



Ricerca di Sistema elettrico

Caratterizzazione dell'interfase Li/elettrolita in cella completa

C. Arbizzani, L. Bargnesi, G. Lacarbonara, D. Di Cillo



ALMA MATER STUDIORUM •
UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

CARATTERIZZAZIONE DELL'INTERFASE LI/ELETTROLITA IN CELLA COMPLETA

C. Arbizzani, L. Bargnesi, G. Lacarbonara, D. Di Cillo

Dipartimento di Chimica "Giacomo Ciamician"

Università di Bologna

Dicembre 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - III annualità

Obiettivo: *Tecnologie*

Progetto: 1.2 "Sistemi di accumulo, compresi elettrochimico e power to gas, e relative interfacce con le reti"

Work package: "WP1 - Accumulo elettrochimico"

Linea di attività: LA77 - *Litio metallico come anodo per batterie post litio-ione 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 "Sviluppo di elettroliti stabili per batterie sodio/ione e caratterizzazione dell'interfase dell'anodo di litio"

Responsabile scientifico ENEA: Mariasole Di Carli

Responsabile scientifico UNIBO: Catia Arbizzani

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	7
2.1 CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA DI CELLE SIMMETRICHE Li/LI CONTENENTI SALI DI AMMONIO COME ADDITIVI	7
2.1.1 <i>Assemblaggio celle</i>	7
2.1.2 <i>Misure di background per determinare la finestra di stabilità elettrochimica degli elettroliti</i>	9
2.1.3 <i>Effetto degli additivi sui processi di deposizione e stripping del litio</i>	9
2.1.4 <i>Stabilità elettrochimica del SEI con additivi basati su LP30</i>	11
2.1.5 <i>Stabilità elettrochimica del SEI con additivi basati sul PC</i>	14
2.2 CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA DI CELLE SIMMETRICHE Li/LI CON LITIO MODIFICATO EX SITU CON PDMS	16
2.3 STABILITÀ IN CELLA COMPLETA Li/LiFePO ₄ (LFP)	19
2.4 ANALISI DI DIFFRAZIONE DI RAGGI X (XRD)	19
2.5 TEM IN SITU	20
3 CONCLUSIONI	22
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	23
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI	24

Sommario

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

A seguito delle attività svolte con l'idea di ottenere uno strato protettivo sul litio durante il secondo anno di attività (L62), nel corso dell'ultimo anno l'Università di Bologna per quanto riguarda l'attività L77 ha completato la caratterizzazione dell'interfase Li metallico/elettrolita organico, per studiare la formazione ed evoluzione delle dendriti, cercando di evitare il più possibile l'utilizzo di agenti chimici impattanti per l'ambiente e la salute.

Per migliorare la deposizione e lo stripping degli ioni litio dalla superficie di un elettrodo a base di litio metallico e quindi ridurre la formazione e crescita delle dendriti, si è valutato l'utilizzo di additivi a base di sali di ammonio, in diversi sistemi elettrolitici. È stato inoltre ripreso il trattamento ex situ sulla superficie del litio metallico utilizzando il polidimetilsilossano (PDMS), iniziato con l'attività L62, per creare un SEI artificiale che possa anch'esso inibire la crescita dendritica aumentando la sicurezza e la vita di utilizzo della cella.

Sono state eseguite misure di voltammetria ciclica (VC), spettroscopia di impedenza (EIS) e cicli di carica e scarica (GCPL) a diverse densità di corrente, condotte in cella simmetrica con elettrodi di litio. Sono state condotte alcune misure in cella completa con LiFePO_4 per una valutazione preliminare dell'effetto del migliore additivo, definito tale in base alle misure effettuate in cella simmetrica Li/Li.

E' stata inoltre condotta una caratterizzazione approfondita mediante XRD per valutare l'effetto dell'additivo sul litio su lungo tempo, senza effettuare misure elettrochimiche. Sono state inoltre programmate misure TEM in situ per valutare l'effetto degli additivi sulla modifica dell'interfase elettrodo / elettrolita e il meccanismo di reazione dell'additivo a base di sali di ammonio. Purtroppo, a causa di ritardi negli interventi di manutenzione dello strumento, tale analisi è stata riprogrammata e verrà effettuata nel mese di marzo.

1 Introduzione

Dalla loro introduzione nel 1991, le batterie al litio ione (LIB) hanno causato uno sviluppo incredibilmente rapido nei dispositivi elettronici portatili e nell'ultima decade stanno contribuendo alla sempre maggior diffusione e crescita delle auto elettriche [1, 2], e che possano essere competitive rispetto alle fonti di energia fossili [1]. Il litio metallico possiede il più elevato valore di capacità teorica (3860 mAh/g) e il più basso potenziale di riduzione (- 3.04 V vs standard hydrogen electrode (SHE)), che lo rendono il miglior candidato per l'utilizzo come anodo in una LIB [1, 3]. L'utilizzo del litio metallico, nell'assemblaggio di celle elettrochimiche, non è un fatto recente, in quanto fu al centro della ricerca di batterie di già a partire dal 1970. Tuttavia, a causa di problemi di sicurezza durante il funzionamento vennero preferite celle con anodo a base di grafite [1]. Tutta l'esperienza ed il know how maturato hanno scaturito un nuovo interesse verso le LIB con anodo a base di litio metallico [1 – 4]. Il litio metallico, tuttavia, presenta problemi di sicurezza a causa della formazione delle dendriti. Durante i processi di carica e scarica, il litio metallico si ossida e diffonde in soluzione come Li^+ (processo di *stripping*), e successivamente, durante la carica, gli ioni si riducono ridepositandosi sull'elettrodo (processo di *plating*). Quest'ultimo processo dà origine a superfici non uniformi, ricche di dendriti, che possono estendersi fino ad arrivare a perforare il separatore, causando un corto circuito, oppure le dendriti possono staccarsi dall'elettrodo e rimanere in soluzione sotto forma di litio non più attivo dal punto di vista elettrochimico, non essendo più a contatto con il collettore di corrente [2], visibili in Figura 1. Questi fenomeni si riflettono quindi come potenziali problemi di sicurezza delle celle e, nella migliore delle ipotesi, di vita di ciclo.

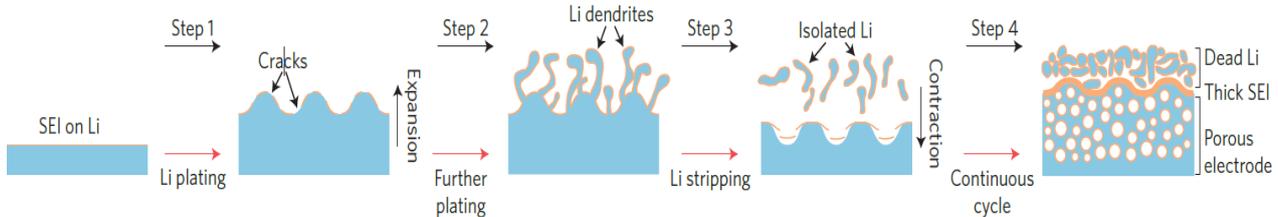


Figura 1 Step di formazione e crescita delle dendriti [1]

Gli elettroliti utilizzati nelle batterie al Li metallico contengono uno o più solventi e uno o più sali di litio. Nel momento in cui il litio metallico entra in contatto con l'elettrolita, reagisce spontaneamente decomponendo l'elettrolita [5 – 7]. I prodotti insolubili relativi a queste reazioni vanno a costituire la *solid electrolyte interphase* (SEI). I fattori che influenzano la formazione della SEI sono la composizione dell'elettrolita, la temperatura, la densità di corrente e la morfologia dell'anodo [4, 6].

La SEI può essere migliorata formando uno strato protettivo in situ, utilizzando additivi opportuni nell'elettrolita [8]. Questo tipo di strategia è detta in situ poiché si va ad aggiungere l'additivo direttamente nell'elettrolita per avere poi la formazione della SEI durante i primi cicli di funzionamento della cella e che poi possa rimanere stabile.

Un additivo pertanto dovrà essere in grado di reagire con il litio metallico prima delle componenti dell'elettrolita per proteggerne la stabilità [9, 10]; in secondo luogo, la SEI formata dovrà essere stabile per un grande numero di cicli altrimenti si ottiene l'effetto contrario, accelerando il processo di degradazione dell'elettrolita e della batteria.

La SEI dovrebbe limitare la crescita delle dendriti e al medesimo tempo garantire un'elevata efficienza coulombica [7, 9, 10]. La formazione di SEI in situ è piuttosto complicata ed è, inoltre, difficile controllarne la composizione. In letteratura sono stati descritti diversi additivi sotto forma di sali o solventi [9 – 13]. In questo report è descritto l'utilizzo di sali di ammonio e tetra-alchil ammonio esafluorofosfato (NH_4PF_6 , $\text{N}(\text{Me})_4\text{PF}_6$ ed $\text{N}(\text{Et})_4\text{PF}_6$) come additivi in soluzione. A nostra conoscenza, è la prima volta che tali additivi vengono utilizzati in sistemi a base di etilen carbonato (EC)-dimetil carbonato (DMC) 1:1 v/v con litio esafluorofosfato (LiPF_6) 1M (LP30) e propilene carbonato (PC) e 1,3 diossolano – dimetil etere (DOL – DME 1:1 p/p) con litio bis(trifluorometansolfonil)imide (LiTFSI) 1M. La nostra idea è che questi additivi possano avere un effetto sulla composizione del SEI e nella soppressione e/o controllo nella formazione delle dendriti

durante i processi di stripping e deposizione degli ioni litio, come mostrato in Figura 2. Il processo di “shielding” dipende dal tipo di additivo presente in soluzione. Le dendriti che si formano sulla superficie dell’elettrodo, per la loro forma acuminata, possiedono un campo elettrico più forte che faciliterà la deposizione del litio. Gli additivi presenti in soluzione vengono attratti dal campo elettrico presente in prossimità delle dendriti e accumulandosi, impediscono l’ulteriore deposizione degli ioni litio per repulsione elettrostatica, spostando la deposizione verso le zone dell’elettrodo più regolari.

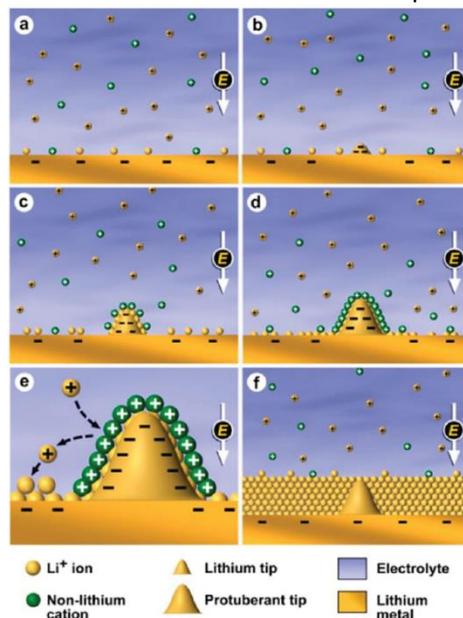


Figura 2 Formazioni di dendriti e meccanismi di inibizione della loro crescita attraverso l’uso di additivi in soluzione [4]

I sali di ammonio sono stati utilizzati in altri sistemi elettrochimici. È stato dimostrato che rendono più efficiente il processo di deposizione/stripping del rame metallico, con l’ottenimento di una deposizione più uniforme [14]. I sali di ammonio promuovono la formazione di un SEI più stabile, attraendo maggiormente anioni come il PF_6^- e TFSI^- , in prossimità del litio metallico, con l’effetto di prevenire la formazione delle dendriti [15, 16].

Per un approccio alternativo alla modalità di ottenimento di un SEI in situ, sono stati sviluppati nuovi metodi per la sua realizzazione ex situ, prima dell’assemblaggio della cella [12]. È possibile ottenere un SEI “artificiale” ex situ mediante pretrattamento elettrochimico, fisico o pretrattamento chimico. Uno dei vantaggi del primo è che è possibile svincolare la scelta dell’additivo dal mezzo elettrolitico utilizzato in cella e dalla natura del catodo [17]. Tuttavia, la sua realizzazione è piuttosto complessa, soprattutto in un contesto industriale. Le tecniche più utilizzate sono lo spin coating, la deposizione di strati atomici e l’immersione. I materiali depositati possono essere di varia natura: inorganica o polimeri organici. I primi permettono di contrastare con grande efficacia la crescita delle dendriti, ma allo stesso tempo sono molto sensibili alla variazione di volume che avvengono con l’elettrodo di litio metallico durante i processi di stripping e deposizione [4, 7]. I materiali polimerici invece hanno una flessibilità tale da permettere di formare SEI tali da mantenere un’integrità soddisfacente [1, 4]. Il pretrattamento chimico permette di modulare la composizione della SEI e il suo spessore. Si possono utilizzare reagenti gassosi, come l’azoto, liquidi o polimerici come il polidimetilsilossano (PDMS).

