Agenzia nazionale per le nuove tecnologie,
l'energia e lo sviluppo economico sostenibile

MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO

# Prestazioni elettrochimiche e proprietà chimico fisiche di elettrodi protetti multilayer aSEI@Li

Sergio Brutti, Andrea Ciccioli, Laura Silvestri

SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

Report RdS/PTR2019/115

PRESTAZIONI ELETTROCHIMICHE E PROPRIETÀ CHIMICO FISICHE DI ELETTRODI PROTETTI MULTILAYER ASEI@LI

Sergio Brutti[1], Andrea Ciccioli[1], Laura Silvestri[2]
[1] Dipartimento di Chimica, Università di Roma La Sapienza
[2] ENEA, Centro Ricerche Casaccia DTE-PCU-SPCT

Dicembre 2019

Report Ricerca di Sistema Elettrico
Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA
Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - I annualità
Obiettivo: *Tecnologie*
Progetto: *Sistemi di accumulo, compresi elettrochimico e power to gas, e relative interfacce con le reti*
Work package: *WP1 – Accumulo Elettrochimico*
Linea di attività: *LA50 - Protezione dell'anodo di litio per batterie post litio-ione 1*
Responsabile del Progetto: Ing. Giula Monteleone ENEA
Responsabile del Work package: Dr. Pier Paolo Prosini ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "*Protezione dell'anodo di litio metallico"*
Responsabile scientifico ENEA: Laura Silvestri
Responsabile scientifico Università di Roma La Sapienza: Sergio Brutti

Gli autori ringraziano il prof. Aleksandar Matic e il Dr. Marco Agostini, Chalmers University of Technology (Sweden) per la collaborazione nello svolgimento delle attività di ricerca durante una visita scientifica a Gotheborg presso il gruppo di ricerca svedese. Gli autori ringraziano anche i partner nell'accordo di programma Maria Assunta Navarra e Claudio Gerbaldi per la collaborazione nello svolgimento di attività di ricerca congiunte.

# Indice

SOMMARIO ..... 4

1 LA PROTEZIONE DEGLI ANODI DI LITIO METALLICO ..... 5

2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI ..... 7

2.1 SOMMARIO DELLE ATTIVITÀ ..... 7

2.2 METODOLOGIE SPERIMENTALI ..... 7

2.3 ANALISI DEL PROCESSO DI DEPOSIZIONE/DISSOLUZIONE ELETTROCHIMICA DEL LITIO METALLICO MEDIANTE SPETTROSCOPIA RAMAN IN OPERANDO ..... 8

2.4 ANALISI DEL FILM DI PASSIVAZIONE NATURALE (N-SEI) SU ELETTRODI DI LITIO METALLICO PRE E POST UTILIZZO IN BATTERIA MEDIANTE SPETTROSCOPIA DI FOTOELETTRONI; ..... 13

2.5 PREPARAZIONE DI FILM DI PASSIVAZIONE ARTIFICIALI (A-SEI) SU ELETTRODI DI LITIO METALLICO E LORO CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA E SPETTROSCOPICA. ..... 22

3 CONCLUSIONI ..... 27

4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI ..... 28

5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI ..... 30

# Sommario

Le attività di ricerca svolte nell'ambito di questa linea di attività di ricerca nella prima annualità dell'Accordo di Programma si sono concentrate sulla comprensione dei meccanismi di dissoluzione/deposizione elettrochimica del litio in celle elettrochimiche aprotiche e sulla formazione di film di passivazione artificiali sulla superficie del litio metallico per la sua protezione. L'obiettivo complessivo di questa attività di ricerca è lo sviluppo di tecnologie di protezione del litio metallico per la sua implementazione come elettrodo negativo in batterie ricaricabili ad elevata capacità.

Il litio metallico è un metallo estremamente riducente: la prima interazione tra litio ed elettrolita, che è costituito da solventi a base di carbonati organici, porta alla formazione di uno strato di passivazione detto natural solid electrolyte interphase (n-SEI). In un primo momento la formazione di questo strato protegge l'elettrodo stesso consentendo buoni cicli di stripping/deposition; ma in un secondo momento la disomogeneità dell'n-SEI facilita la formazione di siti di nucleazione dai quali si originano strutture dendritiche che sono alla base del fallimento degli elettrodi di Li metallico. Al fine di sviluppare elettrodi di litio metallico sono state proposte in letteratura numerose strategie tra cui la formazione di film di passivazione artificiali.

Nel primo anno di attività le attività di ricerca si sono focalizzate su tre obiettivi:

1. Analisi del processo di deposizione/dissoluzione elettrochimica del litio metallico mediante spettroscopia Raman in operando;
2. Analisi del film di passivazione naturale (n-SEI) su elettrodi di litio metallico pre e post utilizzo in batteria mediante spettroscopia di fotoelettroni;
3. Preparazione di film di passivazione artificiali (a-SEI) su elettrodi di litio metallico e loro caratterizzazione elettrochimica e spettroscopica.

Negli esperimenti di spettroscopia micro-Raman in operando sono state analizzate le evoluzioni composizionali delle interfasi litio/elettrolita per quattro differenti formulazioni di elettroliti aprotici. Gli esperimenti hanno evidenziato che l'elettrolita E1 a base di carbonati organici e $LiPF_6$, dopo una fase di formazione/consolidamento, è in grado di formare un n-SEI stabile costituito da una frazione a base di specie Li-O e una seconda frazione contenente specie carboniose. Al contrario gli elettroliti E2-E3-E4, a base di TEGDME e LiTFSI, hanno mostrato interfasi Litio/elettrolita significativamente più reattive e meno stabili. L'elettrolita E4 contente $LiNO_3$ come additivo è tra essi quello che è in grado di formare l'n-SEI più stabile, costituito anch'esso di frazioni a base di ossidi di litio e sostanze contenenti carbonio.
L'analisi approfondita mediante spettroscopia XPS degli n-SEI ottenuti durante ciclazioni galvanostatiche ripetute di elettrodi di litio metallico non protetto suggerisce che regimi di corrente elevata producono film di passivazione sottili, più poveri di carbonio, con atomi di carbonio maggiormente ossidati, costituiti da $Li_2O$ come fase ossidata principale e con tracce di LiF. Al contrario ciclazioni galvanostatiche condotte a bassi regimi di corrente producono film di passivazione spessi, eterogenei, ricchi di carbonio, con atomi di carbonio parzialmente ossidati, atomi di ossigeno principalmente legati in composti carbonati, LiOH e/o $Li_2O_2$ e piccole tracce di fluoro legato in composti organici.
La preparazione e caratterizzazione di a-SEI ha visto lo studio di 5 differenti film di passivazione artificiali: 3 formulazioni si sono rivelate in grado di incrementare significativamente le prestazioni elettrochimiche rispetto al litio metallico non protetto. In particolare, a-SEI costituiti di PEO a basso peso molecolare e $LiNO_3$ sono in grado di guidare una dissoluzione elettrochimica progressiva dell'elettrodo di litio sottostante con limitatissimi fenomeni di rottura del SEI e conseguenti brusche variazioni del potenziale di stripping elettrochimico.

# 1 La protezione degli anodi di litio metallico

Le attività di ricerca svolte nell'ambito di questa linea di attività di ricerca nella prima annualità dell'Accordo di Programma si sono concentrate sulla comprensione dei meccanismi di dissoluzione/deposizione elettrochimica del litio in celle elettrochimiche aprotiche e sulla formazione di film di passivazione artificiali sulla superficie del litio metallico per la sua protezione. L'obiettivo complessivo di questa attività di ricerca è lo sviluppo di tecnologie di protezione del litio metallico per la sua implementazione come elettrodo negativo in batterie ricaricabili ad elevata capacità.

Le batterie secondarie a litio metallico (LMB) sono dei dispositivi galvanici ricaricabili costituiti da un elettrodo di litio metallico: uno schema generale delle LMBs e mostrato in figura 1.

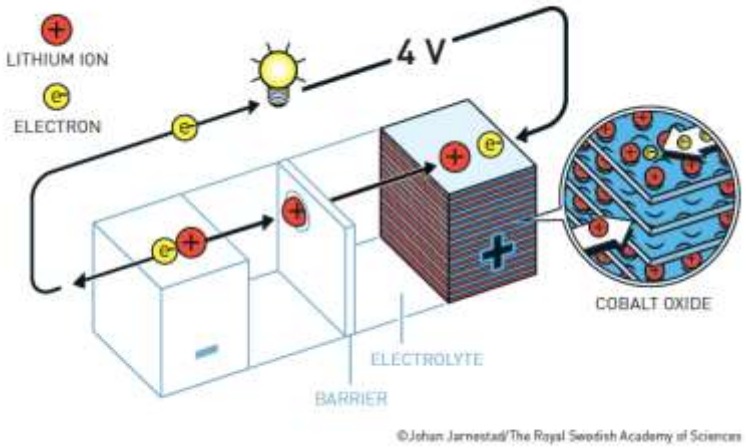


**Figura 1. Schema di una LMB di catena galvanica (-) Li / elettrolita / $LiCoO_2$ (+) (adattato da https://s3.eu-de.cloud-object-storage.appdomain.cloud/kva-image-pdf/2019/10/pop_ke_en_19_.pdf)**

Contrariamente al meccanismo di inserzione in una LMB il litio può essere direttamente depositato o dissolto elettrochimicamente sul collettore di corrente, o sul litio metallico medesimo, durante la carica e la scarica della cella [1]. Storicamente le batterie a litio sono nate di questa tipologia: negli anni Ottanta del secolo scorso sono state introdotte batterie agli ioni-litio (LIB) per arginare problemi legati al meccanismo di dissoluzione/deposizione (stripping/deposition) tipico delle LMBs [2].

Le LMBs mostrano dei particolari meccanismi che portano al rapido fallimento della cella: essi interessano in particolar modo l'elettrodo di litio. Il litio metallico è un metallo estremamente riducente: la prima interazione tra litio ed elettrolita, che è costituito da solventi a base di carbonati organici, porta alla formazione di uno strato di passivazione detto natural solid electrolyte interphase (n-SEI). In un primo momento la formazione di questo strato protegge l'elettrodo stesso consentendo buoni cicli di stripping/deposition; ma in un secondo momento è proprio la disomogeneità dell'n-SEI che facilita la formazione di siti di nucleazione dai quali crescono strutture dendritiche di litio metallico (vedi figura 2).

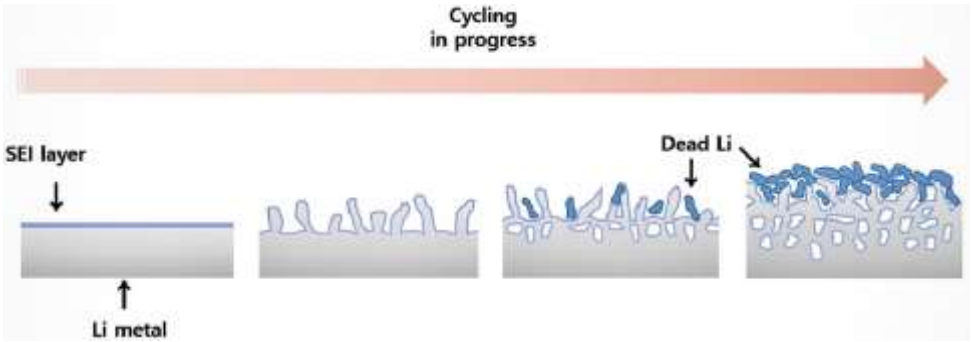


**Figura 2. Formazione di strutture dendritiche durante i cicli di stripping/deposition** [1]

I dendriti sono alla base del fallimento degli elettrodi di Li metallico[3]. Infatti:

- Le strutture dendritiche crescono incontrollatamente, generando oltre alla semplice perdita di efficienza, fenomeni di cortocircuito che possono evolvere in incendi o esplosioni.
- Il nuovo litio formatosi detto fresh lithium produce un consumo incontrollato di elettrolita, derivante dalle stesse reazioni che hanno prodotto il SEI. Così facendo l'elettrolita va incontro ad una perdita di conducibilità ionica.
- Si formano dei "weak points" dendritici che portano alla frammentazione e all'isolamento di veri e propri pezzi di litio passivato detto dead lithium. In questo caso si assiste ad una graduale perdita di materiale attivo che abbasserà drasticamente la capacità della cella.

In letteratura sono note molte procedure che permettono di proteggere gli elettrodi e così impedire, o quantomeno rallentare, i meccanismi che portano al fallimento delle LMBs [1,3–11]. Tra i metodi di protezione più comuni troviamo:

- Uso di elettroliti solidi[1,6,12]. Grazie ad essi è possibile rallentare l'alta reattività tra elettrolita ed elettrodo oppure contenere meccanicamente la crescita dendritica. Vengono impiegati come elettroliti solidi polimerici, inorganici, compositi (polimerici e inorganici).
- Introdurre additivi all'elettrolita liquido [8,9]. Questi additivi hanno la funzione di generare gusci elettrostatici che impediscono l'ulteriore deposizione di $Li^+$ sui dendriti in accrescimento; inoltre riescono a proteggere il n-SEI formatosi in precedenza. Tra gli additivi elettrodici più comuni troviamo i sali di $Cs^+$ e $Rb^+$.
- Variare le concentrazioni di elettroliti e additivi [1,7,8]. Sappiamo che l'elettrolita in una LMBs è un sale di litio in un solvente non acquoso. Aumentando la concentrazione del sale si può ritardare la formazione dei dendriti.
- Progettare strutture capaci di contenere meccanicamente la crescita dendritica [10]. Tra essi troviamo:
    - collettori di corrente mesoporosi;
    - sfere cave di carbonio contenenti piccole quantità di oro per promuovere la deposizione interna del Li;
    - strutture di varia geometria capaci di rendere disponibile la più elevata area superficiale possibile.
- Formare strati di a-SEI (artificial-solid electrolyte interphase) su l'elettrodo di litio [1,3,13,14].

In questo rapporto tecnico sono stati studiati a-SEI depositati su elettrodi di litio metallico. Uno strato di a-SEI è un film di passivazione artificiale e deve rispettare determinati parametri tra cui:

- alta resistenza meccanica per mitigare la formazione dendritica;
- alta flessibilità per assecondare le variazioni volumetriche dovute ai cicli di stripping/deposition a cui va incontro l'elettrodo di litio;
- elevata conducibilità ionica per consentire la facile mobilità degli ioni $Li^+$;
- bassa conducibilità elettronica per inibire reazioni indesiderate del solvente nell'elettrolita dovute al trasferimento elettronico, e per arginare la deposizione del litio sopra l'a-SEI;
- elevata stabilità chimica a contatto con l'elettrolita e il litio metallico.

Il metodo di deposizione deve essere riproducibile e controllabile per formare a-SEI del giusto spessore. Esistono diverse tecniche di deposizione di a-SEI quali la (a) reazione diretta all'interfase elettrolita/elettrodo, (b) l'elettrodeposizione o (c) la deposizione di precursori compositi.

# 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

## 2.1 Sommario delle attività

Le attività di ricerca sono state organizzate in 3 work-packages:

1. analisi del processo di deposizione/dissoluzione elettrochimica del litio metallico mediante spettroscopia Raman in operando;
2. analisi del film di passivazione naturale (n-SEI) su elettrodi di litio metallico pre- e post- utilizzo in batteria mediante spettroscopia di fotoelettroni;
3. preparazione di film di passivazione artificiali (a-SEI) su elettrodi di litio metallico e loro caratterizzazione elettrochimica e spettroscopica.

