



Ricerca di Sistema elettrico

a-SEI preformati su litio metallico

S. Brutti, A. De Bonis, R. Teghil, P. Gislou



A-SEI PREFORMATI SU LITIO METALLICO

Sergio Brutti¹, Angela De Bonis¹, Roberto Teghil¹, Paola Gislon²

¹ Università della Basilicata, Dipartimento di Scienze

² ENEA

Dicembre 2018

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2017

Area: Trasmissione e distribuzione dell'energia elettrica

Progetto: Sistemi di accumulo di energia per il sistema elettrico

Obiettivo: Ricerca e sviluppo di accumulatori elettrochimici innovativi

Responsabile del Progetto: Pier Paolo Prosini, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Interfasi artificiali cresciute su litio metallico per batterie secondarie post litio-ione"

Responsabile scientifico ENEA: Paola Gislon

Responsabile scientifico Università della Basilicata: Sergio Brutti

Indice

SOMMARIO.....	4
INTRODUZIONE.....	5
1 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	7
1.1 METODI DI INDAGINE SPERIMENTALE.....	7
1.2 PREPARAZIONE DI UN MATERIALE CERAMICO INNOVATIVO (Li_3OCL ANTI-PEROVSKITE, LOCL).	7
1.3 PREPARAZIONE E STUDIO DEGLI ELETTRODI PROTETTI.....	10
1.4 ANALISI POST-MORTEM DEGLI ELETTRODI PROTETTI.....	15
2 CONCLUSIONI.....	17
3 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	17
4 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	18

Sommario

Il litio metallico può essere direttamente depositato o dissolto elettrochimicamente in celle galvaniche/elettrolitiche su/da un collettore di corrente metallico inerte. Tuttavia l'elettrodo di litio metallico soffre di rilevanti fenomeni di de-attivazione rispetto agli elettrodi ad intercalazione. In particolare la formazione di dendriti metallici e l'accumulo di prodotti di degradazione dell'elettrolita a potenziali così negativi sono i principali fenomeni che limitano la reversibilità dei processi di stripping/deposition elettrochimici e quindi il suo utilizzo come elettrodo negativo in celle galvaniche ricaricabili. Tuttavia l'elevata capacità teorica del litio e il suo potenziale redox al limite inferiore della serie elettrochimica, i.e. 3860 mAhg^{-1} e -3.04 V vs standard hydrogen electrode (SHE) rispettivamente, sono un volano per la ricerca fondamentale e applicata sui processi di stripping/deposition elettrochimici del litio al fine di una implementazione reale in celle secondarie agli ioni litio.

L'attività di ricerca presentata in questo rapporto tecnico prosegue ed estende la linea di ricerca ed i risultati ottenuti nel precedente accordo PAR 2017 "Litio metallico come materiale elettronegativo per batterie secondarie litio-ione e post litio-ione" tra ENEA ed Università della Basilicata. L'oggetto della presente attività è la realizzazione di nuove interfasi composite artificiali (a-SEI, artificial-Solid Electrolyte Interphase) depositate direttamente sul litio metallico, precedentemente all'incorporazione del medesimo come elettrodo negativo in batteria. Gli a-SEI sono film sottili (5-20 micrometri) di un materiale composito a base di: (a) PEO (polietilene ossido) o CMC (carbossimetil cellulosa) o PVDF, e (b) un sale di litio elettrochimicamente stabile (LiPF_6 , LFP) o instabile (LiNO_3 , LNO) ai potenziali di lavoro. Nell'ambito di questa attività è stata anche approfondita la sintesi di un materiale ceramico innovativo (Li_3OCl anti-perovskite, LOCL) con spiccate proprietà di conduzione ionica ed elevata stabilità a bassi potenziali di lavoro per una possibile incorporazione in a-SEI come terzo additivo.

Oltre alla natura chimica degli a-SEI, è stato studiato l'effetto della natura del solvente utilizzato per la preparazione sulla stabilità/morfologia del film di passivazione. In particolare è stato analizzato l'uso di un etere ciclico (tetraidrofurano) in alternativa all'acetonitrile. Complessivamente sono state studiate cinque formulazioni di a-SEI a partire dalle seguenti soluzioni/sospensioni:

- a-SEI4. PEO/LNO/ CH_3CN ratio PEO/LNO/ 0.5:1
- a-SEI5. CMC/LNO/ CH_3CN
- a-SEI6. CMC/LNO/THF
- a-SEI7. CMC/LFP/THF
- a-SEI8. PVDF/LNO/THF

La numerazione progressiva degli a-SEI è stata proseguita a partire dai 3 a-SEI già studiati nell'attività di ricerca del PAR2017 (a-SEI1 PEO/LNO/ CH_3CN ratio PEO/LNO/ 1:1; a-SEI2 PEO/LiTFSI/ CH_3CN ; a-SEI3/PEO/ $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$ garnet-like, LLZNO). Le proprietà chimico-fisiche degli elettrodi Li/a-SEI sono state studiate mediante microscopia ottica (LOM) e microscopia elettronica a scansione (SEM) accoppiata a spettroscopia a dispersione di energia (EDS). Le prestazioni elettrochimiche degli elettrodi Li/a-SEI sono state studiate mediante cicli galvanostatici di stripping/deposition in celle simmetriche Li/Li, mentre la valutazione del corto circuito interno simulato (SISC simulated internal short circuit) mediante misure di cronopotenziometria (CHP). L'effetto di mitigazione/soppressione della crescita dendritica del litio è stato valutato mediante microscopia ottica, microscopia elettronica a scansione e spettroscopia a dispersione di energia.

L'analisi comparata degli elettrodi di litio protetto ha suggerito che il film a-SEI4 costituito di PEO additivato di LiNO_3 realizza un a-SEI morfologicamente omogeneo sulla superficie dell'elettrodo in grado di sopportare un prolungato test galvanostatico (-GC) con limitate alterazioni morfologiche e composizionali; ha consentito di raggiungere una capacità di stripping a corrente costante del 100% della capacità disponibile, rispetto al 56% del litio non protetto, senza presentare l'insorgenza di un cortocircuito interno o di rottura del SEI. Tale composizione risulta quindi come ottimale punto di partenza per un'ulteriore ottimizzazione.

Introduzione

L'elettrodo di litio metallico soffre di rilevanti meccanismi di de-attivazione durante i processi di stripping/deposition elettrochimico $Li^+ + e^- \rightarrow Li^0$. In particolare durante il funzionamento in cella galvanica/elettrolitica lo stripping/deposition del litio procede accompagnato da formazione di dendriti di dimensione disomogenea, allineati lungo le linee del campo elettrico e pertanto ortogonali alla superficie degli elettrodi. Inoltre durante lo stripping/deposition elettrochimico del litio si osserva un significativo accumulo di prodotti di degradazione dell'elettrolita.

Questi fenomeni hanno un impatto negativo sulla prestazione degli elettrodi di litio metallico in batteria¹. Infatti la crescita dendritica causa (a) la formazione di frammenti isolati di litio metallico (dead lithium); (b) l'accumulo di stress meccanici sul cosiddetto SEI naturale (n-SEI) che porta all'esposizione di nuovo litio metallico ("fresh lithium") e (c) rischi di sicurezza intrinseca del dispositivo per possibili "cortocircuiti interni"^{1,2}. D'altro canto la degradazione dell'elettrolita che ha luogo principalmente negli stadi iniziali dei processi elettrochimici di stripping/deposition conduce all'accumulo di un n-SEI spesso instabile durante la vita della batteria che si deve rinnovare ogniqualvolta del "fresh lithium" è esposto all'elettrolita. Questo accumulo di n-SEI conduce ad una perdita di capacità specifica dell'elettrodo e al deterioramento delle proprietà dielettriche dell'interfase litio/elettrolita con conseguente aumento delle polarizzazioni e decremento dell'efficienza energetica². Questi fenomeni hanno luogo indipendente dai processi elettrochimici all'elettrodo positivo (intercalazione, conversione, zolfo, O₂) ma hanno specificità proprie a seconda del materiale elettropositivo¹⁻⁴.