Il PDMS è un polimero sintetizzabile a partire da dimetilclorosilano che a sua volta può essere ottenuto dalla reazione diretta tra silicio e cloruro di metile. Il polimero, con formula bruta $(\text{C}_2\text{H}_6\text{OSi})_n$, è contraddistinto da diverse proprietà interessanti [18]. È inerte e ciò lo rende ideale per la passivazione di una superficie, e molto robusto il che riduce considerevolmente il rischio della formazione di fratture della SEI (Figura 3).

Infine, è da considerare la sua elevata flessibilità che permette all’interfase di non perdere integrità a causa delle fluttuazioni di volume che si hanno durante il processo [18]. Tuttavia, la sua scarsa conducibilità ionica

rende il processo di deposizione del litio molto difficile e ciò determina quindi delle perdite significative in termini di prestazioni della cella, formando un'interfase resistiva [19].

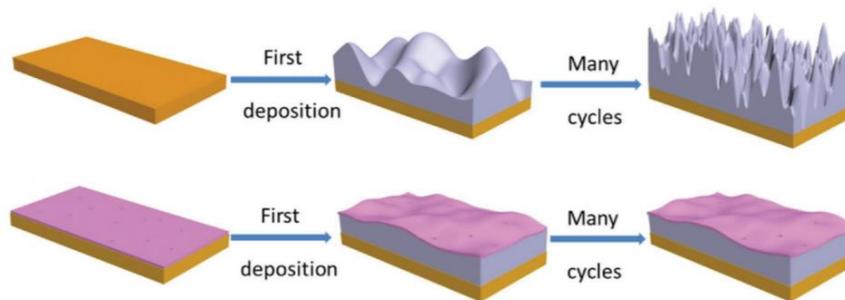


Figura 3 Schematizzazione del processo di formazione e di funzionamento dello strato di PDMS su un elettrodo [18]

La nostra attività, proseguendo l'attività dello scorso anno sull'utilizzo del PDMS per la protezione del Li in sistemi a base di DOL-DME [20], si è focalizzata sulla deposizione di uno strato sottile di PDMS direttamente sull'elettrodo per la valutazione dell'effetto del SEI in LP30 e in PC-LiTFSI.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

Per la modifica del SEI in situ e la realizzazione di SEI ex situ su elettrodi di litio metallico per aumentare la stabilità e la vita di ciclo della cella, si è deciso di seguire due approcci differenti tenendo conto della fattibilità del processo (costo degli additivi e impatto ambientale) e dell'efficacia sulla stabilità della vita di ciclo della cella dopo un sufficiente numero di cicli (> 400) a diverse densità di corrente:

1. Aggiunta in situ di additivi in soluzione elettrolitica in concentrazione pari a 0.05 M pari a circa l'1% in peso
2. Litio modificato ex situ con PDMS per creare un SEI artificiale

Sono state valutate le prestazioni elettrochimiche di celle simmetriche Litio//Litio, sono state eseguite analisi di diffrazione di raggi X (XRD) per valutare la presenza di Li_3N sugli elettrodi e infine sono state programmate le misure TEM in situ per valutare i processi di deposizione/stripping del litio in presenza di additivi.

2.1 Caratterizzazione elettrochimica di celle simmetriche Li/Li contenenti sali di ammonio come additivi

2.1.1 Assemblaggio celle

Sono state utilizzate celle elettrochimiche Gamry per le misure voltammetriche, celle Swagelok per le misure di EIS e di GCPL e celle BOLA per tutti gli altri test elettrochimici.

Le VC sono state condotte a tre elettrodi con dischi di acciaio con area 0.385 cm^2 , come elettrodi di lavoro e contro elettrodo, e litio metallico come elettrodo di riferimento.

Le misure di deposizione/stripping galvanostatiche del litio sono state condotte in configurazione simmetrica a due elettrodi, utilizzando come elettrodi di lavoro e contro elettrodo litio metallico puro o il litio modificato con PDMS. Gli elettrodi sono stati tagliati con fustelle di dimensioni diverse a seconda della cella utilizzata (0.785 cm^2 per celle Bola e 0.882 cm^2 per Swagelok).

Per l'elettrolita sono stati utilizzati: 1 M LiPF_6 in EC:DMC 1:1 v/v (LP30, Solvionic, 99.9%), propilene carbonato (PC, Sigma Aldrich, >99%), 1,3-diossolano (DOL, Sigma Aldrich, 99,5%), 1,2-dimetossietano (DME, Sigma Aldrich, 99,5%), litio bis(trifluorometano)sulfonimide (LiTFSI, Sigma Aldrich, 99,5%), ammonio esafluorofosfato (NH_4PF_6 , Fluorochem Co., >99%), tetrametil ammonio esafluorofosfato (TMAPF_6 , Sigma Aldrich, >99%), tetraetil ammonio esafluorofosfato (TEAPF_6 , Sigma Aldrich, >99%)

Per gli elettrodi sono stati utilizzati: Litio (Ribbon, 99.9%, Sigma Aldrich), Carbon black C – 45/65 (CB, Imerys), Chitosano (>75% deacetilato, Merck). I sali di ammonio sono stati utilizzati in concentrazione pari a

50 mM, \approx 1% p/p, per valutare il loro effetto come additivi. La soluzione a base di 1 M LiTFSI –DOL/DME (1:1 v/v) verrà indicata come DOL/DME, la soluzione di 1M LiTFSI- PC verrà indicata come PC.

Inizialmente era stato utilizzando anche il litio triflato 1M (LiOTf, Fluka, >99%), più economico, con la medesima concentrazione. Tuttavia, dopo gli iniziali cicli di carica e scarica, disassemblando le celle, è stato notato che l'elettrolita, inizialmente incolore, ha assunto un colore rosso scuro in tutti i sistemi. In sostituzione è stato valutato l'utilizzo del LiTFSI, che si è dimostrato stabile durante l'utilizzo con il litio metallico. Per la modifica del litio ex sito è stato utilizzato il polidimetilsilossano (PDMS, Sylgard). La tecnica di sintesi scelta è semplice ed economica: è stata preparata una soluzione al 2% in peso di PDMS in dimetossietano e 1,3 diossolano 1:1 p/p (DOL/DME) e lasciata per tutta la notte sotto agitazione in glove – box in atmosfera inerte di Argon. Il PDMS è stato preliminarmente lasciato per 12 ore sottovuoto per rimuovere eventuale ossigeno e acqua presente al suo interno.

La soluzione di PDMS è stata depositata su degli elettrodi di litio già laminati, con uno spessore finale di circa 150 – 200 μ m, e tagliati con dimensioni dipendenti dalla cella utilizzata.

Sono stati depositati sugli elettrodi di litio 50 μ L di soluzione contenente PDMS 2% in peso. Si è poi proceduto seguendo due strade. La prima consisteva nell'utilizzare un foglio di Mylar per distribuire la soluzione sull'elettrodo, lasciandolo per circa 60 secondi. Il solvente è stato poi fatto evaporare sotto vuoto per 15 minuti. La seconda invece consisteva nell'applicare sui bordi del pistone sul quale era stato posizionato l'elettrodo di litio metallico del nastro adesivo di Kapton, in modo tale da creare un volume che potesse contenere la soluzione di PDMS, come si può vedere in Figura 4a. La soluzione è stata fatta evaporare sotto vuoto per 15 minuti.

LP30, DOL e DME sono stati usati come ricevuti, mentre LiTFSI, i sali di ammonio ed i separatori sono stati essiccati nel fornello B-585 Kugelrohr (BÜCHI) per 12 ore a 120°C. Il PC è stato bi-distillato sotto vuoto prima di essere trasferito in dry – box, e conservato su setacci molecolari. Sono state preparate, per ogni elettrolita a base di, LP30, PC e DOL-DME, le soluzioni contenenti 50 mM di additivo, in glove-box (Mbraun Labmaster SP) in atmosfera inerte di Argon ($O_2 < 0,1$ ppm e $H_2O < 0,1$ ppm).

Sono state assemblate celle elettrochimiche convenzionali (Gamry) (Figura 4B) e celle a "T" in Teflon (BOLA, Bohlander GmbH) e in acciaio (Swagelok, Swagelok Company) (Figura 4C e 4D) in glove-box, utilizzando per le ultime un separatore in fibra di vetro Whatman GF/A. Il separatore è stato essiccato nel BÜCHI per 12 ore a 120°C sottovuoto. Sono state assemblate sia celle simmetriche Li/Li che celle asimmetriche Acciaio/Li.

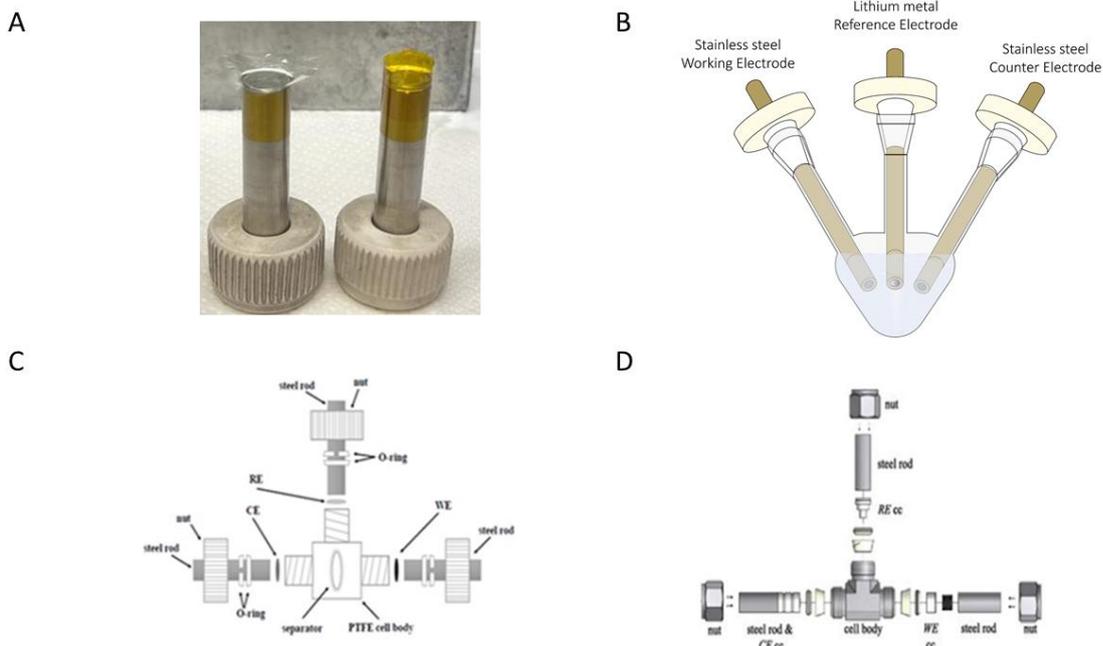


Figura 4 A) Elettrodo di litio foglio di kapton per distribuire la soluzione di PDMS (pistone di sinistra) e Elettrodo di litio fissato sul pistone di acciaio, con kapton che funge da contenitore per la soluzione di PDMS; B) cella in vetro (Gamry); C) cella elettrochimica in Teflon (Bola); D) cella elettrochimica in acciaio (Swagelok).

Gli studi elettrochimici sono stati condotti con il potenziostato/galvanostato Perkin-Elmer VSP e le celle sono state poste in stufa termostatica a temperatura costante di 30° C. Per caratterizzare le celle sono stati impostati cicli consecutivi di carica e scarica con densità di corrente variabile: 0.125, 0.250 e 0.500 mA/cm². Per le misure di VC, le soluzioni sono state testate in cella Gamry (Figura 4D) nella finestra di potenziale tra 0 – 5 V vs Li+/Li, mentre in DOL/DME da 0 – 4.3 V vs Li+/Li; mentre per i cicli galvanostatici sono stati impostati come vincoli da – 0.5 – 0.5 V sufficienti per i processi di stripping e deposizione del litio.

2.1.2 Misure di background per determinare la finestra di stabilità elettrochimica degli elettroliti

Inizialmente sono state condotte le misure di background per determinare la finestra di stabilità elettrochimica degli elettroliti con i rispettivi additivi. Sono state impostate voltammetrie cicliche a 20 mV/s, utilizzando una cella elettrochimica Gamry, con elettrodi di acciaio con area pari 0.636 cm² sia come elettrodo di lavoro (WE) che contro elettrodo (CE) e litio come riferimento (RE), in un intervallo 0.05 – 5 V vs Li e 0.05 – 4.3 V vs Li per il DOL/DME.