## 2.2 Metodologie sperimentali

Le tecniche principali di indagine sperimentale utilizzate nell'ambito di questa ricerca sono state le seguenti: per ciascuna sono indicate (a) la strumentazione utilizzate, (b) le condizioni di misura e (c) eventuali condizioni sperimentali significative.

Spettroscopia vibrazionale micro-Raman. È stato utilizzato un micro-Raman Dilor LabRAM Confocal spectrometer utilizzando un laser He-Ne a 632.8 nm con una potenza incidente di 4.7 mW, e un obiettivo x50. La cella elettrochimica per le misure in operando è stata una EL-CELL opto-cell il cui schema è presentato nella sezione successiva.

Spettroscopia vibrazionale FT-IR. È stato utilizzato un interferometro FTIR Bruker Alpha in configurazione ATR utilizzando un cristallo in Ge. Le misure sperimentali sono state condotte in Glove box in atmosfera di Ar purificato (ppm $H_2O$<0.1)

Spettroscopia di fotoelettroni (XPS). È stato utilizzato un PHI5600 Perkin-Elmer in macro-sampling (3 mm × 3 mm). Durante le misure XPS i campioni sono stati trasferiti all'interno della camera XPS sotto alto vuoto direttamente dalla Glove box (atmosfera di Ar purificato con ppm $H_2O$<0.1) mediante uno shuttle ermeticamente sigillato per impedire la contaminazione dei campioni con i costituenti dell'atmosfera.

Preparazione dei film di passivazione artificiali e assemblaggio delle celle elettrochimiche. Tutte le manipolazioni di materiali sensibili ai costituenti dell'atmosfera sono state condotte in una Glove box sotto Ar purificato (Iteco Eng SGS30, ppm $H_2O$<0.1) così come la preparazione e il de-assemblaggio di celle elettrochimiche. Le celle elettrochimiche utilizzate sono state EL-CELL ECC-std: dischi di diametro di 10 mm di litio metallico (Chemetall) sono stati accoppiati in configurazione simmetrica separati da un disco di fibra di vetro (Whatman) imbevuto di elettrolita aprotico. L'elettrolita utilizzato è stato generalmente una soluzione 1 m di $LiPF_6$ disciolto in una soluzione di ethylene carbonate e dimethyl carbonate (EC:DMC) in rapporto in volume 1:1 (Solvionic). Nel caso delle misure di spettroscopia Raman in operando sono stati utilizzati anche elettroliti aprotici a base eterea costituiti di tetraetilen glicole dimetil etere (TEGDME, Sigma Aldrich, essiccato su setaccio molecolare), LiTFSI (Solvionic) e $LiNO_3$ (Sigma Aldric). Le composizioni specifiche dei 3 elettroliti a base eterea utilizzati sono riportati nella sezione successiva.

Ciclazioni galvanostatiche (CG). È stato utilizzato il ciclatore galvanostatico MTI battery analyser (8 channels, 1 mA). Le celle sono state termostatate a 30°C in una stufa Memmert (fluttuazione termica $\Delta T$<0.1°/h).

Cronopotenziometria (CHP). È stato utilizzato il potenziostato/galvanostato IVIUM Vertex. Le celle sono state termostatate a 30°C in una stufa Memmert (fluttuazione termica $\Delta T$<0.1°/h).

## 2.3 Analisi del processo di deposizione/dissoluzione elettrochimica del litio metallico mediante spettroscopia Raman in operando

I processi di deposizione e dissoluzione elettrochimica del litio da elettrodi di litio metallico avvengono in intervalli di potenziale ($E°_{Li+/Li}$=-3.1 vs SHE) al di fuori della finestra di stabilità termodinamica di qualunque elettrolita aprotico utilizzato nelle batterie agli ioni litio [13,15–17]. Una volta messi in contatto la superficie di litio metallico e l'elettrolita interagiscono attivando processi di degradazione irreversibile dei costituenti dell'elettrolita stesso (solventi, anioni, additivi) e provocando la precipitazione spontanea sul litio metallico di un film di passivazione chiamato n-SEI (natural solid electrolyte interphase). Questo n-SEI evolve morfologicamente in modo rilevante una volta che gli elettrodi vengono polarizzati e si attivano i processi reversibili di dissoluzione/deposizione elettrochimica del litio: infatti tali processi inducono inevitabili sollecitazioni meccaniche sul SEI determinate dalle variazioni volumetriche dell'elettrodo di litio. Inoltre, i costituenti del SEI e dell'elettrolita in seguito all'instaurarsi di sovratensioni catodiche e anodiche durante i processi di carica e scarica della batteria, possono ulteriormente interagire in schemi reattivi irreversibili producendo l'accumulo di ulteriori prodotti insolubili che arricchiscono e inspessiscono l'n-SEI [1,16,18–21].

La formazione e l'evoluzione del n-SEI sugli elettrodi di litio metallico è quindi strettamente correlata alla composizione dell'elettrolita in termini di natura dei solventi, dei sali di litio e degli additivi utilizzati, nonché del loro rapporto ponderale. Nelle batterie LIBs gli elettroliti comunemente utilizzati sono a base di carbonati organici in cui è dissolto $LiPF_6$ come sale di litio. Le batterie al litio metallico comunemente studiate in letteratura (i.e. batterie Li-aria e batterie Li-S) utilizzano generalmente elettroliti a base eterea in cui è dissolto LiTFSI come sale di litio. La scelta di elettroliti differenti è essenzialmente motivata da considerazioni riguardanti la configurazione completa di cella. Nelle LIBs il SEI formato dagli elettroliti a base carbonato sugli elettrodi carboniosi è molto stabile e consente migliaia di cicli reversibili di carica/scarica. Nelle celle Li-aria e Li-S invece l'uso dei carbonati inorganici è da scartare per la massiccia reattività di queste molecole con i prodotti di riduzione all'elettrodo positivo ($LiO_2$, $Li_2O_2$, polisolfuri di litio). Tuttavia, tali considerazioni ignorano l'impatto che specifiche formulazioni di elettroliti possono avere sulla stabilità dell'interfase litio/elettrolita.

La stabilità dell'interfase litio/elettrolita e la composizione del n-SEI sono state studiate mediante esperimenti di spettroscopia micro-Raman in operando effettuate su celle elettrochimiche simmetriche Li/elettrolita/Li.

Sono stati studiati 4 differenti elettroliti:

E1. EC:DMC 1:1 v/v $LiPF_6$ 1m

E2. TEGDME LiTFSI 1m

E3. TEGDME:LiTFSI 1:1 wt/wt

E4. TEGDME LiTFSI 0.75m $LiNO_3$ 0.25m

E1 è un elettrolita molto comune in batterie LIBs e forma un film di passivazione molto stabile su elettrodi carboniosi [2]. È comunemente utilizzato anche nei test in half-cells (LMB) di materiali elettrodici in laboratorio per la sua stabilità anche sull'elettrodo di litio metallico. E2 ed E3 sono elettroliti con formulazioni comunemente utilizzate per celle LMB di tipo Li-aria e Li-S [22–24]. E4 comprende anche il nitrato di litio come additivo: questa sostanza è nota per l'effetto benefico sulla stabilità delle ciclazioni galvanostatiche di elettrodi negativi a base di silicio [25] e in batterie LMB di tipologia Li-S [26,27] e Li-aria [28,29].

La tecnica micro-Raman è stata utilizzata in letteratura in pochissimi casi per l'analisi dei film di passivazione su litio metallico mediante approcci ex situ [30] e in situ [31]. L'obiettivo di questi esperimenti in operando è verificare la stabilità degli n-SEI nei diversi elettroliti. Una schematizzazione grafica della metodologia sperimentale con sui sono stati condotti gli esperimenti in operando è mostrata nella figura 3.

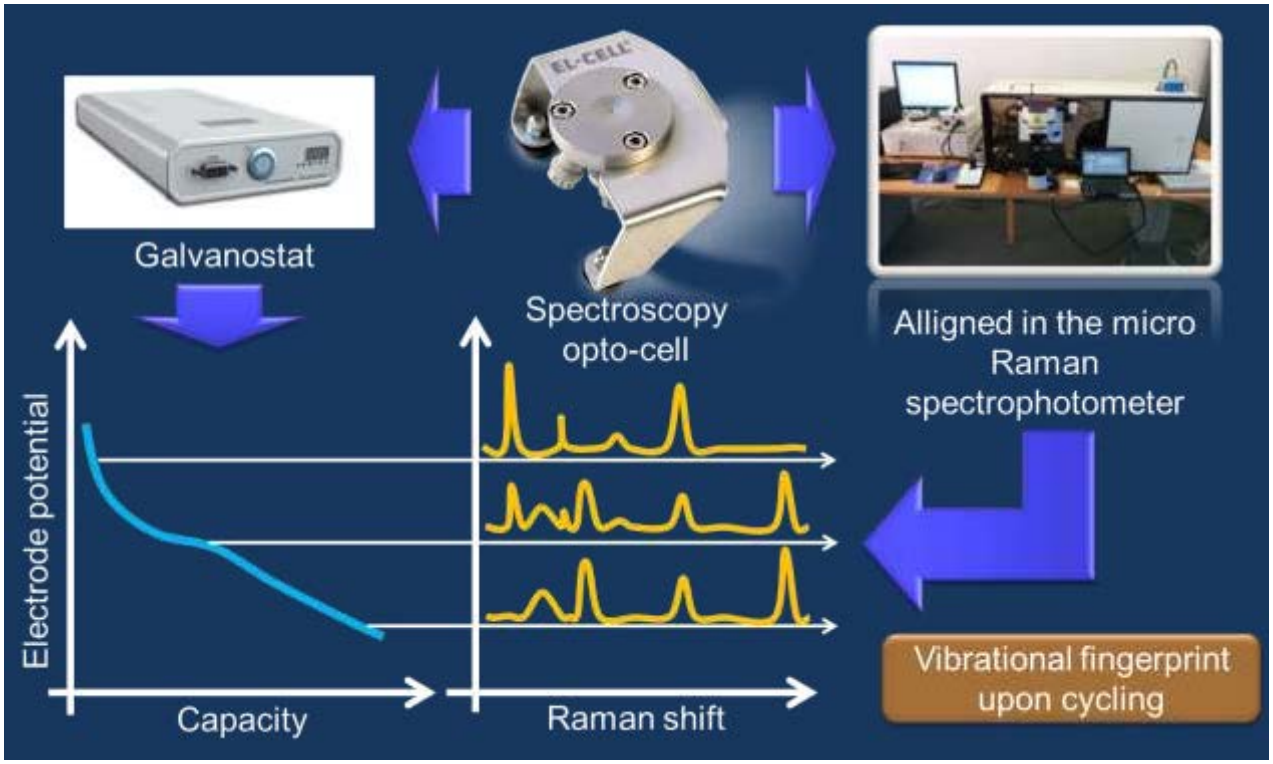


**Figura 3. Procedura sperimentale nella realizzazione di esperimenti di microscopia Raman in operando in coincidenza con una misura elettrochimica.**

La cella elettrochimica utilizzata per gli esperimenti micro-Raman è dotata di una finestra ottica in zaffiro, materiale trasparente alla radiazione laser visibile utilizzata negli esperimenti. La cella è stata assemblata in configurazione cosiddetta "side-to-side" in cui due elettrodi a mezzaluna di 10 mm di diametro sono affacciati, connessi rispettivamente al CE e al WE e separati da circa 0.5 mm riempiti di elettrolita. La configurazione utilizzata in tutti gli esperimenti in operando realizzati è mostrata in figura 4 con alcune fotografie esplicative della cella durante l'assemblaggio e chiusa ermeticamente prima delle misure.

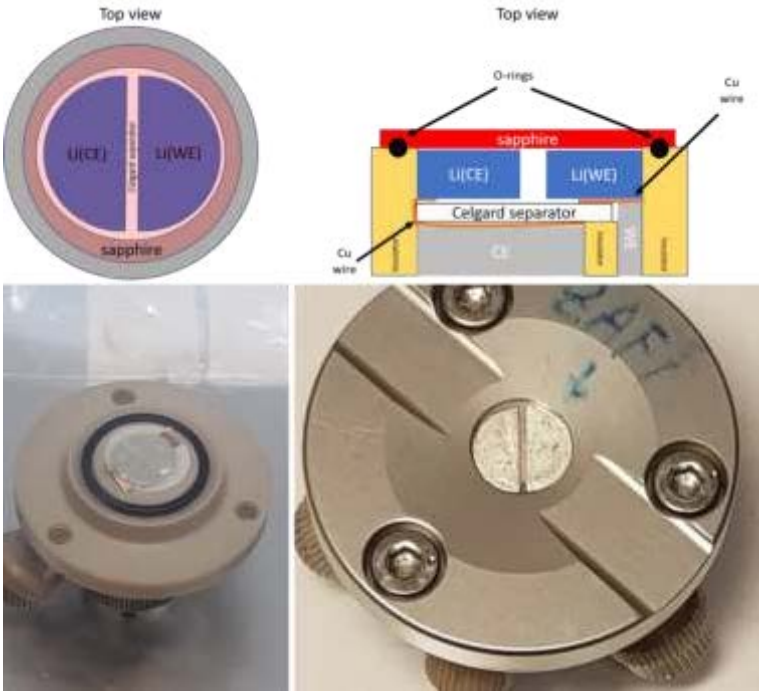


**Figura 4. Cella elettrochimica El-CELL opto-EC dotata di finestra ottica in zaffiro per indagini spettroscopiche micro-Raman in operando**

I risultati sperimentali di due esperimenti di misura effettuati con l'elettrolita E1 sono mostrati nella figura 5 dove sono riportati (a,d) gli andamenti dei profili di potenziale della cella elettrochimica durante cicli galvanostatici di carica/scarica; (b,e) le due collezioni di spettri Raman registrati sull'interfase Li/elettrolita; (c,f) alcuni spettri Raman rappresentativi del meccanismo di evoluzione della composizione dell'interfase litio/elettrolita (le lettere identificative degli spettri si riferiscono a specifici stadi di avanzamento dell'esperimento di ciclazione galvanostatica come mostrato nei pannelli a-d).

