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

MINISTERO DELLA
TRANSIZIONE ECOLOGICA

Ricerca di Sistema elettrico

Ottimizzazione del processo di elettrodeposizione di elettrodi Li@Cu e aSEI@Li@Cu con densità di capacità controllata

S. Brutti, A. Ceppetelli, L. Mesina, N. Carboni, A. Ciccioli, L. Silvestri

SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

Report RdS_PTR2020_175

OTTIMIZZAZIONE DEL PROCESSO DI ELETTRODEPOSIZIONE DI ELETTRODI LI@CU E ASEI@LI@CU CON DENSITÀ DI CAPACITÀ CONTROLLATA

Sergio Brutti,[1] Andrea Ceppetelli,[1] Luca Mesina,[1] Nicholas Carboni,[1] Andrea Ciccioli,[1] Laura Silvestri[2]
[1] Dipartimento di Chimica, Università di Roma La Sapienza
[2] ENEA, Centro Ricerche Casaccia

Dicembre 2020

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Report Ricerca di Sistema Elettrico
Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA
Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - II 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: *LA63 - Protezione dell'anodo di litio per batterie post litio-ione 2*
Responsabile del Progetto: Ing. Giulia 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

Indice

SOMMARIO 4

1 SINTESI DELLE ATTIVITÀ DEL PRIMO ANNO (2019) 5

2 . DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E DEI RISULTATI OTTENUTI NEL SECONDO ANNO DI ATTIVITÀ 6

2.1 SOMMARIO DELLE ATTIVITÀ 6
2.2 METODOLOGIE SPERIMENTALI 6
2.3 ANALISI DEL FILM DI PASSIVAZIONE ARTIFICIALE (A-SEI) SU ELETTRODI DI LITIO METALLICO MEDIANTE SPETTROSCOPIA DI FOTOELETTRONI. 7
2.4 ANALISI POST MORTEM DELLA COMPOSIZIONE DELLA SUPERFICIE DI ELETTRODI DI LITIO METALLICO NON PROTETTI E PROTETTI DA FILM DI PASSIVAZIONE ARTIFICIALE (A-SEI) MEDIANTE SPETTROSCOPIA DI FOTOELETTRONI. 14
2.5 STUDIO DEI PROCESSI DI ELETTRODEPOSIZIONE DI LITIO METALLICO SU SUBSTRATI METALLICI 21

CONCLUSIONI 26

3 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI 28

4 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI 29

5 RINGRAZIAMENTI 29

Sommario

Le attività di ricerca svolte hanno riguardato il perseguimento degli obiettivi di progetto come declinati per la redazione del Deliverable "LA63 - Ottimizzazione del processo di elettrodeposizione di elettrodi Li@Cu e aSEI@Li@Cu con densità di capacità controllata" previsto per il mese 24 dell'accordo di collaborazione.
Nello specifico tecnico, l'unità di ricerca Uniroma1 si è concentrata su:

1) Preparazione e caratterizzazione ex ante di film artificiali (a-SEI) a base di polietilen-ossido a diverso peso molecolare depositati su superfici di litio metallico mediante tecniche elettrochimiche e spettroscopia elettronica di fotoemissione (XPS). Analisi chimica dell'evoluzione della composizione del film di passivazione naturale n-SEI dopo ciclazione galvanostatica in presenza e assenza di a-SEI mediante spettroscopia XPS.

2) Studio dei processi di elettrodeposizione di litio metallico su substrati metallici (rame, rame-carbone, acciaio, acciaio modificato superficialmente, indicati con i codici Cu, Cu@C, SS, SS@LIPPS1) mediante tecniche galvanostatiche e microscopia elettronica a scansione (SEM). Analisi della reversibilità del processo di elettrodeposizione, valutazione delle sovratensioni, studio delle morfologie degli elettrodepositi e della loro composizione atomica mediante spettroscopia di dispersione di raggi X (EDX).

La prima attività ha avuto come obiettivo l'ottimizzazione delle composizioni di un a-SEI stabile sula superficie del litio metallico che non abbia significative evoluzioni morfologiche durante la ciclazione galvanostatica.
La seconda attività ha avuto come obiettivo l'ottimizzazione di un elettrodo lithiumless. Questa seconda attività proseguirà nel terzo anno dell'accordo di collaborazione.

1 Sintesi delle attività del primo anno (2019)

Le attività relative alla prima annualità dell'accordo di collaborazione sono state 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 4 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 (maggiore il segnale del Li^0), 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^0) 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.

2 Descrizione delle attività svolte e dei risultati ottenuti nel secondo anno di attività

2.1 Sommario delle attività

Le attività di ricerca sono state organizzate in 2 work-packages:

1) Preparazione e caratterizzazione ex ante di film artificiali (a-SEI) a base di polietilen-ossido a diverso peso molecolare depositati su superfici di litio metallico mediante tecniche elettrochimiche e spettroscopia elettronica di fotoemissione (XPS). Analisi chimica dell'evoluzione della composizione del film di passivazione naturale n-SEI dopo ciclazione galvanostatica in presenza e assenza di a-SEI mediante spettroscopia XPS.

2) Studio dei processi di elettrodeposizione di litio metallico su substrati metallici (rame, rame-carbone, acciaio, acciaio modificato superficialmente, indicati con i codici Cu, Cu@C, SS, SS@LIPPS1) mediante tecniche galvanostatiche e microscopia elettronica a scansione (SEM). Analisi della reversibilità del processo di elettrodeposizione, valutazione delle sovratensioni, studio delle morfologie degli elettrodepositi e della loro composizione atomica mediante spettroscopia di dispersione di raggi X (EDX).

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 utilizzata, (b) le condizioni di misura e (c) eventuali condizioni sperimentali significative.

Spettroscopia di fotoelettroni (XPS). E' 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.

Microscopia elettronica a scansione (SEM). E' stato utilizzato un 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).

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 deassemblaggio 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 ΔT<0.1°/h).

2.3 *Analisi del film di passivazione artificiale (a-SEI) su elettrodi di litio metallico mediante spettroscopia di fotoelettroni.*

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.

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 1.

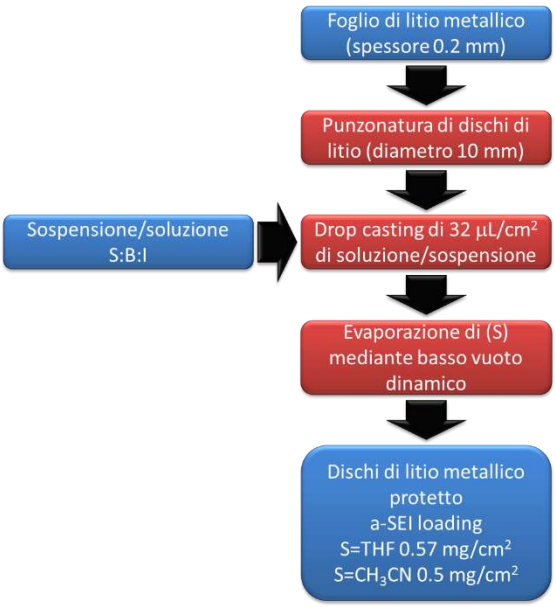


Figura 1. Procedura di drop casting per la preparazione dei film protettivi.

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, ppm_{H2O}<0.1).

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 1. 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

La realizzazione di esperimenti di spettroscopia XPS ex situ su elettrodi di litio metallico 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 della figura 2.

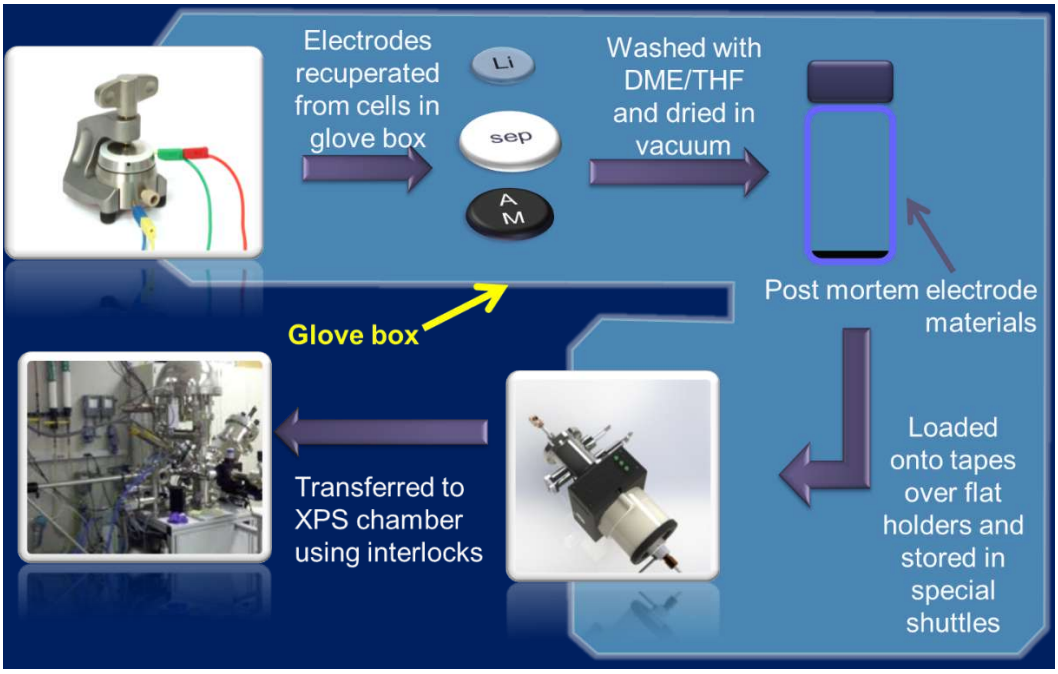


Figura 2. Procedura sperimentale nella realizzazione di esperimenti di spettroscopia XPS ex situ su elettrodi di litio metallico altamente reattivi con CO_2, O_2, N_2 e H_2O.

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 3 per gli elettrodi di litio metallico non protetti e protetti dai tre a-SEI investigati. 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.

I dati quantitativi delle composizioni dei campioni di litio protetti da a-SEI confrontati con il litio pristine, Li (Bare), sono riportate nelle tabelle 2 e 3 rispettivamente per l'inner e l'outer layer deli n-SEI. L'analisi quantitativa è stata realizzata analizzando gli spettri wide con il software XPSCasa [2]

Tabella 2. Composizione percentuale (at%) ottenuta dagli spettri XPS per l'outer-layer degli elettrodi di lito metallico non protetti e protetti da a-SEI.