In letteratura sono state proposte varie strategie per implementare con successo elettrodi negativi al litio metallico in batterie secondarie non acquose⁵:

- i. deposizione di a-SEI (artificial solid electrolyte interphase) sulla superficie del litio metallico;
- ii. controllo spaziale della crescita del litio metallico nelle elettrodeposizione mediante collettori di corrente mesoporosi;
- iii. crescita di un n-SEI controllato mediante additivi all'elettrolita liquido;
- iv. uso di elettroliti solidi inorganici o polimerici.

Nell'ambito di questa attività di ricerca è stata approfondita la deposizione di film protettivi sulla superficie di elettrodi di litio metallico, utilizzando l'approccio (i) ovvero la deposizione di un a-SEI sulla superficie del litio metallico. L'attività di ricerca presentata in questo rapporto tecnico prosegue ed estende la linea di ricerca ed i risultati ottenuti nel precedente accordo PAR 2017 "Litio metallico come materiale elettronegativo per batterie secondarie litio-ione e post litio-ione" tra ENEA ed Università della Basilicata. La pre-deposizione di un a-SEI consente di alterare i processi di crescita dendritica, mitigandoli, nonché di limitare la degradazione dell'elettrolita.

Un a-SEI) è un film di passivazione artificiale depositato ex situ sulla superficie di un elettrodo di litio metallico, ottenuto a sua volta per elettrodeposizione controllata su film di rame. L'uso di a-SEI è stato proposto da numerosi autori in letteratura^{6,7}. Un a-SEI deve avere alta conducibilità ionica e bassa conducibilità elettronica per consentire la facile mobilità degli ioni litio ed inibire il trasferimento elettronico tra l'elettrodo di litio e l'elettrolita, essendo quest'ultima reazione l'avvio di 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 stripping/deposition 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. Una rappresentazione esplicativa dell'a-SEI depositato sulla superficie del litio metallico è mostrata nella figura 1.

Un a-SEI è generalmente un materiale composito costituito da porzioni polimeriche ed inorganiche ciascuna volta a conferire specifiche proprietà meccaniche, elettriche e di trasporto ionico⁵⁻⁷. La deposizione ex situ di un a-SEI altera quindi sostanzialmente l'interfase elettrolita/litio modificandone le proprietà dielettriche e le proprietà funzionali nei processi elettrochimici di deposizione/dissoluzione del litio. Inoltre induce alterazioni nella crescita del n-SEI sulla superficie esterna dell'elettrodo protetto.

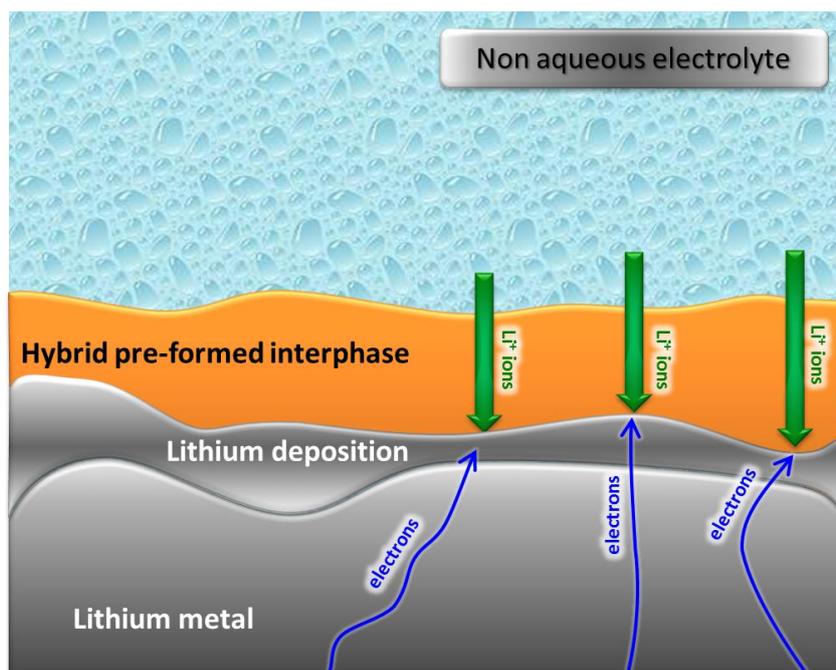


Figura 1. Rappresentazione grafica di un a-SEI formato sulla superficie del litio metallico in contatto con un elettrolita non acquoso.

Le attività di ricerca oggetto di questo rapporto tecnico hanno riguardato realizzazione di interfasse composite artificiali (a-SEI, artificial-Solid Electrolyte Interphase) depositate direttamente sul litio metallico, prima dell' incorporazione del medesimo come elettrodo negativo in batteria. Gli a-SEI sono film sottili (5-20 micrometri) di un materiale composito a base di: (a) PEO (polietilene ossido) o CMC (carbossimetil cellulosa) o PVDF, e (b) un sale di litio elettrochimicamente stabile (LiPF_6 , LFP) o instabile (LiNO_3 , LNO) ai potenziali di lavoro. Nell'ambito di questa attività è stata anche approfondita la sintesi di un materiale ceramico innovativo (Li_3OCl anti-perovskite, LOCL) con spiccate proprietà di conduzione ionica ed elevata stabilità a bassi potenziali di lavoro per una possibile incorporazione in a-SEI come terzo additivo.

Oltre alla natura chimica degli a-SEI è stato studiato l'effetto della natura del solvente utilizzato per la preparazione del a-SEI medesimo sulla stabilità/morfologia del film di passivazione. In particolare è stato analizzato l'uso di un etere ciclico (tetraidrofurano) in alternativa all'acetonitrile. Complessivamente sono state studiate cinque formulazioni di a-SEI a partire dalle seguenti soluzioni/sospensioni:

- a-SEI4. PEO/LNO/ CH_3CN ratio PEO/LNO/ 0.5:1
- a-SEI5. CMC/LNO/ CH_3CN
- a-SEI6. CMC/LNO/THF
- a-SEI7. CMC/LFP/THF
- a-SEI8. PVDF/LNO/THF

La numerazione progressiva degli a-SEI è stata proseguita a partire dai 3 a-SEI già studiati nell'attività di ricerca del PAR2017 (a-SEI1 PEO/LNO/ CH_3CN ratio PEO/LNO/ 1:1; a-SEI2 PEO/LiTFSI/ CH_3CN ; a-SEI3/PEO/ $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$ garnet-like, LLZNO). Le proprietà chimico-fisiche dei gli elettrodi Li/a-SEI sono state studiate mediante microscopia ottica e microscopia elettronica a scansione mediante emissione di campo (FESEM) accoppiata a spettroscopia a dispersione di energia. Le prestazioni elettrochimiche degli elettrodi Li/a-SEI sono state studiate mediante cicli galvanostatici di stripping/deposition in celle simmetriche Li/Li (), mentre la valutazione del corto circuito interno simulato) mediante misure di cronopotenziometria). L'effetto di mitigazione/soppressione della crescita dendritica del litio è stato valutato mediante microscopia ottica, microscopia elettronica a scansione e spettroscopia a dispersione di energia.

