica è stata limitata dal tempo di scarica impostato (10 ore). In effetti, la tensione di scarica era sempre superiore alla tensione di interruzione della scarica di 2 V. Ciò significa che la cella era in grado di fornire una capacità superiore a quella valutata da questo test.

Inoltre, questa cella è stata sottoposta a 10 cicli di carica/scarica a 0.36 mA, i cui profili GLV sono riportati in [Figura 25](#). Dopo 10 cicli la capacità di scarica si è

mantenuta costante, mentre il profilo di carica si è modificato e la durata della carica è diminuita con il susseguirsi dei cicli.

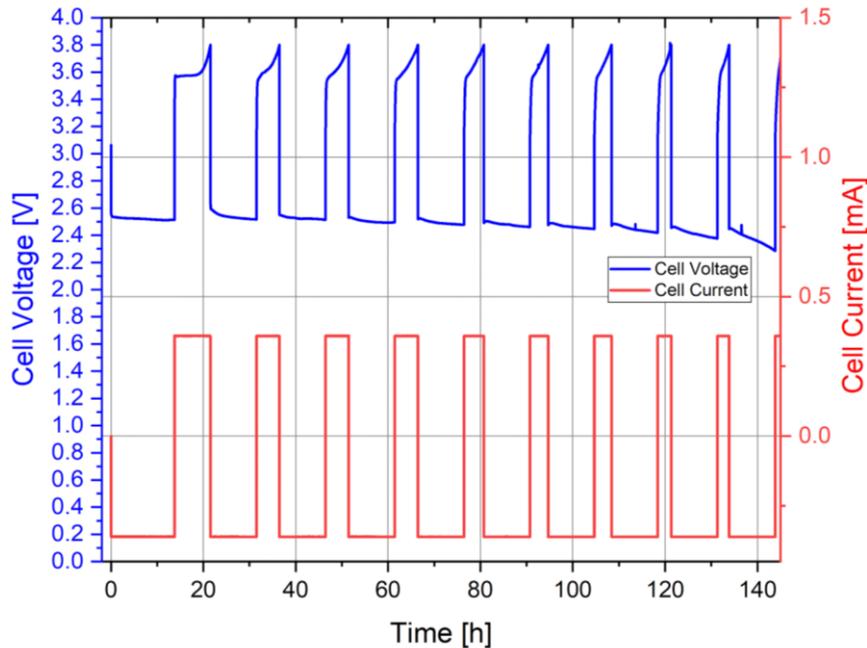


Figura 25. Profili di carica/scarica galvanostatici consecutivi a 0.36 mA della cella WSZ

- **Cella Litio/Whatman/SEP2-Pullulano/Zoltek (WSPuZ).**

Questa cella ha mostrato un profilo di scarica regolare e una buona capacità di scarica di 3,59 mAh, ma efficienza coulombica particolarmente bassa, pari a 17,41%. Come viene evidenziato nel seguito, dopo i test GLV il litio non ha mostrato evidente passivazione. Ciò è probabilmente dovuto al fatto che verosimilmente il film di pullulano ha agito come barriera per l'ossigeno. **Quindi, è possibile confermare che il Pullulano potrebbe essere utilizzato come barriera per evitare il crossover dell'ossigeno, ma la sua resistenza ionica impatta negativamente sull'impedenza della cella e le sue sovratensioni.**

Dopo i test GCPL le celle sono state disassemblate per valutare visivamente come e se la superficie del litio si fosse passivata e capire quale effetto avesse ogni separatore su tale fenomeno.

A titolo d'esempio, la [Figura 26](#) riporta le immagini della componente anodica delle celle WSZ e WSPuZ, con Separatore SEP2 non trattato e SEP2 decorato con pullulano, smontata dopo i test GCPL. Nella cella WSZ, il litio è completamente passivato, e carbonatato. Un risultato analogo è ottenuto con l'uso del Whatman. Solo mediante la modifica di SEP2 con Pullulano è stato possibile raggiungere la protezione completa del Litio. Infatti, in questo caso, dopo i test GCPL, il litio si presenta ancora in forma metallica.

Da questo studio si può concludere che i separatori commerciali comunemente impiegati nelle celle litio-ione non sono adeguati per garantire una lunga vita di ciclo in batterie litio-aria. Uno dei motivi è che non proteggono sufficientemente il litio dall'ossigeno, dall'umidità e dalla CO₂ contenenti nell'aria.

La membrana rivestita con Pullulano ha dimostrato di avere delle buone proprietà barriera ma non presenta una sufficiente conducibilità ionica e produce elevate impedenze interne alle celle. Questo impedisce il corretto funzionamento delle celle e porta a scarse prestazioni in termini di capacità. Una soluzione per un futuro sfruttamento del pullulano potrebbe essere quella di processarlo come film molto sottile utilizzando tecniche di deposizione avanzate come l'additive printing.



Figura 26. Immagini dell'anodo dopo i test GCPL delle celle WSZ (con Sep2 non modificato, sinistra) e WSPuZ (con Sep2 modificato con pullulano, destra)

2.1.3 Pre-trattamento con liquidi ionici in celle Li-aria

Con il fine di dimostrare l'effetto del pretrattamento del litio metallico tramite liquidi ionici, dando seguito ai risultati ottenuti nella sezione 2.2.1, sono stati assemblati due prototipi di celle Li/Aria come descritto in [Tabella 9](#), nei quali il litio veniva posto a contatto con IL A o IL C (vd [Sezione 2.1.1](#)). In particolare, il litio è stato trattato ponendolo in contatto con una membrana Whatman GF/F imbibita con ILA o ILC per 5 giorni prima dell'assemblaggio della cella. La cella era poi assemblata utilizzando la membrana SEP2 e TEGDME-LiTFSI 0.5 m come elettrolita. Il catodo utilizzato è in feltro di carbonio Zoltek.

Tabella 9: Prototipi assemblati con Litio pretrattato con liquido ionico, e indicazione dei loro acronimi e componenti.

Codice cella	Separtore	Catodo	Anodo
ILASZ	SEP2	Zoltek PX35	Litio pretrattato con ILA
ILCSZ	SEP2	Zoltek PX35	Litio pretrattato con ILC

La **Figura 27** riporta le OCV svolte in atmosfera inerte di argon (drybox) e durante la prima esposizione all'aria. Si osserva come la tensione tenda a diminuire fino a valori inferiori ai 3V nel periodo in drybox (a differenza dei prototipi con anodo privo di pretrattamento per i quali la tensione risulta poco variabile e si stabilizza a circa 2.9V per tutta la durata del test). Questa dinamica può essere ascrivibile ad un'evoluzione del SEI formatosi durante la fase di pretrattamento a causa del contatto con la soluzione elettrolitica a base di TEGDME introdotta al momento dell'assemblaggio della cella. Questa considerazione è supportata anche dall'evoluzione degli spettri di impedenza mostrati in **Figura 28**, misurati durante le OCV in argon e in aria. La tensione tende poi a crescere nel periodo in aria superando i 3V. Questo suggerisce una buona permeazione dell'ossigeno all'interno catodo in feltro Zoltek.

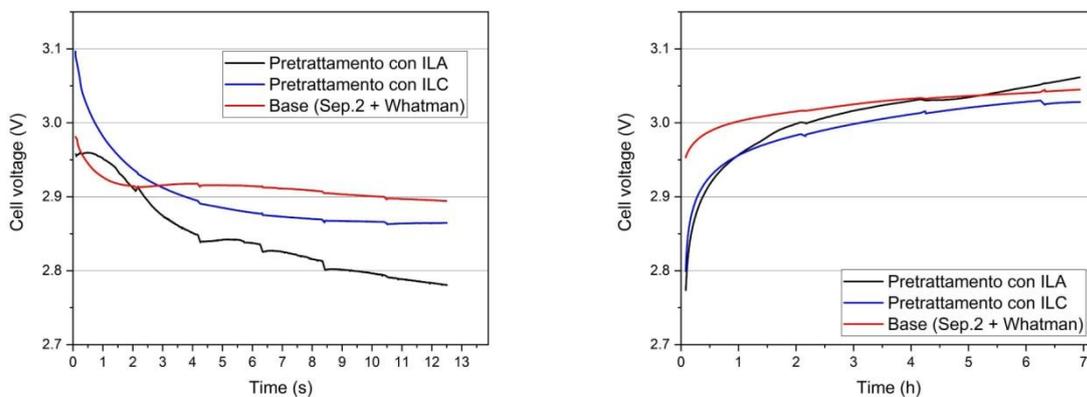


Figura 27: OCV in drybox (a sinistra) e in aria (a destra) di celle con litio metallico pretrattato con IL A e IL C.

Le **Figura 28** e **Figura 29** confrontano i diagrammi di Nyquist relativi agli spettri di impedenza delle celle contenenti elettrodi pretrattati con IL A o IL C misurati durante le OCV in drybox e in aria. Le PEIS mostrano valori di impedenza molto bassi (soprattutto per la cella pretrattata con IL C) nel periodo in drybox che aumentano nel successivo periodo di esposizione all'aria. Si osserva inoltre una forte componente diffusiva ascrivibile all'azione limitante esercitata dal SEI sulla diffusione degli ioni litio. Infine, si osserva un progressivo aumento dell'impedenza delle celle, sia nel caso del pretrattamento con IL A che nel caso di IL C particolarmente evidente durante l'esposizione all'aria.

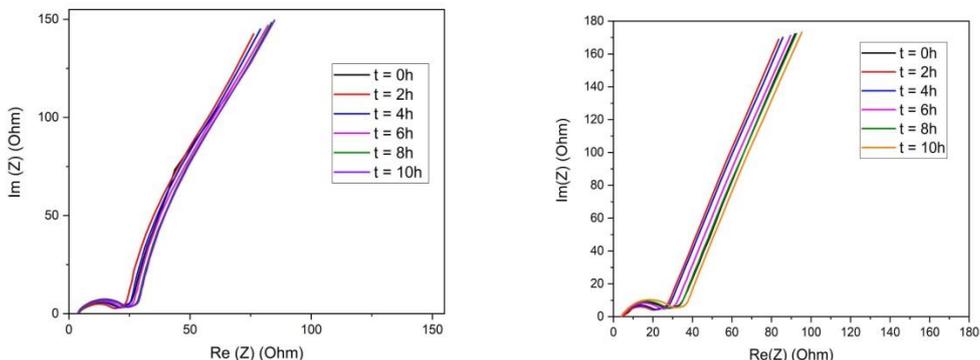


Figura 28: PEIS in drybox (ILA, sinistra), (ILC destra).

