



Ricerca di Sistema elettrico

Litio metallico come materiale elettronegativo per batterie secondarie litio-ione e post litio-ione

Sergio Brutti, Angela De Bonis



LITIO METALLICO COME MATERIALE ELETTRONEGATIVO PER BATTERIE SECONDARIE LITIO-IONE E POST LITIO-IONE

Sergio Brutti, Angela De Bonis (Dipartimento di Scienze, Università della Basilicata)

Settembre 2018

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2017

Area: Trasmissione e distribuzione dell'energia elettrica

Progetto: Sistemi di accumulo di energia per il sistema elettrico

Obiettivo: Ricerca e sviluppo di accumulatori elettrochimici innovativi

Responsabile del Progetto: Pier Paolo Prosini, ENEA

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

Responsabile scientifico ENEA: dott.ssa Paola Gislon

Responsabile scientifico Università della Basilicata: Prof. Sergio Brutti

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	ERRORE. IL SEGNALIBRO NON È DEFINITO.
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	8
2.1 PREPARAZIONE DEGLI ELETTRODI PROTETTI.....	ERRORE. IL SEGNALIBRO NON È DEFINITO.
2.2 METODI DI INDAGINE SPERIMENTALE.....	8
2.3 RISULTATI SPERIMENTALI	ERRORE. IL SEGNALIBRO NON È DEFINITO.
3 CONCLUSIONI.....	19
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	19
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	20

Sommario

La capacità teorica del litio e il suo potenziale redox sono 3860 mAhg^{-1} e -3.04 V vs SHE , rispettivamente. Contrariamente al meccanismo di inserzione elettrochimica in un materiale elettrodico ad intercalazione, come ad esempio la grafite, l'elettrodo di litio metallico può essere direttamente depositato o dissolto elettrochimicamente sul/da il collettore di corrente, o sul litio metallico medesimo, durante la carica e la scarica in batterie secondarie al litio. Proprio a causa di questo meccanismo differente di funzionamento elettrochimico, l'elettrodo di litio metallico soffre di un differente meccanismo di de-attivazione rispetto agli elettrodi ad intercalazione. In particolare la formazione di dendriti metallici e l'accumulo di prodotti di degradazione dell'elettrolita a potenziali così negativi sono i principali fenomeni che limitano l'implementabilità del litio metallico come elettrodo negativo in batterie secondarie.

Nell'ambito di questa attività di ricerca è stata studiata la deposizione di film protettivi sulla superficie di elettrodi di litio metallico (artificial solid electrolyte interphase, a-SEI). Come mostrato in letteratura l'a-SEI consente di mitigare la crescita dendritica e la degradazione dell'elettrolita in seguito alla deposizione/dissoluzione elettrochimica del litio e quindi migliorare efficienza coulombica, polarizzazioni ed efficienza energetica dei dispositivi batteria completi.

Preliminarmente è stata effettuata una caratterizzazione dettagliata del processo di stripping/deposition di litio metallico in celle simmetriche Li/elettrolita/Li usando una soluzione commerciale di etilene carbonato/dimetil carbonato LiPF_6 come elettrolita liquido. Tale studio preliminare, volto a costituire un solido background di confronto, è stato condotto combinando investigazioni elettrochimiche con analisi post mortem sulla morfologia e la composizione del n-SEI (natural solid electrolyte interphase). Successivamente, al fine di alterare la cinetica di crescita elettrochimica del litio metallico mitigando la formazione di dendriti, è stata investigata la pre-formazione ex situ di a-SEI depositati su fogli di litio metallico (a-SEI@Li). Tali a-SEI sono stati realizzati mediante wet-coating su lamine di litio metallico, a partire da una soluzione liquida precursore, di un film sottile (5-20 micrometri) costituito di un materiale composito. Gli a-SEI investigati sono stati realizzati a base di: (a) PEO (polietilene ossido), un polimero molto flessibile in grado di assecondare le alterazioni volumetriche dell'elettrodo, (b) un materiale ceramico commerciale ($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$ garnet-like, LLZNO; a-SEI3) con spiccate proprietà di conduttore ionico a temperatura ambiente o (c) un sale di litio (LiTFSI , LiNO_3 , rispettivamente a-SEI2 e a-SEI1).

L'analisi comparata degli elettrodi di litio protetto ha suggerito che il film a-SEI1 costituito di PEO additivato di LiNO_3 realizza un a-SEI morfologicamente omogeneo sulla superficie dell'elettrodo in grado di resistere con modeste alterazioni morfologiche e composizionali dopo prolungato test GC. Inoltre il medesimo a-SEI1 realizza un incremento della capacità di stripping a corrente costante al 86% della capacità disponibile rispetto al 56% del litio non protetto, prima dell'insorgenza di un internal short circuit. Tale composizione risulta quindi come ottimale punto di partenza per un'ulteriore ottimizzazione.

Introduzione

Le batterie con elettrodo negativo (anodo nel caso di primarie) di litio metallico sono state concepite per la prima volta nel 1912. Rispetto all'elettrodo negativo comune di una batteria secondaria agli ioni litio (i.e. grafite), il materiale elettronegativo in una batteria secondaria cosiddetta "litio-metallico" ha la possibilità di accumulare una maggior quantità di energia.

La capacità teorica del litio e il suo potenziale redox sono 3860 mAhg^{-1} e -3.04 V vs SHE , rispettivamente [1]. Contrariamente al meccanismo di inserzione elettrochimica in un materiale elettrodico ad intercalazione, come ad esempio la grafite, l'elettrodo di litio metallico può essere direttamente depositato o dissolto elettrochimicamente sul/da il collettore di corrente, o sul litio metallico medesimo, durante la carica e la scarica in batterie secondarie al litio. Proprio a causa di questo meccanismo differente di funzionamento elettrochimico, l'elettrodo di litio metallico soffre di un differente meccanismo di deattivazione rispetto agli elettrodi ad intercalazione. Nello specifico durante il funzionamento in cella dendriti di litio crescono disomogenei e ortogonali alla superficie degli elettrodi di litio metallico durante la deposizione elettrochimica mentre si osserva un significativo accumulo di prodotti di degradazione dell'elettrolita, anche in condizioni di circuito aperto (OCP) come mostrato nelle figure 1 e 2.

Cell assembled before electrochemical activity

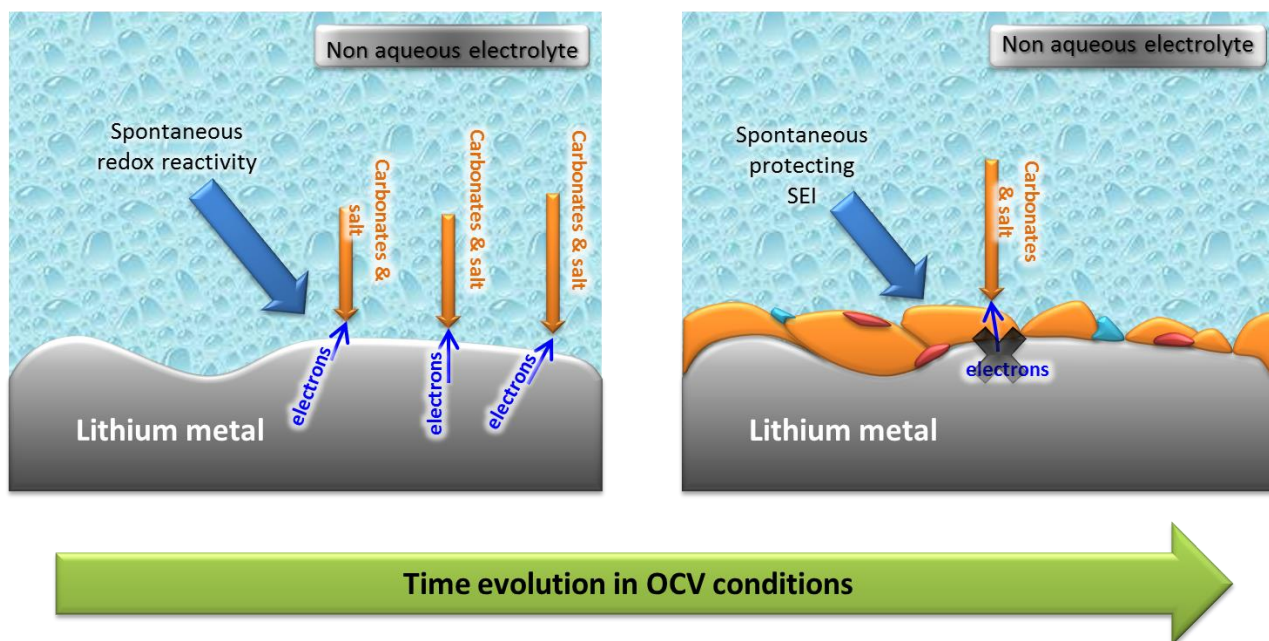
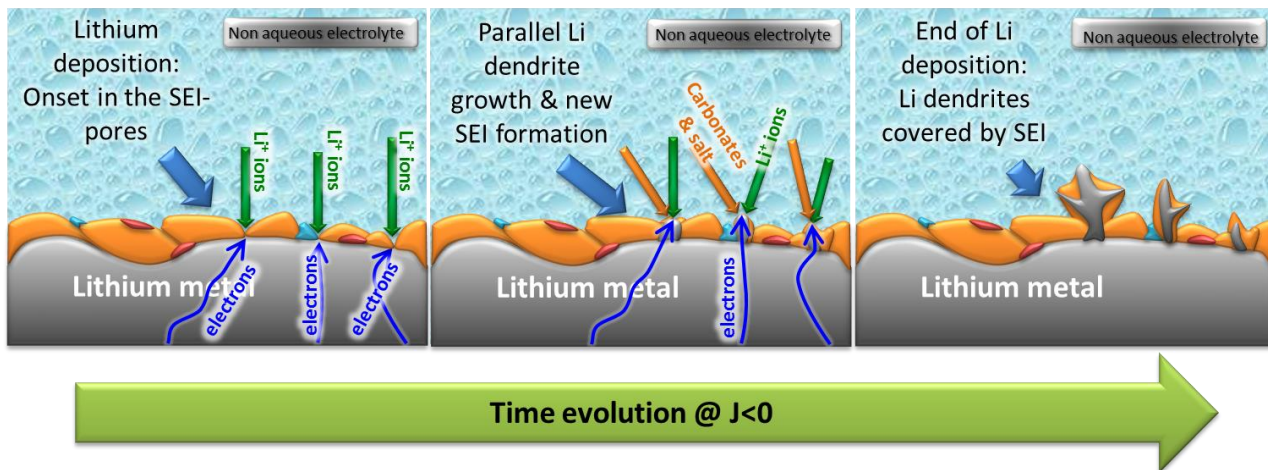


Figura 1. Rappresentazione grafica della formazione di un n-SEI sulla superficie del litio metallico in contatto con un elettrolita non acquoso in condizioni OPC.