Sample	Carbon	Oxygen	Lithium	Nitrogen
Li (bare)	30	37	32	<0.5
a-SEI1@Li	33	35	29	<2.0
a-SEI2@Li	48	31	17	<5.0
a-SEI3@Li	30	30	39	<1.0

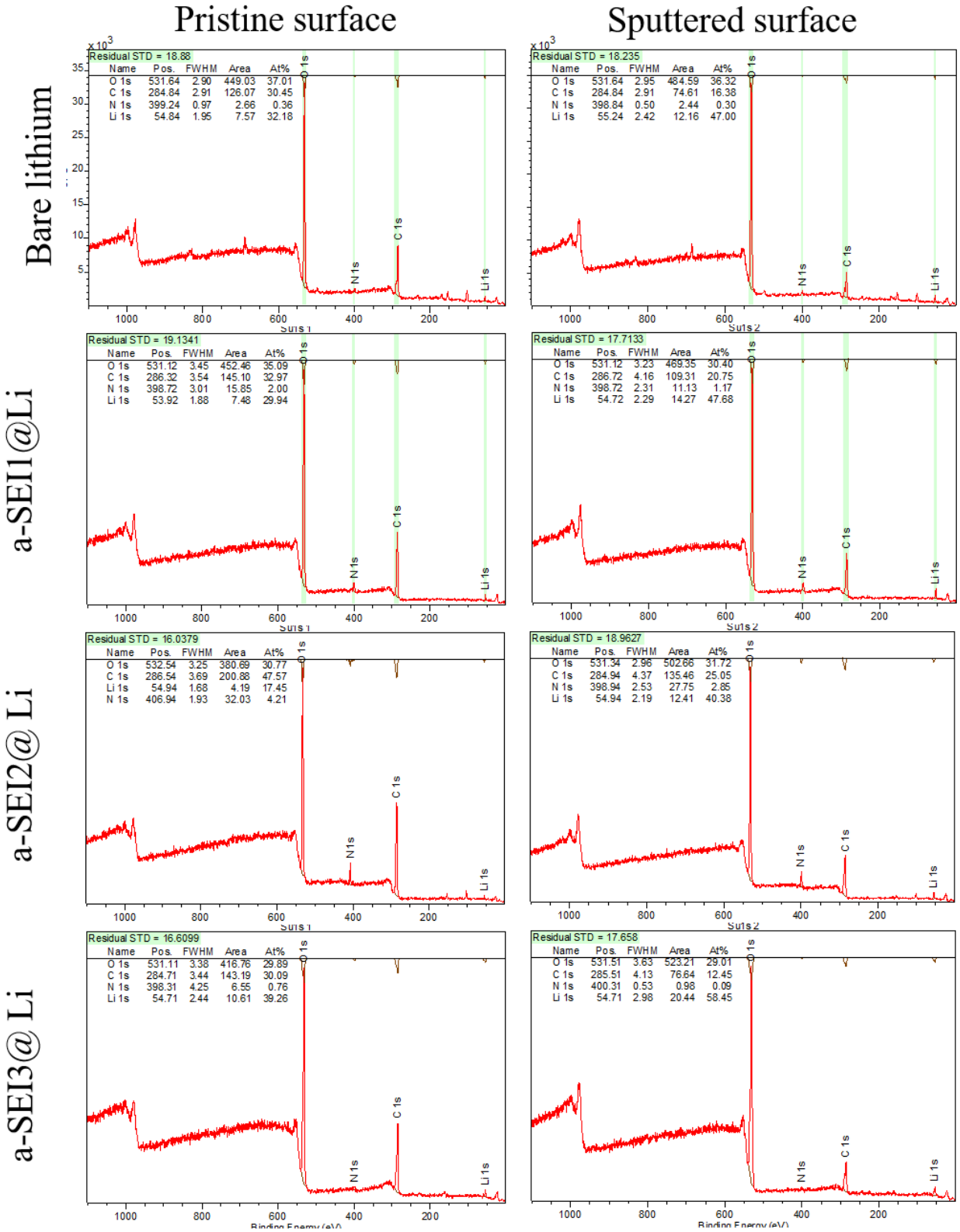


Figura 3. Spettri XPS wide dei elettrodi di litio metallico non protetti e protetti da a-SEI artificiali.

Tabella 3. Composizione percentuale (at%) ottenuta dagli spettri XPS per l'inner-layer degli elettrodi di lito metallico protetti e non protetti da a-SEI.

Sample	Carbon	Oxygen	Lithium	Nitrogen
Li (bare)	20	54	64	<0.5
a-SEI1@Li	21	30	48	<1.0
a-SEI2@Li	25	32	40	<3.0
a-SEI3@Li	12	29	58	<0.1

La superficie di tutti gli elettrodi protetti e non protetti è costituita da Li/C/O e modeste quantità di N.

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 una tendenza opposta per l'ossigeno. La presenza di film di passivazioni artificiali altera la composizione superficiale introducendo alcune peculiarità.

Nelle figure 3a-b sono riportati gli andamenti dei rapporti O/C e O/Li per i quattro campioni nello strato esterno ed interno del film di passivazione superficiale.

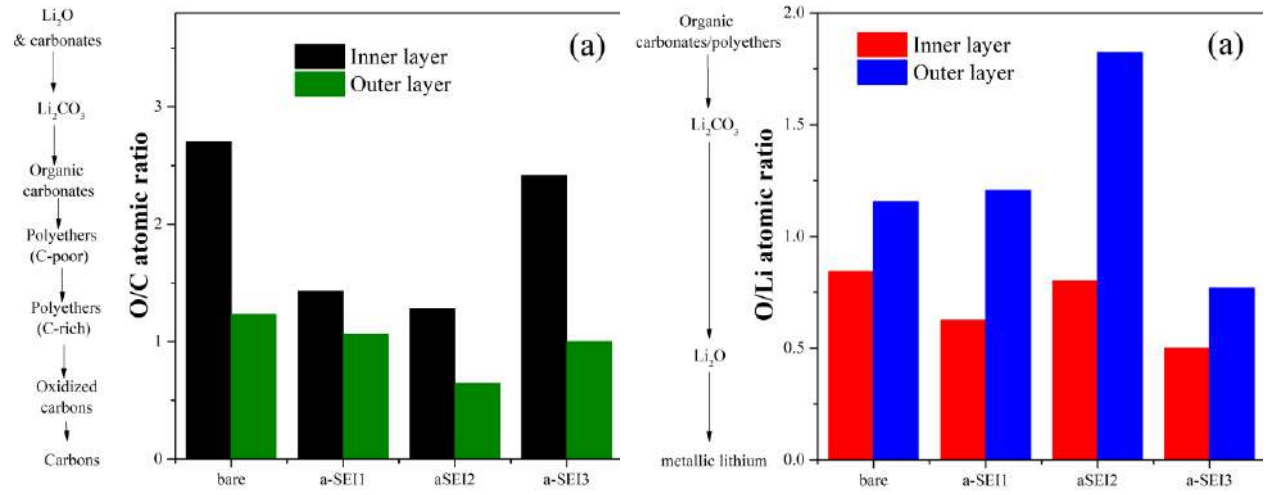


Figura 4. Analisi dei rapporti atomici O/C (a) e O/Li (b) ottenuti dagli spettri XPS dei campioni di litio non protetto e protetto con a-SEI.

E' interessante notare che la deposizione di a-SEI altera la composizione relativa dei film di passivazione sulla superficie del litio. In particolare, in tutti i casi si osserva, sia nello strato esterno che interno del film di passivazione, un rapporto O/C minore rispetto al litio non protetto e, solo nello strato interno un rapporto O/Li minore. Nello strato esterno del film di passivazione l'andamento del rapporto O/Li non segue una tendenza monotona.
E' possibile ricostruire qualitativamente la composizione dei film di passivazione in termini di fasi a partire dai rapporti atomici. In generale tutti i film di passivazione sono formati da costituenti inorganici nei loro strati più interni e da fasi organiche negli strati più esterni. Inoltre, come atteso, gli strati più interni sono in stati redox maggiormente ridotti rispetto agli stati più esterni.
E' interessante notare come la superficie degli elettrodi protetti con a-SEI costituiti da PEO a minor peso molecolare risulta maggiormente ricca in polieteri ricchi di carbonio. In particolare, appare evidente come l'a-SEI2 sia più ricco di costituenti organici (polieteri e policarbonati) in netta opposizione al film di passivazione naturale presente sul litio metallico che è ricco di componenti inorganiche (Li_2O, Li_2CO_3).

Le regioni spettrali corrispondenti ai segnali XPS del Li 1s e C 1s sono stati analizzati mediante ricostruzione dello spettro teorico con il software XPS Casa [2]. 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 4 per tutte e 2 le regioni spettrali.

Tabella 4. Segnali XPS e relativa assegnazione nelle regioni spettrali C1s, Li1s, O 1s e F 1s

Regione	BE / eV	Assignement	Ref.
Li 1s	54.3-54.4	Li-C	[3]
	54.45-54.55	Li_3N	[4]
	54.9-55.0	Li^0	[4]
	55.95-56.05	Li_2O	[4]
	56.75-56.85	LiF	[3]
	57.0-57.3	Li_2O_2/LiOH	[4]
	58.0-58.1	Li_2CO_3	[4]
C 1s	284.85	C sp^2 (reference)	[5]
	286.3-286.5	C-O	[5]
	287.8-288.0	C=O	[5]
	288.6-288.8	O-C=O	[5]
	289.9-290.1	Organic carbonates	[5]
	291.9-292.1	Li_2CO_3	[5]

Per ciascuna regione spettrale 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. I valori di riferimento delle BE delle varie componenti nelle regioni spettrali del Li 1s sono state tratte quasi esclusivamente dal recente lavoro di Wood e Teeter [4] 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. Gli spettri sperimentali e ricostruiti teoricamente per le regioni del Li 1s, C 1s eO 1s sono rappresentati nelle figure 5, 6 e 7.
Le ricostruzioni spettrali confermano con un maggior dettaglio informativo le valutazioni qualitative descritte sulla base dei rapporti O/Li e O/C negli strati esterni ed interni dei film di passivazione.
In tutti i campioni, il litio appare principalmente come fase metallica o legato ad azoto e carbonio in composti ricchi di elettroni (nitruri/carburi). L'ossido di litio appare presente sempre ma in quantità minoritaria e variabile tra i campioni. In effetti la deposizione dei due a-SEI1 e a-SEI2 riduce significativamente la quantità di ossido di litio presente sulla superficie del campione. Al contrario è da notare che nel campione a-SEI3@Li sono presenti evidenti segnali riconducibili a significative quantità sia di ossido che di carbonato di litio. Nel complesso i composti contenenti litio nel film di passivazione appaiono omogeneamente distribuiti con modeste alterazioni tra lo strato esterno ed interno. L'unica modesta variazione presente, attesa anche sulla base dei dati di composizione, è la presenza di fasi maggiormente ridotte nell'inner layer.

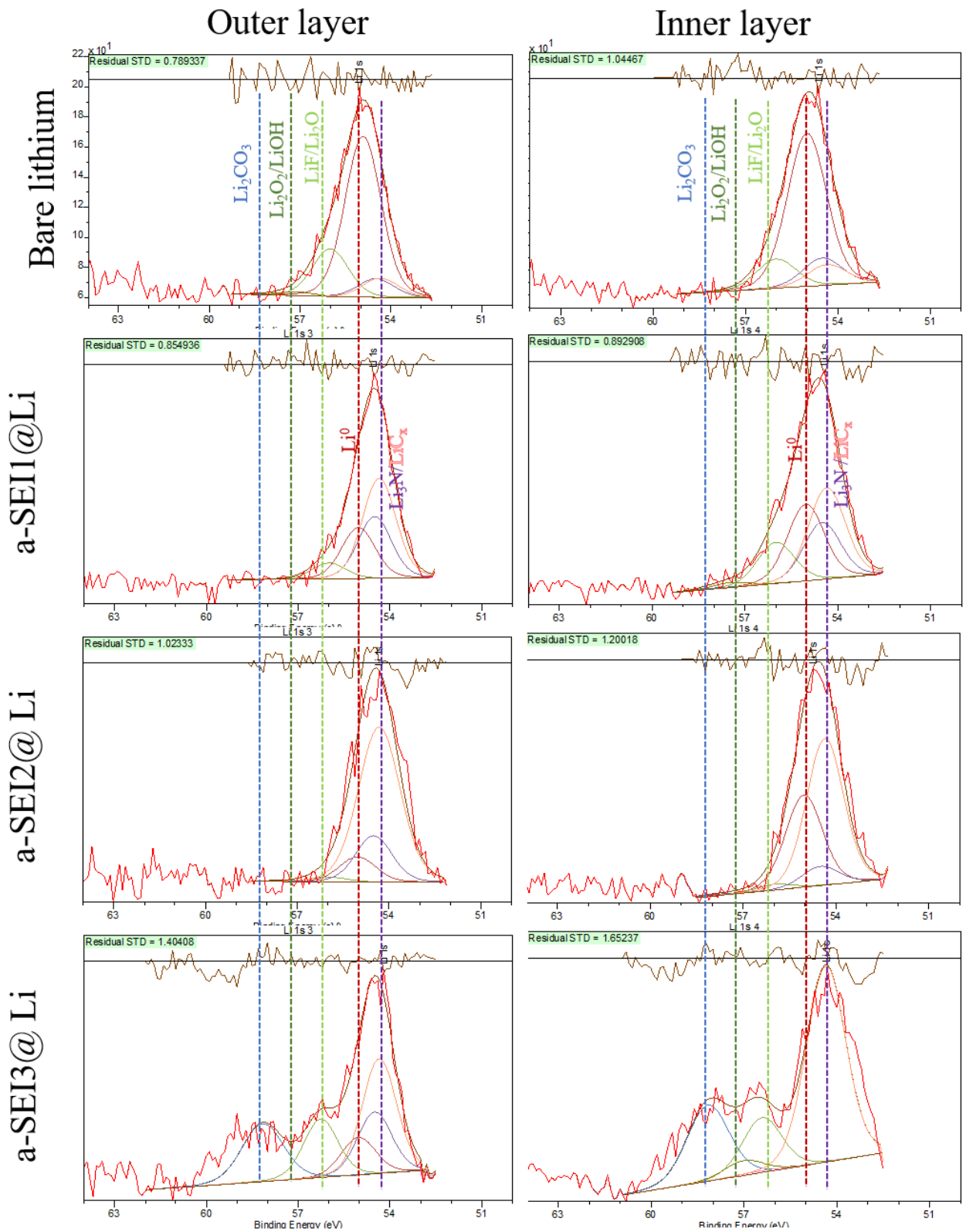


Figura 5. Regione del Li 1s degli spettri XPS degli elettrodi di litio metallico non protetti e protetti da a-SEI artificiali.