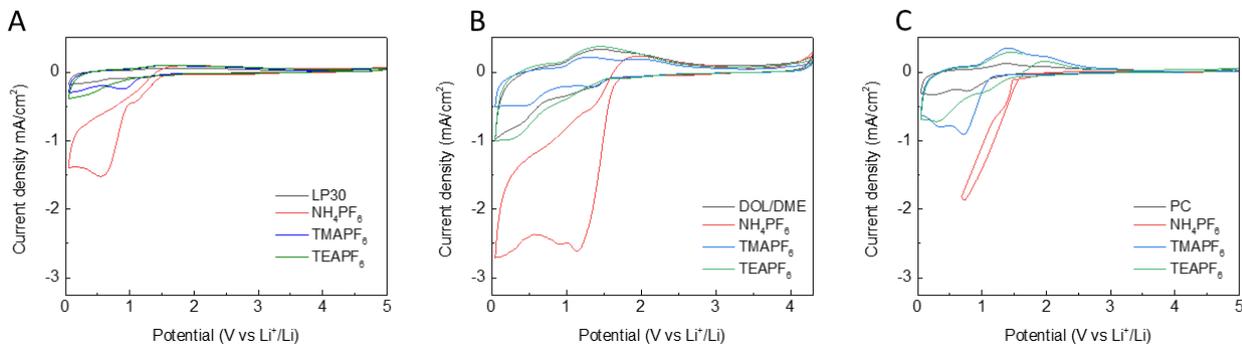


Figura 5 Voltammetrie cicliche a 20 mV/s di un elettrodo di acciaio in (A) LP30, (B) DOL/DME e (C) PC con e senza additivi

Dalle misure di background, visibili in Figura 5 si vede che l'LP30 sia senza che in presenza degli additivi è il sistema più stabile, mostrando le minori densità di corrente in riduzione a bassi valori di potenziale. Gli onset di riduzione degli additivi sono a circa 1.5 V, 1.0 V e 0.8 V per NH₄PF₆, N(Me)₄PF₆ e N(Et)₄PF₆, rispettivamente, in LP30, che senza additivo mostra un onset a circa 0.8 V. Il DOL-DME mostra un onset molto simile a quello con i sali di alchilammonio a circa 1.2 V, mentre il PC puro e il PC con TMAPF₆ mostrano un onset a circa 1.0 V, più basso di quello mostrato dal PC-TEAPF₆ (1.4 V). In tutti i mezzi elettrolitici, NH₄PF₆ inizia a ridursi a circa 1.5 V. Con il PC ma soprattutto con il DOL/DME si registrano delle correnti maggiori in riduzione, segno che questi solventi sono più facilmente degradabili a potenziali prossimi a quelli del litio metallico. Si può anche notare che l'aggiunta degli additivi, in particolare NH₄PF₆, promuove la formazione del SEI ai bassi valori di potenziale. In DOL/DME e in PC, intorno a 1.5 V vs Li, si osservano picchi in ossidazione, quasi assenti in LP30, che potrebbero essere spiegati dall'ossidazione dei costituenti il SEI, generati durante il processo di riduzione. Questa reversibilità del processo di formazione del SEI è svantaggiosa in quanto abbassa l'efficienza coulombica.

Infine, si vede che sia i sistemi basati su LP30 e PC sono più stabili ad alti valori di potenziali (5 V vs Li⁺/Li), garantendo un'ampia finestra di potenziale utilizzabile con catodi operanti ad elevato potenziale, come LiNiMnO₅ (LNMO) [21], mentre il DOL/DME presenta una finestra più ridotta ma comparabile ai valori riportati in letteratura [22, 23] e comunque adatta a sistemi come le celle Li/zolfo.

2.1.3 Effetto degli additivi sui processi di deposizione e stripping del litio

Sono state impostate VC a 5 mV/s in configurazione due elettrodi, utilizzando una cella Bola, con il pistone di acciaio (0.785 cm²) come WE e un elettrodo di litio (0.785 cm²) come CE. Le VC sono state condotte in

cella asimmetrica per valutare le efficienze coulombiche dei processi di stripping/deposizione del litio sull'acciaio.

In Figura 6 sono riportati i primi cicli di ogni sistema elettrolitico. Si vede che l'aggiunta di NH_4PF_6 fa aumentare notevolmente la corrente in riduzione facilitando il processo di deposizione del litio, che inizia a potenziali meno negativi, mentre gli altri additivi mostrano un comportamento simile all'elettrolita non modificato. Per quanto riguarda i sistemi basati sul DOL/DME, questi mostrano correnti di circa un ordine di grandezza più elevate con l'ammonio e con il solo DOL/DME. Questo aumento nella corrente registrata in riduzione non è attribuibile esclusivamente alla deposizione di Li ma è dovuto anche alla formazione del poli 1,3 diossolano (poliDOL), il polimero derivante dal DOL, la cui formazione si osserva a questi potenziali con il litio metallico ed anche in presenza di cationi [24]. Invece, con i sali di alchilammonio si registrano correnti più basse, simili a quelle dei sistemi a base di LP30 e PC.

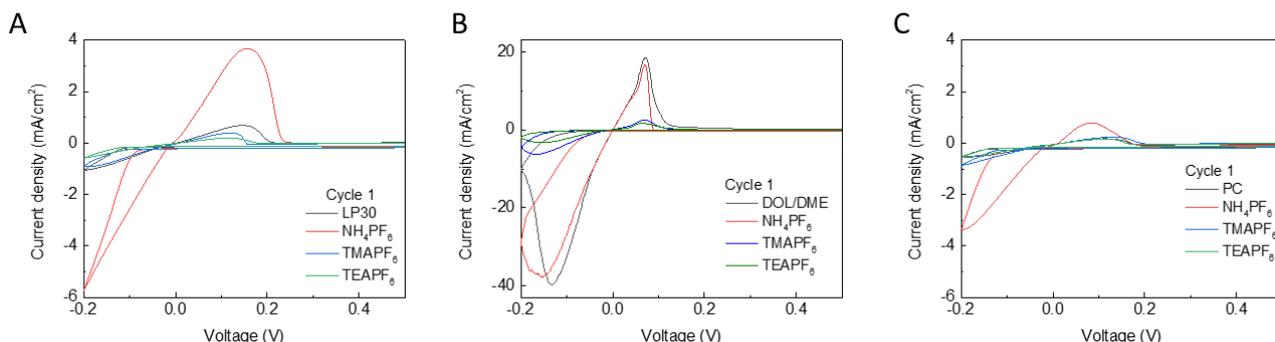


Figura 6 Primo ciclo voltammetrico a 5 mV/s per valutare la deposizione/stripping del litio in (A) LP30, (B) DOL/DME e (C) PC con additivi

La figura 7 mostra la decima VC nei diversi elettroliti. I valori di corrente di riduzione tendono a diminuire sia per LP30 che per il sistema con il PC. Al contrario, i sistemi basati con il DOL/DME mostrano un aumento un aumento della corrente di riduzione con tutti gli additivi e in particolare con NH_4PF_6 . Tuttavia, come visto anche dopo la prima VC, il corrispondente picco di ossidazione mostra correnti più basse rispetto a quelle di riduzione, evidenziando la scarsa reversibilità del processo dovuta alla possibile formazione di poliDOL.

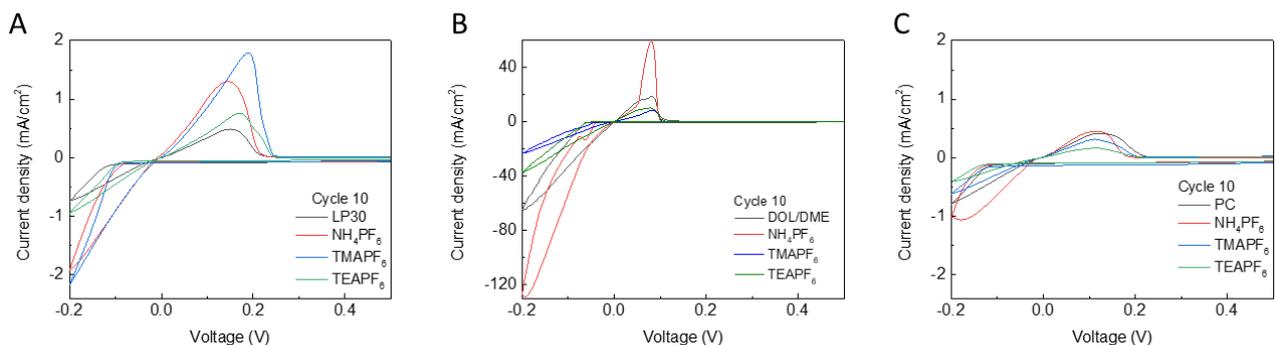


Figura 7 Decimo ciclo voltammetrico a 5 mV/s per valutare la deposizione e stripping del litio in (A) LP30, (B) DOL/DME e (C) PC con additivi

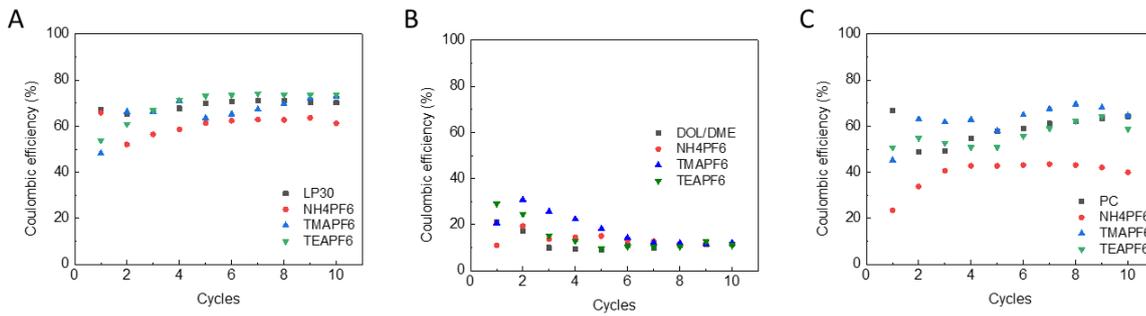


Figura 8 Valori di efficienza coulombica in (A) LP30, (B) DOL/DME e (C) PC con additivi

I valori di efficienze coulombiche, in Figura 8, in LP30 sono più elevati e si stabilizzano intorno al 70% negli ultimi cicli, mentre l'elettrolita con NH_4PF_6 mostra efficienze coulombiche poco sotto al 60%. Anche in PC si osserva un andamento simile, con valori più bassi, intorno al 60% e 40% con NH_4PF_6 . Come evidente dalle VC, con tutti gli additivi in DOL/DME si hanno valori molto bassi di efficienza coulombica. Per questo motivo, lo studio è proseguito solo su sistemi basati su LP30 e PC.

2.1.4 Stabilità elettrochimica del SEI con additivi basati su LP30

È stata poi valutata la stabilità del SEI dei diversi sistemi elettrolitici, attraverso misure di carica e scarica a diverse densità di corrente per 30 min in carica e 30 minuti in scarica, in cella simmetrica Li/Li utilizzando celle Swagelok in configurazione a due elettrodi.

In Figura 9 possiamo vedere i cicli GCPL alle diverse densità di corrente con i diversi additivi.

Si può osservare che LP30 senza additivi mostra sovratensioni minori per i processi di stripping/deposizione, durante i cicli iniziali. Dopo gli iniziali cicli in cui si ha la formazione del SEI, i potenziali dei processi si abbassano e si stabilizzano. In LP30 continuano ad abbassarsi progressivamente, a causa della formazione e crescita delle dendriti. Con la formazione delle dendriti, l'area del litio aumenta e quindi il risultato è che a fronte della stessa densità di corrente, con un'area maggiore, si ottengono processi di stripping e deposizione che presentano minori sovratensioni.