1 Descrizione delle attività svolte e risultati

1.1 Metodi di indagine sperimentale

La composizione del materiale ceramico innovativo LOCL è stata studiata mediante diffrazione a raggi X (XRD) confrontando i risultati sperimentali con diffrattogrammi teorici calcolati sulla base della struttura cristallina dei possibili costituenti.

La morfologia degli elettrodi di litio protetto, a-SEI@Li, è stata studiata mediante microscopia ottica digitale (KKmoon USB portable microscope with CCD camera 5.0MP) e microscopia elettronica a scansione (HR-FIELD EMISSION SEM, Auriga Zeiss). La composizione superficiale degli elettrodi è stata ottenuta mediante spettroscopia di dispersione di energia (EDS probe, Bruker). Gli esperimenti LOM sono stati condotti direttamente all'interno della glove box in Ar purificato anidro mentre il caricamento dei campioni all'interno della camera di misura FESEM-EDS è avvenuto necessariamente mediante una glove bag riempita di Ar al fine di mitigare la reattività spontanea dei campioni ai componenti atmosferici (N₂, O₂, CO₂, H₂O). Oltre ai campioni di Li e a-SEI@Li appena preparati (pristine) sono stati studiati mediante microscopie LOM e FESEM e spettroscopia EDS anche elettrodi recuperati (*post mortem* samples) dopo cicli ripetuti di plating/stripping elettrochimica di litio in batteria. I campioni *post mortem* sono stati pre-trattati prima delle indagini sperimentali mediante una consolidata procedura di lavaggio/essiccazione⁸ sviluppata nel gruppo di ricerca in Unibas. Nello specifico il materiale recuperato dopo ciclazione in batteria è stato lavato 3 volte, ciascuna con 1 mL di dietil carbonato (Aldrich, anhydrous 99%) in glove box in atmosfera purificata di Ar anidro (SGS 30 iteco-eng). Dopo il lavaggio l'elettrodo, adagiato su un Petri dish, è stato essiccato per 15 minuti in basso vuoto dinamico a temperatura ambiente. Rispetto al protocollo di lavaggio riportato in [8], in questo caso è stato volontariamente omesso il lavaggio in THF al fine di limitare l'eventuale solubilizzazione in etere di componenti del n-SEI o dell'a-SEI presenti sull'elettrodo *post mortem*.

Gli elettrodi Li e a-SEI@Li sono stati studiati mediante tecniche elettrochimiche in celle simmetriche nelle quali due elettrodi identici sono stati accoppiati ad un separatore di fibra di vetro Whatman (El-Cell thickness 1.55 mm) imbevuto di un volume noto, i.e. 50 $\mu\text{L cm}^{-2}$, di un elettrolita non acquoso (solvente: miscela 1:1 in volume di etilen carbonato e dietilen carbonato; sale di litio: LiPF₆ con concentrazione 1 mol L⁻¹, Solvionic 99.9%, ppm_{H₂O}<10). L'assemblaggio (Li/elettrolita, separatore/Li) è stato inserito e sigillato all'interno di una cella elettrochimica da laboratorio tipo coin (modello EC-STD, El-cell). Tutte le manipolazioni sono state effettuate in glove box. Le batterie così ottenute sono state sottoposte a due differenti esperimenti elettrochimici:

1. (GC) Cicli ripetuti di stripping/deposition elettrochimica di litio in condizioni galvanostatiche a varie densità di corrente (i.e. 0.1, 1 o 10 mA cm⁻²) fino al raggiungimento di una capacità scambiata cumulata limite pari a 40 mAh cm⁻².
2. (CHP) Cronopotenziometria a corrente costante (1.0 mA cm⁻²) fino a completa dissoluzione elettrochimica del litio presente all'elettrodo negativo (Q~40 mAh cm⁻²).

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

1.2 Preparazione di un materiale ceramico innovativo (Li₃OCl anti-perovskite, LOCL).

La fase Li₃OCl è un composto cristallino solido con spiccate proprietà di trasporto ionico ("conduttività superionica").⁹⁻¹³ Il suo uso come elettrolita solido in celle secondarie al litio è stato proposto in letteratura ma ancora non dimostrato sperimentalmente: in questa attività di ricerca l'obiettivo è stato l'analisi delle condizioni di sintesi di questo materiale. Lo scopo ultimo è sviluppare un materiale superionico da utilizzare

come co-additivo inorganico agli a-SEI ottimizzati, in linea con quanto già esplorato nella precedente attività di ricerca del PAR2017 (a-SEI3, vedi sopra).

La mancanza di un diagramma di fase sperimentale o computazionale per il sistema ternario Cl-Li-O non ha consentito una razionale analisi delle condizioni di sintesi per la cristallizzazione della fase LOCL e pertanto si sono esplorate le condizioni di sintesi illustrate in letteratura^{10,13}. La preparazione del LOCL è stata pertanto realizzata mediante sintesi a stato solido a temperature moderate (200-300°C). E' da sottolineare che tutta la manipolazione del materiale è stata condotta in atmosfera inerte (Glove box) con la sola eccezione delle ricotture in aria: gli ossicloruri di litio sono infatti materiali estremamente igroscopici che idrolizzano repentinamente se esposti all'umidità atmosferica formando LiOH e LiCl.

Sono state effettuate 5 sintesi differenti per quanto concerne i reagenti e le condizioni di reazione in muffola in aria, come illustrato nella tabella 1.

Tabella 1. Approcci sintetici utilizzati per la preparazione della fase LOCL.

Codice	Reagenti e Rapporti molari	Condizioni di mixing	Condizioni di reazione in muffola in aria
LOCL-i	Li ₂ O LiCl 1:1	Miscelamento in mortaio d'agata Formazione di una pasticca di composito a 5tons	Crogiolo di allumina / Riscaldamento (↑) 0.5°/min fino a 300°C / Calcinazione (hold) a 300°C per 10 h / Raffreddamento (↓) 0.5°/min fino a 100°C Liner vetro in Buchi-oven / Ricottura a 200°C per 2 h in vuoto / Trasferimento in Glove box
LOCL-ii	Li ₂ O LiCl 1:1	Miscelamento in mortaio d'agata Formazione di una pasticca di composito a 5tons	Crogiolo di allumina / ↑ @ 0.5°/min @ 300°C / Hold @ 300°C (20 h) / Raffreddamento (↓) @ 0.5°/min @ 100°C Liner vetro in Buchi-oven / hold @ 200°C (2 h vacuum) / Glove box
LOCL-iii	LiOH•H ₂ O LiCl 2:1	Miscelamento in mortaio d'agata	Autoclave sigillata con liner in teflon / Hold @ 150°C (18 h) Liner vetro in Buchi-oven / hold @ 180°C (2 h vacuum) / Glove box
LOCL-iv	LiOH•H ₂ O LiCl 2:1	Miscelamento in mortaio d'agata Formazione di una pasticca di composito a 5tons	Autoclave sigillata con liner in teflon / Hold @ 150°C (18 h) Liner in vetro / Hold @ 220°C (48 h) Liner vetro in Buchi-oven / hold @ 180°C (2 h vacuum) / Glove box
LOCL-v	LiOH•H ₂ O LiCl 2:1	Miscelamento in mortaio d'agata Formazione di una pasticca di composito a 5tons	Autoclave sigillata con liner in teflon / Hold @ 150°C (18 h) Liner in vetro / Hold @ 220°C (24 h) Crogiolo di allumina / ↑ @ 0.5°/min @ 300°C / Hold @ 300°C (10 h) / Raffreddamento (↓) @ 0.5°/min @ 100°C Liner vetro in Buchi-oven / hold @ 180°C (2 h vacuum) / Glove box

Le cinque preparative sono state conservate in vial di vetro in glove box e sottoposte ad indagine diffrattometrica XRD su portacampioni di alluminio protette da un film di Kapton per impedire il contatto

diretto del materiale di sintesi con l'umidità atmosferica durante l'esposizione ai RX. I risultati sperimentali XRD sono riassunti nella figura 2.