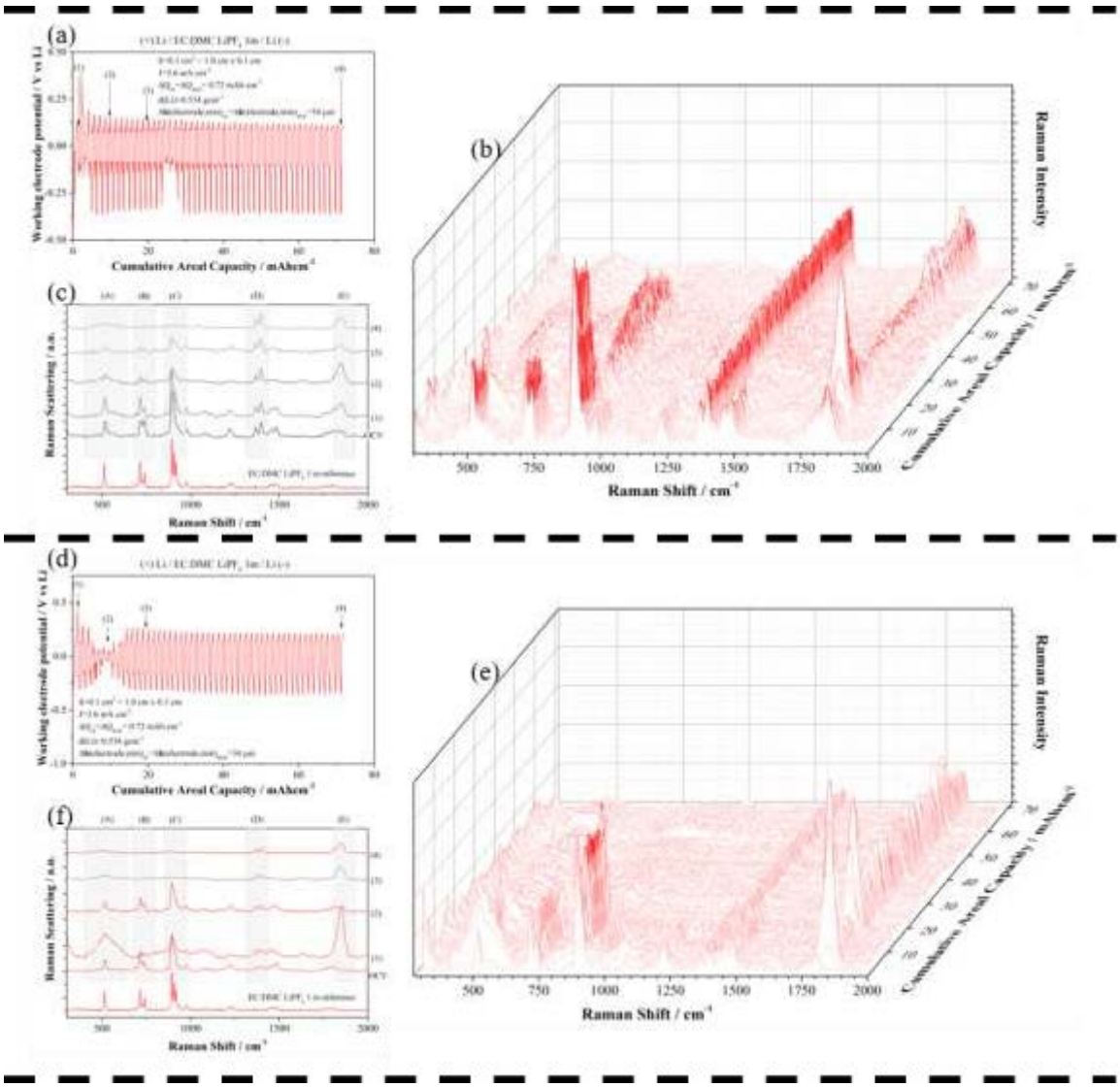


**Figura 5. Risultati sperimentali di due campagne di misura in operando di celle simmetriche Li/Li con elettrolita aprotico a base di EC:DMC 1:1 v/v $LiPF_6$ 1m. (a,d) andamento dei profili di potenziale durante gli esperimenti di ciclazione galvanostatica; (b,e) andamento degli spettri micro-Raman a posizione fissa sull'interfase Li(WE)/elettrolita; (c,f) spettri micro-Raman selezionati in diversi punti della ciclazione galvanostatica (vedi frecce nei pannelli a,d).**

In entrambi gli esperimenti si può osservare una prima fase di evoluzione repentina e solo parzialmente reversibile degli spettri Raman ad indicare una evoluzione composizionale significativa del n-SEI. Nello specifico è possibile evidenziare, oltre ai segnali caratteristici dell'elettrolita (vedi figure 5c e 5f) anche due intervalli spettrali, 400-600 $cm^{-1}$ e 1800-1900 $cm^{-1}$, nei quali appaiono e si modificano dei segnali Raman. Questi intervalli spettrali sono caratteristici rispettivamente della formazione di specie Li-O e di costituenti del n-SEI contenenti carbonio [17,30]. È da notare che come discusso da Naudin et al [30] il picco a 1843 $cm^{-1}$ è riferibile alla formazione di $Li_2C_2$: questa sostanza non è effettivamente un prodotto di degradazione dell'elettrolita sulla superficie del litio metallico e non costituisce il SEI come invece ipotizzato da Schmitz et

al [31]. Infatti, il $Li_2C_2$ è un prodotto di degrado indiretto derivato dall'interazione della radiazione laser con i costituenti ossidati (carbonati, eteri, epossidi, alcossidi) contenenti carbonio del n-SEI [30]. Pertanto, la formazione di un picco a circa 1840-1850 $cm^{-1}$ è indicativa dell'accumulo di prodotti organici o di $Li_2CO_3$ sulla superficie del litio metallico mentre la formazione di un picco a circa 520-540 $cm^{-1}$ è rappresentativa della formazione di specie contenenti legami Li-O quali ad esempio $Li_2O$, $Li_2O_2$ e LiOH.

Gli andamenti delle intensità dei picchi Raman a 1843 e 530 $cm^{-1}$ sono state integrate utilizzando un fit non lineare con il software XPSCasa [32] e sono rappresentati nella figura 6 per entrambi gli esperimenti Raman in operando con E1 riportati in figura 5.

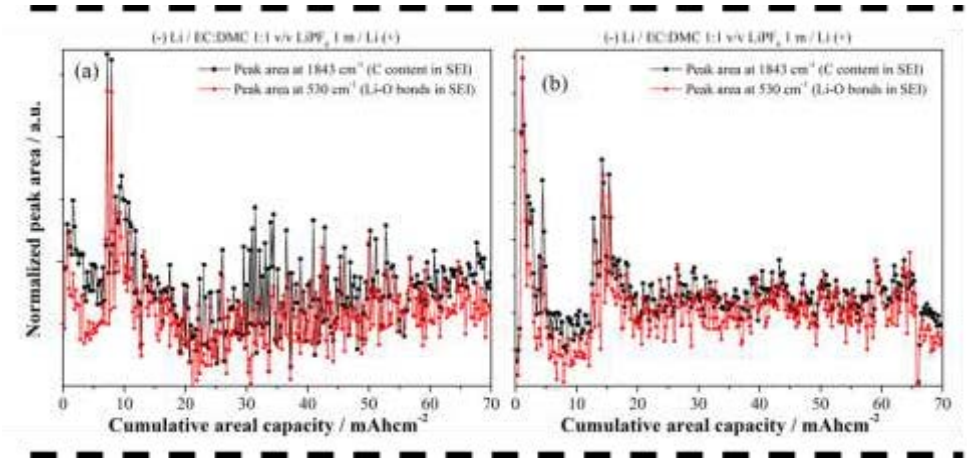


**Figura 6. Andamento delle aree dei picchi micro-Raman centrati a 1843 e 530 $cm^{-1}$ nei due esperimenti in operando su celle simmetriche Li/Li con elettrolita aprotico a base di EC:DMC 1:1 v/v $LiPF_6$ 1m.**

È possibile osservare, in entrambi gli esperimenti, che le intensità dei picchi di $Li_2C_2$ e Li-O sono molto correlate, evidenza diretta che i costituenti carboniosi e a base di ossidi di litio del n-SEI si modificano parallelamente accrescendosi e/o depauperandosi assieme. Gli andamenti delle intensità integrali evidenziano una fase iniziale di variazioni repentine e reversibili (formazione/dissoluzione del n-SEI) seguita dopo circa 25 cicli completi di stripping/deposition da un consolidamento del n-SEI la cui composizione si modifica in modo meno significativo per i successivi 75 cicli.

Le collezioni di dati sperimentali per gli esperimenti micro-Raman in operando sugli elettroliti a base eterea E2, E3 ed E4 sono rappresentati nella figura 7 dove sono riportati (a,d,g) gli andamenti dei profili di potenziale della cella elettrochimica durante cicli galvanostatici di carica/scarica; (b,e,h) gli spettri Raman registrati sull'interfase Li/elettrolita; (c,f,i) alcuni spettri Raman rappresentativi del meccanismo di evoluzione della composizione dell'interfase litio/elettrolita (le lettere identificative degli spetti si riferiscono a specifici stadi di avanzamento dell'esperimento di ciclazione galvanostatica come mostrato nei pannelli a-d-g). Per questi tre elettroliti, gli andamenti delle intensità dei picchi Raman a 1843 e 530 $cm^{-1}$, integrate utilizzando un fit non lineare con il software XPSCasa [32], sono rappresentati nella figura 8.

Nel caso degli elettroliti E2 ed E3 a base di TEGDME e LiTFSI, si osserva una notevole variazione degli spettri durante le ciclazioni galvanostatiche, particolarmente significativa nel caso dell'elettrolita E2. Apparentemente l'aumento della concentrazione di LiTFSI (maggiore nell'elettrolita E3) determina una maggiore stabilità del n-SEI. Nel caso dell'elettrolita E4 contenente $LiNO_3$ si osserva che le componenti spettrali dell'elettrolita, chiaramente visibile in tutti e tre i casi nel primo spettro Raman delle collezioni, si mantengono costanti durante tutta la ciclazione galvanostatica. Questa è una differenza rilevante rispetto ai primi due elettroliti perché è indice della formazione di un SEI probabilmente poroso che consente una elevata penetrazione dell'elettrolita liquido fino all'interfase con il litio metallico.

L'analisi degli andamenti delle componenti spettrali dovute a $Li_2C_2$ e Li-O dettaglia ulteriormente l'evoluzione del n-SEI in questi tre elettroliti eterei. In particolare, si osserva come in tutte e 3 i casi la componente a base di ossidi di litio si modifichi in modo repentino durante tutta la ciclazione (40 cicli).

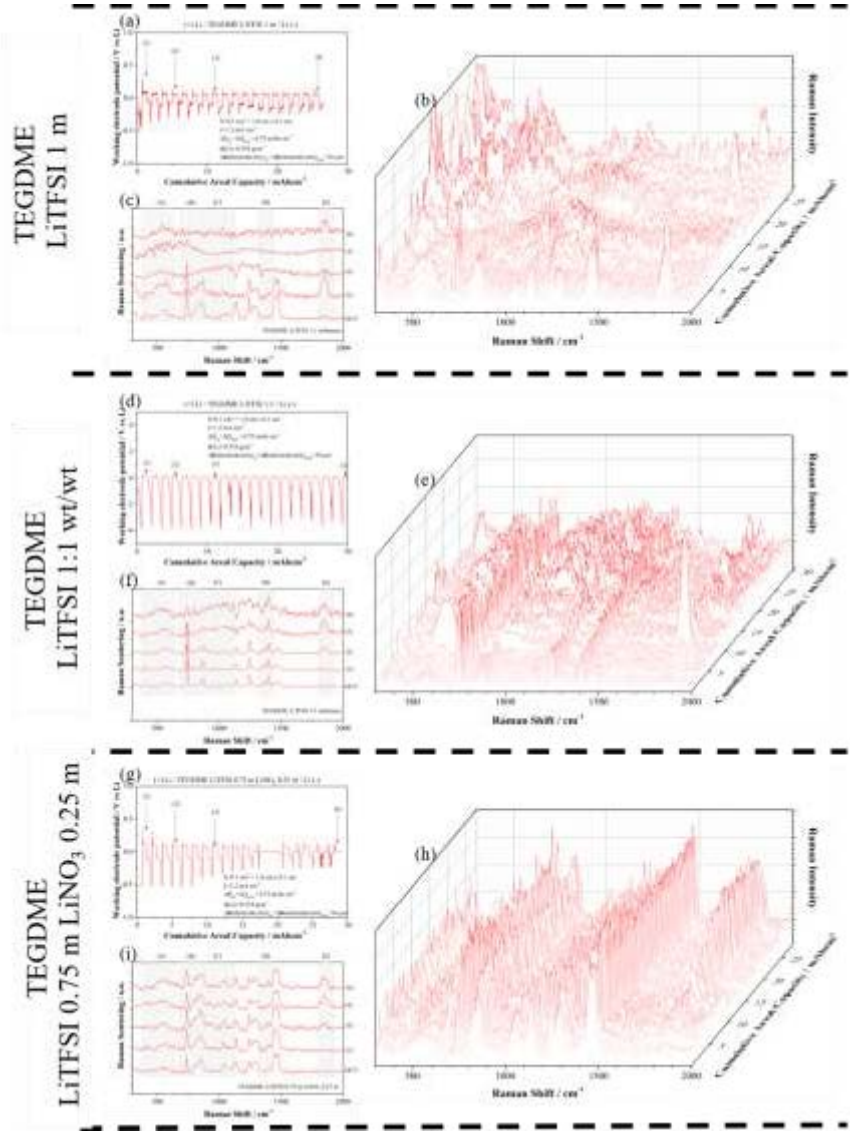


**Figura 7. Risultati sperimentali di tre campagne di misura in operando di celle simmetriche Li/Li con diversi elettroliti aprotici: (a, b, c) LiTFSI 1 m in TEGDME; (d, e, f) LiTFSI in TEGDME 1:1 in massa; (g, h, i) LiTFSI 0.75 m e $LiNO_3$ 0.25 m in TEGDME. (a, d, g) andamento dei profili di potenziale durante gli esperimenti di ciclazione galvanostatica; (b, e, h) andamento degli spettri micro-Raman a posizione fissa sull'interfase Li(WE)/elettrolita; (c, f, i) spettri micro-Raman selezionati in diversi punti della ciclazione galvanostatica (vedi frecce nei pannelli a, d, g).**

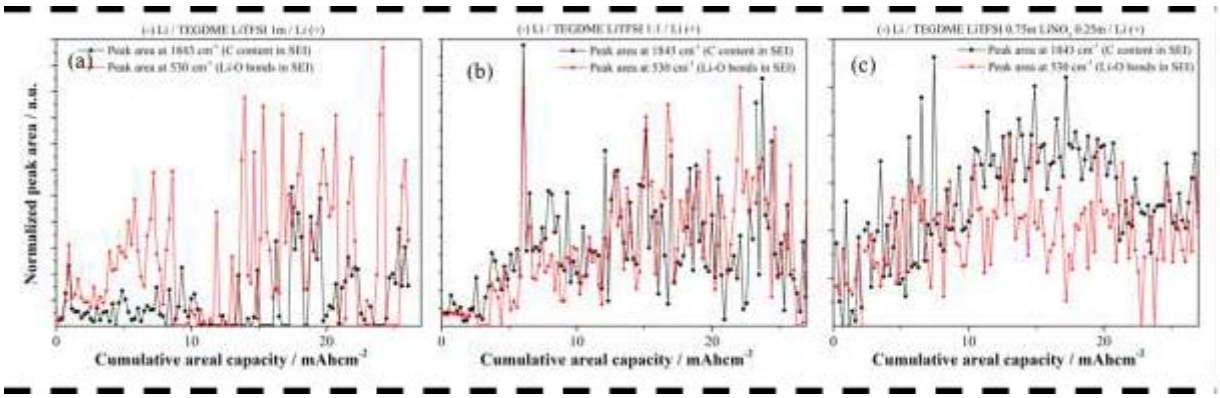


**Figura 8. Andamento delle aree dei picchi micro-Raman centrati a 1843 e 530 $cm^{-1}$ nei tre esperimenti in operando su celle simmetriche Li/Li con diversi elettroliti: (a) LiTFSI 1 m in TEGDME; (b) LiTFSI in TEGDME 1:1 in massa; (c) LiTFSI 0.75 m e $LiNO_3$ 0.25 m in TEGDME.**

Questa evidenza sperimentale indica una probabile elevata solubilità di tali costituenti o una loro significativa reattività, anche elettrochimica, con l'elettrolita. Per quanto riguarda invece la componente carboniosa del n-SEI l'elettrolita E2 mostra un andamento molto discontinuo: dopo una fase iniziale di relativa stabilità (10-15 cicli) si osservano significative oscillazioni delle intensità del picco a 1843 $cm^{-1}$ indice di una rilevante reattività delle componenti carboniose del SEI anche in una fase avanzata della ciclazione galvanostatica. Gli elettroliti E3 ed E4 mostrano invece andamenti più regolari delle intensità del picco Raman relativo alle specie carboniose del n-SEI. In particolare, E3 mostra un andamento crescente nella fase iniziale della ciclazione (cicli 1-10) per poi stabilizzarsi, con rilevanti oscillazioni di intensità, nei successivi 30 cicli. Infine, l'elettrolita E4 mostra un andamento crescente dell'intensità del picco a 1843 $cm^{-1}$ seguito da una diminuzione ed una stabilizzazione nell'arco dell'intera ciclazione (40 cicli). È da notare che le oscillazioni di intensità del picco relativo a $Li_2C_2$ sono molto contenute nel caso di E4, paragonabili ad E1 (elettrolita a base di carbonati organici).