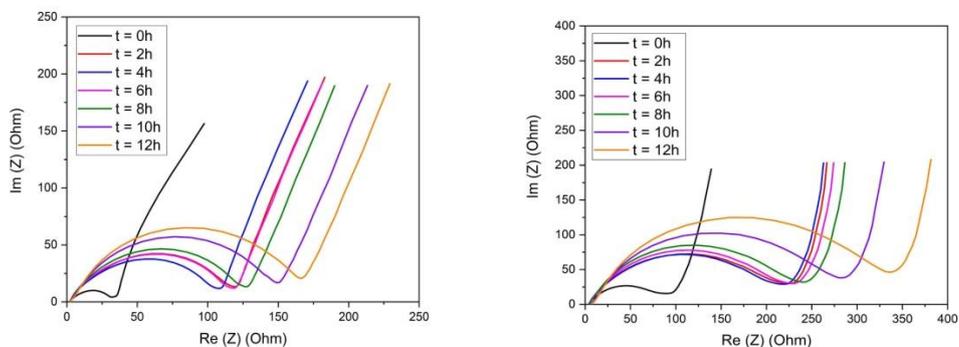


Figura 29: PEIS in aria (ILA, sinistra), (ILC, destra).

La **Figura 30** confronta i profili galvanostatici delle celle a 0.36 mA (0.03 mA/cm²). Da questo confronto possiamo trarre le seguenti osservazioni:

- **Cella Litio (pretrattato con ILA/Sep2/Zoltek)**

Il profilo di tensione della cella presenta un plateau stabile in scarica (raggiungendo il limite di tempo di 10 h) mentre in carica la tensione raggiunge il limite di sovratensione imposto a 4 V. La cella eroga una capacità di 3.60 mAh e la curva mostra un'efficienza coulombica pari al 77.8% al primo ciclo di carica e scarica. Dal secondo ciclo il profilo di tensione raggiunge molto rapidamente il limite imposto a 4 V mostrando un comportamento instabile.

- **Cella Litio (pretrattato con ILC/Sep2/Zoltek).**

Il profilo di tensione della cella presenta un plateau stabile in scarica (raggiungendo il limite di tempo di 10 h) mentre in carica la tensione raggiunge il limite di sovratensione imposto a 4 V. La cella eroga una capacità di 3.59 mAh e la curva mostra un'ottima reversibilità quantificabile in un'efficienza coulombica pari al 79.9% al primo ciclo di carica e scarica. Dal secondo ciclo l'efficienza coulombica scende al 56.7% mantenendosi circa costante fino al sesto ciclo, oltre il quale la cella manifesta un comportamento instabile.

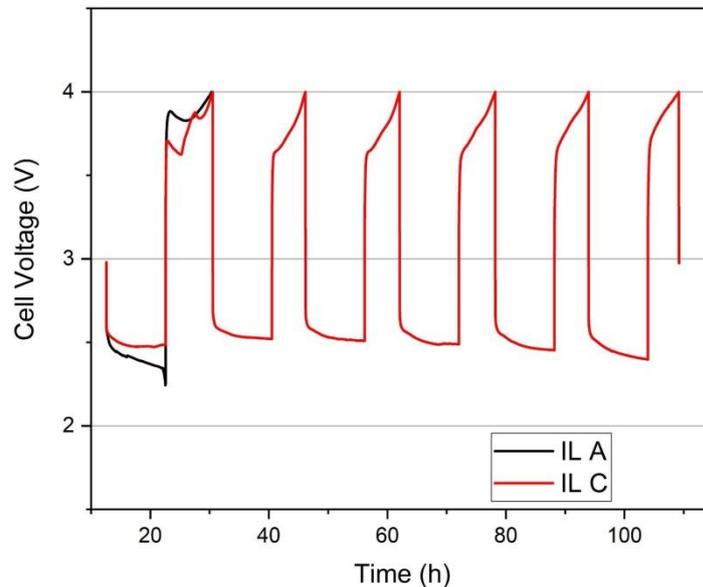


Figura 30: GCPL di celle Li/aria con ILA e ILC.

2.1.4 Catodi a base di bio-char derivata da lignina e PEDOT:PSS

In questa sezione si riportano i risultati dei test elettrochimici svolti su celle Li-Aria che utilizzano catodi di carbon felt (Zoltek) sui quali viene depositato uno strato di carbone a base di bio-char derivato da lignina (LAC, vd. Report prima annualita' di progetto) tramite l'utilizzo di Pullulano o PEDOT:PSS come binder. Il carbon felt viene trattato e ricoperto tramite casting di sospensioni aventi le seguenti composizioni:

- Elettrodi di LAC con legante a base di Pullulano: 32mg di pullulano, 32mg di glicerolo, 1.28g di acqua, 150mg di LAC
- Elettrodi di LAC con legante a base di PEDOT:PSS: 20% soluzione acquosa di PEDOT all'1.1% in massa (6.86g), 80% LAC (300mg).

Tutti i prototipi assemblati sono composti da un anodo in litio metallico non trattato, un catodo in carbon felt (Zoltek) e LAC, una soluzione di LiTFSI in TEGDME 0.5mol come elettrolita e il SEP2 come separatore. La superficie del feltro di carbone rivestita con LAC e' quella esposta all'aria. In [Tabella 10](#) sono riportati gli acronimi e i componenti relativi ai prototipi assemblati.

Tabella 10: Lista dei prototipi assemblati con indicazione dei loro acronimi e componenti.

Acronimo	Separatore	Catodo
SZLAC(Pu)	SEP2	Zoltek PX35 - LAC(Pullulano)
SZLAC(PEDOT)	SEP2	Zoltek PX35 - LAC(PEDOT)

La **Figura 31** riporta le OCV svolte in drybox e durante la prima esposizione all'aria. Si osserva come la tensione tenda verso il valore finale di 3.5V per entrambe le celle, sia durante il periodo in argon che in quello in aria. La cella di riferimento priva di LAC mostra invece una tensione di circa 2.9 V. Questo indica che la presenza del LAC al catodo provoca un aumento della tensione di cella di circa 0.6 V.

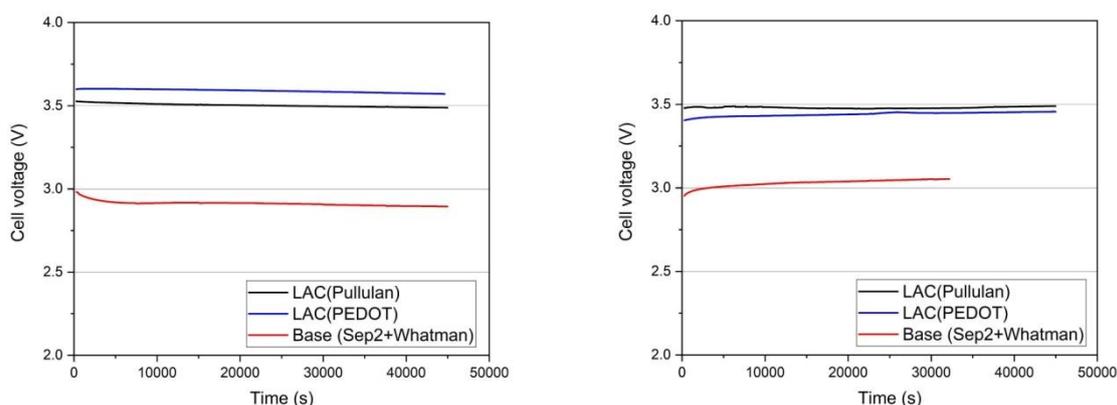


Figure 31: OCV in drybox (a sinistra) e in aria (a destra).

Le **Figura 32** e **Figura 33** confrontano i diagrammi di Nyquist delle celle contenenti LAC con PEDOT:PSS o pullulano misurati durante le OCV in drybox e in aria. Si osserva che i diametri dei semicerchi associati agli spettri di impedenza della cella contenente pullulano sono molto elevati (nell'ordine dei kOhm) e tendono ad aumentare durante i periodi in argon e in aria. Questo aspetto costituisce un'ulteriore indicazione della scarsa conducibilità del pullulano, anche utilizzato come binder per il carbone depositato al catodo.

Le impedenze relative alla cella contenente PEDOT:PSS mostrano invece valori molto più bassi (nell'ordine delle poche centinaia di Ohm) e tendono a crescere nel periodo di permanenza in argon. Nel periodo in aria si osserva invece una crescita seguita da una riduzione delle impedenze dopo circa 8 h. Tutte le impedenze mostrano inoltre una componente diffusiva pressoché nulla nel range di frequenze impostato (500 kHz - 100 mHz).

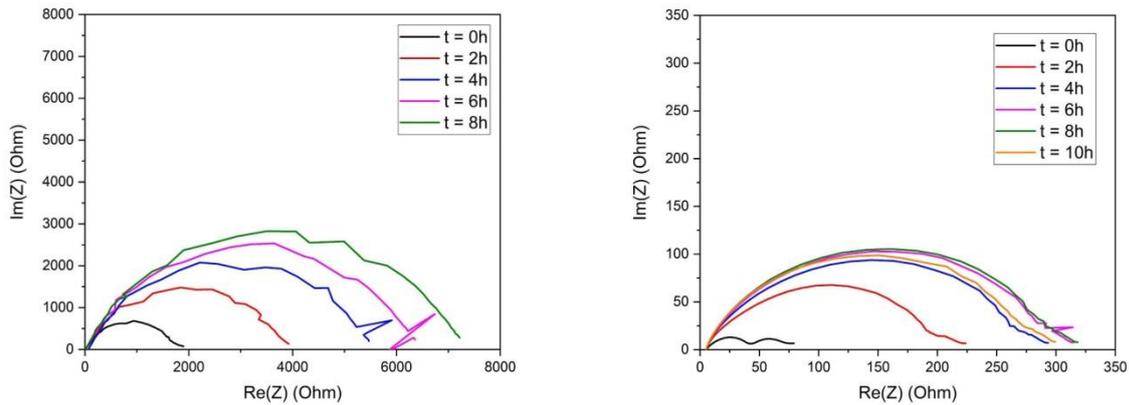


Figura 32: PEIS di celle litio/aria in dry box (con Pullulano a sinistra), (con PEDOT:PSS a destra).