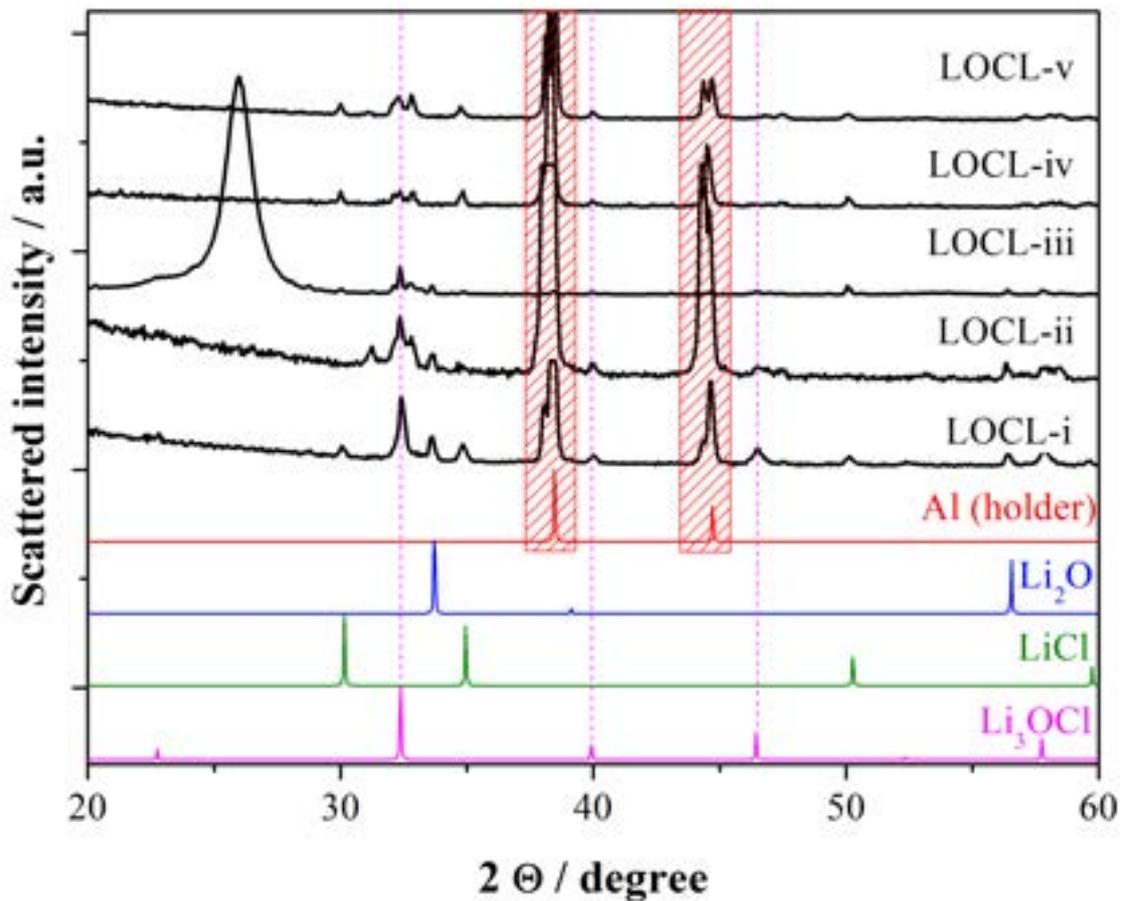


Figura 2. Analisi diffrattometrica dei campioni LOCL sintetizzati (le sigle corrispondono ai codici riassunti nella tabella 1). I diffrattogrammi delle fasi pure di confronto sono stati calcolati a partire dalle strutture cristallografiche utilizzando il software PowderCell.

Tutte le preparative non hanno consentito la sintesi di una fase pura Li_3OCl di antiperovskite e sono risultate costituite da materiali compositi.

La serie LOCL-i/ii è stata sintetizzata a partire da ossido di litio e cloruro di litio: i due materiali sono risultati costituiti da Li_3OCl mescolato con i reagenti (LOCL-i) o la fase Li_5OCl_3 (LOCL-ii). Appare evidente che la durata della ricottura in muffola deve essere ottimizzata per consentire la completa formazione della fase perovskite: infatti nel campione LOCL-i la reazione è ancora incompleta. D'altronde anche la temperatura di ricottura (o l'atmosfera di reazione) deve essere riconsiderata perché nel campione LOCL-ii la reazione è completa (i reagenti sono assenti) ma il composto appare avere un tenore di litio inferiore al dato stechiometrico di partenza. Poiché il litio può essere perso per volatilizzazione via fase vapore per formazione di LiOH appare evidente che un tempo di reazione di 20h a 300°C produce una progressiva perdita di litio per reazione con l'umidità atmosferica inevitabilmente presente. La serie di campioni LOCL-iii/iv/v è stata sintetizzata a partire dall'idrossido e dal cloruro di litio. Tutti e tre i materiali sono risultati costituiti da miscele di fasi differenti contenenti Li_3OCl e porzioni significative dei reagenti.

Ulteriori studi sono quindi necessari per ottimizzare entrambe le vie sintetiche: la prima a partire dall'ossido di litio risulta essere più promettente.

L'impossibilità di ottenere una sintesi di fase singola contenente il solo Li_3OCl ha reso impossibile il suo utilizzo come additivo agli a-SEI e quindi questo aspetto di ricerca non è stato ulteriormente approfondito.

1.3 Preparazione e studio degli elettrodi protetti

La deposizione di film protettivi (a-SEI) su dischi (diametro 10 mm, spessore 0.2 mm) di litio metallico è stata effettuata da soluzioni/sospensioni a base di acetonitrile o tetraidrofurano (CH₃CN o THF) nelle quali sono stati disciolti/sospese quantità note di binder polimerico e additivi inorganici. Le composizioni delle soluzioni/sospensioni sono riassunte nella tabella 2 (a-SEI4-8@Li) insieme ai codici identificativi dei differenti elettrodi protetti. Nella medesima tabella sono riassunte anche le composizioni delle soluzioni/sospensioni studiate nella precedente attività di ricerca del PAR2017 al fine di consentire un chiaro confronto delle prestazioni e delle proprietà.

Tabella 2. Composizione delle soluzioni/sospensioni liquide realizzate per la preparazione dei film protettivi.

Codice elettrodo	Solvente (S)	Binder polimerico (B)	Additivo Inorganico (I)	Rapporti in peso (S:B:I)
a-SEI1@Li	CH ₃ CN	PEO	LiNO ₃	100:1:1
a-SEI2@Li	CH ₃ CN	PEO	LiTFSI	100:1:1
a-SEI3@Li	CH ₃ CN	PEO	LLZTO	100:1:1
a-SEI4@Li	CH ₃ CN	PEO	LiNO ₃	100:0.5:1
a-SEI5@Li	CH ₃ CN	CMC	LiNO ₃	100:1:1
a-SEI6@Li	THF	PVDF	LiNO ₃	100:1:1
a-SEI7@Li	THF	CMC	LiNO ₃	100:1:1
a-SEI8@Li	THF	CMC	LiPF ₆	100:1:1

I binder polimerici studiati sono stati il polietileneossido (PEO, MW ~150 kDa, ottenuto nell’ambito di una collaborazione con il gruppo partner del Politecnico di Torino guidato dal Prof. Claudio Gerbaldi), la carbossimetil cellulosa (CMC, MW ~40 kDa, MTI Corp) e il polivinilen-difluoruro (PVDF, MW ~500 kDa, Kynar PVDF Arkema). Gli additivi inorganici studiati sono stati il litio nitrato (LiNO₃, Aldrich, anhydrous 99%) e il litio esafluorofosfato (LiPF₆, Aldrich, anhydrous 99%). Nell’attività di ricerca PAR2017 sono stati precedentemente studiati anche il litio bis-(trifluorometilsulfonyl)immide (LiTFSI, Solvionic, anhydrous 99.99%) e l’ossido ceramico Li_{6.4}La₃Zr_{1.4}Ta_{0.6}O₁₂ (LLZTO, MTI Corp). La procedura di preparazione degli elettrodi di litio metallico protetti da un a-SEI, mediante drop casting delle soluzioni/sospensioni riassunte nella tabella 2, è rappresentata nella figura 3.

