

Ricerca di Sistema elettrico



Elettroliti e separatori innovativi e sostenibili per celle litio
ione e litio metallico

C. Arbizzani, G. Lacarbonara, A. Sette, L. Bargnesi, N. Albanelli,
F. Capodarca, G. Zammarchi



ALMA MATER STUDIORUM
UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

Elettroliti e separatori innovativi e sostenibili per celle litio ione e litio metallico

C. Arbizzani, G. Lacarbonara, A. Sette, L. Bargnesi, N. Albanelli, F. Capodarca, G. Zammarchi

Dicembre 2024

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica -ENEA Piano Triennale di Realizzazione 2022-2024

Obiettivo: Decarbonizzazione

Progetto: Tema di ricerca 1.2 – Progetto integrato Tecnologie di accumulo elettrochimico e termico.

Linea di attività: Numero LA 23

Responsabile del Progetto: Margherita Moreno, ENEA

Responsabile del Work Package: Margherita Moreno, ENEA

Responsabile Linea di Attività: Catia Arbizzani

Mese inizio previsto: 1 luglio 2023

Mese inizio effettivo: 1 luglio 2023

Mese fine previsto: 31 dicembre 2024

Mese fine effettivo: 31 dicembre 2024

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione: Si ringrazia per la collaborazione alle attività svolte l'Università di Chalmers per le misure Raman operando e XPS in situ.

Indice

1	Risultati attesi	4
2	Risultati ottenuti	4
3	Prodotti attesi.....	4
4	Prodotti ottenuti	4
5	Analisi degli scostamenti su attività e risultati	4
6	Sintesi delle attività svolte	5
7	Dettaglio delle attività svolte	5
7.1	Elettroliti a base di carbonati organici con additivi.....	5
7.2	Separatori sostenibili	9
7.3	Elettroliti polimerici	12
7.4	Bibliografia	14
8	Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte	14
9	Pubblicazioni scientifiche.....	14
10	Eventi di disseminazione	15

Indice delle figure

Figura 1 - Capacità specifica (simboli pieni) e efficienza coulombica (simboli vuoti) di celle Li//NMC a C/2 dopo i cicli di formazione a C/10 [1].	6
Figura 2 - Cicli di deposizione/stripping di celle Li//Li in (a) 1 M LiTFSI EC: DMC e (b) 1 M LiTFSI in EC: DMC + 50 mM NH ₄ PF ₆ a diverse densità di corrente [2].	6
Figura 3 - Immagini SEM di elettrodi di cella Li//Li dopo 10 cicli di deposizione/stripping a 0,5 mA cm ⁻² in (a-c) 1 M LiTFSI in EC: DMC e dopo (d-f) 10 cicli e (g-i) 100 cicli in 1 M LiTFSI in EC: DMC + 50 mM NH ₄ PF ₆ [2].	7
Figura 4 - Immagini al microscopio ottico in situ (50x) della cella Li//Li in (a) 1 M LiTFSI EC: DMC e (b) 1 M LiTFSI EC: DMC + 50 mM NH ₄ PF ₆ prima dei cicli (sinistra) e dopo il 10° ciclo (destra) a 0,5 mA cm ⁻² . Intensità Raman (operando) di bande selezionate durante i cicli in (c,d) 1 M LiTFSI EC: DMC, (e,f) 1 M LiTFSI EC: DMC + 50 mM NH ₄ PF ₆ a (c, e) 880-945 cm ⁻¹ e (d,f) 705-725 cm ⁻¹ [2].	7
Figura 5 - Spettri XPS ad alta risoluzione delle regioni (a) C1s, (b) O1s, (c) F1s, (d) N1s, (e) S2p e (f) Li1s da elettrodi di litio ciclato, 10 cicli a 0,5 mA cm ⁻² in celle Li//Li con LiTFSI 1 M in EC: DMC con e senza NH ₄ PF ₆ 50 mM [2].	8
Figura 6 - Film di a) PLA, b) PEGDME-EVOH e c) chitosano-EVOH [3].	10
Figura 7 - Immagini SEM di membrane chitosano-EVOH immerse (a, b) in acqua per 10 min, (c, d) in acqua/etanolo per 10 min e (e,f) in acqua per 2 min [4].	10
Figura 8 - Cicli di deposizione e stripping di litio in celle simmetriche Li//Li con LP30 e separatore Celgard, chitosano-EVOH e EVOH-PEGDME a 0,125 mA cm ⁻² (rosso), 0,250 mA cm ⁻² (blu), 0,500 mA cm ⁻² (nero).	11
Figura 9 - Profili di carica e scarica di celle LFP//FP e stabilità al ciclaggio a C/2, dopo 3 cicli a C/10 con separatori chitosano-EVOH e Celgard.	11
Figura 10 - Cicli di carica/scarica di Li/PVDF-HFP-TEGDME/NMC a C/10 e 30°C.	12
Figura 11- a) Membrana di PAN, dischetto di PAN seccato, c) 100 cicli voltammetrici di una cella Li/PAN-DOL/acciaio a 5 mV/s per la polimerizzazione elettroiniziata di 100 µl di DOL [5].	12
Figura 12 - Conducibilità ionica di diverse formulazioni misurata a 25 °C [7].	13
Figura 13 - Stabilità di PEOJ_13_201 in cella Li//Li a RT [7].	13

Indice delle tabelle

Tabella 1 - Polimeri utilizzati, solvente e temperatura di dissoluzione [3].	9
Tabella 2 - Caratteristiche dei polimeri testati (A=0,785 cm ²) e numero di MacMullin calcolato considerando la resistività elettrolita (PC-Et ₄ NBF ₄) a 30°C = 115 Ω cm.	10

1 Risultati attesi

- Elettroliti a base di carbonati organici con additivi: ritenzione di carica $\geq 80\%$ dopo 100 cicli e $\eta \geq 98\%$ dopo i primi 10 cicli di carica/scarica in semicella; in cella Li//Li sovratensione < 100 mV a correnti > 0.1 mA cm⁻²
- Separatori sostenibili: spessore dei separatori prodotti ≤ 50 μm e il numero di MacMullin ≤ 20
- Elettroliti polimerici gel: spessori ≤ 100 μm , conducibilità $\geq 10^{-5}$ S cm⁻¹ a temperatura ambiente (RT) e $\geq 10^{-4}$ S cm⁻¹ a 70°C

2 Risultati ottenuti

Gli obiettivi specifici previsti dal piano delle attività sono stati pienamente raggiunti e costituiscono un avanzamento nell'ambito di sistemi più sostenibili, sia dal punto di vista dei materiali che dei processi. L'unico obiettivo non pienamente raggiunto è stato lo spessore degli elettroliti gel polimerici, il più sottile di questi era 114 μm . In ogni caso, soprattutto per i sistemi con PDOL, lo spessore totale dipende dallo scaffold utilizzato e quindi si può facilmente pensare che utilizzando uno scaffold più sottile si possa raggiungere il target di spessore < 100 μm . E' stato studiato inoltre un polimero composito non gel che presenta una conducibilità $\geq 10^{-4}$ S cm⁻¹ a RT e $\geq 10^{-3}$ S cm⁻¹ a 70°C.