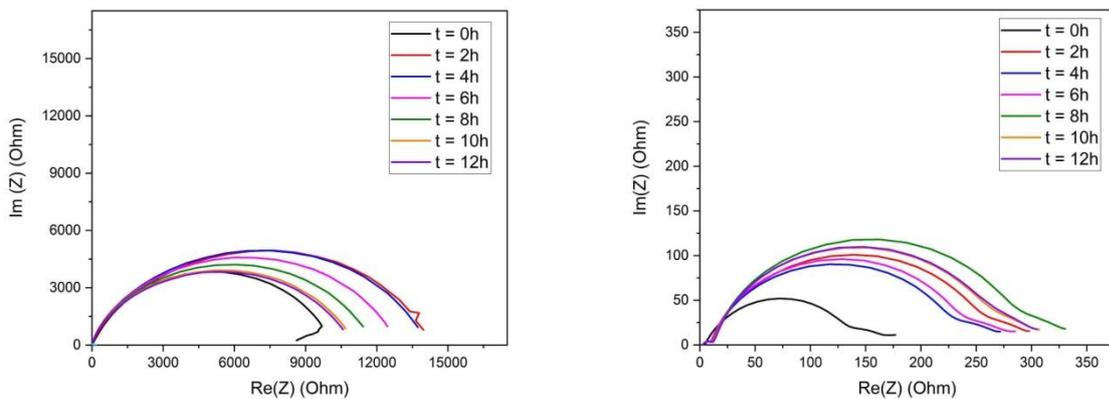


Figura 33: PEIS di celle litio/aria in aria (con Pullulano a sinistra), (con PEDOT:PSS a destra).

La Figura 34 confronta i profili galvanostatici delle celle a 0.36 mA (0.03 mA/cm²). Da questo confronto possiamo trarre le seguenti osservazioni:

- **Cella Litio/Sep2/Zoltek (con LAC e pullulano)**

Il profilo di tensione della cella presenta un plateau stabile in scarica (raggiungendo il limite di tempo di 10 h) mentre in carica la tensione raggiunge molto rapidamente il limite di sovratensione imposto a 4 V. La cella eroga una capacità di 3.59 mAh con un'efficienza coulombica pari al 22.6%.

- **Cella Litio/Sep2/Zoltek (con LAC e PEDOT:PSS).**

Il profilo di tensione della cella presenta un plateau stabile in scarica (raggiungendo il limite di tempo di 10 h) mentre in carica la tensione raggiunge il limite di sovratensione imposto a 4 V. La cella eroga una capacità di 3.59 mAh con una eccellente efficienza coulombica pari al 97.4%. Questa cella presenta la migliore reversibilità tra i prototipi testati.

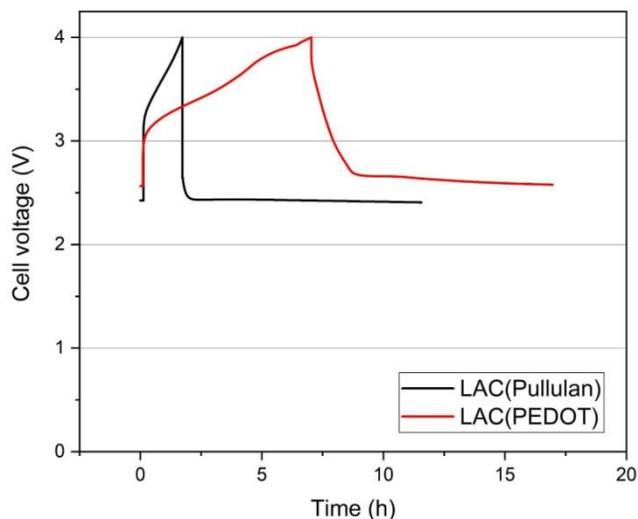


Figura 34: Profili galvanostatici a 0.36 mA delle celle Litio/aria con catodo a base di biochar LAC

Dopo i test GCPL le celle sono state disassemblate e la [Figura 35](#) riporta le immagini dell'anodo in litio metallico della cella contenente PEDOT:PSS. Si osserva che il litio è in larga parte passivato.



Figura 35: Anodo in litio metallico al termine dei test elettrochimici (Pullulano).

2.2 Leganti polimerici solubili in acqua per elettrodi a base di LNMO

In questa sezione sono riportati i risultati del proseguimento della linea LA65, iniziata durante il secondo anno di progetto, ossia lo studio delle prestazioni di catodi a base di LNMO ottenuti da formulazioni acquose e leganti naturali. Lo studio è stato condotto su due tipologie di polvere LNMO: una commerciale, i cui risultati sono esposti nella sezione 2.2.1, e una fornita da ENEA esposta nella sezione 2.2.2. Le attività sperimentali in questa sezione sono state indirizzate a:

- migliorare la stabilità di celle Litio metallico/LNMO a ripetuti cicli di carica e scarica
- disegnare processi produttivi del catodo a basso impatto ambientale.

A tal fine sono stati osservati 2 leganti polimerici processabili in acqua che permettono di evitare l'uso di polimeri fluorurati e dei solventi organici, notoriamente tossici, necessari alla processazione di questi ultimi, e di progettare linee produttive dei materiali catodici in ambienti con atmosfera non controllata. In particolare, è stato esplorato l'utilizzo del Pullulano e del polimero conduttore elettronico poli(3,4-etilenedioissitiofene) drogato con polistirene sulfonato (PEDOT:PSS). In [Tabella 11](#) vengono riportate le informazioni principali dei leganti utilizzati in questo studio.

Tabella 11. Composizione dei leganti polimerici utilizzati.

Nome	Formula chimica	Fornitore	Stato fisico
Pullulano P0978	$C_{23}H_{42}O_{16}$	TCI	Polvere
Polyvinylidene fluoride (PVDF)	$-(C_2H_2F_2)_n-$	Arkema	Liquido in soluzione
Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-polystyrene sulfonato (PEDOT:PSS)		Sigma-Aldrich	1.1% in H ₂ O

La stabilità termica del pullulano e del legante convenzionale (PVDF) è stata determinata attraverso l'analisi termogravimetrica (TGA) usando lo strumento Q500 TGA (sensibilità 0.1µg). I campioni analizzati, 10 mg ognuno circa, sono stati messi in un pan di platino e caricati all'interno della fornace dello strumento. In presenza di Argon (40%) e Ossigeno (60%) è stata impostata una rampa di temperatura pari a $\Delta T=20^\circ C/min$ in un range di 25-900 °C. Di seguito nella [Figura 36](#) vengono riportati i dati ottenuti. Scopo di questa analisi è stato quello di osservare il comportamento termico del legante convenzionale (PVdF) rispetto ad un polimero naturale (Pullulano) utilizzato in questo studio per produrre catodi a basso impatto ambientale. E' stato osservato pure il glicerolo poiché nei catodi realizzati quest'ultimo funge il ruolo di plasticizzante, migliorando le proprietà meccaniche del film polimerico. In definitiva dal grafico è possibile

osservare come il pullulano, anche se ha eccellenti proprietà per essere ultimamente considerato nei sistemi di stoccaggio di energia sia come legante che come separatore, è meno stabile termicamente del polimero convenzionale. L'utilizzo del glicerolo porta a rendere ancora più instabile il polimero da un punto di vista termico, come è possibile notare dal campione Pu_Gly.

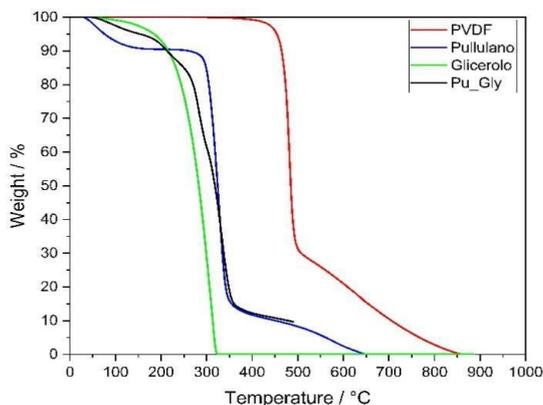


Figura 36. Stabilità termica di leganti polimerici utilizzati.

La [tabella 12](#) elenca i carboni conduttivi e i solventi utilizzati per produrre gli elettrodi successivamente descritti e analizzati.

Tabella 12 Caratteristiche dei materiali utilizzati per la produzione dei catodi

Nome	Funzione	Fornitore	Formula chimica
Glicerolo (purezza >99%)	Solvente	Sigma-Aldrich	C ₃ H ₈ O ₃
Acqua Milli-Q	Solvente		H ₂ O
N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP)	Solvente		C ₅ H ₉ NO
C45	Carbone conduttivo	IMERYS	C ₄₅
C65	Carbone conduttivo	IMERYS	C ₆₅

2.2.1 Elettrodi a base di LNMO commerciale

In questa sezione sono riportati i materiali, metodi e risultati ottenuti con l'uso del materiale attivo catodico LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄ (LNMO) commerciale (NANOMYTE ® SP-10/NANOMYTE ® SP-10, vd report di secondo anno di progetto) , caratterizzato da potenziali operativi superiori a 4,5 V vs. Li⁺/Li, in grado quindi di determinare prestazioni energetiche superiori a quelle di batterie con catodi convenzionali. La [tabella 13](#) mostra le principali caratteristiche di tale materiale.

