



Ricerca di Sistema elettrico

Nuovi metodi per stabilizzare le interfasi elettrodiche di batterie Li/zolfo

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



NUOVI METODI PER STABILIZZARE LE INTERFASI ELETTRODICHE DI BATTERIE LI/ZOLFO

C. Arbizzani, F. De Giorgio, A. La Monaca, I. Ruggeri, F. Soavi (Università di Bologna, Dipartimento di Chimica "Giacomo Ciamician")

Settembre 2017

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2016

Area: Trasmissione e distribuzione dell'energia elettrica

Progetto: sistemi di accumulo di energia per il sistema elettrico

Obiettivo: Materiali e tecnologie per l'accumulo d'energia per il sistema elettrico

Responsabile del Progetto: Pier Paolo Prosini, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Nuovi metodi per stabilizzare le interfasi elettrodiche di batterie Li/zolfo"

Responsabile scientifico ENEA: Fabrizio Alessandrini

Responsabile scientifico Università di Camerino: Prof. Carla Arbizzani

Indice

SOMMARIO	4
1 INTRODUZIONE	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI	6
TASK A1: BATTERIE SICURE E A BASSO COSTO ALLO ZOLFO FUNZIONANTI A RT	6
2.1 ELETTRIPOLIMERIZZAZIONE DEL DOL	8
2.1.1 Elettropolimerizzazione (EP) in celle Li//SS	8
2.1.2 Elettropolimerizzazione in situ su elettrodi di zolfo	9
2.2 CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA DEGLI ELETTRODI DI ZOLFO	12
2.2.1 Caratterizzazione elettrochimica dell'elettrodo di zolfo S7 scelto come elettrodo di riferimento	12
2.2.2 Elettrodi S1 ed S2 sottoposti alla procedura 1	14
2.2.3 Elettrodo S3 sottoposto alla procedura 2	16
2.2.4 Elettrodi S5 ed S9 sottoposti alla procedura 3	18
2.2.5 Elettrodo S14 (basso carico di materiale attivo) sottoposto alla procedura 3	21
2.3 CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA E CHIMICO-FISICA DI ANODI DI LITIO E GRAFITE IN SOLUZIONI CONCENTRATE A BASE ETEREA	22
2.3.1 Anodo di litio	22
2.3.2 Anodo di grafite	26
3 CONCLUSIONI	27
4 ABBREVIAZIONI E ACRONIMI	28
5 RIFERIMENTI	28

Sommario

Nel presente Rapporto Tecnico sono descritte le attività svolte nell'ambito del Piano Annuale di Realizzazione 2016, 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 in presenza di diversi mezzi elettrolitici. L'uso di miscele di solventi permette di regolare caratteristiche quali polarità, costante dielettrica, viscosità e densità e l'utilizzo di adeguati sali di litio in opportuna concentrazione si riflette sulla composizione dello strato protettivo dell'anodo (*Solid Electrolyte Interface*, SEI), fondamentale per la stabilità della cella. Il mezzo elettrolitico influisce anche notevolmente sulla solubilità dei polisolfuri (PS) che deve essere ottimizzata per il buon funzionamento della cella.

Al fine di ottimizzare la solubilità dei PS nell'elettrolita e di limitare la reattività dell'anodo di litio, è stata studiata l'elettropolimerizzazione (EP) in situ dell'1,3-diossolano (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 possa fungere da separatore/elettrolita solido.

Sono stati dapprima condotti studi di caratterizzazione del film originato dalla polimerizzazione del DOL, che per semplicità chiameremo poliDOL, all'interno di un separatore. Successivamente, è stata effettuata una caratterizzazione elettrochimica in 1M LiTFSI - 0,1M LiNO₃ DOL: 1,2-dimetossietano (DME) (1:1 v/v) degli elettrodi di zolfo sia pristini che sottoposti ad elettropolimerizzazione in situ in 5m LiTFSI DOL.

La caratterizzazione chimico-fisica del poliDOL è stata condotta mediante misure di conducibilità e analisi termogravimetrica. Le interfasi elettrodo/elettrolita sono state studiate mediante tecniche elettrochimiche quali tecniche galvanostatiche e spettroscopia di impedenza abbinate a tecniche di analisi della superficie elettrodica quali XRD, SEM e EDS. I catodi a base di zolfo, preparati da ENEA e sui quali è stato depositato poliDOL, sono stati caratterizzati mediante test di carica/scarica galvanostatica a diverse correnti in 1M LiTFSI - 0,1M LiNO₃ DOL: DME.

Sebbene le prestazioni elettrochimiche dell'elettrodo di zolfo pristino non risultino soddisfacenti, dato l'elevato carico di materiale sull'elettrodo (8-9 mg cm⁻²), la formazione dello strato polimerico sull'elettrodo ha portato ad un aumento della capacità specifica e dell'efficienza coulombica, già dal primo ciclo. Inoltre, dalle analisi EIS, il sistema in cui è stato formato il poliDOL risulta meno resistivo del pristino, sia allo stato iniziale sia dopo le misure di voltammetria ciclica. I miglioramenti osservati, quindi, si possono associare ad una migliore compatibilità tra l'elettrodo di zolfo e l'elettrolita, dovuta alla presenza del rivestimento polimerico. Misure preliminari su elettrodi sottili (3-4 mg cm⁻²) hanno dimostrato un'ottima stabilità dell'elettrodo con poliDOL e la possibilità di operare a densità di corrente 4 volte più elevate. Pertanto, l'EP del DOL in situ potrebbe costituire un metodo efficace per migliorare le proprietà dell'interfase elettrodo/elettrolita e, allo stesso tempo, limitare la reattività dei PS all'anodo.

1 Introduzione

Una delle caratteristiche che deve possedere un buon elettrolita utilizzato in batterie Li/zolfo è la capacità di solubilizzare polisolfuri (PS) a catena corta, combinata preferibilmente a una scarsa capacità di solubilizzare PS a catena lunga. Questi ultimi, infatti, possono migrare dal catodo all'anodo provocando innanzitutto una diminuzione di materiale disponibile al catodo e, successivamente, un incremento della resistenza dovuto alla deposizione di solidi (Li_2S_2 e Li_2S) insolubili nei comuni elettroliti organici.^[1-3]

Il mezzo elettrolitico di riferimento per celle Li/S consiste in una soluzione 1 M di bis(trifluorometansulfonil)immide di litio ($\text{Li}[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]$, LiTFSI) in una miscela solvente 1:1 (v/v) di 1,3-diossolano (DOL) e 1,2-dimetossietano (DME). La soluzione elettrolitica scelta come riferimento dall'Accordo di Programma e studiata anche lo scorso anno è, quindi, composta dalla formulazione suddetta, con l'aggiunta di litio nitrato (LiNO_3) in concentrazione pari a 0,1 M, utile per stabilizzare la superficie del litio metallico in presenza di elettroliti contenenti DOL.^[1]

Al fine di ottimizzare la solubilità dei PS nell'elettrolita e per limitare la reattività dell'anodo di litio, è stata studiata la polimerizzazione in situ dell'1,3-diossolano (DOL), anche in miscela con l'1,2-dimetossietano (DME), e in presenza di sale di LiTFSI in concentrazione pari a 5m, sia all'interno di una membrana che possa fungere da separatore/elettrolita solido che direttamente sul catodo.

È stata inoltre studiata la reattività dell'elettrodo di litio mediante misure elettrochimiche e analisi SEM-EDS, in presenza di soluzioni concentrate di DOL-DME e di DME, poiché verosimilmente saranno queste soluzioni quelle a contatto con gli elettrodi. I risultati attesi sono una migliore compatibilità del litio con il mezzo elettrolitico, una diminuita solubilità dei PS e un ostacolo alla loro migrazione verso l'anodo anche in assenza di additivi che usualmente vengono utilizzati per stabilizzare l'interfase Li/elettrolita e prevenirne la corrosione da parte dei PS.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

Task a1: Batterie sicure e a basso costo allo zolfo funzionanti a RT

Lo studio dell'elettropolimerizzazione (EP) del DOL è stata condotta a 30°C mediante tecnica potenziostatica a 4,5 V in celle a T *BOLA* in Teflon, in configurazione a due elettrodi con elettrodo bloccante (*stainless steel*, SS) come elettrodo di lavoro e litio come contro elettrodo utilizzando come separatori membrane elettrofilate non pressate imbibite in situ con 200 µL di elettrolita. Successivamente, lo studio è stato condotto sui catodi di zolfo utilizzando come separatore sia una membrana elettrofilata pressata imbibita in situ con 300 µL di elettrolita che un separatore in fibra di vetro Whatman GF/F imbibito con 200 µL di elettrolita.

La caratterizzazione elettrochimica mediante cicli di carica/scarica galvanostatici a diverse C-rate degli elettrodi di zolfo forniti dall'ENEA è stata effettuata in celle a T *BOLA* in Teflon, in configurazione a 3 o a 2 elettrodi utilizzando come elettrodo di riferimento litio e contro elettrodo litio in eccesso. Come separatore è stata utilizzata una fibra di vetro (Whatman GF/F). Lo studio elettrochimico dell'interfase di litio è stato condotto sia in celle convenzionali a tre elettrodi con WE di Pt, che in celle simmetriche Li//Li (a 2 elettrodi) con elettroliti concentrati a base di DOL e DME. In celle convenzionali sono stati effettuati cicli voltammetrici di deposizione/stripping del litio, mentre in cella simmetrica Li/Li sono stati effettuati cicli galvanostatici. Alcune proprietà chimico-fisiche quali conducibilità, viscosità dinamica, densità, contenuto d'acqua delle soluzioni utilizzate sono state inoltre determinate a completamento della caratterizzazione elettrochimica. Infine, è stato caratterizzato elettrochimicamente anche un anodo di grafite in soluzione concentrata di DOL-DME.

Tutte le correnti utilizzate durante le misure galvanostatiche su elettrodi di zolfo sono state valutate considerando il valore di capacità specifica teorica dello zolfo di 1672 mAh g⁻¹.

Le soluzioni elettrolitiche studiate sono state preparate da UNIBO utilizzando il sale di litio e i solventi acquistati dalla Sigma-Aldrich e riportati in Tabella 1. Le formulazioni elettrolitiche sono state preparate e conservate in dry box fino all'uso. Per semplicità è stato assegnato un codice ad ogni elettrolita, definito in Tabella 2.

La composizione degli elettrodi, il codice di riconoscimento e l'elettrolita con il quale sono stati testati sono mostrati in Tabella 3. La caratterizzazione elettrochimica è stata effettuata mediante un potenziostato/galvanostato VMP o VSP (Bio-logic Science Instruments). Le misure di spettroscopia di impedenza (EIS) effettuate sugli elettrodi SS o Li/Li (configurazione a 2 elettrodi) e sugli elettrodi di zolfo (configurazione a 2 o a 3 elettrodi) sono state effettuate a circuito aperto nell'intervallo 100 kHz - 100 mHz, *ac* 5 mV, 10 punti per decade, 3 misure per frequenza, mediante un potenziostato/galvanostato EG&G Model 273A (Princeton Applied Research) e un analizzatore di risposta in frequenza SI 1255 (Solartron) o mediante un potenziostato/galvanostato VSP.

Tabella 1. Sali di litio e solventi studiati.

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

Tabella 2. Formulazioni elettrolitiche studiate.

Composizione elettrolitica	Codice elettrolita
5m LiTFSI-DOL	5m-D
5m LiTFSI-DOL:DME (1:1 v/v)	5m-DD
1M LiTFSI-0,1M LiNO ₃ -DOL:DME (1:1 v/v)	1M-DD
2,5m LiTFSI-DME	2,5m-DME
5m LiTFSI-DME	5m-DME

Tabella 3. Elettrodi di zolfo testati.

Composizione elettrodica*	Codice elettrodo	Materiale attivo	Carico materiale attivo
		mg	mg cm ⁻²
70 wt.% zolfo (S) 20% carbone conduttore Ketjenblack 10% teflon	S1	5,25	8,25
	S2	5,17	8,13
	S3	5,35	8,41
	S4	5,40	8,50
	S5	5,50	8,65
	S6	7,07	11,12
	S7	5,76	9,06
	S9	5,56	8,74
	S14	2,42	3,81

* elettrodi privi di collettore di corrente

2.1 Elettropolimerizzazione del DOL

2.1.1 Elettropolimerizzazione (EP) in celle Li//SS

Lo studio dell'elettropolimerizzazione (EP) da soluzioni elettrolitiche 5m-DD e 5m-D è stato condotto allo scopo di individuare un metodo semplice per creare in un solo step un film polimerico a protezione dell'elettrodo a base di zolfo e inglobato nel separatore per limitare la diffusione dei PS. Un recente studio di Zhong et al. propone per batterie litio/zolfo l'uso di un elettrolita quasi-solido (*polymer-in-salt electrolyte*) formatosi mediante EP di una soluzione elettrolitica supersatura a base di LiTFSI e DOL.^[4] La capacità di tale elettrolita di limitare la dissoluzione e la diffusione dei polisolfuri ha permesso di aumentare notevolmente le prestazioni elettrochimiche degli elettrodi di zolfo rispetto a quelli testati in elettrolita standard.^[4]

L'EP è stata condotta a 30°C attraverso cronoamperometria a 4,5 V dapprima in celle Li//SS contenenti come separatori membrane elettrofilate non pressate a base di polivinilidene difluoruro (PVdF 6008) e membrane elettrofilate *blend* (B100 e B1000) a base di polietilene ossido (PEO) a diverso peso molecolare e PVdF 6020. In Tabella 4 sono riportate le semi-celle con i rispettivi separatori, elettroliti e tempi di EP. Lo scopo era quello di caratterizzare il materiale formato da tale EP.