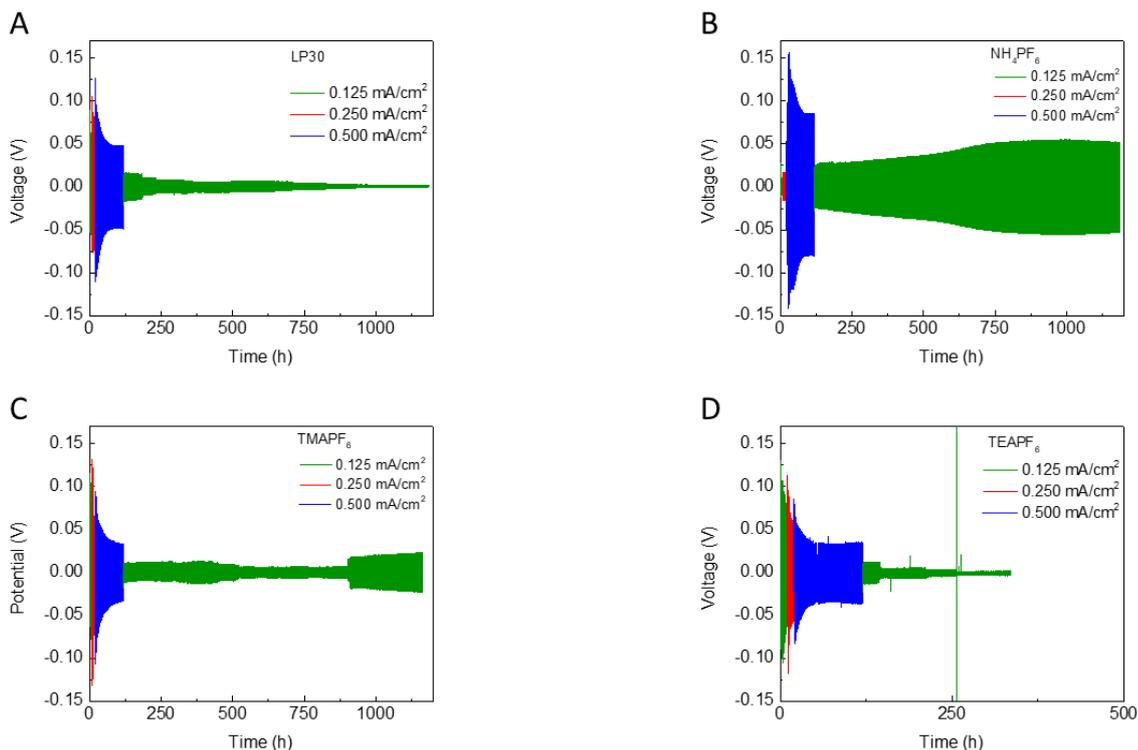


Figura 9 Cicli di carica e scarica a diverse densità di correnti in (A) LP30 con (B) NH_4PF_6 , (C) TMAPF_6 e (D) TEAPF_6

Questo fenomeno si osserva in misura inferiore utilizzando i sali di alchil ammonio. Con il TEAPF_6 , tuttavia, si sono manifestati dei problemi durante i cicli galvanostatici, e dopo diversi tentativi siamo riusciti ad arrivare ad un massimo di circa 340 cicli, dimostrando una stabilità inferiore rispetto agli altri additivi. Invece, l’additivo NH_4PF_6 , dopo gli iniziali cicli simili a quelli con gli altri sistemi, presenta un andamento inverso, con un aumento dei potenziali dei processi fino a circa 750 cicli, restando poi stabile.

Il SEI che si viene quindi a formare con NH_4PF_6 risulta essere il più resistivo, visti i sovrapotenziali maggiori rispetto agli altri sistemi, che però si dimostra come il più stabile durante i cicli, con plateaux di carica e scarica dalla forma regolare, visibili in Figura 10. Il TMA mostra una stabilità comunque buona, che presenta un SEI meno resistivo a fronte di alcune oscillazioni durante le misure GCPL, ma con dei profili di carica e scarica regolari.

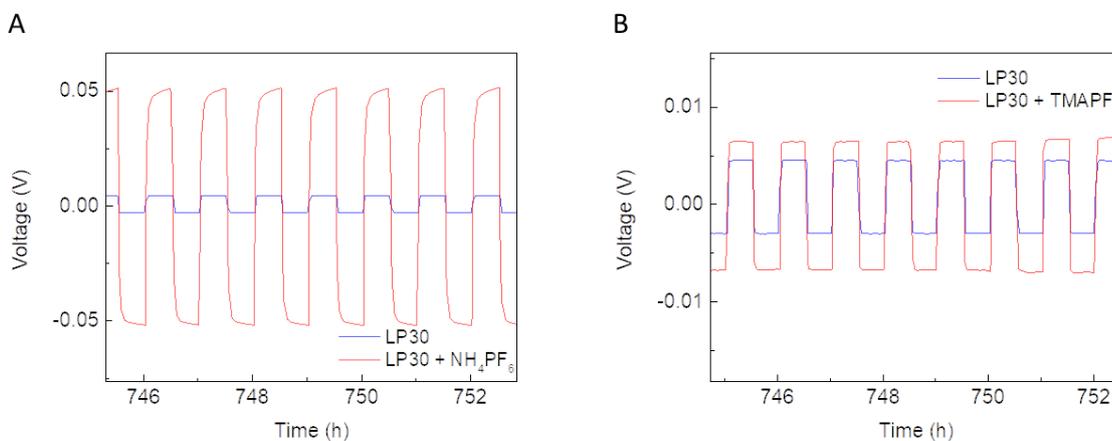


Figura 10 Dettaglio dei profili di carica e scarica dopo 750 cicli di (A) NH_4PF_6 e (B) TMAPF_6 paragonati al LP30

Per approfondire il funzionamento elettrochimico dell’interfaccia litio / elettrolita con e senza gli additivi, sono stati eseguiti test di spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS) nell’intervallo di frequenza da 100

kHz a 100 mHz, in condizioni OCV a diversi tempi: al tempo iniziale, appena concluso l'assemblaggio (t_0), dopo i primi dieci cicli alla più bassa densità di corrente (t_1) e dopo 130 cicli condotti a diverse densità di correnti (t_2). In Figura 11 sono riportati gli spettri di impedenza in LP30 e in LP30 con NH_4PF_6 , che si è dimostrato l'additivo più interessante in tutti i sistemi elettrolitici.

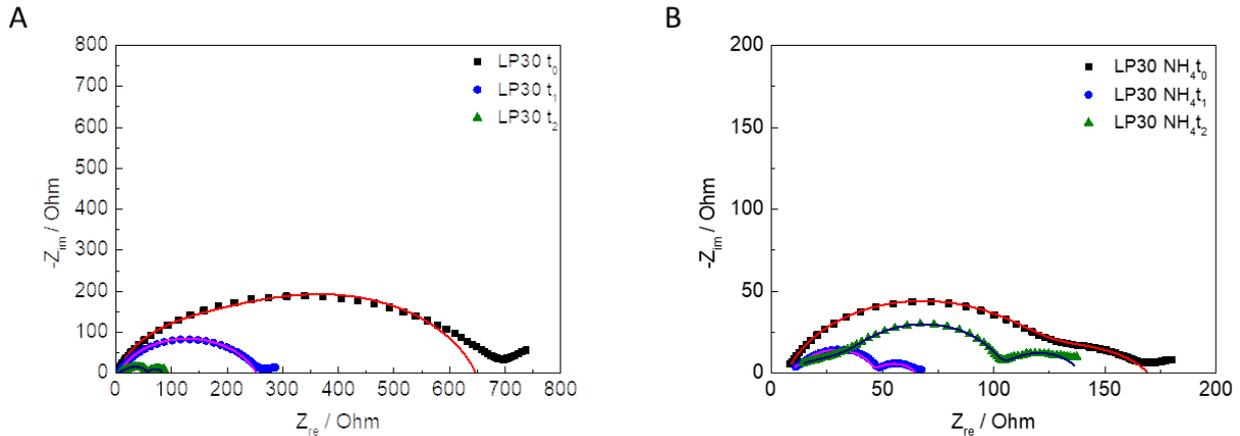


Figura 11 Spettri di impedenza e curve di fitting (linea continua) delle celle Li/Li in (A) LP30 e (B) LP30 con NH_4PF_6 , al tempo zero (t_0), dopo 10 cicli (t_1) e 130 cicli a diverse densità di corrente (t_2)

Come illustrato in Figura 11 A, gli spettri sono caratterizzati da semicerchi molto schiacciati, sicuramente costituiti da più semicerchi derivanti dalle diverse interfasi. Infatti, si può ipotizzare che siano presenti almeno 4 circuiti RQ relativi alle interfasi del SEI bulk (intragrano), del SEI con il litio metallico (intergrano), e del SEI con il mezzo elettrolitico. Le ultime possono essere considerate come resistenze al trasferimento di carica [25, 26]. I risultati dei parametri di fitting, utilizzando i circuiti equivalenti $R1(R2Q2)$, $R1(R2Q2)(R3Q3)$ e $R1(R2Q2)(R3Q3)(R4Q4)$ a seconda di come appariva lo spettro, sono riportati in Tabella 1.

$R1$ rappresenta sempre la resistenza dell'elettrolita, mentre $R4$ la resistenza al trasferimento di carica tra il l'elettrodo (attraverso il SEI) e l'elettrolita. Quando è stato utilizzato il circuito $R1(R2Q2)$, nella tabella $R2$ indica la somma delle resistenze del SEI bulk (intragrano) e del SEI con il litio metallico (intergrano).

Tabella 1 Parametri ottenuti dal fitting di figura 11A e 11B

LP30	t_0	t_1	t_2
$R1 (\Omega)$	3.4 ± 0.3	4.1 ± 0.2	6.6 ± 0.2
$R2 (\Omega)$	162 ± 90	249 ± 3	11 ± 1
$Q2 (F \cdot s^{a-1})$	$(2.1 \pm 0.7) \cdot 10^{-6}$	$(7.7 \pm 0.4) \cdot 10^{-6}$	$(9 \pm 3) \cdot 10^{-6}$
$a2$	0.88 ± 0.07	0.759 ± 0.005	0.80 ± 0.03
$R3 (\Omega)$	500 ± 100		40 ± 1
$Q3 (F \cdot s^{a-1})$	$(1.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-5}$		$(2.4 \pm 0.2) \cdot 10^{-5}$
$a3$	0.79 ± 0.08		0.83 ± 0.02
$R4 (\Omega)$			29 ± 3
$Q4 (F \cdot s^{a-1})$			$(1.0 \pm 0.1) \cdot 10^{-2}$
$a4$			0.77 ± 0.05
LP30 + NH_4PF_6 50 mM	t_0	t_1	t_2
$R1 (\Omega)$	6.63 ± 0.09	6 ± 1	3.9 ± 0.9
$R2 (\Omega)$	112 ± 3	9 ± 3	47 ± 6
$Q2 (F \cdot s^{a-1})$	$(3.3 \pm 0.2) \cdot 10^{-6}$	$(4 \pm 6) \cdot 10^{-5}$	$(2.0 \pm 0.7) \cdot 10^{-4}$
$a2$	0.808 ± 0.006	0.6 ± 0.1	0.43 ± 0.03
$R3 (\Omega)$	51 ± 5	31 ± 2	55 ± 4
$Q3 (F \cdot s^{a-1})$	$(7 \pm 1) \cdot 10^{-4}$	$(3.8 \pm 0.3) \cdot 10^{-6}$	$(1.5 \pm 0.1) \cdot 10^{-5}$
$a3$	0.60 ± 0.05	0.90 ± 0.02	0.93 ± 0.02
$R4 (\Omega)$		19.4 ± 0.4	33 ± 2
$Q4 (F \cdot s^{a-1})$		$(3.8 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}$	$(7.3 \pm 0.5) \cdot 10^{-3}$
$a4$		0.69 ± 0.01	0.78 ± 0.04

Si osserva, dal tempo t_0 a t_2 in LP30, un'aumento dei valori di resistenza dell'elettrolita $R1$, che può essere spiegato dalla progressiva degradazione dell'elettrolita a contatto con il litio metallico [27]. In presenza

dell'additivo NH_4PF_6 , si osserva un andamento opposto, con il minore valore di R_1 , pari a 3.9 ohm, al tempo t_2 . All'aumentare del numero dei cicli di carica e scarica, in LP30, si può notare un andamento decrescente nei valori delle resistenze del SEI, R_2 e R_3 , ed anche del trasferimento di carica, R_4 , tra l'elettrodo ed elettrolita. In presenza dell'additivo, si ottiene un andamento non lineare, con un'interfase meno resistiva a t_2 rispetto alla situazione iniziale, ma registrando i minimi valori di resistenze dopo dieci cicli galvanostatici, t_1 . Dopo 130 cicli si registrano dei valori di resistenza al trasferimento di carica R_4 simili tra i due sistemi elettrolitici a base di LP30, a riprova che l'utilizzo dell'additivo non genera interfasi tra elettrodo ed elettrolita più resistenti dal punto di vista del trasferimento di carica ma solo per via della presenza del SEI.