Tabella.13 Caratteristiche elettriche e del materiale e condizioni operative consigliate del LNMO NANOMYTE® SP-10.

Caratteristiche del materiale

<i>Descrizione del prodotto:</i>	Litio Manganese Nichel Ossido (LNMO)
<i>Formula:</i>	$\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$
<i>Dimensione delle particelle (D_{50}):</i>	4 – 7 μm
<i>Area superficiale specifica:</i>	1 – 1.2 m^2/g

Caratteristiche elettrochimiche

<i>Tensione nominale vs. Li/Li⁺:</i>	4.7 V
<i>Capacità specifica minima:</i>	115 mAh/g
<i>Capacità specifica sperimentale:</i>	$\geq 125\text{mAh/g}$ (3.5 – 5V @ 0.1C)

Condizioni operative consigliate

<i>Tensione di carica massima:</i>	5.0 V vs. Li/Li ⁺
<i>Corrente di carica massima:</i>	3C
<i>Tensione di scarica di cutoff:</i>	3.5 V vs. Li/Li ⁺
<i>Corrente di scarica massima:</i>	3C

I catodi sono stati prodotti attraverso un processo casting di compositi a base di LNMO su collettori di corrente in alluminio (20 μm di spessore). In primo luogo, i fogli di alluminio sono stati trattati per rimuovere gli strati di passivazione attraverso immersione in una soluzione acquosa di KOH al 5% in peso per 1 minuto poi lavati con acqua MilliQ e asciugati per una notte a 60°C.

Per ottenere una miscela (slurry) da depositare sul collettore, i componenti (materiale attivo (LNMO), carbone conduttore e legante) sono stati miscelati in un mulino planetario a sfere (FRITSCH, Pulverisette) utilizzando una giara di tungsteno (12 mL) e sfere (10 sfere, 5 mm di diametro). In generale, LNMO è stato macinato a secco con carbone per migliorare la dispersione delle particelle e poi la soluzione legante è stata aggiunta nella giara. Nel caso dei compositi a base di PVdF, il solvente era NMP e il carbone conduttivo era Super C65. Per i catodi basati su leganti processabili in acqua, il solvente era l'acqua ed è stato usato SuperC45.

Dopo l'aggiunta della soluzione legante, il composito è stato nuovamente macinato per ottenere una miscela omogenea. La slurry è stata poi stesa sul foglio di alluminio con una Mini Coating Machine (Hohsen Corporation) ad una velocità di 0,3 cm s^{-1} e con uno spessore di 8 mil.

La stesa è stata asciugata a 60°C durante la notte in un forno termostatico, tagliata in dischi da 1.8cm e pressata a 4 Ton/cm², ed essiccata nuovamente

sottovuoto (forno BUCHI) durante la notte per eliminare ogni traccia d'acqua. Infine, i catodi sono stati trasferiti in una dry-box (MBraun, H₂O e O₂ <1 ppm). Il dettaglio delle stese realizzate viene riportato in [Tabella 14](#).

Per eseguire i test elettrochimici sono state assemblate celle a bottone dette coin cells (18mm di diametro). Come elettrolita si è utilizzato il commerciale LP30, cioè una soluzione di 1 M di LiPF₆ in Ethylene carbonato: dimethyl carbonato con un rapporto 1:1 (v/v) fornito da (Selectilyte BASF, German) con una quantità di 200 µl per ogni dispositivo assemblato mentre il separatore utilizzato è Celgard 2300. Le misure elettrochimiche sono state effettuate con un potenziostato multicanale VMP (Perkin Elmer, Waltham, MA, USA).

Le celle Li/LNMO sono state testate con il seguente protocollo:

- cicli galvanostatici di carica/scarica a C/10 (cicli di condizionamento) necessari per formare un CEI (Cathode Electrolyte Interface) e SEI (Solid Electrolyte Interface) stabili, necessari per far lavorare l'elettrodo sopra i 4 V.
- 3 voltammetrie cicliche a 50 µV/s per rilevare che tipi di reazioni elettrochimiche e a che potenziale avvenissero.
- Serie di cicli galvanostatici eseguiti con la stessa corrente di carica (C/5) e diverse correnti di scarica (C/5, C/3 e C/1) per valutare la capacità a diverse correnti.
- Ripetuti cicli di carica/scarica a C/1 per valutare la capacità della cella in lunghi periodi di stress elettrochimico.

I test galvanostatici sono stati eseguiti a temperatura ambiente con tensioni di cutoff di carica 5 V e di scarica a 3.5 V. La corrente C/rate è stata determinata facendo riferimento alla capacità specifica sperimentale dichiarata dal produttore di LNMO, cioè 125 mAh/g. La capacità nominale dell'elettrodo [mAh] è stata ottenuta considerando solo la superficie catodica direttamente affacciata al litio metallico, cioè 16 mm di diametro.

Nel dettaglio, dopo aver calcolato la massa di LNMO [mg] disponibile in 2,01 cm² dell'area catodica, la capacità nominale dell'elettrodo [mAh] è stata ottenuta dall'equazione 1 e 2.

$$\text{Capacità nominale dell'elettrodo} = \frac{m_{LNMO} \cdot 125}{1000} \quad (1)$$

Quindi per un rate di corrente pari a C/1 in mA si ha dall'equazione 2:

$$\text{Corrente} \frac{C}{1} = \frac{\text{Capacità nominale dell'elettrodo}}{1h} = [mA] \quad (2)$$

Diverse tipologie di elettrodi sono state realizzate al fine di investigare sul comportamento dei leganti. La [Tabella 14](#) riporta le diverse composizioni degli elettrodi realizzati. Come riferimento si è utilizzato il PVDF, cioè il polimero convenzionale. Poi si è passati allo studio dei polimeri processabili in acqua. In

tal caso il PEDOT: PSS è stato osservato sia come semplice legante che come coating sulle singole particelle di materiale attivo realizzato tramite un pretrattamento in acqua e ulteriore utilizzo di PEDOT: PSS come binder. Infine, si è osservato il comportamento degli elettrodi con il Pullulano come binder. La [Tabella 15](#) elenca la composizione di ogni singolo elettrodo analizzato in termini di mass loading [mg/cm^2], LNMO areal loading [mg/cm^2], massa di composito [mg] e capacità nominale dell'elettrodo [mAh].

Tabella 14 Sigla, composizione e solvente utilizzato nei catodi LNMO prodotti.

Codice	LNMO [%]	Legante [%]	Carbone [%]	Solvente
<i>LNMO-PVDF</i>	85%	PVDF 5%	C65 10%	NMP
<i>LNMO-PE</i>	85%	PEDOT: PSS 5%	C45 10%	Acqua Milli-Q
<i>pLNMOPE</i>	LNMO 81% -P EDOT:PSS 4%	PEDOT:PSS 5%	C45 10%	Pretrattament o con PEDOT:PSS Acqua Milli- Q;Blending: Acqua Milli-Q
<i>LNMO-PUGLY</i>	85%	Pullulano/Glicerolo 5% (50%-50%)	C45 10%	Acqua Milli-Q

Tabella 15 Sigla, mass loading, areal loading e massa del materiale composito dei catodi LNMO testati.

Codice elettrodo	Mass loading [mg/cm^2]	LNMO areal loading [mg/cm^2]	Massa di composito [mg]	Capacità nominale [mAh]
<i>LNMO-PVDF</i>	3.71	3.15	7.45	0.79
<i>LNMO-PE</i>	3.79	3.22	7.61	0.81
<i>pLMNOPE</i>	4.64	3.75	9.33	0.94
<i>LNMO-PUGLY</i>	2.12	1.80	4.26	0.45

Di seguito viene riportato il dettaglio delle lavorazioni eseguite per realizzare le stese degli elettrodi.

- LNMO-PVDF: LNMO e il carbone conduttivo (SuperC65), con un rapporto in massa 85:10 sono stati macinati a secco a 250 rpm per 5 minuti nel mulino planetario. Poi, una soluzione di PVDF in NMP è stata aggiunta nella giara, ottenendo una slurry che è stata macinata a 250 rpm per 30 + 30 (inverso) minuti.

Seguendo il metodo descritto nella sezione di "preparazione dei catodi utilizzati" la composizione finale dei catodi LNMO-PVDF era: 85% LNMO, 10% carbone conduttivo (C65), 5% PVDF.

- LNMO-PE: LNMO e il carbone conduttivo (C45), con un rapporto in massa 85:10 sono stati macinati a secco a 250 rpm per 5 minuti nel mulino planetario. Poi, una soluzione di PEDOT:PSS in H₂O è stata aggiunta nella giara, ottenendo una slurry che è stata macinata a 250 rpm per 30 + 30 (inverso) minuti. Seguendo il metodo descritto nella sezione di "preparazione dei catodi utilizzati" la composizione finale dei catodi LNMO-PE era: 85% LNMO, 10% carbone conduttivo (C45), 5% PEDOT:PSS.
- pLNMOPE: Il PEDOT: PSS, disperso in H₂O ad una concentrazione di 1.1% in peso è stato mescolato con le polveri LNMO con un rapporto in massa 95:5. La miscela è stata agitata a 250 rpm per 20 minuti per indurre il rivestimento superficiale delle polveri LNMO.
Le polveri ottenute sono state essiccate a 60°C per 1 ora e 40 minuti sotto vuoto dinamico (forno BUCHI) per creare il composito solido rivestito chiamato pLNMO. Dopo aver macinato pLNMO nel mulino planetario a 450rpm per 10 minuti, la polvere risultante è stata nuovamente essiccata sotto vuoto a 140°C per 1 ora.
In seguito il carbonio conduttivo (C45) è stato aggiunto al composito, con un rapporto in massa 85:10 e mescolato nella giara con ulteriore PEDOT:PSS disperso in H₂O, al fine di ottenere una slurry che è stata macinata a 250 rpm per 30 + 30 (inverso) minuti. Seguendo il metodo descritto nella sezione di "preparazione dei catodi utilizzati" la composizione finale dei catodi pLNMO-PE era (81% LNMO + 4% PEDOT:PSS), 10% carbone conduttivo (C45), 5% PEDOT:PSS.
- LNMO-PUGLY: La polvere di pullulano è stata aggiunta a glicerolo con un rapporto in massa 50:50 e mescolata in un agitatore per 30 minuti. LNMO e il carbone conduttivo (SuperC45), con un rapporto di massa 85:10 sono stati aggiunti nella giara con il legante ottenendo una slurry che è stata macinata a 250 rpm per 30 + 30 (inverso) minuti. Le fasi successive, dal rivestimento in alluminio in poi, sono le stesse degli altri elettrodi (vedi sezioni precedenti). La composizione finale dei catodi LNMO-PU era: 85% LNMO, 10% C45, 5% PU/GLY. Durante il primo processo, per creare il legante, è stata aggiunta acqua Milli-Q con un rapporto in massa pari al peso teorico totale di LNMO+C45.