Tabella 4. Codice delle celle Li//SS in cui è stata condotta l'EP mediante EP a 4,5 V di 5m-DD e 5m-D con diversi separatori.

Codice cella Li//SS	Separatore	Elettrolita	EP a 4,5 V
Li//SS_cella7	B1000*	5m-DD	5 h 50 min
Li//SS_cella41	B100*	5m-DD	70 h
Li//SS_cella48	PVdF 6008**	5m-DD	64 h
Li//SS_cella3	PVdF 6008***	5m-D	70 h

* Test condotto su una sola cella

** Test condotto su due celle

*** Test condotto su quattro celle

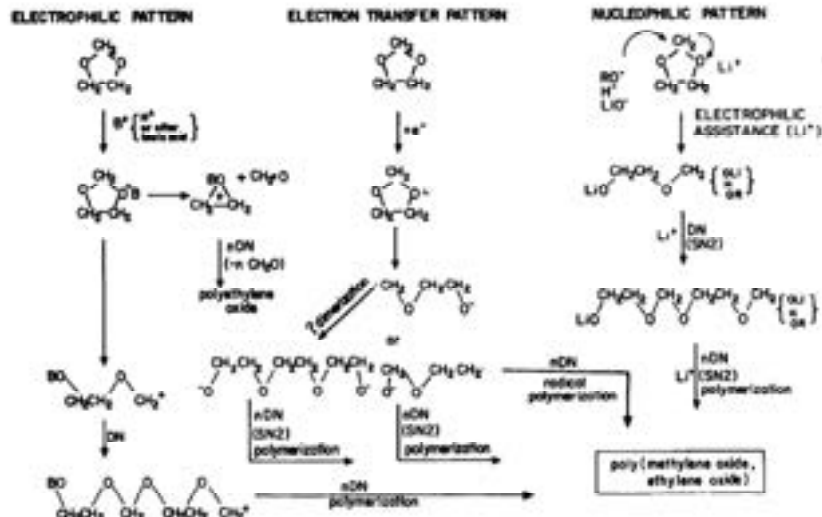
Nelle celle con 5m-DD e B100, B1000 e PVdF 6008 non si è avuta evidenza della formazione di un prodotto in seguito alla cronoamperometria a 4,5 V. Tuttavia, si è presumibilmente formato uno strato di passivazione sull'elettrodo di lavoro come si evince dal lieve aumento di impedenza a fine EP. Le misure di impedenza sono state effettuate sulle celle appena assemblate, dopo 20 h e dopo 70 h di EP.

Un deposito di consistenza gommosa si è invece osservato nelle celle con 5m-D e PVdF sia sulla superficie del pistone di acciaio a contatto con il separatore sia lungo il pistone. Tale deposito è ascrivibile alla formazione massiva di un polimero avvenuta in presenza del solo DOL. Infatti, quest'ultimo ha un'elevata tendenza ad elettropolimerizzare e a formare il poli(etilene ossido-metilene ossido) (vedi Schema I), come già evidenziato da Aurbach et al. in presenza di metalli nobili come Au e Pt a potenziali superiori a 3,5 V vs. Li⁺/Li.^[5] Inoltre, il separatore di PVdF a fine elettropolimerizzazione appariva quasi sciolto. Questo è imputabile all'elevata porosità della membrana di PVdF elettrofilata (ca. 90%) e al fatto che, sebbene il PVdF non sia solubile in solventi eterei come il DOL, ha un'elevata capacità di assorbirli.^[6]

La Figura 1 mostra gli spettri di impedenza delle celle Li//SS con PVdF 6008 in 5m-DD (Figura 1a) e in 5m-D (Figura 1b) e i rispettivi ingrandimenti. Si osserva in modo evidente che l'aumento di impedenza è maggiore per la cella con 5m-D rispetto a quella con 5m-DD. Pertanto, questo confermerebbe l'avvenuta formazione del polimero ed è in accordo con quanto osservato visivamente. Tuttavia, l'aumento di impedenza apportato dalla polimerizzazione del DOL nel separatore in queste condizioni è troppo elevato. Per ottimizzare la quantità di polimero presente nel separatore occorre agire sia sui tempi di polimerizzazione, che sulla quantità di DOL e di sale, oltre che sulla natura del separatore. La presenza di una piccola quantità

di polimero, difficilmente rilevabile con le tecniche di caratterizzazione a disposizione, potrebbe solo essere rilevata con il miglioramento delle prestazioni della cella, specialmente durante test di carica/scarica a lungo termine.

Con la conferma della formazione di poliDOL, si è deciso di proseguire con la polimerizzazione in situ della formulazione elettrolitica 5m-D sugli elettrodi di zolfo, come riportato nel paragrafo successivo.



Schema I. Pattern di reazione relativo alla formazione del polimero a base di DOL.^[5]

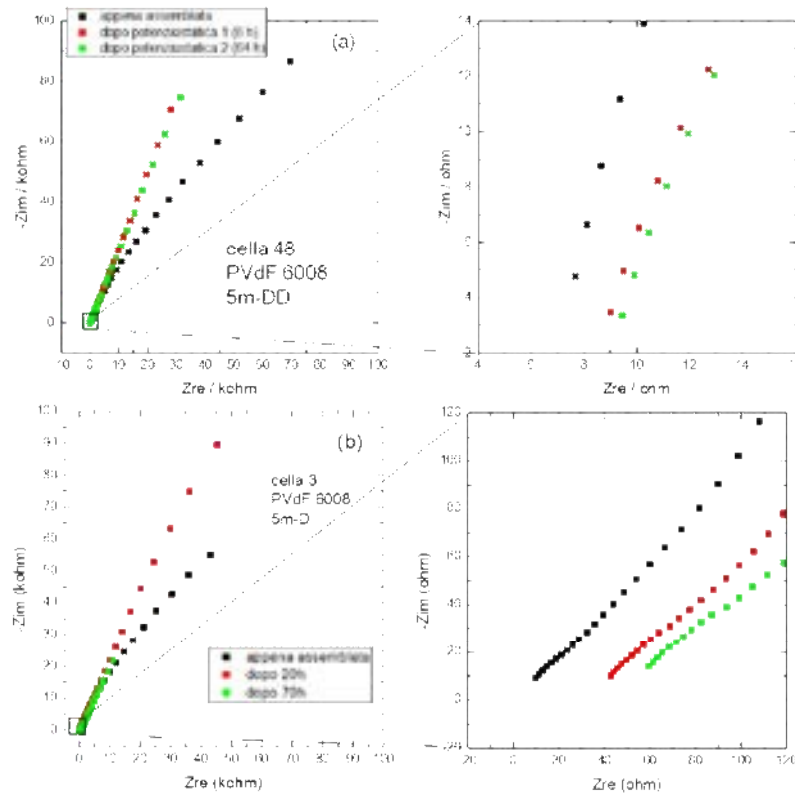


Figura 1. EIS a circuito aperto nel range 100 kHz-100 mHz a 30°C delle celle Li//SS prima e dopo la cronoamperometria a 4,5 V in 5m-DD (a) e in 5m-D (b).

2.1.2 Elettropolimerizzazione in situ su elettrodi di zolfo

L'elettropolimerizzazione (EP) in situ condotta sugli elettrodi di zolfo è stata effettuata a 30°C mediante cronoamperometria a 4,5 V in 5m-D in celle BOLA in configurazione a 2 elettrodi utilizzando come contro elettrodo litio in eccesso e come separatori Whatman GF/F o una membrana elettrofilata di PVdF 6008 pressata, riducendo i tempi di EP.

Al termine dell'EP le celle sono state tenute a circuito aperto a 30°C, periodo nel quale la polimerizzazione del DOL è proseguita (*self-polymerization*, SP), come dimostrato dalle misure di impedenza in figura 2.

Al fine di verificare l'efficacia del polimero formatosi in situ, al termine dell'EP e della SP, sono state seguite tre diverse strategie (di seguito indicate come procedura 1, procedura 2 e procedura 3):

- la procedura 1 (P1) prevedeva alcuni cicli iniziali di carica/scarica galvanostatici, successivamente l'aggiunta di 50 µL di DME direttamente sul separatore senza disassemblare la cella e successivi cicli di carica/scarica galvanostatici;
- la procedura 2 (P2) prevedeva l'aggiunta di 100 µL di 1M-DD direttamente sul separatore senza disassemblare la cella e successivi cicli di carica/scarica galvanostatici;
- la procedura 3 (P3) prevedeva la sostituzione del separatore con un separatore Whatman GF/F pristino imbibito in situ con 200 µL di 1M-DD.

In Tabella 5 sono riportati i codici degli elettrodi di zolfo testati, il separatore utilizzato, la durata dell'EP e della SP e il codice della procedura seguita a fine EP+SP.

Tabella 5. Codice degli elettrodi di zolfo su cui è stata condotta l'EP di 5m-D a 4,5 V a 30°C in celle con diversi separatori, durata dell'EP e dell'SP e procedura seguita alla fine dell'EP+SP.

Codice elettrodo	Separatore	Durata EP a 4,5 V	Durata SP	Procedura seguita
S1	Whatman GF/F	8h	17 h	P1
S2	Whatman GF/F	8 h	17 h	P1
S3	Whatman GF/F	8h	8 h 30 min	P2
S5	PVdF 6008	35 s *	18 h	P3
S9	Whatman GF/F	3 min 30 s	30 min	P3

* Sono state eseguite due cronoamperometrie: la prima di 3 s, interrotta in quanto sono stati raggiunti valori di corrente di ca. 26 mA, la seconda di 32 s, interrotta in quanto sono stati raggiunti valori di corrente di ca. 18 mA.

La Figura 2 mostra gli spettri di impedenza degli elettrodi di zolfo riportati in Tabella 5. In accordo con quanto già osservato per le celle Li//SS, l'impedenza di tutte le celle (Figura 2a-e) aumenta notevolmente al termine dell'EP rispetto all'impedenza iniziale delle celle appena assemblate, attribuibile alla formazione di un polimero altamente resistivo. La tendenza del DOL ad autopolimerizzare è evidente dall'aumento di impedenza degli elettrodi S1 (Figura 2a) ed S2 (Figura 2b) osservato dopo le 17 h in cui le celle sono state tenute a circuito aperto a 30°C rispetto all'impedenza dopo le 8 h di cronoamperometria. In tutte le celle si osserva una brusca diminuzione dei valori di resistenza dopo l'aggiunta di DME (Figura 2a e 2b) e di 1M-DD (Figura 2c) e dopo la sostituzione del separatore con uno pristino e l'aggiunta di 1M-DD (Figura 2d e 2e). Questo è dovuto all'aumento di conducibilità del sistema elettrolitico.

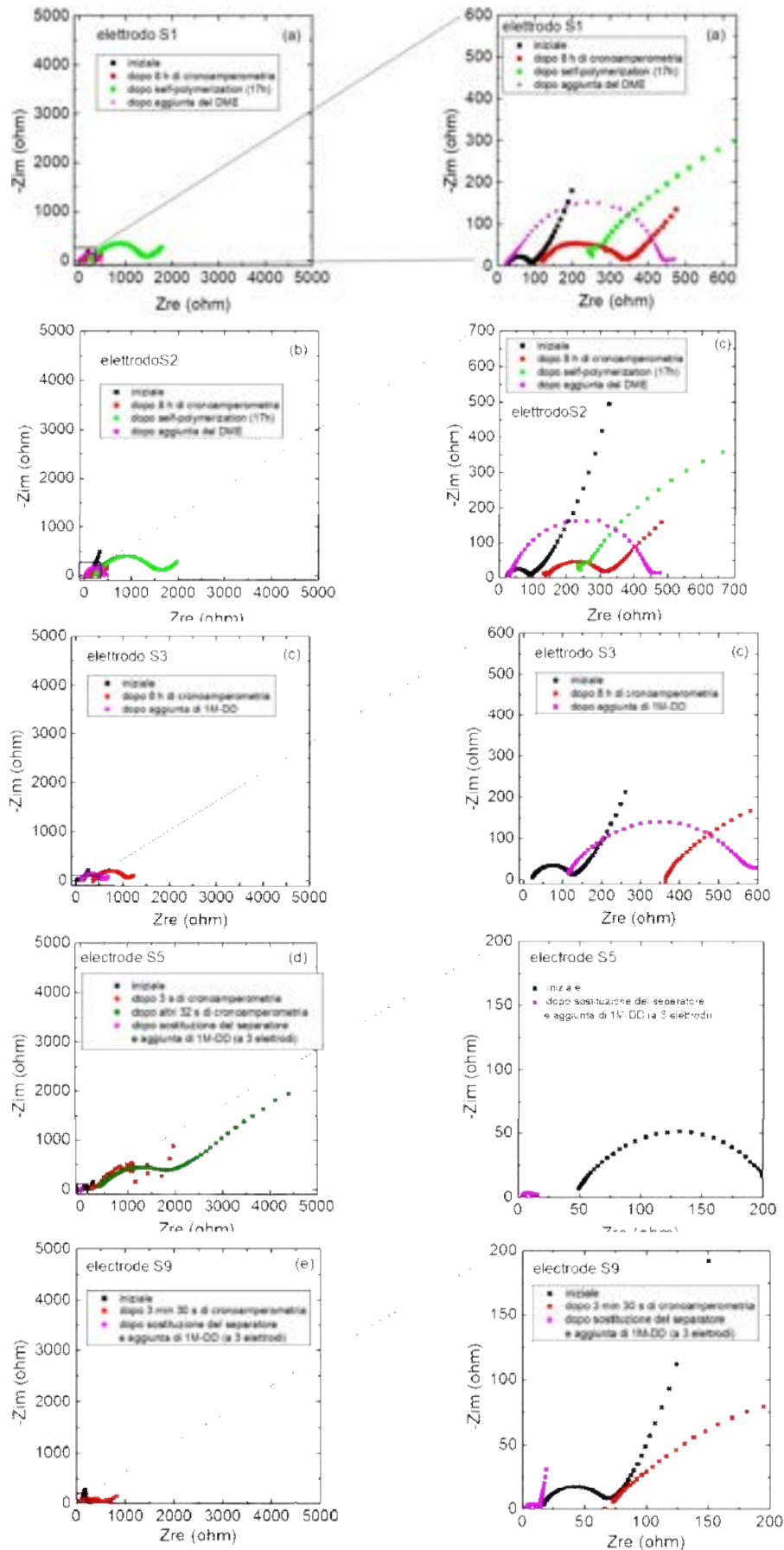


Figura 2. EIS a circuito aperto nel range 100 kHz-100 mHz a 30°C degli elettrodi di zolfo riportati in Tabella 5 sottoposti a misure di cronoamperometria a 4,5 V in 5m-D.

