



Ricerca di Sistema elettrico

Film polimerici sottili per la stabilizzazione di interfasi elettrodiche in batterie Li/zolfo

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



ALMA MATER STUDIORUM
UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

Report RdS/PAR2017/157

FILM POLIMERICI SOTTILI PER LA STABILIZZAZIONE DI INTERFASI ELETTRODICHE IN BATTERIE Li/ZOLFO

C. Arbizzani, F. De Giorgio, A. La Monaca, I. Ruggeri (Alma Mater Studiorum – Università di Bologna
Dipartimento di Chimica “Giacomo Ciamician”)

Settembre 2018

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2017

Area: Trasmissione e distribuzione dell'energia elettrica

Progetto: Sistemi di accumulo di energia per il sistema elettrico

Obiettivo: Ricerca e sviluppo di accumulatori elettrochimici innovativi

Responsabile del Progetto: Pier Paolo Prosini, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione “Film polimerici sottili per la stabilizzazione di interfasi elettrodiche in batterie Li/zolfo”

Responsabile scientifico ENEA: Dott. Fabrizio Alessandrini

Responsabile scientifico UNIBO: Prof. Catia Arbizzani

Indice

SOMMARIO	4
1 INTRODUZIONE	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI	7
FILM POLIMERICI SOTTILI PER LA STABILIZZAZIONE DI INTERFASI ELETTRODICHE IN BATTERIE LI/ZOLFO	7
2.1 PROTEZIONE DEI CATODI MEDIANTE PDOL	7
2.1.1 <i>Materiali e metodi</i>	7
2.1.2 <i>Caratterizzazione elettrochimica delle celle Li/S con interlayer e pDOL</i>	8
2.2 PROTEZIONE DEI CATODI MEDIANTE PEDOT	13
2.2.1 <i>Materiali e metodi</i>	13
2.2.2 <i>Caratterizzazione elettrochimica di celle Li/S con pEDOT</i>	15
2.3 PROTEZIONE DEI CATODI MEDIANTE POAP	16
2.3.1 <i>Materiali e metodi</i>	16
2.3.2 <i>Caratterizzazione elettrochimica di celle Li/S con pOAP</i>	17
2.4 SOLUZIONI ELETTROLITICHE PER CELLE Li/PS	18
2.4.1 <i>Materiali e metodi</i>	18
2.4.2 <i>Caratterizzazione chimico-fisica delle soluzioni elettrolitiche e dei catoliti</i>	18
3 CONCLUSIONI	20
4 RIFERIMENTI	21
5 ABBREVIAZIONI E ACRONIMI	22

Sommario

Nel presente Rapporto Tecnico sono descritte le attività svolte nell'ambito del Piano Annuale di Realizzazione 2017, in particolare nell'ambito del progetto "C.5 - Sistemi di accumulo di energia per il sistema elettrico".

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 lo studio delle interfasi elettrodiche in batterie Li/zolfo. Le attività del PAR2017 si sono focalizzate sull'utilizzo di *interlayer* carboniosi per limitare lo shuttle di polisolfuri (PS) in celle litio/zolfo. Partendo dall'attività di ricerca svolta nell'ambito del PAR2016 focalizzata sull'elettropolimerizzazione in situ dell'1,3-dirossolano (DOL) in presenza di bis(trifluorometansulfonil)immide di litio (LiTFSI) in concentrazione pari a 5m, direttamente sul catodo e all'interno di una membrana che fungeva da separatore/elettrolita solido, è stata studiata la polimerizzazione in situ del DOL su carbon paper commerciale, oltre che sul catodo, partendo da una soluzione più diluita del sale di litio. I risultati sono stati confrontati con quelli ottenuti con la formazione in situ di polietilenossidi su catodi a base di zolfo. L'*interlayer* carbonioso avrebbe dovuto migliorare il contatto elettrico del composito S-C sul supporto di stoffa di carbone, oltre che bloccare i polisolfuri. Inoltre, il polietere formatosi sopra e tra le fibre dell'*interlayer* carbonioso avrebbe dovuto ostacolare ulteriormente la migrazione dei PS attraverso l'*interlayer* di carbone.

Con l'obiettivo di confinare i PS in prossimità del catodo, sono stati eseguiti diversi tipi di assemblaggio di cella, utilizzando anche altri polimeri, polietilenediossati ofene e polio-amminofenolo, elettrosintetizzati *in situ* sul catodo. Tale *proof of concept* ha permesso di dimostrare la fattibilità di formare uno strato polimerico completamente *in situ* per impedire la migrazione dei PS. Tuttavia, le condizioni di elettrosintesi necessitano di una ulteriore ottimizzazione per limitare maggiormente lo *shuttling* dei PS e diventa indispensabile trovare anche separatori che blocchino maggiormente i PS per poter studiare le interfasi di ciascun elettrodo con l'elettrolita senza l'interferenza dei PS.

Sono state inoltre caratterizzate dal punto di vista chimico-fisico alcune soluzioni elettrolitiche per l'eventuale applicazione in celle Li/PS dove il dimetossietano è stato parzialmente sostituito dal dimetilsolfossido, meno tossico e meno volatile, con l'idea di realizzare un mezzo elettrolitico più compatibile dal punto di vista ambientale e più sicuro. Le caratteristiche di viscosità e conducibilità sono risultate molto interessanti e la caratterizzazione elettrochimica è tuttora in corso.

1 Introduzione

Sebbene le batterie litio/zolfo (Li/S) siano considerate la tecnologia di batteria di nuova generazione più prossima al mercato, soffrono ancora di diversi problemi:

- la bassa conducibilità dello zolfo e dei prodotti di riduzione Li_2S_2 e Li_2S ,
- la variazione di volume dello zolfo durante i processi di carica e di scarica causando la formazione di fratture e la perdita di contatto elettrico tra le particelle e il collettore di corrente,
- la solubilità dei polisolfuri (PS) di litio.

Durante il primo step di scarica del catodo di zolfo, si formano i PS a catena lunga che diffondono verso l'anodo di litio. Qui vengono ridotti in PS a catena corta e migrano verso il catodo dove vengono riossidati a PS a catena ancora più lunga o precipitano all'anodo, portando ad un aumento dello spessore del *solid electrolyte interface* (SEI). Tale fenomeno di shuttle è responsabile della diminuzione della capacità e dell'efficienza coulombica e dell'aumento della resistenza di cella durante il ciclaggio, influenzando le prestazioni della batteria Li/S sia in termini di energia che di potenza [1-6]. Per mitigare questi inconvenienti, sono state sviluppate diverse strategie, tra cui l'ottimizzazione della morfologia e della composizione del catodo [7-10], la formulazione dell'elettrolita [11-15] e la selezione di opportune barriere per ostacolare lo shuttle dei PS [16-20]. Quest'ultimo è un approccio semplice ed economico. Inserire una barriera carboniosa o modificare opportunamente il separatore determina una maggiore stabilità della cella, come dimostrato in diversi lavori [21-24]. La barriera di carbone ha due funzioni: localizza i PS vicino al catodo e agisce come un collettore di corrente aggiuntivo, riducendo la resistenza al trasferimento di carica sul catodo di zolfo, interposto tra il collettore di corrente e la barriera conduttrice.

Durante le attività del PAR2017 abbiamo esaminato la modifica *in situ* di una barriera carboniosa attraverso un processo di formazione di un polimero a base di polietilenossido ottenuto mediante elettropolimerizzazione (EP) dell'1,3-diossolano (DOL) sulle fibre di carbone. La polimerizzazione del DOL è un processo ben noto che si verifica spontaneamente in presenza di impurità o per via elettrochimica partendo da specie che possono favorire l'attacco nucleofilo o elettrofilo del DOL e, quindi, la sua polimerizzazione [21, 25, 26]. Secondo il meccanismo proposto nel 1990 da Aurbach et al. [27, 28], sia la polimerizzazione spontanea che quella elettrochimica portano alla formazione di un polimero a base di poli(etilenossido) o poli(metilenossido). Per semplicità, tale polimero verrà denominato pDOL.

La polimerizzazione del DOL può avvenire per ossidazione o per riduzione. In letteratura è riportato che la formazione spontanea di un film polimerico, per riduzione del DOL, ottenuto partendo da elettroliti a base di DOL, migliora l'interfaccia del Li [29, 30]. Tuttavia, pochi lavori dimostrano l'efficacia del polimero, ottenuto per ossidazione del DOL, sul catodo a base di zolfo [31, 32]. La Figura 1 riporta il meccanismo della polimerizzazione cationica.

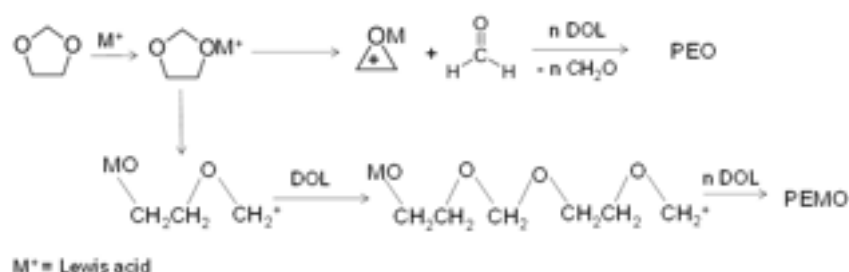


Figura 1. Polimerizzazione cationica del DOL.

Di recente abbiamo dimostrato che il sottile strato polimerico di pDOL ottenuto mediante l'EP catodica è in grado di proteggere in modo efficace i catodi a base di $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ e di zolfo e di migliorarne la loro stabilità al ciclaggio [32]. Tuttavia, la sostituzione del separatore e dell'elettrolita a fine EP rendeva il processo laborioso. Pertanto, abbiamo messo a punto un processo di EP a 4,3 V *in situ* in celle Li/S in un

unico passaggio. Al termine della polimerizzazione, la cella può essere direttamente testata nell'intervallo di potenziale delle celle Li/S senza necessità di essere disassemblata. Tale *proof of concept* dimostra la fattibilità di sviluppare un metodo di EP *one-pot* che possa essere di interesse anche a livello industriale.

Utilizzando lo stesso concetto abbiamo inoltre provato a elettrosintetizzare altri polimeri, il polimero conduttore polietilenediossatiotene (pEDOT) e il polimero non conduttore poli-*o*-amminofenolo (pOAP), ma la determinazione delle condizioni di elettropolimerizzazione è piuttosto complessa e i vantaggi ottenuti da questo metodo, almeno per i catodi a base di Li/S, non sono risultati molto evidenti.