Di seguito vengono mostrati i principali risultati ottenuti dai test elettrochimici eseguiti sui dispositivi assemblati con gli elettrodi descritti precedentemente. Applicando una corrente costante pari alla C/10 si è potuto determinare la capacità di scarica durante i cicli di condizionamento degli elettrodi esaminati, mostrata nella [Figura 37](#). LNMO-PE mostra la più alta capacità normalizzata sulla quantità di materiale attivo, seguita da pLNMOPE, LNMO-PVDF e LNMO-PUGLY. La presenza del polimero conduttivo PEDOT: PSS sia come semplice legante che come rivestimento (pLNMOPE) permette di ottenere elettrodi in cui il materiale

attivo (LNMO) viene utilizzato in modo più efficiente. Tale fenomeno potrebbe essere ricondotto al fatto che lo strato di PEDOT:PSS su ogni singola particella attiva induce un creazione di connessione elettriche anche tra parti non conduttive del catodo. In **Tabella 16** sono riportati i valori di capacità specifica di scarica su materiale attivo Q_{dLNMO} [mAh / g_{LNMO}] per ogni dispositivo analizzato durante i cicli di condizionamento.

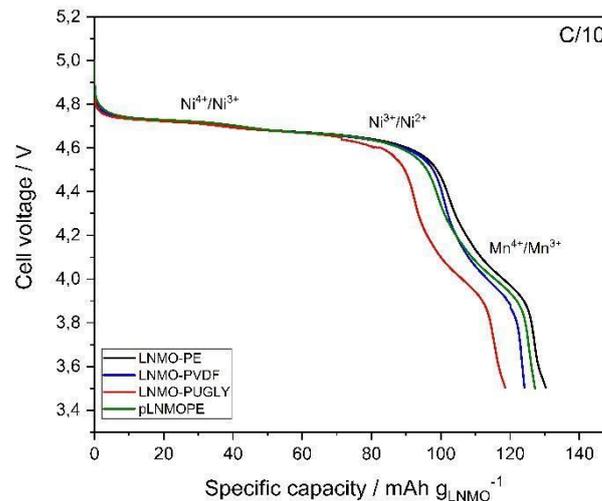


Figura 37 Capacità specifica in scarica durante i cicli di condizionamento a C/10 per i diversi elettrodi esaminati

Tabella 16 Valori di capacità specifica di scarica a corrente C/10 su materiale attivo [mAh / g_{LNMO}] per ogni elettrodo analizzato.

Elettrodo	I [mA]	Q_{dLNMO} [mAh/g]
LMNO-PE	±0.081	130.3
LNMO-PVDF	±0.079	124.2
LNMO-PUGLY	±0.045	118.6
pLNMOPE	±0.094	127.2

I trend appena osservati vengono confermati anche dalle voltammetrie cicliche in **Figura 38** e dai test di rate capability riportati in **Figura 39**. Le voltammetrie mostrano picchi attesi per LNMO, a tensioni di cella corrispondenti ai plateau che si notano nella **Figura 37** e ascrivibili alle coppie redox Mn³⁺/Mn⁴⁺, Ni²⁺/Ni³⁺ e Ni³⁺/Ni⁴⁺. In **Tabella 17** sono riportati i valori di capacità specifica di carica e scarica su materiale attivo [mAh / g_{LNMO}] e l'efficienza coulombica η derivanti dai cicli voltammetrici per ogni elettrodo analizzato. Gli elettrodi mostrano valori di capacità molto simili tra di loro e valori di efficienza coulombica superiori al 96%, e ciò suggerisce che l'utilizzo di leganti acquosi permette di realizzare elettrodi competitivi con il catodo convenzionale a base di PVDF.

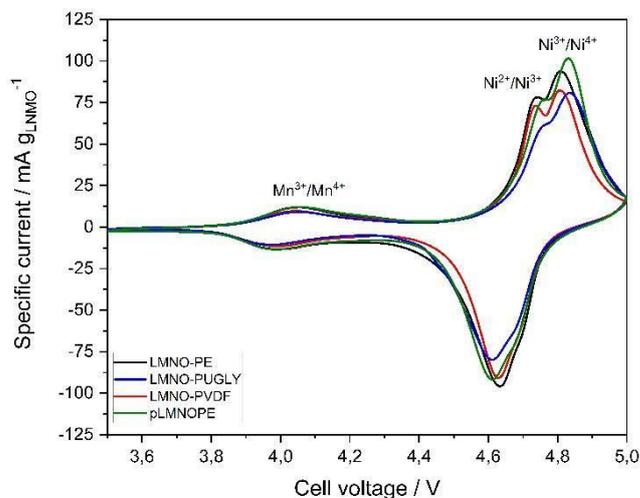


Figura 38 Profili voltammetrici a 50 $\mu\text{V/s}$ degli elettrodi analizzati nei dispositivi assemblati in funzione della corrente specifica su materiale attivo [$\text{mA} / \text{g}_{\text{LMNO}}$].

Tabella 17 Valori di capacità specifica di carica e scarica su materiale attivo [$\text{mAh} / \text{g}_{\text{LMNO}}$] ed efficienza coulombica per ogni elettrodo analizzato tramite voltammetria a 50 $\mu\text{V/s}$.

Elettrodo	Q_{cLMNO} [mAh/g]	Q_{dLMNO} [mAh/g]	η [%]
LMNO-PE	147.84	146.51	99
LNMO-PVDF	125.25	122.24	97.6
LNMO-PUGLY	126.38	121.90	96.5
pLNMOPE	145.74	140.51	96.4

Come possibile notare dalla [Figura 39](#) anche a diverse correnti le celle in cui il PEDOT:PSS è presente portano a migliori prestazioni. In [Tabella 18](#) sono riportati i valori di capacità specifica di carica e scarica su materiale attivo [$\text{mAh} / \text{g}_{\text{LMNO}}$] ed efficienza coulombica a diverse correnti.

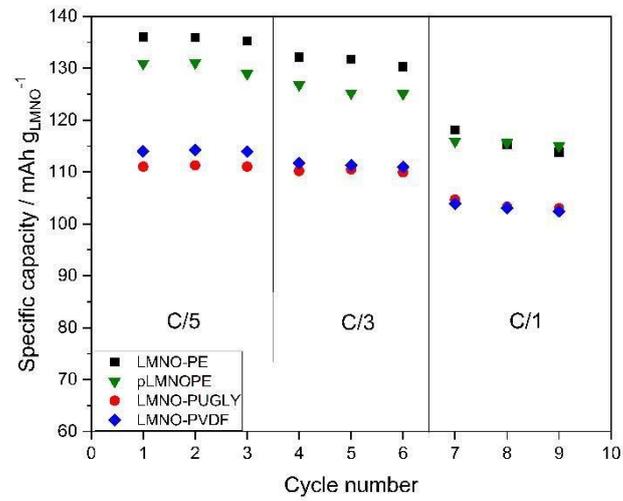


Figura 39 Capacità specifica su materiale attivo [mAh / g_{LMNO}] a diverse C-rate di corrente di scarica dei diversi elettrodi a base di LMNO.

Tabella 18. Valori di capacità specifica di carica e scarica su materiale attivo [mAh / g_{LNMO}] ed efficienza coulombica per ogni dispositivo analizzato a diverse C-rate.

C rate LNMO-PE	I [mA]	Q _{CLNMO} [mAh/g]	Q _{dLNMO} [mAh/g]	η [%]
C/5	±0.16	138.8	135.9	97.9
C/3	±0.27	134.8	131.7	97.7
C/1	±0.80	119.8	115.3	96.3

C rate LNMO-PVDF	I [mA]	Q _{CLNMO} [mAh/g]	Q _{dLNMO} [mAh/g]	η [%]
C/5	±0.16	117.1	114.3	97.6
C/3	±0.26	113.2	111.3	98.3
C/1	±0.79	105.1	103.01	98

C rate pLNMOPE	I [mA]	Q _{CLNMO} [mAh/g]	Q _{dLNMO} [mAh/g]	η [%]
C/5	±0.19	138.5	130.9	94.5
C/3	±0.31	128.8	125.2	97.2
C/1	±0.94	118.0	115.7	98

C rate LNMO-PUGLY	I [mA]	Q _{CLNMO} [mAh/g]	Q _{dLNMO} [mAh/g]	η [%]
C/5	±0.09	114,6	111.3	97.1
C/3	±0.15	113,0	110,5	97.6
C/1	±0.45	106,9	103,3	96.7

I test di stabilità portano a ulteriori considerazioni. Quando vengono applicate correnti elevate ($C/1$), è possibile vedere in **Figura 40** che l'elettrodo con PEDOT:PSS come legante mostra le migliori prestazioni su 260 cicli. Inoltre, LNMO-PUGLY segue l'andamento di LNMO-PVDF fino a 240 cicli, rappresentando una valida alternativa ad esso. Anche se all'inizio pLNMOPE ha il valore più alto di capacità, un calo significativo si verifica nel corso dei 260 cicli. Questa innegabile differenza di trend nei ripetuti cicli di carica e scarica rispetto all' elettrodo LNMO-PE può essere dovuta alle eccessive temperature utilizzate ($140\text{ }^{\circ}\text{C}$) durante le fasi finali di processazione di pLNMOPE.