3 Prodotti attesi

- Formulazioni di elettroliti liquidi con additivi adatti all'utilizzo di litio metallico.
- Separatori sostenibili basati su biomateriali e prodotti utilizzando soluzioni acquose.
- Elettroliti polimerici gel ottenuti da soluzioni acquose con buone conducibilità anche a temperatura ambiente (RT).

4 Prodotti ottenuti

- Gli elettroliti e gli additivi sono prodotti commerciali e facilmente preparabili con la formulazione fornita. Sono disponibili in laboratorio.
- Separatori con dimensioni 15x10 cm, con spessore 40 μm e numero di MacMullin < 20 sono disponibili in laboratorio.
- Gli elettroliti gel a base di PVDF-HFP e TEGDME sono disponibili in laboratorio in dischi di spessore variabile da 100 a 400 μm e con conducibilità di 10^{-3} S cm⁻¹. Gli elettroliti gel contenenti PDOL sono stati preparati in situ e pertanto non sono disponibili come materiale, ma la procedura di preparazione è disponibile. Elettroliti polimerici (film di diametro 50 mm) con conducibilità $\geq 7 \cdot 10^{-5}$ S cm⁻¹ a RT e spessore ca. 350 μm sono disponibili in laboratorio.

5 Analisi degli scostamenti su attività e risultati

Non vi sono stati scostamenti dalle attività previste.

I separatori prodotti al momento non hanno le caratteristiche meccaniche richieste per una applicazione industriale, ma ci sono evidenze che l'utilizzo di plasticizzanti possa migliorare tali proprietà.

Per quanto riguarda gli elettroliti polimerici gel, i valori di conducibilità sono stati pienamente raggiunti e lo spessore può essere ulteriormente diminuito. Sono stati studiati inoltre, non previsti dal capitolato, anche elettroliti compositi (non gel) con elevata conducibilità a RT. Per quest'ultimi si prevede di modificare la preparazione, passando dall'acetonitrile a soluzioni acquose.

6 Sintesi delle attività svolte

A completamento delle attività dello scorso triennio sugli elettroliti a base di carbonati organici è stato effettuato lo studio di additivi a base di sali di ammonio e alchilammonio, utilizzando tecniche in situ e operando quali Raman e XPS per correlare il comportamento elettrochimico con la composizione del SEI e la sua evoluzione nel tempo.

Sono stati preparati e caratterizzati separatori a base di chitosano. Le tecniche utilizzate per la preparazione delle membrane sono l'inversione di fase e il casting.

Sono stati realizzati tre elettroliti polimerici: uno gel a base di PVdF, uno a base di PAN/PDOL dove il PDOL è stato ottenuto in situ mediante polimerizzazione elettroiniziata, e uno a base di PEO-Jeffamina, con lo scopo di migliorare spessore, maneggiabilità e sostenibilità dei materiali.

7 Dettaglio delle attività svolte

7.1 Elettroliti a base di carbonati organici con additivi

Riprendendo l'attività dello scorso triennio, abbiamo studiato in modo approfondito gli additivi (50 mM) NH_4PF_6 , NMe_4PF_6 (TMAPF₆) e NEt_4PF_6 (TEAPF₆) in 1 M LiTFSI in PC (di seguito chiamato solo PC). Per verificare l'effetto degli additivi abbiamo eseguito indagini SEM e test in cella completa Li//NMC [1]. Le immagini SEM evidenziano chiaramente che NH_4PF_6 porta ad una morfologia del litio più porosa, attribuibile alla reazione del litio con l'ammonio e alla formazione di H_2 nell'interfase. Al contrario, con i sali di tetraalchilammonio (TAA) si ottiene una superficie piana con asperità meno evidenti che in assenza di additivi, indicando l'effetto benefico sulla morfologia del litio depositato. La Figura 1 mostra la stabilità a ripetuti cicli galvanostatici di carica e scarica di una cella Li//NMC ($8,2 \text{ mg}_{\text{NMC}} \text{ cm}^{-2}$) a RT (circa 22°C) tra 3,0 e 4,2 V. Le celle mostrano piccole differenze riguardo alla ritenzione di capacità, e quelle con TAA sono più performanti. A parte la cella con PC- NH_4PF_6 , tutte mostrano efficienze coulombiche prossime al 99%, il che indica l'assenza di interazioni critiche tra ioni TAA e catodo NMC. La cella con l'additivo NH_4PF_6 , pur avendo una buona ritenzione di carica, mostra una peggiore efficienza coulombica, specialmente in caso di cicli prolungati. È probabile che la reazione chimica di NH_4PF_6 all'interfaccia del Li formi sottoprodotti che influenzano negativamente la stabilità della cella. Questo suggerisce la possibilità di utilizzare questo sale in concentrazioni più basse.

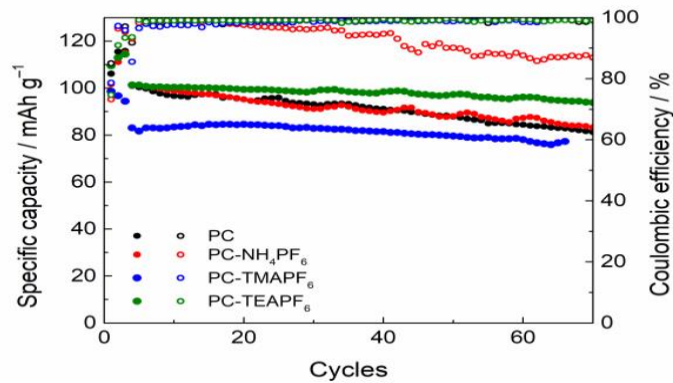


Figura 1 - Capacità specifica (simboli pieni) e efficienza coulombica (simboli vuoti) di celle Li//NMC a C/2 dopo i cicli di formazione a C/10 [1].