La Figura 3 riporta l'immagine dell'elettrodo di zolfo S3 dopo 8 h di cronoamperometria a 4,5 V e dopo 8 h 30 min di SP a circuito aperto in 5m-D. Sui bordi dell'elettrodo si osserva un deposito di consistenza gommosa riconducibile alla formazione del polimero; la parte centrale dell'elettrodo appare invece completamente asciutta, come se tutto il solvente fosse stato consumato nella polimerizzazione, avvenuta preferenzialmente sulla parte esterna dell elettrodo.



Figura 3. Elettrodo di zolfo S3 dopo 8 h di cronoamperometria a 4,5 V e dopo 8 h 30 min di SP a circuito aperto in 5m-D.

2.2 Caratterizzazione elettrochimica degli elettrodi di zolfo

Al fine di studiare l'effetto del polimero sulle prestazioni elettrochimiche degli elettrodi di zolfo (diametro 0,9 cm, 0,636 cm²) in semi-celle vs. Li⁺/Li, gli elettrodi sottoposti a elettropolimerizzazione in situ (paragrafo 2.1.2) sono stati caratterizzati mediante cicli galvanostatici di carica/scarica a diverse C-rate nell'intervallo di potenziale 1,3 - 3,2 V a 30°C e a 50°C e le loro prestazioni sono state confrontate con quelle di elettrodi pristini caratterizzati nelle stesse condizioni.

2.2.1 Caratterizzazione elettrochimica dell'elettrodo di zolfo S7 scelto come elettrodo di riferimento

Per una migliore interpretazione dei dati, è stata assemblata come riferimento una semi-cella con elettrodo di zolfo S7 non precedentemente sottoposto ad EP e testato in 1M-DD a 30°C e a 50°C.

Le caratteristiche di cella sono riportate di seguito:

WE: S (materiale attivo 5,76 mg, 9,06 mg cm⁻²)

CE: Li in eccesso

RE: Li

Separatore: Whatman GF/F

Cut-off: 1.3 - 3.2 V vs. Li⁺/Li

Densità di corrente applicata: 0,379 mA cm⁻² (41,84 mA g⁻¹, C/40 valutata sulla capacità teorica)

La Figura 4 confronta le voltammetrie cicliche (VC) a 50 μV s⁻¹ fra 1,3 e 3,2 V vs. Li⁺/Li a 30°C condotte sull'elettrodo S7 dopo 4 cicli di carica/scarica galvanostatici.

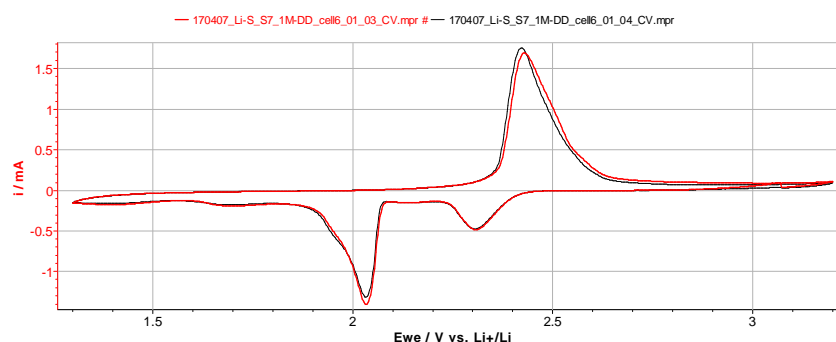


Figura 4. VC a 50 μV s⁻¹ fra 1,3 e 3,2 V vs. Li⁺/Li dell elettrodo S7 (attivo 9,06 mg cm⁻²) dopo aver effettuato quattro cicli di carica/scarica a C/40 a 30°C.

La Figura 5 mostra i profili di potenziale relativi ai primi cicli di carica/scarica effettuati sull'elettrodo S7 impostando una corrente pari ad una C/40 a 30°C e la Figura 6 mostra i valori di capacità specifica e di capacità per cm² dell'elettrodo. Sebbene l'elettrodo sia stato testato in 1M-DD, elettrolita scelto come riferimento e più comunemente usato nelle batterie Li/zolfo, la capacità specifica risulta piuttosto bassa e dopo 24 cicli a 30°C l'elettrodo ha mantenuto il 25% della capacità iniziale. L'elettrodo è stato quindi testato anche a 50°C. A parte un lieve aumento iniziale, i valori di capacità specifica sono rimasti bassi. Dopo 24 cicli a 50°C la capacità specifica era il 74% di quella mostrata al primo ciclo a 50°C, stabilizzandosi intorno ad un valore di 115 mAh g⁻¹. Tuttavia, la più bassa perdita di capacità a 50°C potrebbe non essere dovuta ad un aumento della conducibilità ionica dell'elettrolita e alle cinetiche elettrodeiche favorite, ma ad una stabilizzazione della capacità dell'elettrodo durante il ciclaggio. Infatti, la brusca perdita di capacità durante i cicli iniziali a 30°C è attribuibile alla formazione di polisolfuri insolubili e alla deposizione di Li₂S₂ e Li₂S insolubili all'anodo portando a una graduale diminuzione di materiale elettroattivo disponibile al catodo e alla conseguente diminuzione di capacità.

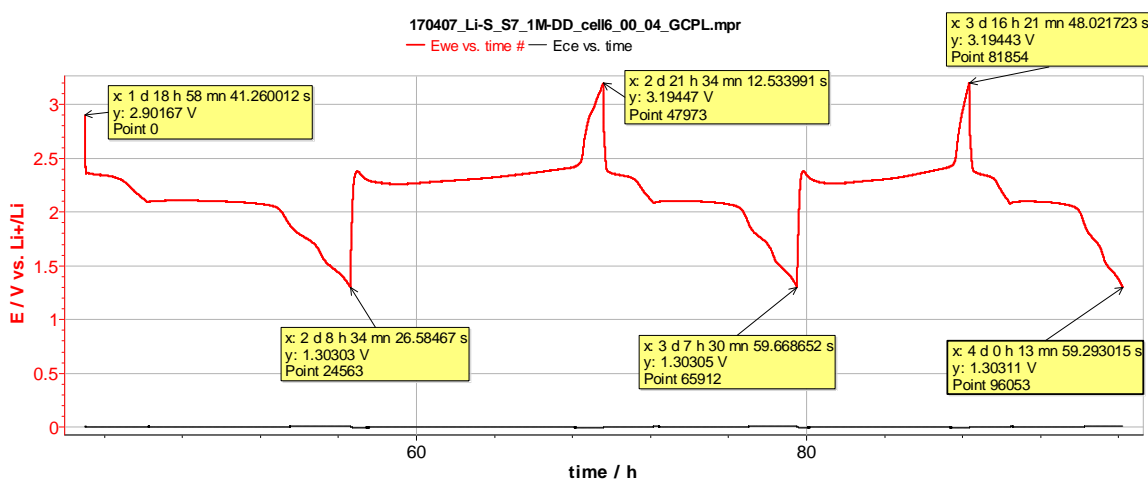


Figura 5. Profili di potenziale dei cicli di carica/scarica a 30°C dell'elettrodo S7 (attivo 9,06 mg cm⁻²) testato fra 1,3 e 3,2 V vs. Li⁺/Li a C/40 (0,379 mA cm⁻²) in 1M-DD.

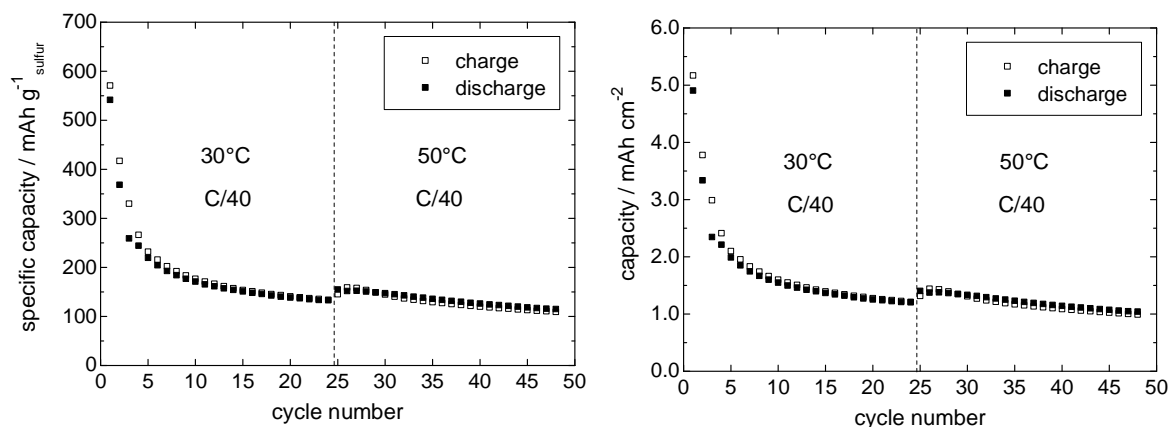


Figura 6. Capacità specifica di carica e scarica vs. numero di cicli galvanostatici a C/40 dell'elettrodo S7 (attivo 9,06 mg cm⁻²) fra 1,3 e 3,2 V vs. Li⁺/Li a C/40 (0,379 mA cm⁻²) a 30°C e 50°C in 1M-DD.

La Figura 7 mostra gli spettri di impedenza dell'elettrodo carico dopo tre cicli iniziali e dopo 24 cicli a 30°C e dopo i successivi tre cicli iniziali e 24 cicli a 50°C. I valori di resistenza sono elevati sin dall'inizio e non diminuiscono portando l'elettrodo a temperatura più elevata, confermando, quindi, che l'aumento della temperatura non ha influito positivamente né sulla conducibilità dell'elettrolita né sulle cinetiche elettrodeiche.

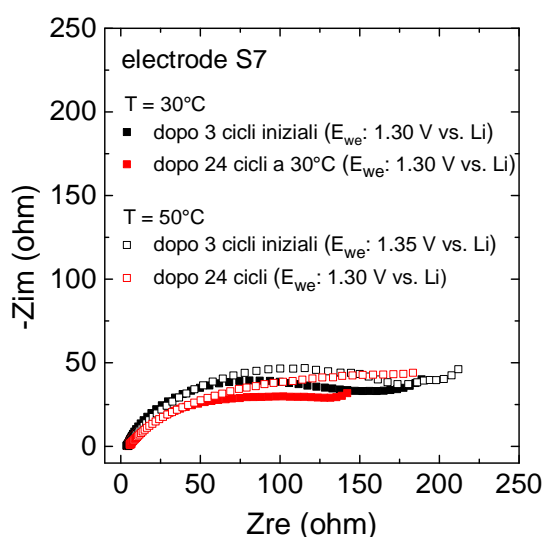


Figura 7. EIS a circuito aperto nel range 100 kHz-100 mHz a 30°C e a 50°C dell'elettrodo S7 testato in 1M-DD.

Di seguito è riportata la caratterizzazione elettrochimica degli elettrodi di zolfo sottoposti precedentemente ad EP in situ in soluzione elettrolitica 5m-D, come descritto nel paragrafo 2.1.2.