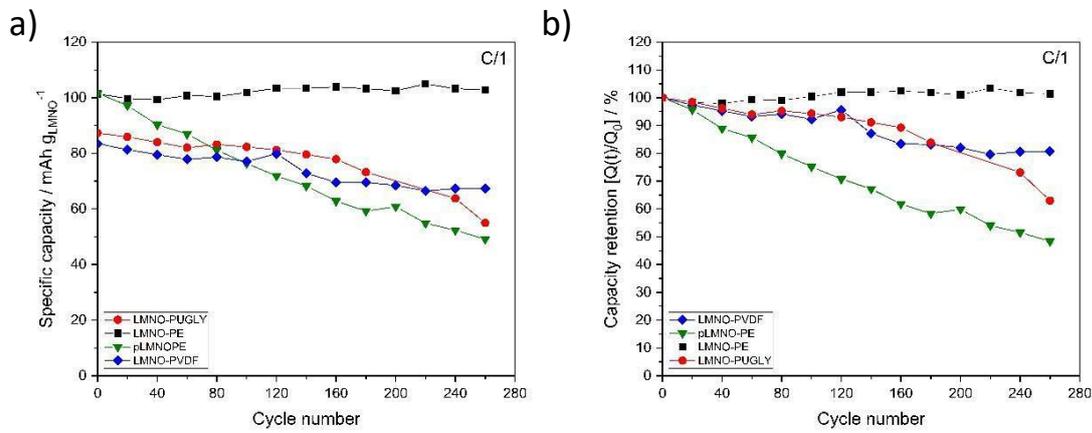


Figura 40 Risultati dei test di stabilità in termini di: a) capacità specifica di scarica [mAh / g_{LMNO}]; b) capacity retention dei dispositivi analizzati su ripetuti cicli di carica/scarica (260 cicli) a C/1.

In **Tabella 19** sono riportati i valori di capacity retention espressa come rapporto tra la capacità di scarica finale ed iniziale [%] e l'efficienza coulombica del primo ciclo per ogni dispositivo. L'efficienza è estremamente alta per ogni cella, il che significa che i processi redox sono per lo più reversibili.

Tabella 19 Efficienza coulombica del primo ciclo e capacity retention [%] degli elettrodi analizzati durante il test di stabilità a rate di corrente C/1.

Electrode	η_0 [%]	Capacity retention [%]
LMNO-PE	99	100
LNMO-PVDF	99	80.7
LNMO-PUGLY	99	63.0
pLNMOPE	99	48.4

Infine, per confrontare le prestazioni di energia e potenza delle celle Li/LNMO con elettrolita LP30, è stato costruito un diagramma di Ragone. Su tale grafico i valori di energia specifica [Wh/kg] sono tracciati rispetto alla potenza specifica [W/kg]. L'energia specifica E , è stata definita come il rapporto tra l'energia della cella e la somma delle masse dei due elettrodi (i collettori di corrente e gli elettroliti non sono inclusi) seguendo quanto detto nell'eq. 3.

$$\tilde{E} = \frac{E}{m_{cathode} + m_{metal\ lithium}} = \left[\frac{Wh}{kg} \right] \quad (3)$$

L'energia della cella E , può essere espressa come l'integrale della tensione V nel tempo per la corrente applicata I . E in [Wh] è stata trovata integrando nel tempo il profilo galvanostatico rispetto al rate di corrente di scarica selezionato e dividendo per 3600 (conversione da [J] a [Wh]) come descritto dall'eq.4. I dati sono stati raccolti dal test di rate capability alle correnti I [A] di C/10, C/5, C/3 e C/1.

$$E = \int_0^t \frac{V}{3600} dq = \int_0^t \frac{V}{3600} \frac{dq}{dt} dt = I \int_0^t \frac{V}{3600} dt = [Wh] \quad (4)$$

La potenza specifica P fornita dalla cella può essere espressa secondo l'eq. 5.

$$\tilde{P} = \frac{P}{m_{cathode} + m_{metal\ lithium}} = \left[\frac{W}{kg} \right] \quad (5)$$

dove la potenza P è espressa in [W] e calcolata tramite l'eq. 6.

$$P = \frac{E}{t} * 3600 [W] \quad (6)$$

con t che corrisponde al tempo di scarica in secondi.

La massa catodica $m_{cathode}$, corrispondeva ai valori riportati nella tabella 16. La capacità tipica di questi catodi variava tra circa 0.4 e 1 mAh.

Per quanto riguarda il litio metallico, le celle testate sono state assemblate con elettrodi di litio molto spessi (300 μm). La capacità teorica dell'elettrodo di litio ($Q_{lithium}$) può essere valutata dall'equazione 7.

$$Q_{Lithium} = Q'_{Lithium} * \rho_{Lithium} * A * x = [Ah] \quad (7)$$

dove $Q'_{Lithium}$ è il valore teorico della capacità specifica del litio (3860 mAh/g), $\rho_{Lithium}$ è la densità del litio (0,53 g/cm³), A è l'area dell'elettrodo (2,01 cm²) e x è lo spessore della lamina di litio.

Secondo l'eq.7, quando $x = 300\mu\text{m}$, $Q_{Lithium}$ è fino a 120 mAh, cioè in grande eccesso rispetto alla capacità del catodo.

Quindi, la massa di litio metallico in una cella con bilanciamento della massa dell'elettrodo ottimizzato può essere significativamente ridotta. Anche con l'uso di una lamina di litio di 15 μm di spessore, $Q_{Lithium}$ risulta di 6 mAh, cioè da sei a quindici volte in più rispetto alla capacità catodica degli elettrodi esaminati. Le lamine di litio più sottili sono estremamente difficili da gestire. Ridurre lo spessore della lamina di litio sotto i 10 μm è una delle grandi sfide che i produttori di batterie al litio-metallo devono affrontare.

Quindi, l'energia specifica e le prestazioni di potenza delle celle sono state valutate considerando le masse catodiche reali (Tabella 15) e la massa di un

anodo di litio spesso 15 μm ($m_{\text{Lithium}}=1,6 \text{ mg}$). Con questo approccio, sono state ottenute le prestazioni di energia e potenza descritte dai diagrammi di Ragone della [Figura 41](#).

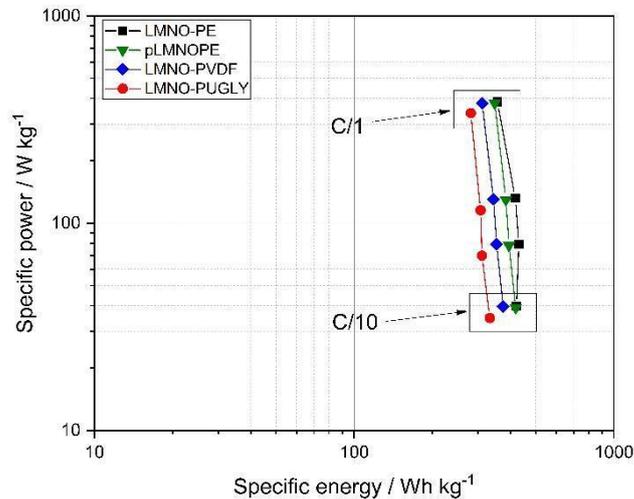


Figura 41 Diagramma di Ragone degli elettrodi analizzati nei dispositivi assemblati.

Da tale diagramma è possibile notare come si possono ottenere fino a circa 430 Wh/kg e 380 W/kg, valori che sono ben oltre le attuali batterie al litio commerciali.

L'aumento dello spessore del catodo potrebbe fornire un maggiore sfruttamento dell'alta capacità specifica del litio metallico.

Ultimo ma non meno importante, queste prestazioni energetiche eccezionalmente elevate sono state ottenute da catodi prodotti con un processo sostenibile, che, grazie all'uso di leganti solubili in acqua, non richiede un costoso ambiente ad atmosfera controllata. L'utilizzo di questi materiali impatta positivamente sul costo complessivo delle batterie al litio e sull'impatto ambientale, soddisfacendo così i requisiti del Green Deal UE per le batterie di nuova generazione.

2.2.2 Elettrodi a base di LNMO prodotto da ENEA

Questa Sezione riporta lo studio preliminare condotto su elettrodi a base di LNMO prodotto da ENEA (dott.sa Claudia Paoletti) e PEDOT:PP come legante acquoso. Di seguito vengono riportati i materiali e metodi utilizzati per produrre gli elettrodi studiati. Come precedentemente menzionato, come materiale attivo è stata utilizzata polvere di LNMO fornita da ENEA. La [Tabella 20](#) mostra le principali caratteristiche di tale materiale.

Tabella.20 Caratteristiche elettriche e del materiale e condizioni operative consigliate del LNMO ENEA.

Caratteristiche del materiale	
Descrizione del prodotto:	Litio Manganese Nichel Ossido (LNMO)
Formula:	$\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$
Caratteristiche elettriche	
Tensione nominale vs. Li/Li ⁺ :	4.7 V
Capacità specifica sperimentale:	≥ 146.5 mAh/g (3.5 – 5V @ 0.1C)
Condizioni operative consigliate	
Tensione di carica massima:	5.0 V vs. Li/Li ⁺
Tensione di scarica di cutoff:	3.5 V vs. Li/Li ⁺

La [Tabella 21](#) elenca i carboni conduttivi e i solventi utilizzati per produrre gli elettrodi successivamente descritti e analizzati.

Tabella 21 Altri materiali

Nome	Funzione	Fornitore	Formula chimica
Acqua Milli-Q	Solvente		H ₂ O
C45	Carbone conduttivo	IMERYS	C ₄₅

Il materiale attivo LNMO e il carbone conduttivo (C45), con un rapporto in massa 85:10 sono stati macinati a secco a 250 rpm per 5 minuti nel mulino planetario. Successivamente, una soluzione di PEDOT:PSS in H₂O è stata aggiunta nella giara (quanta acqua), ottenendo una slurry che è stata macinata a 250 rpm per 30 + 30 (inverso) minuti. Seguendo il metodo descritto sopra, la composizione finale dei catodi era: 85% LNMO, 10% carbone conduttivo (C45), 5% PEDOT:PSS.