La nostra attività si è quindi concentrata sull'additivo NH_4PF_6 per approfondire il comportamento dell'interfase litio con tecniche operando e in situ [2]. In particolare, abbiamo studiato l'elettrolita 1 M LiTFSI in EC:DMC (di seguito indicato con EC-DMC) con e senza NH_4PF_6 . Abbiamo dapprima testato la stabilità in celle Li//Li (Figura 2) a diverse correnti e si vede che l'aggiunta di 50 mM NH_4PF_6 (Figura 2b) è favorevole ai fenomeni di deposizione/stripping. Le immagini SEM di Figura 3 mostrano che il campione di litio dopo 10 cicli senza l'additivo presenta una superficie non omogenea e ruvida. Quando è presente l'additivo, la superficie dell'elettrodo metallico presenta un gran numero di alveoli, con dimensioni comprese tra 0,1 e 1 μm . La formazione di alveoli può essere attribuita alla reazione del litio con il catione ammonio nei primissimi cicli. Dopo 100 cicli a 0,5 mA cm^{-2} in 1 M LiTFSI in EC: DMC + 50 mM NH_4PF_6 , gli alveoli che si sono formati durante le prime fasi del ciclo non sono più visibili. La superficie del litio appare uniforme, con alcune zone di nucleazione del litio chiaramente visibili. Questa osservazione concorda con l'andamento dei dati di resistenza e capacità di doppio strato dai dati di spettroscopia d'impedenza [2].

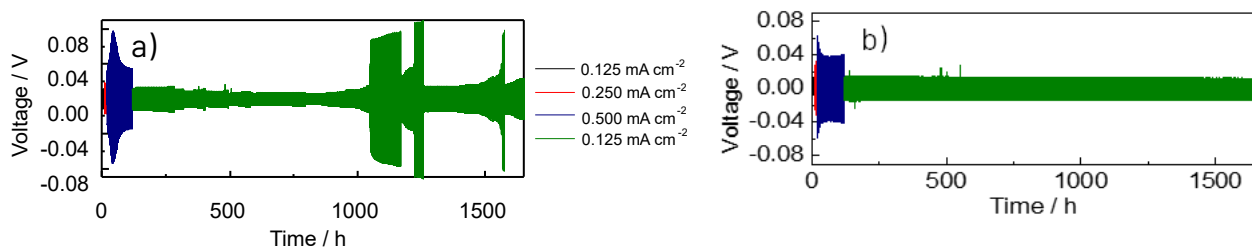


Figura 2 - Cicli di deposizione/stripping di celle Li//Li in (a) 1 M LiTFSI EC: DMC e (b) 1 M LiTFSI in EC: DMC + 50 mM NH_4PF_6 a diverse densità di corrente [2].

Abbiamo studiato la composizione dell'interfase formata con la spettroscopia Raman operando e la spettroscopia XPS, effettuate presso la Chalmers University of Technology. Le misure in operando sono state eseguite utilizzando una cella a due elettrodi Li//Li. I 10 cicli di deposizione/stripping sono stati effettuati con e senza additivo a 0,5 mA cm^{-2} . Durante i cicli, gli spettri Raman sono stati registrati ogni 5 minuti con un tempo di esposizione del campione al laser di 60 s con una media di 4 acquisizioni di 15 s. Un'immagine scattata al microscopio ottico all'inizio e alla fine dei test elettrochimici permette di visualizzare cosa accade all'interno della cella. In Figura 4 sono combinati i risultati della microscopia ottica (a, d) e la spettroscopia operando Raman (b, c, e, f).

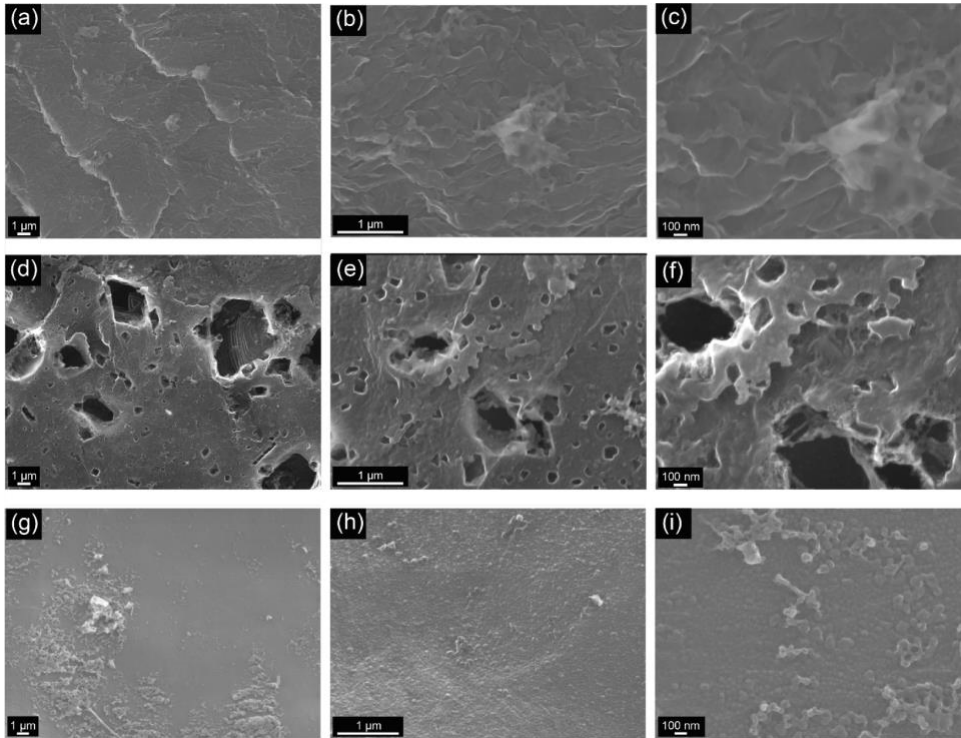


Figura 3 - Immagini SEM di elettrodi di cella Li//Li dopo 10 cicli di deposizione/stripping a 0,5 mA cm⁻² in (a-c) 1 M LiTFSI in EC: DMC e dopo (d-f) 10 cicli e (g-i) 100 cicli in 1 M LiTFSI in EC: DMC + 50 mM NH₄PF₆ [2].

Le immagini in Figura 4 a,b mostrano dove è focalizzato il laser Raman, cioè tra il separatore Whatman e il litio metallico di lavoro, a 50 μm di distanza dall'interfase del litio. Nelle Figura 4 c-f in nero è riportato il profilo di tensione dei cicli galvanostatici, mentre i diversi colori indicano i diversi componenti dell'elettrolita. I segnali Raman fluttuano seguendo i cicli di deposizione/stripping e generalmente diminuiscono durante la deposizione perché il Li si avvicina all'area irradiata e la quantità di componenti elettrolitici diminuisce, mentre avviene il contrario durante lo stripping. Dopo 14 ore, i segnali dell'elettrolita non sono più visibili quando non è presente l'additivo. Dall'immagine in situ al termine dei 10 cicli, vediamo che il litio appena depositato occupa effettivamente il campo del laser Raman.