2.2.2 Elettrodi S1 ed S2 sottoposti alla procedura 1

Elettrodo S1

WE: S (materiale attivo 5,25 mg, 8,25 mg cm⁻²)

CE: Li in eccesso

Separatore: Whatman GF/F (EP in situ 8 h + SP 17 h + cicli iniziali di carica/scarica galvanostatici + aggiunta 50 μL DME + cicli di carica/scarica galvanostatici)

Cut-off: 1.3 - 3.2 V

Densità di corrente applicata: 0,690 mA cm⁻² (83.62 mA g⁻¹, C/20 valutata sulla capacità teorica); 0.314 mA cm⁻² (38.10 mA g⁻¹); 0.157 mA cm⁻² (19.05 mA g⁻¹)

Elettrodo S2

WE: S (materiale attivo 5,17 mg, 8,13 mg cm⁻²)

CE: Li in eccesso

Separatore: Whatman GF/F (EP in situ 8 h + SP 17 h + cicli iniziali di carica/scarica galvanostatici + aggiunta 50 μL DME + cicli di carica/scarica galvanostatici)

Cut-off: 1.3 - 3.2 V

Densità di corrente applicata: 0,679 mA cm⁻² (83.56 mA g⁻¹, C/20 valutata sulla capacità teorica); 0.314 mA cm⁻² (38.68 mA g⁻¹); 0.157 mA cm⁻² (19.34 mA g⁻¹)

In presenza del separatore Whatman GF/F su cui sono state effettuate l'EP + SP in 5m-D, i valori di capacità specifica degli elettrodi S1 ed S2, mostrati in Figura 8, sono molto bassi e di gran lunga lontani dal valore di capacità teorica dello zolfo, sia a 30°C sia a 50°C. Tuttavia, si osserva un leggero aumento delle capacità dopo l'aggiunta del DME, sebbene siano ancora valori non soddisfacenti.

Dagli spettri di impedenza riportati in Figura 9 si osserva per entrambi gli elettrodi una brusca diminuzione dell'impedenza dopo l'aggiunta del DME al termine dei cicli effettuati a 50°C, giustificando il conseguente aumento di capacità specifica e suggerendo che l'aggiunta del DME ha portato ad un aumento della conducibilità ionica del sistema. Infatti, la resistenza a 100 kHz per entrambi gli elettrodi dopo l'aggiunta del DME è ritornata a essere molto simile a quella della cella appena assemblata prima di effettuare l'EP (Tabella 6). Pertanto, gli elevati valori di impedenza prima dell'aggiunta del DME sono presumibilmente

dovuti alla natura resistiva del polimero formatosi sulla superficie degli elettrodi e all'interno del separatore.

Tuttavia, anche dopo l'aggiunta del DME le prestazioni elettrochimiche di entrambi gli elettrodi sono state poco soddisfacenti. Non essendosi rivelata, quindi, efficace la procedura 1 si è passati alla caratterizzazione elettrochimica dell'elettrodo sottoposto alla procedura 2 che prevedeva l'aggiunta di 1M-DD direttamente sul separatore alla fine dell'EP + SP per poi procedere con i cicli di carica/scarica galvanostatici.

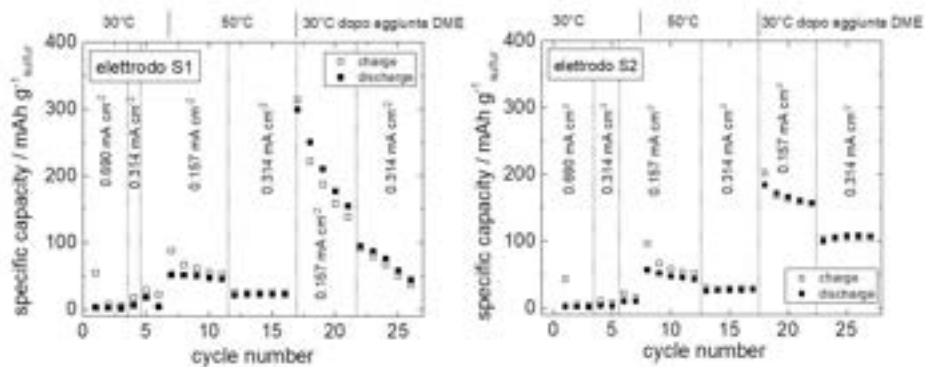


Figura 8. Capacità specifica di carica e scarica vs. numero di cicli a diversa densità di corrente degli elettrodi S1 (attivo 8,25 mg cm⁻²) ed S2 (attivo 8,13 mg cm⁻²) testati fra 1,3 e 3,2 V a 30°C e 50°C.

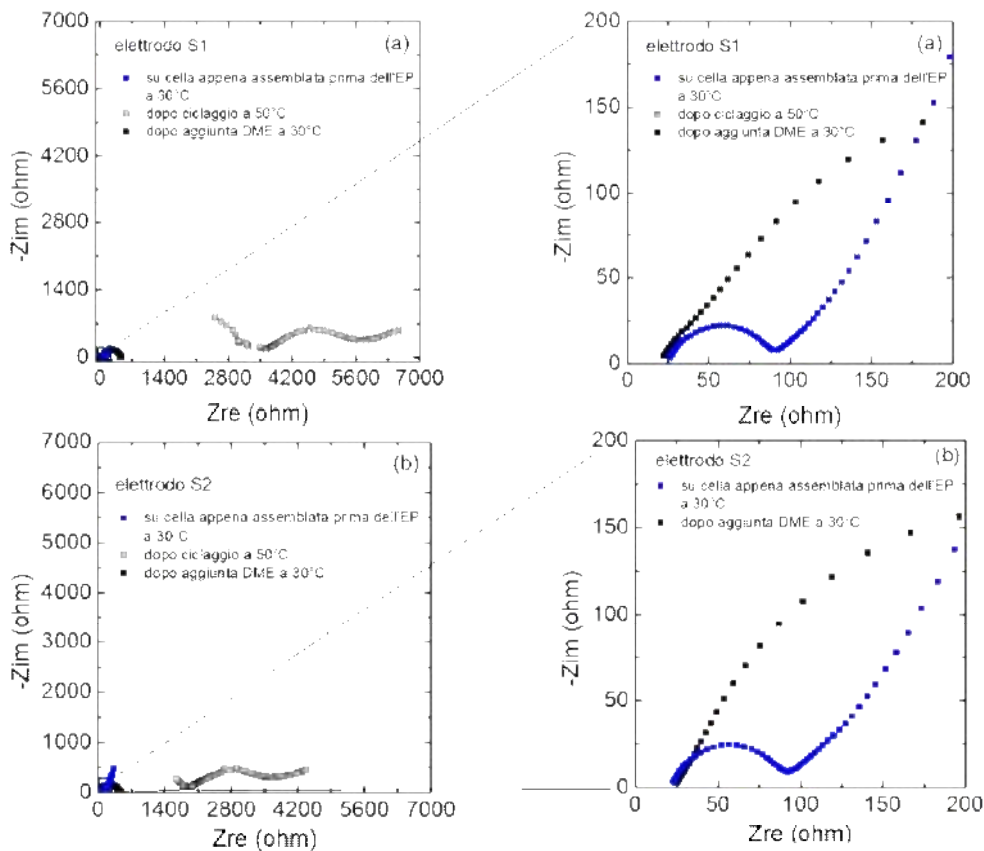


Figura 9. EIS a circuito aperto nel range 100 kHz-100 mHz a 30°C e a 50°C degli elettrodi (a) S1 (attivo 8,25 mg cm⁻²) e (b) S2 (attivo 8,13 mg cm⁻²) testati fra 1,3 e 3,2 V a 30°C e 50°C.

Tabella 6. Valori di resistenza a 100 kHz a 30°C relativi agli spettri di EIS in Figura 9 delle celle testate con gli elettrodi S1 ed S2.

codice elettrodo	Resistenza a 100 kHz	
	prima dell'EP in 5m-D	dopo aggiunta DME
S1	26,2 ohm	22,3 ohm
S2	22,9 ohm	22,9 ohm

2.2.3 Elettrodo S3 sottoposto alla procedura 2

Elettrodo S3

WE: S (materiale attivo 5,35 mg, 8,41 mg cm⁻²)

CE: Li in eccesso

Separatore: Whatman GF/F (EP in situ 8 h -+ SP 8 h 30 min + aggiunta 100 µL 1M-DD + cicli di carica/scarica galvanostatici)

Cut-off: 1.3 - 3.2 V

Densità di corrente applicata: 0.352 mA cm⁻² (41,87 mA g⁻¹, C/40 valutata sulla capacità teorica)

I profili di potenziale relativi ai primi cicli di carica/scarica a C/40 effettuati sull'elettrodo S3 a 30°C e a 50°C (Figura 10) mostrano sovratensioni molto alte e non si osservano i caratteristici plateau dello zolfo. Inoltre, come si evince dalla Figura 11a, i valori di capacità specifica sono molto bassi a entrambe le temperature di lavoro. In Figura 11b sono riportati gli spettri di EIS ottenuti a 30°C e a 50°C. Si sottolinea che, diversamente da quanto osservato per gli elettrodi S1 ed S2 (Figura 9 e Tabella 6), dopo l'aggiunta di 1M-DD al separatore contenente il polimero l'impedenza di cella non è ritornata ai valori iniziali, nonostante la buona conducibilità ionica di 1M-DD a 30°C (12.38 mS cm⁻¹). La misura di EIS effettuata a 50°C prima di sottoporre l'elettrodo ai cicli di scarica/scarica, mostra una lieve diminuzione di impedenza rispetto a quella registrata a 30°C alla fine dei 2 cicli. Alla fine del test galvanostatico a 50°C, i valori di impedenza della cella sono confrontabili con quelli alla fine del test a 30°C. Tuttavia, si osservano ancora valori di resistenza molto elevati, suggerendo che durante la EP + SP si è formato un polimero altamente resistivo che non è influenzato dall'aggiunta di 1M-DD.

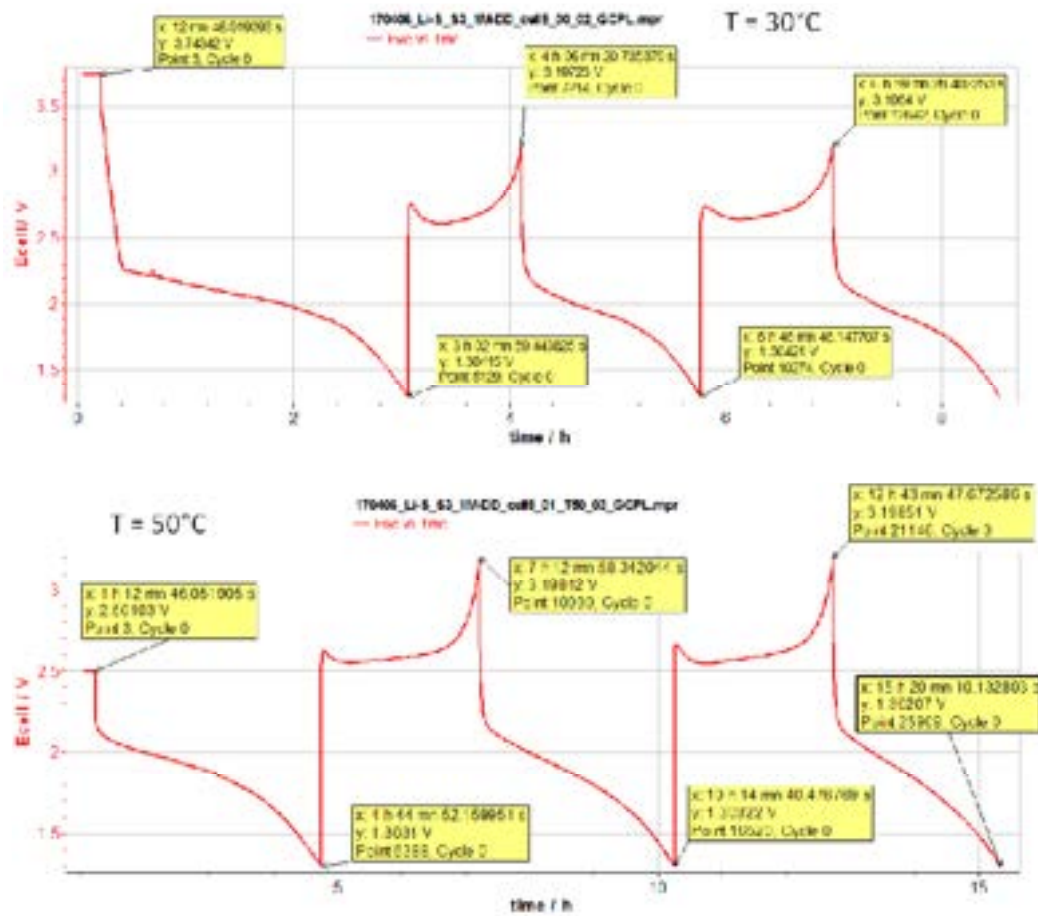


Figura 10. Profili di potenziale dei cicli di carica/scarica a 30°C dell'elettrodo S3 (attivo 8,41 mg cm⁻²) testato fra 1,3 e 3,2 V a C/40 (0,352 mA cm⁻²) in 1M-DD.