I test elettrochimici sono stati condotti su celle a bottone dette coin cells (18mm di diametro).

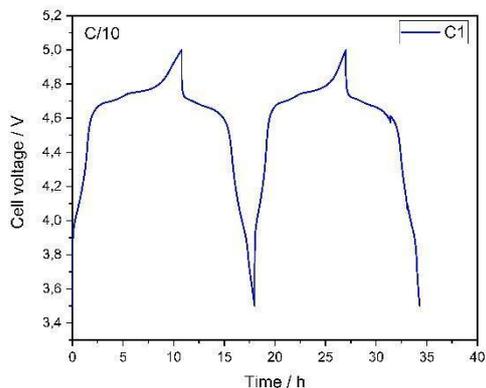
Come elettrolita si è utilizzato il commerciale LP30, cioè una soluzione di 1 M di LiPF₆ in Ethylene carbonato: dimetilcarbonato con un rapporto 1:1 (v/v) fornito da Selectilyte BASF(Germania) con una quantità di 200 µl per ogni dispositivo assemblato. Il separatore utilizzato per assemblare la cella è, come per i precedenti test, il Celgard 2300.

Per analizzare il comportamento del legante sono stati testati 3 diversi elettrodi prodotti mediante la stessa tecnica e che vengono riportati nella [Tabella 23](#) in termini di mass loading [mg/cm^2], LNMO areal loading [mg/cm^2], massa di composito [mg] e capacità nominale dell'elettrodo [mAh].

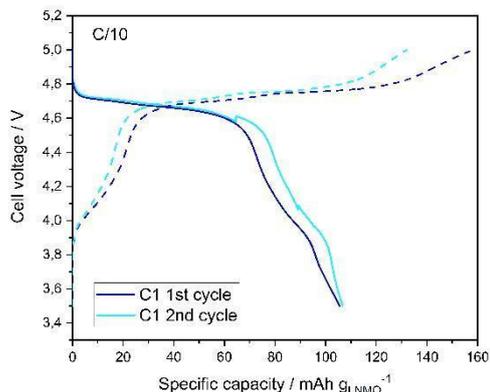
Tabella 23 Sigla, mass loading, areal loading e massa del materiale composito dei catodi LNMO testati.

Codice elettrodo	Mass loading [mg/cm^2]	LNMO areal loading [mg/cm^2]	Massa di composito [mg]	Capacità nominale dell'elettrodo [mAh]
C1	1.35	1.15	2.71	0.337
C3	1.72	1.46	3.45	0.430
C5	2.53	2.15	5.07	0.632

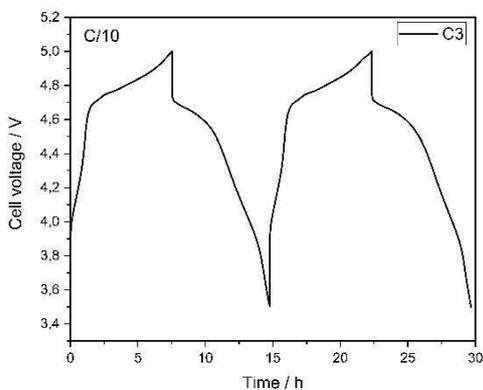
Inizialmente, per determinare la capacità effettiva degli elettrodi assemblati, sono stati eseguiti dei cicli di scarica e carica a corrente costante pari alla C/10 teorica di $146 \text{ mg}/\text{cm}^2$. I risultati di capacità di carica e scarica durante i cicli di condizionamento degli elettrodi esaminati sono mostrati in [Figura 42](#). In [tabella 24](#) sono riportati i valori di capacità specifica di scarica su materiale attivo Q_{dLNMO} [$\text{mAh} / \text{g}_{\text{LNMO}}$] per ogni dispositivo analizzato durante i cicli di condizionamento. La polvere LNMO con il legante PEDOT:PSS mostra una capacità specifica di scarica normalizzata su materiale attivo di circa $107 \text{ mAh}/\text{g}$ valutata su due dispositivi. Tale valore è inferiore rispetto a quanto ottenuto con LNMO commerciale (Sezione 2.2.1) e inferiore a quanto ottenuto da ENEA con elettrodi a base di carbone SuperP e teflon in percentuali di 70% LNMO, 20% carbone e 10% Teflon (w/w), che hanno mostrato una capacità specifica compresa tra i 150 e i 140 mAh/g .



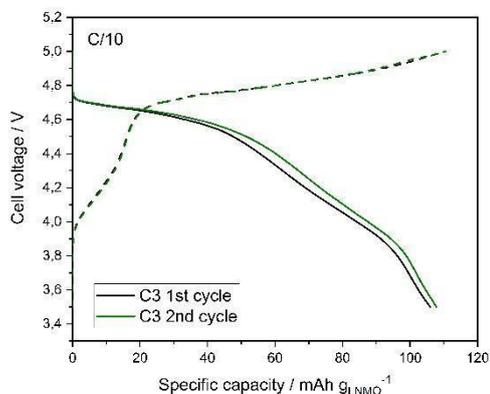
a)



b)



c)



d)

Figura 42 Profili galvanostatici a C/10 degli elettrodi analizzati nei dispositivi assemblati in funzione della capacità specifica di scarica su materiale attivo [mAh / g_{LNMO}].

Tabella 24 Corrente C/10 e valori di capacità specifica di scarica su materiale attivo [mAh / g_{LNMO}] per ogni dispositivo analizzato.

Elettrodo	I [mA]	QdLNMO [mAh/g]
C1	±0.034	106.7
C3	±0.043	107.8

Poiché nei cicli di condizionamento le celle C1 e C5 hanno visto un forte calo di capacità, si è deciso di proseguire nell'applicazione del protocollo solo sulla cella C3.

La **Figura 43** riporta una voltammetria ciclica dell'elettrodo C3. Rispetto alle curve voltammetriche ottenute con LNMO commerciale, l'elettrodo C3 mostra picchi meno definiti. Inoltre, le correnti di picco relative alla coppia Mn^{3+}/Mn^{4+} ha maggiore intensità relativa rispetto a quelli relativi al nickel. Ciò potrebbe essere messo in relazione con una diversa stechiometria del materiale prodotto da ENEA rispetto a quello commerciale. In **Tabella 25** sono riportati i valori di capacità specifica di carica e scarica su materiale attivo [mAh / g_{LNMO}] e l'efficienza coulombica η derivanti dai cicli voltammetrici per il dispositivo analizzato, che confermano i valori di capacità valutati tramite test galvanostatici.

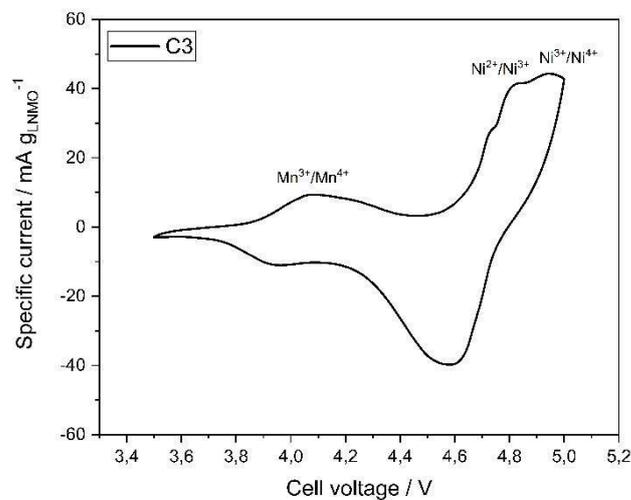


Figura 43. Profilo voltammetrico a 50 $\mu V/s$ del dispositivo C3 in funzione della corrente specifica su materiale attivo [mA / g_{LNMO}].

Tabella 25. Valori di capacità specifica di carica e scarica su materiale attivo [mAh / g_{LNMO}] ed efficienza coulombica per l'elettrodo C3 da voltammetria a 50 $\mu V/s$.

Elettrodo	Q_{cLNMO} [mAh/g]	Q_{dLNMO} [mAh/g]	η [%]
C3	113.3	109.9	96.97

La **Figura 44** mostra i valori di capacità specifica di scarica normalizzata alla quantità di materiale attivo (LNMO) a diverse rate di corrente C/5, C/3 e C/1. Tali dati sono riportati anche in **Tabella 26** assieme ai valori di capacità specifica di carica e di efficienza coulombica.

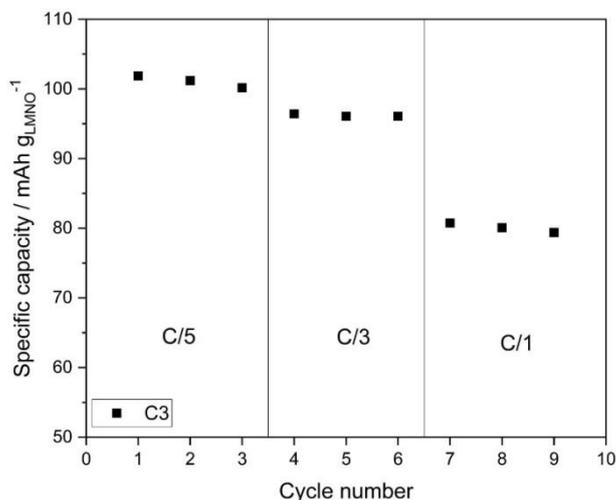


Figura 44. Capacità specifica su materiale attivo [mAh / g_{LNMO}] dell'elettrodo C3 a diverse correnti di scarica .