Entrambi questi fenomeni hanno un impatto negativo sulla prestazione degli elettrodi di litio metallico in batteria [2]. Infatti la crescita dendritica causa (a) la formazione di frammenti isolati di litio metallico non elettricamente connessi con la superficie elettrodica (dead lithium) e la conseguente perdita di capacità; (b) l'accumulo di stress meccanici sul cosiddetto natural SEI (n-SEI) che porta alla sua frammentazione e all'esposizione di litio metallico ("fresh lithium") sul quale avvengono nuovi processi di degrado dell'elettrolita e (c) rischi di sicurezza intrinseca del dispositivo batteria per possibili "internal short circuits" che portano alla morte del dispositivo eventualmente con esito catastrofico (sovrariscaldamento, esplosione e rilascio di prodotti chimici pericolosi) [1-2]. D'altro canto la degradazione dell'elettrolita che ha luogo principalmente negli stadi iniziali dei processi elettrochimici di deposizione/dissoluzione conduce all'accumulo di un n-SEI spesso instabile durante la vita della batteria che si deve rinnovare ogniqualvolta

del “fresh lithium” è nuovamente esposto all’elettrolita. Questo accumulo di n-SEI conduce ad una perdita di capacità specifica dell’elettrodo e al deterioramento delle proprietà dielettriche dell’interfase litio/elettrolita con conseguente aumento delle polarizzazioni e decremento dell’efficienza energetica [1-2]. Questi fenomeni hanno luogo indipendente dai processi elettrochimici all’elettrodo positivo (intercalazione, conversione, zolfo, O₂) ma hanno specificità proprie a seconda del materiale elettropositivo ad intercalazione [1-2] o all’implementazione di chimiche cosiddette “post lithium” [3-4].

Lithium/electrolyte interface upon electrochemical lithium deposition



Lithium/electrolyte interface upon electrochemical lithium dissolution

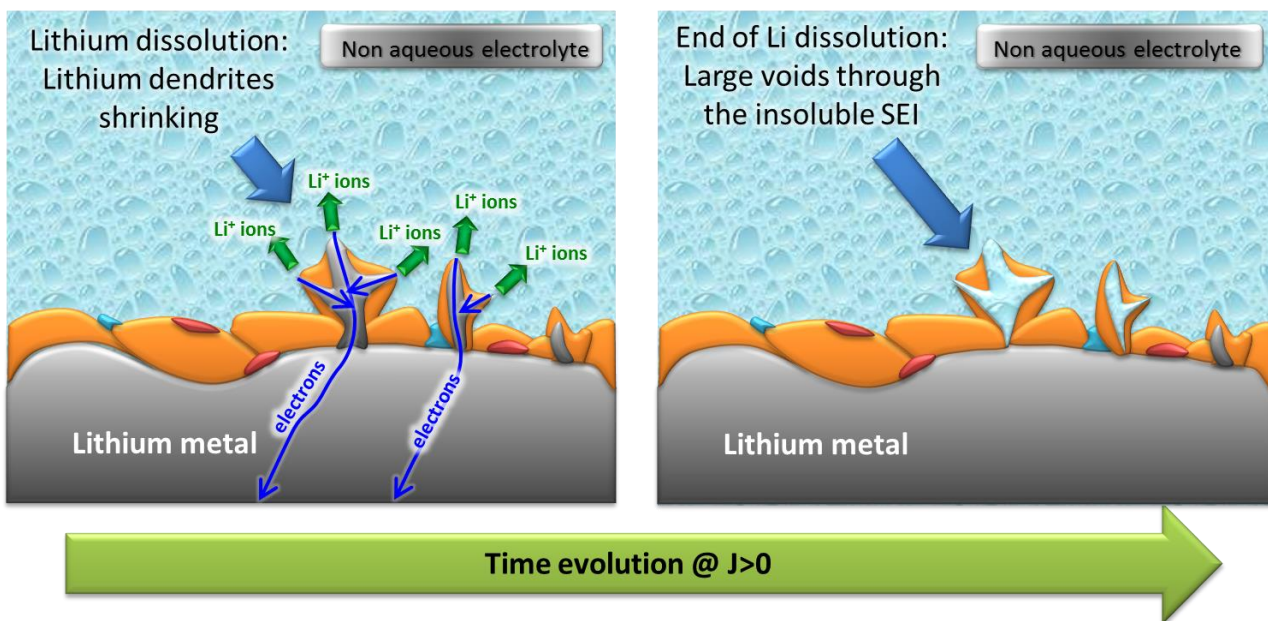


Figura 2. Rappresentazione grafica della formazione di un n-SEI sulla superficie del litio metallico in contatto con un elettrolita non acquoso in condizioni di corrente non nulla (upper panel: lithium deposition; lower panel: lithium dissolution).

In letteratura sono state proposte varie strategie per mitigare la crescita dendritica e la degradazione dell’elettrolita al fine di implementare con successo elettrodi negativi al litio metallico in batterie secondarie non acquose [5]:

- (i) deposizione di a-SEI sulla superficie del litio metallico;

(ii) controllo spaziale della crescita del litio metallico nelle elettrodeposizione mediante collettori di corrente mesoporosi;

(iii) crescita di un n-SEI controllato mediante additivi all'elettrolita liquido;

(iv) uso di elettroliti solidi inorganici o polimerici.

Nell'ambito di questa attività di ricerca è stata studiata la deposizione di film protettivi sulla superficie di elettrodi di litio metallico, il cosiddetto approccio (i) ovvero la deposizione di un a-SEI sulla superficie del litio metallico. L'a-SEI consente di mitigare la crescita dendritica e la degradazione dell'elettrolita in seguito alla deposizione/dissoluzione elettrochimica del litio e quindi migliorare efficienza coulombica, polarizzazioni ed efficienza energetica dei dispositivi batteria completi [1-3]. Una rappresentazione esplicativa dell'a-SEI depositato sulla superficie del litio metallico è mostrata nella figura 3.

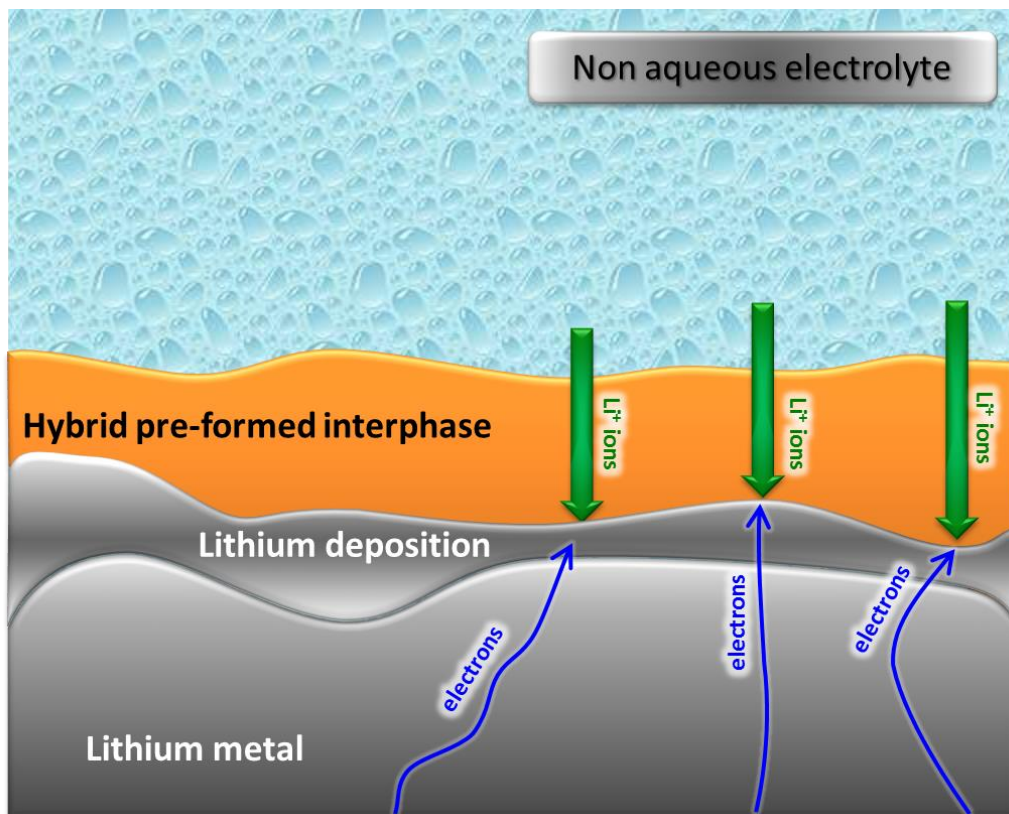


Figura 3. Rappresentazione grafica di un a-SEI formato sulla superficie del litio metallico in contatto con un elettrolita non acquoso.

Un a-SEI (artificial solid electrolyte interphase) è un film di passivazione artificiale che, in caso di questa attività verrà depositato ex situ sulla superficie di un elettrodo di litio metallico ottenuto a sua volta per elettrodeposizione controllata su film di rame. L'uso di a-SEI è stata proposta da numerosi autori in letteratura [6-7]. Un a-SEI deve avere alta conducibilità ionica e bassa conducibilità elettronica per consentire la facile mobilità degli ioni litio ed inibire il trasferimento elettronico tra l'elettrodo di litio e l'elettrolita, essendo quest'ultima reazione l'onset per qualunque degradazione del solvente. Inoltre un a-SEI deve essere robusto meccanicamente per sopprimere/mitigare la crescita dendritica e flessibile per compensare le variazioni volumetriche dovute ai processi di dissoluzione/deposizione elettrochimica del litio metallico. Infine un buon a-SEI deve essere chimicamente stabile all'interfaccia con il litio metallico e

con l'elettrolita liquido, e la sua manifattura deve essere controllabile (spessore, composizione) e scalabile. Un a-SEI è generalmente un materiale composito costituito da porzioni polimeriche ed inorganiche ciascuna volta a conferire specifiche proprietà meccaniche, elettriche e di trasporto ionico [3, 5-7]. La deposizione ex situ di un a-SEI altera quindi sostanzialmente l'interfase elettrolita/litio modificandone le proprietà dielettriche e le proprietà funzionali nei processi elettrochimici di deposizione/dissoluzione del litio. Inoltre induce alterazioni nella crescita del n-SEI sulla superficie esterna dell'elettrodo protetto.