2.1.5 Stabilità elettrochimica del SEI con additivi basati sul PC

La cella simmetrica Li/Li ha mostrato un comportamento diverso rispetto a quanto visto con l'LP30. La Figura 12 mostra i cicli galvanostatici di carica e scarica (GCPL) con i vari additivi. Con l'eccezione del NH_4PF_6 , tutte le celle hanno mostrato una sovratensione maggiore che anche in questo caso è andata progressivamente a stabilizzarsi dopo gli iniziali cicli. Il PC senza l'aggiunta di additivi si dimostra stabile, con la sovratensione piuttosto costante. In maniera analoga a quanto visto con il TEAPF_6 in LP30, abbiamo avuto i medesimi problemi con il TMAPF_6 in PC. Diverse celle, dopo circa un centinaio di cicli sono andate incontro a corto circuito e quella riportata in figura 12C, ha mostrato il miglior risultato. In figura 13A, sono riportati i cicli GCPL in PC e TMAPF_6 di una cella che possiede un'ottima stabilità rispetto alle precedenti misure, con un andamento della sovratensione più lineare e omogeneo. Invece, contrariamente a quanto visto con LP30, l'additivo più stabile e che mostra anche la minore sovratensione, anche rispetto al PC senza additivi, ai processi di stripping e deposizione del litio è NH_4PF_6 , visibile nel confronto in Figura 13B

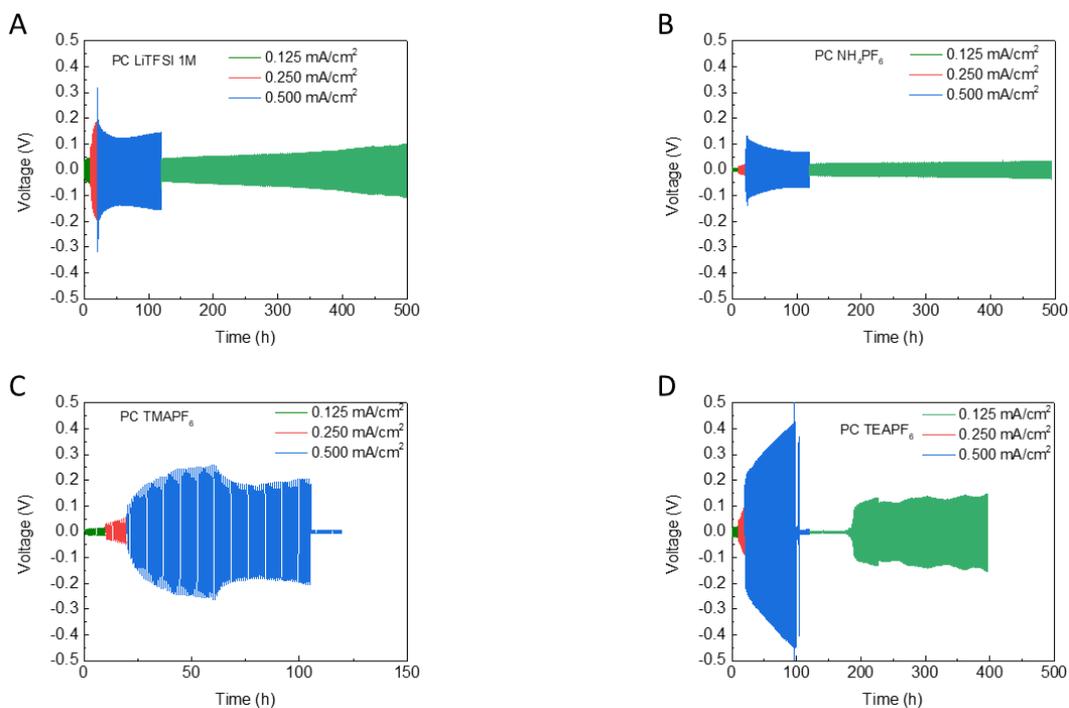


Figura 12 Cicli di carica e scarica a diverse densità di correnti in (A) PC con (B) NH_4PF_6 , (C) TMAPF_6 e (D) TEAPF_6

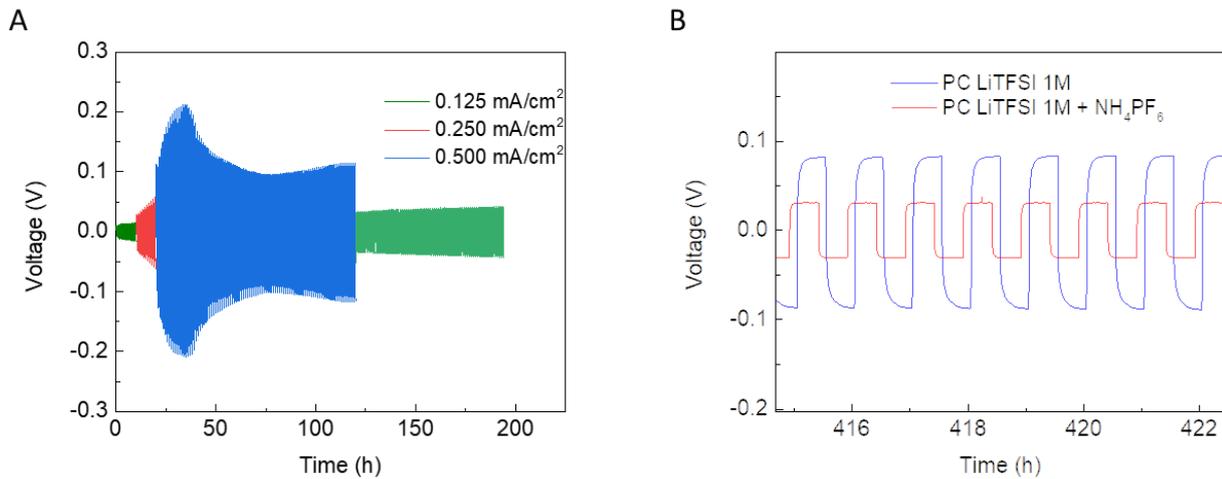


Figura 13 (A) Cicli di carica e scarica a diverse densità di correnti in PC-TMAPF₆ e, (B) dettaglio dei profili di carica e scarica dopo 420 cicli di PC-LiTFSI con e senza NH₄PF₆

In Figura 14 sono mostrati gli spettri di impedenza in PC-LiTFSI senza e con NH₄PF₆, sempre registrate al t₀, t₁ e t₂.

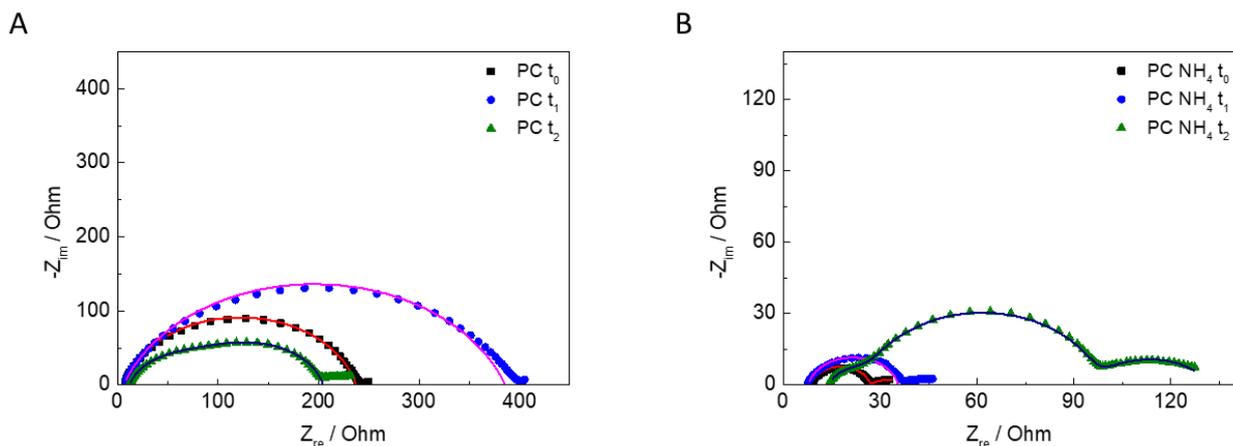


Figura 14 Spettri di impedenza e curve di fitting delle celle Li/Li in (A) PC e (B) PC con ammonio, al tempo zero (t₀), dopo 10 cicli (t₁) e 130 cicli a diverse densità di corrente (t₂)

Gli spettri di Figura 14 A sono caratterizzati da due semicerchi a t₀ e t₁, mentre a t₂ il semicerchio appare meno simmetrico ed è possibile pensare alla presenza di tre semicerchi, che invece sono più evidenti a tutti i tempi con NH₄PF₆, Figura 14 B. I risultati dei parametri di fitting con gli stessi circuiti equivalenti utilizzati in precedenza sono riassunti nella Tabella 2.

Tabella 2 Parametri ottenuti dal fitting di figura 14 A e 14B

PC LiTFSI 1 M			
	t_0	t_1	t_2
R1 (Ω)	6.4 ± 0.2	5.7 ± 0.3	11.56 ± 0.0
R2 (Ω)	231 ± 2	380 ± 4	74 ± 6
Q2 ($F \cdot s^{-1}$)	$(1.65 \pm 0.09) \cdot 10^{-6}$	$(3.4 \pm 0.2) \cdot 10^{-6}$	$(4.1 \pm 0.3) \cdot 10^{-6}$
a2	0.853 ± 0.005	0.793 ± 0.006	0.832 ± 0.009
R3 (Ω)			119 ± 7
Q3 ($F \cdot s^{-1}$)			$(1.5 \pm 0.1) \cdot 10^{-5}$
a3			0.85 ± 0.02
PC LiTFSI 1 M + NH_4PF_6 50 mM			
	t_0	t_1	t_2
R1 (Ω)	8.6 ± 0.2	7.6 ± 0.3	14.2 ± 0.2
R2 (Ω)	17.8 ± 0.9	28 ± 1	$12.3 \pm 0.7 \Omega$
Q2 ($F \cdot s^{-1}$)	$(4 \pm 1) \cdot 10^{-6}$	$(4 \pm 1) \cdot 10^{-6}$	$(5 \pm 2) \cdot 10^{-6}$
a2	0.90 ± 0.02	0.88 ± 0.03	0.85 ± 0.03
R3 (Ω)	14 ± 10		70 ± 1
Q3 ($F \cdot s^{-1}$)	$(8 \pm 4) \cdot 10^{-2}$		$(1.6 \pm 0.1) \cdot 10^{-5}$
a3	0.4 ± 0.2		0.89 ± 0.01
R4 (Ω)			$36 \pm 3 \Omega$
Q4 ($F \cdot s^{-1}$)			$(9.7 \pm 0.8) \cdot 10^{-3}$
a4			0.67 ± 0.05

Utilizzando il PC e PC con additivo NH_4PF_6 , si registrano dei valori di resistenza dell'elettrolita in aumento dal t_0 al t_2 , come nel caso del LP3, che possono essere giustificati dalla progressiva degradazione dell'elettrolita a contatto con il litio metallico [27]. In questo solvente, a differenza di quanto osservato in LP30, si ottengono valori di R2 (SEI intragrano) bassi, con i valori di resistenze che decrescono nel tempo. In questo caso, l'aggiunta dell'additivo promuove la formazione di un'interfase tra elettrodo ed elettrolita meno resistiva, e con un valore di resistenza al trasferimento di carica di 36 Ω , analogo ai valori riportati in LP30.

2.2 Caratterizzazione elettrochimica di celle simmetriche Li/Li con litio modificato ex situ con PDMS

Sono stati eseguiti, mantenendo costanti le densità di corrente, 0.125, 0.250 e 0.500 mA/cm^2 , dieci cicli di carica e scarica a 0.125 e 0.250 mA/cm^2 poi 100 cicli a 0.5 mA/cm^2 ed di nuovo a 0.125 mA/cm^2 , utilizzando una cella elettrochimica Bola, in modalità a due elettrodi utilizzando come WE e CE il litio metallico modificato con PDMS. Tale litio modificato era stato ottenuto in due diversi modi: drop casting di 50 μL soluzione 2% (poi distribuiti con un foglio di mylar) e drop casting della stessa quantità di soluzione utilizzando un bordo costituito da nastro di Kapton per contenere la soluzione. L'LP30 è stato selezionato come elettrolita per le misure di stabilità con PDMS.