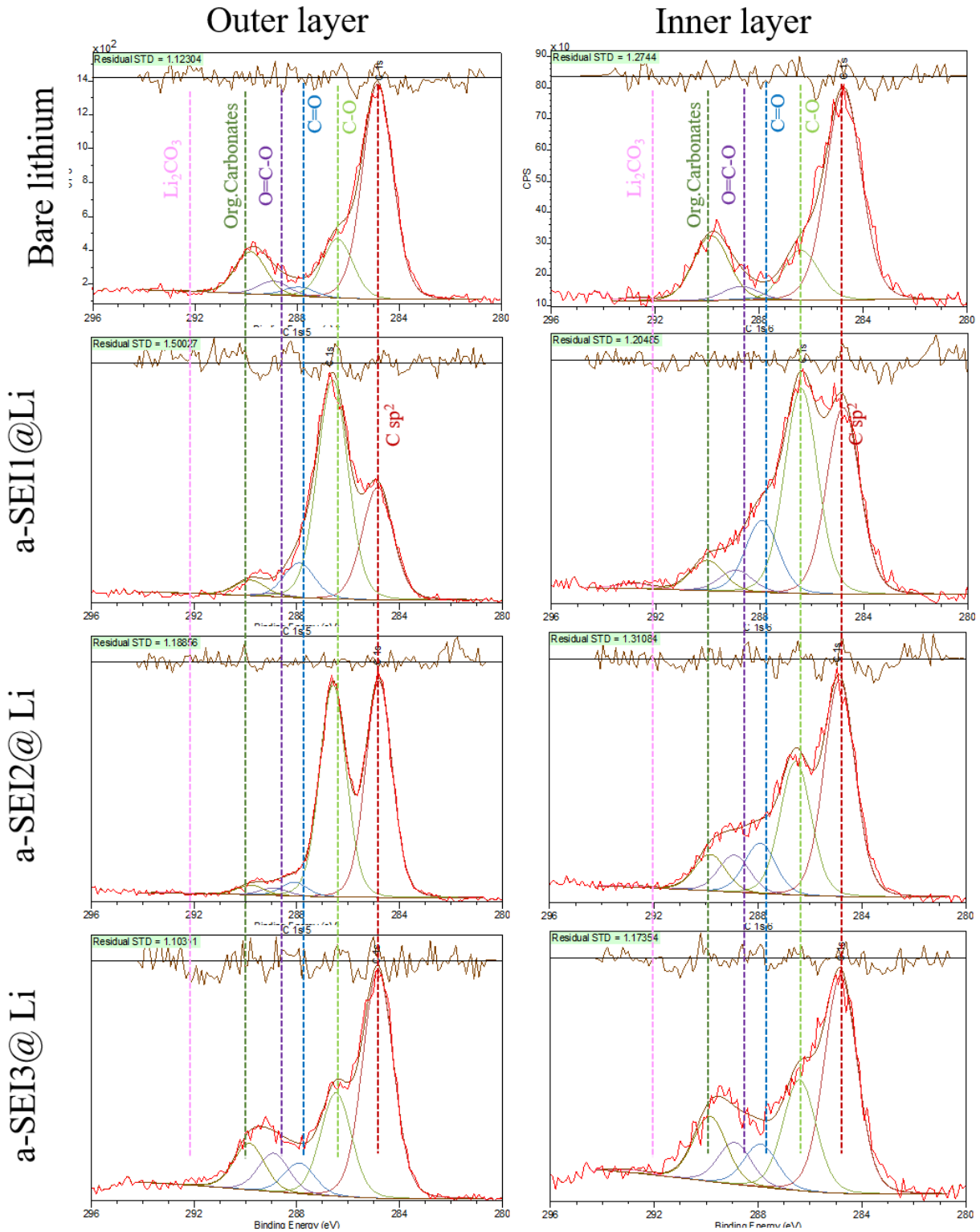


Figura 6. Regione del C 1s degli spettri XPS dei elettrodi di litio metallico non protetti e protetti da a-SEI artificiali.

La deposizione di a-SEI altera invece in maniera significativa la composizione di entrambi outer e inner layers dei campioni di litio protetto rispetto al litio non protetto. È possibile riassumere le caratteristiche principali dei film di passivazione in modo analitico:

1. Il carbonio sp^2, da contaminazione o prodotto per interazione riduttiva con le componenti carboniose del a-SEI, è uno dei segnali prevalenti in tutti i campioni.

2. Oltre al carbonio ridotto, sulla superficie dei campioni protetti lo strato più esterno del film di passivazione risulta ricco in polieteri (segnali C-O) che costituiscono anche uno dei componenti principali dello strato interno. Al contrario il litio non protetto risulta passivato con quantità paragonabili di carbonati e polieteri.
3. L'uso di PEO con differente peso molecolare ha un impatto significativo nella composizione del film di passivazione. In particolare, il PEO a basso peso molecolare induce film molto ricchi in polieteri (segnale C-O) mentre al crescere del peso molecolare la frazione di carbonio ridotto (C_{sp2}) aumenta. In generale il rapporto delle aree dei segnali C-O/Csp^2 è massimo per il litio non protetto ed ha un andamento decrescente al crescere del peso molecolare del PEO che costituisce l'a-SEI.

2.4 Analisi post mortem della composizione della superficie di elettrodi di litio metallico non protetti e protetti da film di passivazione artificiale (a-SEI) mediante spettroscopia di fotoelettroni.

Gli elettrodi di litio metallico protetti e non protetti sono stati assemblati in celle simmetriche Li/Li per studiarne l'andamento delle sovratensioni durante cicli ripetuti di stripping/deposition a J= 1.0 $mAcm^{-2}$ per capacità di scarica/carica limitate pari a Q= 0.5 $mAhcm^{-2}$. I profili della differenza di potenziale di cella sono riportati nella figura 7.

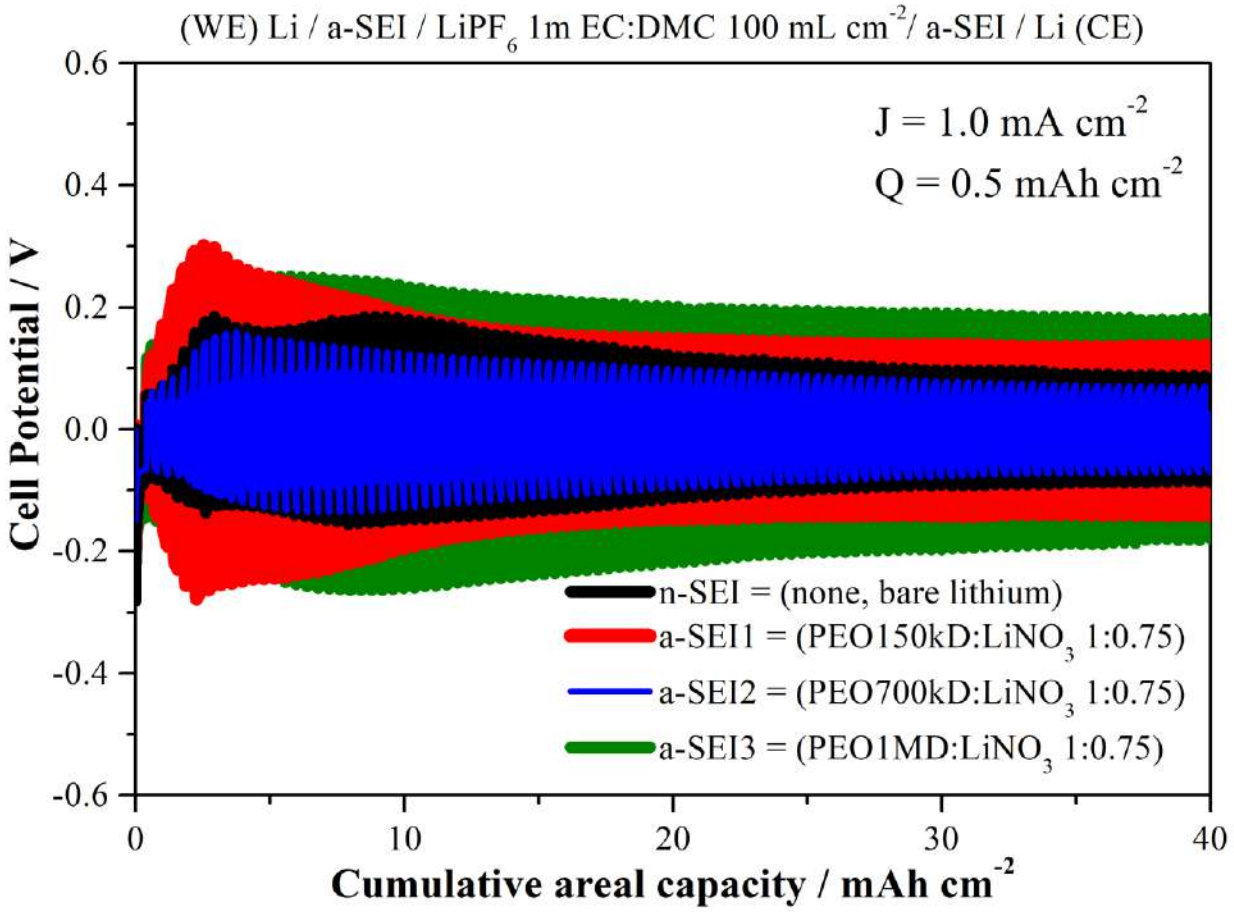


Figura 7. Profili galvanostatici delle ciclazioni delle celle simmetriche Li/Li con elettrodi non protetti e protetti.

Le prestazioni delle celle simmetriche sono alterate dalla presenza di a-SEI pre-depositati sulla superficie degli elettrodi di litio metallico. Rispetto agli elettrodi di litio non protetto le sovratensioni sono maggiori lungo

tutta la ciclazione salvo che per l'a-SEI2. Per quest'ultimo si osservano prestazioni sistematicamente migliori rispetto al benchmark di litio non protetto e rispetto agli altri a-SEI. Questo andamento completa la caratterizzazione del merito relativo di questi tre a-SEI ottenuto dalle misure di cronopotenziometria a corrente costante mostrati nella figura 8 (e già riportati nel precedente rapporto tecnico).