Le attività di ricerca oggetto di questo rapporto tecnico hanno riguardato l'ottimizzazione di elettrodi di litio metallico da utilizzare in batterie litio-aria o litio-zolfo. Preliminarmente è stata effettuata una caratterizzazione dettagliata del processo di stripping/deposition di litio metallico in celle simmetriche Li/elettrolita/Li usando una soluzione commerciale di etilene carbonato/dimetil carbonato LiPF_6 come elettrolita liquido. Tale studio preliminare, volto a costituire un solido background di confronto, è stato condotto combinando investigazioni elettrochimiche (ciclazioni galvanostatiche GC, cronopotenziometria CHP, spettroscopia di impedenza EIS) con analisi post mortem sulla morfologia e la composizione del n-SEI superficiale mediante spettroscopia micro-Raman, microscopia ottica visibile (LOM) ed elettronica a scansione mediante emissione di campo (FESEM) coadiuvata da spettroscopia di dispersione di energia (EDS). Successivamente, al fine di alterare la cinetica di crescita elettrochimica del litio metallico mitigando la formazione di dendriti, è stata investigata la pre-formazione ex situ di a-SEI depositati su fogli di litio metallico (a-SEI@Li). Tali a-SEI sono stati realizzati mediante wet-coating su lamine di litio metallico, a partire da una soluzione liquida precursore, di un film sottile (5-20 micrometri) costituito di un materiale composito. Gli a-SEI investigati sono stati realizzati a base di: (a) PEO (polietilene ossido), un polimero molto flessibile in grado di assecondare le alterazioni volumetriche dell'elettrodo, (b) un materiale ceramico commerciale ($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$ garnet-like, LLZNO) con spiccate proprietà di conduttore ionico a temperatura ambiente o (c) un sale di litio (LiTFSI, LiNO_3). Le proprietà chimico-fisiche dei SEI sono state studiate mediante microscopia LOM e SEM-EDS. Le prestazioni elettrochimiche di degli elettrodi a-SEI@Li sono state studiate mediante GC e CHP. L'effetto di mitigazione/soppressione della crescita dendritica del litio è stato verificato mediante microscopia LOM/SEM mentre l'alterazione composizionale della superficie mediante spettroscopia EDS.

1 Descrizione delle attività svolte e risultati

1.1 Metodi di indagine sperimentale

La morfologia degli elettrodi di litio metallico, Li, e litio protetto, a-SEI@Li, è stata studiata mediante microscopia ottica digitale (LOM, light optical microscopy, KKmoon USB portable microscope with CCD camera 5.0MP) e microscopia elettronica a scansione (FESEM, field emission scanning electron microscopy, HR-FIELD EMISSION SEM, Auriga Zeiss). La composizione superficiale degli elettrodi è stata ottenuta mediante spettroscopia di dispersione di energia (EDS probe, Bruker). Gli esperimenti LOM sono stati condotti direttamente all'interno della glove box in Ar purificato anidro mentre il caricamento dei campioni all'interno della camera di misura FESEM-EDS è avvenuto necessariamente mediante una glove bag riempita di Ar al fine di mitigare la reattività spontanea dei campioni ai componenti atmosferici (N_2 , O_2 , CO_2 , H_2O). Oltre ai campioni di Li e a-SEI@Li appena preparati (pristine) sono stati studiati mediante microscopie LOM e FESEM e spettroscopia EDS anche elettrodi recuperati (*post mortem* samples) dopo cicli ripetuti di deposizione/dissoluzione (plating/stripping) elettrochimica di litio in batteria. I campioni post mortem sono stati pre-trattati prima delle indagini sperimentali mediante una consolidata procedura di lavaggio/essiccazione [8] sviluppata nel gruppo di ricerca in Unibas. Nello specifico il materiale recuperato dopo ciclazione in batteria è stato lavato 3 volte, ciascuna con 1 mL di dietil carbonato (Aldrich, anhydrous 99%) in glove box in atmosfera purificata di Ar anidro (SGS 30 iteco-eng). Dopo il lavaggio l'elettrodo, adagiato su un Petri dish, è stato essiccato per 15 minuti in basso vuoto dinamico a temperatura ambiente. Rispetto al protocollo di lavaggio riportato in [8], in questo caso è stato volontariamente omesso il lavaggio in THF al fine di limitare l'eventuale solubilizzazione in etere di componenti del n-SEI o dell'a-SEI presenti sull'elettrodo *post mortem*.

Gli esperimenti di spettroscopia Micro-Raman sono stati effettuati mediante lo strumento LabRam HR HORIBA Jobin Yvon equipaggiato con una sorgente laser He-Ne (632.8 nm, 20 mW) e un CCD detector. I campioni sono stati osservati in un contenitore sigillato in glove box e dotato di una finestra di zaffiro (sapphire) trasparente alla radiazione Raman incidente.

Gli elettrodi Li e a-SEI@Li sono stati studiati mediante tecniche elettrochimiche in celle simmetriche nelle quali due elettrodi identici sono stati accoppiati ad un separatore di fibra di vetro Whatman (El-Cell thickness 1.55 mm) imbevuto di un volume noto, i.e. $50 \mu\text{L cm}^{-2}$, di un elettrolita non acquoso (solvente: miscela 1:1 in volume di etilen carbonato e dietilen carbonato; sale di litio: LiPF_6 con concentrazione 1 mol L^{-1} , Solvionic 99.9%, $\text{ppm}_{\text{H}_2\text{O}} < 10$). L'assemblaggio (Li/elettrolita, separatore/Li) è stato inserito e sigillato all'interno di una cella elettrochimica da laboratorio tipo coin (modello EC-STD, El-cell) e le batterie così ottenute sono state sottoposte a due differenti esperimenti elettrochimici. Tutte le manipolazioni sono state effettuate in glove box.

1. (GC) Cicli ripetuti di deposizione/dissoluzione elettrochimica di litio in condizioni galvanostatiche a varie densità di corrente (i.e. 0.1, 1 o 10 mA cm^{-2}) limitati dal raggiungimento di una capacità scambiata cumulata limite pari a 40 mAh cm^{-2} .
2. (CHP) Cronopotenziometria a corrente costante (1.0 mA cm^{-2}) fino a completa dissoluzione elettrochimica del litio presente all'elettrodo negativo ($Q \sim 40 \text{ mAh cm}^{-2}$).

Il primo test è stato condotto al fine di valutare la stabilità dello stripping/plating elettrochimico e stimare il valore delle sovratensioni elettrodiche. Il secondo test è stato condotto al fine di verificare la stabilità dell'interfase elettrodo/elettrolita e l'eventuale occorrenza di "n-SEI/a-SEI breaking" o "internal short circuit". Tutti gli esperimenti elettrochimici in regime galvanostatico sono stati realizzati mediante Battery Analyser MTI Corp per le densità di corrente 0.1 e 1 mA cm^{-2} e la stazione elettrochimica IVIUM Vertex per le densità di corrente 10 mA cm^{-2} .

Infine il processo di stripping/deposition elettrochimico del litio negli elettrodi di litio metallico non protetti è stato anche studiato mediante EIS utilizzando la stazione elettrochimica IVIUM Vertex. Gli spettri di impedenza di celle a tre elettrodi Li/elettrolita/Li con elettrodo di riferimento di Li-metallico sono stati registrati in vari stadi di avanzamento ($\Delta Q = 4 \text{ mAh cm}^{-2}$) di una GC condotta nelle medesime condizioni descritte sopra con una densità di corrente pari a 1 mA cm^{-2} . La risposta EIS è stata registrata per una perturbazione $\Delta V = 10 \text{ mV}$ nell'intervallo di frequenze 500 kHz-10Hz.

1.2 *Analisi preliminare del processo di stripping/deposition galvanostatico su elettrodi di litio metallico.*

Gli elettrodi di litio sono stati ottenuti mediante punzonatura in glove box dischi (diametro 10 mm, spessore 0.2 mm) di fogli laminati litio metallico (Chemetall).

I risultati della preliminare analisi morfologica dei campioni pristinè è presentata in figura 4 nella quale l'aspetto dell'elettrodo è stato indagato con microscopia LOM e la microstruttura con microscopia FESEM. L'elettrodo ha un aspetto metallico omogeneo, sono osservabili le linee morfologiche di lavorazione durante i processi di laminazione e la struttura nanodendritica delle superfici ad alti ingrandimenti. Stante l'impossibilità di rilevare la presenza di nuclei più leggeri del boro con la sonda EDS, la superficie degli elettrodi di litio risulta inevitabilmente costituita essenzialmente di ossigeno. Il litio in effetti reagisce spontaneamente con le tracce di $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ nella glove box. Il carbonio è presente in quantità modeste ed è essenzialmente da correlare alle inevitabili contaminazioni ambientali in glove box (e.g. vapori di solventi..).

Gli elettrodi di litio metallico sono stati assemblati come descritto nella sezione 2.1 in celle simmetriche Li/Li sottoposte a successivi test GC a tre differenti densità di corrente, come mostrato nella figura 5. La risposta strumentale corrisponde a quanto atteso e noto dalla letteratura [1-3] riguardo la crescente sovratensione nei processi di stripping/deposition del litio per densità di correnti crescenti. In particolare le sovratensioni medie crescono da $< 50 \text{ mV}$ a $\approx 100 \text{ mV}$ e $> 400 \text{ mV}$ per $J = 0.1, 1$ e 10 mA cm^{-2} , rispettivamente. In tutti e tre i casi le interfasi Li/elettrolita si stabilizzano entro i primi $\Delta Q = 10 \text{ mAh cm}^{-2}$ scambiati

complessivamente (capacità assoluta cumulata scambiata) e mostrano successivamente sovratensioni sostanzialmente costanti o lievemente crescenti.