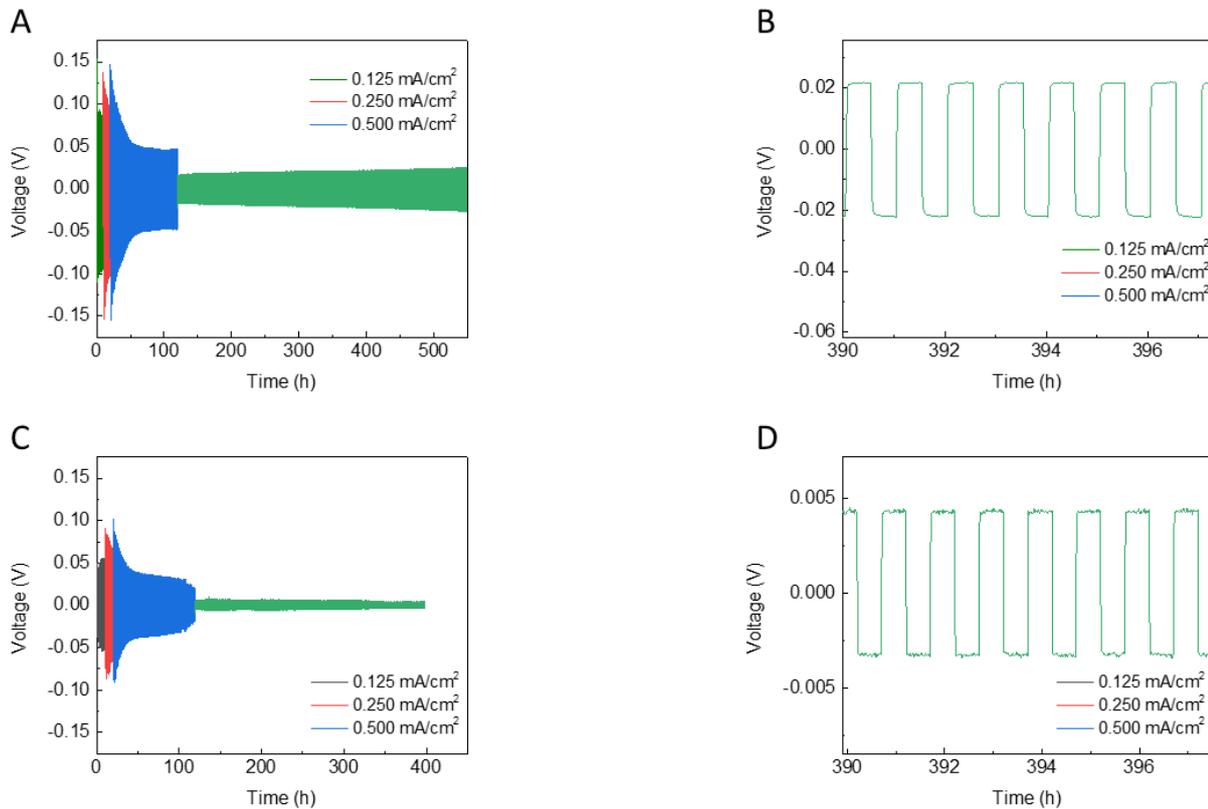


Figura 15 Cicli di carica e scarica a diverse densità di correnti di litio modificato con PDMS, in LP30 (A) pressato con foglio di mylar e (B) dettaglio dei profili di carica e scarica dopo circa 400 cicli e, (C) PDMS depositato con bordo in kapton e (D) dettaglio dei profili di carica e scarica dopo circa 400 cicli

Entrambe le celle Li/Li simmetriche con il litio modificato con PDMS hanno mostrato dei buoni risultati. Le Figure 15A e 15C, dimostrano una buona stabilità per oltre 400 cicli. La cella con litio modificato con PDMS distribuito con un foglio di mylar, figure 15A e 15B, mostra delle sovratensioni più accentuate rispetto al litio trattato con soluzione di PDMS posta all'interno del bordo costituito dal film di kapton, sia durante i cicli iniziali, che dopo 400 cicli. Anche la forma dei plateaux di carica e scarica è buona, mantenendo in entrambi i casi un profilo piatto, visibili nelle Figure 15B e 15D.

In Figura 16 sono riportati gli spettri in LP30 del litio modificato con PDMS 2% utilizzando il bordo in kapton, registrate a t_0 , t_1 e t_2 .

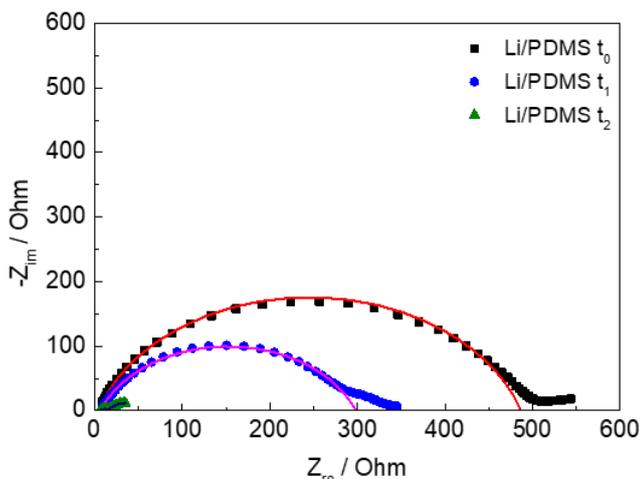


Figura 16 Spettri di impedenza e curve di fitting delle celle Li/Li in LP30 con litio modificato con PDMS, al tempo zero (t_0), dopo 10 cicli (t_1) e 130 cicli a diverse densità di corrente (t_2)

Gli spettri in Figura 16 sono simili ai precedenti, con semicerchi abbassati, variabili in forma e dimensione. Per i fitting dei dati sono stati utilizzati gli stessi circuiti equivalenti usati in precedenza per gli altri sistemi. I risultati dei parametri di fitting sono riassunti nella Tabella 3 dove sono stati riportati per confronto anche i risultati del fitting degli spettri di Figura 11A in LP30.

Tabella 3 Parametri ottenuti dal fitting di figura 16 e 11A

LP30 + PDMS 2%			
	t_0	t_1	t_2
R1 (Ω)	3.9 ± 0.3	6.3 ± 0.1	6.1 ± 0.1
R2 (Ω)	483 ± 3	292 ± 2	3.3 ± 0.5
Q2 ($F \cdot s^{a-1}$)	$(1.56 \pm 0.06) \cdot 10^{-6}$	$(5.8 \pm 0.2) \cdot 10^{-6}$	$(7 \pm 5) \cdot 10^{-6}$
a2	0.801 ± 0.004	0.762 ± 0.004	0.88 ± 0.06
R3 (Ω)			5.8 ± 0.5
Q3 ($F \cdot s^{a-1}$)			$(8 \pm 1) \cdot 10^{-5}$
a3			0.84 ± 0.03
R4 (Ω)			43 ± 2
Q4 ($F \cdot s^{a-1}$)			$(3.52 \pm 0.06) \cdot 10^{-2}$
a4			0.65 ± 0.05
LP30			
	t_0	t_1	t_2
R1 (Ω)	3.4 ± 0.3	4.1 ± 0.2	6.6 ± 0.2
R2 (Ω)	162 ± 90	249 ± 3	11 ± 1
Q2 ($F \cdot s^{a-1}$)	$(2.1 \pm 0.7) \cdot 10^{-6}$	$(7.7 \pm 0.4) \cdot 10^{-6}$	$(9 \pm 3) \cdot 10^{-6}$
a2	0.88 ± 0.07	0.759 ± 0.005	0.80 ± 0.03
R3 (Ω)	500 ± 100		40 ± 1
Q3 ($F \cdot s^{a-1}$)	$(1.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-5}$		$(2.4 \pm 0.2) \cdot 10^{-5}$
a3	0.79 ± 0.08		0.83 ± 0.02
R4 (Ω)			29 ± 3
Q4 ($F \cdot s^{a-1}$)			$(1.0 \pm 0.1) \cdot 10^{-2}$
a4			0.77 ± 0.05

Infine, guardando ai valori di resistenze ottenuti con la cella con elettrodi a base di litio modificato con PDMS in LP30, si può notare un lieve aumento nei valori di resistenza dell'elettrolita dal t_0 al t_2 , come già visto in LP30. Partendo da valori di resistenze R2 ed R3 più elevate rispetto ai dati ottenuti in LP30, a causa dello strato isolante di PDMS depositato sulla superficie del litio, si osserva una decrescita nei valori con l'aumento del numero di cicli di carica e scarica. In particolare, al tempo t_2 si registrano dei valori di resistenza dell'interfase elettrodo/elettrolita e al trasferimento di carica molto buoni, paragonabili a quelli registrati allo stesso tempo con l'LP30, dovuti alla stabilizzazione e omogeneizzazione dello strato di PDMS che permette una buona migrazione degli ioni litio.

2.3 Stabilità in cella completa Li//LiFePO₄ (LFP)

Sono state eseguite le misure di carica e scarica in cella completa, utilizzando litio metallico come anodo ed un catodo a base di litio ferrofosfato (LFP), impostando due cicli iniziali con un C-rate pari a C/5 e successivamente a 1C. Sono stati utilizzati elettrodi di LFP self – standing, senza collettore di corrente, composti da materiale attivo, additivo conduttore (C – 45) e binder (chitosano) in rapporto 80:10:10 p/p. Il separatore utilizzato è sempre il GF/A.

I cicli di carica e scarica, visibili in Figura 17, sono stati condotti utilizzando come elettroliti LP30 e PC 1 M LiTFSI 50 mM NH₄PF₆.

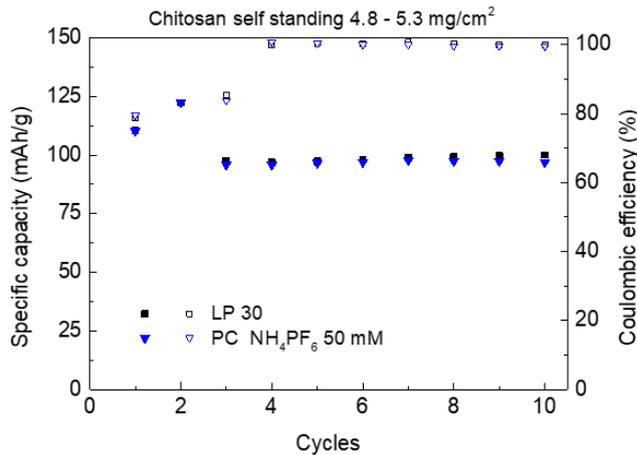


Figura 17 Valori di capacità specifica, simboli pieni, e di efficienza coulombica, simboli vuoti, per i cicli di carica e scarica, primi due cicli a C/5 e restanti a 1C, per una cella Li/LFP self standing con chitosano

Dalle misure di carica e scarica, si può notare con gli elettrodi self standing in cella completa sono piuttosto stabili. I valori di capacità specifica, più bassi di quello teorico, sono ascrivibili sia al fatto che stiamo utilizzando un legante reticolato che può ostacolare l'ingresso degli ioni litio e che ha più difficoltà a bagnarsi, data la sua maggiore idrofilicità. Quest'ultimo fatto è documentato anche dal progressivo aumento dell'efficienza coulombica. Inoltre si tratta di elettrodi senza un collettore di corrente, e quindi con maggiori problemi di contatto con il pistone di acciaio della cella. Le misure sono tuttora in corso per valutare la stabilità dei sistemi elettrolitici in cella completa.

2.4 Analisi di diffrazione di raggi X (XRD)

La presenza dell'NH₄PF₆ in soluzione ha evidenziato la formazione di uno strato sulla superficie del litio metallico. Per evidenziare la natura dello strato formato, sono stati registrati dei diffrattogrammi su dischi di litio metallico con un diffrattometro a raggi X PANalytical X'Pert PRO (Malvern Panalytical, United Kingdom) equipaggiato con un X'Celerator detector (Cu K α radiation, 40 mA, 40 kV). Dischi di litio (11 mm di diametro) sono stati tagliati e lasciati in immersione nei due mezzi elettrolitici studiati per 10 giorni. Due campioni di litio metallico sono stati lasciati in immersione per 5 giorni in una soluzione più concentrata (250 mM) di NH₄PF₆. Dopodiché, i campioni sono stati montati in dry box su vetrini da microscopio, coprendoli con un foglio di mylar e sigillandoli con nastro adesivo. I diffrattogrammi sono stati registrati ad angoli da 10° a 37° e ad alta risoluzione dei riflessi caratteristici a 2 θ \approx 35° e 23° di 2 θ .

In Figura 18A è sono riportati i diffrattogrammi completi di campioni di litio di controllo immersi in LP30 (A) e 1 M LiTFSI in PC (B), di litio immerso nei due elettroliti con un aggiunta di 50 mM NH₄PF₆ e di litio immerso in LP30 e 1 M LiTFSI in PC + 250 mM NH₄PF₆. Il diffrattogramma del litio di controllo mostra il riflesso caratteristico del litio metallico a \approx 36° ed un segnale allargato a 26° dovuti al mylar usato per sigillare il campione. Lasciando il litio nella soluzione di LP30 si osservano diversi riflessi di piccola intensità associabili a prodotti di reazione dell'elettrolita con il litio ed a residui di LiPF₆ (pattern di riferimento 01-082-0784). L'aggiunta di NH₄PF₆, in entrambe le concentrazioni, porta alla formazione di gas a contatto con l'elettrolita e ad una variazione di colorazione verso il nero. Ad entrambe le concentrazioni di NH₄PF₆, nel

diffattogramma si osserva la comparsa di un intenso riflesso a $\approx 22^\circ$ (Figura 18C) ed uno a 52° (Figura 18D) con la scomparsa del riflesso a 36° (litio metallico) con la più alta concentrazione di additivo. Queste variazioni sono associabili alla formazione di nitruro di litio (Li_3N pattern di riferimento: 00-002-0301) [28]. I campioni immersi in elettroliti a base di PC non mostrano variazioni particolari nel pattern di diffrazione. Tuttavia, la variazione di colorazione superficiale (grigio scuro) e l'evoluzione di gas a contatto con gli elettroliti contenuti NH_4PF_6 , seppure minore rispetto alle miscele elettrolitiche a base di LP30, suggerisce una più lenta modifica superficiale del materiale. In questo caso, se lo strato formato è troppo sottile cade sotto il limite di rilevabilità dello strumento.