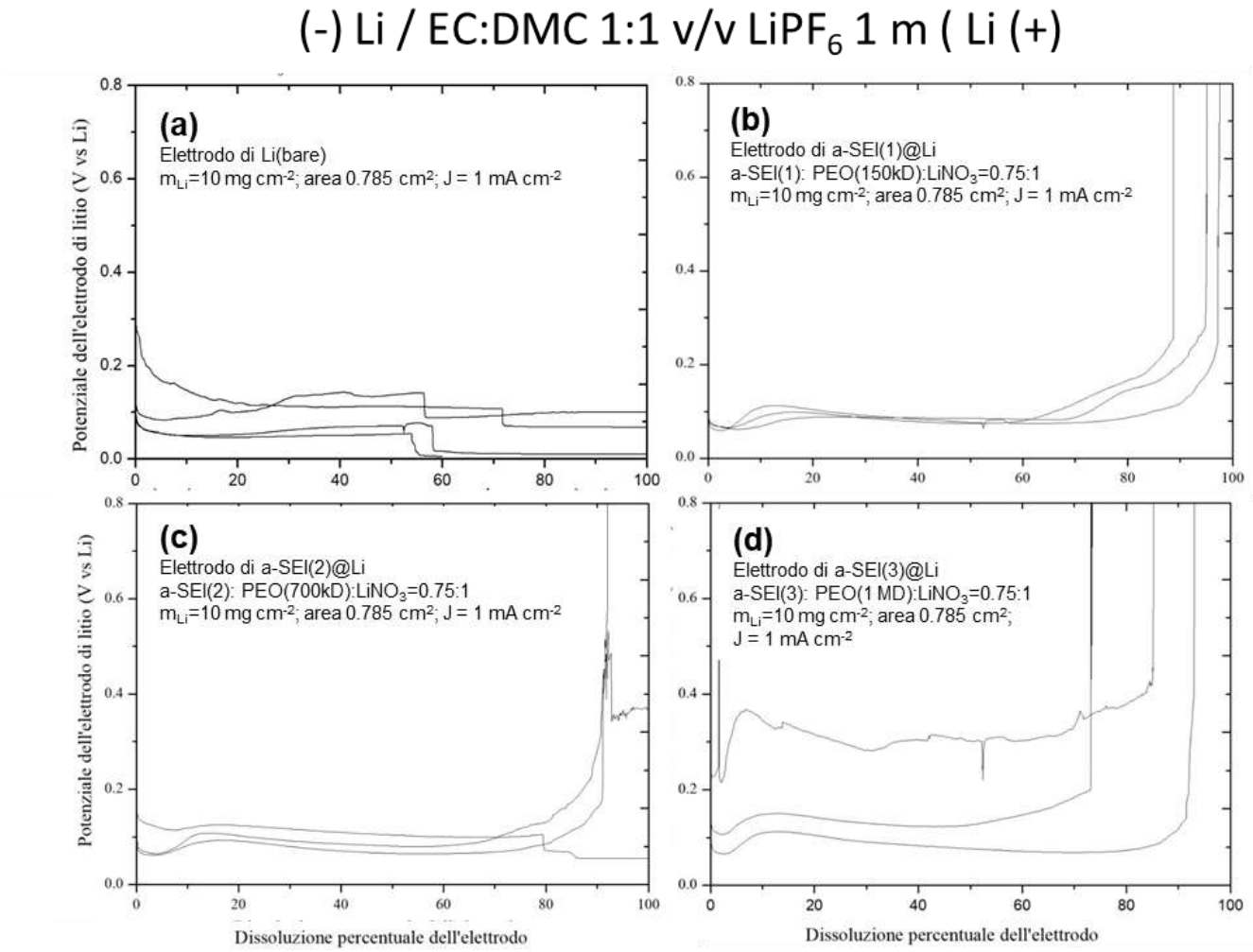


Figura 8. Profili di potenziale dello stripping a corrente costante delle celle simmetriche Li/Li con elettrodi non protetti e protetti.

È rilevante dal confronto dei vari elettrodi negli esperimenti di stripping a corrente costante e delle ciclazioni galvanostatiche ripetute (cicli di stripping/deposition) come la deposizione dell'a-SEI2 consenta di incrementare le prestazioni, evidenziando come il peso molecolare del PEO utilizzato nel blend del film di passivazione artificiale abbia un impatto rilevante nella stabilizzazione delle interfasi. D'altronde la composizione delle superfici di litio protetto è risultata non omogenea all'analisi XPS e la differente prestazione elettrochimica è inevitabilmente reminiscente della differenza dell'interfase.

Al fine approfondire la natura delle alternazioni chimiche delle interfasi dopo le ciclazioni galvanostatiche, gli elettrodi sono stati raccolti post mortem da batterie a fine vita al termine dei test riportati nella figura 7. Tali elettrodi sono stati quindi studiati mediante spettroscopia XPS seguendo il protocollo sperimentale già descritto in precedenza.

Gli spettri xps wide, registrati in tutto l'intervallo esplorato di binding energies, sono stati omessi per risparmiare spazio. Nelle figure 9a-b sono riportati gli andamenti dei rapporti O/C e O/Li per i quattro campioni nello strato esterno ed interno del film di passivazione superficiale prima e dopo la ciclazione

galvanostatica. In figura sono riportate anche le variazioni dei valori medi dei rapporti O/C e O/Li relativo all'intero SEI prima e dopo le ciclazioni.

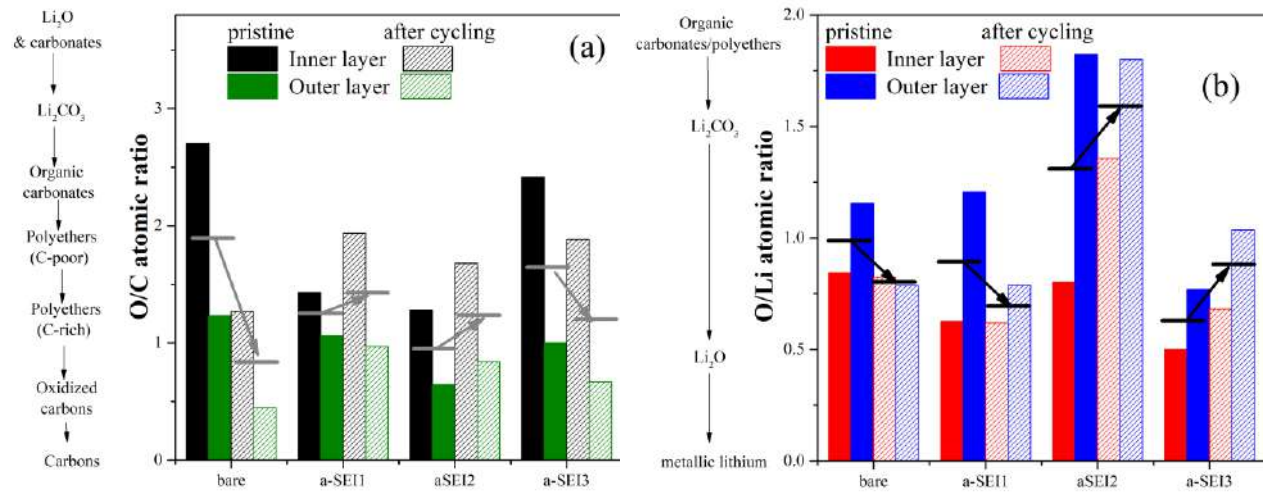


Figura 9. Analisi dei rapporti atomici O/C (a) e O/Li (b) ottenuti dagli spettri XPS dei campioni di litio non protetto e protetto con a-SEI prima e dopo le ciclazioni galvanostatiche. Le linee nere (grigie) e le frecce di identico colore indicano i livelli medi nell'intero elettrodo dei rapporti O/C e O/Li e le loro variazioni.

L'analisi delle variazioni delle composizioni relative O/C/Li ci consente di comprendere come la preparazione di film artificiali altera i processi di evoluzione e consolidamento dei SEI naturali. In particolare, nel materiale non protetto entrambi i rapporti O/C e O/Li tendono a decrescere dopo la ciclazione, sintomo questo di un film di passivazione maggiormente ridotto, più ricco di materiali carboniosi parzialmente ossidati e ossido di litio. La deposizione di a-SEI altera questi andamenti con variazioni dipendenti dal peso molecolare del PEO utilizzato. In particolare, è da notare che a-SEI2 mostra una variazione della composizione del film di passivazione dopo la ciclazione opposta a quella del litio non protetto. Nello specifico negli elettrodi protetti con a-SEI2 entrambi i rapporti O/C e O/Li tendono a crescere, sintomo di un film di passivazione maggiormente ossidato dopo la ciclazione, più ricchi in materiali carboniosi ad alto tenore di ossidazione e carbonato di litio.

Valutazioni più accurate delle alterazioni dopo le ciclazioni delle composizioni dei film di passivazione sulle superfici di litio non protetto e protetto con i 3 a-SEI possono essere tratte dall'analisi delle deconvoluzioni teoriche degli spettri XPS delle regioni del Li 1s e del C 1s rappresentate nelle figure 10-11-12-13.

Nel complesso le indagini XPS sulle regioni del C 1s e del Li 1s confermano quanto osservato dall'andamento dei rapporti atomici O/Li e O/C prima e dopo le ciclazioni galvanostatiche: nello specifico gli elettrodi protetti con a-SEI2, che mostrano prestazioni in batteria superiori rispetto agli altri materiali investigati, sono caratterizzati da un film di passivazione maggiormente ossidato contenente una frazione elevata di carbonati organici.

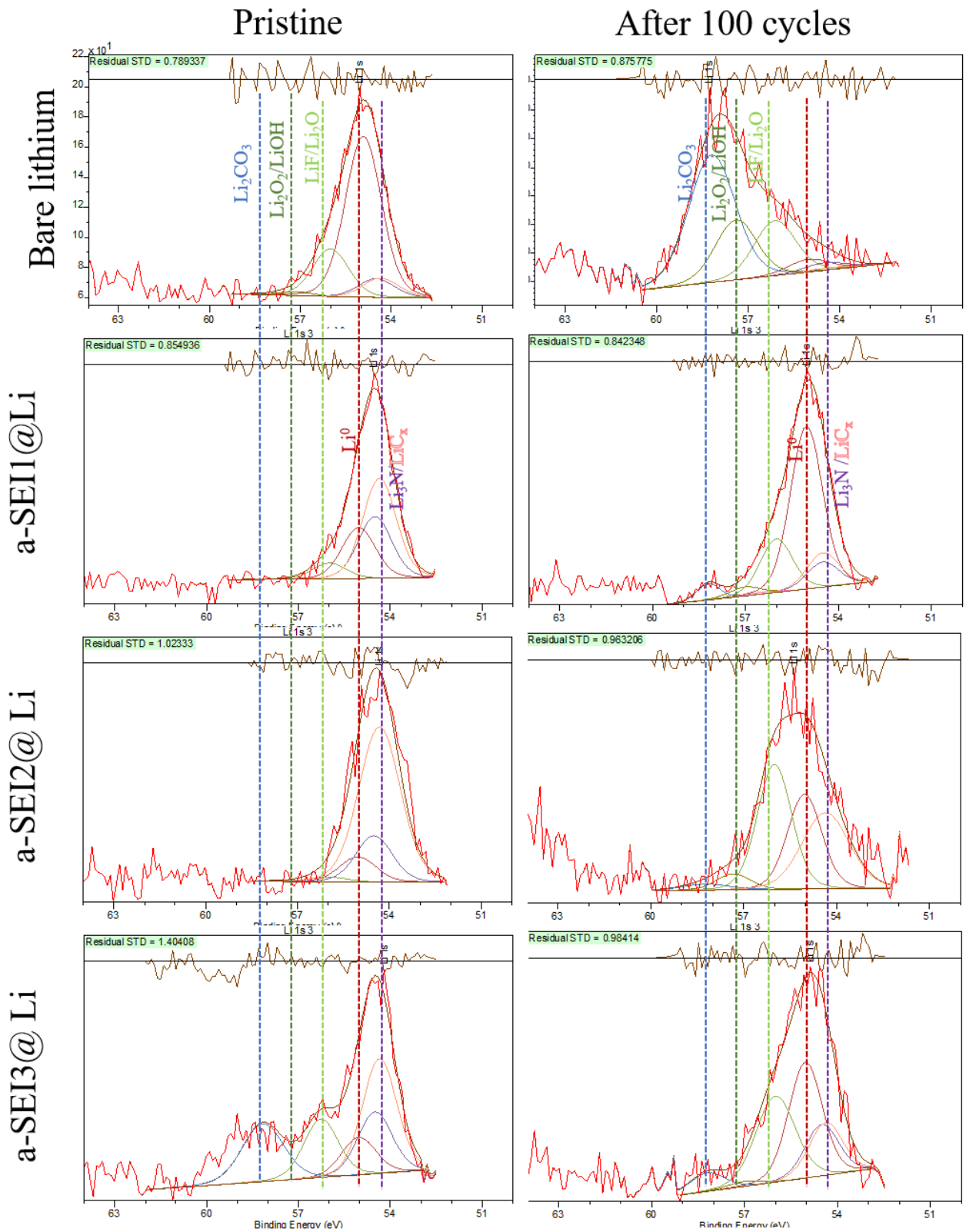


Figura 10. Regione del Li 1s degli spettri XPS dello strato esterno (outer-layer) degli elettrodi di litio metallico non protetti e protetti da a-SEI artificiali prima e dopo test galvanostatici