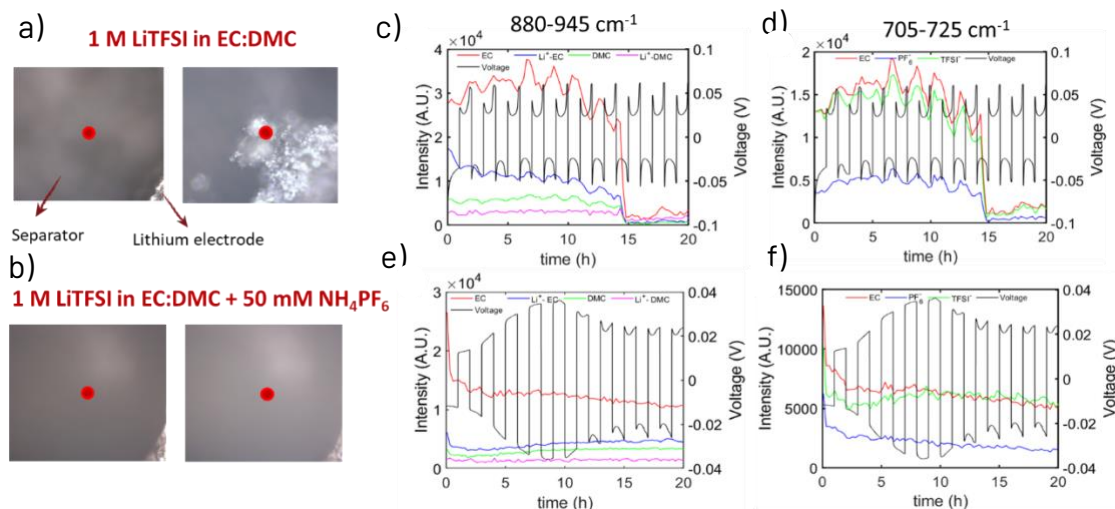


Figura 4 - Immagini al microscopio ottico in situ (50x) della cella Li//Li in (a) 1 M LiTFSI EC: DMC e (b) 1 M LiTFSI EC: DMC + 50 mM NH₄PF₆ prima dei cicli (sinistra) e dopo il 10° ciclo (destra) a 0,5 mA cm⁻². Intensità Raman (operando) di bande selezionate durante i cicli in (c,d) 1 M LiTFSI EC: DMC, (e,f) 1 M LiTFSI EC: DMC + 50 mM NH₄PF₆ a (c, e) 880-945 cm⁻¹ e (d,f) 705-725 cm⁻¹ [2].

Quando è presente NH_4PF_6 , il comportamento del segnale è caratterizzato da un calo significativo nella prima riduzione, anche se il litio è lontano dalla zona irradiata. In particolare, i segnali EC e Li^+ -EC hanno mostrato la diminuzione più evidente associata alla loro reazione all'elettrodo. Dopo il 5° ciclo, quando si suppone che si formi l'interfase, i segnali relativi al DMC, Li^+ -EC e TFSI sono quasi costanti e non si osserva l'accrescimento di dendriti (Figura 4b).

L'analisi XPS (Figura 5) rivela differenze significative nella composizione SEI degli elettrodi di litio sottoposti a cicli galvanostatici con e senza additivo. Tutti i segnali negli spettri XPS sono più intensi nel caso dei campioni di Li che è stato ciclato con l'additivo, prova che l'additivo partecipa alla formazione del SEI. NH_4PF_6 reagisce con il litio e con i componenti dell'elettrolita con sostanziale variazione nella composizione chimica dell'interfase. Per una descrizione dettagliata si rimanda al rif. [2]. La composizione chimica da misure EDX mostra un aumento del contenuto di N nella composizione dell'elettrodo, confermando la partecipazione dell'additivo alla formazione del SEI e la produzione di un SEI arricchito di azoto.

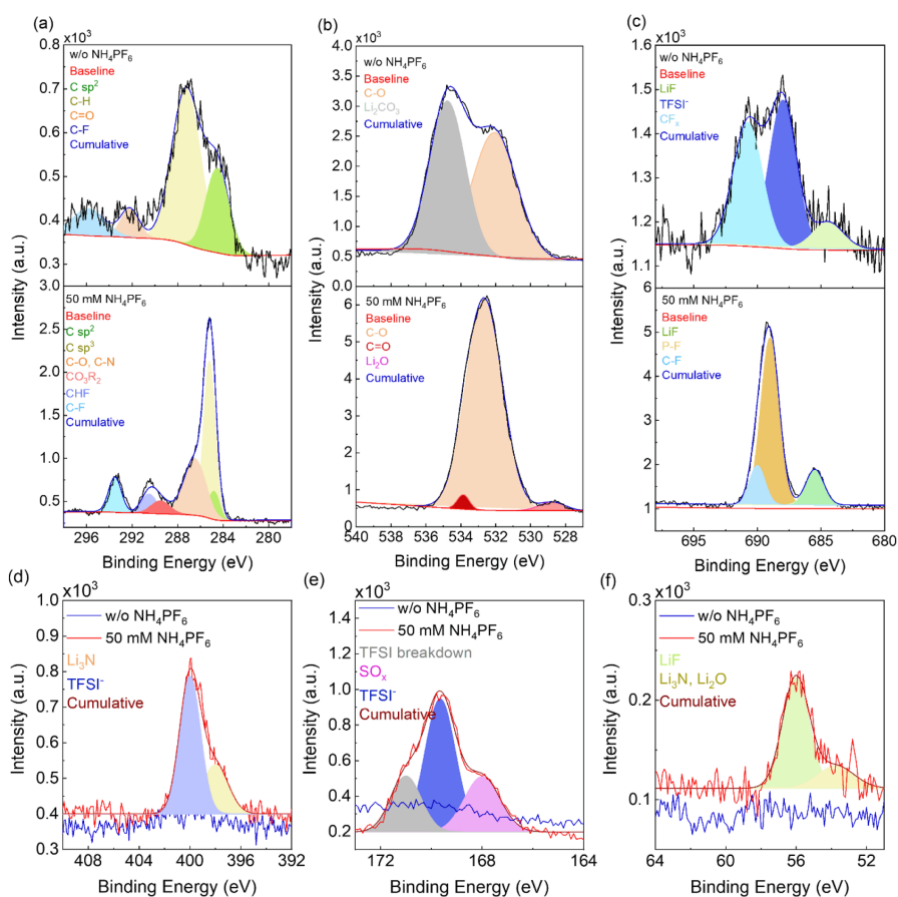


Figura 5 - Spettri XPS ad alta risoluzione delle regioni (a) C1s, (b) O1s, (c) F1s, (d) N1s, (e) S2p e (f) Li1s da elettrodi di litio ciclato, 10 cicli a $0,5 \text{ mA cm}^{-2}$ in celle Li//Li con LiTFSI 1 M in EC: DMC con e senza NH_4PF_6 50 mM [2].