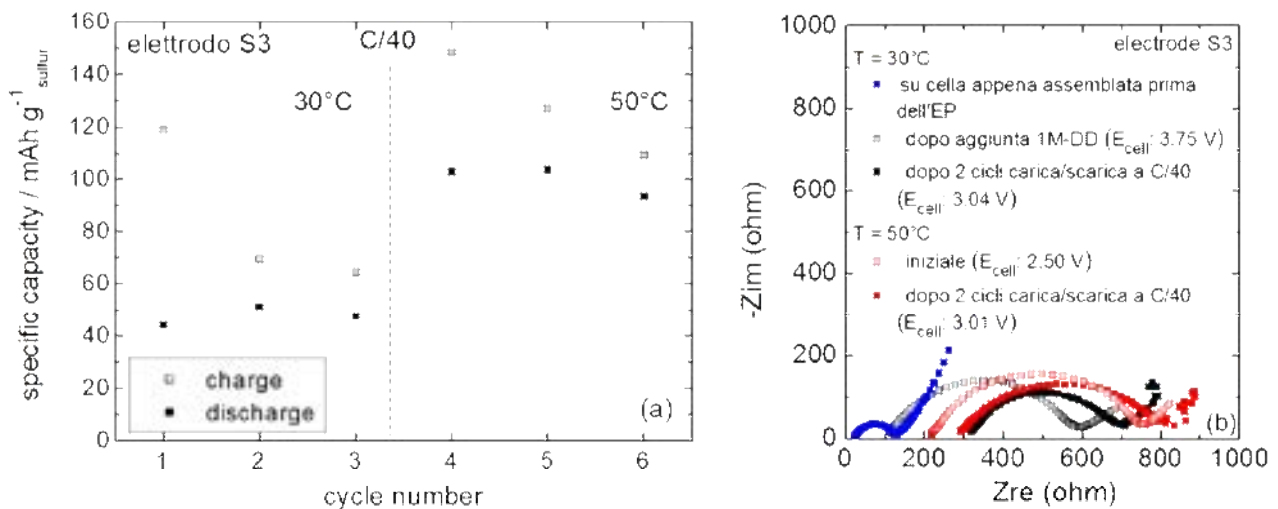


Figura 11. (a) Capacità specifica di carica e scarica vs. numero di cicli a C/40 (0,352 mA cm⁻²); (b) EIS a circuito aperto nel range 100 kHz-100 MHz dell'elettrodo S3 (attivo 8,41 mg cm⁻²) testato fra 1,3 e 3,2 V a 30°C e 50°C in 1M-DD.

Viste le scarse prestazioni elettrochimiche degli elettrodi di zolfo sottoposti alla procedura 1 e 2, si è passati alla procedura 3 che prevedeva la diminuzione della durata dell'EP e la sostituzione del separatore con un Whatman GF/F pristino imbibito con 1M-DD. Infatti, gli elevati valori di resistenza osservati per gli elettrodi

S1, S2 e S3 hanno suggerito che le 8 h di EP associate alle 17 h (elettrodi S1 ed S2) o 8 h 30 min (elettrodo S3) di SP in 5m-D portassero alla formazione di una quantità di polimero ancora troppo elevata. Inoltre, la rimozione del separatore con uno pristino permette di eliminare anche il contributo resistivo dato dal separatore contenente il poliDOL, che come è stato dimostrato nella sezione 2.1.1 deve ancora essere ottimizzata.

2.2.4 Elettrodi S5 ed S9 sottoposti alla procedura 3

Elettrodo S5

WE: S (materiale attivo 5,50 mg, 8,65 mg cm⁻²)

CE: Li in eccesso

RE: Li

Separatore: membrana elettrofilata PVdF 6008 pressata (EP 35 s → SP 18 h + sostituzione separatore con Whatman GF/F pristino + aggiunta 200 µL 1M-DD + cicli di carica/scarica galvanostatici)

Cut-off: 1,3 3,2 V vs. Li⁺/Li

Densità di corrente applicata: 0,362 mA cm⁻² (41,82 mA g⁻¹, C/40 valutata sulla capacità teorica)

Elettrodo S9

WE: S (materiale attivo 5,56 mg, 8,74 mg cm⁻²)

CE: Li in eccesso

RE: Li

Separatore: Whatman GF/F (EP 3 min 30 s → SP 30 min + sostituzione separatore con Whatman GF/F pristino + aggiunta 200 µL 1M-DD + cicli di carica/scarica galvanostatici)

Cut-off: 1,3 3,2 V vs. Li⁺/Li

Densità di corrente applicata: 0,365 mA cm⁻² (41,73 mA g⁻¹, C/40 valutata sulla capacità teorica)

La Figura 12 mostra i profili di potenziale relativi ai primi cicli di carica/scarica a C/40 effettuati sull'elettrodo S5 a 30°C e a 50°C. Mentre a 30°C si osservano i caratteristici plateau dello zolfo, a 50°C si osservano sovratensioni più elevate.

La Figura 13a mostra i valori di capacità specifica dell'elettrodo S5 sottoposto a 26 cicli di carica/scarica galvanostatici a 30°C e a 24 cicli a 50°C. Sebbene l'elettrodo abbia effettuato complessivamente 50 cicli, la sua capacità specifica si discosta notevolmente dai valori di capacità teorica e subisce un calo di capacità dell'81% (calcolato considerando l'ultimo ciclo a 50°C e il secondo a 30°C). In Figura 13b sono riportati gli spettri EIS ottenuti a 30°C e a 50°C. I valori di resistenza dell'elettrodo S5 sono più bassi rispetto a quelli degli elettrodi S1, S2 ed S3. Tuttavia, anche diminuendo la durata dell'EP e sostituendo il separatore con uno pristino, le prestazioni elettrochimiche continuano a essere molto basse.

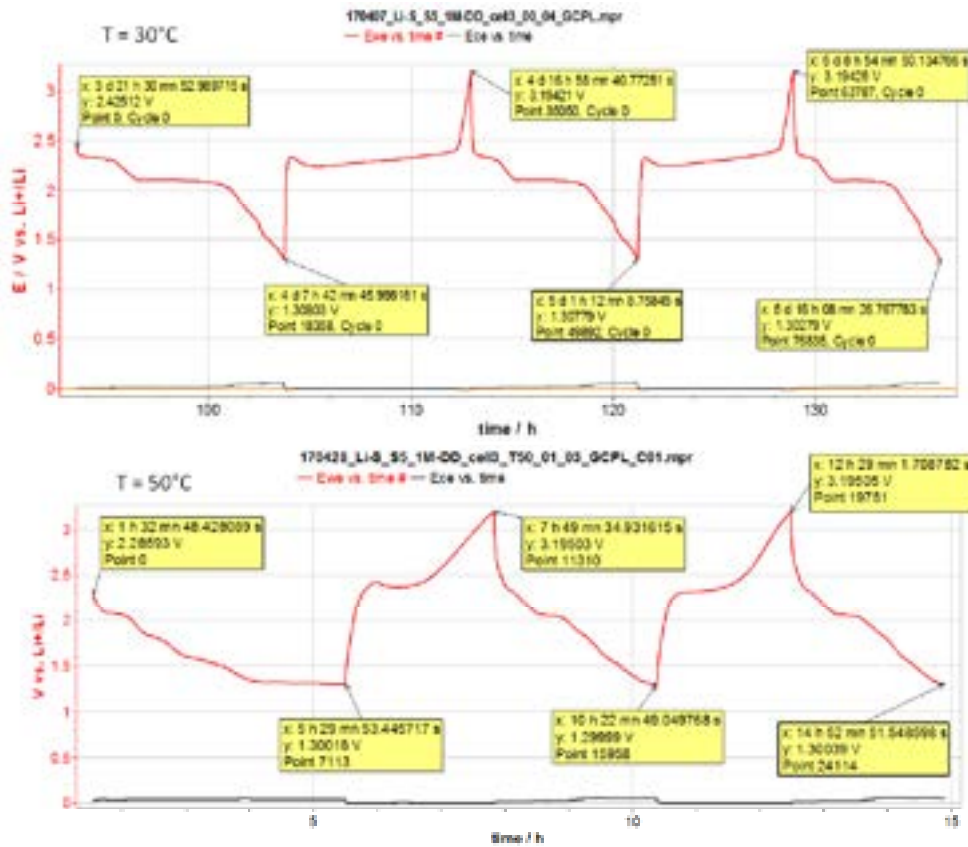


Figura 12. Profili di potenziale dei cicli di carica/scarica a 30°C e a 50°C dell'elettrodo S5 (attivo 8,65 mg cm⁻²) testato fra 1,3 e 3,2 V a C/40 (0,362 mA cm⁻²) in 1M-DD.

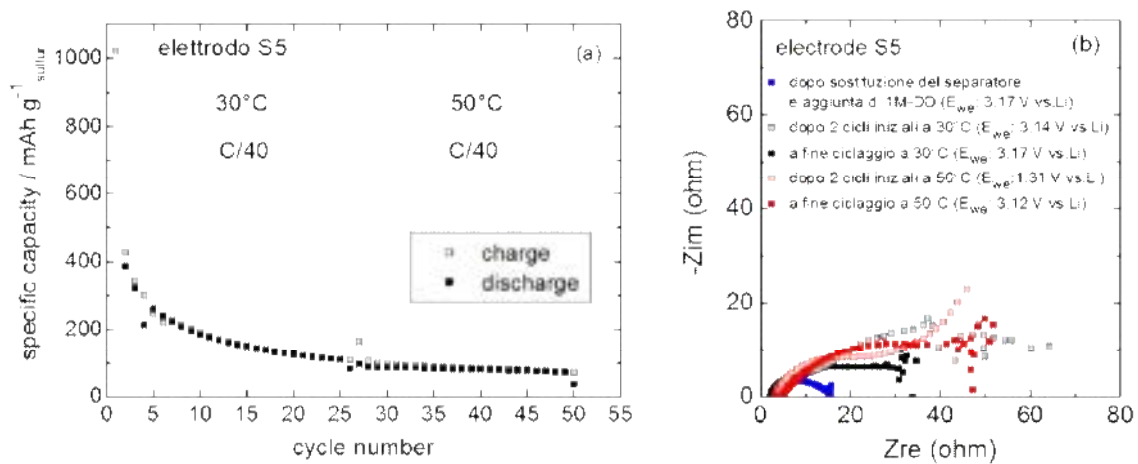


Figura 13. (a) Capacità specifica di carica e scarica vs. numero di cicli a C/40 (0,362 mA cm⁻²); (b) EIS a circuito aperto nel range 100 kHz-100 MHz dell'elettrodo S5 (attivo 8,65 mg cm⁻²) testato fra 1,3 e 3,2 V a 30°C e 50°C in 1M-DD.

La Figura 14 mostra i profili di potenziale relativi ai primi cicli di carica/scarica a C/40 effettuati sull'elettrodo S9 a 30°C e a 50°C. I caratteristici plateau dello zolfo si osservano sia a 30°C sia a 50°C con sovratensioni maggiori a 50°C.

La Figura 15a mostra i valori di capacità specifica dell'elettrodo S9 sottoposto a 22 cicli di carica/scarica galvanostatici a 30°C e a 24 cicli a 50°C. L'elettrodo S9 ha effettuato complessivamente 46 cicli, mostrando una capacità specifica molto inferiore rispetto a quella teorica e un calo di capacità dell'86,3% (calcolato considerando l'ultimo ciclo a 50°C e il secondo a 30°C). In Figura 15b sono riportati gli spettri di EIS ottenuti a 30°C e a 50°C.

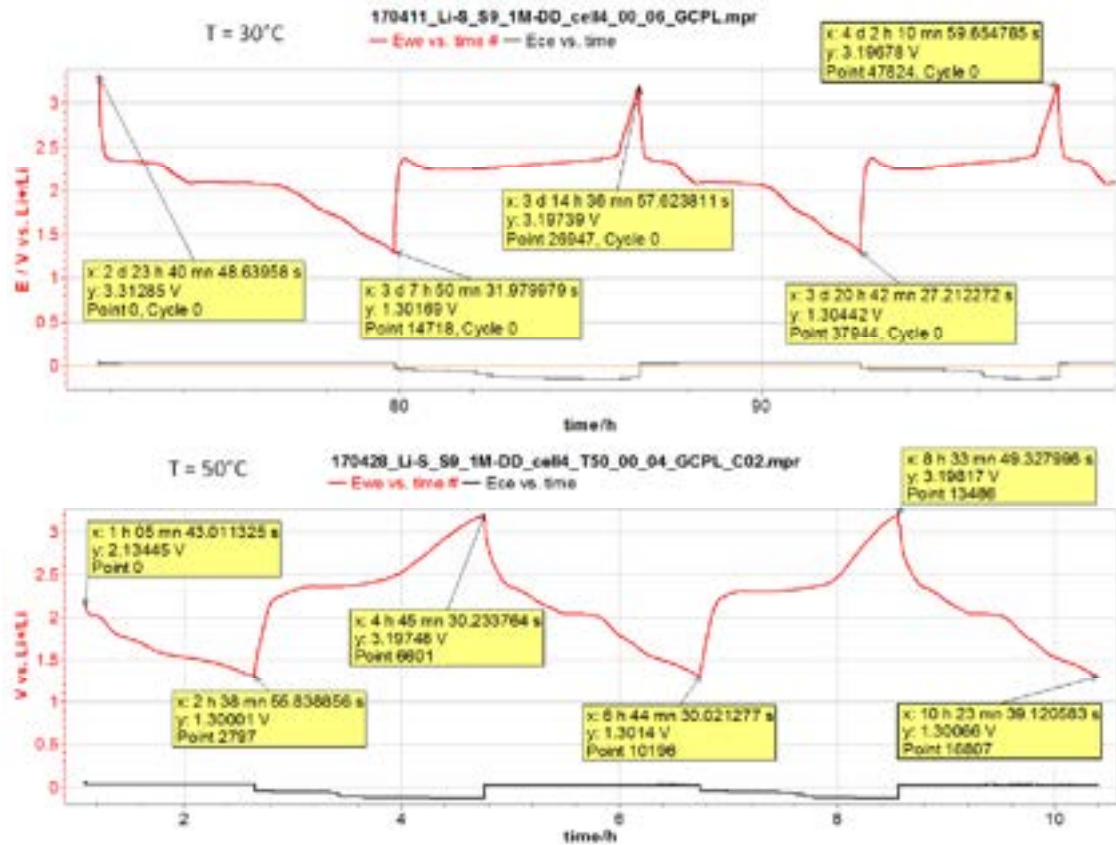


Figura 14. Profili di potenziale dei cicli di carica/scarica a 30°C e a 50°C dell'elettrodo S9 (attivo 8,74 mg cm⁻²) testato fra 1,3 e 3,2 V a C/40 (0,365 mA cm⁻²) in 1M-DD.