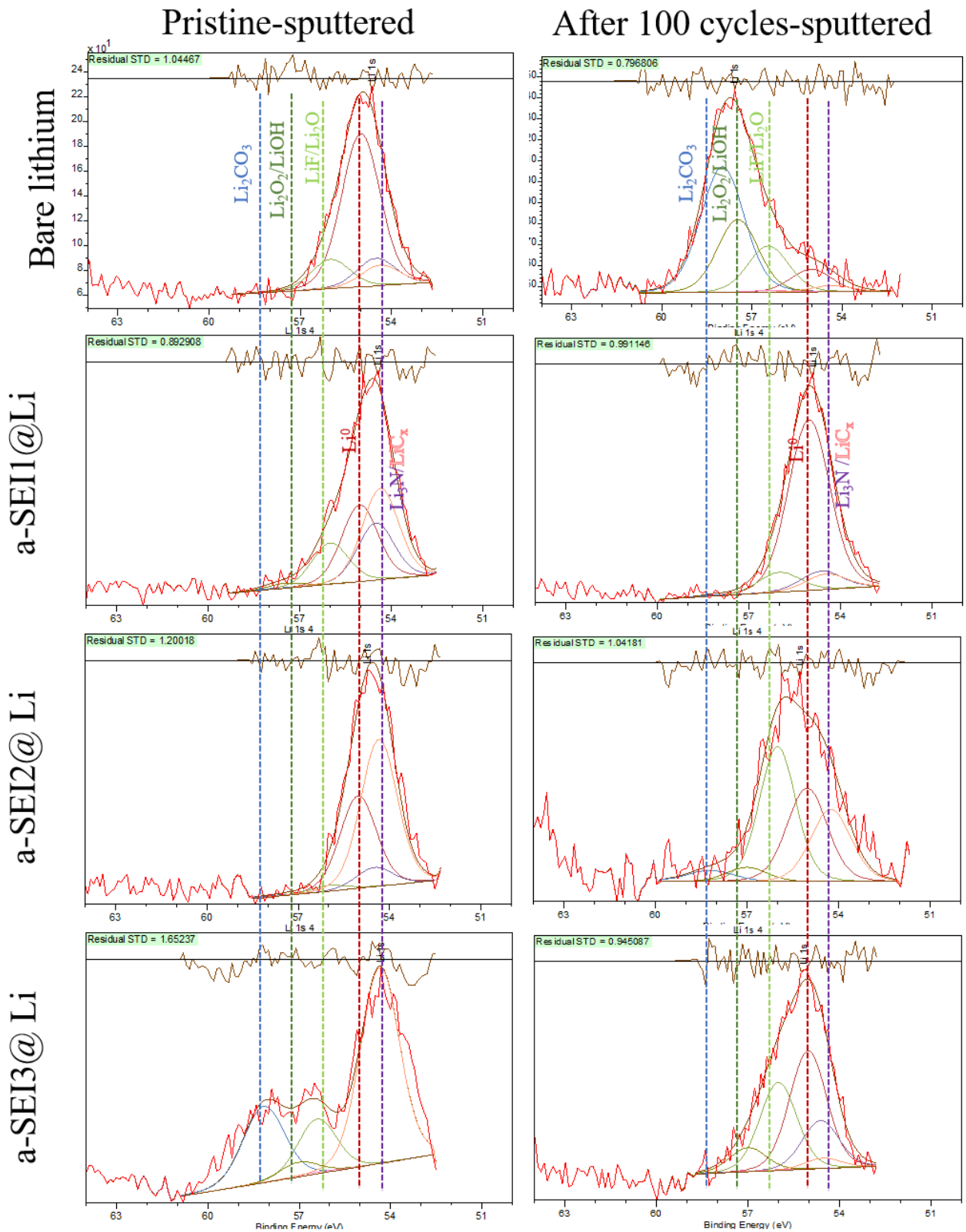


Figura 11. Regione del Li 1s degli spettri XPS dello strato interno (inner-layer, post sputtering) degli elettrodi di litio metallico non protetti e protetti da a-SEI artificiali prima e dopo test galvanostatici

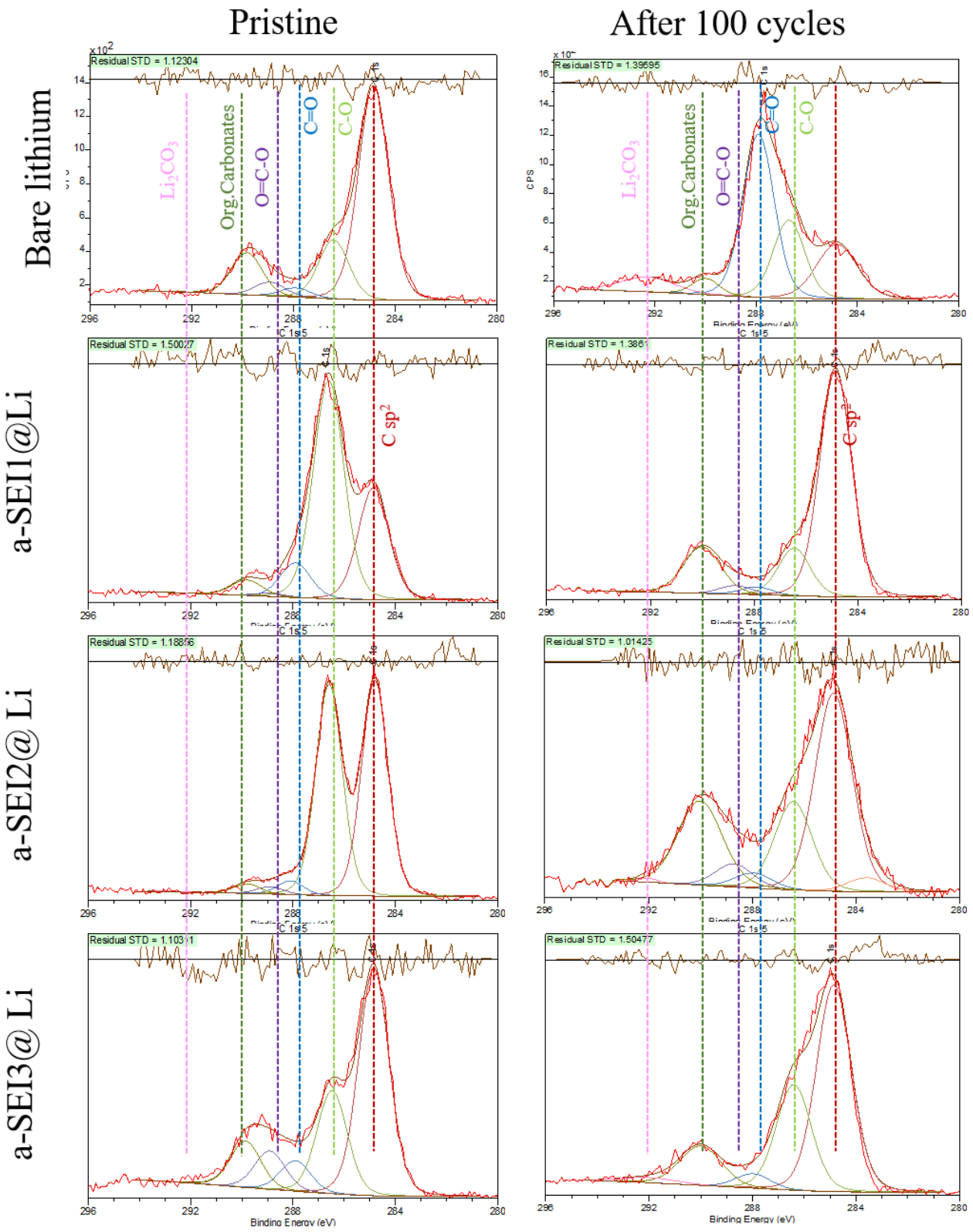


Figura 12. Regione del C 1s degli spettri XPS dello strato esterno (outer-layer) degli elettrodi di litio metallico non protetti e protetti da a-SEI artificiali prima e dopo test galvanostatici

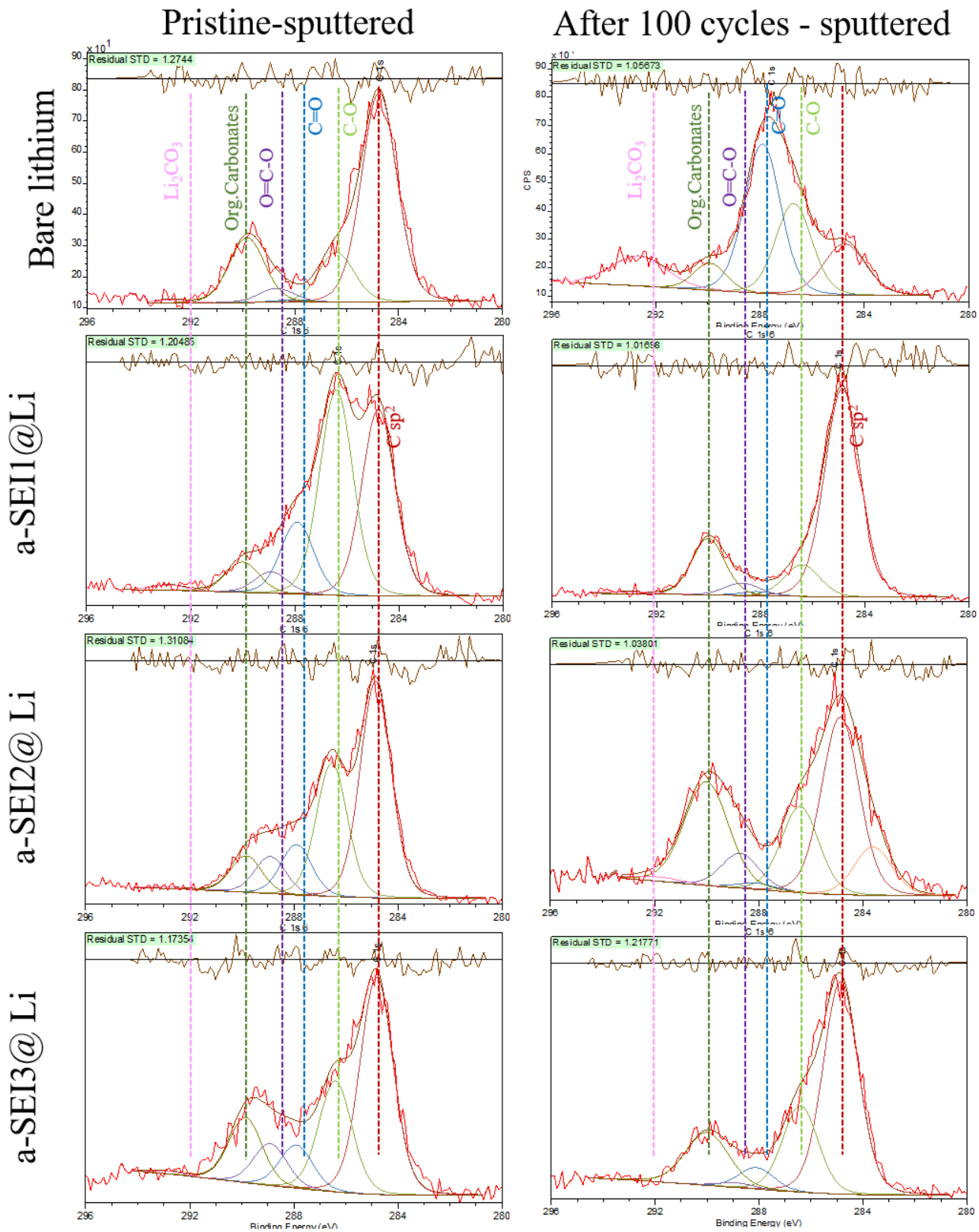


Figura 13. Regione del C 1s degli spettri XPS dello strato esterno (inner-layer, post sputtering) degli elettrodi di litio metallico non protetti e protetti da a-SEI artificiali prima e dopo test galvanostatici

2.5 *Studio dei processi di elettrodeposizione di litio metallico su substrati metallici*

Lo studio dell'elettrodeposizione del litio metallico è stato approfondito superando la configurazione di cella elettrochimica simmetrica Li/Li per affrontare l'identificazione del substrato metallico ottimale per la massimizzazione della reversibilità del processo. L'obiettivo di questa attività è volto all'ottimizzazione di un elettrodo negativo lithium-less (cioè privo di litio metallico) in grado di supportare cicli elettrochimici ripetuti di stripping/deposition di litio metallico con elevata efficienza coulombica.