Pertanto, per quanto riguarda lo studio di additivi per elettroliti organici a base di carbonati si può concludere che le misure Raman operando e XPS hanno chiarito il ruolo attivo di NH_4PF_6 nella formazione del SEI. La presenza di un additivo acido protico porta ad un pitting iniziale dell'elettrodo di litio che aumenta l'area superficiale e che diminuisce localmente la densità di corrente, mitigando la deposizione dendritica.

7.2 Separatori sostenibili

Sono stati selezionati alcuni polimeri naturali e sintetici, riportati in Tabella 1 [3], che possono essere preparati attraverso la tecnica di inversione di fase da solvente acquoso, o ottenibile da fonti rinnovabili e non tossico, per migliorare la sostenibilità del processo di produzione di batterie litio-ione. Le soluzioni polimeriche erano tutte al 10% g/ml di massa del polimero su volume del solvente. Dopo prove di solubilità e di inversione di fase in acqua per 30 minuti, il PLA, il PEGDME-EVOH e il chitosano-EVOH hanno dato i migliori risultati, come si vede in Figura 6 [3]. I film polimerici, dopo seccaggio, tendono a diventare piuttosto fragili, indicando che per ottimizzare le proprietà meccaniche potrebbe essere utile aggiungere alla formulazione un adeguato plasticizzante. Tuttavia, poiché siamo riusciti ad ottenere dischetti per effettuare le caratterizzazioni, abbiamo continuato senza plasticizzanti. Abbiamo determinato innanzitutto il numero di MacMullin mediante misure di impedenza ad alta frequenza, utilizzando celle a due elettrodi e tetraetilammoniotetrafluoro borato 1 M -propilencarbonato (PC-Et₄NBF₄), che ha una conducibilità a 30°C pari a 8.7 mS cm⁻¹. I risultati sono riportati in Tabella 2. I numeri di MacMullin ottenuti sono tutti molto bassi, decisamente inferiori rispetto a quelli dei comuni separatori commerciali che sono nell'intervallo 10-20. È interessante il valore ottenuto con PLA: se con l'utilizzo di plasticizzanti si riuscisse a produrre una membrana più sottile, tale polimero apporterebbe una bassa resistenza alla batteria in cui è inserito come separatore.

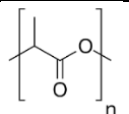
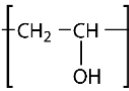
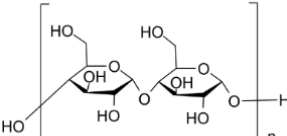
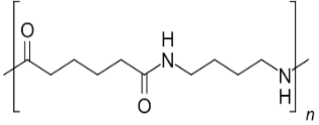
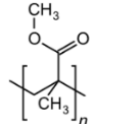
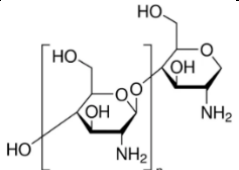
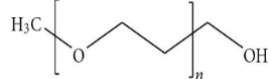
Polimero	Struttura	Solvente	Temperatura
1 - Acido polilattico (PLA)		γ -Valerolactone	ambiente
2 - Polivinilalcol (PVA)		Acqua	90°C
3 - Amido		Acqua	90°C
4 - Nylon-6,6		Acido formico e acido acetico (1:1 in massa)	ambiente
5 - Polimetilmetacrilato (PMMA)		Acqua ed etanolo (7:3 in massa)	70°C
6 - Chitosano ed etilvinilalcol (EVOH)		Acqua e acido acetico (1:1 in massa)	ambiente, poi 70°C
7 - Polietilenglicole (PEG) ed etilvinilalcol (EVOH)		Acqua e isopropanolo (3:7 in massa)	70°C

Tabella 1 - Polimeri utilizzati, solvente e temperatura di dissoluzione [3].



Figura 6 - Film di a) PLA, b) PEGDME-EVOH e c) chitosano-EVOH [3]

Tipo di polimero	Spessore (cm)	Resistenza (Ω)	Resistività (Ω cm)	Numero di McMullin
PLA	0.0106	2.3	173	1.5
Chitosano e EVOH	0.0040	1.9	378	3.3
PEG e EVOH	0.0028	1.9	542	4.7

Tabella 2 - Caratteristiche dei polimeri testati ($A=0,785$ cm²) e numero di MacMullin calcolato considerando la resistività elettrolita (PC-Et₄NBF₄) a 30°C = 115 Ω cm

Ci siamo concentrati principalmente sulla membrana chitosano-EVOH, la più sottile ottenuta (40 μ m) con un biopolimero, utilizzando anche una miscela di acqua:etanolo (80:20) per l'inversione di fase e diversi tempi di immersione (10 e 2 minuti). Le membrane immerse in acqua/etanolo non mostravano nessuna porosità evidente, mentre le membrane immerse in acqua mostravano una porosità dipendente dal tempo di immersione, con pori più grandi a tempi più lunghi (Figura 7). La completa assenza di porosità nelle prime è dovuta alla demiscelazione e miscibilità tra etanolo e acqua del bagno antisolvente. A causa della presenza di etanolo nel bagno antisolvente, la sua interazione con la soluzione polimerica impedisce l'ingresso nella regione metastabile termodinamica tra la composizione solvente, non solvente e polimerica; di conseguenza, le catene polimeriche possono riorganizzarsi e formare una superficie liscia senza generare pori.

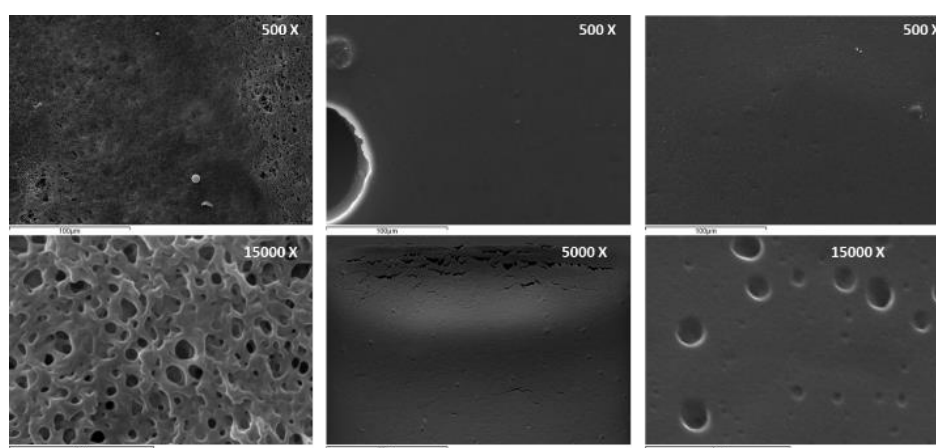


Figura 7 - Immagini SEM di membrane chitosano-EVOH immerse (a, b) in acqua per 10 min, (c, d) in acqua/etanolo per 10 min e (e, f) in acqua per 2 min [4].