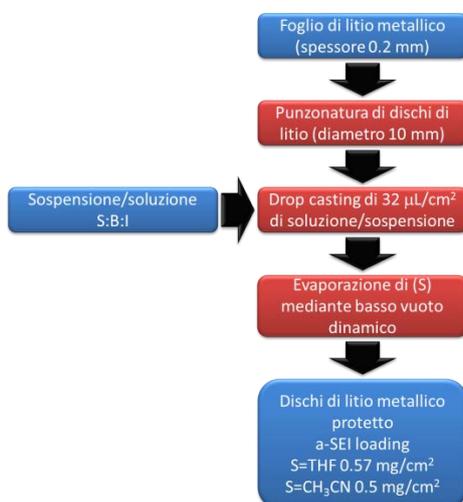


Figura 3. Procedura di drop casting per la preparazione dei film protettivi.

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

Gli elettrodi protetti (a-SEI@Li) sono stati conservati in vial di vetro all'interno della glove box fino ad utilizzo in cella o per ulteriori caratterizzazioni. Il loading finale del a-SEI è stato stimato a circa 0.5 mg/cm^2 : l'a-SEI rappresenta circa il 5 wt% dell'elettrodo finale protetto a-SEI@Li.

La macro/micro-morfologia degli elettrodi a-SEI@Li, e l'analisi composizionale, sono mostrate nelle figure 4 e 5.

Pristine electrode properties after casting from CH_3CN sol./susp. in Ar and drying under vacuum.																	
		Li	a-SEI4 0.38 mg cm^{-2} PEO:LiNO ₃ 0.5:1	a-SEI5 0.52 mg cm^{-2} CMC:LiNO ₃ 1:1													
LOM																	
EDS (wt%)		<table border="1"> <tr><th>C/O mol ratio</th></tr> <tr><td>0.08±0.01</td></tr> </table>	C/O mol ratio	0.08±0.01	<table border="1"> <tr><th>N %at</th><th>C/O</th></tr> <tr><td>2.1±0.3</td><td>0.13±0.05</td></tr> </table>	N %at	C/O	2.1±0.3	0.13±0.05	<table border="1"> <tr><th>Na %at</th><th>N %at</th><th>C/O</th></tr> <tr><td>0.11±0.1</td><td>1.7±0.1</td><td>0.10±0.01</td></tr> </table>	Na %at	N %at	C/O	0.11±0.1	1.7±0.1	0.10±0.01	
	C/O mol ratio																
0.08±0.01																	
N %at	C/O																
2.1±0.3	0.13±0.05																
Na %at	N %at	C/O															
0.11±0.1	1.7±0.1	0.10±0.01															

Figura 4. Analisi morfologica LOM/FESEM e composizionale EDS degli elettrodi di litio metallico protetti con un a-SEI prodotto da sospensioni di acetonitrile

La superficie dell'elettrodo di Li è in tutti e cinque i casi significativamente alterata rispetto al litio metallico (vedi figura 4 e 5). In particolare la superficie dell'a-SEI ricopre in modo disomogeneo il metallo. Nel caso degli a-SEI prodotti da sospensioni di acetonitrile si distingue un coating omogeneo con diffuse mesoporosità nel caso del a-SEI4 (PEO-LiNO₃) rispetto alla morfologia disomogenea costituita da aree di accumulazione di materiale isolante (aree chiare) alternate ad aree apparentemente prive di deposito (aree scure) nel a-SEI5 (CMC-LiNO₃).

Pristine electrode after casting from THF sol./susp.											
		a-SEI6 0.57 mg cm ⁻² pvdf:LiNO ₃ 1:1			a-SEI7 0.57 mg cm ⁻² CMC:LiNO ₃ 1:1			a-SEI8 0.57 mg cm ⁻² CMC:LiPF ₆ 1:1			
LOM											
											EDS (wt%)
		F	N	C/O	Na	N	C/O	Na	P	F	C/O
		6.9±0.5	1.8±0.5	0.15±0.02	0.6±0.1	6.4±1.0	0.4±0.1	0.3±0.1	1.1±0.2	11±1	0.19±0.05

Figura 5. Analisi morfologica LOM/FESEM e composizionale EDS degli elettrodi di litio metallico protetti con un a-SEI prodotto da sospensioni di THF

Nel caso degli a-SEI prodotti da sospensioni di THF si osservano: (a) vaste disomogeneità di coating nel caso del a-SEI6 (PVDF-LiNO₃), (b) coating costituito da aree omogenee costellate di nanoparticelle isolanti (FESEM, spot chiari) alternato a macrostrutture worm-like micrometriche (LOM) sulla superficie dell'a-SEI7 (CMC-LiNO₃) in analogia a quanto osservato nel caso del a-SEI8 (CMC-LiPF₆) dove simili macrostrutture worm-like si alternano ad aree coperte da coating disomogenei.

La composizione degli elettrodi protetti rispecchia la presenza di un a-SEI organico molto sottile: il rapporto C/O è in tutti i casi maggiore rispetto al valore di 0.08 osservato per il litio metallico ma comunque <1 a differenza dei film a-SEI1-2-3 studiati nel progetto PAR2017 che mostravano tutti C/O>1.

Le prestazioni in test GC degli elettrodi di litio protetto sono mostrate nelle figure 6 e 7.

I due a-SEI depositati a partire da sospensioni di acetonitrile mostrano un andamento delle sovratensioni galvanostatiche abbastanza simile con un trend crescente in una prima fase di stripping/deposition, cui segue una stabilizzazione verso un valore costante. Nel caso dell'a-SEI5 (CMC-LiNO₃) il valore della sovratensione di plateau è inferiore a quella del litio non protetto, ricoperto del solo n-SEI. Nel caso invece del a-SEI4 (PEO-LiNO₃) il materiale mostra una sovratensione di plateau ≈100 mV lievemente superiore al litio non protetto.

Una differente risposta in cella simmetrica Li/Li si osserva per gli a-SEI prodotti a partire da sospensioni di THF.