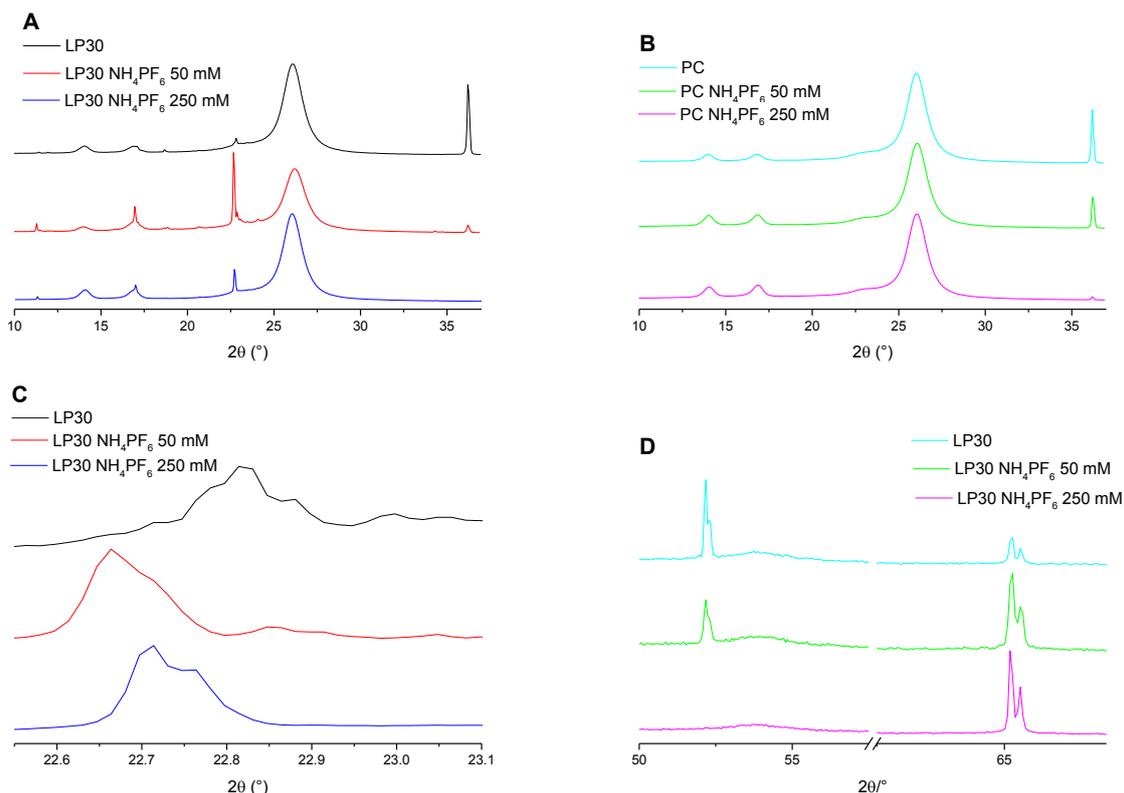


Figura 18 XRD pattern completi per elettroliti a base di LP30 (A), a base di 1M LiTFSI in PC (B) e ad alta risoluzione (C,D) su litio metallico pristino e lasciato in immersione in LP30 con NH_4PF_6 .

2.5 TEM in situ

Il microscopio elettronico a trasmissione risulta una delle tecniche più utilizzate per la caratterizzazione composizionale e morfologica dei materiali. Tuttavia, uno dei limiti più significativi del TEM sta nel fatto che i campioni vengono studiati completamente statici e sono limitati alle condizioni di ultra-alto vuoto presenti all'interno della colonna del TEM. Questo corrisponde a condizioni del tutto diverse da quelle convenzionali di un materiale utilizzato in una cella [29]. D'altro canto, un sistema TEM in-situ consente di visualizzare i campioni tramite il microscopio elettronico durante un processo, in questo caso elettrochimico. Lo strumento consiste di uno speciale supporto (Figura 19) costituito da un sistema di microfluidica che permette flusso di liquidi e la loro miscelazione. I contatti elettrici integrati nel supporto consentono l'esecuzione di esperimenti elettrochimici in configurazione a tre elettrodi con platino come elettrodo di riferimento e contro-elettrodo ed un elettrodo di lavoro in carbone vetroso.

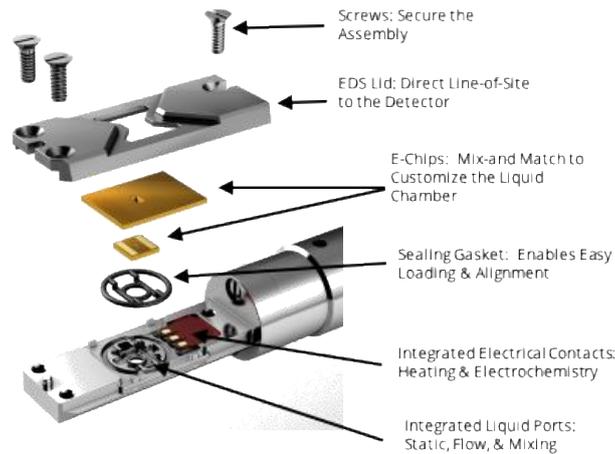


Figura 19 Rappresentazione schematica del supporto utilizzato per le misure in-situ TEM

Con questa strumentazione si vuole validare la formazione dello strato di Li_3N e monitorare la formazione delle dendriti nei diversi sistemi elettrolitici. In particolare, gli esperimenti consisteranno in una prima fase di preparazione della cella elettrochimica seguita da quella di osservazione fenomenologica del processo di deposizione e stripping del litio.

La prima fase consiste nella deposizione di litio sull'elettrodo di lavoro e sul contro-elettrodo. Questo risulta necessario per non avere una successiva evoluzione di gas agli elettrodi nei cicli di deposizione/stripping. La deposizione verrà effettuata a densità di corrente corrispondenti a $0.02/0.2 \text{ mA cm}^{-2}$ in 1M LiTFSI in PC in modo da limitare la formazione di dendriti. In particolare, la deposizione verrà effettuata prima sul contro-elettrodo in configurazione a due elettrodi con l'elettrodo di riferimento e, successivamente, sull'elettrodo di lavoro in carbone vetroso. Considerando che, in direzione parallela al fascio, lo spazio disponibile all'interno del TEM è di $50 \mu\text{m}$, si è scelto di limitare lo spessore del deposito ad $0.5\mu\text{m}$.

In Tabella 4 sono riportati i dettagli riguardo ai 3 elettrodi presenti sul chip.

Tabella 4 Caratteristiche degli elettrodi impiegati nelle misure in-situ TEM

	A_{esposta}	Materiale
WE	$2500 \mu\text{m}^2$	Carbone vetroso
RE	$5600 \mu\text{m}^2$	Platino
CE	0.29 mm^2	Platino

Da questi sono stati calcolate le correnti ed i tempi necessari per depositare il litio limitando la presenza di dendriti sul CE, prima e sul WE successivamente.

La deposizione sull'elettrodo che sarà il nostro CE verrà eseguita in cronopotenziometria a due elettrodi con l'elettrodo di riferimento che sarà utilizzato come controelettrodo.

Volendo depositare uno strato di 100 nm sul CE, nota la densità del litio (0.53 g/cm^3) e l'area troviamo il volume di litio desiderato e quindi i grammi:

$$V_{\text{Li}} = A_{\text{WE}} \times \varphi_{\text{deposito}} = 2.9 \times 10^{-3} \times 100 \times 10^{-7} = 2.9 \times 10^{-8} \text{ cm}^3$$

$$m_{\text{Li}} = V_{\text{Li}} \times d_{\text{Li}} = 2.9 \times 10^{-8} \times 0.53 = 1.54 \times 10^{-8} \text{ g}$$

Con M_a massa atomica del litio e F costante di Faraday troviamo la carica che deve passare per depositare m_{Li} :

$$Q_{\text{Li}} = \frac{m_{\text{Li}}}{M_a} \times F = \frac{1.54 \times 10^{-8}}{6.941} \times 96485 = 2.13 \times 10^{-4} \text{ C}$$

In cronopotenziometria limitando la densità di corrente a $20 \mu\text{A cm}^{-2}$ (58 nA) si vuole limitare la produzione di dendriti. Il tempo necessario a depositare la quantità di litio desiderata corrisponde a:

$$t_{Li} = \frac{Q_{Li}}{i} = \frac{2.13 \times 10^{-4}}{58 \times 10^{-9}} = 3672 \text{ s} = 61 \text{ min}$$

La carica depositata sul CE può essere usata per depositare uno strato di 0.5 μm sul WE:

$$V_{Li} = A_{WE} \times \varphi_{deposito} = 2.5 \times 10^{-5} \times 500 \times 10^{-7} = 1.25 \times 10^{-9} \text{ cm}^3$$

$$m_{Li} = V_{Li} \times d_{Li} = 1.25 \times 10^{-9} \times 0.53 = 6.63 \times 10^{-10} \text{ g}$$

Con M_a massa atomica del litio e F costante di Faraday troviamo la carica che deve passare per depositare m_{Li} :

$$Q_{Li} = \frac{m_{Li}}{M_a} \times F = \frac{6.63 \times 10^{-10}}{6.941} \times 96485 = 9.21 \times 10^{-6} \text{ C}$$

In cronopotenziometria limitando la densità di corrente a 200 μA cm⁻² (5 nA) si vuole limitare la produzione di dendriti. Il tempo necessario a depositare la quantità di litio desiderata corrisponde a:

$$t_{Li} = \frac{Q_{Li}}{i} = \frac{9.21 \times 10^{-6}}{5 \times 10^{-9}} = 1841.84 \text{ s} = 30.7 \text{ min}$$

Una volta depositato il litio si può flussare l'elettrolita contenente l'additivo così da studiarne gli effetti sull'interfase. Verranno effettuati dei cicli di deposizione/stripping in presenza di additivo a diverse densità di corrente utilizzando il 20% del litio depositato. Quindi, i cicli programmati saranno limitati ad una carica di 1.84 x 10⁻⁶ C. Per questa ragione verranno imposti cicli riassunti in Tabella 5.

Tabella 5 Cicli di deposizione/stripping di litio in-situ TEM

j	i	t
mA cm ⁻²	nA	s
0.2	5	368
0.5	12.5	147
1	25	73.6

Data la necessità di attraversare un campione molto spesso rispetto ad una situazione di utilizzo convenzionale di un TEM. Questa tecnica esige che la sorgente del fascio elettronico lavori ad alte correnti. Per tale ragione è stato necessario attendere la sostituzione del filamento della sorgente postponendo le misure di un paio di mesi.

3 Conclusioni

Sono stati analizzati due diversi metodi per creare un SEI su un elettrodo di litio metallico, per inibire la formazione e crescita delle dendriti. Il primo prevede la formazione di un SEI in situ attraverso l'uso di sali di ammonio esafluorofosfato come additivi in soluzione, per verificare se hanno l'effetto di promuovere una deposizione più omogenea degli ioni sull'elettrodo di litio metallico. Questo approccio è stato provato sia in un elettrolita a base di LP30 che con LiTFSI 1 M in PC, ed è emerso che l'ammonio esafluorofosfato, pur mostrando un comportamento diverso nei due sistemi, è stato l'additivo che ha mostrato una buona stabilità per oltre 500 cicli, promuovendo la formazione di una buona interfase elettrodo/elettrolita, con valori analoghi nel sistema a base di LP30 e, in PC, con minori resistenze del SEI e al trasferimento di carica. Con i sali di alchil ammonio, TMA e TEA, sono emerse delle stabilità meno evidenti, soprattutto in PC,

mentre in LP30 l'additivo TMA mostra dei dati interessanti, che andrebbero ulteriormente valutati per un maggior numero di cicli.

Il secondo metodo invece è stato di ottenere un SEI "artificiale", ex – situ modificando la superficie di un elettrodo di litio metallico utilizzando il PDMS. Sono stati adottati due diversi approcci per ottenere un film che ricoprisse omogeneamente tutta la superficie dell'elettrodo e, con entrambi i metodi sono stati registrati dei dati interessanti che hanno evidenziato una buona stabilità su oltre 400 cicli, esibendo dei sovrapotenziali ai processi di riduzione e ossidazione, inferiori a quelli registrati con gli additivi, e con valori di resistenze al trasferimento di carica e del SEI più bassi di quelli registrati in LP30 dopo 130 cicli. Gli studi preliminari in cella completa con elettrodo di LFP free standing, preparato con legante chitosano (vedi report attività LA76) hanno mostrato che non sembrano esserci effetti negativi dell'additivo sul catodo nei primi cicli, che sono quelli critici per la formazione del SEI all'anodo. Sicuramente sarà interessante valutare anche tale effetto con altri tipi di catodo.