Dischi di $0,785 \text{ cm}^2$ sono stati fustellati dalle membrane con inversione di fase in acqua per 10 min e seccati sotto vuoto a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ per 16 ore prima della caratterizzazione chimico-fisico ed elettrochimica. Sono state eseguite analisi termiche per identificare il grado di cristallinità e la stabilità delle membrane rispetto ai singoli componenti [4]. Le analisi TGA hanno evidenziato un'interazione tra i polimeri che migliora la stabilità termica del separatore, con un aumento della temperatura di degradazione a circa 405°C . Nonostante la lavorazione per inversione di fase, le misure DSC confermano la conservazione della cristallinità dell'EVOH, conferendo rigidità al separatore.

Il numero di MacMullin di membrane preparate con inversione di 10 min e utilizzando EC-DMC LiPF_6 (LP30) era in un range da 7 a 15, probabilmente per la disomogeneità dei pori nelle diverse zone della membrana dovuta al basso tempo di inversione di fase. La porosità più elevata, rispetto alle membrane poliolefiniche, può essere vantaggiosa: tuttavia le misure di deposizione/stripping in celle Li//Li a diversi valori di corrente hanno mostrato che la membrana chitosano-EVOH è più affetta dall'accrescimento delle dendriti, e quindi meno stabile, rispetto a quella poliolefinica. Tale comportamento può essere attribuito alla rigidità della membrana. Infatti, la membrana EVOH-PEGDME è più stabile in celle Li//Li e meglio si adatta alla formazione di dendriti, probabilmente autoriparandosi (Figura 8). Misure effettuate in cella $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ (LFP//FP) dimostrano che in assenza di Li metallico la membrana chitosano-EVOH è stabile e permette il ciclaggio della cella per oltre 100 cicli (Figura 9) [4].

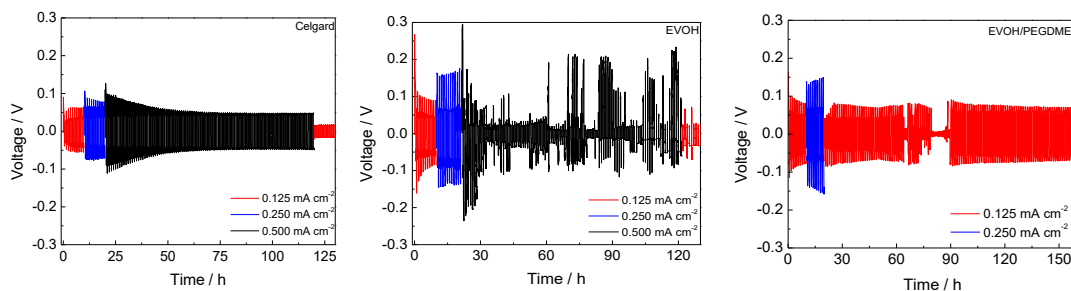


Figura 8 - Cicli di deposizione e stripping di litio in celle simmetriche Li//Li con LP30 e separatore Celgard, chitosano-EVOH e EVOH-PEGDME a $0,125 \text{ mA cm}^{-2}$ (rosso), $0,250 \text{ mA cm}^{-2}$ (blu), $0,500 \text{ mA cm}^{-2}$ (nero).

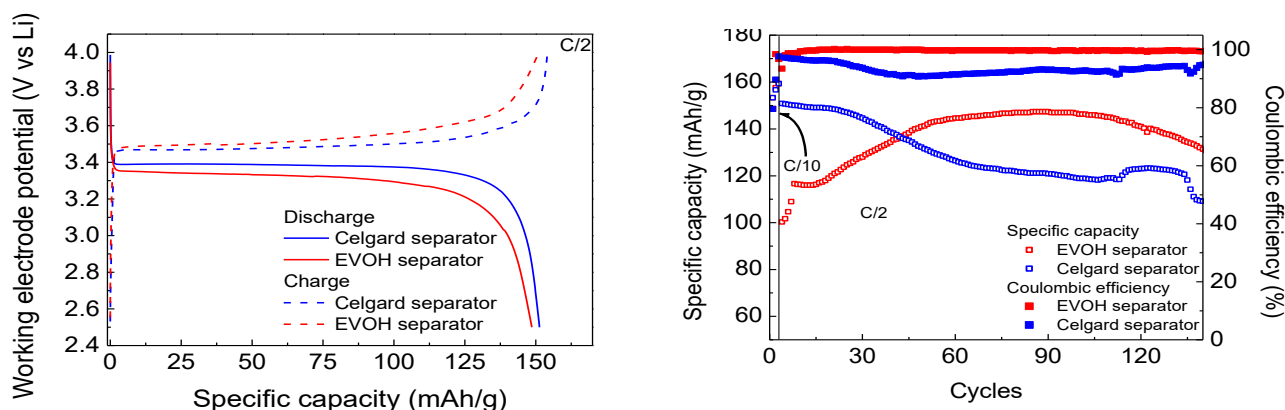


Figura 9 - Profili di carica e scarica di celle LFP//FP e stabilità al ciclaggio a C/2, dopo 3 cicli a C/10 con separatori chitosano-EVOH e Celgard.

Abbiamo pertanto dimostrato che la è possibile preparare una membrana di spessore $< 50 \mu\text{m}$ e con numero di MacMullin da 5 a 15, mediante un processo sostenibile, totalmente basato su soluzioni acquose, utilizzando polimeri compatibili dal punto di vista ambientale. Si possono ulteriormente migliorare le proprietà meccaniche con l'aggiunta di plasticizzanti preferibilmente biocompatibili.

7.3 Elettroliti polimerici

Abbiamo preparato dapprima un elettrolita gel a base di PVDF-HFP - TEGDME e LiTFSI per casting. Lo spessore dei film ottenuti andava da 100 a 400 μm . La conducibilità di tali membrane era di circa $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ a 30°C . In Figura 10a sono riportati i profili di potenziale durante i cicli di carica e scarica di una cella Li//NMC e in Figura 10b sono riportati i valori di capacità specifica e di efficienza coulombica.