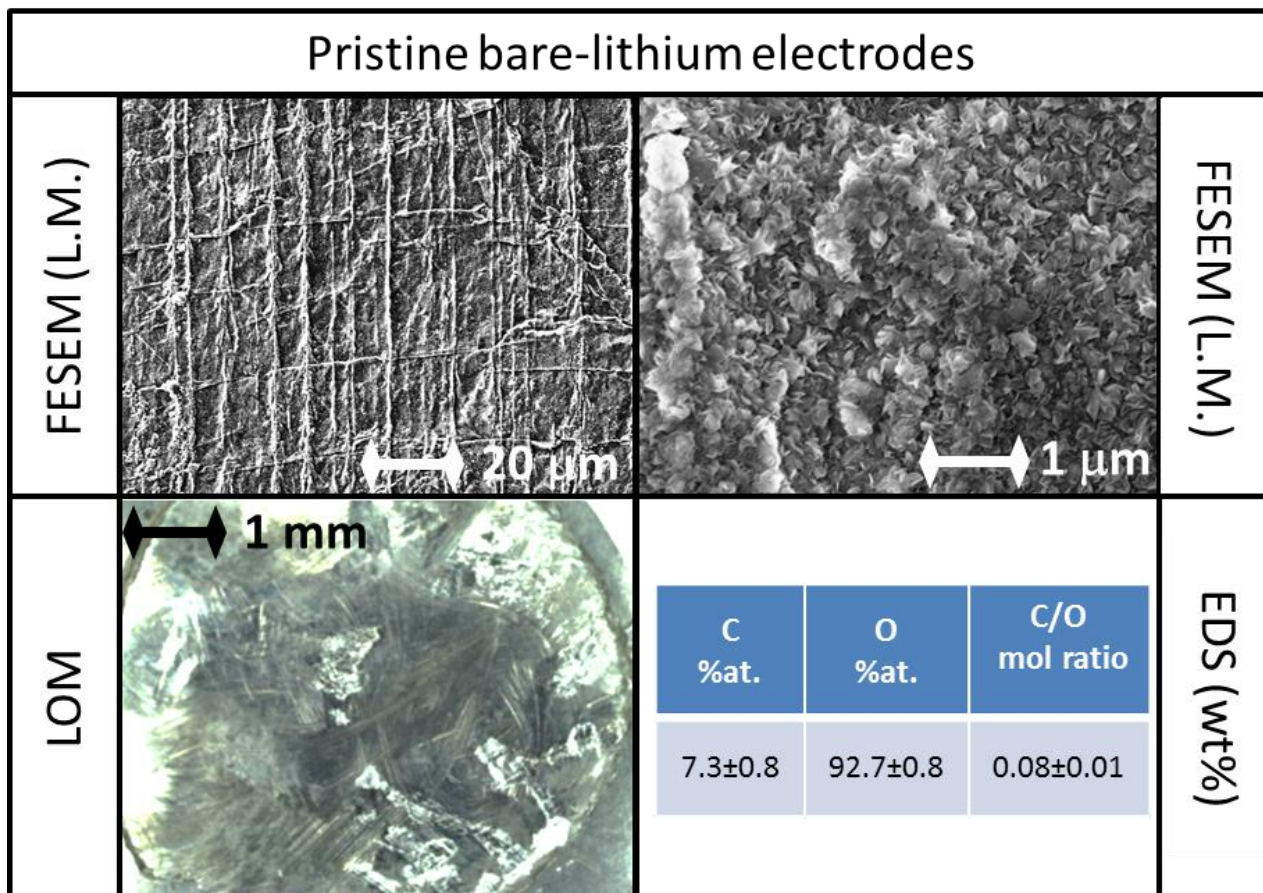


Figura 4. Analisi morfologica e composizionale dell'elettrodo di litio metallico non protetto (bare-lithium)

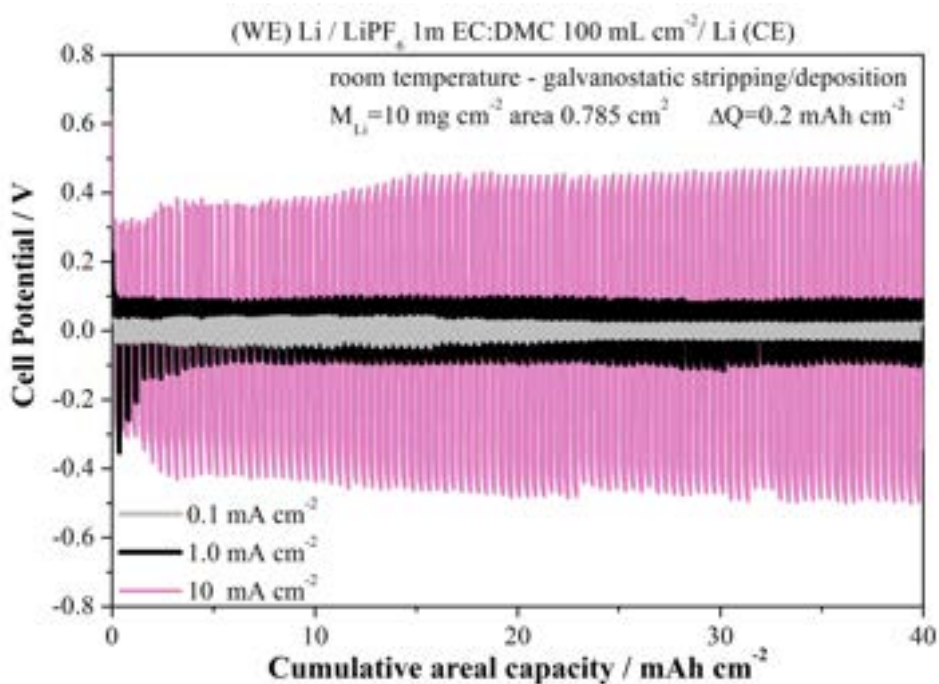


Figura 5. Andamento dei profili di potenziale di stripping/plating del litio in cella simmetrica Li/Li per differenti densità di corrente.

Al fine di studiare con maggiore dettaglio l'evoluzione dell'interfase elettrolita/elettrodo nelle celle simmetriche Li/Li con elettrodi non protetti è stata studiata la variazione delle proprietà dielettriche interfaciali mediante spettroscopia di impedenza come mostrato in figura 6.

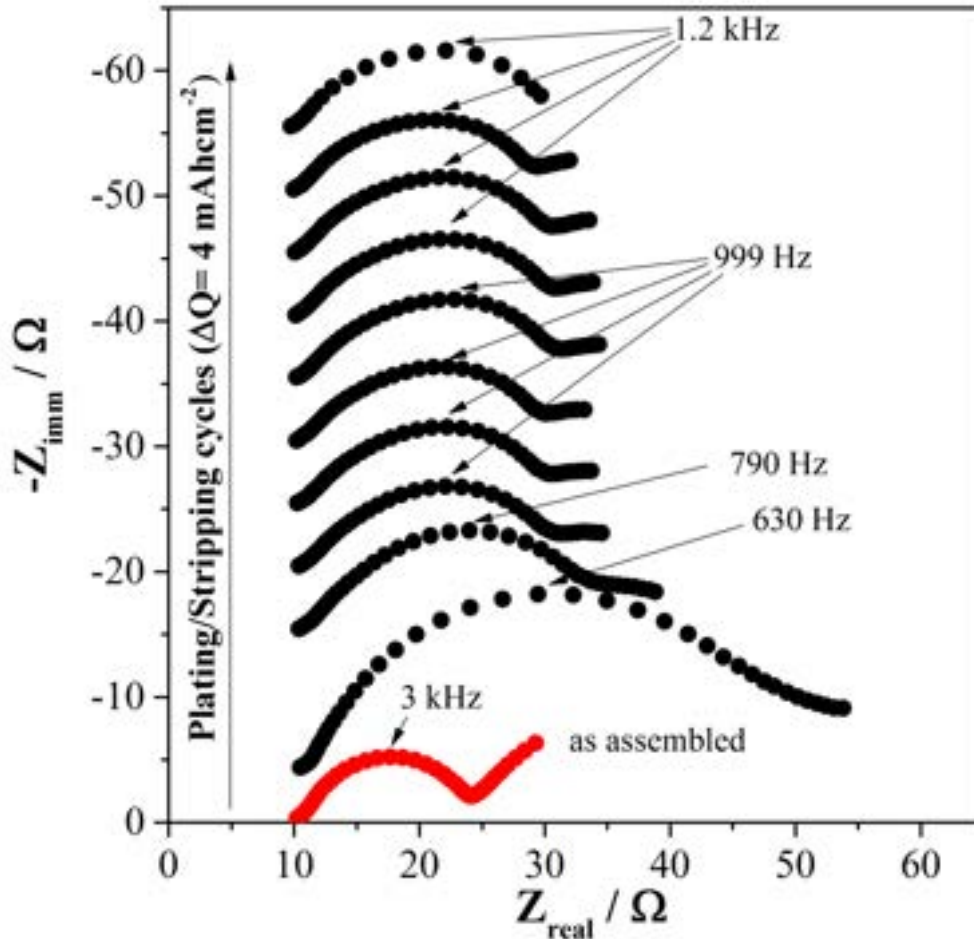


Figura 6. Andamento dello spettro di impedenza di un elettrodo di litio metallico non protetto al procedere di una GC a 1 mA cm^{-2} . Gli spettri EIS sono stati registrati ad intervalli di capacità assoluta cumulata pari a $\Delta Q = 4 \text{ mAhcm}^{-2}$.

L'elettrodo di lavoro nella cella "as assembled" ha uno spettro di impedenza costituito da un singolo semicerchio nel piano Nyquist corrispondente all'instaurarsi di una interfase Li/elettrolita. Al procedere del test GC lo spettro di impedenza si modifica con un andamento non monotono sia per quanto concerne l'impedenza complessiva, sia per quanto riguarda la forma spettrale. In particolare dopo una iniziale significativa crescita dell'impedenza interfacciale, lo spettro EIS si stabilizza con un semicerchio singolo "depresso" cui segue un semicerchio incompleto a frequenze $< 10 \text{ Hz}$. In analogia alla letteratura [9], la risposta EIS di un elettrodo di litio metallico può essere descritta da un circuito costituito da una serie di maglie RC in serie, nelle quali R è una resistenza al trasferimento di carica e C è un constat-phase element, assimilabile ad un doppio strato elettrico non ideale. Gli spettri EIS registrati sono qualitativamente in linea con quanto proposto in letteratura anche se la coalescenza di diversi contributi RC con costanti di tempo probabilmente molto simili rendono la struttura dello spettro di difficile de-convoluzione. Nel complesso, l'analisi delle costanti di tempo consente di dedurre che il film n-SEI formatosi spontaneamente sull'elettrodo di litio facilita una buona mobilità degli ioni litio attraverso l'interfase. Infatti le costanti di tempo complessive dei processi di trasferimento di carica cadono sempre sempre nell'intervallo $0.3\text{-}1.6 \text{ ms}$ in linea con i dati di letteratura [8] per simili interfacce litio/elettrolita.