Infine abbiamo caratterizzato mediante misure di conducibilità, viscosità e stabilità elettrochimica alcune miscele di elettroliti a base di DOL, dimetossietano (DME) e dimetilsolfossido (DMSO) per valutare se potessero essere adatti per l'applicazione in celle Li/PS.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

Film polimerici sottili per la stabilizzazione di interfasi elettrodiche in batterie Li/zolfo

2.1 Protezione dei catodi mediante pDOL

2.1.1 Materiali e metodi

Il composito di S-C è stato preparato mescolando zolfo (Furuuchi Chem. 99,9%) e carbone Ketijen Black (KB, Akzo Nobel EC700 JC) nel rapporto in peso 4: 1. La miscela contenente 80% p/p di S veniva scaldata a 155°C in un reattore in acciaio inossidabile sigillato per 24 h.

La preparazione degli elettrodi di zolfo è stata effettuata partendo da una sospensione idroalcolica, ottenuta mescolando S-C con alginato di sodio come legante (SA, Sigma-Aldrich) in H₂O : isopropanolo (1: 1 v/v) a 40°C. Gli elettrodi a base di zolfo (S 69% p/p, C 28% p/p, SA 3% p/p) sono stati preparati in atmosfera ambiente mediante *dip coating* su una stoffa di carbone e seccati per una notte in stufa a 60°C. Successivamente, sono stati ritagliati in dischetti da 9 mm di diametro e seccati sotto vuoto a 50°C per 1 h. Il carico di materiale attivo era di circa 1 mg_S cm⁻².

La caratterizzazione elettrochimica è stata effettuata in celle a T BOLA in Teflon® (Bohlender GmbH) assemblate in dry box (MBraun LabMaster SP, H₂O e O₂ < 0,1 ppm) in atmosfera di argon. Come anodo è stato utilizzato litio metallico e come separatore una fibra di vetro (Whatman GF/A).

Le soluzioni elettrolitiche sono state preparate da UNIBO utilizzando i sali di litio e i solventi acquistati dalla Sigma-Aldrich e riportati in Tabella 1. Le formulazioni elettrolitiche (Tabella 2) sono state preparate e conservate in dry box fino all'uso.

Data la somiglianza tra il pDOL e il polietilene ossido (pEO), abbiamo esaminato anche l'effetto del pEO depositato sul catodo tramite casting ex situ. Abbiamo dapprima disciolto il pEO e il sale di Li al fine di avere un sistema conduttore ionico a base di pEO-Li trifosorometansulfonato (LiTf) accresciuto sul catodo mediante casting del solvente. Il LiTf (purum, Fluka) e il pEO (MW = 600.000, Sigma-Aldrich) sono stati seccati sotto vuoto rispettivamente a 120°C e 55°C per 24 h. Successivamente, il sale e il monomero sono stati mescolati in dry box in rapporto 1 : 20. Alla miscela sono stati aggiunti 4% p/p di acetonitrile ed il tutto è stato tenuto sotto agitazione per 24 h. Infine, 0,1 mL di soluzione di pEO e LiTf sono stati depositati mediante *drop-cast* sul catodo di zolfo, lasciando che il solvente evaporasse per favorire la formazione del polimero a 50°C. Successivamente, l'elettrodo è stato seccato sotto vuoto a 50°C per 1 h e assemblato in cella aggiungendo il separatore imbibito con 0,1 mL di 1 MDD.

Tabella 1. Sali di litio e solventi studiati.

Nome prodotto	Formula bruta
Bis(trifluorometan)sulfonimide (LiTFSI)	CF ₃ SO ₂ NLiSO ₂ CF ₃
Nitrato di litio	LiNO ₃
Litio trifosorometansulfonato (LiTf)	CF ₃ SO ₃ Li
1,3-Diossolano (DOL)	C ₃ H ₆ O ₂
1,2-Dimetossietano (DME)	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ OCH ₃

Tabella 2. Formulazioni elettrolitiche studiate.

Composizione elettrolitica	Codice elettrolita
0,5 M LiTFSI in DOL	05MD
1 M LiTFSI-0,1 M LiNO ₃ in DOL:DME (1:1 v/v)	1MDD

Al fine di confinare i PS in prossimità del catodo sono stati eseguiti quattro tipi di assemblaggio mostrati in Figura 2, tre con il DOL e uno con il (pEO).

- Assemblaggio A: un interlayer di carbon paper (CP, Spectracarb 2050, Spectracorp) è stato interposto tra l'elettrodo e il separatore che è stato imbibito con 0,2 mL di 1 M LiTFSI-0,1 M LiNO₃ in DOL:DME (1:1 v/v) (1MDD).
- Assemblaggio B: 0,1 mL di 0,5 M LiTFSI-DOL (05MD) sono stati aggiunti sul CP per la polimerizzazione del DOL e quindi il separatore è stato imbibito con 0,1 mL di 1MDD.
- Assemblaggio C: 0,1 mL di 05MD sono stati aggiunti al catodo per la polimerizzazione del DOL e il separatore è stato imbibito con 0,1 mL di 1MDD, senza l'aggiunta dell'interlayer di CP.
- Assemblaggio D: 0,1 mL di soluzione di pEO-LiTf sono stati depositati mediante *drop-cast* sul catodo di zolfo, lasciando che il solvente evaporasse per favorire la formazione del polimero a 50°C. Successivamente, l'elettrodo è stato seccato sotto vuoto a 50°C per 1 h e assemblato in cella aggiungendo il separatore imbibito con 0,1 mL di 1 MDD.

L'elettropolimerizzazione (EP) del DOL è stata condotta mediante cronoamperometria (CA) a 4,3 V per 3 minuti. Al termine dell'EP, gli elettrodi di zolfo sono stati scaricati fino a 3 V.

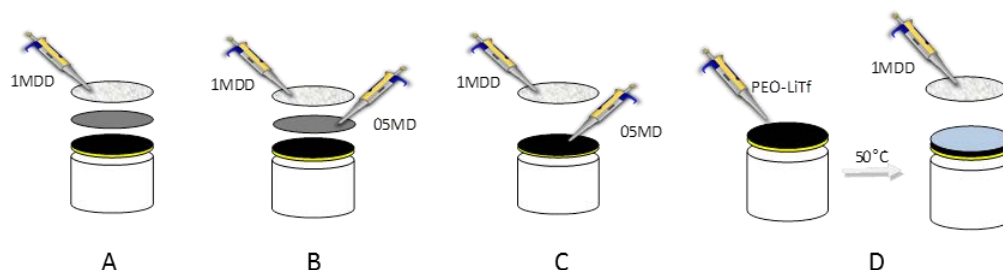


Figura 2. Schema dei quattro assemblaggi usati per confinare i PS in prossimità del catodo utilizzando pDOL e pEO.
A) interlayer di CP, B) interlayer di CP con pDOL formato in situ, C) pDOL formato in situ sul catodo e D) pEO depositato tramite casting ex situ sul catodo.

Una volta assemblate, le celle venivano poste in stufa a 30°C e lasciate a circuito aperto (OCV) per 1 h prima di effettuare la caratterizzazione elettrochimica.

La polimerizzazione elettrochimica del DOL e la caratterizzazione dell'elettrodo sono state eseguite in configurazione a 2 elettrodi attraverso un potenziostato/galvanostato multicanale Biologic VSP a 30°C.

Le misure di spettroscopia di impedenza (EIS) sono state effettuate in OCV nell'intervallo di frequenza 100 kHz - 100 mHz con una perturbazione di 5 mV e registrando 10 punti per decade. Il software EQUIVCRT Boukamp è stato utilizzato per il fitting dei dati di EIS.

Le voltammetrie cicliche (VC) sono state eseguite tra 1,5 V e 2,8 V con una velocità di scansione di 0,05 mV/s, partendo con una scansione anodica da OCV. I cicli di carica e scarica galvanostatica sono stati eseguiti a C/5 (calcolata sulla capacità teorica specifica dello zolfo di 1672 mAh g⁻¹) tra 1,5 V e 2,8 V. La prima scarica, corrispondente alla prima fase di litiazione del catodo, è considerata come ciclo 0, in modo che l'efficienza coulombica sia calcolata come rapporto tra le capacità di scarica e di carica di ogni ciclo [33]. La caratterizzazione chimico-fisica dei materiali e degli elettrodi è stata effettuata mediante microscopia elettronica a scansione (SEM) con un microscopio Zeiss EVO 50. Gli elettrodi non sono stati lavati prima delle analisi SEM per evitare che il sottile strato di pDOL venisse rimosso dalla superficie dell'elettrodo.

2.1.2 Caratterizzazione elettrochimica delle celle Li/S con *interlayer* e pDOL

La Figura 3 mostra le VC delle celle effettuate partendo con una scansione anodica da OCV a 2,8 V. Questo consente ai PS a catena lunga già disciolti (2,53 V e 2,44 V) di essere ossidati a zolfo elementare, ripristinando la capacità completa della batteria prima di scaricarla. Il picco di riduzione a 2,3 V corrisponde alla riduzione dello zolfo a PS a catena lunga, i due picchi redox a 2,10 e 2,0 V sono dovuti alla transizione multistep dei PS a catena lunga a PS a catena corta e a sali insolubili. I picchi di ossidazione a 2,35 e 2,45 V

sono caratteristici, rispettivamente, dell'ossidazione di sali di Li_2S e dei PS a catena corta a PS a catena lunga (2,31-2,34 V), e di questi ultimi a S_8 (2,43-2,45 V) [34]. Il picco a 1,6 V è attribuibile alla riduzione dell'anione NO_3^- .

La prima VC della cella di tipo A con l'*interlayer* di CP è partita con una scansione catodica in quanto l'OCV era di 2,8 V. Nella seconda VC si osserva una diminuzione della corrente di riduzione, mentre la corrente di ossidazione rimane invariata. Un simile andamento della corrente si osserva anche con il catodo con lo strato di pEO (cella tipo D) che mostra un piccolo picco di ossidazione durante la scansione anodica iniziale, in quanto partiva da un OCV di 2,4 V. Le VC della cella di tipo B con la barriera di CP con pDOL sono invece sovrapposte. L'OCV parte da ca. 2,2 V e la scansione anodica iniziale mostra un picco a 2,5 V che può essere attribuito ai PS a catena lunga che rimangono intrappolati vicino all'elettrodo grazie alla combinazione del pDOL e dello strato di CP che agiscono come barriere evitando la rimozione dei PS dal catodo.