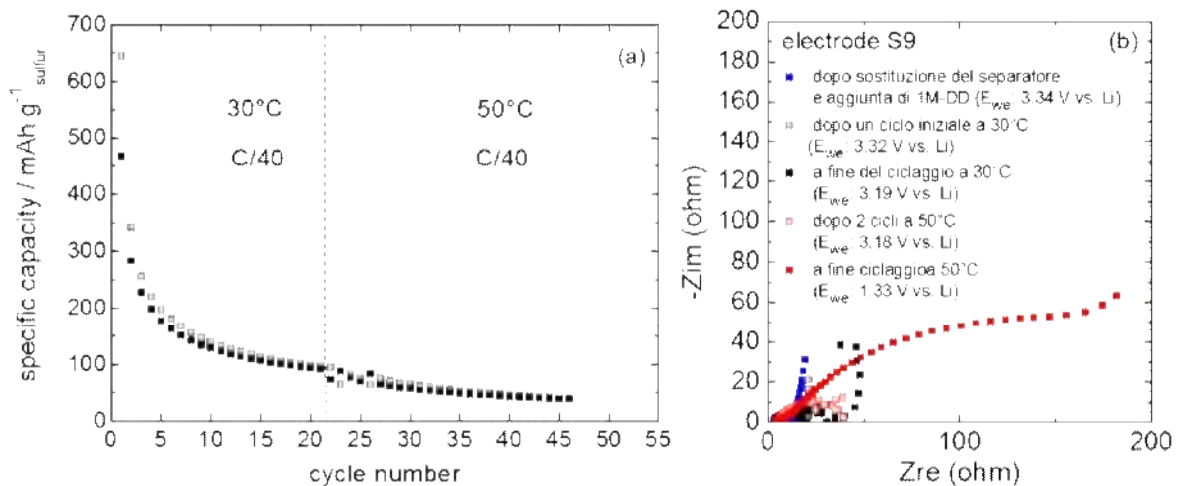


Figura 15. (a) Capacità specifica di carica e scarica vs. numero di cicli a C/40 (0,365 mA cm⁻²); (b) EIS a circuito aperto nel range 100 kHz-100 mHz dell'elettrodo S9 (attivo 8,74 mg cm⁻²) testato fra 1,3 e 3,2 V a 30°C e 50°C in 1M-DD.

La Figura 16 confronta i valori di capacità vs. numero di cicli degli elettrodi S5 ed S9 sottoposti ad EP in situ con i valori di capacità specifica dell'elettrodo S7 assemblato come elettrodo di riferimento. Tutti e tre gli elettrodi sono stati testati in 1M-DD. Come si evince dalla Figura, le prestazioni elettrochimiche degli elettrodi sono molto basse e confrontabili. Pertanto, anche la procedura 3 che prevedeva una diminuzione della durata dell'EP non ha dato risultati soddisfacenti su questi elettrodi.

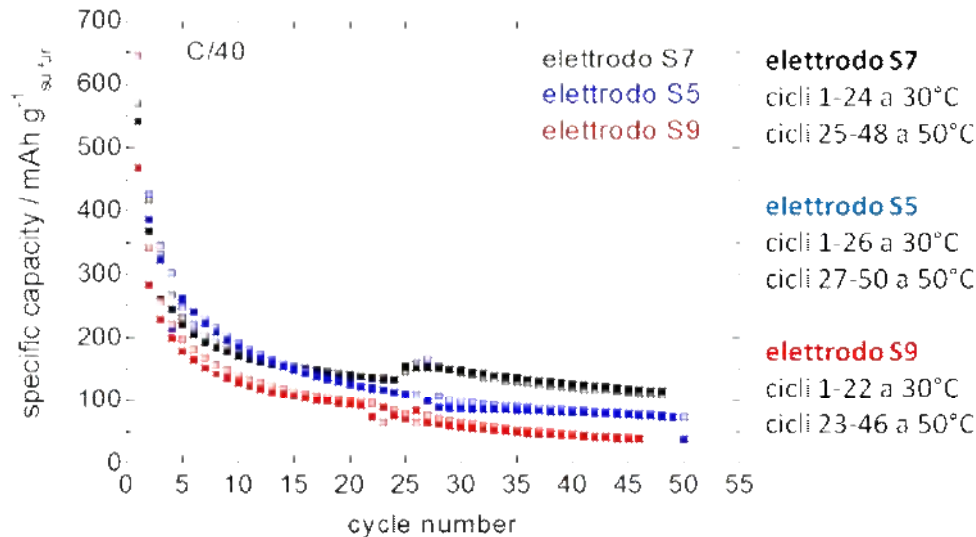


Figura 16. Capacità specifica di carica e scarica vs. numero di cicli a C/40 degli elettrodi S7 (attivo $9,06 \text{ mg cm}^{-2}$), S5 (attivo $8,65 \text{ mg cm}^{-2}$) ed S9 (attivo $8,74 \text{ mg cm}^{-2}$) testati fra 1,3 e 3,2 V a 30°C e 50°C in 1M-DD.

Il principale problema sembra essere legato allo spessore di questi elettrodi. Infatti, le caratteristiche morfologiche di questi elettrodi sono tali per cui oltre i $2\text{-}3 \text{ mg cm}^{-2}$ è piuttosto difficile ottenere buoni risultati. Ciò nonostante, è fondamentale cercare di ottenere carichi di elettrodo elevati perché la batteria Li/zolfo sia realmente competitiva.

2.2.5 Elettrodo S14 (basso carico di materiale attivo) sottoposto alla procedura 3

Elettrodo S14

WE: S (materiale attivo $2,42 \text{ mg}$, $3,81 \text{ mg cm}^{-2}$)

CE: Li in eccesso

Cella con molla e senza riserva di elettrolita.

Separatore: Whatman GF/A ($0,785 \text{ cm}^2$) imbibito direttamente in cella $100 \mu\text{L}$ di elettrolita 5m LiTFSI-DOL (EP 3 min 30 s + SP 30 min + sostituzione separatore con Whatman GF/A pristino + aggiunta $100 \mu\text{L}$ 1M-DD + cicli di carica/scarica galvanostatici)

Cut-off: 1,5 3,0 V vs. Li^+/Li

Densità di corrente applicata: $0,637 \text{ mA cm}^{-2}$ ($167,19 \text{ mA g}^{-1}$, C/10 valutata sulla capacità teorica)

Dopo 100 cicli di carica/scarica a 1C che non hanno portato sostanzialmente a cicli di carica/scarica utilizzabili, la corrente è stata abbassata a C/10 e la Figura 17a riporta il 4° ciclo di carica/scarica galvanostatica a $0,637 \text{ mA cm}^{-2}$. Come si può vedere la sovratensione è più elevata rispetto ai risultati precedenti ma la corrente è quadruplicata. Inoltre anche i valori di capacità specifica sono aumentati notevolmente oltre ad essere più stabili, come si può vedere in Figura 17b.

Nonostante il più basso carico elettrodico, i valori di capacità per cm^2 sono piuttosto elevati e confrontabili. Infatti, se per l'elettrodo S5 la capacità di scarica era di $0,96 \text{ mAh cm}^{-2}$ al 25° ciclo, per l'elettrodo S14 è $1,01 \text{ mAh cm}^{-2}$, dimostrando quindi che nell'elettrodo con carico elevato non tutto il materiale lavora.

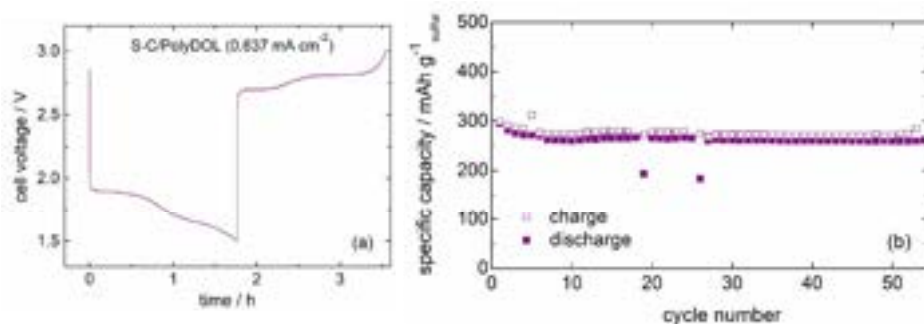


Figura 17. Elettrodo S14 (attivo $3,81 \text{ mg cm}^{-2}$) testato fra 1,5 e 3,0 V a C/10 ($0,637 \text{ mA cm}^{-2}$) in 1M-DD a 30°C : a) profili di potenziale dei cicli di carica/scarica, b) capacità specifica di carica e scarica vs. numero di cicli.

2.3 Caratterizzazione elettrochimica e chimico-fisica di anodi di litio e grafite in soluzioni concentrate a base eterea.

2.3.1 Anodo di litio

È stata studiata la reazione di deposizione/dissoluzione del litio in soluzioni concentrate di DOL-DME e DME, poiché verosimilmente queste soluzioni saranno a contatto con gli elettrodi.

Per valutare la compatibilità di questi elettroliti con il litio metallico e il loro comportamento a ripetuti cicli di deposizione/dissoluzione sono state eseguite 10 VC in cella convenzionale a tre elettrodi, con elettrodo di Pt come WE e con Li metallico come CE e come elettrodo di riferimento, esplorando la regione compresa tra il potenziale a circuito aperto e $-0,35 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$. In Figura 18 sono riportate la 1a e la 10a VC.

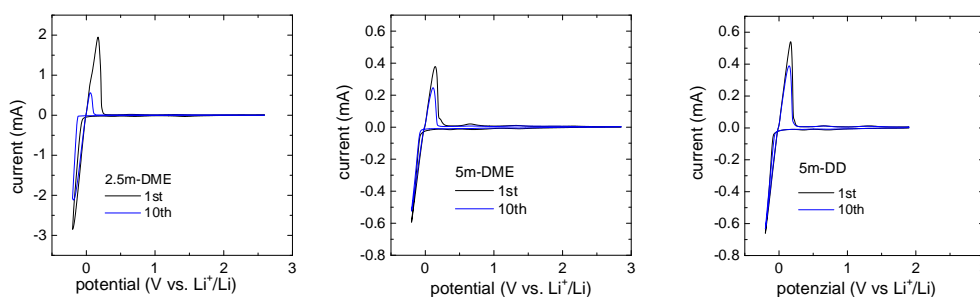


Figura 18. Cicli di deposizione/dissoluzione del litio per le soluzioni 2,5m-DME, 5m-DME e 5m-DD a 10 mV/s .

Per quanto riguarda la soluzione 2,5m-DME possiamo notare che dal 1° al 10° ciclo la carica coinvolta nei processi di deposizione del litio diminuisce (la carica del 10° ciclo è il 61% di quella del 1° ciclo, 52 mC) e l'efficienza passa dal 55% al 16%. Nella soluzione 5m-DME la carica del 10° ciclo è il 73% di quella del 1° ciclo (12 mC) e l'efficienza passa da 59% a 43%. Infine, nella soluzione 5m-DD, la carica di deposizione al 10° ciclo è il 97% di quella iniziale (12 mC), con l'efficienza che passa da 69% al 55%.

La carica di deposizione più elevata in 2,5m-DME è dovuta alla più elevata conducibilità della soluzione. Il calo di carica durante il processo di deposizione del litio e il calo di efficienza sono invece ascrivibili alle reazioni collaterali di decomposizione dell'elettrolita. Nella soluzione più diluita (2,5-DME) la degradazione del solvente porta alla formazione di uno strato passivante prevalentemente organico molto meno conduttore per lo ione Li^+ . Nella soluzione più concentrata si deposita meno litio e le reazioni collaterali (principalmente decomposizione del sale) producono uno strato meno passivante. La presenza del DOL nella soluzione 5m-DD sembra essere vantaggiosa sia per quanto riguarda la capacità al 10° ciclo che per l'efficienza. Nonostante i valori di conducibilità molto simili rispetto alla soluzione 5m-DME (vedi Tabella 6), la soluzione 5m-DD presenta valori di viscosità dinamica vicini a quelli della soluzione 2.5m-DME.