Nella figura 7 sono riportati i risultati degli esperimenti di CHP su elettrodi di litio metallico non protetto al fine di valutare le condizioni più severe per la realizzazione di un cosiddetto “simulated internal short circuit” (SISC). L’andamento dei profili di potenziale negli esperimenti CHP mostra variazioni differenti a seconda delle densità di corrente applicate.

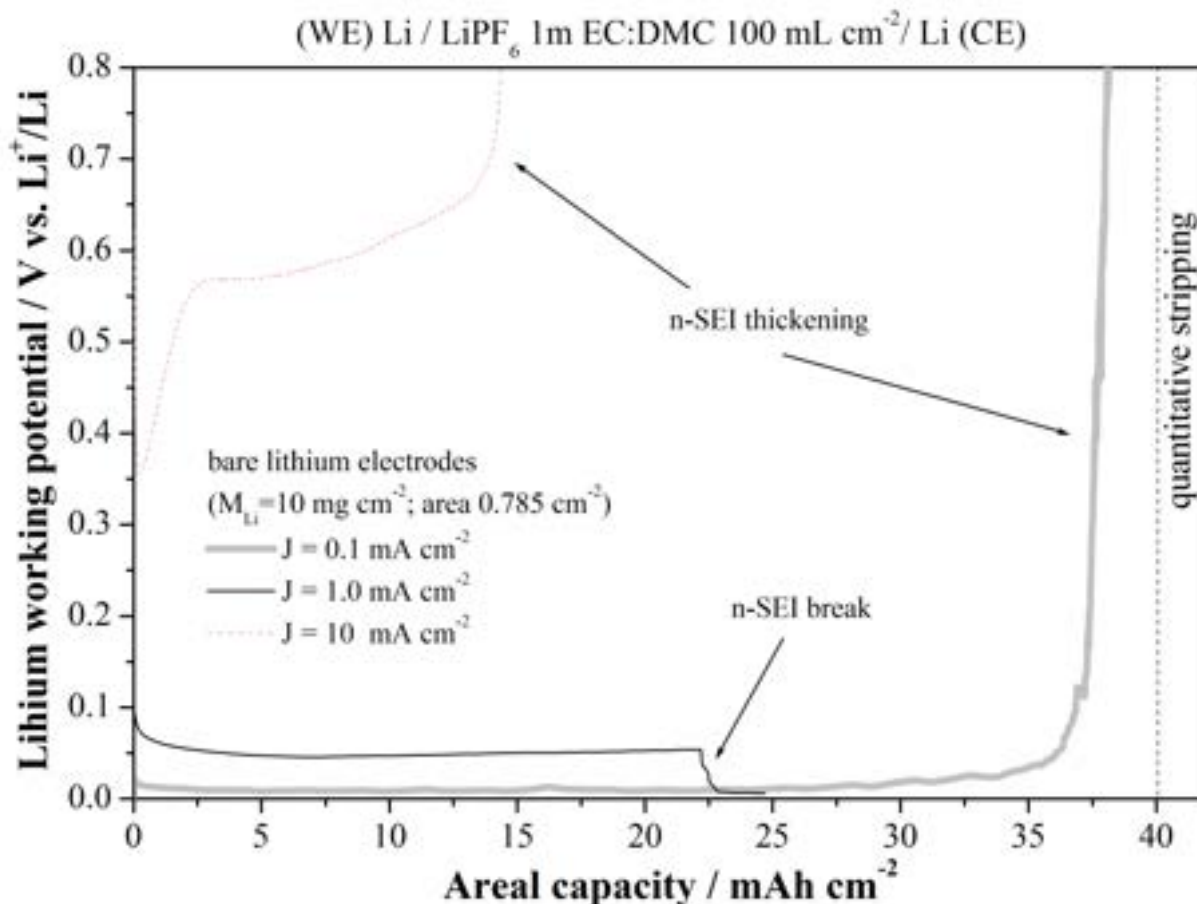


Figura 7. Cronopotenziometria continua a differenti densità di corrente in celle simmetriche Li/Li

L’elettrodo di Li metallico di diametro 10 mm ha una capacità complessiva di circa 40 mAhcm⁻² facilmente valutato mediante misura ponderale prima dell’assemblaggio delle celle. Apparentemente nessuna delle celle sottoposte a CHP consente uno stripping quantitativo del litio presente nell’elettrodo di lavoro. Infatti per densità di correnti elevate, i.e. 10 mAcm⁻², l’elettrodo di lavoro diviene completamente polarizzabile dopo aver dissolto solo il 37% del litio complessivamente disponibile. Al contrario per densità di correnti basse, 0.1 mAcm⁻², lo stripping prosegue con basse sovratensioni fino alla dissoluzione elettrochimica di circa il 93% del litio disponibile. Per densità di correnti intermedie, i.e. 1.0 mAcm⁻², lo stripping ha luogo con andamento costante e modesta sovratensione fino alla dissoluzione di circa il 56% dell’elettrodo di litio e successivamente si osserva una brusca diminuzione della resistenza che indica l’insorgenza di un SISC [10]. Al fine di valutare l’effettiva efficacia degli a-SEI depositati sulla superficie di elettrodi di litio (sedi sezione successiva) verrà pertanto applicato il protocollo di analisi CHP a media densità di corrente.

Gli elettrodi di litio metallico non protetti sono stati caratterizzati post mortem dopo GC mediante microscopia LOM come mostrato in figura 8. E’ interessante notare che la macro-morfologia delle superfici degli elettrodi risulta modificata dopo la ciclazione in cella Li/Li in modo differente a seconda della densità di corrente applicata. In particolare a basse densità di correnti, 0.1 mAcm⁻², la superficie elettrodica risulta apparentemente disomogenea, costellata di isolate aree pseudocircolari scure di diametro medio stimabile attorno a 0.1 mm, analoghe a pitting holes su superfici metalliche [11]. Tali micromorfologie sono presenti anche sull’elettrodo recuperato dopo GC a 1.0mAcm⁻² ma con dimensioni ridotte e frequenza maggiore.

L'elettrodo recuperato sodo GC ad alte densità di corrente, 10 mAcm^{-2} , ha invece un aspetto differente in termini di colorazione (scura) e maggiore omogeneità.

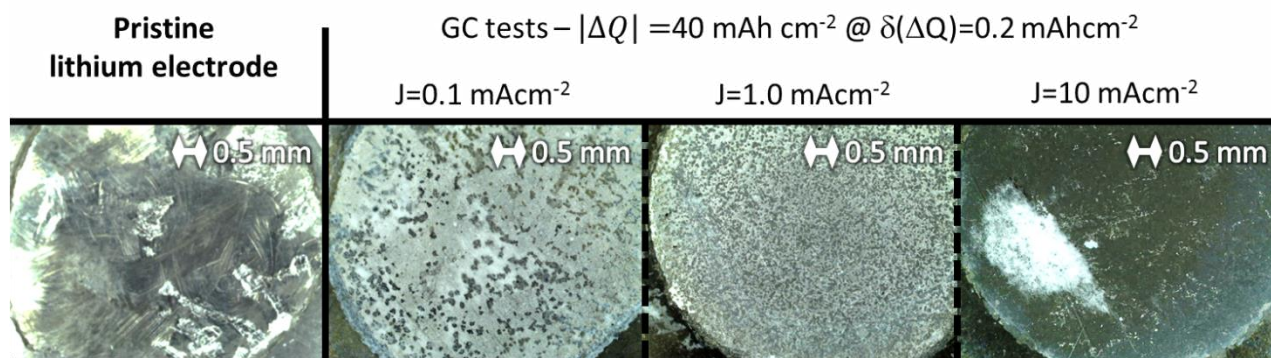


Figura 8. Analisi morfologica LOM degli elettrodi di litio metallico recuperati post mortem dopo GC.

La micro-morfologia è stata investigata mediante microscopia FESEM accoppiata a spettroscopia EDS per valutare le variazioni composizionali. I risultati sperimentali sono presentati nella figura 9.

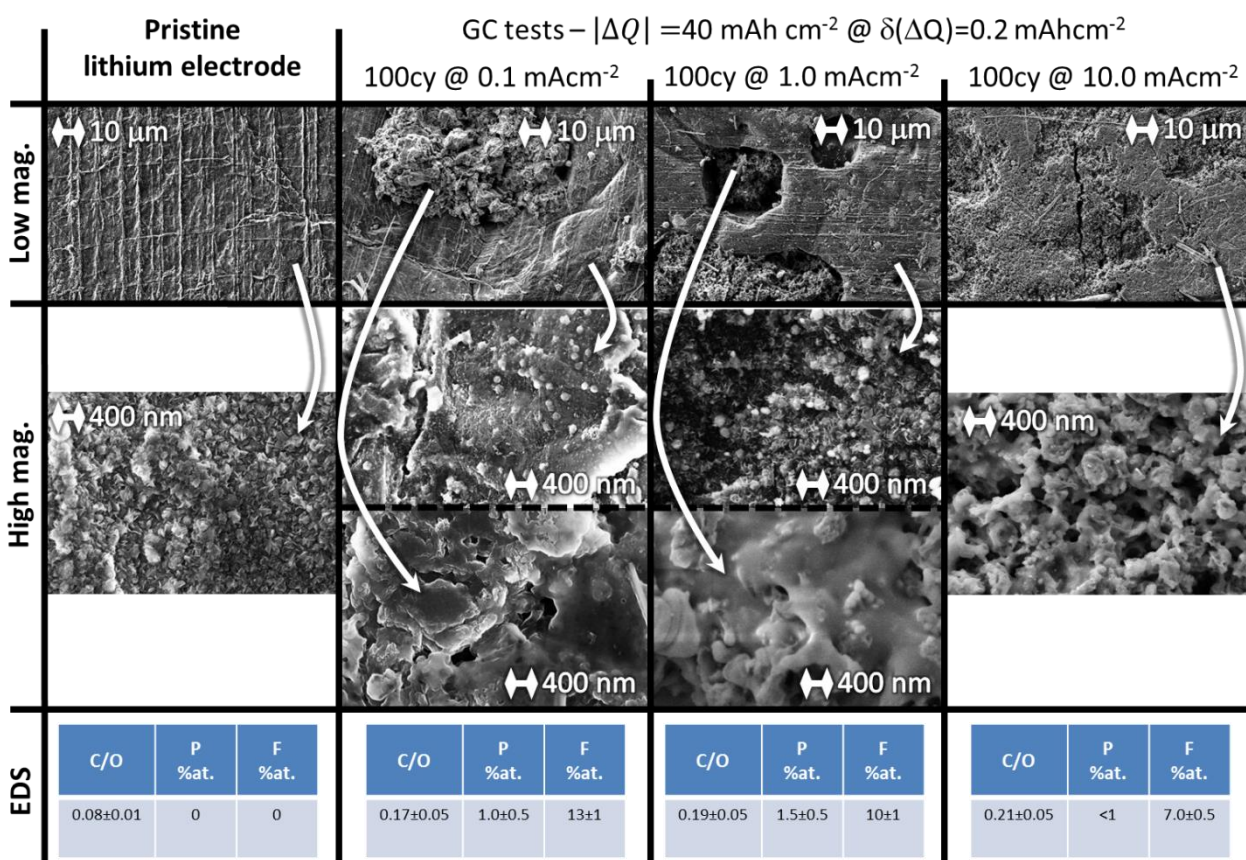


Figura 9. Analisi morfologica FESEM e composizionale EDS degli elettrodi di litio metallico recuperati post mortem dopo GC.