Le VC della cella di tipo C senza *interlayer* e con il catodo protetto da pDOL parte da un OCV di 2,4 V e mostrano un picco di ossidazione durante la prima scansione anodica simile a quello della cella di tipo D con lo strato di pEO. I due picchi di riduzione a circa 2 V, relativi ai polisolfuri, presentano valori di corrente molto simili e inferiori alle correnti registrate nelle altre celle senza il pDOL. Questo potrebbe essere correlato ad un parziale trattenimento di Li_2S_8 sulla superficie dell'elettrodo. Inoltre, il film di pDOL potrebbe rallentare lo *shuttling* dei PS in base alla loro dimensione. Le correnti sono inferiori a quelle ottenute con l'*interlayer* di CP; questo dimostra indirettamente che l'*interlayer* di CP è efficace nel miglioramento del contatto elettrico del materiale catodico.

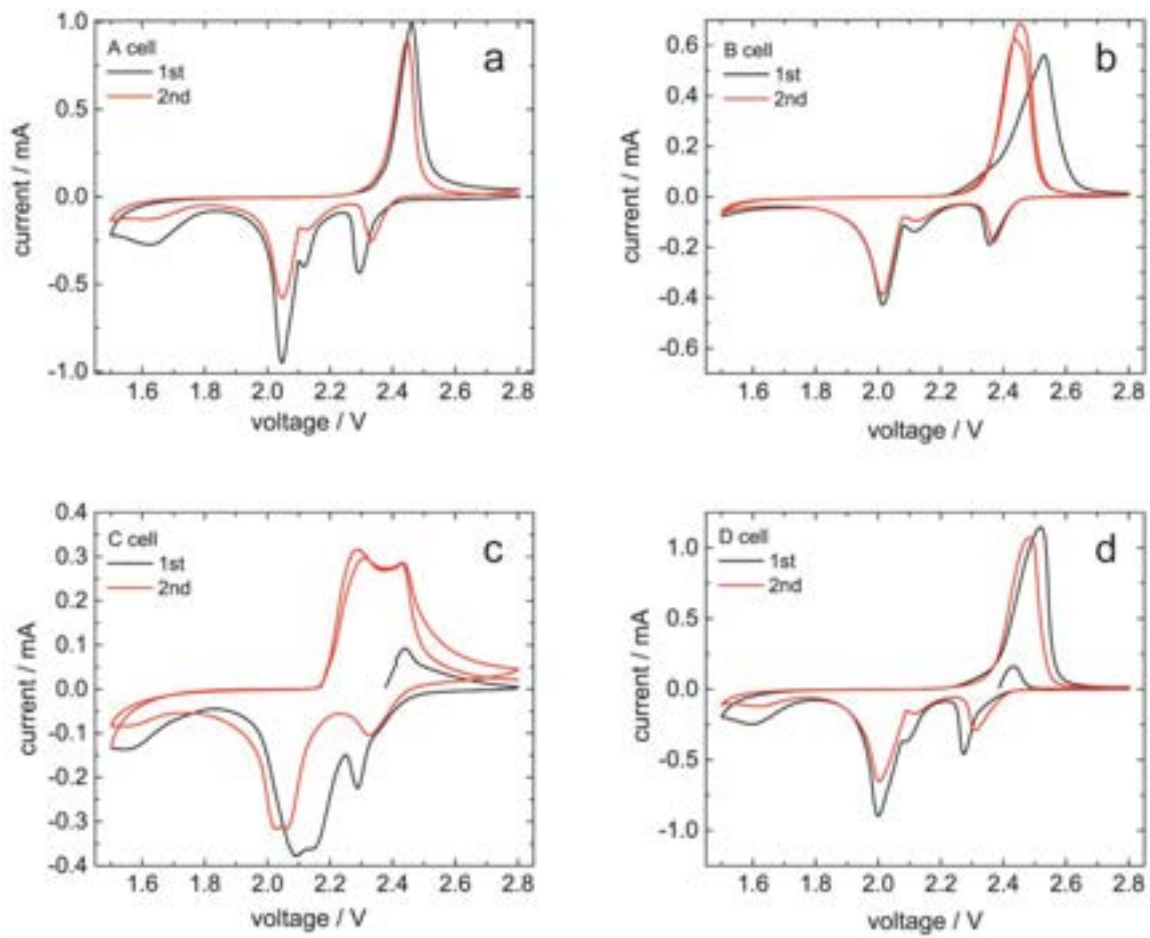


Figura 3. Voltammetrie cicliche delle celle di tipo A, B, C e D a $50 \mu\text{V s}^{-1}$.

La Figura 4 mostra i profili di voltaggio delle quattro celle. I profili mostrano diversi plateau in accordo con quanto osservato con le VC. I cicli di carica/scarica mostrano che la modifica dell'*interlayer* mediante pDOL è efficace nell'aumentare la stabilità della cella lungo il ciclaggio, sebbene riduca la capacità nei primi cicli. Mentre la cella A mostra una ritenzione di carica del 15% rispetto alla capacità iniziale, la cella B con pDOL formato in situ sul CP mostra una ritenzione di carica del 50% della capacità iniziale dopo 30 cicli, analogamente a quanto si osserva per la cella D con pEO.

La cella C (pDOL formato in situ sul catodo) mostra una ritenzione di carica del 40%. Tuttavia, la sua capacità specifica dopo 30 cicli è la più alta in quanto ha una capacità iniziale superiore rispetto a quella delle celle A, B e D. Nessuna delle quattro celle mostra, comunque, valori di capacità specifica soddisfacenti.

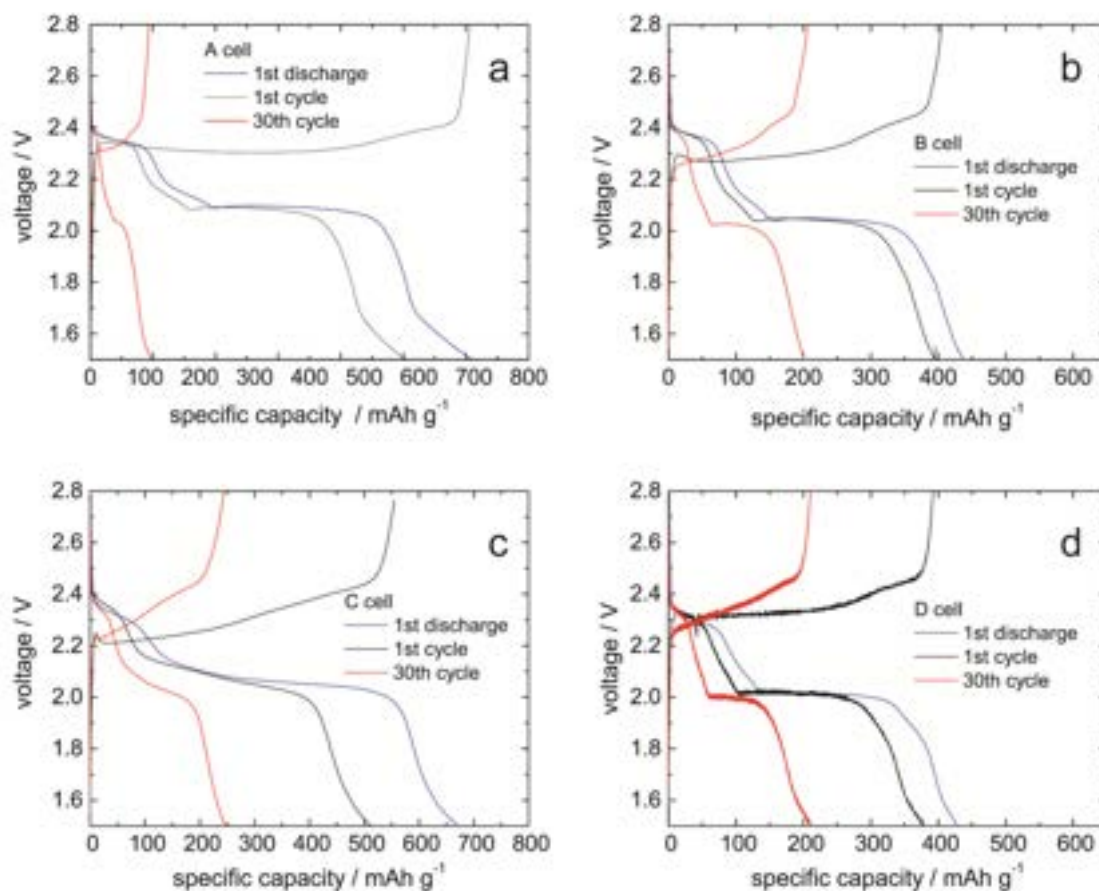


Figura 4. Profili di voltaggio del primo e del trentesimo ciclo a C/5 delle celle A, B, C e D.

Figura 5 a-b mostra gli spettri EIS delle quattro celle. I complessi fenomeni che si verificano in cella non consentono una buona qualità del fitting dei dati ($1,25e-3 \leq \chi^2 \leq 4,00e-5$) e l'esatta attribuzione dei parametri del circuito equivalente, come mostrato in Tabella 3.

La Figura 5a mostra i grafici di Nyquist della cella B prima e dopo l'EP. Non è facile dimostrare la presenza del pDOL sul CP. Gli spettri mostrano un grande semicerchio, una breve impedenza di Warburg e una caratteristica quasi-bloccante a bassa frequenza che potrebbe essere attribuita alla diffusione dei PS, ostacolata anche dall'*interlayer* di CP che può dare anche un contributo capacitivo. Questa caratteristica è ancora presente a potenziali più bassi, anche quando la cella è completamente scarica. La Figura 5b mostra gli spettri della cella B in stato di scarica, prima e dopo il ciclaggio. Negli spettri sono evidenti almeno due semicerchi compressi a frequenze alte e medio-basse, seguiti dalla Warburg attribuita alla diffusione dei PS. Il semicerchio ad alta frequenza è correlato al trasferimento di carica dei PS intermedi e il semicerchio a frequenza medio-bassa è attribuito alla formazione del Li_2S isolante.