Sono stati valutati quattro substrati metallici:

1. Rame metallico rugoso (MTI Corp, Cu)
2. Rame metallico ricoperto da un film composito a base carboniosa (MTI Corp, Cu@C)
3. Acciaio (MTI Corp, SS)
4. Acciaio (MTI Corp) sottoposto ad un ciclo di nanoablazione mediante tecnica LIPPS (Laser-induced periodic surface structures, SS@LIPPS1)

Il campione SS_PLAD è stato ottenuto mediante nanostrutturazione superficiale ordinata sfruttando la tecnica LIPPS e un laser impulsato Nd/YAG al nanosecondo. La tecnica LIPPS è un processo di nanoablazione controllata mediante laser quasi focalizzati su superfici in grado di produrre nanostrutturazioni periodiche [6,7]. Una rappresentazione schematica del processo LIPPS, comparato alla ablazione laser diretta ottenuta per focalizzazione puntuale, è riportata nella figura 14.

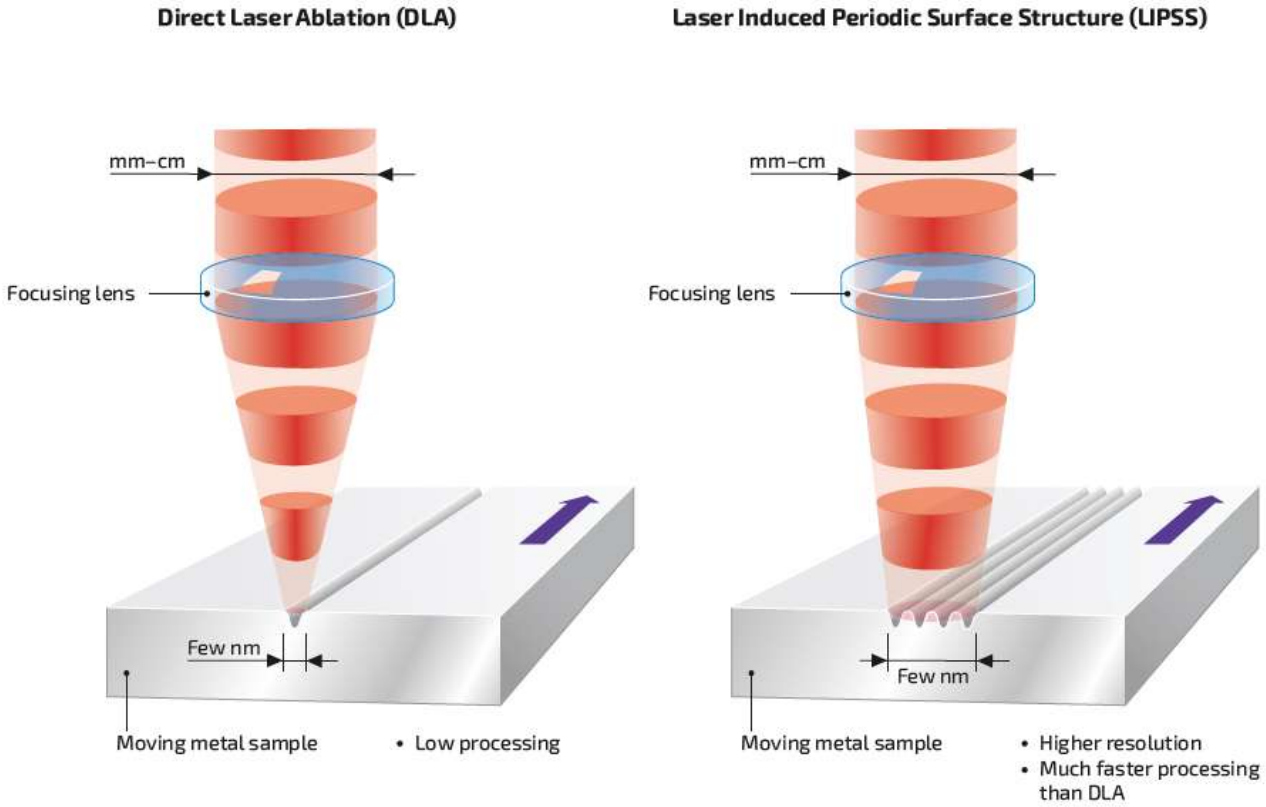


Figura 14. Rappresentazione schematica del processo LIPPS, comparato alla ablazione laser diretta ottenuta per focalizzazione puntuale

Gli esperimenti LIPPS sono stati condotti in collaborazione con la Prof.ssa Angela De Bonis e la Dr.ssa Mariangela Curcio dell'Università della Basilicata e del Dr. Antonino Santagata del ISM-CNR.

Le morfologie dei quattro substrati metallici investigati sono state studiate mediante tecnica SEM: le corrispondenti microscopie sono rappresentate nelle figure 15 e 16.

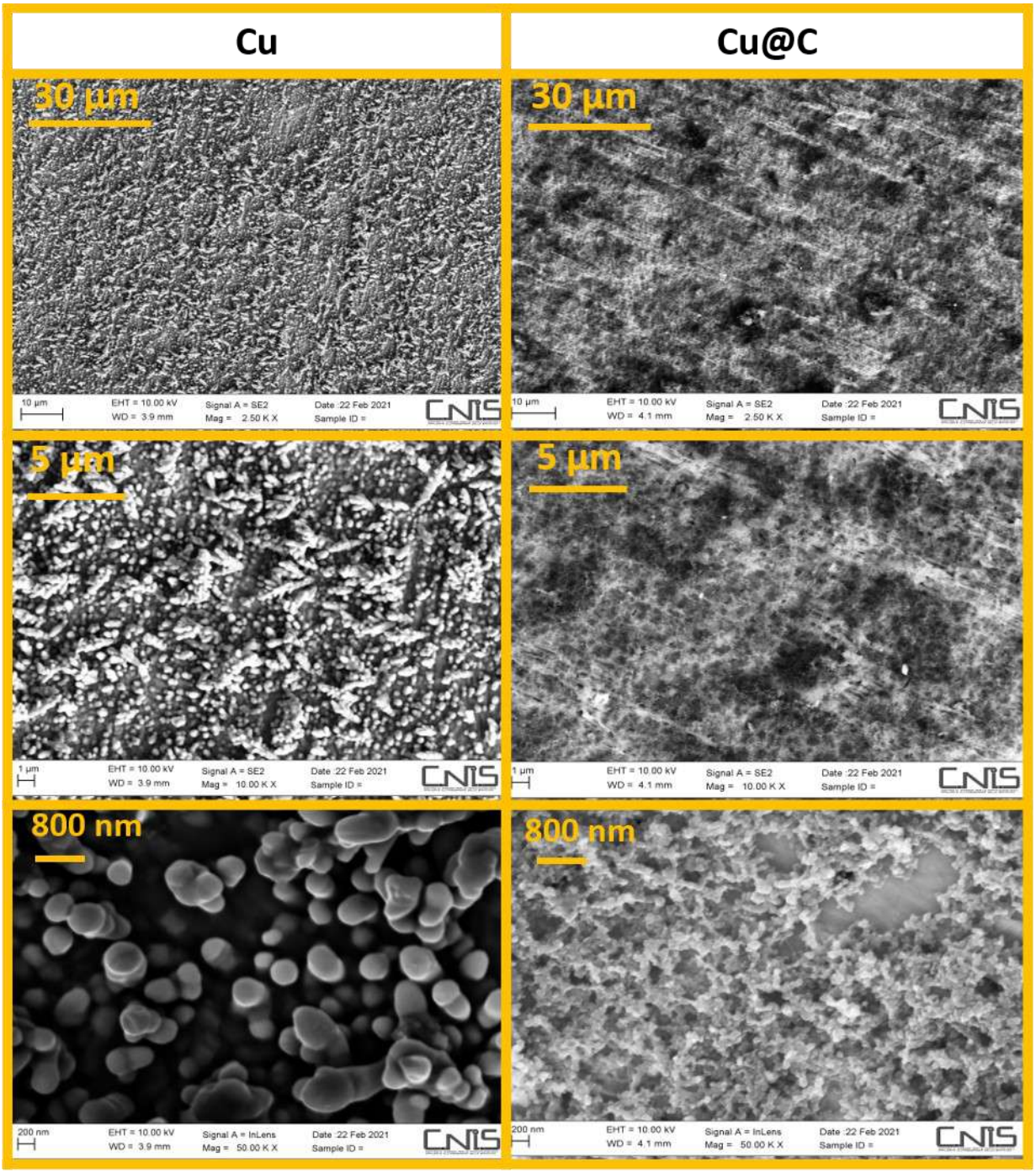


Figura 15. Microscopie elettroniche a scansione delle superficie metalliche degli elettrodi Cu e Cu@C

Le morfologie degli elettrodi di rame sono coerenti con quanto atteso mostrando delle estese rugosità su scala submicrometrica e nanometrica, rispettivamente.