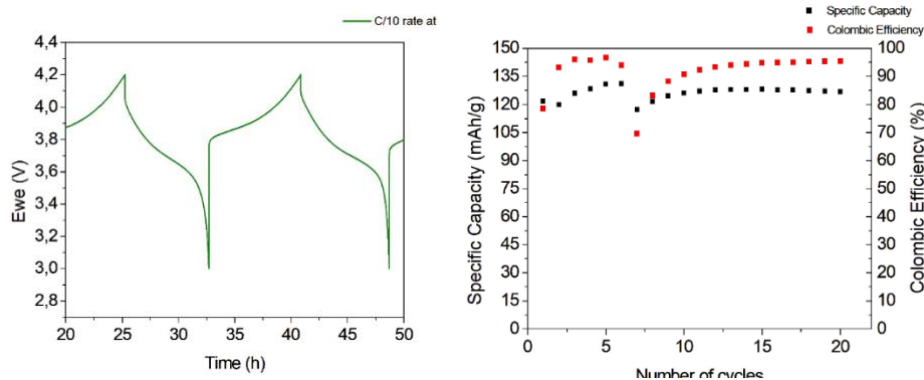


Figura 10 - Cicli di carica/scarica di Li/PVDF-HFP-TEGDME/NMC a C/10 e 30°C

Per abbassare lo spessore dell'elettrolita abbiamo pensato di realizzare dapprima una membrana di poliacrilonitrile (PAN) per inversione di fase e utilizzarla come scaffold per la polimerizzazione in situ del diossolano (DOL) (Figura 11). Il polimero gel ottenuto aveva una conducibilità a RT ca. $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ e uno spessore di circa 100 μm .

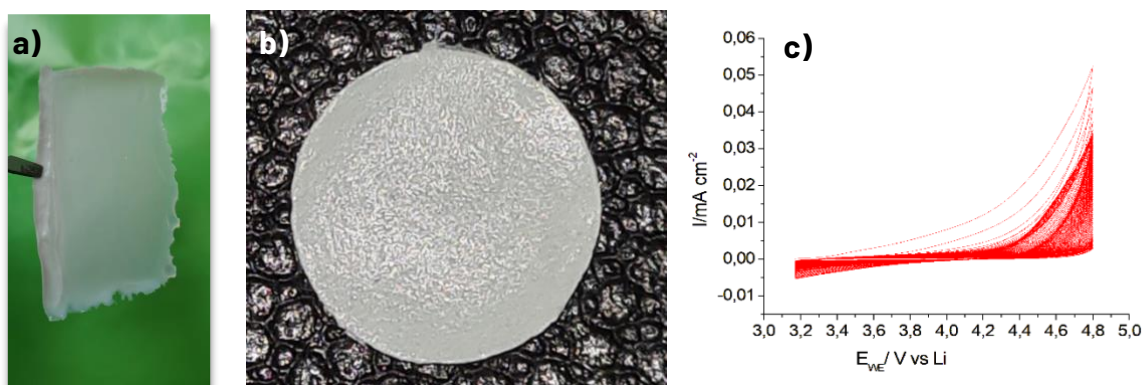


Figura 11 - a) Membrana di PAN, dischetto di PAN seccato, c) 100 cicli voltammetrici di una cella Li/PAN-DOL/acciaio a 5 mV/s per la polimerizzazione elettroiniziata di 100 μl di DOL [5].

Nonostante sia stato possibile ottenere un film polimerico, testimoniato dagli spettri FTIR, è risultato evidente che il film continua ad accrescersi anche quando non passa corrente. Studi eseguiti con un volume ridotto di DOL (10 μl) e uno scaffold (elettrofilato) hanno comunque evidenziato che il PAN non è adatto se si pensa di utilizzare il separatore con catodi ad alto potenziale [6]. Si potrebbe pensare di diminuire ulteriormente la quantità di DOL e di utilizzare come scaffold membrane biocompatibili come quelle a base di chitosano preparate come separatori e descritte nel paragrafo precedente.

Infine, è stato preparato un elettrolita solido composito polimerico, miscelando in diverse proporzioni una polieterammina (Jeffamine ED2003, 1900 g/mol), polietilene ossido (PEO, 600 kDa) e LiTFSI [7]. Lo scopo della Jeffamine è di conferire alla membrana polimerica una buona

conducibilità agli ioni litio, mentre il PEO fornisce buone proprietà meccaniche. La membrana è stata preparata per casting da acetonitrile. A seconda delle proporzioni dei componenti, sono state osservate diverse proprietà meccaniche. In particolare, alte concentrazioni di sale LiTFSI e/o basse concentrazioni di PEO hanno portato al cedimento meccanico delle membrane, rendendole inutilizzabili. Lo spessore medio delle membrane ottenute è di circa 350 μm . La formulazione che ha mostrato i migliori risultati, denominata PEOJ_13_201, ha raggiunto una conducibilità ionica di $7 \cdot 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ a 25 °C (Figura 12).

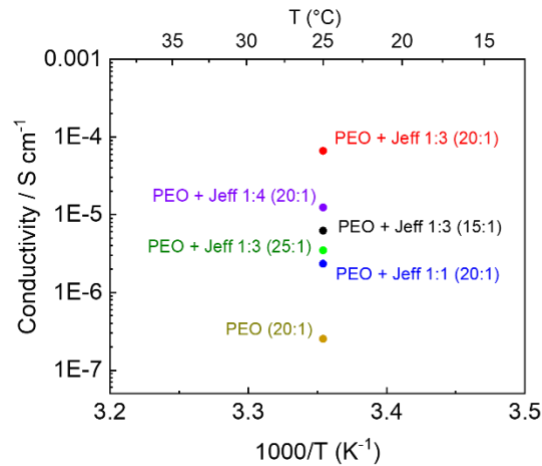


Figura 12 - Conducibilità ionica di diverse formulazioni misurata a 25 °C [7]

Inoltre, la finestra di stabilità elettrochimica, testata in celle Li//SS, dimostra che le membrane sono relativamente stabili fino a oltre 4.5 V, permettendo anche l'uso di catodi ad alto voltaggio come NMC.

In cella simmetrica Li//Li, PEOJ_13_201 ha raggiunto stabilmente 400 cicli di deposizione/stripping a 0.05 mA cm⁻² a RT, con un sovrapotenziale di 120 mV, come mostrato in Figura 13.