Gli spettri della cella C in Figura 5c dopo l'EP mostrano un andamento simile a quello degli spettri in Figura 5a (cella B), attribuibile al fatto che la cella è completamente carica (OCV ca. 2,8 V) e vi è un accumulo di carica all'interfaccia dell'elettrodo. Infatti, a un valore di voltaggio più basso (2,4 V), si osservano due semicerchi dovuti alle reazioni di trasferimento di carica dei PS disciolti e dei PS a catena corta che portano alla formazione di Li_2S_2 e Li_2S insolubili. La cella C mostra lo stesso comportamento della cella B, durante il ciclaggio, nello stesso range di frequenze, come si osserva in Figura 5d. Tuttavia, le resistenze della cella C sono superiori a quelle della cella B e diventano evidenti i piccoli semicerchi ad alta frequenza, attribuibili al trasferimento di carica all'anodo di Li. Dai dati di EIS sembra che lo strato di pDOL formato sull'elettrodo sia più resistivo di quello formato sull'interlayer di CP, presumibilmente perché più spesso. Inoltre, l'aumento della resistenza dell'anodo al trasferimento di carica potrebbe suggerire che si forma un SEI resistivo dovuto a un non efficace ricoprimento del catodo con il pDOL, consentendo quindi ai PS di migrare verso l'anodo e reagire.

La cella A in Figura 5e mostra negli spettri iniziale e finale, registrati a un OCV maggiore di 2,6 V, il processo di diffusione di PS con una forte diminuzione della resistenza del semicerchio ad alta frequenza. Questo comportamento è stato osservato anche da Cañas et al. [35] e attribuito alla migliore accessibilità del materiale attivo in quanto sull'elettrodo viene prodotta una minore quantità di Li_2S isolante dopo un certo numero di cicli. La formazione di una minore quantità di Li_2S si riflette sull'elevata diminuzione della capacità specifica della cella A lungo il ciclaggio.

La cella D (Figura 5f) mostra valori di resistenza inferiori a quelli delle altre celle ed è abbastanza stabile durante il ciclaggio. Le celle A, B e D mostrano valori di resistenza simili. Al contrario, i semicerchi della cella C con pDOL sul catodo mostrano la più grande variazione di resistenza lungo il ciclaggio e un aumento anche della resistenza al trasferimento di carica dell'anodo attribuibile alla formazione di uno strato di passivazione.

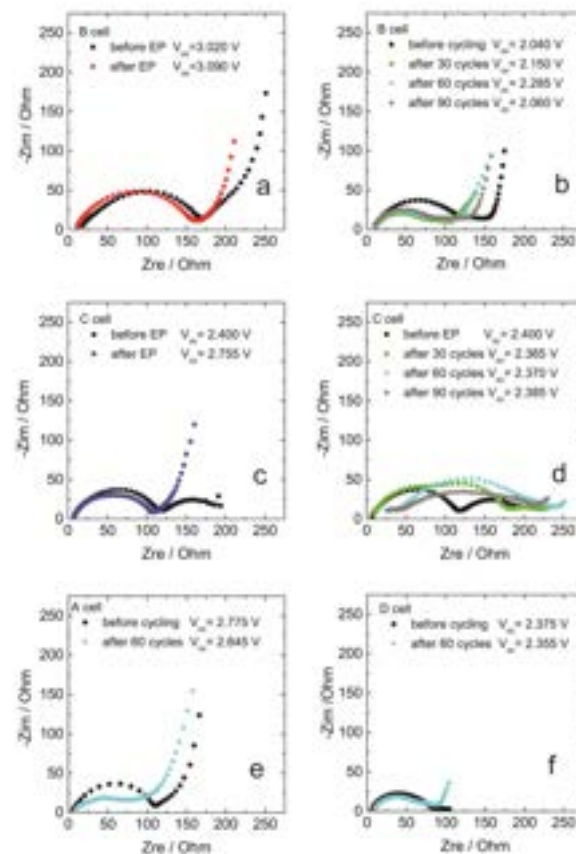


Figura 5. Spettri EIS effettuati nel range 100 kHz – 100 mHz delle celle a,b) B, c,d) C, e) A e f) D.

Tabella 3. Circuiti equivalenti e parametri del fitting dei dati di EIS mostrati in Figura 5.

Cell B	R1/ohm	R2/ohm	Q2/ $\mu\text{F s}^{n-1}$	R3/ohm	Q3/ $\mu\text{F s}^{n-1}$	R4/ohm	Q4/mF s^{n-1}	Q5/mF s^{n-1}
prima EP	15.9±0.2	15±3	4±2	138±4	11±9	88±20	4.5±0.4	10.0±0.6
R(RQ)(RQ)(RQ)Q			(0.86±0.04)		(0.77±0.01)		(0.69±0.05)	(0.97±0.05)
dopo EP R(RQ)(RQ)Q	9.4±0.2			147±4	8.6±0.6	44±35	8±4	14±21
					(0.75±0.01)		(0.5±0.2)	(0.89±0.09)
prima ciclaggio	9.7±0.2			98±5	5.11±0.4	56±7	1.3±0.2	15.5±0.4
R(RQ)(RQ)Q					(0.79±0.01)		(0.53±0.06)	(0.91±0.02)
dopo 30 cicli	9.9±0.2			56±4	6±8	46±6	0.9±0.1	25±1
R(RQ)(RQ)Q					(0.77±0.02)		(0.53±0.05)	(0.63±0.03)
dopo 60 cicli	7.8±0.2			56±3	5.0±0.6	58±6	0.9±0.1	16.7±0.4
R(RQ)(RQ)Q					(0.79±0.01)		(0.52±0.04)	(0.76±0.02)
dopo 90 cicli	8.1±0.2			63±3	4.72±0.5	72±6	1.2±0.1	16.4±0.3
R(RQ)(RQ)Q					(0.79±0.01)		(0.49±0.03)	(0.87±0.02)
Cell C	R1/ohm	R2/ohm	Q2/ $\mu\text{F s}^{n-1}$	R3/ohm	Q3/ $\mu\text{F s}^{n-1}$	R4/ohm	Q4/mF s^{n-1}	Q5/mF s^{n-1}
prima EP	5.5±0.1			112±1	9.7±0.5	82±5	3.6±0.3	
R(RQ)(RQ)					(0.75±0.04)		(0.69±0.03)	
dopo EP R(RQ)(RQ)Q	5.4 ±0.2			98±4	11±1	44±50	9±6	13±3
					(0.73±0.01)		(0.51±0.2)	(0.9±0.1)
dopo 30 cicli	8.1±0.2	71±6	1.8±0.2	96±9	15±0.3	49±11	4±1	
R(RQ)(RQ)			(0.86±0.01)		(0.84±0.04)		(0.7±0.1)	
dopo 60 cicli	11±2	11±2	0.2±0.1	108±10	40±3	154±11	1.5±0.5	
R(RQ)(RQ)			(1.00±0.06)		(0.75±0.02)		(0.29±0.03)	
dopo 90 cicli	14.6±0.5	11±2	0.2±0.1	28±13	190±49	196±14	0.8±0.1	
R(RQ)(RQ)			(1.00±0.05)		(0.71±0.09)		(0.36±0.01)	
Cell A	R1/ohm	R2/ohm	Q2/ $\mu\text{F s}^{n-1}$	R3/ohm	Q3/ $\mu\text{F s}^{n-1}$	R4/ohm	Q4/mF s^{n-1}	Q5/mF s^{n-1}
prima ciclaggio	4.7±0.3			104±5	8±1	45±45	6±4	13±3
R(RQ)(RQ)Q					(0.78±0.02)		(0.7±0.3)	(0.9±0.3)
dopo 60 cicli	7.3±0.3	9±4	1.0±0.8	44±16	35±22	62±27	2.0±0.6	9.3±0.5
R(RQ)(RQ)(RQ)Q			(1.00±0.09)		(0.7±0.1)		(0.5±0.2)	(0.83±0.03)
Cell D	R1/ohm	R2/ohm	Q2/ $\mu\text{F s}^{n-1}$	R3/ohm	Q3/ $\mu\text{F s}^{n-1}$	R4/ohm	Q4/mF s^{n-1}	Q5/mF s^{n-1}
prima ciclaggio	5.7±0.3	44±30	5±2	34±31	86±50			
R(RQ)(RQ)			(0.84±0.02)		(0.7±0.2)			
dopo 60 cicli	6.8±0.2	52±4	0.17±0.02			35±7	1.9±0.3	40±2
R(RQ)(RQ)Q			(0.71±0.02)				(0.51±0.07)	(0.78±0.04)

La Figura 6 mostra le immagini SEM degli elettrodi delle celle B e C con pDOL dopo il ciclaggio. Mentre il catodo della cella B (lato rivolto verso l'*interlayer* di CP) in Figura 6a non mostra alcuna evidenza della formazione del pDOL, il catodo della cella C (lato rivolto verso l'elettrolita) in Figura 6b mostra lo strato di pDOL sulla superficie e tra le fibre della stoffa di carbone.

Come atteso, nel caso della cella B, la polimerizzazione è avvenuta principalmente sulla superficie del CP (Figura 7a e 7b) sui era stata depositata la soluzione di O5MD. Le immagini SEM in Figura 7c e 7d mostrano il lato del CP a contatto con il catodo mostrato in Figura 6b. È evidente che la polimerizzazione non sia avvenuta in modo omogeneo all'interno del CP, ma principalmente sul lato direttamente imbibito con la soluzione di DOL. Un pretrattamento di imbibizione del CP con la soluzione di O5MD potrebbe favorire una migliore distribuzione del pDOL per avere un più efficace effetto barriera dei PS.

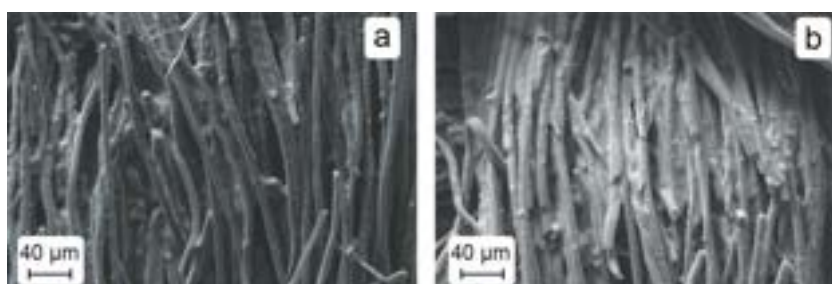


Figura 6. Immagini SEM del catodo delle celle a) B e b) C dopo 50 cicli galvanostatici di carica/scarica.