In sintesi, sono state analizzate le evoluzioni composizionali delle interfasi litio/elettrolita per 4 differenti formulazioni di elettroliti mediante spettroscopia micro-Raman in operando. Gli esperimenti hanno evidenziato che l'elettrolita E1 a base di carbonati organici, dopo una fase di formazione/consolidamento, è in grado di formare un n-SEI stabile costituito da una frazione a base di specie Li-O e una seconda frazione contenente specie carboniose. Al contrario gli elettroliti E2-E3-E4, a base di TEGDME e LiTFSI, hanno mostrato interfasi litio/elettrolita significativamente più reattive e meno stabili. L'elettrolita E4 contente $LiNO_3$ come additivo è quello che è in grado di formare l'n-SEI più stabile, costituito anch'esso di frazioni a base di ossidi di litio e sostanze contenenti carbonio.

## *2.4 Analisi del film di passivazione naturale (n-SEI) su elettrodi di litio metallico pre- e post- utilizzo in batteria mediante spettroscopia di fotoelettroni;*

La formazione di n-SEI sulla superficie di elettrodi di litio metallico è un fenomeno che ricomprende processi chimici ed elettrochimici. I primi si attivano nella fase precedente la polarizzazione in cella elettrochimica e realizzano la formazione di un film di passivazione "originario". Una volta realizzata la polarizzazione dell'elettrodo, il livello di Fermi del litio modifica la sua energia di un $\Delta E$ pari alla sovratensione applicata attivando sia i processi di lithium stripping/deposition, rispettivamente in ossidazione e in riduzione, sia processi irreversibili chimici/elettrochimici che richiedono energie di attivazione >1eV a temperatura ambiente [33,34] e che coinvolgono i costituenti del n-SEI e le sostanze che compongono l'elettrolita. Inoltre, la variazione volumetrica degli elettrodi di litio induce significativi stress meccanici sul n-SEI inducendo la formazione di cracks ed esponendo fresh-lithium direttamente all'elettrolita. Questa superficie nuda, priva di n-SEI reagisce nuovamente con l'elettrolita per formare un nuovo n-SEI in equilibrio con le condizioni peculiari di polarizzazione che l'elettrodo sta sperimentando.

Questo complesso sistema di reazioni irreversibili realizza la formazione di n-SEI eterogenei costituiti da un mosaico di componenti organiche ed inorganiche, la cui natura e formulazione è determinata dalle condizioni peculiari di ciclazione/polarizzazione dell'elettrodo medesimo (effetto memoria).

Al fine di approfondire la natura del n-SEI layer che si accumula su elettrodi di litio metallico in differenti condizioni di ciclazioni è stato condotto uno studio post-mortem ex situ mediante spettroscopia XPS della superficie di elettrodi di litio prima e dopo essere sottoposti a ciclazioni galvanostatiche. Sono state studiate 3 differenti condizioni di ciclazioni con correnti specifiche applicate diverse (0.1, 1 e 10 $mAhcm^{-2}$), mantenendo costante in tutte e tre i casi il numero totale di cicli galvanostatici (100 cicli) e la capacità specifica cumulata totale scambiata durante ciascun ciclo e quindi l'esperimento complessivo.

L'andamento dei profili galvanostatici di stripping/deposition degli elettrodi di litio metallico alle tre correnti specifiche è rappresentato nella figura 9. Si osserva come atteso un andamento crescente delle sovratensioni in funzione della corrente specifica applicata. È da notare che dopo un iniziale variazione delle sovratensioni in tutti e tre i casi i potenziali massimo e minimo di stripping/deposition si stabilizzano su dei valori di plateau.

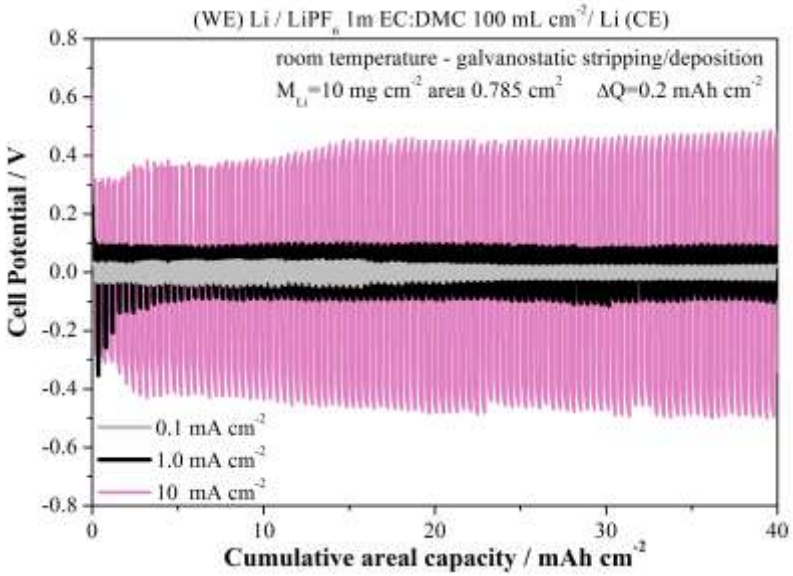


**Figura 9. Andamento dei profili di potenziale di stripping/plating del litio in cella simmetrica Li/Li per differenti densità di corrente.**

La realizzazione di esperimenti di spettroscopia XPS ex situ su elettrodi di litio metallico recuperati dopo ciclazioni galvanostatiche richiede una cura sperimentale nell'evitare contatti con l'atmosfera esterna ricca di $O_2$, $N_2$, $CO_2$ e $H_2O$, molecole in grado di reagire repentinamente e irreversibilmente con la superficie degli elettrodi modificandone la composizione. Pertanto, si è realizzato un protocollo sperimentale specifico riassunto graficamente nella figura 10.

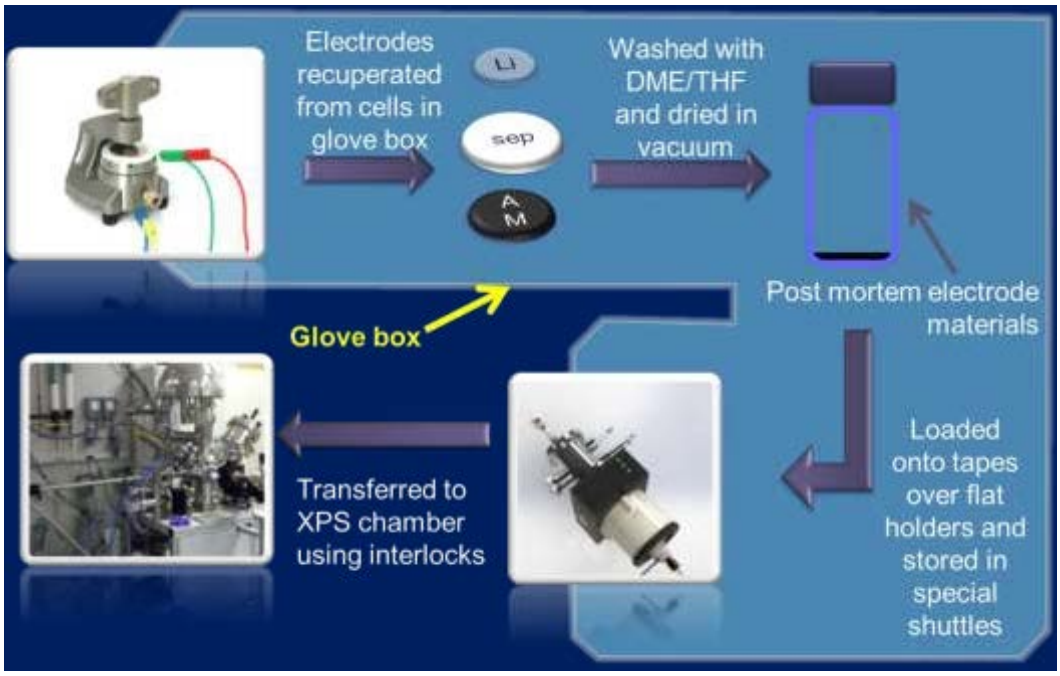


**Figura 10. Procedura sperimentale nella realizzazione di esperimenti di spettroscopia XPS ex situ su elettrodi di litio metallico altamente reattivi con $CO_2$, $O_2$, $N_2$ e $H_2O$.**

La peculiarità del protocollo risiede nell'utilizzo di uno shuttle ermetico in grado di caricare gli elettrodi nell'apparato XPS direttamente dalla Glove box sotto atmosfera inerte purificata senza esporli mai a contaminazione.

Gli spettri XPS wide, registrati in tutto l'intervallo esplorato di binding energies, sono rappresentati in figura 11. È da notare che sono stati registrati 2 spettri per ciascun campione: un primo spettro "pristine surface"

sulla superficie proveniente dalla glove box e un secondo spettro “sputtered surface” dopo 5 minuti di sputtering con $Ar^+$ a 0.5 eV con un angolo di incidenza sul campione di 35° e una corrente di 400 nA. Lo spessore di film superficiale rimosso è stimato in circa 2-3 nm. I due campionamenti (pristine vs. sputtered) evidenziano quindi la composizione dell’outer e dell’inner layer dei n-SEI.

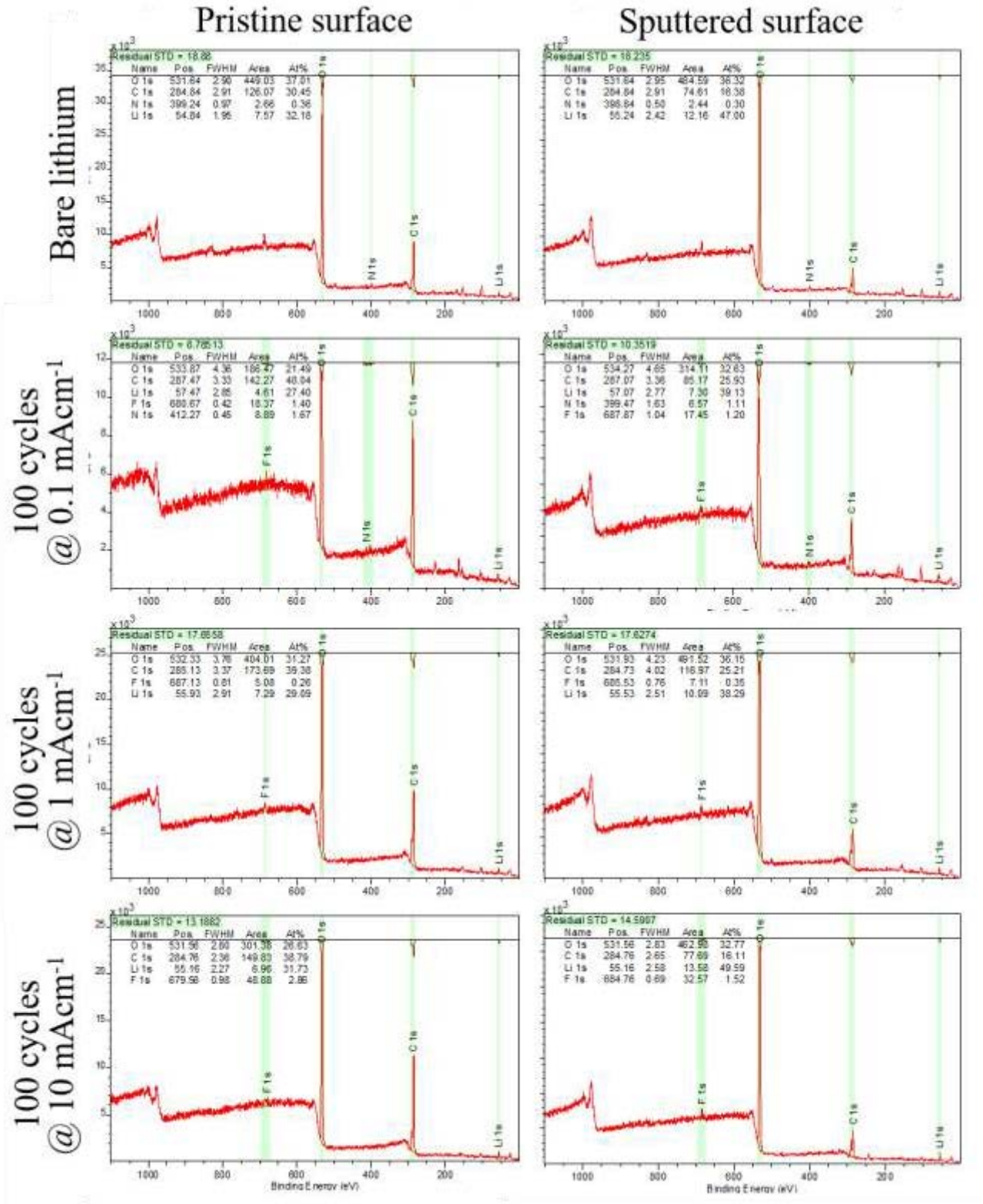


**Figura 11. Spettri XPS wide di elettrodi di litio metallico prima e dopo utilizzo in cella elettrochimica di catena galvanica: Li/EC:DMC $LiPF_6$ 1m/Li.**

I dati quantitativi delle composizioni dei campioni post-mortem confrontati con il litio pristine, Li(Bare), sono riportate nelle tabelle 1 e 2 rispettivamente per l'inner e l'outer layer del n-SEI. L'analisi quantitativa è stata realizzata analizzando gli spettri wide con il software XPSCasa [32]

**Tabella 1. Composizione percentuale (at%) ottenuta dagli spettri XPS per l'outer-layer degli elettrodi di lito metallico prima e dopo ciclazione galvanostatica.**

| Sample | Carbon | Oxygen | Lithium | Nitrogen | Fluorine |
|---|---|---|---|---|---|
| **Li (bare)** | 30 | 37 | 32 | <0.5 | 0 |
| **After 100 cycles @ 0.1 mAcm$^{-2}$** | 49 | 22 | 28 | <1.5 | <2.0 |
| **After 100 cycles @ 1.0 mAcm$^{-2}$** | 39 | 31 | 29 | <0.5 | <1.0 |
| **After 100 cycles @ 10 mAcm$^{-2}$** | 36 | 31 | 32 | <0.5 | 2.9 |

**Tabella 2. Composizione percentuale (at%) ottenuta dagli spettri XPS per l'inner-layer degli elettrodi di lito metallico prima e dopo ciclazione galvanostatica.**

| Sample | Carbon | Oxygen | Lithium | Nitrogen | Fluorine |
|---|---|---|---|---|---|
| **Li (bare)** | 20 | 54 | 64 | <0.5 | 0 |
| **After 100 cycles @ 0.1 mAcm$^{-2}$** | 57 | 14 | 40 | <1.5 | <2.0 |
| **After 100 cycles @ 1.0 mAcm$^{-2}$** | 33 | 26 | 40 | <0.5 | <0.5 |
| **After 100 cycles @ 10 mAcm$^{-2}$** | 24 | 39 | 39 | <0.5 | <2.0 |

La superficie di tutti gli elettrodi pre- e post-mortem è costituita da Li/C/O e tracce di N. Piccole quantità inferiori al 3% in peso di F sono osservate nei campioni post-mortem.