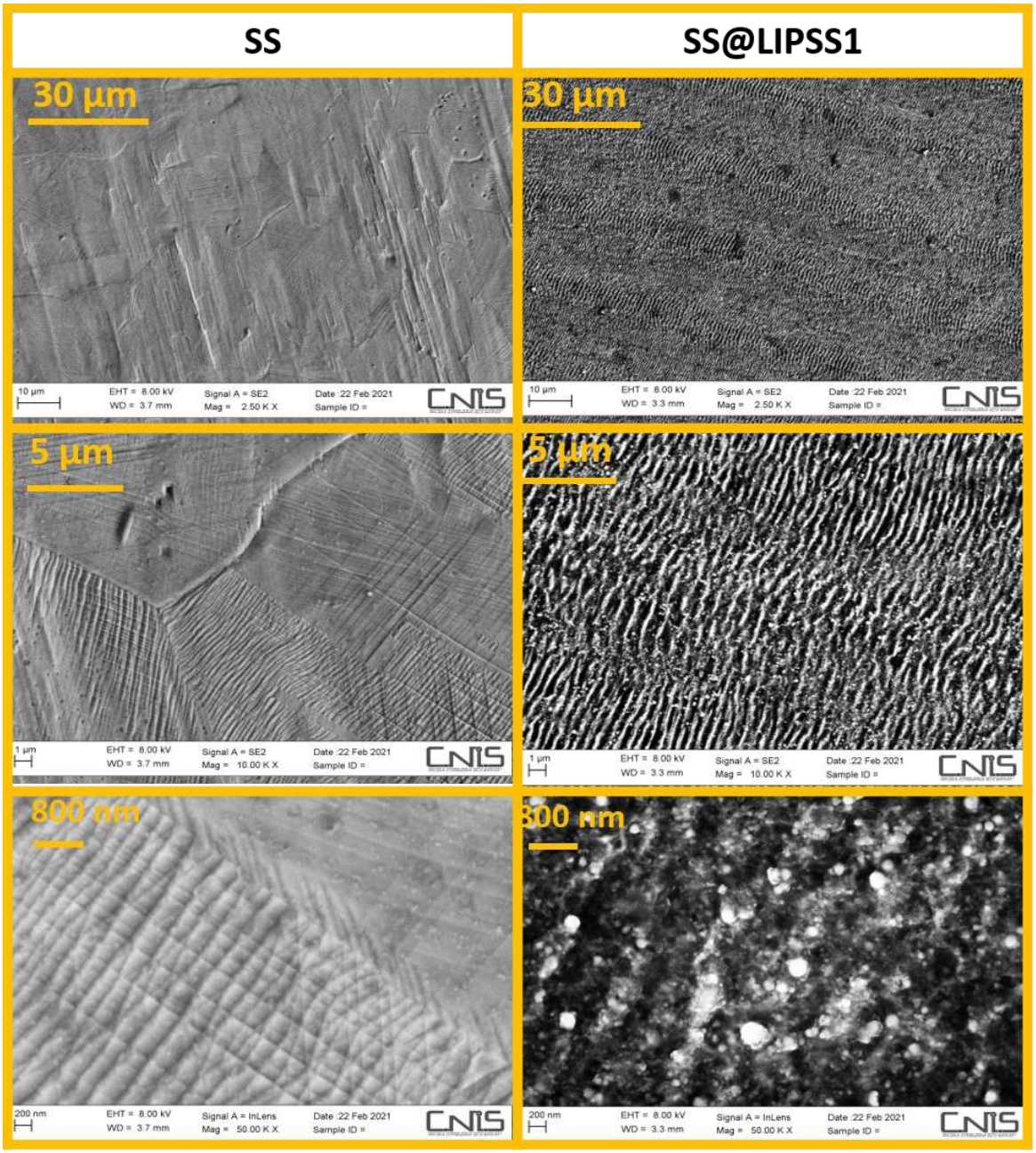


Figura 16. Microscopie elettroniche a scansione delle superficie metalliche degli elettrodi SS e SS@LIPPS

Le morfologie degli elettrodi a base di acciaio mostrano morfologie molto diverse tra loro e disomogenee rispetto a quanto osservato per gli elettrodi a base di rame. Nello specifico la superficie di SS mostra rugosità modeste se non trascurabili mentre la superficie di SS@LIPPS grating lineari paralleli della lunghezza di alcuni micron e di larghezza submicrometrica. La profondità dei grating lineari cade nel range 50-200 nanometri: una valutazione accurata mediante atomic force microscopy è in corso.

Questi elettrodi metallici sono stati assemblati in celle al litio in configurazione asimmetrica utilizzando un separatore di Celgard (El Cell Gmbt) secondo il seguente schema:

(+) Elettrodo metallico / EC:DMC 1:1 vol $LiPF_6$ 1 m on Celgard / Li (+)

Le celle assemblate sono state sottoposte a test galvanostatici nel quale l'elettrodo positivo è stato fissato come elettrodo di lavoro. Durante la scarica all'elettrodo positivo ha luogo il processo di plating del litio mentre durante la carica ha luogo il processo di stripping elettrochimico. Una rappresentazione del profilo di

potenziale tipico è riportata nella figura 17 insieme all'andamento delle efficienze coulombiche in funzione del numero di cicli di scarica/carica.

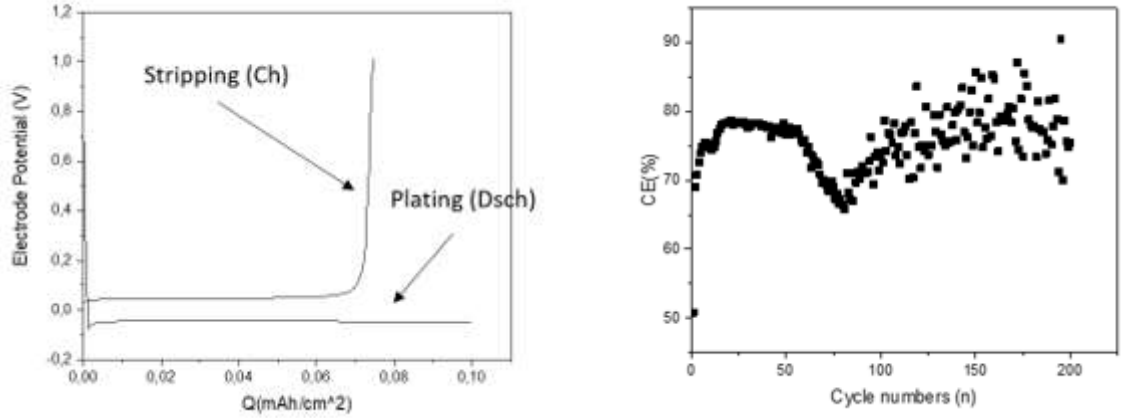


Figura 17. Rappresentazione del profilo di potenziale tipico di una cella asimmetrica Cu/Li insieme all'andamento delle efficienze coulombiche in funzione del numero di cicli di scarica/carica.

È evidente che la capacità misurata durante i processi di stripping è sistematicamente minore di quella durante i processi di deposition: questo comporta inevitabilmente una efficienza coulombica ($CE=Q_{strip}/Q_{dep}$) minore del 100% come mostrato in figura 17. La capacità in carica è limitata dalla capacità in scarica poiché l'elettrodo positivo è lithium-less e quindi siamo in una condizione analoga a quella degli elettrodi negativi ad intercalazione. Questo comporta che ogni perdita di capacità tra carica e scarica è riconducibile a due fenomeni:

1. La degradazione dell'elettrolita a potenziali al di sotto del limite di stabilità catodico dei solventi a base carbonato;
2. La formazione di dead-lithium in seguito alla rottura della continuità elettrica lungo il dendrite indotta da stripping selettivo sulla base delle ramificazioni come rappresentato qualitativamente nella figura 18 tratta da [8].

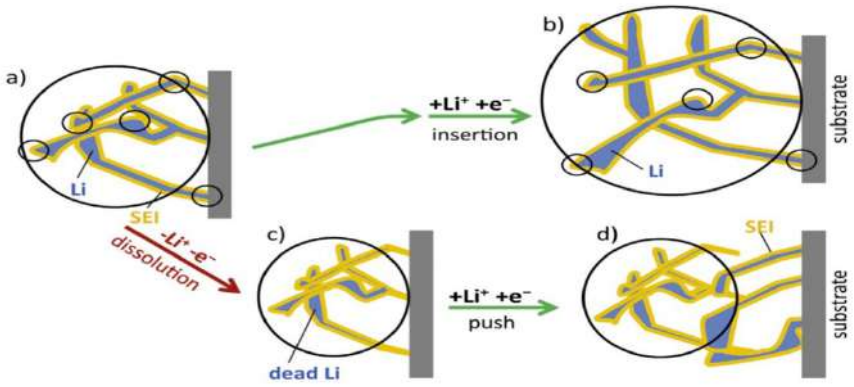


Figura 18. Rappresentazione schematica dei processi di plating (insertion) e stripping (dissolution) elettrochimici di litio sulla superficie di un elettrodo metallico e formazione di dead-lithium.

Questo test elettrochimico è quindi una verifica sperimentale molto severa del merito relativo di substrati e a-SEI nella capacità di promuovere processi di elettrodeposizione ed elettrodissoluzione del litio metallico con elevata reversibilità chimica ed elettrochimica.

Nella figura 19 è riportato il confronto delle prestazioni elettrochimiche in termini di efficienza coulombica in diverse condizioni di ciclazione (capacità limite e densità di corrente) tra tre substrati lithiumless (Cu, Cu@C e SS).

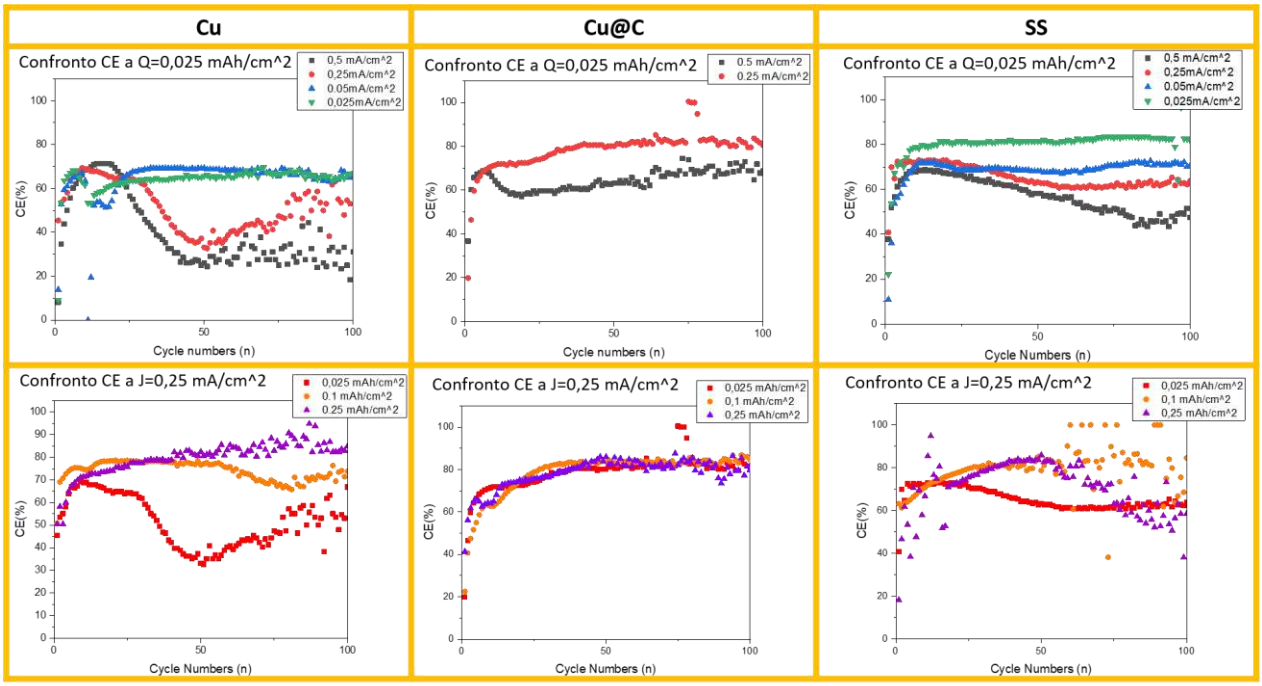


Figura 19. Prestazioni elettrochimiche (CE, efficienza coulombica) in diverse condizioni (limite di capacità e densità di corrente) in celle asimmemtriche (+)/substrato/elettrolita/Li(-), con substrato Cu, Cu@C e SS.

Le prestazioni di tutte e tre i substrati sono insoddisfacenti in tutte le condizioni di ciclazione. Infatti l'efficienza coulombica non supera mai, se non sporadicamente, il 90%, valore del tutto inadeguato a qualunque applicazione reale. Tuttavia, è necessario sottolineare come questi valori sono i riferimenti per qualunque miglioramento indotto dalla nanostrutturazione mediante LIPPS o deposizione di a-SEI.

Nella figura 20 è rappresentato un confronto per una specifica condizione di ciclazione (capacità limite 0.25 $mAhcm^{-2}$, densità di corrente 025 $mAcm^{-2}$) tra i tre materiali e SS-LIPPS1.