Da analisi preliminari con misure XRD sugli elettrodi di litio immersi per dieci giorni in LP30 contenente ammonio, è stata notata la comparsa di due segnali, attribuibili al nitrato di litio formatosi sulla superficie del litio per reazione tra il litio metallico e l'additivo ammonio.

Sono tuttavia richiesti ulteriori studi per verificare la stabilità dei sistemi più promettenti, per un numero più elevato di cicli e per valutare nel dettaglio la formazione e stabilità dello strato di litio nitrato anche nell'elettrolita a base di PC. Su questi ultimi aspetti lo studio mediante TEM in situ potrebbe fornire evidenze interessanti.

4 Riferimenti bibliografici

- [1] Lin D.; Liu Y.; Cui Y. Reviving the lithium metal anode for high-energy batteries *Nature Nanotech* 2017, 12, 194 – 206
- [2] Ren W.; Zheng Y.; Cui Z.; Tao Y.; Li B.; Wang W. Recent progress of functional separators in dendrite inhibition for lithium metal batteries *Energy Storage Materials* 2021, 35, 157 – 168
- [3] Lin D.; Liu Y.; Pei A.; Cui Y. Nanoscale perspective: materials designs and understandings in lithium metal anodes *Nano Research* 2017, 10 (12) 4003 – 4026
- [4] Cheng X. B.; Zhang R.; Zhao C. Z.; Wei F.; Zhang J. G.; Zhang Q. A Review of Solid Electrolyte Interphases on Lithium Metal Anode *Adv. Sci.* 2016, 3, 1500213
- [5] Kim H. J.; Krishna T. N. V.; Zeb K.; Rajangam V.; Gopi C. V. V. M.; Sambasivam S.; Raghavendra K. V. G.; Obaidat I. M. A Comprehensive Review of Li – Ion Battery Materials and their Recycling Techniques *Electronics* 2020, 9 (7), 1161
- [6] Lu L.; Han X.; Li J.; Hua J.; Ouyang M. A Review on the key issues for lithium – ion battery management in electric vehicles *J. of Power Sources* 2013, 226, 272 – 288
- [7] Bieker G.; Winter M.; Bieker P. Electrochemical in situ investigations of SEI and dendrite formation on the lithium metal anode *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015, 17, 8670
- [8] Wang H.; Liu Y.; Li Y.; Cui Y. Lithium Metal Anode Materials Design: Interphase and Host *Electrochem. Energy Rev.* 2019, 2, 509 – 517
- [9] Zhang S. S. A review on electrolyte additives for lithium – ion batteries *J. of Power Sources* 2006, 162, 1379 – 1394
- [10] Haregewoin A. M.; Wotango A. S.; Hwang B – J. Electrolytes additive for lithium ion battery electrodes: Progress and Perspectives *Energy Environ. Sci.* 2016, 9, 1955
- [11] Ming J.; Cao Z.; Wu Y.; Wahyudi W.; Wang W.; Guo X.; Cavallo L.; Hwang J. Y.; Shamim A.; Li L. J.; Sun Y. K.; Alshareef H. N. New Insight on the Role of Electrolyte Additives in Rechargeable Lithium Ion Batteries *ACS Energy Lett.* 2019, 4, 11, 2613 – 2622
- [12] Yu J.; Zhao L.; Huang Y.; Hu Y.; Chen L.; He Y. B. Progress and Perspective of Constructing Solid Electrolyte Interphase on Stable Lithium Metal Anode *Front. Mat.* 2020, 7, 71

- [13] Ding F.; Xu W.; Graff G. L.; Zhang J.; Sushko M. L.; Chen X.; Shao Y.; Engelhard M. H.; Nie Z.; Xiao J.; Liu X.; Sushko P. V.; Liu J.; Zhang J. G. Dendrite-Free Lithium Deposition via Self-Healing Electrostatic Shield Mechanism *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 4450 – 4456
- [14] Lacarbonara G.; Faggiano L.; Porcu S.; Ricci P. C.; Rapino S.; Casey D. P.; Rohan J. F.; Arbizzani C. Copper Chloro – Complexes Concentrated solutions: An electrochemical study *Batteries* 2021, 7, 83
- [15] Hirai T.; Yoshimatsu I.; Yamaki J. Effect of Additives on Lithium Cycling Efficiency *J. Electrochem. Soc.* 1994, 9, 141
- [16] Zhang W.; Zhuang H. L.; Fan L.; Gao L.; Yingying L. A “cation – anion regulation” synergistic anode host for dendrite – free lithium metal batteries *Sci. Adv.* 2018, 4, 2
- [17] Li Y.; Sun Y.; Pei A.; Chen K.; Vailionis A.; Li Y.; Zheng G.; Sun J.; Cui Y. Robust Pinhole-free Li₃N solid electrolyte grown from molten lithium *ACS Cent. Sci.*, 2018, 4, 97 – 104
- [18] Zhu B.; Jin Y.; Hu X.; Zheng Q.; Zhang S.; Wang Q.; Zhu J. Poly(dimethylsiloxane) Thin Film as a Stable Interfacial Layer for High-Performance Lithium-Metal Battery Anodes *Adv. Mater.* 2017, 29, 2 – 7
- [21] Talyosef Y.; Markowsky B.; Salitra G.; Aurbach D. The study of LiNiMnO₅ – V cathodes for Li – ion batteries *J. of Power Sources* 2005, 146, 1, 664 – 669
- [19] Yu Z.; Cui Y.; Bao Z. Design Principles of Artificial Solid Electrolyte Interphase for Lithium – Metal Anodes *Cell Reports Physical Science* 2020, 1, 100119
- [20] Arbizzani C.; Rahmanipour M.; Lacarbonara G.; De Marco A. Caratterizzazione dell’interfase Li/elettrolita, nel sistema elettrolitico ottimizzato con diversi separatori. Report ENEA Rds/PTR2019, 2020
- [22] Cuisinier M.; Cabelguen P. E.; Adams B. D.; Garsuch A. Unique Behaviour of Nonsolvents for Polysulphides in Lithium-Sulphur Batteries *Energy Environ. Sci.* 2014, 7, 2697 – 2705
- [23] Miao R.; Yang J.; Xu X.; Wang J.; Nuli Y.; Sun L. A new ether – based electrolyte for dendrite – free lithium – metal based rechargeable batteries *Sci. Rep.* 2016, 6, 21771
- [24] Zhuang Z.; Tang Y.; Ju B.; Tu F. In situ synthesis of graphitic C₃N₄-poly(1,3-dioxolane) composite interlayers for stable lithium metal anodes *Sustainable Energy Fuels* 2021, 5, 2433 – 2440
- [25] Hu Z.; Zhang S.; Dong S.; Li Q.; Cui G.; Chen L. Self-Stabilized Solid Electrolyte Interface on a Host-Free Li-Metal Anode toward High Areal Capacity and Rate Utilization *Chem. Mat.* 2018, 30, 4039 – 4047
- [26] Busche M.; Drossel T.; Leichtweiss T.; Weber D. A.; Falk M.; Schneider M.; Reich M.-L.; Sommer H.; Adelhelm P.; Janek J. Dynamic formation of a solid-liquid electrolyte interphase and its consequences for hybrid-battery concepts *Nature Chem.* 2016, 8, 426 – 434
- [27] Woo J.-J.; Maroni V. A.; Liu G.; Vaughey J. T.; Gosztola D. J.; Amine K.; Zhang Z. Symmetrical Impedance Study on Inactivation Induced Degradation of Lithium Electrodes for Batteries Beyond Lithium – ion *J. Electrochem. Soc.* 2014, 5, A827 – A830
- [28] Minella C. B.; Rongeat C.; Domènech-Ferrer R.; Lindemann I.; Dunsch L.; Sorbie N.; Gregory D. H.; Gutfleisch O. Synthesis of LiNH₂ + LiH by reactive milling of Li₃N, *Faraday Discuss.*, 2011, 151, 253 – 262.
- [29] Zhi-Hui Xie Z.-H.; Jiang Z.; Zhang X. Review—Promises and Challenges of In Situ Transmission Electron Microscopy Electrochemical Techniques in the Studies of Lithium Ion Batteries *J. Electrochem. Soc.*, 2017, 164, A2110.

5 Abbreviazioni ed acronimi

DME: 1,2-dimetossietano

DOL: 1,3-diossolano

EC: etilene carbonato

DMC: di – metil carbonato

LP30: 1 M LiTFSI in EC : DMC 1:1 v/v

PC: Propilene carbonato

TMA: tetra-metil ammonio esa-fluorofosfato

TEA: tetra-etil ammonio esa-fluorofosfato

EIS: *electrochemical impedance spectroscopy*

GCPL: *galvanostatic charge / discharge cycle*

LiTFSI: bis(trifluorometansulfonil)immide di litio

LiOTf: litio triflato
OCV: *open circuit voltage*
PDMS: polidimetilsilossano
SEI: *solid electrolyte interface*
VC: voltammetria ciclica
LFP: litio ferrofosfato ($\text{LiFe}(\text{PO}_4)$)
XRD: diffrazione a raggi - X
 Li_3N : Nitruro di litio
TEM: transmission electron microscopy

I risultati del Progetto sono stati oggetto di 1 tesi di laurea, verranno presentati alle GEI2022 e saranno oggetto di una pubblicazione in preparazione.

Pubblicazioni

G. Lacarbonara, L. Bargnesi, D. Di Cillo, C. Arbizzani, In situ TEM analysis of ammonium salts as additive on Li interphase, in preparation

Presentazioni a convegno

L. Bargnesi, D. Di Cillo, G. Lacarbonara, C. Arbizzani, Effect of ammonium salts as additive on Li electrode interphase, to be sent

Tesi di laurea:

Dario Di Cillo: "Study of lithium metal solid electrolyte interphase" (Relatore: C. Arbizzani), marzo 2022.

Prof.ssa Catia Arbizzani



Curriculum scientifico del gruppo di lavoro impegnato nell'attività:

Catia Arbizzani: Professoressa associata all'Università di Bologna, dal 2014 dirige il Laboratorio di Elettrochimica dei Materiali per l'Energetica (LEME) presso il Dipartimento di Chimica "Giacomo Ciamician". Da 30 anni svolge la sua attività di ricerca nell'ambito dei materiali per l'energetica. Tale attività è rivolta in particolare ai materiali elettrodici e agli elettroliti per batterie al litio, litio ione e sodio ione. Attualmente la sua ricerca è focalizzata sullo studio delle interfasi elettrodo/elettrolita/separatore in batterie Li/ione, Na-ione e Li/S. Impegnata in progetti di ricerca nazionali e internazionali, collabora con diversi gruppi di ricerca universitari e non universitari. Dal 2011 è PI dell'accordo di Programma tra ENEA e Dip. di Chimica "Giacomo Ciamician" dell'Università di Bologna nell'ambito della Ricerca di Sistema Elettrico. E' PI di UNIBO (Partner) in LC-BAT-4-2019 – CUBER (n. 875605)(2020-2024), PI di UNIBO (Partner) in EIT Raw Materials KAVA 8 CO2CARBON (Project no. 21081) e co-PI di UNIBO (Partner) in FETOPEN-01-2016-2017 – MAGNIFY (n. 801378) (2018-2022). E' coautrice di 128 pubblicazioni, 7 capitoli di libro, una voce sull'Enciclopedia Treccani e 2 brevetti.

E' Editor del Journal of Power Sources, Rappresentante Italiano dell'International Society of Electrochemistry (ISE), membro del WG1 di Batteries Europe e Delegato all' Internazionalizzazione del Dipartimento di Chimica "Giacomo Ciamician".

Luca Bargnesi: laureato del CdS Fotochimica e Materiali Molecolari (Alma Mater Studiorum Università di Bologna), marzo 2021. "Caratterizzazione di elettroliti acquosi per batterie sodio-ione sostenibili" (Relatore: C. Arbizzani). Assegnista di ricerca per il progetto PTR 2019-2021 da aprile a dicembre 2021 (tutor: C. Arbizzani). Dal 1 gennaio 2022 è dottorando del XXXVII ciclo in Chimica (supervisore C. Arbizzani), con un dottorato PON "Ricerca e Innovazione" 2014-2020 su tematica Green dal titolo "Batterie sostenibili e sicure per un'economia circolare".

Giampaolo Lacarbonara: laureato nel 2019 in Fotochimica e Materiali Molecolari e attualmente dottorando (3°anno) in Nanoscience for Medicine and Environment presso il Dipartimento di Chimica "Giacomo Ciamician" –LEME "Laboratory of Electrochemistry of Materials for Energetics" (Supervisor: Prof. C. Arbizzani). Attività di ricerca: Study of materials and interphases for electrochemical storage of energy from renewable sources.

Dario Di Cillo: Laureando "Study of lithium solid electrolyte interphase" (Relatore: C. Arbizzani, Co-relatore L. Bargnesi), Marzo 2022