Il litio pristine ha una superficie coperta da un film di passivazione nativo stratificato con un contenuto di carbonio decrescente dall'esterno verso il bulk del litio e un trend opposto per l'ossigeno. In tutti i campioni post-mortem il contenuto di litio quantificato sulla superficie è inferiore ai corrispondenti valori per il litio pristine. Questa è una evidenza della formazione di un film di passivazione n-SEI sulla superficie del litio metallico di spessore maggiore del film di passivazione nativo del lithium foil.

È da notare che la composizione degli outer-layer e degli inner-layer degli n-SEI formatisi nelle tre differenti condizioni di ciclazione non è omogenea e segue degli andamenti regolari. Apparentemente densità di corrente basse favoriscono la formazione di film di passivazione ricchi in carbonio e poveri in ossigeno mentre l'aumentare della corrente applicata favorisce la formazione di film di passivazione più ricchi in ossigeno che in carbonio. Oltre alla composizione complessiva anche l'andamento della stratificazione inner-outer layer appare alterarsi a seconda della corrente applicata. Basse densità di corrente favoriscono film di passivazione progressivamente più ricchi in carbonio nello strato più interno; al contrario alte densità di corrente favoriscono film di passivazione progressivamente più ricchi in ossigeno nell'inner layer. Dagli andamenti osservati è ragionevole attendersi che ciclazioni galvanostatiche condotte con densità di corrente intermedie tra 1 e 10 mAcm$^{-2}$ producono n-SEI omogenei negli strati interni ed esterni.

Le regioni spettrali corrispondenti ai segnali XPS del Li 1s, C 1s, O 1s e F 1s sono stati analizzati mediante ricostruzione dello spettro teorico con il software XPS Casa [32]. La scala delle binding energies (BE) è stata calibrata sulla componente del C 1s relativa al C sp$^2$ a 284.85 eV. I segnali XPS utilizzati nella procedura di analisi dati XPS sono riassunti nella tabella 3 per tutte e quattro le regioni spettrali. Per ciascuno è indicato l'intervallo di binding energy (BE) entro cui il picco è stato ottimizzato, l'assegnazione e il relativo riferimento bibliografico. Le ampiezze (FWHM, full width at half maximum) dei picchi delle componenti ricostruite teoricamente sono state in tutti i casi lasciate libere di variare nell'intervallo 1.0-2.0 eV. Nel caso

della regione del F 1s il debole segnale registrato ha sconsigliato una ricostruzione multicomponente dello spettro sperimentale. In questo caso ci siamo limitati ad una procedura di ricostruzione con una sola componente libera di assumere i valori di binding energy nell'intero intervallo della regione spettrale. I valori di riferimento delle BE delle varie componenti nelle regioni spettrali del Li 1s e dell'O 1s sono state tratte quasi esclusivamente dal recente lavoro di Wood e Teeter [19] nel quale è stata effettuata una dettagliata ed approfondita analisi degli effetti di caricamento locale durante gli esperimenti XPS sulle superfici di composti del litio e sul litio metallico. Tali effetti infatti possono indurre significativi shift della scala locale delle BE e quindi introdurre notevoli artefatti nella ricostruzione dello spettro teorico.

**Tabella 3. Segnali XPS e relativa assegnazione nelle regioni spettrali C 1s, Li 1s, O 1s e F 1s**

| Region | BE / eV | Assignement | Ref. |
|---|---|---|---|
| **Li 1s** | 54.3-54.4 | Li-C | [35] |
| | 54.45-54.55 | $Li_3N$ | [19] |
| | 54.9-55.0 | $Li^0$ | [19] |
| | 55.95-56.05 | $Li_2O$ | [19] |
| | 56.75-56.85 | LiF | [35] |
| | 57.0-57.3 | $Li_2O_2$/LiOH | [19] |
| | 58.0-58.1 | $Li_2CO_3$ | [19] |
| **C 1s** | 284.85 | C $sp^2$ (reference) | [17] |
| | 286.3-286.5 | C-O | [17] |
| | 287.8-288.0 | C=O | [17] |
| | 288.6-288.8 | O-C=O | [17] |
| | 289.9-290.1 | Organic carbonates | [17] |
| | 291.9-292.1 | $Li_2CO_3$ | [17] |
| **O 1s** | 528.5-528.7 | O(ads) on Li | [35] |
| | 531.1-531.3 | $Li_2O$ | [19] |
| | 532.2-532.4 | C-O-C | [17] |
| | 533.6-533.8 | LiOH/$Li_2O_2$ | [19] |
| | 534.6-534.8 | $Li_2CO_3$ | [19] |
| **F 1s** | 688-689 | C-F | [35] |
| | 684.5-685.5 | LiF | [35] |

Gli spettri sperimentali e ricostruiti teoricamente per le regioni del Li 1s, C 1s, O 1s e N 1s sono rappresentati nelle figure 12, 13, 14 e 15.

La regione del Li 1s suggerisce che la natura del n-SEI è molto strettamente determinata dal regime di corrente applicato durante i processi di stripping/deposition mentre la stratificazione inner-outer layer appare omogenea, con la sola ovvia eccezione del segnale del Li° che aumenta nell'inner layer in tutti e tre i casi. In generale appare evidente che ciclazioni ad alti regimi di corrente favoriscono la formazione di film di passivazione ricchi in $Li_2O$ mentre correnti minori favoriscono una maggiore eterogeneità.

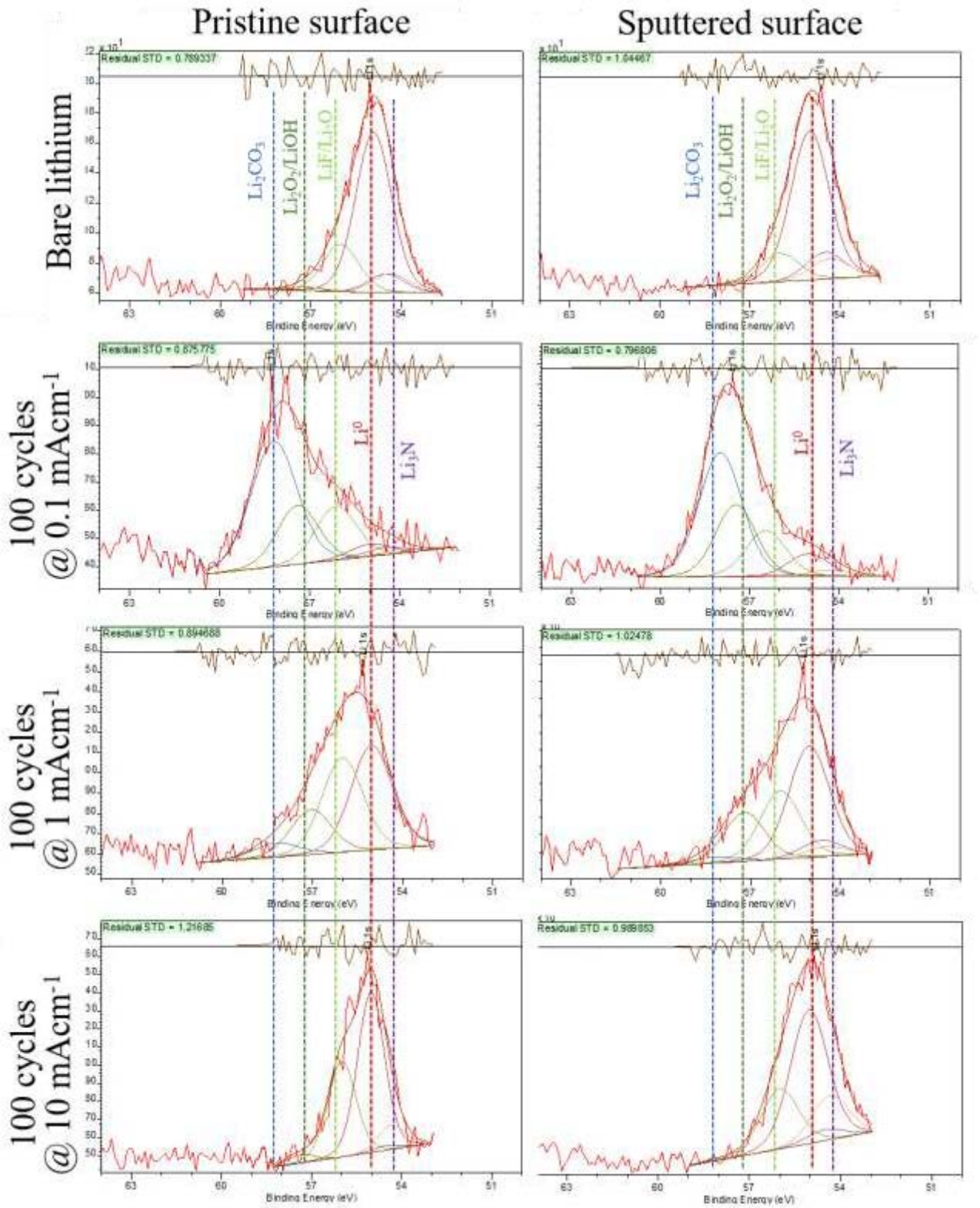


**Figura 12. Regione del Li 1s degli spettri XPS dei elettrodi di litio metallico prima e dopo utilizzo in cella elettrochimica di catena galvanica: Li/EC:DMC $LiPF_6$ 1m/Li.**

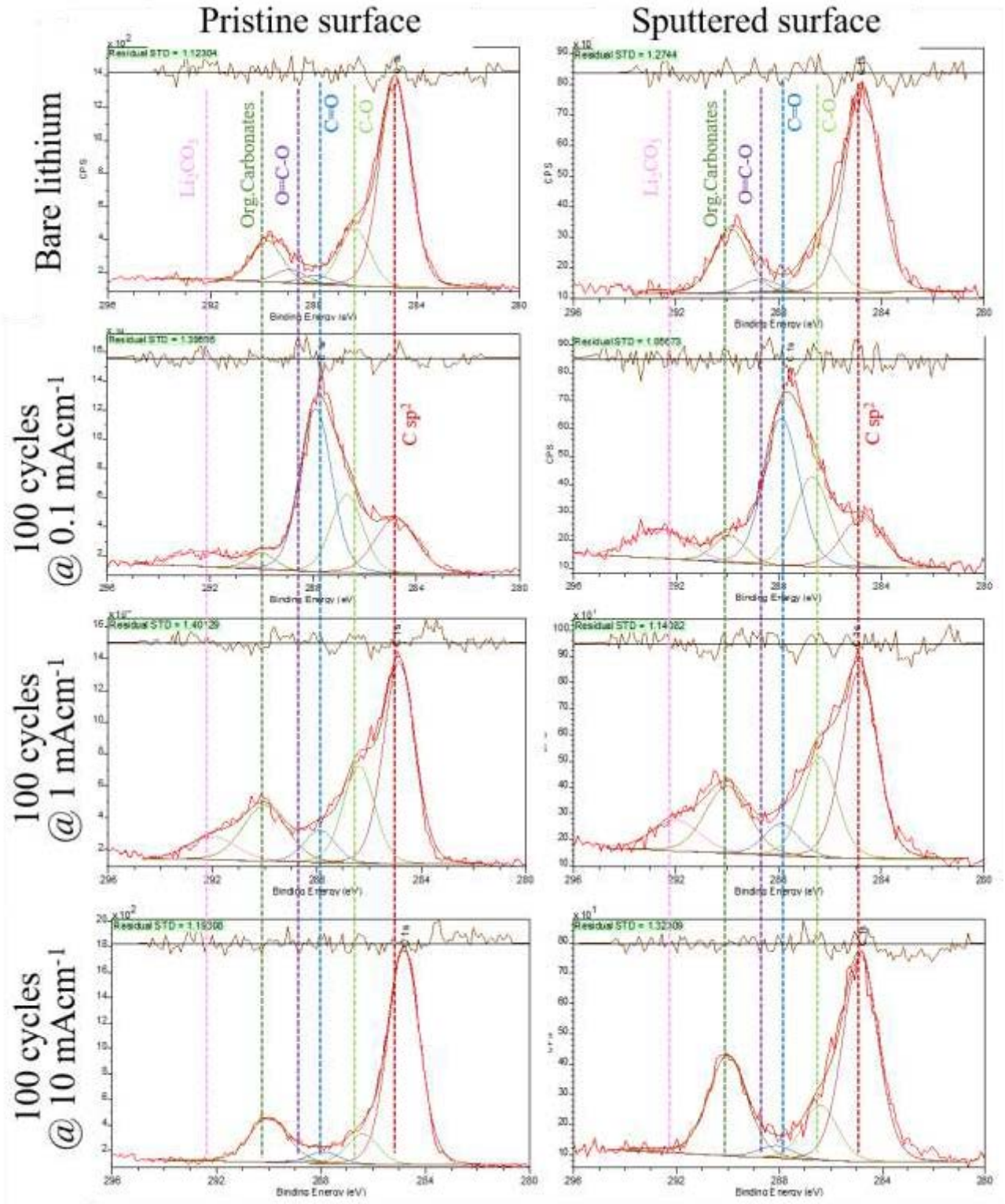


**Figura 13. Regione del C 1s degli spettri XPS dei elettrodi di litio metallico prima e dopo utilizzo in cella elettrochimica di catena galvanica: Li/EC:DMC $LiPF_6$ 1m/Li.**