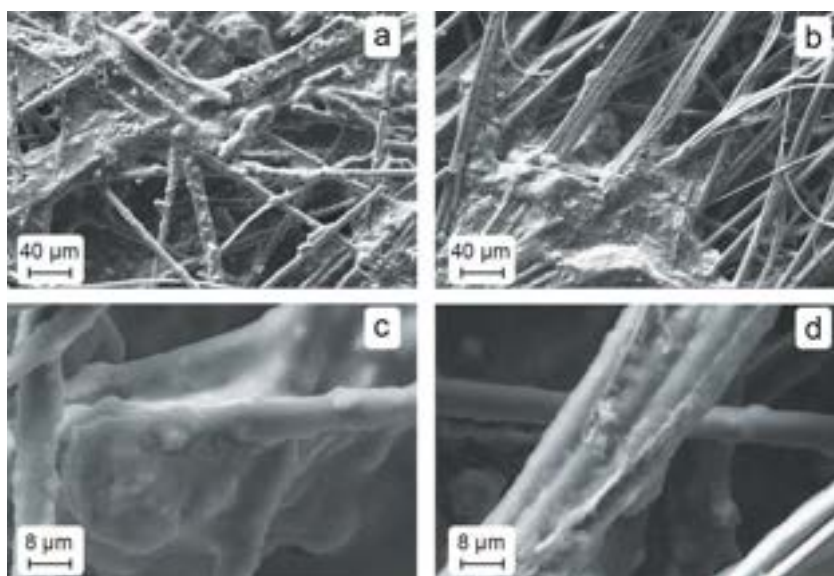


Figura 7. Immagini SEM dell'*interlayer* di CP: a) e b) dal lato del separatore, c) e d) dal lato del catodo dopo 50 cicli galvanostatici di carica/scarica.

2.2 Protezione dei catodi mediante pEDOT

2.2.1 Materiali e metodi

Per le soluzioni monomeriche sono stati usati: 3,4-etilenediossatiotefene (EDOT, Sigma Aldrich, 97%), DOL, DME, LiTFSI, e LiNO₃.

Sono stati effettuati studi preliminari di elettropolimerizzazione dell'EDOT su platino e CP.

Per l'assemblaggio delle celle elettrochimiche è stato usato come anodo un elettrodo di litio metallico (diametro 15 mm), come catodo un elettrodo composito a base di carbone e zolfo elementare (30:70 in peso) con 80% S-C, 10% carbone Super C45 e 10% PVDF) (diametro 15 mm) su Al. Come separatori sono stati usati una microfibra di vetro Whatman GF/A o una membrana di polipropilene Celgard 2500 (entrambi con diametro di 18 mm). Gli studi preliminari sulla polimerizzazione dell'EDOT sono stati condotti utilizzando soluzioni 6,8 mM di EDOT in DME:DOL (1:1 in volume), 1 M LiTFSI, 0,25 M LiNO₃ e 6,8 mM di EDOT in DME, 1 M LiTFSI, 0,25 M LiNO₃. La prima soluzione è stata scelta al fine di mimare con le indagini preliminari la situazione all'interno della cella Li/S finale. La seconda soluzione ha il solo scopo di evidenziare meglio la polimerizzazione dell'EDOT. Infatti, il DOL polimerizza nello stesso intervallo di potenziale dell'EDOT come si può vedere in Figura 7. La Figura 8 mostra le immagini SEM dei due elettrodi CP/pEDOT ottenuti in assenza e in presenza di DOL.

Per l'assemblaggio delle celle elettrochimiche nelle quali è stata effettuata l'elettropolimerizzazione in situ è stata usata una soluzione 10 mM di EDOT in DME:DOL (1:1 v/v), 1 M LiTFSI e 0,25 M LiNO₃ (soluzione **B**). Sono stati utilizzati due diversi tipi di separatore: il Whatman GF/A e Celgard 2500. I due separatori richiedono diverse quantità di elettrolita DOL:DME (1:1 v/v), 1 M LiTFSI e 0,25 M LiNO₃ (soluzione **A**). A tal proposito, al Celgard 2500 sono stati aggiunti 20 μ L di elettrolita, mentre per il Whatman GF/A sono stati aggiunti 20, 80 o 100 μ L di elettrolita per individuare la quantità ottimale. Sono state assemblate celle Li/S con e senza soluzione monomerica. 20 μ L delle soluzioni monomeriche preparate sono state aggiunte direttamente sul catodo durante l'assemblaggio in dry-box secondo come riportato in Figura 9.

Il pEDOT è stato accresciuto sui catodi S-C per via galvanostatica a $1,2 \text{ mA cm}^{-2}$ per alcuni secondi con successiva scarica di $-0,6 \text{ mA cm}^{-2}$.

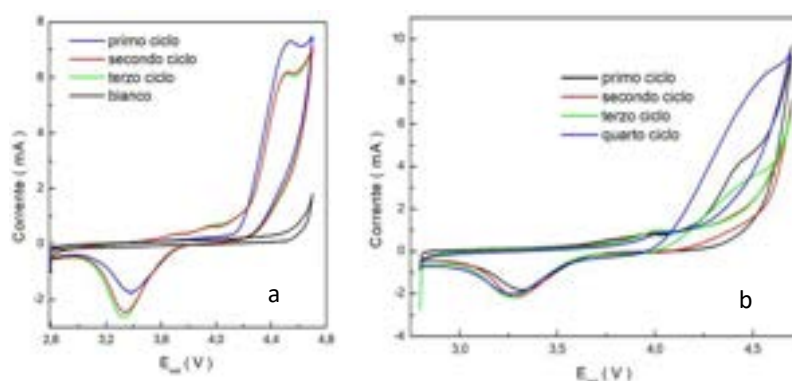


Figura 7. VC a 50 mV/s di CP in a) 6,8 mM di EDOT in DME, 1 M LiTFSI, 0,25 M LiNO₃, b) 6,8 mM di EDOT in DOL:DME, 1 M LiTFSI, 0,25 M LiNO₃.

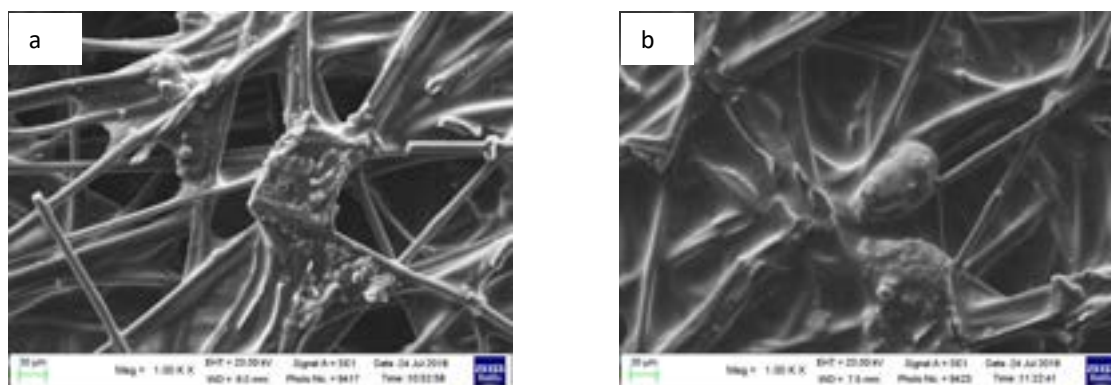


Figura 8. a) CP/PEDOT preparato in 6,8 mM di EDOT- DME-1 M LiTFSI-0,25 M LiNO₃, b) CP/pEDOT preparato in 6,8 mM di EDOT - DOL:DME. 1 M LiTFSI-0,25 M LiNO₃.

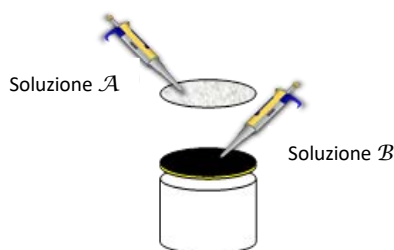


Figura 9. Schema dell'assemblaggio usato per confinare i PS in prossimità del catodo utilizzando pEDOT.

2.2.2 Caratterizzazione elettrochimica di celle Li/S con pEDOT

La Figura 10 riporta i profili del voltaggio di una cella Li/S ($0,75 \text{ mg}_S \text{ cm}^{-2}$) con il separatore Whatman imbibito con $80 \mu\text{L}$ di elettrolita (Figura 10a) confrontata con una cella Li/S ($1,01 \text{ mg}_S \text{ cm}^{-2}$) senza pEDOT con il separatore Whatman imbibito con $100 \mu\text{L}$ di elettrolita (Figura 10b).

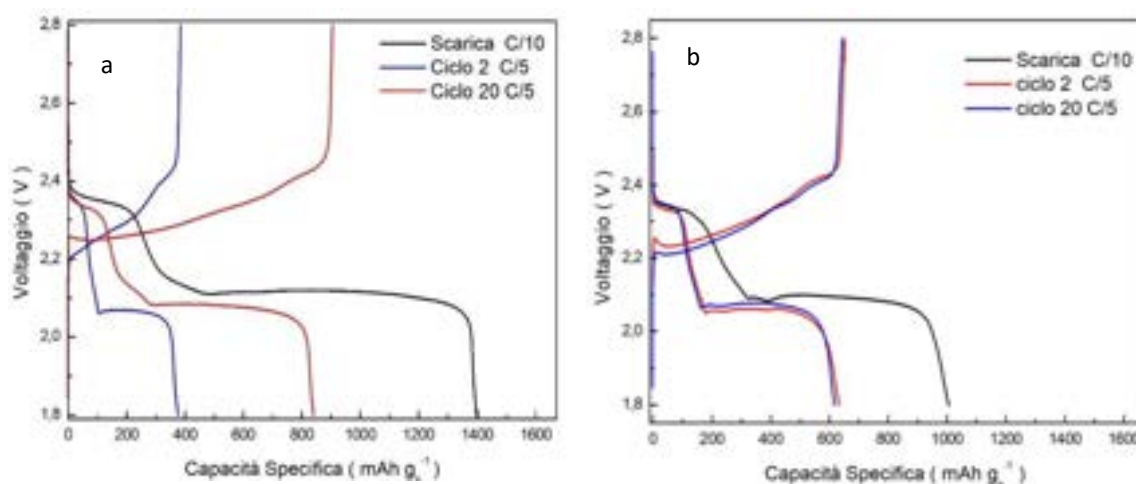


Figura 10. Profili di voltaggio di cella Li/S a) con protezione di pEDOT e b) senza protezione.