Le immagini al microscopio elettronico evidenziano la duplice morfologia osservabile nei campioni dopo GC a 0.1 e 1 mAcm⁻²: in entrambi i casi sono presenti pseudo pori di dimensioni coerenti con le immagini LOM che presentano morfologia disomogenea rispetto alle superfici compatte che li circondano. In particolare nei pori appare evidente la presenza di materiali inorganici parzialmente ricoperti di morfologie gel-like, a suggerire la segregazione di materiale organico all'interno di questi "pseudo-pori". Le superfici compatte che circondano queste strutture invece mostrano in entrambi i casi una morfologia analoga al litio pristino,

costituito di nano-dendriti, di dimensione nettamente minore nel caso del campione dopo GC a 0.1 mAcm^{-2} . Il campione recuperato dopo GC a 10 mAcm^{-2} mostra invece una morfologia superficiale omogenea costituita da strutture dendritiche con vaste meso-porosità, parzialmente ricoperte di materiale organico gel-like.

L'analisi della composizione della superficie mediante EDS ha confermato le osservazioni qualitative dell'indagine morfologica. In tutti e tre i campioni sono presenti concentrazioni di carbonio significativamente maggiori rispetto al materiale di pristino. In particolare il rapporto C/O, significativo dell'accumulazione sulla superficie elettrodica di materiale organico di degradazione dell'elettrolita come costituente del n-SEI, mostra valori doppi rispetto al controllo (superficie di litio metallico) ed anche caratterizzato da un andamento crescente al crescere della corrente applicata, anche se entro gli errori sperimentali. Oltre a materiale carbonioso in tutti e tre i campioni *post mortem* è stata osservata l'accumulazione di fluoro e fosforo, provenienti dalla degradazione dell'elettrolita (i.e. LiPF_6). L'andamento della concentrazione del fluoro in particolare mostra una correlazione inversa rispetto all'aumento della densità di corrente durante le GC. Questa evidenza può suggerire la diminuzione del contenuto di LiF come costituente del n-SEI al cresce della corrente applicata.

Al fine di completare la caratterizzazione della natura chimica del n-SEI cresciuto sulla superficie degli elettrodi di litio non protetto, è stato misurato lo spettro micro-Raman del materiale pristino e recuperato *post mortem* dopo GC a 1.0 mAcm^{-2} come mostrato in figura 10.

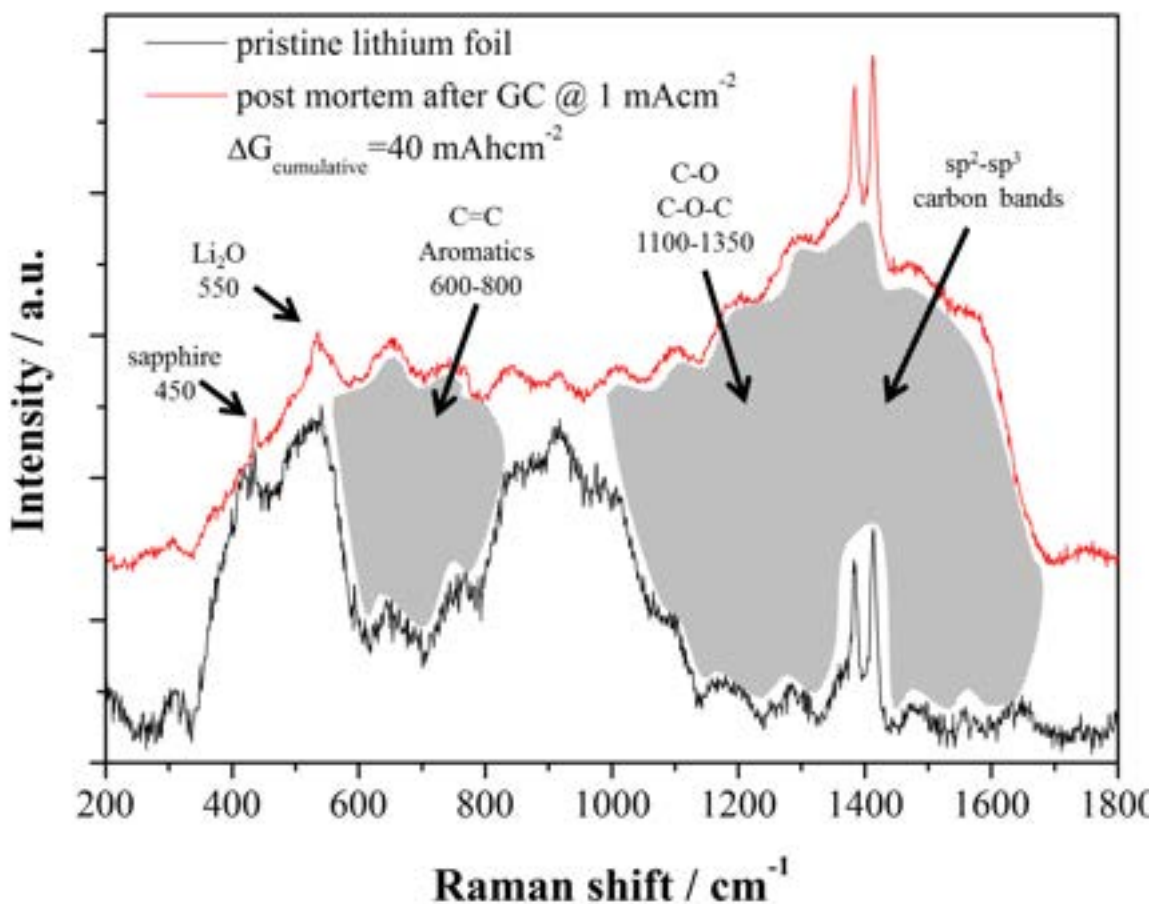


Figura 10. Spettro micro-Raman della superficie di elettrodi di litio prima della GC (pristine) e recuperato *post mortem* dopo GC.

Lo spettro micro-Raman dopo il test GC mostra una vasta banda di luminescenza dovuta all'accumulo di materiale organico, probabilmente amorfo. Il confronto qualitativo con lo spettro pristino evidenzia la probabile presenza di Li_2O e l'accumulo di materiale organico di riduzione (alcheni, aromatici, eteri) in accordo alla letteratura [9]

1.3 Preparazione e studio degli elettrodi protetti

La deposizione di film protettivi (a-SEI) su dischi (diametro 10 mm, spessore 0.2 mm) di litio metallico è stata effettuata da soluzioni/sospensioni a base di acetonitrile (CH_3CN) nei quali sono stati disciolti/sospese quantità note di binder polimerico e additivi inorganici. Il binder polimerico studiato è stato il polietileneossido (PEO, MW ~150 kDa). Il PEO è stato ottenuto nell'ambito di una collaborazione con il gruppo partner del Politecnico di Torino guidato dal Prof. Claudio Gerbaldi. Gli additivi inorganici studiati sono stati il litio nitrato (LiNO_3 , Aldrich, anhydrous 99%), il litio bis-(trifluorometilsulfonil)immide (LiTFSI, Solvionic, anhydrous 99.99%) e l'ossido ceramico $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ (LLZTO, MTI Corp). Le composizioni studiate delle soluzioni/sospensioni sono riassunte nella tabella 1 insieme ai codici identificativi dei differenti elettrodi protetti.

Tabella 1. Composizione delle soluzioni/sospensioni liquide realizzate per la preparazione dei film protettivi.

Solvente (S)	Binder polimerico (B)	Additivo Inorganico (I)	Rapporti in peso (S:B:I)	Codice elettrodo
CH_3CN	PEO	LiNO_3	100:1:1	a-SEI1@Li
CH_3CN	PEO	LiTFSI	100:1:1	a-SEI2@Li
CH_3CN	PEO	LLZTO	100:1:1	a-SEI3@Li

La procedura di preparazione degli elettrodi di litio metallico protetti da un a-SEI, mediante drop casting delle soluzioni/sospensioni riassunte nella tabella 1, è rappresentata nella figura 11.

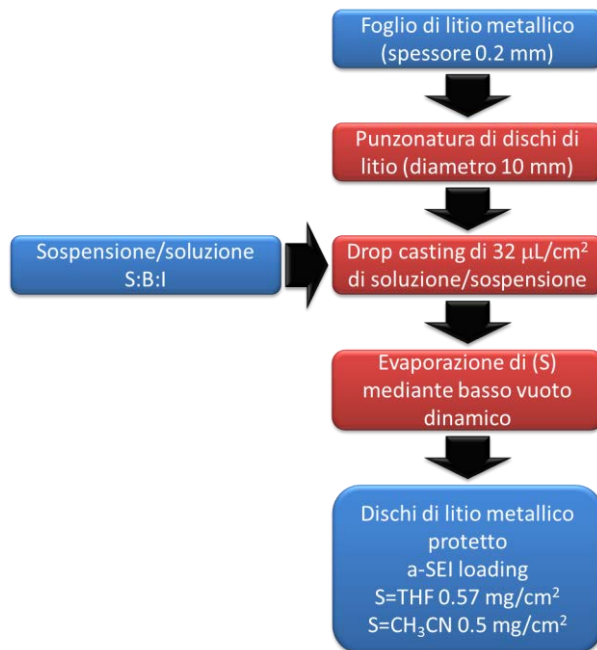


Figura 11. Procedura di drop casting per la preparazione dei film protettivi.