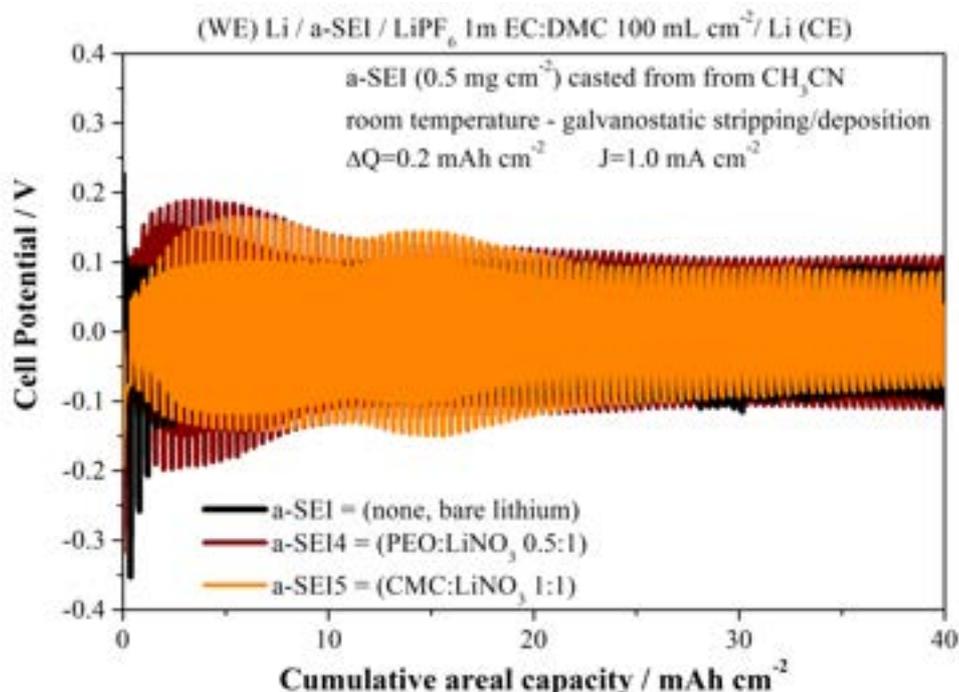


Figura 6. Andamento dei profili di potenziale di stripping/plating degli elettrodi litio protetti con un a-SEI prodotto da sospensioni di acetonitrile.

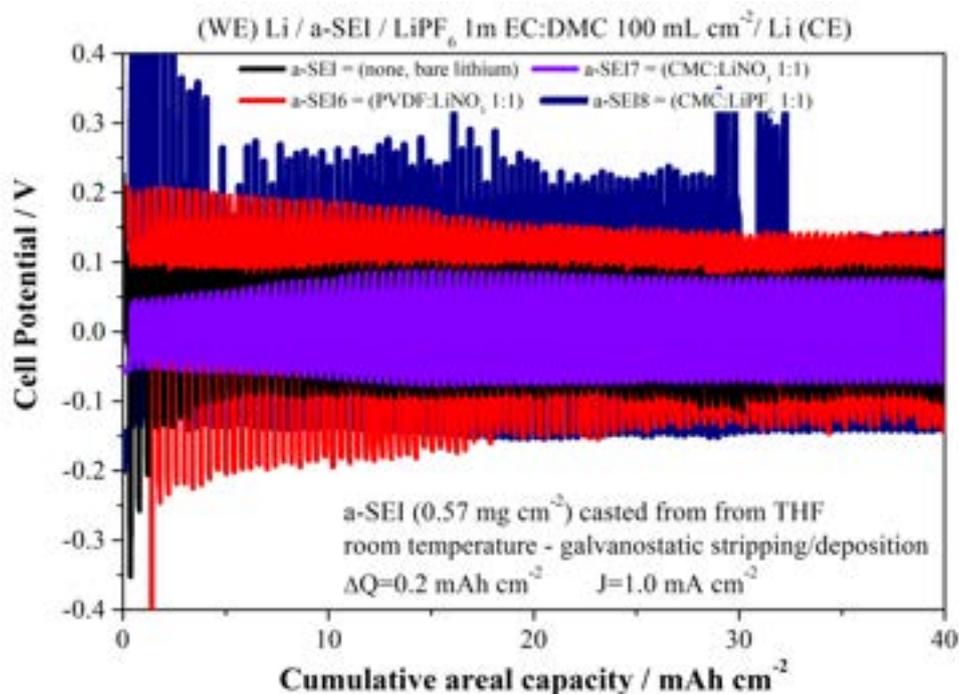


Figura 7. Andamento dei profili di potenziale di stripping/plating degli elettrodi litio protetti con un a-SEI prodotto da sospensioni di THF.

L'interfase artificiale a-SEI6 (PVDF, LiNO₃) mostra sovratensioni galvanostatiche sistematicamente superiori al litio metallico di circa 100 mV nei primi cicli di stripping/deposition che convergono ad un incremento di circa 50 mV. L'a-SEI7 (CMC, LiNO₃) fornisce un andamento galvanostatico molto interessante con sovratensioni sistematicamente inferiori al litio metallico, debolmente crescenti nei primi cicli per poi stabilizzarsi su valori costanti <100 mV. L'ultimo a-SEI artificiale studiato a partire da sospensioni di THF, l'a-SEI8 (CMC, LiPF₆) ha mostrato invece prestazioni modeste. L'andamento delle sovratensioni è stato erratico

e quasi sempre maggiore rispetto al litio metallico. Apparentemente questa interfase artificiale non fornisce alcuna mitigazione dei processi di degrado naturale dell'elettrolita sul litio metallico durante le ciclazioni.

Al fine di comparare le prestazioni delle 5 interfasse artificiali studiate con le precedenti analizzate nel PAR 2017 e con il litio metallico sono stati riassunti nelle figure 7 e 8 i risultati degli esperimenti di CHP-SISC rispettivamente per gli a-SEI prodotti da sospensioni di acetonitrile e THF.

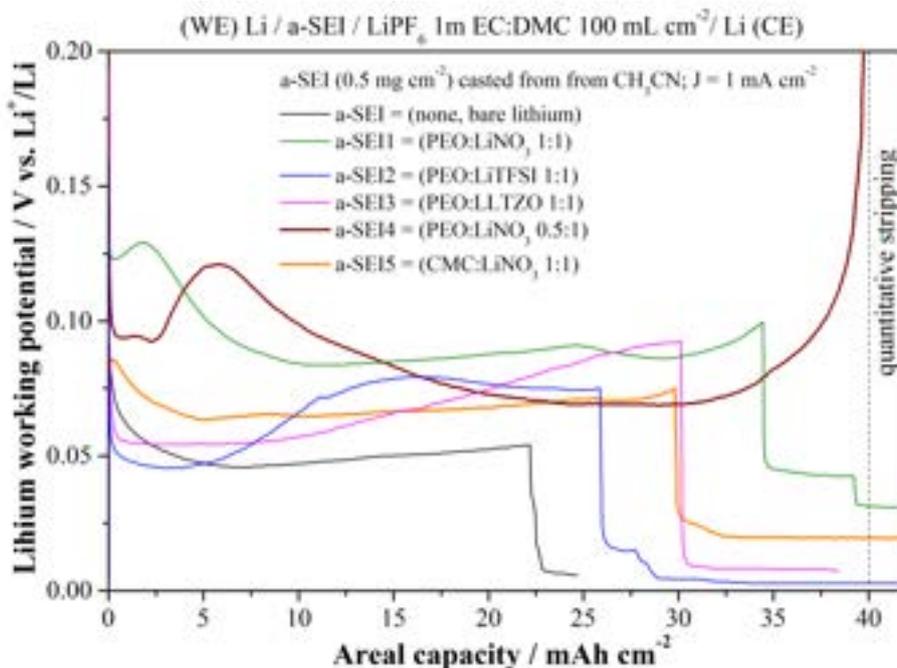


Figura 8. Cronopotenziometria continua a differenti densità di corrente in celle simmetriche Li/Li per elettrodi di litio protetto a-SEI prodotto da sospensioni di acetonitrile.