Si vede che la cella con la protezione di pEDOT ha una capacità specifica iniziale più elevata, nonostante l'elettrodo sia stato sottoposto a potenziali elevati per via della elettropolimerizzazione *in situ*. Anche il 2° ciclo a corrente più elevata ha una capacità specifica superiore, che tuttavia diminuisce con i ripetuti cicli di carica e scarica. Pertanto, si può sicuramente osservare che l'effetto del pEDOT non è stabile nel tempo. Immagini SEM della superficie dell'elettrodo dopo i cicli di carica e scarica hanno evidenziato la presenza di un film piuttosto spesso sull'elettrodo, con diverse fratture, come si può vedere nell'immagine di Figura 11. Un tale strato potrebbe risultare sia dalla presenza di pEDOT e pDOL, che come si è visto possono coesistere, che dalla deposizione irreversibile di prodotti di riduzione insolubili come Li_2S .

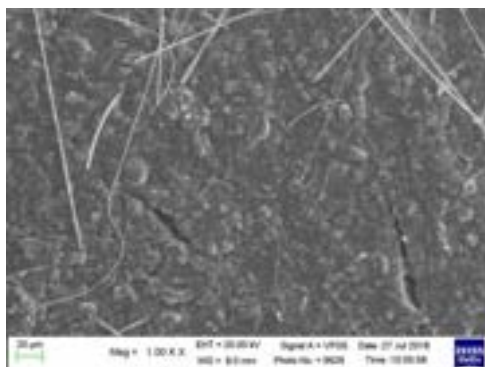


Figura 11. SEM di S-C/pEDOT dopo ripetuti cicli di carica/scarica.

2.3 Protezione dei catodi mediante pOAP

2.3.1 Materiali e metodi

Per le soluzioni monomeriche sono stati usati: o-amminofenolo (oAP, Sigma Aldrich, 99%), DOL, DME, LiTFSI, e LiNO_3 .

Sono stati effettuati studi preliminari di elettropolimerizzazione dell'oAP su platino e CP.

Per l'assemblaggio delle celle elettrochimiche è stato usato litio metallico (diametro 15 mm) come anodo un elettrodo composito a base di stoffa di carbone e zolfo elementare (37:63 in peso, diametro 15 mm). Come separatori è stato usato il Whatman GF/A (diametro 18 mm). Gli studi preliminari sulla polimerizzazione dell'oAP sono stati condotti utilizzando soluzioni 0,15 mM di oAP in DME:DOL (1:1 in volume)- 1 M LiTFSI. La Figura 12 mostra le VC di accrescimento del OAP su CP e la VC del CP nudo. Si vede che il polimero accresciuto tende a passivare l'elettrodo. La Figura 13 riporta le immagini SEM del CP e del CP/pOAP che evidenziano l'accrescimento del polimero.

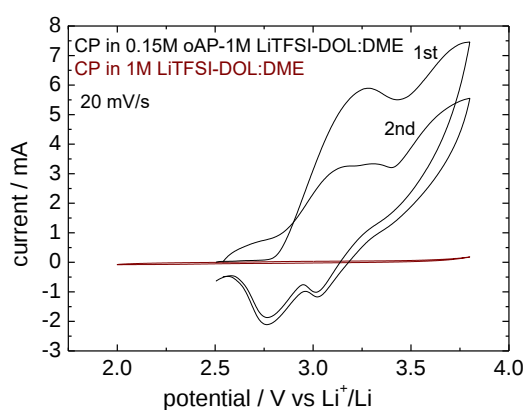


Figura 12. CVs a 20 mV/s di CP in 0,15 M OAP, 1M LiTFSI-DOL:DME e di CP in 1M LiTFSI-DOL:DME.

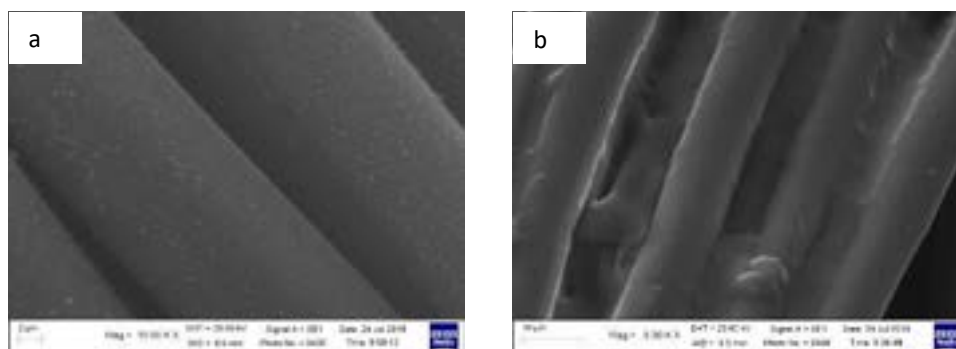


Figura 13. SEM di a) CP e b) CP/pOAP.

E' stato preparato un elettrodo composito (S-K) utilizzando una stoffa di carbone ad alta area superficiale (Kynol® ACC-507-15, Kynol™, spessore 0,5 mm, peso 120 g m^{-2} , area specifica $1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). La stoffa e lo zolfo elementare un rapporto di peso (30:70) sono stati sigillati in un reattore di acciaio, portati a 156°C e lasciati a tale T per 24 ore. La stoffa, che all'occhio appare di un nero meno deciso, è stata quindi analizzata mediante porosimetria, SEM –EDS, TGA e per verificare la presenza quali-quantitativa di zolfo come riportato in Figura 14.

Dall'analisi porosimetrica si è osservato che la deposizione dello zolfo ha portato alla chiusura dei pori del carbone. Infatti, l'area superficiale è ora talmente piccola che non è possibile avere una misura attendibile. Al contrario, l'analisi porosimetrica effettuata sulla stoffa pristina ha dato risultati confrontabili con quelli della scheda tecnica. L'analisi SEM mostra che lo zolfo ha trovato posto anche tra le fibre e non solo sulle fibre della stoffa. Infine, l'analisi TGA ha mostrato che la quantità di zolfo sulla stoffa è 62,6%. Parte di

questo zolfo, probabilmente quello che si trova nei pori, viene eliminato a temperature più elevate. Degno di nota è il carico di zolfo di questo tipo di elettrodo che raggiunge i 18 mg/cm².

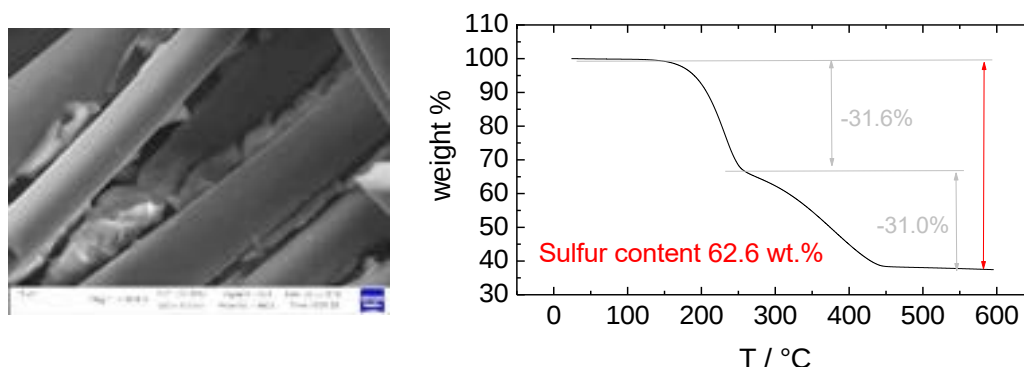


Figura 14. a) SEM di S-K e b) TGA di S-K in atmosfera di Ar.

Per l'assemblaggio delle celle elettrochimiche nelle quali è stata effettuata l'elettropolimerizzazione *in situ* è stata usata una soluzione 0,15 M OAP in DME:DOL (1:1), 1 M LiTFSI, e 0,1 M LiNO₃ e il separatore Whatman GF/A imbibito con 100 µL di elettrolita DME:DOL (1:1), 1 M LiTFSI e 0,1 M LiNO₃.

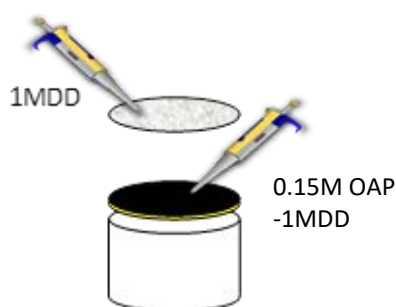


Figura 15. Schema dell'assemblaggio usato per confinare i PS in prossimità del catodo utilizzando pOAP.

2.3.2 Caratterizzazione elettrochimica di celle Li/S con pOAP

Il pOAP è stato accresciuto sui catodi S-K per via voltammetrica (10 cicli), come si può vedere in Figura 16a. Anche in questo caso l'effetto passivante del film accresciuto è evidente.

La Figura 16b mostra invece i profili di scarica delle celle dove si evince che l'effetto passivante del pOAP non è poi così drammatico sui valori di capacità, anche se si notano sovratensioni più elevate nelle due celle con S-K/pOAP se confrontate con la cella con solo S-K.