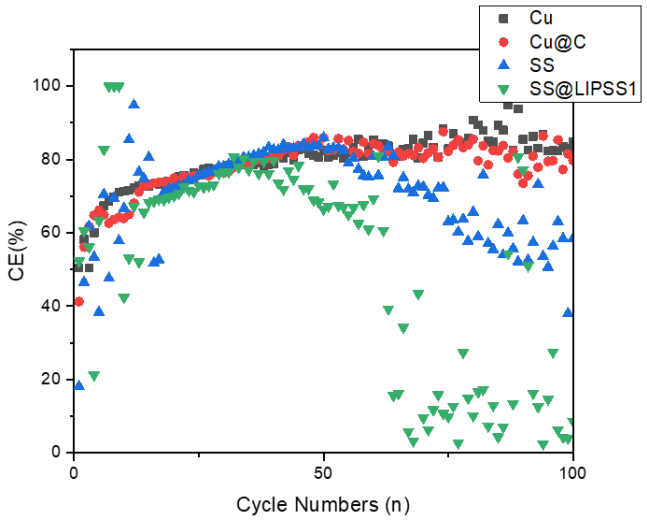


Figura 20. Confronto tra le prestazioni elettrochimiche (CE, efficienza coulombica) in celle asimmetriche (+)/substrato/elettrolita/Li(-.) con i quattro differenti substrati per Q=0.25 $mAhcm^{-2}$ e J=0.25 $mAcm^{-2}$.

Il confronto tra le prestazioni conferma la sostanziale similitudine nelle inefficienze di stripping/deposition tra i substrati metallici. L'unica limitata difformità si osserva negli elettrodi SS e SS@LIPSS1 nei quali tra i cicli 10 e 20 si osservano CE che approssimano il 100%. Queste oscillazioni sono state confermate con esperimenti in triplicato ed evidenziano una peculiarità specifica.

Per approfondire questo aspetto sono state indagate le morfologie post mortem mediante SEM degli elettrodi recuperati dopo elettrodeposizione di 0.25 $mAhcm^{-2}$ di litio a 0.25 $mAcm^{-2}$ in figura 20. Le microscopie post mortem degli elettrodi sono rappresentate nella figura 21.

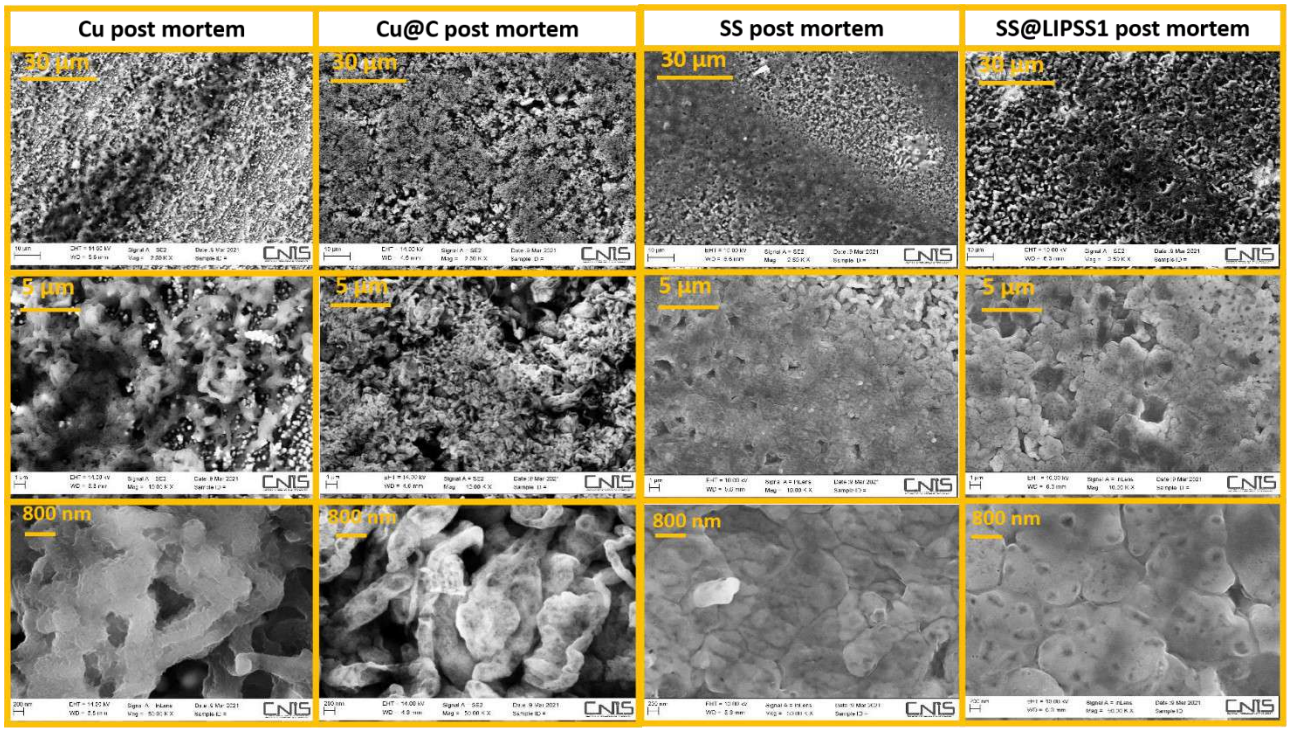


Figura 21. Confronto tra le morfologie degli elettrodi recuperati post mortem dopo elettrodeposizione di litio in celle asimmetriche (+)/substrato/elettrolita/Li(-.) con i quattro differenti substrati per Q=0.25 $mAhcm^{-2}$ a J=0.25 $mAcm^{-2}$.

Appare evidente come l'elettrodeposizione su Cu e Cu@C avvenga con la formazione di vaste strutture tridimensionali dendritiche molto porose che ricoprono in modo omogeneo la superficie degli elettrodi. E' rilevante in particolare la presenza di vaste porosità di dimensione submicrometrica che separano i dendriti. Negli elettrodi SS e SS@LIPPS1 al contrario si osserva la crescita di strati compatti con rari pori di dimensione nanometrica o submicrometrica. Queste strutture planari compatte appaiono originate dalla coalescenza di domini cristallini di litio che accrescendosi durante il plating arrivano a contatto. A questa difformità morfologica è possibile ricondurre la modesta differenza di prestazioni elettrochimiche in termini efficienza coulombica tra gli elettrodi Cu/Cu@C e la coppia SS(SS@LIPPS1.

Conclusioni

Le attività di questo secondo anno di attività si sono articolate su due principali obiettivi:

1) Preparazione e caratterizzazione ex ante di film artificiali (a-SEI) a base di polietilen-ossido a diverso peso molecolare depositati su superfici di litio metallico mediante tecniche elettrochimiche e spettroscopia elettronica di fotoemissione (XPS). Analisi chimica dell'evoluzione della composizione del film di passivazione naturale n-SEI dopo ciclazione galvanostatica in presenza e assenza di a-SEI mediante spettroscopia XPS.

2) Studio dei processi di elettrodeposizione di litio metallico su substrati metallici (rame, rame-carbone, acciaio, acciaio modificato superficialmente, indicati con i codici Cu, Cu@C, SS, SS@LIPPS1) mediante tecniche galvanostatiche e microscopia elettronica a scansione (SEM). Analisi della reversibilità del processo di elettrodeposizione, valutazione delle sovratensioni, studio delle morfologie degli elettrodepositi e della loro composizione atomica mediante spettroscopia di dispersione di raggi X (EDX).

I risultati sperimentali qui riportati suggeriscono alcune naturali evoluzioni delle attività di ricerca da completare nel terzo anno di attività:

A. Completamento dello studio riguardante l'uso di elettrodi Cu@LIPPS e SS@LIPPS con differenti nanostrutturazione in celle al litio metallico asimmetriche con elettrolita convenzionale a base di carbonati organici e litio esafluorofosfato.

B. Formazione di a-SEI a base di PEO a medio peso molecolare (a-SEI2) sulla superficie di substrati metallici come elettrodi lithium-less e caratterizzazione di tali elettrodi in celle al litio metallico asimmetriche con elettrolita convenzionale a base di carbonati organici e litio esafluorofosfato.

C. Formazione di a-SEI in situ mediante condizionamento elettrochimico di elettrodi metallici mediante degradazione elettrochimica controllata di soluzioni aprotiche a base eterea. Caratterizzazione di tali elettrodi in celle al litio metallico asimmetriche con elettrolita convenzionale a base di carbonati organici e litio esafluorofosfato.

D. Accoppiamento dell'elettrodo metallico protetto a maggiore efficienza con un elettrodo positivo convenzionale (e-g- LiFePO4 o NMC) per realizzare una cella secondaria completa lithium-less in grado di sostenere ciclazioni galvanostatiche a temperatura ambiente con reversibilità paragonabile ad analoghe formulazioni con elettrodi negativi a base di litio metallico.

3 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, doi:10.1016/J.COELEC.2017.10.006.
2. Walton, John. *Peak Fitting with CasaXPS : A Casa Pocket Book*; Acolyte Science, 2010; ISBN 9780954953317.
3. NIST X-Ray Photoelectron Spectroscopy Database Available online: http://srdata.nist.gov/xps/.
4. 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, doi:10.1021/acsaem.8b00406.
5. 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, doi:10.1016/j.electacta.2010.05.072.
6. Bonse, J.; Rosenfeld, A.; Krüger, J. Implications of Transient Changes of Optical and Surface Properties of Solids during Femtosecond Laser Pulse Irradiation to the Formation of Laser-Induced Periodic Surface Structures. In Proceedings of the Applied Surface Science; Elsevier B.V., April 1 2011; Vol. 257, pp. 5420–5423.
7. Barb, R.A.; Hrelescu, C.; Dong, L.; Heitz, J.; Siegel, J.; Slepicka, P.; Vosmanska, V.; Svorcik, V.; Magnus, B.; Marksteiner, R.; et al. Laser-Induced Periodic Surface Structures on Polymers for Formation of Gold Nanowires and Activation of Human Cells. *Applied Physics A: Materials Science and Processing* **2014**, *117*, 295–300, doi:10.1007/s00339-013-8219-9.
8. Steiger, J.; Kramer, D.; Mönig, R. Microscopic Observations of the Formation, Growth and Shrinkage of Lithium Moss during Electrodeposition and Dissolution. *Electrochimica Acta* **2014**, *136*, 529–536, doi:10.1016/j.electacta.2014.05.120.

4 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

5 Ringraziamenti

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. Gli autori ringraziano la Prof.ssa Angela De Bonis e la Dr.ssa Mariangela Curcio dell'Università della Basilicata e il Dr. Antonio Santagata per la collaborazione nella realizzazione delle nanostrutturazioni mediante tecnica LIPPS sulle superfici metalliche.

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

Professore Associato 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 ho ricoperto il ruolo di Ricercatore Universitario a tempo indeterminato presso l'Università della Basilicata; e dopo il trasferimento nel dicembre 2018 presso l'Università di Roma La Sapienza dove sono Professore Associato dal settembre 2020.

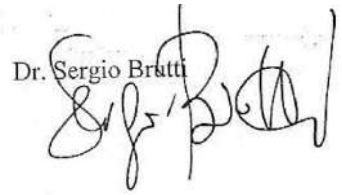
Autore di 110 pubblicazioni nell'ambito della Scienze dei Materiali e della Chimica Fisica dei Solidi su rivista internazionale peer-reviewed

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", PAR2017-18, AdP 2019-2021 H2020, Gruppi di Ricerca Regione Lazio)

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

Membro dei comitati organizzatori dei Festival della Chimica della sezione Basilicata della Società Chimica Italiana nel 2016, 2017 e 2018 e del 2° Convegno di Didattica delle Scienze; membro dell'editorial board di Crystal e Nanomaterials (MDPI), Chair o co-Chair del Workshop Divisionale della Divisione di Chimica Fisica della Società Chimica Italiana nel 2020 e del Congresso IWES2021 nel febbraio 2021.

Roma, aprile 2021


Dr. Sergio Bratti