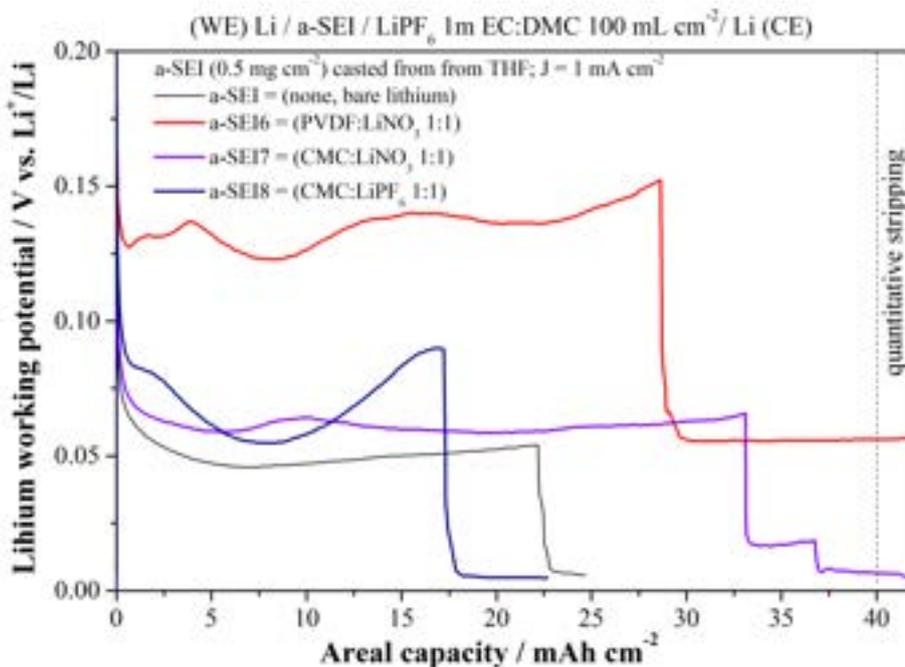


Figura 8. Cronopotenziometria continua a differenti densità di corrente in celle simmetriche Li/Li per elettrodi di litio protetto a-SEI prodotto da sospensioni di THF.

Con la sola eccezione del'a-SEI8, tutte le altre 7 interfasi artificiali depositate su elettrodi di litio mostrano un miglioramento delle proprietà di stripping a corrente costante rispetto agli elettrodi non protetti. In particolare rispetto alla capacità di stripping per elettrodi non protetti, pari al 56% del litio disponibile, gli elettrodi protetti (a-SEI1-7) mostrano una capacità pari al 86, 65, 76, >99, 75, 70 e 83% di rimozione elettrochimica del litio disponibile prima dell'insorgenza di short-circuit. E' da notare in particolare che le due migliori prestazioni si osservano per a-SEI1 (PEO-LiNO₃, 86%) e per a-SEI4 (PEO-LiNO₃, >99%) che differiscono solo per un differente rapporto polimero/nitrato: il dato del SISC è d'altronde in accordo con i risultati dei cicli GC.

1.4 Analisi post-mortem degli elettrodi protetti

Gli elettrodi a-SEI@Li sono stati recuperati post mortem dopo GC e sottoposti ad indagine LOM e FESEM-EDS. I risultati per le interfasi artificiali depositate da sospensioni di acetonitrile sono mostrati nella figura 9.

a-SEI protected electrodes recuperated post-mortem after GC a-SEI deposited from CH ₃ CN suspensions/solutions										
			Li	a-SEI4 0.38 mg cm ⁻² PEO:LiNO ₃ 0.5:1	a-SEI5 0.52 mg cm ⁻² CMC:LiNO ₃ 1:1					
LOM	1 mm									
	20 μm									
EDS (wt%)	P %at	F %at	C/O	P %at	F %at	C/O	P %at	F %at	C/O	
	1.5±0.5	10±1	0.19±0.05	-	3.0±0.3	0.07±0.01	-	18±5	0.9±0.6	

Figura 9. Analisi morfologica FESEM e composizionale EDS degli elettrodi di litio protetto a-SEI prodotto da sospensioni di acetonitrile recuperati post-mortem dopo ciclazione galvanostatica in cella simmetrica Li-Li.

L'a-SEI4@Li (PEO-LiNO₃) ha una morfologia post mortem molto compatta e omogenea sulla superficie dell'elettrodo. L'eccellente omogeneità morfologica post mortem del a-SEI4 è coerente con le eccellenti prestazioni elettrochimiche, suggerendo una significativa stabilizzazione dell'interfase. Il valore del rapporto C/O derivato dallo spettro EDS suggerisce una riduzione nello spessore del a-SEI che risulta molto sottile (il valore del rapporto delle abbondanze atomiche C/O è paragonabile a quello del Li pristine e circa 1/3 del n-SEI cresciuto sul litio pristine medesimo, mostrato per confronto nella medesima figura 9. L'assottigliamento del a-SEI dopo la ciclazione è anche testimoniato dall'apparire delle linee parallele di laminazione della superficie del litio metallico sottostante.

Al contrario l'elettrodo di litio protetto con l'a-SEI5 mostra una morfologia disomogenea sulla superficie. In effetti si alternano aree sostanzialmente prive di film artificiale, in cui chiaramente visibili le linee parallele di laminazione del litio metallico sottostante, con grosse formazioni amorfe di dimensione micrometrica disperse sul tutto l'elettrodo. Complessivamente post mortem sull'elettrodo protetto da a-SEI5 si osserva un accumulo di materiale organico/inorganico disomogeneamente distribuito che costituisce un n-SEI ben quantificato dall'incremento dell'800% del valore del rapporto C/O e dal significativo accumulo di fluoro (18at.%). Questa alterazione morfologica è coerente con prestazioni in cella non completamente soddisfacenti.

L'analisi morfologica e spettroscopica degli elettrodi post mortem di litio protetto con interfaci artificiali depositate da sospensioni di THF sono mostrati nella figura 10.