In breve, un volume noto (25 μL) di soluzione/sospensione è stato depositato su un disco di litio (diametro 10 mm) contenuto su un Petri dish, e il sovente evaporato mediante basso vuoto dinamico per 15 minuti. La procedura di drop casting sugli elettrodi è stata realizzata in atmosfera protetta (Ar) purificata ($\text{ppm}_{\text{H}_2\text{O}} < 0.1$) in glove box.

Gli elettrodi protetti (a-SEI@Li) sono stati conservati in vial di vetro all'interno della glove box fino ad utilizzo in cella o per ulteriori caratterizzazioni. Il loading finale del a-SEI è stato stimato a circa 0.5 mg/cm²: l'a-SEI rappresenta circa il 5 wt% dell'elettrodo finale protetto a-SEI@Li.

La macro/micro-morfologia degli elettrodi a-SEI@Li, e l'analisi composizionale, sono mostrate nella figura 12

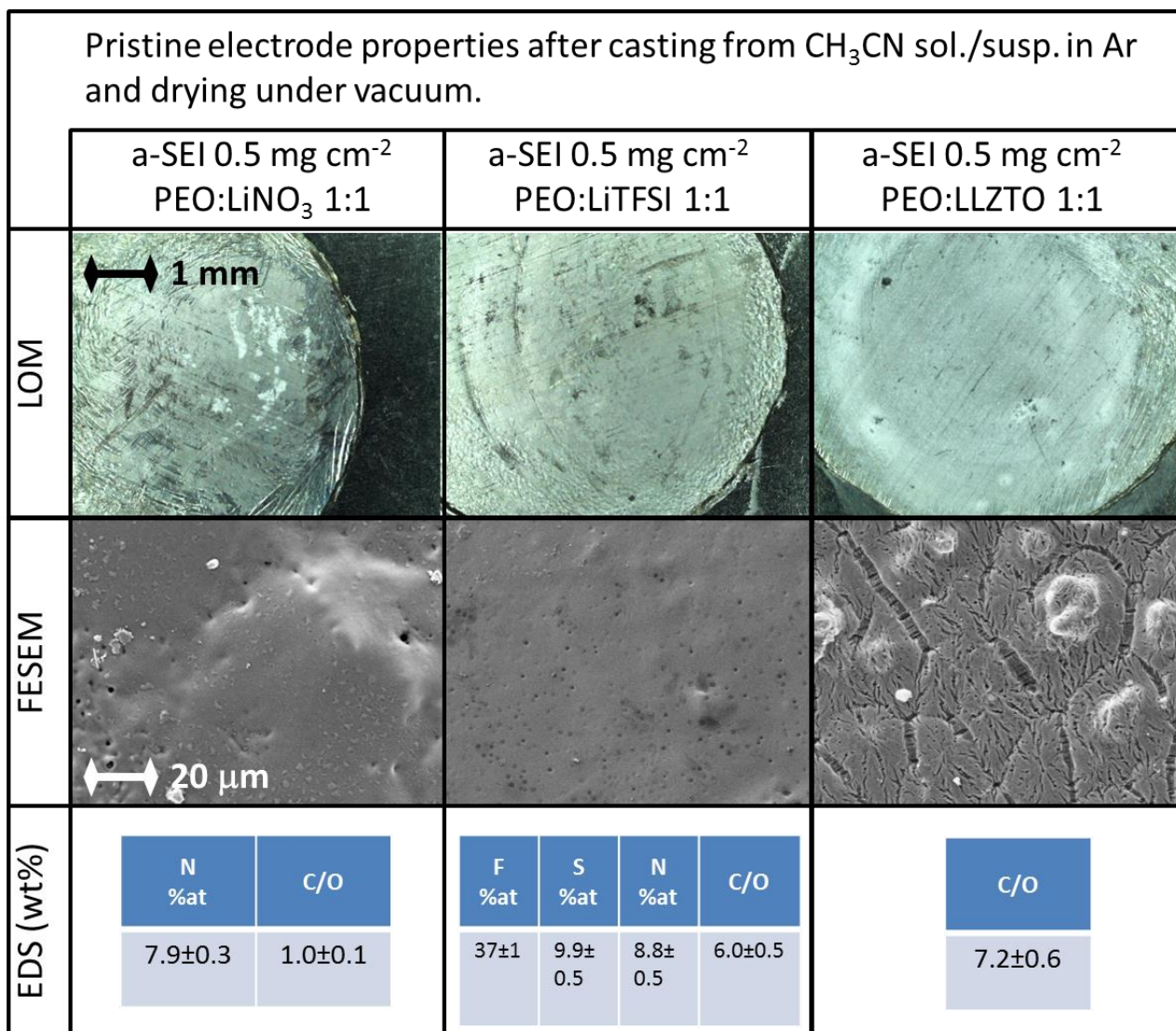


Figura 12. Analisi morfologica LOM/FESEM e composizionale EDS degli elettrodi di litio metallico protetti con un a-SEI

La superficie dell'elettrodo è in tutti e tre i casi significativamente alterata rispetto al litio metallico (vedi figura 4). In particolare la superficie dell'a-SEI ricompre omogeneamente il metallo lasciando piccole porosità omogeneamente diffuse nel caso degli a-SEI1 (PEO-LiNO₃) e a-SEI2 (PEO-LiTFSI) mentre fratture di dimensione variabile sono osservate sulla superficie dell'a-SEI3 (PEO-LLZTO). La composizione degli elettrodi protetti rispecchia la presenza di un a-SEI organico: il rapporto C/O è in tutti i casi >1, da confrontare con il valore di 0.08 osservato per il litio metallico.

Le prestazioni in test GC degli elettrodi di litio protetto sono mostrate nella figura 13.

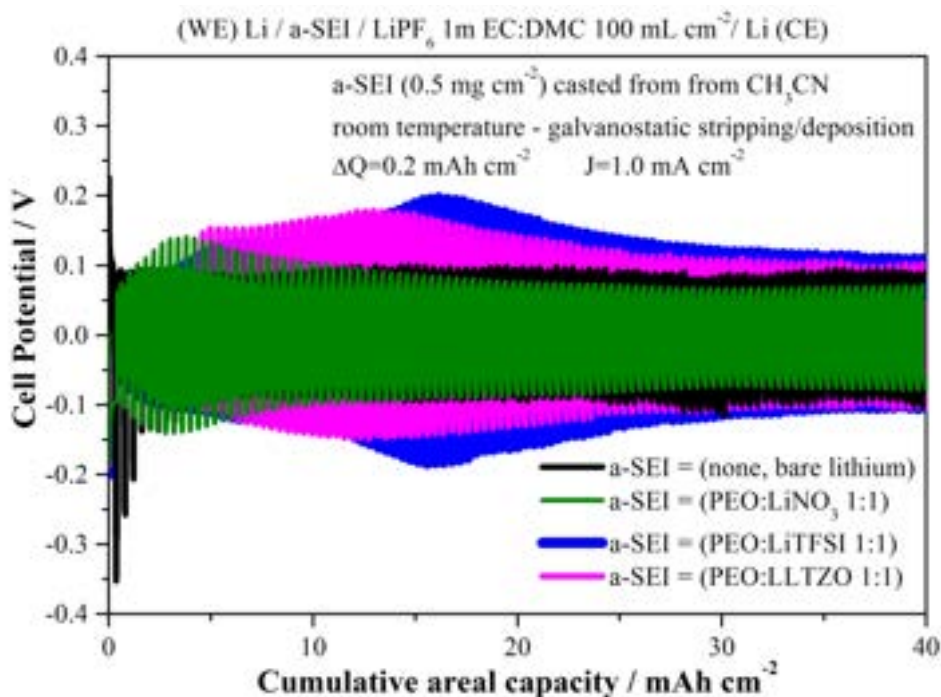


Figura 13. Andamento dei profili di potenziale di stripping/plating degli elettrodi litio protetto in cella simmetrica Li/Li.

Apparentemente tutti e tre gli a-SEI mostrano un profilo galvanostatico abbastanza omogeneo con un andamento crescente delle sovratensioni in una prima fase di stripping/deposition cui segue una stabilizzazione verso un valore costante. In due casi su tre, a-SEI2 (PEO-LiTFSI) e a-SEI3 (PEO-LLTZO), il valore della sovratensione di plateau è superiore al litio non protetto ricoperto del suo solo n-SEI. Nel caso invece del a-SEI1 (PEO-LiNO₃) il materiale ha una interfase apparentemente stabilizzata e mostra una sovratensione di plateau <100 mV e comunque minore del litio non protetto.

I risultati degli esperimenti di CHP per effettuare un SISC sono mostrati nella figura 14.

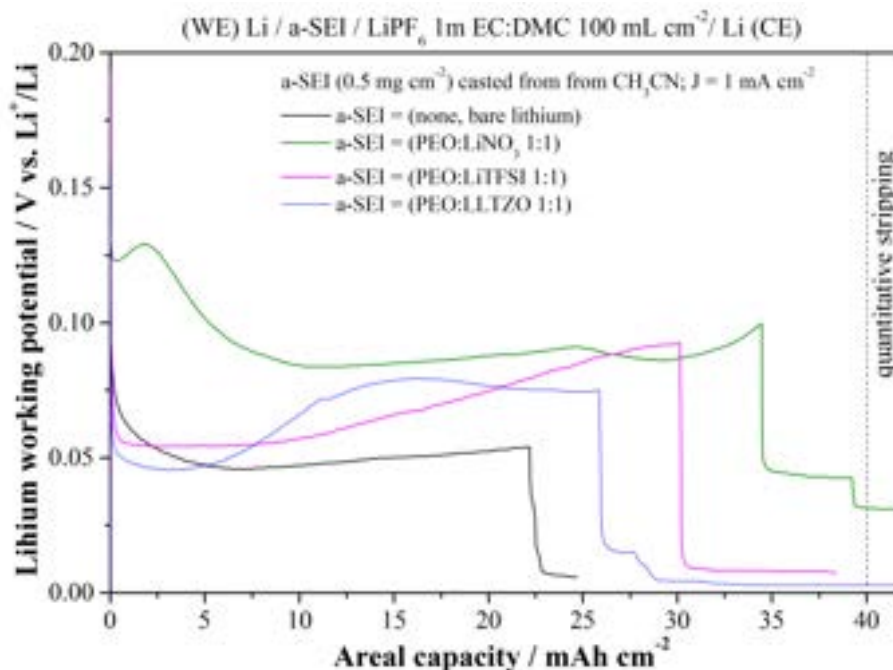


Figura 14. Cronopotenziometria continua a differenti densità di corrente in celle simmetriche Li/Li per elettrodi di litio protetto

Tutti e tre gli elettrodi protetti con un a-SEI mostrano un miglioramento dello stripping a corrente costante. In particolare rispetto alla capacità di stripping per elettrodi non protetti, pari al 56% del litio disponibile, gli elettrodi protetti mostrano una capacità pari al 86, 76 e 65% di dissoluzione elettrochimica del litio disponibile prima dell'insorgenza di short-circuit, rispettivamente per a-SEI1 (PEO-LiNO₃), a-SEI2 (PEO-LiTFSI) e a-SEI3 (PEO-LLZTO). E' da notare che la migliore prestazione si osserva per a-SEI1 (PEO-LiNO₃) in accordo con i risultati dei cicli GC.