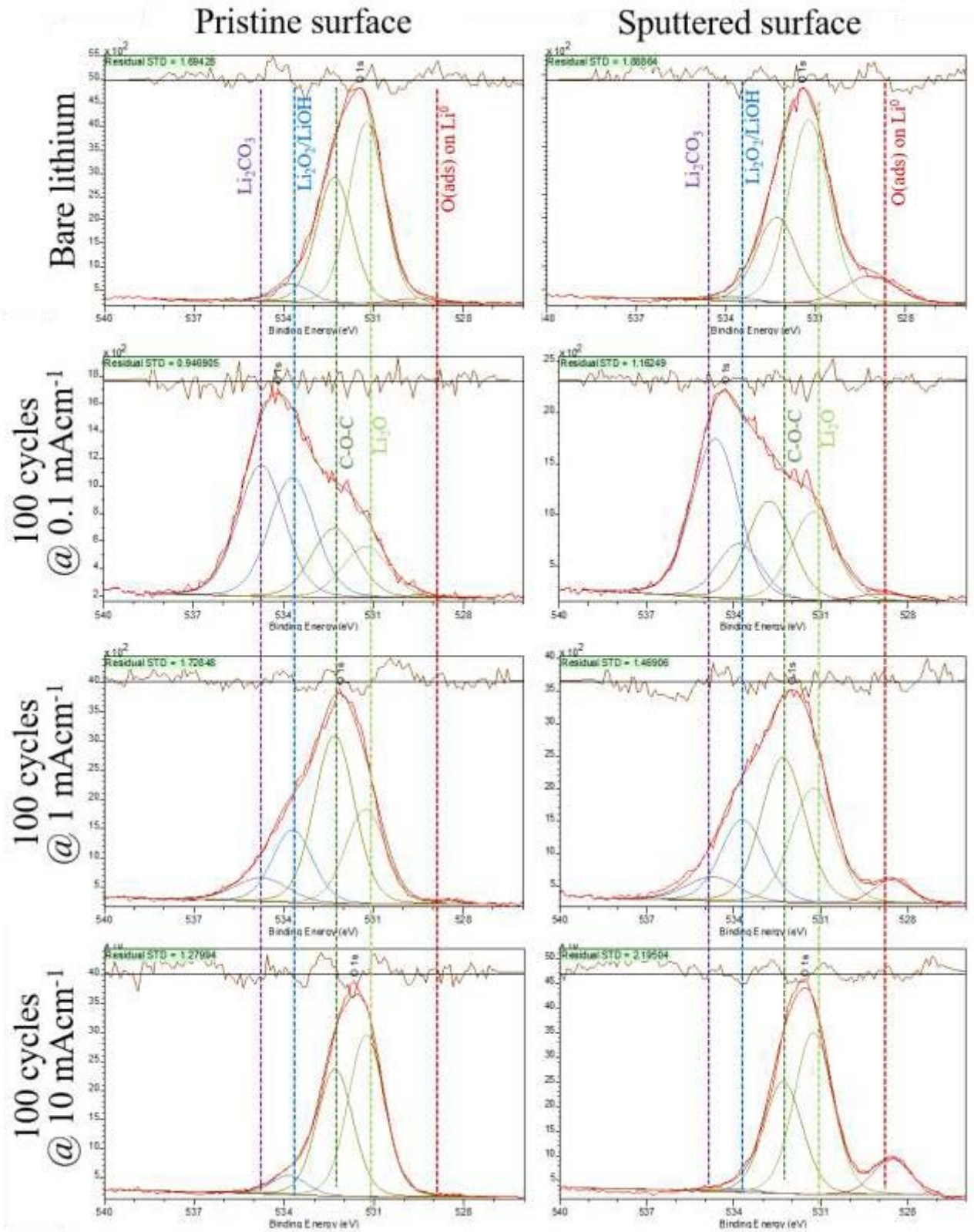


**Figura 14. Regione del O 1s degli spettri XPS dei elettrodi di litio metallico prima e dopo utilizzo in cella elettrochimica di catena galvanica: Li/EC:DMC $LiPF_6$ 1m/Li.**

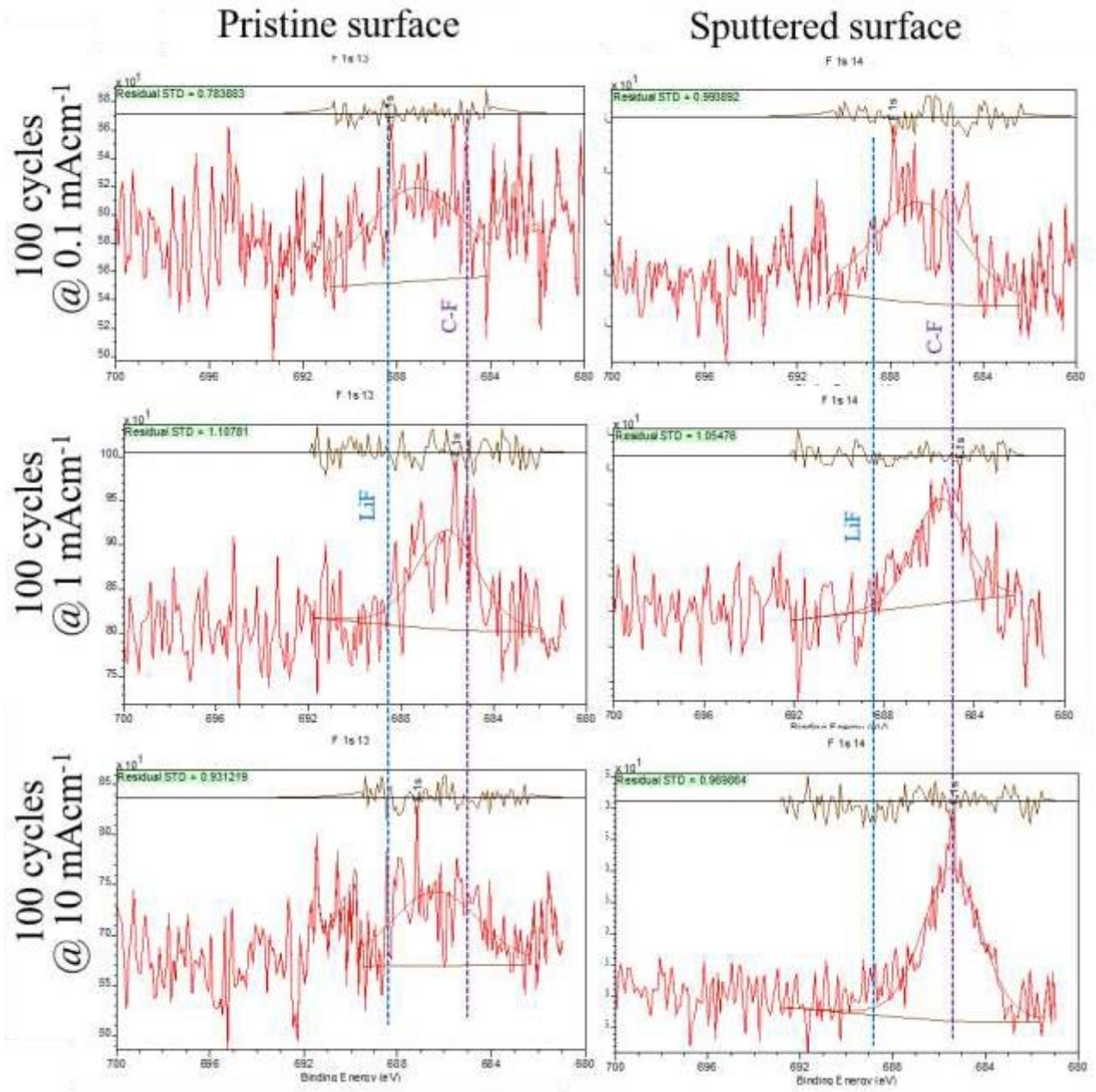


**Figura 15. Regione del F 1s degli spettri XPS dei elettrodi di litio metallico prima e dopo utilizzo in cella elettrochimica di catena galvanica: Li/EC:DMC $LiPF_6$ 1m/Li.**

Analoghi andamenti qualitativi sono osservabili nelle regioni del C 1s, dell'O 1s e del F 1s.

In sintesi, possiamo evidenziare le seguenti peculiarità nella composizione degli n-SEI ottenuti in regimi di correnti diverse.

1. Regimi di corrente elevata producono film di passivazione sottili (maggiore il segnale del Li°), più poveri di carbonio, con atomi di carbonio maggiormente ossidati (carbonati organici prevalenti, stato di ossidazione formale $C^{4+}$), costituiti da $Li_2O$ come fase ossidata principale e con tracce di LiF.
2. Regimi di corrente bassa producono film di passivazione spessi (segnale del Li° quasi assente nell'outer layer), eterogenei (molte componenti con quantità rilevanti in tutte le regioni spettrali ricostruite), ricchi di carbonio, con atomi di carbonio parzialmente ossidati (chetoni e aldeidi prevalenti, stato di ossidazione formale $C^{2+}$), atomi di ossigeno principalmente legati in composti carbonati, LiOH e/o $Li_2O_2$ e piccole tracce di fluoro legato in composti organici.

3. Indipendentemente dal regime di corrente applicato gli strati interni del n-SEI sono sempre più ricchi in litio metallico (maggiore il segnale del Li°) con modeste variazioni della composizione delle fasi presenti. Messo in correlazione con la differente composizione complessiva degli elettrodi in funzione della profondità di campionamento del n-SEI, quest'ultima osservazione suggerisce che a modificarsi tra outer ed inner layer è più la composizione relativa tra fasi ricche in carbonio e fasi ricche in ossigeno che la natura chimica e composizionale delle fasi.

## *2.5 Preparazione di film di passivazione artificiali (a-SEI) su elettrodi di litio metallico e loro caratterizzazione elettrochimica e spettroscopica.*

Un a-SEI (artificial solid electrolyte interphase) è un film di passivazione artificiale depositato ex situ sulla superficie di un elettrodo di litio metallico. L'uso di a-SEI è stata proposta da numerosi autori in letteratura [1]. 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. Questo specifico work-package prosegue l'attività di ricerca svolta nei precedenti due progetti di ricerca di cui il PI è stato responsabile (PAR 2017 e PAR 2018) e affronta la formazione e caratterizzazione di film di passivazione artificiali per proteggere la superficie di elettrodi di litio metallico.

La procedura di preparazione degli elettrodi di litio metallico protetti da un a-SEI, mediante drop casting delle soluzioni/sospensioni riassunte nella tabella 4, è rappresentata nella figura 16.

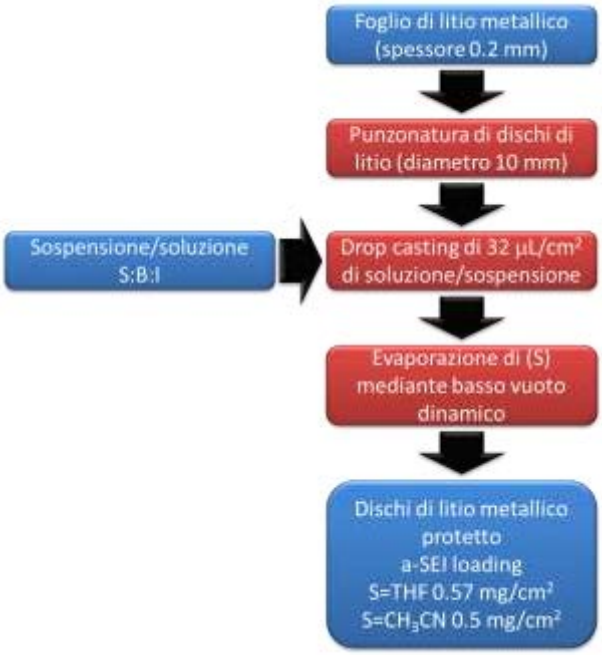


**Figura 16. Procedura di drop casting per la preparazione dei film protettivi.**

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 solvente evaporato mediante basso vuoto dinamico per 15 minuti. La procedura di drop casting sugli elettrodi è stata realizzata in atmosfera protetta (Ar) purificata ($ppm_{H2O}$<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/cm$^2$: l'a-SEI rappresenta circa il 5 wt. % dell'elettrodo finale protetto a-SEI@Li.

**Tabella 4. Composizione delle soluzioni/sospensioni liquide realizzate per la preparazione dei film protettivi.**

| Solvente (S) | Binder polimerico (B) | Additivo/i Inorganico/i (I:I') | Rapporti in peso (S:B:I) | Codice elettrodo |
|---|---|---|---|---|
| **$CH_3CN$** | PEO 150 kD | $LiNO_3$ | 100:1:0.75 | a-SEI1@Li |
| **$CH_3CN$** | PEO 700 kD | $LiNO_3$ | 100:1:0.75 | a-SEI2@Li |
| **$CH_3CN$** | PEO 1 MD | $LiNO_3$ | 100:1:0.75 | a-SEI3@Li |
| **$CH_3CN$** | PEO 700 kD | $LiNO_{3;}$LLZTO | 100:1:0.75:0.25 | a-SEI4@Li |
| **$CH_3CN$** | PEO 700 kD | $LiNO_{3;}$LLZTO | 100:1:075:0.50 | a-SEI5@Li |

Le prestazioni elettrochimiche degli elettrodi di litio metallico protetti con i 5 a-SEI riassunti in tabella 4 sono stati confrontati mediante esperimenti di cronopotenziometria CHP. Gli esperimenti di CHP realizzano una dissoluzione quantitativa del WE di litio seguendone contemporaneamente l'andamento del potenziale rispetto al CE. Gli elettrodi di litio hanno una dimensione e un peso noto e quindi una capacità totale nota a priori, i.e. $Q_{tot}$=32.5 mAhcm$^{-2}$. La presenza di discontinuità dell'andamento del potenziale del WE durante la CHP (brusche variazioni del potenziale o divergenza a potenziali elevati) sono sintomi dell'insorgere di fenomeni irreversibili (SEI break, internal short circuit, formazione di SEI iper-resistivi). Tali discontinuità si realizzano ad una Qcritica e il rapporto $Q_{cr}/Q_{tot}$ equivale alla frazione limite di dissoluzione volumetrica dell'elettrodo di litio prima che insorgano processi irreversibili.

Nella figura 17 sono riportati gli andamenti dei potenziali del WE in esperimenti CHP per varie celle identiche per tutti e 5 gli elettrodi protetti confrontati con il litio metallico non protetto. L'andamento del potenziale è riportato contro la percentuale di dissoluzione elettrochimica del litio metallico. L'analisi dei dati ricavati dalle CHP è riportata nella tabella 5 in cui è riportato il valore medio del limite % di dissoluzione dell'elettrodo non protetto e protetto.