I valori di conducibilità, densità, viscosità e contenuto di acqua delle soluzioni sono riportati nella Tabella 6.

Tabella 6. Conducibilità, densità, viscosità e contenuto di acqua delle soluzioni.

Soluzione elettrolitica	Conducibilità a 20°C (mS cm ⁻¹)	Densità a RT (g/mL)	Viscosità a 25°C e 1s ⁻¹ (P)	H ₂ O (ppm)
DOL		1,07		87
DME		0,87		107
2,5m-DME	13,0	1,07	1,8E-02	86
5m-DME	2,7	1,31	1,5E-01	88
5m-DD	2,9	1,36	7,0E-02	67

Una differenza nel contenuto di acqua della soluzione 5m-DD, addirittura inferiore al solvente, potrebbe indicare che il LiTFSI, fortemente igroscopico, cattura l'acqua presente e lo fa meglio in presenza di DOL. Questo potrebbe essere dovuto al fatto che in questo caso il Li⁺ è più fortemente coordinato con le molecole di solvente DOL e DME e le molecole di TFSI⁻ sono più libere di coordinarsi all'acqua presente, trattenendola più fortemente nella loro sfera di idratazione. Un minor contenuto di acqua si riflette positivamente sulla reattività del litio.

Per studiare l'interfase Li/elettrolita sono stati condotti 16 cicli di carica/scarica galvanostatici a due diverse correnti (8 cicli a 0,5 mA cm⁻² e 8 cicli a 0,25 mA cm⁻²) su una cella simmetrica costituita da due elettrodi di litio separati da un separatore in fibra di vetro Whatman e imbibito di soluzione elettrolitica. La figura 19 riporta i cicli relativi alle celle con 2,5m-DME, 5m-DME e 5m-DD.

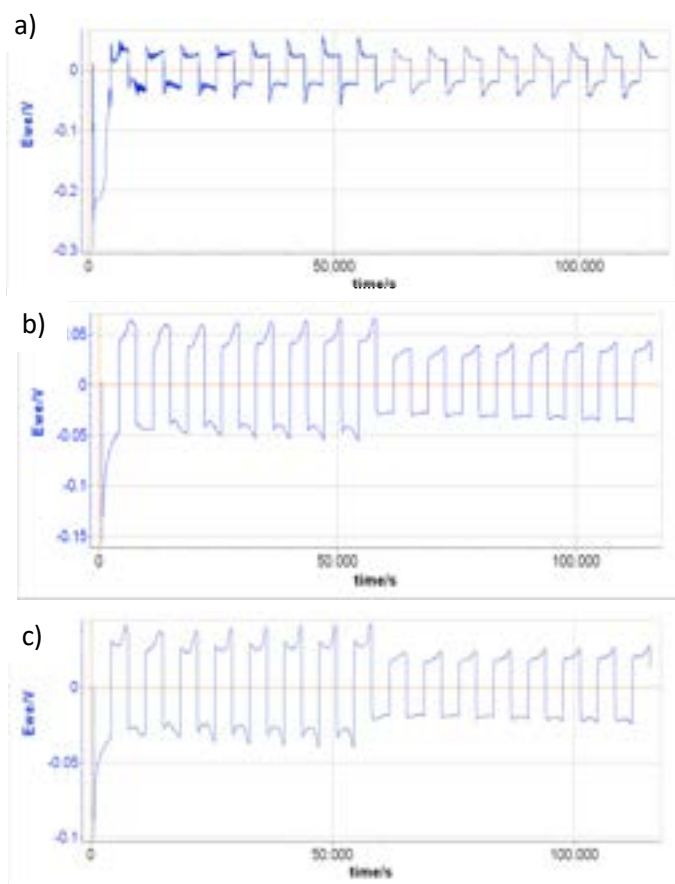


Figura 19. Cicli di deposizione/dissoluzione del Li (8 cicli a 0,5 mA cm⁻² e 8 cicli a 0,25 mA cm⁻²) in celle simmetriche Li//Li con a) 2,5m-DME, b) 5m-DME, c) 5m-DD.

Il 2,5m-DME presenta curve di sovratensione piuttosto rumorose con sovratensioni di circa 20-40 mV. Il 5m-DME e il 5m-DD mostrano invece curve meno rumorose, con la sovratensione che decresce al decrescere della corrente. Non si arriva, tuttavia, a un valore costante della sovratensione: le curve presentano dapprima bassi valori di sovratensione, dovuti alla dissoluzione di Li^+ da Li metallico depositato di fresco e quindi caratterizzato da un'alta area superficiale e da un SEI poco sviluppato e instabile. L'aumento della sovratensione evidenzia che nei cicli successivi si passa alla dissoluzione/deposizione del litio sottostante il SEI. Da notare inoltre la differenza tra la curva della sovratensione relativa alla prima deposizione di Li, su una superficie piana e non dendritica, e quella delle altre curve di deposizione (potenziali negativi) che mostrano sovratensioni più basse poiché il Li^+ reagisce depositandosi su Li metallico dendritico. Gli spettri di impedenza di questi elettrodi (figure 20) mostrano un calo dell'impedenza di cella, dovuta all'aumento dell'area in seguito alla ri-deposizione del litio. Il sistema elettrolitico con la minore impedenza sembra essere il 5m-DD.

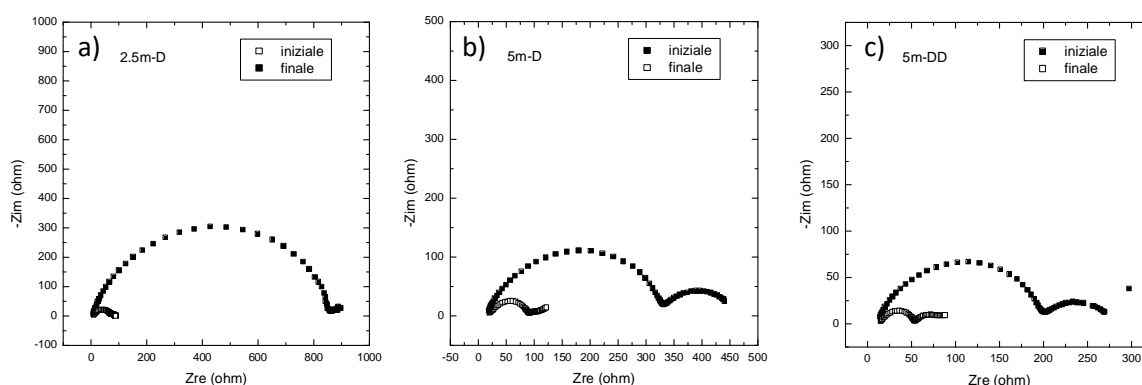


Figura 20. Spettri di impedenza (100 kHz-100 mHz) delle celle Li//Li all'inizio e alla fine dei cicli di deposizione/dissoluzione del Li con i diversi elettroliti: a) 2,5m-DME, b) 5m-DME, c) 5m-DD.

Le figure 21 e 22 riportano le immagini SEM e i risultati dell'analisi EDS degli elettrodi recuperati dalle celle disassemblate. Tutte le immagini evidenziano i siti preferenziali di accrescimento/dissoluzione del Li.

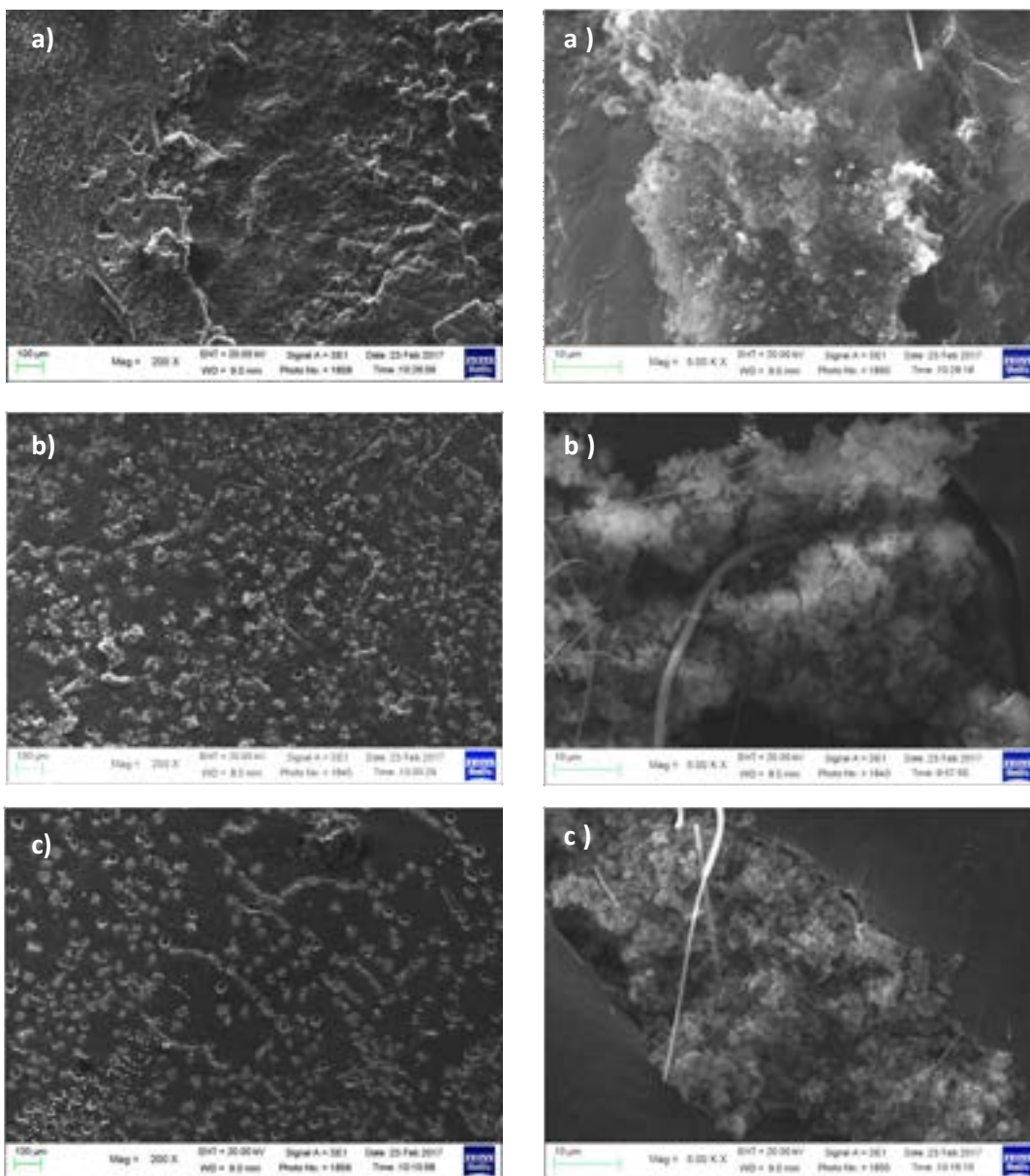


Figura 21. SEM a 200x e 5000x dell'elettrodo di Li utilizzato nelle celle simmetriche Li//Li con a, a) 2,5m-DME, b, b) 5m-DME, c, c) 5m-DD.



Elemento	2,5m-DME % At.	5m-DME % At.	5m-DD % At.
C	26.83	30.65	31.48
O	45.11	48.90	45.03
F	26.36	17.40	21.43
S	1.70	3.05	2.06

Figura 22. EDS dell'elettrodo di Li utilizzato nelle celle simmetriche Li//Li con a) 2,5m-DME, b) 5m-DME, c) 5m-DD.

Dalle immagini SEM e dall'analisi EDS degli elettrodi testati nelle soluzioni a base di DME il rapporto C:O è circa uguale a 0,6, indicando la formazione di specie inorganiche quali LiF, LiCF₃, Li₂S₂O₄ piuttosto che di specie organiche. Si nota inoltre una relazione proporzionale tra la concentrazione di sale e la quantità di S sull'elettrodo. Le percentuali di F molto simili in tutti i campioni (in media circa 20%) possono solo

confermare la decomposizione del sale e la presenza di composti fluorurati (frammenti di anione, LiCF_3 o LiF) nel SEI.

2.3.2 Anodo di grafite

Con l'idea di verificare l'applicabilità degli elettroliti concentrati alle batterie Li-ione/zolfo è stata caratterizzata l'interfase grafite/5m-DD dal punto di vista elettrochimico. L'elettrodo di grafite (89% grafite, 3% carbone conduttore, 8% legante, 2,96 mg grafite cm^{-2} , 0,636 cm^2) è stato assemblato in una semicella con contro elettrodo e elettrodo di riferimento di litio, separatore Whatman GF/D e 0,2 mL di soluzione 5m-DD. Sono stati eseguiti 2 cicli a basse correnti (0,110 mA cm^{-2}) per formare il SEI e 10 cicli a 0,367 mA cm^{-2} . Queste correnti corrispondono alle C-rate di C/10 e C/3, considerando per la grafite una capacità specifica teorica di 372 mAh g^{-1} .