Gli elettrodi a-SEI@Li sono stati recuperati post mortem dopo GC e sottoposti ad indagine LOM e FESEM-EDS. I risultati sono mostrati nella figura 15.

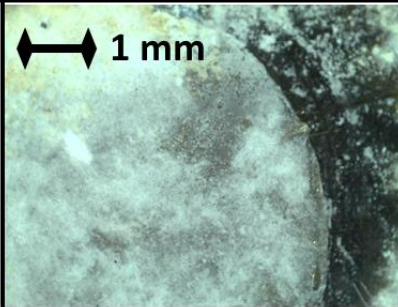


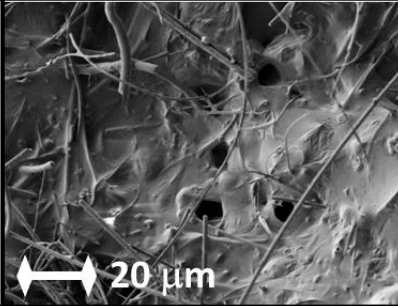
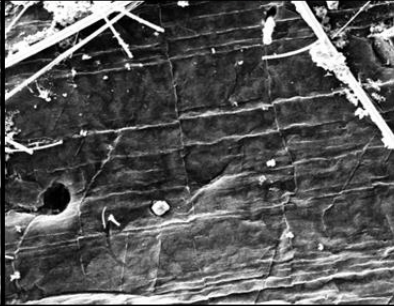

a-SEI protected electrodes recuperated post-mortem after GC															
	a-SEI 0.5 mg cm ⁻² PEO:LiNO ₃ 1:1	a-SEI 0.5 mg cm ⁻² PEO:LiTFSI 1:1	a-SEI 0.5 mg cm ⁻² PEO:LLZTO 1:1												
LOM															
FESEM															
EDS (wt%)	<table border="1"> <thead> <tr> <th>F %at</th> <th>C/O</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1.7±0.5</td> <td>0.7±0.1</td> </tr> </tbody> </table>	F %at	C/O	1.7±0.5	0.7±0.1	<table border="1"> <thead> <tr> <th>F %at</th> <th>C/O</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>2.3±0.5</td> <td>0.25±0.1</td> </tr> </tbody> </table>	F %at	C/O	2.3±0.5	0.25±0.1	<table border="1"> <thead> <tr> <th>F %at</th> <th>C/O</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>10±1</td> <td>0.1±0.1</td> </tr> </tbody> </table>	F %at	C/O	10±1	0.1±0.1
F %at	C/O														
1.7±0.5	0.7±0.1														
F %at	C/O														
2.3±0.5	0.25±0.1														
F %at	C/O														
10±1	0.1±0.1														

Figura 15. Analisi morfologica FESEM e composizionale EDS degli elettrodi di litio metallico protetto recuperati post mortem dopo GC.

Apparentemente gli elettrodi a-SEI2@Li (PEO-LiTFSI) e a-SEI3@Li (PEO-LLZTO) mostrano superfici in cui sono identificabili morfologie riminiscanti delle finiture di laminazione del litio (vedi fig.4) oltre a larghi pori. Al contrario l'elettrodo a-SEI1@Li (PEO-LiNO₃) pur essendo incorso ad alterazioni rispetto alle condizioni pre-GC (vedi figura 12) mantiene una morfologia analoga. Anche la composizione EDS conferma che l'a-SEI1 (PEO-LiNO₃) conserva dopo ciclazione un rapporto C/O molto simile a quello di partenza, mentre i due a-SEI2 e a-SEI3 risultano drasticamente impoveriti di materiale organico. Apparentemente il film a-SEI1 (PEO-LiNO₃) conferisce una maggiore stabilità chimica e meccanica che si riflettono in una morfologia preservata dopo ciclazione prolungata.

2 Conclusioni

In questo studio di ricerca è stata effettuata un'analisi accurata dei processi di stripping/deposition del litio metallico in celle simmetriche Li/Li con elettrolita commerciale non acquoso.

Nello specifico sono stati affrontati le seguenti attività:

1. Analisi dei processi elettrochimici di stripping/deposition del litio metallico in cella simmetrica a partire da elettrodi di litio non protetto, nonché valutazione dell'insorgenza di SISC.
2. Indagine morfologica e spettroscopica delle superfici degli elettrodi di litio metallico non protetti recuperati dopo ciclazione galvanostatica prolungata in cella simmetrica.
3. Preparazione di elettrodi di litio metallico protetto mediante la formazione di a-SEI. In particolare sono stati realizzati tre differenti a-SEI ibridi contenenti una matrice polimerica a base di PEO additivata da un materiale inorganico, LiNO_3 , LITFSI o LLZTO. Tali elettrodi sono stati caratterizzati mediante microscopia ottica, elettronica e spettroscopia di dispersione di energia.
4. Analisi dei processi elettrochimici di stripping/deposition in cella simmetrica degli elettrodi di litio protetto con a-SEI e valutazione dei rispettivi SISC.
5. Valutazione delle alterazioni morfologiche e composizionali delle superfici elettrodiche mediante tecniche di microscopia e spettroscopia.

L'analisi comparata degli elettrodi di litio protetto ha suggerito che il film a-SEI1 costituito di PEO additivato di LiNO_3 realizza un a-SEI morfologicamente omogeneo sulla superficie dell'elettrodo in grado di resistere con modeste alterazioni morfologiche e composizionali dopo prolungato test GC. Inoltre il medesimo a-SEI1 realizza un incremento della capacità di stripping a corrente costante al 86% della capacità disponibile rispetto al 56% del litio non protetto, prima dell'insorgenza di un internal short circuit. Tale composizione risulta quindi come ottimale punto di partenza per un'ulteriore ottimizzazione.

In effetti una più accurata valutazione della composizione dell'a-SEI1 potrebbe migliorare ulteriormente le prestazioni elettrochimiche in termini di sovratensione e SISC: tale ottimizzazione tuttavia non può ignorare anche altri aspetti potenzialmente significativi come ad esempio l'impatto del MW del PEO, la presenza possibile di co-polimeri o polimeri di natura differente, oltre all'uso di blend di additivi inorganici. Infine le condizioni di deposizione/formazione del a-SEI debbono anch'esse essere oggetto di analisi e ottimizzazione.

3 Riferimenti bibliografici

1. D.Lin, Y.Liu, Y.Cui. *Nature Nanotechnology* 12 (2017) 194
2. X.Xu, S.Wang, H.Wang, C.Hu, Y.Jin, J.Liu, H.Yan. *Journal of Energy Chemistry* 27 (2018) 513
3. X.-B.Cheng, J.-Q.Huang, Q.Zhang. *Journal of The Electrochemical Society* 165 (2018) A6058
4. J.-L.Shui, J.S.Okasinski, P.Kenesei, H.A.Dobbs, D.Zhao, J.D.Almer, D.-J.Liu. *Nature Communications* 4 (2013) 2255
5. D.Koo, S.Ha, D.-M.Kim, K. Tae Lee. *Current Opinion in Electrochemistry* 6 (2017) 70
6. X.-Q.Zhang, X.-B.Cheng, Q.Zhang. *Advanced Materials Interfaces* 5 (2018) 1701097
7. H.Yang, C.Guo, A.Naveed, J.Lei, J.Yang, Y.Nuli, J.Wang. *Energy Storage Materials* 14 (2018) 199
8. J.Manzi, S.Brutti. "Surface chemistry on LiCoPO_4 electrodes in lithium cells: SEI formation and self-discharge" *Electrochimica Acta* 222 (2016) 1839–1846
9. J.-J.Woo, V.A.Maroni, G.Liu, J.T.Vaughey, D.J.Gosztola, K.Amine, Z.Zhang. "Symmetrical Impedance study of inactivation induced degradation of lithium electrodes for batteries beyond lithium-ion" *J.Electrochem.Soc.* 161 (2014) A827

10. H.Lee, X.Ren, C.Niu, L.Yu, M.H.Engelhard, I.Cho, M.-H.Ryou, H.S. Jin, H.-T. Kim, J. Liu, W. Xu, J.-G. Zhang. "Suppressing Lithium Dendrite Growth by Metallic Coating on a Separator" *Adv. Funct. Mater.* 27 (2017) 1704391
11. S.Zilio, J.Manzi, A.Fernicola, A.Corazza, S.Brutti. "Gas release mitigation in LiFePO₄-Li₄Ti₅O₁₂ Li-ion pouch cells by an H₂-selective getter" *Electrochimica Acta* 294 (2019) 156

4 Abbreviazioni ed acronimi

SEI	Solid Electrolyte Interphase
n-SEI	Natural solid Electrolyte Interphase
a-SEI	Artificial Solid Electrolyte Interphase
THF	Tetraidrofurano
PVDF	Polivinilendifluoruro
CMC	Sodio carbossimetilcellulosa
PEO	polietileneossido
a-SEI@Li	elettrodi di litio metallic protetti mediante un a-SEI
EIS	Electrochemical Impedance Spectroscopy
LOM	Light Optical Microscopy
FESEM	Field Emission Scanning Electron Microscopy
EDS	Energy dispersive Spectroscopy