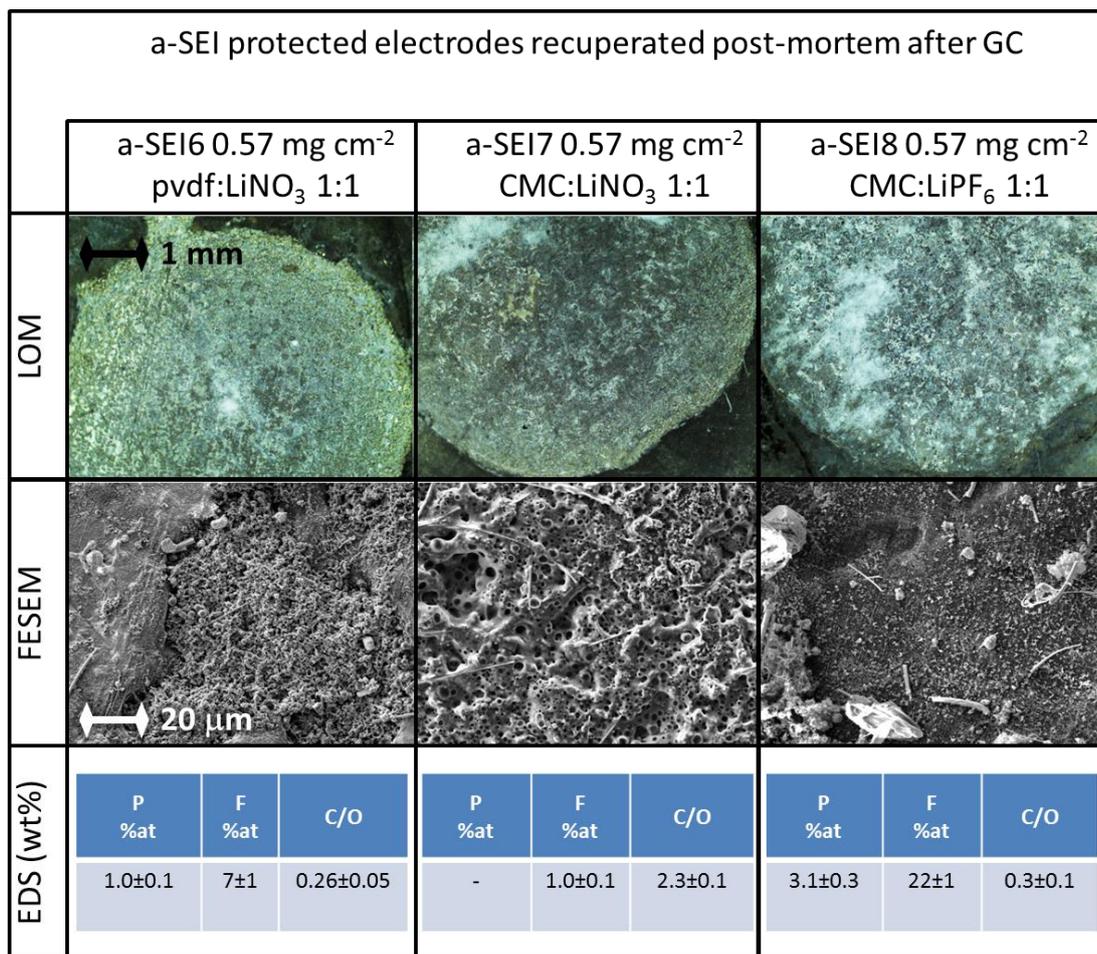


Figura 10. Analisi morfologica FESEM e composizionale EDS degli elettrodi di litio protetto a-SEI prodotto da sospensioni di THF recuperati post-mortem dopo ciclazione galvanostatica in cella simmetrica Li-Li.

Apparentemente tutti gli elettrodi a-SEI6@Li (PVDF- LiNO₃), a-SEI7@Li (CMC-LiNO₃) e a-SEI8@Li (CMC-LiPF₆) mostrano superfici con significative alterazioni morfologiche rispetto ai film artificiali pre-formati (vedi figura 5). Inoltre in tutti e tre i casi si osserva un aumento del valore del rapporto C/O (+73%, +475% e +58%, rispettivamente per aSEI6-7-8) che indica un accumulo di materiale organico sulla superficie dell'elettrodo protetto dopo la ciclazione. Questo fenomeno accade in parallelo nel caso degli a-SEI7 e a-SEI8 con l'incremento della concentrazione di fluoro superficiale, possibile indizio di formazione di LiF nel n-SEI cresciuto sul a-SEI. Queste alterazioni morfologiche e l'apparente incapacità di questi 3 film artificiali di mitigare/sopprimere le reazioni di degrado dell'elettrolita sul litio durante la ciclazione sono coerenti con le insoddisfacenti prestazioni in cella elettrochimica.

2 Conclusioni

In questo studio di ricerca sono stati effettuati differenti studi per lo sviluppo di interfasi artificiali stabili su elettrodi di litio metallico.

Nello specifico sono state affrontate le seguenti attività:

1. Sintesi di un materiale conduttore ionico innovativo a base di Li_3OCl . L'efficacia delle vie sintetiche esplorate è stata verificata mediante diffrazione a RX dei materiali prodotti;
2. Preparazione di elettrodi di litio metallico protetto mediante la formazione di a-SEI. In particolare sono state realizzate due serie di differenti a-SEI ibridi da sospensioni a base di acetonitrile e THF, contenenti una matrice polimerica (PEO, PVDF, CMC) additivata da un materiale inorganico (LiNO_3 , LiPF_6). Tali elettrodi sono stati caratterizzati mediante microscopia ottica, elettronica e spettroscopia di dispersione di energia.
3. Analisi degli elettrodi di litio protetto con a-SEI e valutazione dei rispettivi SISC mediante processi elettrochimici di stripping/deposition in cella simmetrica.
4. Valutazione delle alterazioni morfologiche e composizionali delle superfici elettrodiche mediante tecniche di microscopia e spettroscopia.

L'analisi comparata degli elettrodi di litio protetto ha suggerito che il film a-SEI4 costituito di PEO additivato di LiNO_3 realizza un a-SEI morfologicamente omogeneo sulla superficie dell'elettrodo in grado di resistere ad un prolungato test GC con limitate alterazioni morfologiche e composizionali. Inoltre il medesimo a-SEI4 fornisce una capacità di stripping a corrente costante prima dell'insorgenza di un internal short circuit pari a circa il 100% della capacità disponibile, rispetto al 56% del litio non protetto, e al 86% ottenuto nella precedente attività di ricerca PAR2017 con un a-SEI di composizione analoga. I risultati proposti in questa presente attività di ricerca forniscono una base di partenza per lo sviluppo di a-SEI più complessi, per l'analisi dello scaling-up dei processi di protezione del litio metallico o per la verifica dell'effetto sulla prestazione in cella completa per batterie Li-ione, Li-S e Li- O_2 .

3 Riferimenti bibliografici

- 1 D. Lin, Y. Liu and Y. Cui, *Nat. Nanotechnol.*, 2017, **12**, 194–206.
- 2 X. Xu, S. Wang, H. Wang, C. Hu, Y. Jin, J. Liu and H. Yan, *J. Energy Chem.*, 2018, **27**, 513–527.
- 3 J.-L. Shui, J. S. Okasinski, P. Kenesei, H. A. Dobbs, D. Zhao, J. D. Almer and D.-J. Liu, *Nat. Commun.*, 2013, **4**, 2255.
- 4 X.-B. Cheng, J.-Q. Huang and Q. Zhang, *J. Electrochem. Soc.*, 2018, **165**, A6058–A6072.
- 5 D. Koo, S. Ha, D.-M. Kim and K. T. Lee, *Curr. Opin. Electrochem.*, 2017, **6**, 70–76.
- 6 X.-Q. Zhang, X.-B. Cheng and Q. Zhang, *Adv. Mater. Interfaces*, 2018, **5**, 1701097.
- 7 H. Yang, C. Guo, A. Naveed, J. Lei, J. Yang, Y. Nuli and J. Wang, *Energy Storage Mater.*, 2018, **14**, 199–221.
- 8 J. Manzi and S. Brutti, *Electrochim. Acta*, 2016, **222**, 1839–1846.
- 9 X. Lü, G. Wu, J. W. Howard, A. Chen, Y. Zhao, L. L. Daemen and Q. Jia, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 11520–11522.
- 10 M. H. Braga, J. A. Ferreira, V. Stockhausen, J. E. Oliveira and A. El-Azab, *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**, 5470–5480.
- 11 M. Wu, B. Xu, X. Lei, K. Huang and C. Ouyang, *J. Mater. Chem. A*, 2018, **6**, 1150–1160.
- 12 Y. Zhao and L. L. Daemen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 15042–15047.
- 13 O. Reckeweg, B. Blaschkowski and T. Schleid, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, 2012, **638**, 2081–2086.

4 Abbreviazioni ed acronimi

SEI	Solid Electrolyte Interphase
n-SEI	Natural solid Electrolyte Interphase
a-SEI	Artificial Solid Electrolyte Interphase
THF	Tetraidrofurano
PVDF	Polivinilendifluoruro
CMC	Sodio carbossimetilcellulosa
PEO	polietileneossido
a-SEI@Li	elettrodi di litio metallic protetti mediante un a-SEI
LOM	Light Optical Microscopy
FESEM	Field Emission Scanning Electron Microscopy
EDS	Energy dispersive Spectroscopy
SEM	Microscopia elettronica a scansione
XRD	X-ray diffraction
RX	X-ray
GC	galvanostatica
SISC	simulated internal short circuit
CHP	cronopotenziometria
LOCL	Li_3OCl anti-perovskite