La figura 23 riporta il profilo di potenziale del 1° ciclo a C/10 e del 10° ciclo a C/3, oltre a quello dei 10 cicli consecutivi a C/3. Il processo di carica della grafite (inserzione di ioni litio) mostra un'elevata percentuale (75%) di capacità irreversibile. Questa capacità è a carico dei processi di degradazione dell'elettrolita che concorrono a costituire il SEI.

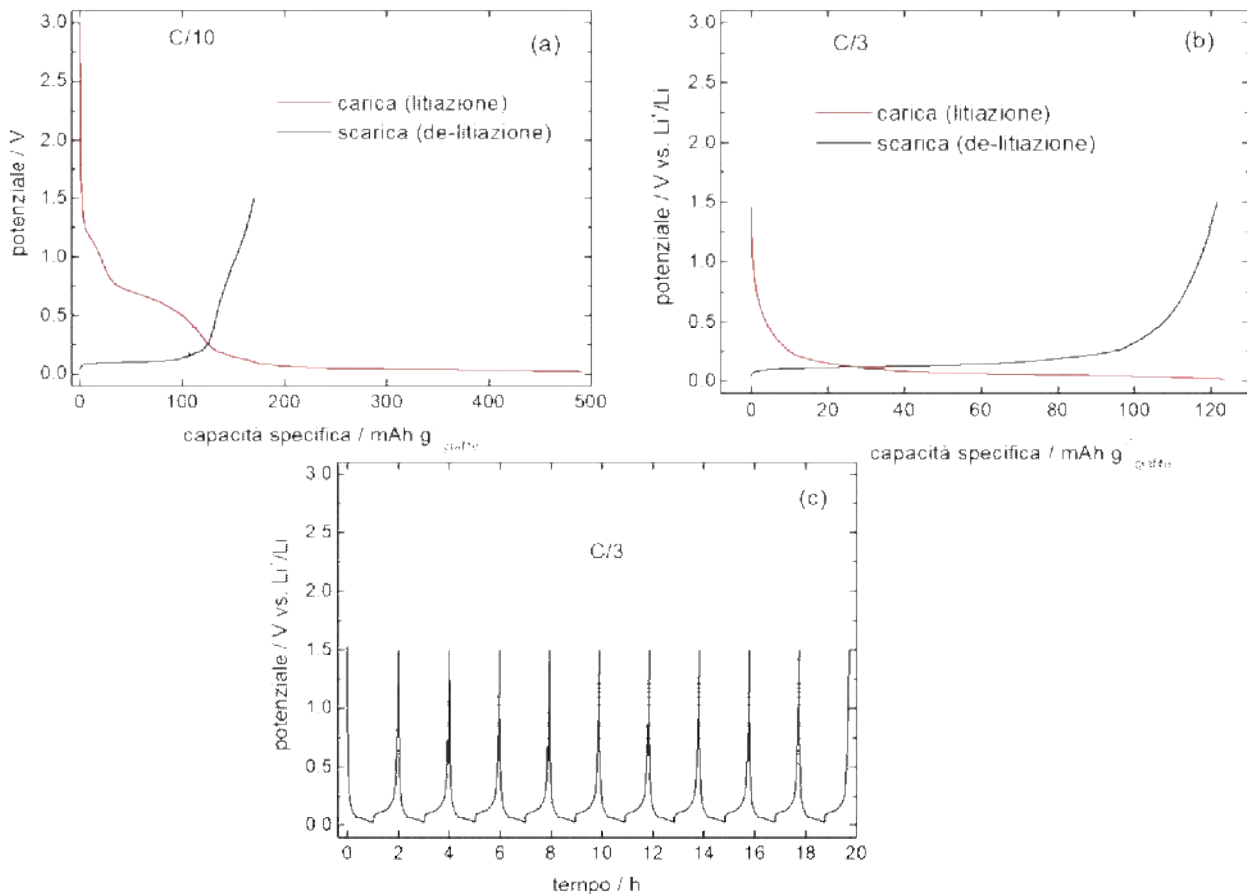


Figura 23. Cicli di carica/scarica galvanostatici tra 0,02 V e 1,5 V a 30°C di un elettrodo di grafite in una semicella Li//grafite con 5m-DD: a) 1° ciclo a C/10, b) 10° ciclo a C/3, c) 10 cicli a C/3.

L'efficienza migliora con l'aumento del numero di cicli fino ad arrivare al 98%, ma la capacità reversibile si attesta su valori piuttosto bassi (circa 120 mAh g^{-1}). Sembra pertanto che questo elettrolita da solo non sia adatto alla formazione di un buon SEI. Si potrebbero aggiungere additivi come il vinilene carbonato o il fluoroetilene carbonato che reagiscono a potenziali più positivi rispetto al potenziale di inserzione del Li^+

formando un SEI efficace. Un'altra strategia potrebbe essere pre-litiare l'anodo di grafite prima dell'assemblaggio in cella e abbinarlo ad un elettrodo a base di zolfo.

3 Conclusioni

L'elettropolimerizzazione del DOL a partire dalla formulazione elettrolitica 5m LiTFSI-DOL è stata condotta in celle Li//SS con separatore Whatman GF/F e successivamente in situ direttamente sui catodi di zolfo per verificare l'efficacia del poliDOL nel migliorare le prestazioni elettrochimiche degli elettrodi rispetto a quelli testati in elettrolita standard limitando la dissoluzione e la diffusione dei polisolfuri. Sono state seguite tre diverse strategie che prevedevano elettropolimerizzazioni (e auto polimerizzazione) di diversa durata e diverso trattamento del separatore prima di sottoporre gli elettrodi a cicli di carica/scarica galvanostatici.

L'elevata massa di materiale attivo sull'elettrodo ($8-9 \text{ mg cm}^{-2}$) ha comportato che anche le prestazioni elettrochimiche dell'elettrodo di zolfo non sottoposto a EP non fossero soddisfacenti e su questi elettrodi l'effetto del film polimerico è risultato ininfluenza.

Per abbassare la resistenza del film polimerico una strategia da perseguire può essere quella dell'utilizzo della formulazione elettrolita 5m LiTFSI-DOL:DME (1:1 v/v). In tale formulazione, sono state condotte elettropolimerizzazioni preliminari in celle Li//SS che non hanno portato ad evidenze di avvenuta formazione del polimero, ascrivibile al fatto che la presenza del DME mitiga la polimerizzazione del DOL. Tuttavia, la formazione di una quantità minore di polimero, e conseguentemente di un film molto più sottile, potrebbe rivelarsi efficace in celle Li-zolfo. I test dovrebbero essere eseguiti con elettrodi di zolfo sottili ($< 3 \text{ mg cm}^{-2}$) in quanto abbiamo dimostrato che in tali elettrodi l'utilizzazione del materiale è migliore (più elevato valore di capacità per cm^2) e la capacità specifica è più elevata e costante a ripetuti cicli. Un miglioramento della conducibilità del composito porterebbe inoltre alla possibilità di utilizzare correnti più elevate.

L'interfase con il litio metallico non presenta particolari problemi di reattività, specialmente con la soluzione 5m-DD che viene a contatto con gli elettrodi durante l'elettropolimerizzazione. Anche nel caso rimanesse intrappolata nel separatore un po' di tale soluzione, l'elettrodo di litio mostra una buona compatibilità, come dimostrato dai cicli di deposizione/dissoluzione del Li in celle simmetriche Li//Li. In caso di utilizzo di elettrodi a base di grafite, la formazione iniziale del SEI in 5m-DD comporta una grande quantità di carica irreversibile e pertanto sarebbe preferibile effettuare preventivamente la litiazione della grafite.

4 Abbreviazioni e acronimi

CE: *counter electrode*, contro elettrodo

DME: 1,2-dimetossietano

DOL: 1,3-diossolano

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

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

LiTFSI: bis(trifluorometansulfonil)immide di litio

PS: polisolfuri

RT: *room temperature*, temperatura ambiente

SEI: *solid electrolyte interface*

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

TGA: *thermogravimetric analysis*, analisi termogravimetrica

XRD: *X-Ray diffraction*, diffrazione di raggi X

WE: *working electrode*, elettrodo di lavoro

2,5m-DME: 2,5m LiTFSI-DME

5m-DME: 5m LiTFSI-DME

5m-D: 5m LiTFSI-DOL

5m-DD: 5m LiTFSI-DOL:DME (1:1 v/v)

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

5 Riferimenti

1. J. Scheers, S. Fantini, P. Johansson, A review of electrolytes for lithium-sulphur batteries, *J. Power Sources* 255 (2014) 204-218.
2. L. Suo, Y.-S. Hu, H. Li, M. Armand, L. Chen, A new class of Solvent-in-Salt electrolyte for high-energy rechargeable metallic lithium batteries, *Nat. Commun.* 4 (2013) 1481.
3. L. Carbone, M. Gobet, J. Peng, M. Devany, B. Scrosati, S. Greenbaum, and J. Hassoun, Comparative Study of Ether-Based Electrolytes for Application in Lithium Sulfur Battery, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7 (2015) 13859-13865.
4. H. Zhong, C. Wang, Z. Xu, F. Ding, X. Liu, A novel quasi-solid state electrolyte with highly effective polysulfide diffusion inhibition for lithium-sulfur batteries. *Scientific Reports*, 6 (2016) 25484.
5. D. Aurbach, O. Youngman, P. Dane, The electrochemical behaviour of 1,3-dioxolane-LiClO₄ solutions-II. Contaminated solutions. *Electrochim. Acta*, 35 (1990) 639-655.
6. Handbook Polimeri

Appendice

Curriculum vitae del responsabile scientifico catia Arbizzani

Current position

Associate Professor of Physical Chemistry at Bologna University, Department of Chemistry "Giacomo Ciamician", via Selmi 2, 40126 Bologna (ITALY)

Education

- **1991** PhD in Chemical Science (Pavia University) " Physical-chemical properties of electronically and ionically conducting polymer materials for rechargeable batteries
- **1987** Degree in Chemistry (Bologna University) " Electronically conducting polymers: active cathode materials for advanced batteries " (110/110).

Work experience

- **2001 to 2014:** Assistant Professor (and since 2005 Aggregate Professor at Bologna University)

- **1991-2001** Technical position at Bologna University, Dept. of Chemistry "G. Ciamician"
- **1987-1989** Ente Nazionale Idrocarburi (ENI) Fellowship at Bologna University, Dept. of Chemistry "G. Ciamician"

Main research interests

Since the degree thesis on conducting polymers, my research activity has been focused on materials for energetics, in particular on polymeric (electronically conducting polymers and electrolytes), inorganic (metal oxides and alloys) and carbonaceous materials for lithium-ion batteries, supercapacitors and fuel cells. The studies have included the synthesis and the physical-chemical characterization of the materials as well as the electrochemical characterization of materials and whole devices, in the frame of national and European Projects, in which I have been involved since 1988. At present I am mainly involved in research activity on high-voltage cathode materials for high-energy batteries for electric transportation and for stationary plants, on Li/O₂ batteries and on micro-supercapacitors for self-powered devices.

Research Projects:

- **01/10/12 - 30/09/15:** Scientific Responsible for the activity Cathodic Materials for high voltage lithium-ion batteries - Accordo di Collaborazione ENEA-Università di Bologna in the frame of Piano triennale per la Ricerca Sistema Elettrico Nazionale 2012-2014;
- **01/11/11 - 30/09/12:** Scientific Responsible for the activity Cathodic Materials for lithium-ion batteries, operating in commercial organic electrolytes, with higher energy than the batteries on the market, and their characterization in lab cells Accordo di Collaborazione ENEA-Università di Bologna in the frame of Piano triennale per la Ricerca Sistema Elettrico Nazionale 2009-2011

Publications and invited Lectures

Coauthor of 92 peer-review papers on international journals, 1 peer-review paper on national journal and 7 book chapters on invitation. I attended to 60 national and international Conferences, mainly with oral contributions, some of which on invitation. The total number of abstracts presented in national and international conference is more than 130. I am also involved in 2 Patents.

Teaching activity at Bologna University

- *Involved in teaching activity at Bologna University since 2004.*
- Several invited lessons in PhD courses and Electrochemistry Schools

Extra-academic responsibilities - Editorial Activity

- 2016- Associate Editor of Journal of Power Sources
- 2012-2015: Delegate of EnerCHEM (Chemistry for Renewable Energy) Group, an interdivisional group of the Italian Chemical Society (sector: batteries, fuel cells and supercapacitors).
- 2008-2010: Secretary-Treasurer of the Electrochemical Division Board of the Italian Chemical Society
- 2005-2007: Councilor of the Electrochemical Division Board of the Italian Chemical Society
- Organizing and Scientific Committee of several national and international Conferences
- Member of the Editorial Boards of Advances in Energy Research (Techno Press), Batteries (MDPI)
- Referee in several Electrochemistry and Physical Chemistry journals
- Reviewer for national and international research Projects
- Member of Società Chimica Italiana, The Electrochemical Society, International Society of Electrochemistry, INSTM

Distinctions and honors

- 1995: "Mario Lazzari" award of the Electrochemistry Division of the Italian Chemical Society for the best PhD thesis in Electrochemistry