**Tabella 5. Analisi quantitativa del limite di dissoluzione elettrochimico prima del danneggiamento irreversibile del n-SEI o a-SEI ottenuta dai dati di cronopotenziometria nella figura 17.**

| Codice elettrodo | Limite di dissoluzione % dell'elettrodo di litio |
|---|---|
| **Li(bare)** | 60 ± 6 |
| **a-SEI1@Li** | 88 ± 6 |
| **a-SEI2@Li** | 90 ± 10 |
| **a-SEI3@Li** | 83 ± 9 |
| **a-SEI4@Li** | 57 ± 7 |
| **a-SEI5@Li** | 55 ± 10 |

Apparentemente gli elettrodi protetti con a-SEI che contengono LLTZO mostrano limiti di dissoluzione inferiori al litio non protetto mentre la formazione di a-SEI a base di PEO/$LiNO_3$ incrementa notevolmente il limite di dissoluzione. È da notare inoltre che tra i differenti PEO provati come binder polimerico nella composizione del a-SEI quelli con pesi molecolari minore sembrano avere prestazioni migliori. Questo andamento è in linea con osservazioni analoghe su formulazioni simili riportate in letteratura. [1,3]

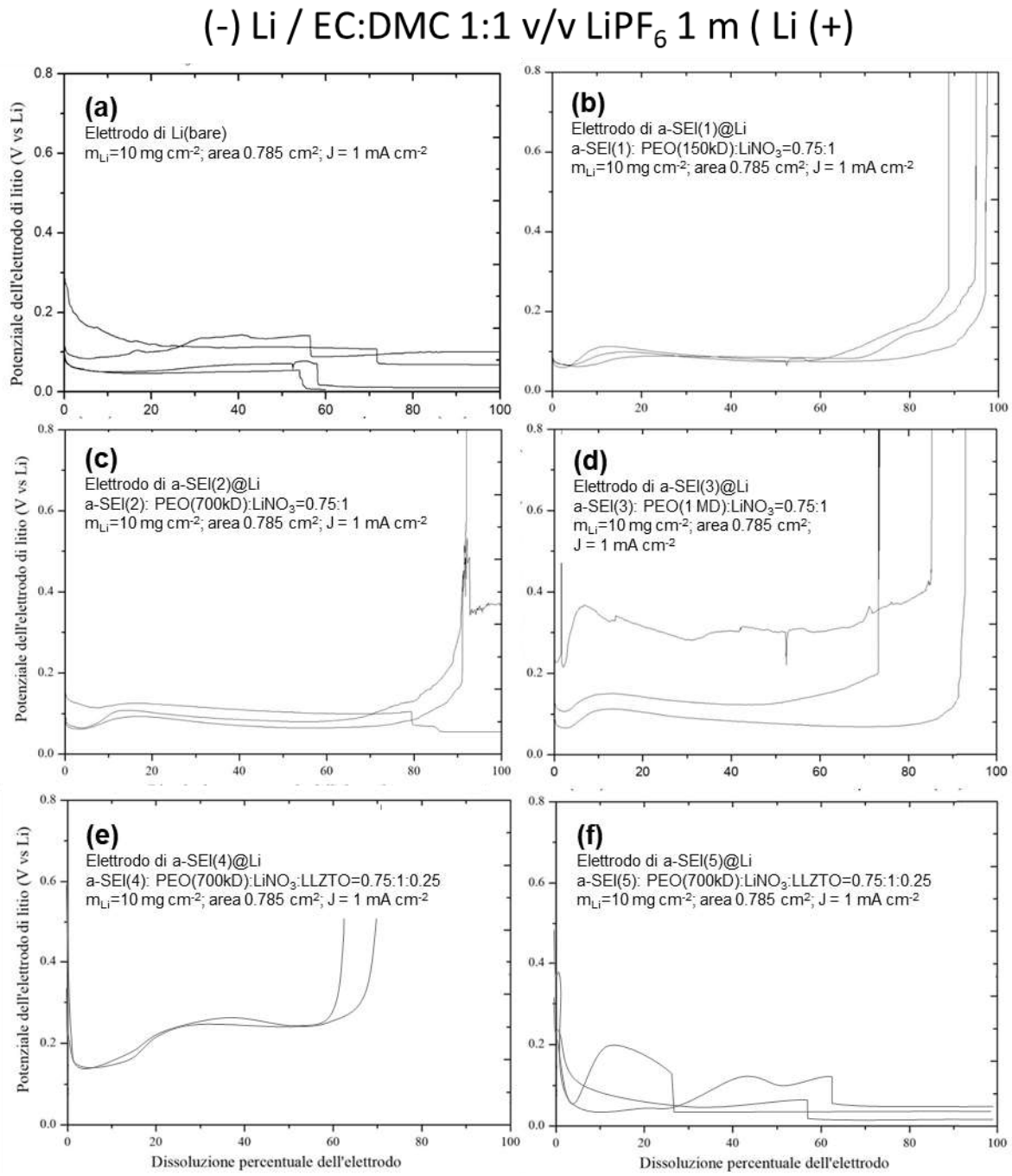


**Figura 17. Cronopotenziometrie a J= 1.0 mA cm$^{-2}$ condotte sugli elettrodi di litio metallico (a) non protetti e (b-f) protetti da a-SEI (simulated short-circuit test)**

Al fine di approfondire la natura chimica del a-SEI e le sue alterazioni composizionali dopo ciclazione galvanostatica (100 cicli a 1.0 mAhcm$^{-2}$ con $Q_{limit}$=10 mAhcm$^{-2}$) è stato effettuato uno studio ex situ post mortem di elettrodi di litio metallico non protetto e protetto.

La procedura sperimentale applicata è analoga a quella riguardante le misure XPS ex situ ed è mostrata nella figura 18. La variante principale in questo caso è l'apparato FTIR-ATR che è stato inserito all'interno di una glove box al fine di preservare gli elettrodi recuperati dalla contaminazione e degradazione per interazione con le componenti reattive dell'atmosfera.

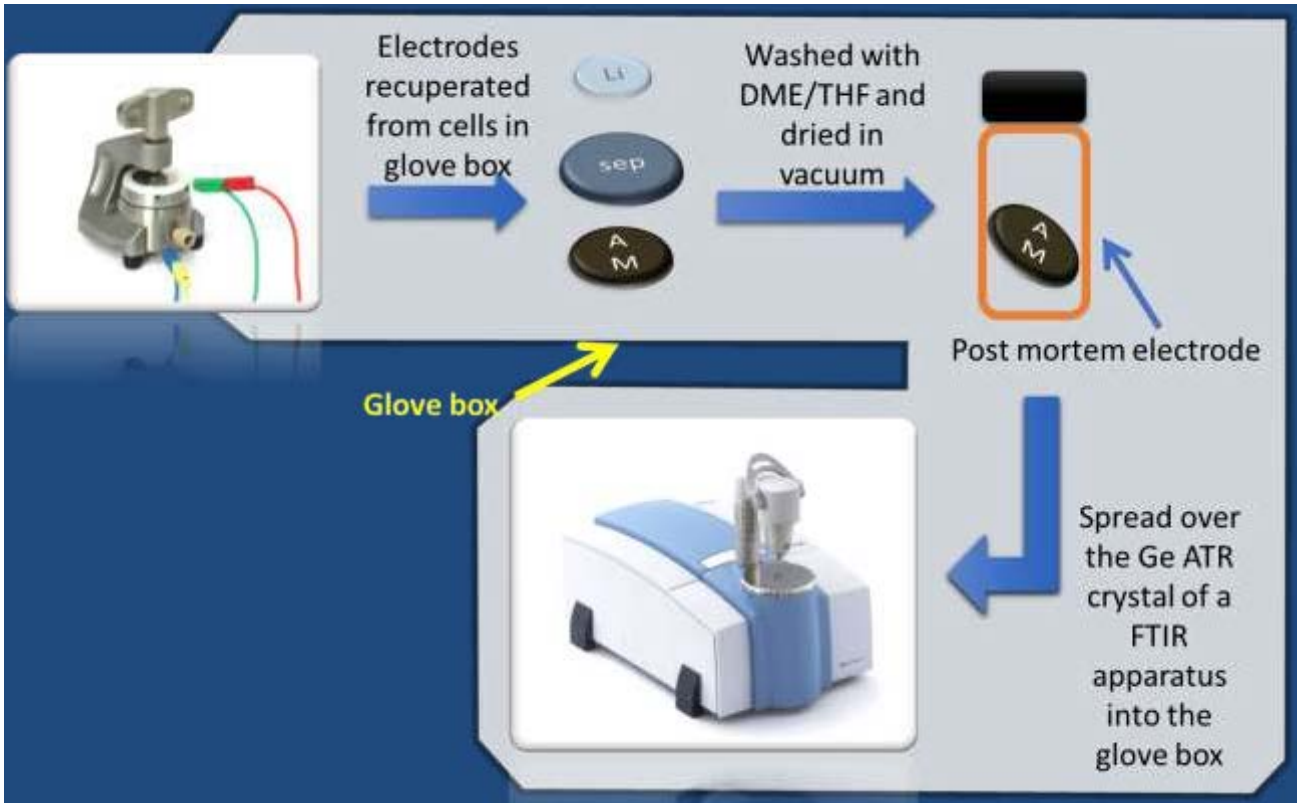


**Figura 18. Procedura sperimentale nella realizzazione di esperimenti di spettroscopia FTIR ex situ su elettrodi di litio metallico altamente reattivi con $CO_2$, $O_2$, $N_2$ e $H_2O$.**

Gli spetti sperimentali FTIR misurati su elettrodi di litio metallico protetti e non protetti, prima e dopo ciclazione galvanostatica è mostrato nella figura 19. Gli esperimenti post mortem sono replicati su campioni differenti provenienti da celle elettrochimiche differenti al fine di consolidare l'evidenza sperimentale. Gli elettrodi protetti con a-SEI (4-5) contenenti LLZTO non sono stati studiati data l'insoddisfacente prestazione elettrochimica.

Gli spettri FTIR di tutti gli elettrodi protetti con a-SEI (1-2-3) prima delle ciclazioni mostrano picchi vibrazionali riconducibili a PEO, nitrati, gruppi $CN^-$ e piccoli segnali infrarossi attribuibili a funzioni carbossile di esteri/anidridi. Queste evidenze sperimentali suggeriscono che già nella fase di formazione del a-SEI si ha una interazione reattiva tra la soluzione precursore (vedi tabella 5) e la superficie di litio metallico. Tali processi di interazione sono analoghi a quelli studiati dal gruppo di Balbuena et al. [36].

Dopo le ciclazioni galvanostatiche gli elettrodi di litio non protetto mostrano segnali IR riconducibili alla formazione di specie organiche ossidate (gruppi C-O 1000-1300 $cm^{-1}$; gruppi C=O 1400-1500 $cm^{-1}$; gruppi O=C-O 1600-1800 $cm^{-1}$) e bande larghe a bassi numeri d'onda riconducibili a specie contenenti Li-O (<650 $cm^{-1}$). Tali osservazioni sono in linea con quanto osservato mediante spettroscopia Raman e XPS.

Sorprendentemente anche gli elettrodi protetti mostrano spettri FTIR post-mortem simili a quelli del litio metallico non protetto. Le intensità relative dei picchi infrarossi si modifica marginalmente e resta sostanzialmente inalterato il fingerprint vibrazionale. Questa evidenza suggerisce che la protezione con gli a-SEI che sono stati studiati non modifica sostanzialmente la reattività durante la ciclazione galvanostatica degli elettrodi rispetto al litio non protetto. Apparentemente si forma un n-SEI analogo sopra le superfici di tutti e 8 gli elettrodi non protetti e protetti studiati. Tuttavia, l'incremento molto significativo delle prestazioni elettrochimiche suggerisce che l'a-SEI giuoca un ruolo molto significativo nella mitigazione dei processi di degrado del n-SEI, quantomeno su scala locale, probabilmente prevenendo la formazione di cracks e gestendo in modo più efficace le variazioni volumetriche. Questi aspetti sono punti di indagine significativi che andranno approfonditi nella successiva attività sperimentale dell'accordo di programma.

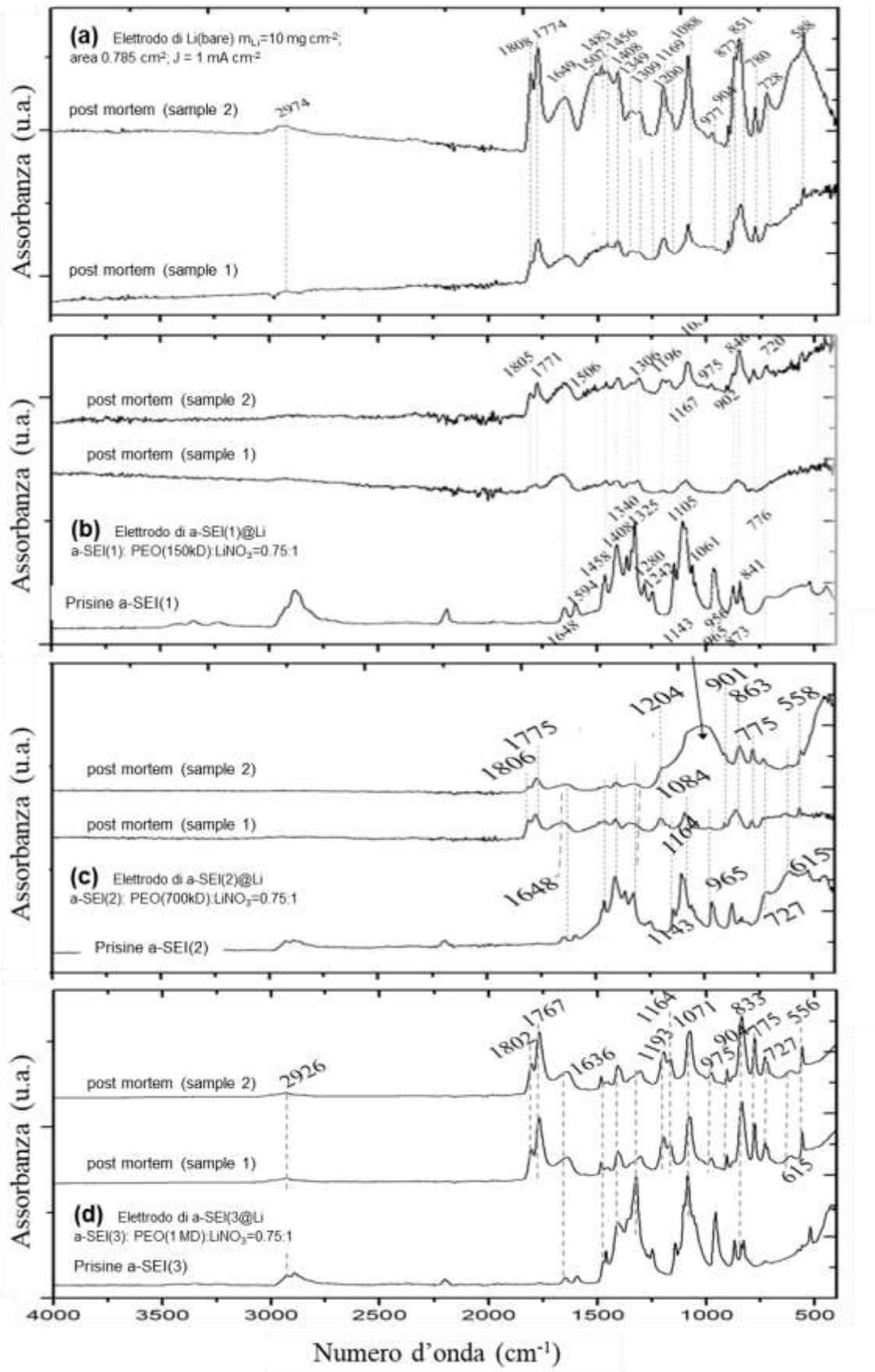


**Figura 19. Analisi FTIR ex-situ condotta sugli elettrodi di litio metallico (a) non protetti e (c-d-e) protetti da a-SEI.**

# 3 Conclusioni

Le attività di questo primo anno di attività si sono articolate su tre principali obiettivi:

1. Analisi del processo di deposizione/dissoluzione del litio mediante spettroscopia;
2. Analisi del n-SEI su litio mediante spettroscopia di fotoelettroni;
3. Preparazione di a-SEI su litio e loro caratterizzazione elettrochimica e spettroscopica.