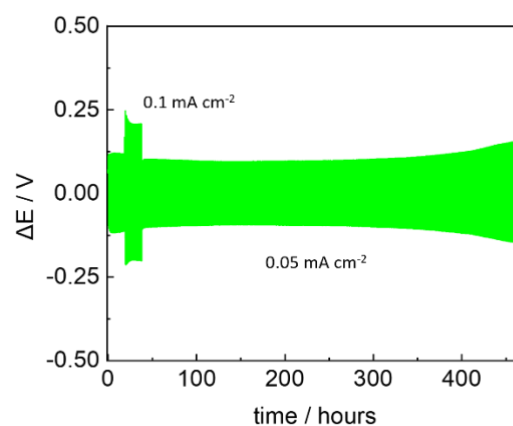


Figura 13 - Stabilità di PEOJ_13_201 in cella Li//Li a RT [7]

In conclusione, sono stati ottenuti elettroliti polimerici gel e *solvent-free* molto interessanti per gli elevati valori di conducibilità e sono state individuate le possibili azioni di miglioramento in termini di spessori e stabilità termica e meccanica. Per l'elettrolita a base di Jeffamina si prevede di provare la preparazione in acqua.

7.4 Bibliografia

- [1] D. Di Cillo, L. Bargnesi, G. Lacarbonara, C. Arbizzani, *Batteries* 9 (2)(2023) 142
- [2] G. Lacarbonara, M. Sadd, J. Rizell, L. Bargnesi, A. Matic, C. Arbizzani *J. Colloid Interface Sci.*, 669(2024) 699-711
- [3] G. Zammarchi, *Separatori sostenibili per sistemi elettrochimici di accumulo e conversione di energia*, BSc Thesis (2024)
- [4] L. Bargnesi, *Improving sustainability of electrochemical energy storage systems adopting novel solutions for different device components*, PhD Thesis (2024)
- [5] F. Capodarca, *New polyacrylonitrile/poly(1,3-dioxolane) based electrolytes for solid-state batteries*, MSc Thesis (2023)
- [6] N. Albanelli, F. Capodarca, M. Zanoni, G. Lacarbonara, M. L. Focarete, C. Gualandi, C. Arbizzani, *In situ polymerized poly(1,3-dioxolane) in polyacrylonitrile porous scaffolds: A novel composite polymer electrolyte for room temperature battery application*, *J. Power Sources Adv.*, 26 (2024) 100140
- [7] N. Albanelli, *Solid state lithium battery cell technology with high power capability*, PhD Thesis, University of Bologna (2026)

8 Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte

Nessuna consulenza è stata utilizzata all'interno della LA.

9 Pubblicazioni scientifiche

- G. Lacarbonara, M. Sadd, J. Rizell, L. Bargnesi, A. Matic, C. Arbizzani, *Operando insights into ammonium-mediated lithium metal stabilization: surface morphology modulation and enhanced SEI development*, *J. Colloid Interface Sci.*, 2024, 669, 699-711
- G. Zammarchi, *Separatori sostenibili per sistemi elettrochimici di accumulo e conversione di energia*, BSc Thesis, University of Bologna (discussed in December 2024)
- F. Capodarca, *New polyacrylonitrile/poly(1,3-dioxolane) based electrolytes for solid-state batteries*, MSc Thesis, University of Bologna (discussed in March 2023)
- L. Bargnesi, *Improving sustainability of electrochemical energy storage systems adopting novel solutions for different device components*, PhD Thesis, University of Bologna (to be discussed in June 2025)
- N. Albanelli, *Solid state lithium battery cell technology with high power capability*, PhD Thesis, University of Bologna (to be discussed in March 2026)
- G. Lacarbonara, A. Sette, L. Bargnesi, G. Zammarchi, C. Arbizzani, *Sustainable polymers and processes for innovative separators in battery technology*, to be submitted
- N. Albanelli, G. Lacarbonara, C. Arbizzani, *Lithium metal anodes: strategies for safer batteries, from liquid to solid state*, Manuscript in preparation

10 Eventi di disseminazione

C. Arbizzani, N. Albanelli, G. Lacarbonara, *Lithium metal anodes: strategies for safer batteries, from liquid to solid state*, Oral (invited), EMRS 2025, Strasburg (FR) 26-29/05/2025.

G. Lacarbonara, Separatori sostenibili per batterie avanzate: preparazione, caratterizzazione e prestazioni elettrochimiche, Oral (Invited), Caratterizzazione dei componenti di batterie mediante tecniche ortogonali, Workshop Alfatest, Bologna (IT) 22/01/2025

G. Lacarbonara, A. Sette, L. Bargnesi, N. Albanelli, C. Arbizzani, Preparation of stable, safe electrolytes and innovative separators for improving electrode performance, Oral, Nanoinnovation2024, Rome (IT), 09-13/09/2024

A. Sette, G. Lacarbonara, L. Bagnesi, F. Capodarca, C. Arbizzani, Preparation of stable, safe electrolytes capable of improving electrode performance and synthesis of innovative separators, oral presentation, BeLi2024, Padova (IT) 01-06/09/2024

G. Lacarbonara, Study of materials and interphases for electrochemical storage of energy from renewable sources, Oral (PhD Award), Giornate dell'Elettrochimica Italiana (GEI) Cefalù (IT), 17-21/09/2023

C. Arbizzani, G. Lacarbonara, D. Di Cillo, L. Bargnesi, J. Rizell, M. Sadd, A. Matic, Operando and In Situ Investigations for Deciphering Lithium Metal-Electrolyte Interphase Modification by Unconventional Additives, Oral, 74th annual meeting of the International Society of Electrochemistry, Lyon (FR), 3-8/09/2023

L. Bargnesi, G. Lacarbonara, C. Arbizzani, Sustainable Separator for Lithium-ion and Lithium Metal batteries; Oral, 74th annual meeting of the International Society of Electrochemistry, Lyon (FR), 3-8/09/2023

G. Lacarbonara, D. Di Cillo, L. Bargnesi, J. Rizell, M. Sadd, A. Matic, C. Arbizzani, Effect of ammonium and tetraalkylammonium hexafluorophosphates additives on Lithium metal-electrolyte interphase, Oral (Invited), E-MRS Spring Meeting & Exhibit, Strasbourg (France), 20/05-02/06/2023

G. Lacarbonara, L. Bargnesi, D. Di Cillo, C. Arbizzani, Tetraalkylammonium salts for a stable lithium metal-electrolyte interphase, Oral (awarded as Best Oral Presentation), Second Italian Workshop on Energy Storage - IWES2023, Bressanone, 25-27/01/2023

L. Bargnesi, C. Arbizzani, Functionalized and Sustainable Separator Enabling Safer and Long Cycling Lithium Batteries; Oral, 73rd Annual meeting of International Society of Electrochemistry (virtual), September 12-16/09/2022