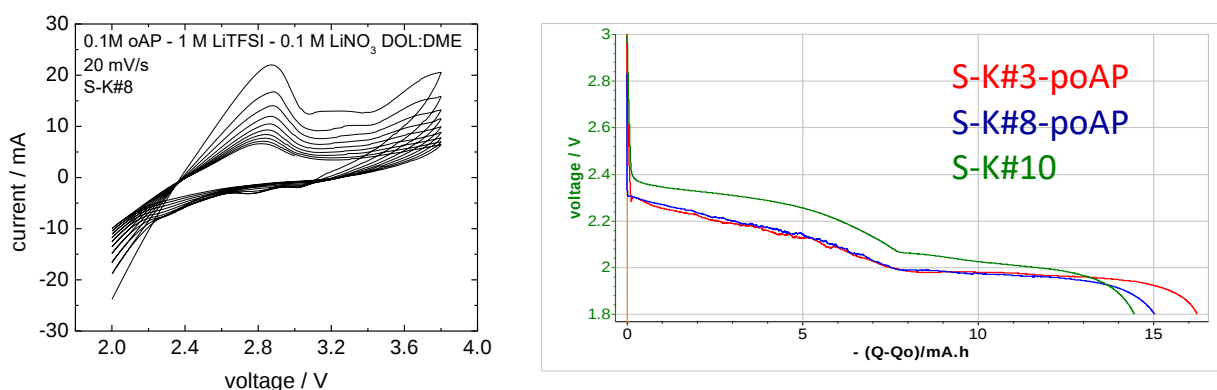


Figura 16. a) CVs a 20 mV/s di S-K in 0.15 M OAP, 1M LiTFSI, 0.1M LiNO₃, DOL:DME e b) profili di voltaggio di cella durante la prima scarica a $i=2$ mA.

Sebbene la capacità specifica non sia elevata (circa 300 mAh/g) in quanto il tipo di supporto carbonioso necessita di ottimizzazione, la capacità totale è di circa 15 mAh, cioè 8,5 mAh/cm², un valore decisamente elevato per celle Li/S.

2.4 Soluzioni elettrolitiche per celle Li/PS

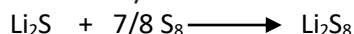
2.4.1 Materiali e metodi

Le soluzioni elettrolitiche sono state preparate in dry box. I sali di litio sono stati aggiunti in un matraccio e successivamente si è portato a volume con la soluzione, precedentemente preparata, contenente il DOL, il DME e il DMSO in rapporti volumetrici differenti.

Tabella 4. Composizione delle soluzioni elettrolitiche.

Solventi (Rapporto in volume)	Sali LiTFSI/LiNO ₃
DOL:DME (1:1)	0,25M / 0,1M
DOL:DME:DMSO (1:1:1)	0,25M / 0,1M
DOL:DME:DMSO (1:0,5:0,5)	0,25M / 0,1M
DOL:DME:DMSO (1:1:0,5)	0,25M / 0,1M
DOL:DMSO (1:1)	0,25M / 0,1M

La preparazione del catolita è stata condotta in dry-box secondo la seguente reazione:



Sono stati aggiunti in un vial Li₂S e S₈ in rapporti molari 1:7, allo scopo di ottenere una quantità pari al 5% in peso di Li₂S₈ corrispondente ad una concentrazione di circa 0,2M. Successivamente è stata aggiunta la miscela di solventi senza sali. La soluzione, nel recipiente sigillato in dry-box, è stata tenuta sotto agitazione magnetica e riscaldata a 70 °C per 48 ore. Al termine dei due giorni la soluzione appariva di colore ocraceo omogeneo, usando la soluzione DOL:DME 1:1 e di colore rosso scuro quando nella miscela era presente il DMSO, indicazione della presenza dei polisolfuri a lunga catena (Figura 17).



Figura 17. a) Soluzione di polisolfuri in DOL:DME (1:1) b) Elettrolita composto da DOL:DMSO (1:1).

2.4.2 Caratterizzazione chimico-fisica delle soluzioni elettrolitiche e dei catoliti.

Lo studio sui polisolfuri è iniziato con l'identificazione mediante spettrofotometria UV-VIS, delle specie presenti nelle miscele di solventi usati come base per le soluzioni elettrolitiche: DOL:DME (1:1), DOL:DME:DMSO (1:1:0,5), DOL:DME:DMSO (1:1:1), DOL:DME:DMSO (1:0,5:0,5), DOL:DMSO (1:1). Tali rapporti sono stati scelti al fine di analizzare se l'effetto del DMSO potesse migliorare o meno l'efficienza elettrochimica.

La Figura 18 mostra le bande di assorbimento dei polisolfuri nelle diverse soluzioni. La soluzione concentrata di DOL:DME è risultata troppo assorbente. D'altra parte quella diluita non era stabile nel

tempo. Per condurre le misure di assorbimento, quindi, è stato necessario utilizzare dei riduttori di cammino ottico (9,95 mm) in quarzo per le celle di riferimento e del campione allo scopo di poter utilizzare la soluzione concentrata. Nel DOL:DME si osserva una sola banda di assorbimento tra i 400 e i 500 nm. Tale profilo indica la possibile co-esistenza di diversi polisolfuri in equilibrio tra loro ($2S_6^{2-} \rightarrow S_4^{2-} + S_8^{2-}$) dove però l' S_4^{2-} sembra essere il prodotto principale. Il DMSO dissolve molto bene i polisolfuri che sono stabili anche in soluzioni diluite che hanno evidenziato le bande dell' S_4^{2-} e dell' S_6^{2-} , le cui bande a 315 e a 360 nm erano nascoste. Pertanto, nei solventi in cui è presente il DMSO, appaiono tre picchi ben distinti che corrispondono ai picchi di assorbimento delle specie S_4^{2-} , S_6^{2-} e S_8^{2-} [36].

Ciò conferma l'aumento della solubilità dei polisolfuri a lunga catena nel DMSO e anche la loro stabilità, il che consente di partire da uno stato iniziale carico ad un potenziale più elevato (ca. 2,5 V). Le analisi spettrofotometriche hanno dimostrato inoltre che le specie in soluzione sono stabili nel tempo, poiché gli spettri ottenuti a tempi diversi sono perfettamente sovrapponibili. Le prime osservazioni quindi hanno dimostrato che l'uso del DMSO può risultare vantaggioso in quanto stabilizza le forme a lunga catena dei polisolfuri.

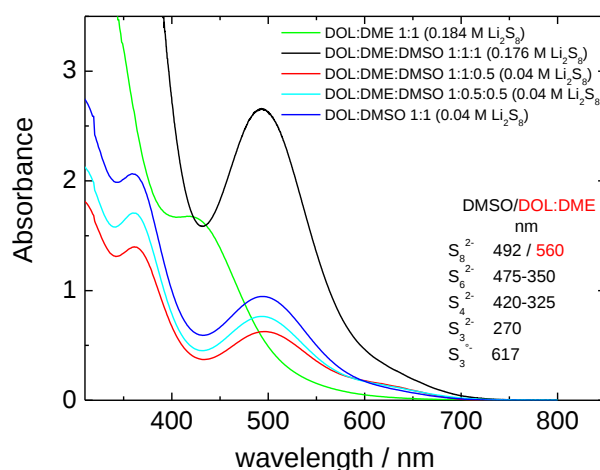


Figura 18. Spettri di assorbimento delle diverse soluzioni contenenti i polisolfuri

È stata misurata la conduttanza di soluzioni elettrolitiche contenenti LiTFSI 0,25M e LiNO₃ 0,1M, prive di polisolfuri (denominate per semplicità solo con gli acronimi dei solventi) e di soluzioni contenenti i polisolfuri (ca. 0,2 M nominale di Li₂S₈), cioè dei catoliti, a diversa temperatura. La figura 19a mostra la conducibilità specifica per soluzioni elettrolitiche e catoliti. Come atteso, a temperature più alte si assiste ad un aumento della conducibilità, tuttavia la soluzione contenente DOL:DME non sembra dipendere dalla temperatura nell'intervallo considerato e mantiene un valore costante di conduttività intorno ai 4 mS cm⁻¹. La presenza dei polisolfuri, come atteso, aumenta la conducibilità, che per la soluzione a base di soli DOL:DME diventa 5 mS cm⁻¹ e per la miscela con DOL:DMSO è 11 mS cm⁻¹. La maggiore polarità del DMSO, dovuta al gruppo S=O che ha polarità simile al gruppo carbonilico, contribuisce alla dissociazione degli ioni in soluzione. Tale dato conferma l'effetto del DMSO per le cinetiche di reazione in scarica e carica, che risultano accelerate proprio grazie alla migliore conduttività ionica.

Le varie soluzioni elettrolitiche usate, contenenti DOL, DME, DMSO sono state caratterizzate tramite misure reologiche e come previsto, all'aumentare del contenuto di DMSO la viscosità diventava più elevata

La Figura 19b mostra l'andamento della viscosità con la velocità di taglio delle soluzioni elettrolitiche. Come atteso, osservando l'andamento del grafico, la viscosità delle soluzioni a 25°C non si discosta molto da quella della soluzione con DOL:DME con l'aggiunta del DMSO. Si ha infatti che per le soluzioni ternarie la viscosità è circa 10⁻⁴ Pa s, mentre come ipotizzato, il solvente secondario DOL:DMSO presenta un valore di viscosità di circa un ordine di grandezza maggiore. Tale aumento può essere giustificato dall'assenza del DME che è il solvente meno viscoso e dalla maggiore quantità di DMSO nella soluzione.

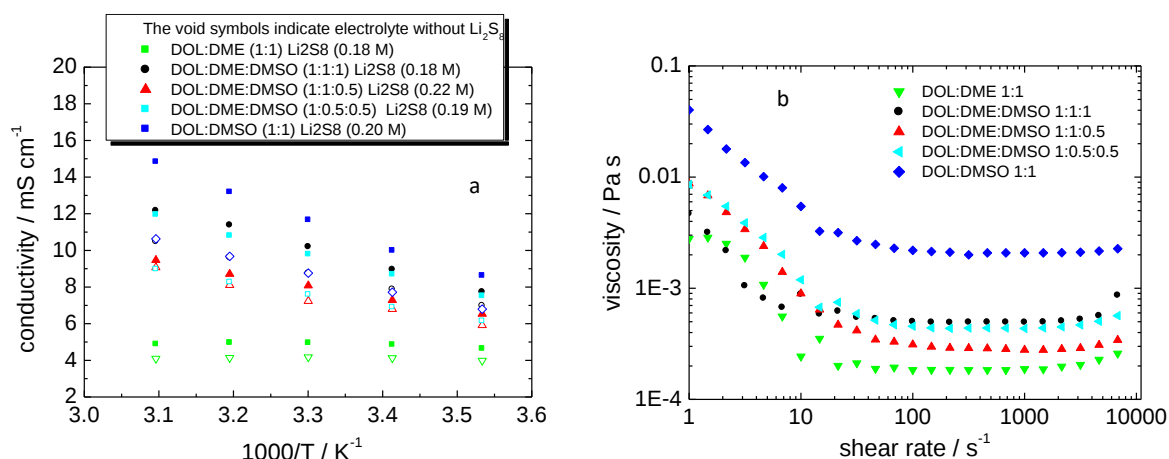


Figura 19. a) Conducibilità specifica delle soluzioni (simboli vuoti) e dei catoliti corrispondenti (simboli pieni), b) viscosità delle soluzioni elettrolitiche in funzione della velocità di taglio. Soluzioni e catoliti contenevano anche 1M LiTFSI e 0.1M LiNO_3 .