Negli esperimenti di spettroscopia micro-Raman in operando sono state analizzate le evoluzioni composizionali delle interfasi litio/elettrolita per quattro differenti formulazioni di elettroliti aprotici. Gli esperimenti hanno evidenziato che l'elettrolita E1 a base di carbonati organici e $LiPF_6$, dopo una fase di formazione/consolidamento, è in grado di formare un n-SEI stabile costituito da una frazione a base di specie Li-O e una seconda frazione contenente specie carboniose. Al contrario gli elettroliti E2-E3-E4, a base di TEGDME e LiTFSI, hanno mostrato interfasi Litio/elettrolita significativamente più reattive e meno stabili. L'elettrolita E4 contente $LiNO_3$ come additivo è quello in grado di formare l'n-SEI più stabile, costituito anch'esso di frazioni a base di ossidi di litio e sostanze contenenti carbonio.
L'analisi approfondita mediante spettroscopia XPS degli n-SEI ottenuti durante ciclazioni galvanostatiche ripetute di elettrodi di litio metallico non protetto suggerisce che regimi di corrente elevata producono film di passivazione sottili (maggiore il segnale del Li°), più poveri di carbonio, con atomi di carbonio maggiormente ossidati (carbonati organici prevalenti, stato di ossidazione formale $C^{4+}$), costituiti da $Li_2O$ come fase ossidata principale e con tracce di LiF. Al contrario ciclazioni galvanostatiche condotte in bassi regimi di corrente producono film di passivazione spessi (segnale del $Li^0$ quasi assente nell'outer layer), eterogenei (molte componenti con quantità rilevanti in tutte le regioni spettrali ricostruite), ricchi di carbonio, con atomi di carbonio parzialmente ossidati (chetoni e aldeidi prevalenti, stato di ossidazione formale $C^{2+}$), atomi di ossigeno principalmente legati in composti carbonati, LiOH e/o $Li_2O_2$ e piccole tracce di fluoro legato in composti organici. Complessivamente, indipendentemente dal regime di corrente applicato, gli strati interni del n-SEI sono sempre più ricchi in litio metallico (maggiore il segnale del Li°) con modeste variazioni della composizione delle fasi presenti. Messo in correlazione con la differente composizione complessiva degli elettrodi in funzione della profondità di campionamento del n-SEI, quest'ultima osservazione suggerisce che a modificarsi tra outer ed inner layer è più la composizione relativa tra fasi ricche in carbonio e fasi ricche in ossigeno che la natura chimica e composizionale delle fasi.
Sono stati preparati e caratterizzati 5 differenti film di passivazione artificiali che hanno evidenziato 3 formulazioni in grado di incrementare significativamente le prestazioni elettrochimiche rispetto al litio metallico non protetto. In particolare, a-SEI costituiti di PEO a basso peso molecolare e $LiNO_3$ sono in grado di guidare una dissoluzione elettrochimica progressiva dell'elettrodo di litio sottostante con limitatissimi fenomeni di rottura del SEI e conseguenti brusche variazioni del potenziale di stripping elettrochimico. L'analisi composizionale post-mortem realizzata mediante spettroscopica FTIR ex situ ha evidenziato come gli a-SEI non alterano significativamente la composizione degli n-SEI che si formano durante le ciclazioni galvanostatiche. Tuttavia, l'incremento molto significativo delle prestazioni elettrochimiche suggerisce che l'a-SEI giuoca un ruolo molto significativo nella mitigazione dei processi di degrado del n-SEI, quantomeno su scala locale, probabilmente prevenendo la formazione di cracks e gestendo in modo più efficace le variazioni volumetriche.

I risultati sperimentali qui riportati suggeriscono alcune naturali evoluzioni delle attività di ricerca:

1. Approfondimento della composizione degli n-SEI cresciuti sopra a-SEI durante ciclazioni galvanostatiche mediante spettroscopia XPS
2. Studio dei processi di deposizione elettrochimica su film metallici inerti (Cu, stainless steel) nudi e protetti a a-SEI.
3. Ampliamento dell'analisi in operando dei processi di stripping/deposition del litio metallico con elettroliti avanzati.

# 4 Riferimenti bibliografici


1. Koo, D.; Ha, S.; Kim, D.-M.; Lee, K.T. Recent approaches to improving lithium metal electrodes. *Current Opinion in Electrochemistry* **2017**, *6*, 70–76.
2. Zhang, H.; Li, C.; Eshetu, G.G.; Laruelle, S.; Grugeon, S.; Zaghib, K.; Julien, C.; Mauger, A.; Guyomard, D.; Rojo, T.; et al. From Solid-Solution Electrodes and the Rocking-Chair Concept to Today's Batteries. *Angewandte Chemie International Edition* **2020**, *59*, 534–538.
3. Yang, H.; Guo, C.; Naveed, A.; Lei, J.; Yang, J.; Nuli, Y.; Wang, J. Recent progress and perspective on lithium metal anode protection. *Energy Storage Materials* **2018**, *14*, 199–221.
4. Cheng, X.-B.; Huang, J.-Q.; Zhang, Q. Review—Li Metal Anode in Working Lithium-Sulfur Batteries. *Journal of The Electrochemical Society* **2018**, *165*, A6058–A6072.
5. Lin, D.; Liu, Y.; Cui, Y. Reviving the lithium metal anode for high-energy batteries. *Nature Nanotechnology* **2017**, *12*, 194–206.
6. Shen, X.; Liu, H.; Cheng, X.-B.; Yan, C.; Huang, J.-Q. Beyond lithium ion batteries: Higher energy density battery systems based on lithium metal anodes. *Energy Storage Materials* **2018**, *12*, 161–175.
7. Qian, J.; Henderson, W.A.; Xu, W.; Bhattacharya, P.; Engelhard, M.; Borodin, O.; Zhang, J.-G. High rate and stable cycling of lithium metal anode. *Nature Communications* **2015**, *6*, 6362.
8. Tikekar, M.D.; Choudhury, S.; Tu, Z.; Archer, L.A. Design principles for electrolytes and interfaces for stable lithium-metal batteries. *Nature Energy* **2016**, *1*, 16114.
9. Basile, A.; Bhatt, A.I.; O'Mullane, A.P. Stabilizing lithium metal using ionic liquids for long-lived batteries. *Nature Communications* **2016**, *7*, ncomms11794.
10. Yang, C.-P.; Yin, Y.-X.; Zhang, S.-F.; Li, N.-W.; Guo, Y.-G. Accommodating lithium into 3D current collectors with a submicron skeleton towards long-life lithium metal anodes. *Nature Communications* **2015**, *6*, 8058.
11. Lu, Y.; Tikekar, M.; Mohanty, R.; Hendrickson, K.; Ma, L.; Archer, L.A. Stable cycling of lithium metal batteries using high transference number electrolytes. *Advanced Energy Materials* **2015**, *5*, 1–7.
12. Porcarelli, L.; Shaplov, A.S.; Bella, F.; Nair, J.R.; Mecerreyes, D.; Gerbaldi, C. Single-Ion Conducting Polymer Electrolytes for Lithium Metal Polymer Batteries that Operate at Ambient Temperature. *ACS Energy Letters* **2016**, *1*, 678–682.
13. Cheng, X.-B.; Zhang, R.; Zhao, C.-Z.; Wei, F.; Zhang, J.-G.; Zhang, Q. A Review of Solid Electrolyte Interphases on Lithium Metal Anode. *Advanced Science* **2016**, *3*, 1500213.
14. Yang, C.; Liu, B.; Jiang, F.; Zhang, Y.; Xie, H.; Hitz, E.; Hu, L. Garnet/polymer hybrid ion-conducting protective layer for stable lithium metal anode. *Nano Research* **2017**, 1–10.
15. Zhang, X.-Q.; Cheng, X.-B.; Zhang, Q. Advances in Interfaces between Li Metal Anode and Electrolyte. *Advanced Materials Interfaces* **2018**, *5*, 1701097.
16. Nie, M.; Lucht, B.L. Role of Lithium Salt on Solid Electrolyte Interface (SEI) Formation and Structure in Lithium Ion Batteries. *Journal of the Electrochemical Society* **2014**, *161*, A1001–A1006.
17. Verma, P.; Maire, P.; Novák, P. A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries. *Electrochimica Acta* **2010**, *55*, 6332–6341.
18. Rezvani, S.J.; Nobili, F.; Gunnella, R.; Ali, M.; Tossici, R.; Passerini, S.; di Cicco, A. SEI Dynamics in Metal Oxide Conversion Electrodes of Li-Ion Batteries. *The Journal of Physical Chemistry C* **2017**, *121*, 26379–26388.
19. Wood, K.N.; Teeter, G. XPS on Li-Battery-Related Compounds: Analysis of Inorganic SEI Phases and a Methodology for Charge Correction. *ACS Applied Energy Materials* **2018**, *1*, 4493–4504.
20. Browning, K.L.; Baggetto, L.; Unocic, R.R.; Dudney, N.J.; Veith, G.M. Gas evolution from cathode materials: A pathway to solvent decomposition concomitant to SEI formation. *Journal of Power Sources* **2013**, *239*, 341–346.
21. Lu, P.; Li, C.; Schneider, E.W.; Harris, S.J. Chemistry, Impedance, and Morphology Evolution in SEI Films during Formation in Lithium Ion Batteries. *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, 131219170849009.

22. Giacco, D.; Carboni, M.; Brutti, S.; Marrani, A.G. Noticeable Role of TFSI – Anion in the Carbon Cathode Degradation of Li–O2 Cells. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2017**, *9*, 31710–31720.
23. Nitze, F.; Agostini, M.; Lundin, F.; Palmqvist, A.E.C.; Matic, A. A binder-free sulfur/reduced graphene oxide aerogel as high performance electrode materials for lithium sulfur batteries. *Scientific Reports* **2016**, *6*, 39615.
24. Agostini, M.; Lim, D.H.; Sadd, M.; Fasciani, C.; Navarra, M.A.; Panero, S.; Brutti, S.; Matic, A.; Scrosati, B. Stabilizing the Performance of High-Capacity Sulfur Composite Electrodes by a New Gel Polymer Electrolyte Configuration. *ChemSusChem* **2017**, *10*.
25. Jaumann, T.; Balach, J.; Klose, M.; Oswald, S.; Eckert, J.; Giebeler, L. Role of 1,3-Dioxolane and LiNO3 Addition on the Long Term Stability of Nanostructured Silicon/Carbon Anodes for Rechargeable Lithium Batteries. *Journal of The Electrochemical Society* **2016**, *163*, A557–A564.
26. Lacey, M.J.; Yalamanchili, A.; Maibach, J.; Tengstedt, C.; Edström, K.; Brandell, D. The Li-S battery: An investigation of redox shuttle and self-discharge behaviour with LiNO3-containing electrolytes. *RSC Advances* **2016**, *6*, 3632–3641.
27. Zhang, S.S. A new finding on the role of LiNO3 in lithium-sulfur battery. *Journal of Power Sources* **2016**, *322*, 99–105.
28. Rosy; Akabayov, S.; Leskes, M.; Noked, M. Bifunctional Role of LiNO3 in Li-O2 Batteries: Deconvoluting Surface and Catalytic Effects. *ACS Applied Materials and Interfaces* **2018**, *10*, 29622–29629.
29. Yoo, E.; Qiao, Y.; Zhou, H. Understanding the effect of the concentration of LiNO3 salt in Li-O2 batteries. *Journal of Materials Chemistry A* **2019**, *7*, 18318–18323.
30. Naudin, C.; Bruneel, J.L.; Chami, M.; Desbat, B.; Grondin, J.; Lassègues, J.C.; Servant, L. Characterization of the lithium surface by infrared and Raman spectroscopies. *Journal of Power Sources* **2003**, *124*, 518–525.
31. Schmitz, R.; Ansgar Müller, R.; Wilhelm Schmitz, R.; Schreiner, C.; Kunze, M.; Lex-Balducci, A.; Passerini, S.; Winter, M. SEI investigations on copper electrodes after lithium plating with Raman spectroscopy and mass spectrometry. *Journal of Power Sources* **2013**, *233*, 110–114.
32. Walton, John. *Peak fitting with CasaXPS : a Casa pocket book*; Acolyte Science, 2010; ISBN 9780954953317.
33. Bryantsev, V.S.; Faglioni, F. Predicting autoxidation stability of ether and amide based electrolyte solvents for li air batteries. *Journal of Physical Chemistry A* **2012**, *116*, 7128–7138.
34. Bryantsev, V.S.; Faglioni, F.; Giordani, V.; Walker, W.; Blanco, M.; Zecevic, S.; Sasaki, K.; Uddin, J.; Addison, D.; Chase, G. v.; et al. Predicting Solvent Stability in Aprotic Electrolyte Li–Air Batteries: Nucleophilic Substitution by the Superoxide Anion Radical (O2•–). *The Journal of Physical Chemistry A* **2011**, *115*, 12399–12409.
35. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database Available online: http://srdata.nist.gov/xps/.
36. Balbuena, P.B.; Wang, Yixuan. *Lithium-ion batteries: solid-electrolyte interphase*; Imperial College Press, 2004; ISBN 9781860943621.

# 5 Abbreviazioni ed acronimi

AM active material

a-SEI artificial solid electrolyte interphase

ATR Attenuated Total Reflectance

CE counter electrode

CG Galvanostatic cycling

CHP Chronopotentiometry

DMC dimethyl carbonate

DME dimethoxiethane

EC ethylene carbonate

FTIR Fast Fourier Infrared Spectroscopy

LIB lithium ion battery

LMB lithium metal battery

n-SEI natural solid electrolyte interphase

PEO polyethylene oxide

SEI solide electrolyte interphase

SHE Standard hydrogen electrode

TEGDME tetraethyelene glyme dimethyl ether

THF tetrahydrofurane

WE working electrode

XPS X-ray photoemission spectroscopy

## Curriculum Vitae Europass

## Informazioni personali


Sergio Brutti

Indirizzo: Dipartimento di Chimica, Università di Roma La Sapienza. P.le Aldo Moro 5, 00185 Roma

Telefono: +390649913640

E-mail: Sergio.brutti@uniroma1.it


Cittadinanza: Italiana

Data di nascita: 2 Febbraio 1976

## Professione

Ricercatore Universitario a tempo indeterminato confermato (settore disciplinare Chim/02 Chimica Fisica)

## Esperienze di studio e professionali

Laurea in Chimica (v.o.quinquennale) il 19 maggio 2000 e Dottorato di Ricerca in Scienze Chimiche il 19 gennaio 2004presso Univ. Roma La Sapienza (Relatore: G.Balducci); academic visitor presso University of Tokyo durante il dottorato di ricerca.

Dal 2004 al 2011 ho avuto numerose esperienze come Post-Doc presso l'Università di Roma La Sapienza (G.De Maria, B.Scrosati, G.Gigli), Università di Roma Tre (G.Cerri), University of Oxford-UK (D.G.Pettifor), University of Thessaloniki-Greece (K.Aifantis), Unviersity of St Andrews-UK (P.G.Bruce)

Dal dicembre 2011 Ricercatore Universitario a tempo indeterminato presso l'Università della Basilicata; dal dicembre 2018 presso l'Università di Roma La Sapienza

Autore di 101 pubblicazioni nell'ambito della Scienze dei Materiali e della Chimica Fisica dei Solidi su rivista internazionale peer-reviewed

Responsabile o membro partecipante di numerosi progetti di ricerca locali, nazionali e europei (FIRB2010, PRIN 2010/2011, progetti di trasferimento tecnologico Basilicata-Innovazione, FESR "Smartcities", PAR2017, H2020)

Dal 2019 membro del direttivo della Divisione di Chimica Fisica della Società Chimica Italiana

Membro dei comitati organizzatori dei Festival della Chimica 2016, 2017 e 2018 e del 2° Convegno di Didattica delle Scienze; membro dell'editorial board di Crystal e Nanomaterials (MDPI)

**Roma, dicembre 2019**

Dr. Sergio Brutti