Tabella 26 .Valori di capacità specifica di carica e scarica su materiale attivo [mAh / g_{LNMO}] ed efficienza coulombica a diverse C-rate per l'elettrodo C3

C rate	I [mA]	Q _{cLNMO} [mAh/g]	Q _{dLNMO} [mAh/g]	η [%]
C/5	±0.086	103.6	101.2	97.7
C/3	±0.143	98.1	96.1	97.9
C/1	±0.43	83.5	80.1	95.9

3 Conclusioni

Le attività della linea di ricerca LA80 hanno dimostrato la fattibilità della strategia di realizzazione di batterie Li/O₂ a base di bio-char e polimeri naturali. Nella prima parte delle attività di ricerca è stato indagato l'utilizzo del polimero naturale pullulano come possibile barriera all'ossigeno. In particolare, una composizione 1:1 di Pullulano e glicerolo è stata usata come trattamento superficiale (casting) per la modifica di separatori commerciali con il fine di valutarne le prestazioni come barriera all'ossigeno. I risultati hanno dimostrato che la membrana rivestita con pullulano possiede buone proprietà di barriera, aiutando a mantenere il litio in forma metallica, ma la bassa conducibilità ionica porta ad elevate impedenze interne alle celle. Questa caratteristica limita le prestazioni della cella e porta a bassi valori di corrente e di capacità. Nonostante questo non è da escludere l'uso del pullulano come barriera all'ossigeno: l'ottimizzazione dello spessore del film di pullulano sulla membrana e' il parametro più importante che dovrà essere ottimizzato anche attraverso l'uso di tecniche innovative come l'additive printing.

Lo studio del disegno di celle Li/O₂ è stato approfondito tramite l'utilizzo di componenti sostenibili e la valorizzazione di prodotti di scarto: sono stati realizzati catodi a base di bio-char depositato tramite casting su elettrodi di carbon felt tradizionali mediante l'utilizzo di polimeri naturali come binder. Il bio char, denominato LAC, è stato prodotto da pirolisi-attivazione di lignina, residuo solido reale di un impianto di bio-digestione anaerobica. **L'utilizzo di carbone da bio-char si è dimostrato determinante per aumentare il potenziale di cella in condizioni di circuito aperto di 3.6 V**, un valore maggiore di 0.6 V rispetto ad un catodo convenzionale. Altrettanto determinante è l'utilizzo del legante acquoso per il LAC: **il PEDOT:PSS ha permesso di ottenere basse impedenze di cella e una efficienza coulombica del 97%** rispetto al Pullulano che ha mostrato impedenze maggiori di un ordine di grandezza e di conseguenza efficienza coulombica del 27%.

Nella realizzazione di celle Li/Aria l'elemento limitante rimane il litio metallico: pertanto sono state studiati, nell'ambito di ricerca della linea LA80, materiali e tecniche innovativi per la protezione del litio metallico durante il funzionamento. In particolare, è stato approfondito **l'uso di liquidi ionici sia come elettroliti che come agenti di film forming nel pretrattamento del litio metallico** da usare nelle celle li/Aria. La sperimentazione ha dimostrato come i liquidi ionici usati nel pretrattamento dei materiali possano aiutare la ciclazione delle celle e rallentare il deperimento del litio metallico.

Le attività del terzo anno di progetto condotte a completamento della linea LA65, dedicata all'indagine di formulazioni elettrodiche di catodi di batterie litio-ione ad alto potenziale utilizzando sospensioni acquose, hanno dimostrato la potenzialità' di leganti naturali, come il pullulano e il PEDOT:PSS. Entrambe i polimeri hanno infatti permesso di realizzare catodi di LNMO con prestazioni

competitive con quelle di elettrodi realizzati con un legante convenzionale come il PVdF, solubilizzato in N-Metil-2-pirrolidone (NMP), questi ultimi composti tossici per l'uomo e l'ambiente. In particolare, elettrodi a base di LNMO commerciale e PEDOT:PSS hanno mostrato lo stesso valore di capacità (ca 140 mAh/g) ma vita di ciclo superiore rispetto ad di elettrodi a base di PVdF, con una ritenzione di capacità del 100 % valutata su 260 cicli condotti a C/1. **Questi risultati sono particolarmente interessanti in quanto oltre al miglioramento delle prestazioni elettrodi che permettono di delineare un processo produttivo a basso impatto ambientale.**

Il PEDOT:PSS e' stato anche utilizzato per realizzare catodi a base di LNMO prodotto da ENEA. Risultati preliminari hanno indicato la fattibilità di tale approccio, ma hanno portato a risultati inferiori, in termini di capacità specifica, rispetto a quelle ottenute da ENEA con elettrodi a base di Teflon. Si prevede di approfondire tale studio, con attenzione alla valutazione della stabilità e al mi sono e all'ottimizzazione dI risultati appena mostrati dimostrano che è possibile realizzare elettrodi con leganti acquosi mantenendo le stesse prestazioni del PVdF e migliorandole se si utilizzano leganti attivi. Infatti, utilizzando un legante Pullulano/Glicerolo l'andamento segue strettamente quello del PVdF.

4 Riferimenti bibliografici

Pubblicazioni

1. A. Brilloni, F. Poli, G. E. Spina, C. Samorì, E. Guidi, C. Gualandi, M. Maisuradze, M. Giorgetti, F. Soavi, "Easy recovery of spent Li-ion cathode powders by the use of water-processable Binders", *Electrochim. Acta*, in revisione

Presentazioni a Convegni

2. G. E. Spina, F. Poli, A. Brilloni, F. Soavi, Pullulan as green component for high potential Li-ion battery cathodes, 72nd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 29 August - 03 September 2021, Jeju Island, Korea-on line
3. A. Brilloni, G. E. Spina, F. Poli, M. Rizzotti, F. Marchesini, G. B. Appetecchi, F. Soavi, Novel methods for increasing energy and reducing environmental impact of lithium batteries. SCI 2021 - XXVII Congresso Nazionale della Società Chimica Italiana, 14-23 Settembre 2021, on line.
4. Alessandro Brilloni, Giovanni Emanuele Spina, Michele Rizzotti, Francesco Marchesini, Giovanni Battista Appetecchi, Francesca Soavi, "Cycling stability of Li-metal anodes in new ionic liquids solutions", 72th Annual meeting of the International Society of Electrochemistry, 29/08/21 - 3/09/21, Jeju, Korea, Poster contribution
5. Alessandro Brilloni, Federico Poli, Michele Rizzotti, Francesco Marchesini, Francesca Soavi, "Green design of lithium metal battery" , Nano Innovation Conference and Exhibition 2021, 21-24/09/2021, Rome, Italy

Tesi di laurea

6. M. Rizzotti, "Studio di liquidi ionici per batterie al litio metallico", Corso di laurea magistrale in Ingegneria Energetica, 21/07/2021, Relatore: Prof.ssa Francesca Soavi, Correlatori: Dott. Giovanni Battista Appetecchi, Dott. Alessandro Brilloni, Prof. Davide Fabiani.
7. F. Marchesini "Water processable polymers for high voltage cathodes in next generation lithium batteries", Corso di laurea magistrale in Ingegneria Energetica, 21/07/2021, Relatore: Prof.ssa Francesca Soavi, Correlatori: Dott. Federico Poli, Dott. Alessandro Brilloni.

5 Abbreviazioni ed acronimi

EIS: spettroscopia di impedenza elettrochimica

LiTFSI: litio bis (trifluorometansolfonil) imide

LNMO: ossido di nichel e manganese litiato

NMP: N-Metil-2-pirrolidone

OCV: Open Circuit Voltage

PEDOT:PSS: poli(3,4-etilenediosstiofene) polistirene solfonato

PVdF: polivinilidenfluoruro

SEI: solid electrolyte interface

TEGDME: tetraetilenglicole dimetil etere

Appendice - Curriculum scientifico del gruppo di lavoro UNIBO-F.Soavi

Il gruppo di lavoro impegnato nel 2022 nelle attività descritte nel presente documento e' guidato dalla Prof.ssa Francesca Soavi, Professore Associato in Chimica Inorganica del Dipartimento di Chimica "Giacomo Ciamician" dell'Universita' di Bologna e svolge, Laboratorio di Elettrochimica dei Materiali per l'Energetica (LEME). Il gruppo LEME ha esperienza nella progettazione di componenti e celle e in sistemi di accumulo di energia elettrochimica, in particolare su batterie di nuova generazione. Le attività includono studi elettrochimici e fisico-chimici su materiali di base e applicativi. Recentemente, la ricerca si è concentrata su approcci sostenibili per sviluppare sistemi di accumulo a basso costo, ecocompatibili e ad alta energia specifica valorizzando carboni derivati da biochar, membrane naturali ed elettroliti alternativi (liquidi ionici, soluzioni superconcentrate). F. Soavi e' responsabile del laboratorio EnerCube dedicato alle azioni di trasferimento tecnologico sulla sostenibilità energetica presso il Centro di Ricerca Ambiente, Mare ed Energia (Marina di Ravenna, CIRI-FRAME).

F. Soavi è stata Chair ed ora e' past-Chair della Divisione 3 - Electrochemical Energy Storage and Conversion dell'International Society of Electrochemistry (ISE), è socio fondatore e membro del Comitato direttivo di GISEL-Centro di

Riferimento Nazionale per i Sistemi di Accumulo Elettrochimico di Energia e del Technical Working Group 5 "Sustainability" della Battery European Partnership Association BEPA. E' autrice di più di 130 pubblicazioni con h-index 37 (Scopus) e primo autore del brevetto F. Soavi, C. Arbizzani, I. Ruggeri, Semi-solid flow Li/O₂ battery, WO2017021840A1 ed è membro dell'Editorial board di riviste internazionali (Electrochimica Acta, Frontiers in Chemistry. Svolge attività didattica presso il Corsi di Laurea in Scienze Ambientali e Advanced Automotive Engineering.

Il gruppo di lavoro ha incluso Alessandro Brilloni, Dottorando in Scienze Chimiche dell'Università di Bologna (XXV ciclo), e Francesco Marchesini e Michele Rizzotti, che hanno partecipato al progetto dapprima come tirocinanti per il conseguimento della Laurea Magistrale in Ingegneria Energetica, e in seguito come borsisti.