3 Conclusioni

Il lavoro di ricerca svolto durante il PAR2017 ci ha permesso di dimostrare la fattibilità di modificare un *interlayer* di CP e la superficie del catodo a base di zolfo mediante polimerizzazione *in situ* di un sottile strato di polietere partendo da una soluzione di DOL con una concentrazione di sale di Li relativamente bassa (0,5 M). Abbiamo dimostrato che è possibile effettuare la polimerizzazione *in situ* del DOL e di altri polimeri come pEDOT e pOAP. La tecnica è molto semplice e potrebbe essere applicabile a livello industriale. Individuare le migliori condizioni di polimerizzazione non è banale in quanto sia il tipo di solvente che il tipo di sale e la sua concentrazione, oltre alla concentrazione del monomero e alla corrente o potenziale di elettrosintesi, sono fondamentali per ottenere un buon film polimerico. Indubbiamente il processo *in situ* pone un vincolo sulla scelta del mezzo elettrolitico che quindi potrebbe non essere quello ottimale. Un film polimerico sul catodo è un metodo semplice ed efficace per migliorarne le prestazioni agendo in particolare sullo *shuttling* dei PS, preferibile all'introduzione di *interlayer* carboniosi se questi non sono sufficientemente sottili.

Le prestazioni elettrochimiche delle celle Li/S testate non sono state totalmente soddisfacenti ma tale strategia di polimerizzazione *in situ*, proposta per la prima volta, è di sicuro interesse.

Per quanto riguarda i catoliti per l'utilizzo in celle Li/PS sono state analizzate alcune formulazioni contenenti il DMSO. L'idea di utilizzare il DMSO per sostituire il DME è sicuramente in linea con l'aumento della sicurezza e della compatibilità ambientale di tali sistemi, oltre al mantenimento di una bassa viscosità per un'eventuale applicazione in sistemi a flusso. Le misure elettrochimiche su tali elettroliti sono in corso.

4 Riferimenti

- [1] R. Demir-Cakan, World Scientific, New Jersey, 2017.
- [2] A. Manthiram, Y. Fu, Y.-S. Su, Accounts of Chemical Research 46 (2013) 1125.
- [3] D. Bresser, S. Passerini, B. Scrosati, Chem. Commun. 49 (2013) 10545.
- [4] R. Elazari, G. Salitra, A. Garsuch, A. Panchenko, D. Aurbach, Adv. Mater. 23 (2011) 5641.
- [5] P. G. Bruce, S. A. Freunberger, L. J. Hardwick, J.-M. Tarascon, Nat. Mater. 11 (2011) 172.
- [6] Z. Lin, C. Liang, J. Mater. Chem. A, 3 (2015) 936.
- [7] X. Ji, K. Tae Lee, L. F. Nazar, Nature Mater. 8 (2009) 500.
- [8] G. C. Li, J. J. Hu, G. R. Li, S. H. Ye, X. P. Gao, J. Power Sources, 240 (2013) 598.
- [9] J. Song, M. L. Gordin, T. Xu, S. Chen, Z. Yu, H. Sohn, J. Lu, Y. Ren, Y. Duan, D. Wang, Angew. Chemie – International Ed. 54 (2015) 4325.
- [10] S.-E. Cheon, K. Ki-Seok, C. Ji-Hoon, K. Sun-Wook, C. Eog-Yong, K. Hee-Tak, J. Electrochem. Soc. 150 (2003) A796.
- [11] Q. Zou, Y. Chun Lu, J. Phys. Chem. Letters 7 (2016) 1518.
- [12] M. Agostini, J. Hassoun, Sci. Rep. 5 (2015) 7591.
- [13] L. Suo, Y.-S. Hu, H. Li, M. Armand, L. Chen, Nat. Commun. 4 (2013) 1481.
- [14] D. Lin, Y. Liu, Y. Cui, Nat. Nanotechnol. 12 (2017) 194.
- [15] A. Varzi, R. Raccichini, S. Passerini, B. Scrosati, Challenges and prospects of the role of solid electrolytes in the revitalization of lithium metal batteries, J. Mater. Chem. A 4 (2016) 17251.
- [16] S. Niu, W. Lv, G. Zhou, H. Shi, X. Qin, C. Zheng, T. Zhou, C. Luo, Y. Deng, B. Li, et al., Nano Energy 30 (2016) 138.
- [17] S. Zeng, L. Li, D. Zhao, J. Liu, W. Niu, N. Wang, S. Chen, J. Phys. Chem. C 121 (2017) 2495.
- [18] S. Moon, J.-K. Yoo, Y. H. Jung, J.-H. Kim, Y. S. Jung, D. K. Kim, J. Electrochem. Soc. 164 (2017) A6417.
- [19] Y. An, Z. Zhang, H. Fei, X. Xu, S. Xiong, J. Feng, L. Ci, J. Power Sources 363 (2017) 193.
- [20] L. Chen, L. L. Shaw, J. Power Sources 267 (2014) 770.
- [21] Y.-S. Su, Chem. Commun. 2012, 48, 8817–8819.
- [22] C. Zu, Y.-S. Su, Y. Fu, A. Manthiram, PCCP 15 (2013) 2291.
- [23] R. Singhal, S.-H. Chung, A. Manthiram, V. Kalra, J. Mater. Chem. A 3 (2015) 4530.
- [24] E. Peled, I. Shekhtman, T. Mukra, M. Goor, I. Belenkaya, D. Golodnitsky, J. Electrochem. Soc. 165 (2018) A6051.
- [25] R. Mateva, G. Wegner, G. Lieser, Polym. Lett. 11 (1973) 369.
- [26] G. Mengoli, S. Valcher, European Polymer Journal 11 (1975) 169.
- [27] D. Aurbach, O. Youngman, Y. Gofer, A. Meitav, P. Dan, Electrochim. Acta, 35 (1990) 625.
- [28] D. Aurbach, O. Youngman, P. Dan, Electrochim. Acta 35 (1990) 639.
- [29] V. Etacheri, U. Geiger, Y. Gofer, G. A. Roberts, I. C. Stefan, R. Fasching, D. Aurbach, Langmuir 28 (2012) 6175.
- [30] C. Qu, Y. Chen, X. Yang, H. Zhang, X. Lia, H. Zhang, Nano Energy 39 (2017) 262.
- [31] H. Zhong, Z. Xu, F. Ding, Sci. Rep. 6 (2016) 25484.
- [32] A. La Monaca, F. De Giorgio, F. Soavi, G. Tarquini, M. Di Carli, P. P. Prosini, C. Arbizzani, ChemElectroChem 5 (2018) 1272.
- [33] J. W. Park, K. Ueno, N. Tachikawa, K. Dokko, M. Watanabe, J. Phys. Chem. C 117 (2013) 20531.
- [34] K. Amine, R. Kanno, Y. Tzeng, MRS Bull. 39 (2014) 395.
- [35] N. A. Cañas, K. Hirose, B. Pascucci, N. Wagner, K. A. Friedrich, R. Hiesgen, Electrochim. Acta 97 (2013) 42.
- [36] Zou, Q. & Lu, Y. C. Solvent-Dictated Lithium Sulfur Redox Reactions: An Operando UV-vis Spectroscopic Study. J. Phys. Chem. Lett. 7 (2016) 1518

5 Abbreviazioni e acronimi

CP: *carbon paper*

DME: 1,2-dimetossietano

DMSO: dimetilsolfossido

DOL: 1,3-diossolano

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

EP: elettropolimerizzazione

LiTFSI: bis(trifluorometansulfonil)immide di litio

LiTf: litio trifosorometansulfonato

OCV: *open circuit voltage*

PEO: polietilene ossido

POAP: poliortoamminofenolo

PS: polisolfuri

SEI: *solid electrolyte interface*

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

05MD: 0,5 M LiTFSI in DOL

1MDD: 1 M LiTFSI-0,1 M LiNO₃ in DOL:DME (1:1 v/v)

Soluzione *A*: 1 M LiTFSI - 0,25 M - LiNO₃ DOL:DME (1:1 v/v)

Soluzione *B*: 10 mM di EDOT in 1 M LiTFSI - 0,25 M LiNO₃ - DME:DOL (1:1 v/v)

I risultati del Progetto sono stati oggetto di 1 lavoro, 3 presentazioni orali e 1 presentazione poster.

Lavori

1,3-Dioxolane: a Strategy to Improve Electrode Interfaces in Lithium Ion and Lithium-Sulfur Batteries.

A. La Monaca, F. De Giorgio, F. Soavi, G. Tarquini, M. Di Carli, P. P. Prosini, C. Arbizzani, ChemElectroChem, 5, 1272-1278 (2018).

Comunicazioni orali

Modified carbon paper interlayers in Li/S batteries

D. Brady, A. La Monaca, F. De Giorgio, C. Arbizzani

Giornate dell'Elettrochimica (GEI2018) 1st Winter Edition. Olympic Village, Sestriere, 21-25/01/2018.

Electrode/electrolyte interfaces in next generation lithium batteries

C. Arbizzani, F. De Giorgio, D. Marchese, F. Temperini

XLVI Congresso della Divisione di Chimica Fisica, Bologna, 25-28/06/2018

Coatings and electrode protection: new needs from next-generation battery technology

C. Arbizzani, F. De Giorgio, F. Temperini

69th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Bologna, 2-7/09/2018 (invito).

Presentazioni poster

Li/sulfur and Li/polysulfide systems: an investigation on electrode protections and electrode/electrolyte interfaces

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

19th Meeting on Lithium Batteries (IMLB). Kyoto (JP), 17-22/06/2018.

29 settembre 2018

Prof.ssa Catia Arbizzani

