



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



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Realizzazione e prova di celle complete da laboratorio. Sviluppo di miscele elettrolitiche miste.

*M. Moreno, M. Montanino, M. Carewska, F. Alessandrini, R. Lo Presti,
G.B. Appetecchi*

REALIZZAZIONE E PROVA DI CELLE COMPLETE DA LABORATORIO. SVILUPPO DI MISCELE ELETTROLITICHE
MISTE

M. Moreno, M. Montanino, M. Carewska, F. Alessandrini, R. Lo Presti, G.B. Appetecchi (ENEA)

Settembre 2012

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Area: Governo, gestione e sviluppo del sistema elettrico nazionale

Progetto: Sistemi avanzati di accumulo di energia

Responsabile del Progetto: Mario Conte, ENEA

Indice

Sommario	4
Introduzione	5
Descrizione delle attività svolte e risultati	6
<i>Sintesi liquido ionico PYR₁₃TFSI</i>	6
<i>Purificazione preliminare dei reagenti</i>	7
<i>Sintesi del precursore</i>	7
<i>Purificazione del precursore</i>	7
<i>Sintesi del liquido ionico</i>	7
<i>Lavaggio del liquido</i>	8
<i>Essiccamento del liquido ionico</i>	8
<i>Preparazione miscele elettrolitiche miste</i>	9
Conclusioni	10
Riferimenti bibliografici	11
Abbreviazioni ed acronimi	11

Sommario

Il presente rapporto descrive la preparazione di miscele elettrolitiche miste da utilizzare in celle complete litio-ione per applicazioni alle reti elettriche nell'ambito dell'Accordo di Programma ENEA-MSE. Le suddette miscele sono costituite da un sale di litio, solventi organici convenzionali e liquidi ionici. La presenza di liquidi ionici come additivi ha lo scopo di diminuire fortemente la volatilità e l'infiammabilità della soluzione elettrolitica evitando, però, di deprimerne la conduzione ionica e la stabilità elettrochimica. Lo scopo è quello di realizzare celle litio-ione ad elevata energia e, al contempo, dotate di elevata sicurezza.

I liquidi ionici sono stati sintetizzati in ENEA seguendo una procedura, opportunamente sviluppata nei nostri laboratori, che ha consentito la preparazione di campioni ad elevata purezza (> 99.9 %) ed estremamente anidri (tenore in H₂O < 1 ppm). Il liquido ionico PYR₁₃TFSI è stato selezionato per le sue buone proprietà chimico-fisiche in termini di conduzione ionica e stabilità termica/elettrochimica.

Sono state inizialmente preparate miscele binarie sale di litio - liquido ionico, (x)LiTFSI-(1-x)PYR₁₃TFSI, ove x e (1-x) rappresentano la frazione in moli del sale di litio e del liquido ionico, al fine di individuare il rapporto ottimale LiTFSI / PYR₁₃TFSI. Successivamente, miscele quaternarie aventi composizione molare (0.1)LiTFSI-(0.9-x)PYR₁₃TFSI-(x)EC/DEC (rapporto in peso EC:DEC fissato pari a 1:1) sono state preparate con lo scopo di determinare la frazione ottimale in solvente organico. Infine, miscele elettrolitiche aventi composizione molare (x)LiTFSI-(y)PYR₁₃TFSI-(1-x-y)EC/DEC (ove il rapporto molare $y/(1-x-y)$ è stato fissato pari a 0.6/0.3) sono state preparate al fine di definire il contenuto ottimale in sale di litio. Gli elettroliti misti sono stati preparati all'interno di una camera secca ad atmosfera controllata avente un tenore di umidità inferiore a 10 ppm.

Nel presente rapporto sono riportate la sintesi dei liquidi ionici e la preparazione delle miscele elettrolitiche miste. I risultati ottenuti sono riferiti al periodo di attività ottobre 2011 – settembre 2012.

Introduzione

Attualmente la maggiore limitazione per una vasta diffusione delle batterie al litio sia per usi stazionari che per la trazione elettrica risiede nella loro limitata sicurezza, che decresce quasi esponenzialmente con le dimensioni della batteria. Le celle litio-ione commerciali, come noto, utilizzano elettroliti liquidi a base di solventi organici (EC, DEC, DMC, EMC) che sono volatili ed infiammabili. Quest'ultimi, in caso di incremento repentino della temperatura interna della cella (causato da sovraccariche elettriche e/o da uno smaltimento non adeguato del calore sviluppato dalla cella) comportano un notevole incremento della pressione interna (della cella) e possono, inoltre, decomporsi generando composti gassosi (etilene, propilene, monossido di carbonio) anch'essi infiammabili [1]. La combustione dei solventi organici e composti gassosi (che reagiscono con l'ossigeno derivante dalla decomposizione del materiale attivo catodico) porta ad un ulteriore incremento della temperatura che, superati i 200°C, innesca una serie di processi esotermici (ad es. distruzione del film passivo sulla grafite che reagisce violentemente a diretto contatto con l'elettrolita) denominato "*thermal runaway*" [1]. Ne consegue un incremento esponenziale ed irreversibile della temperatura interna con conseguente incendio ed esplosione della cella [1] che può inoltre rilasciare nell'ambiente acido fluoridrico piuttosto tossico.

Queste problematiche hanno fortemente orientato la ricerca verso lo sviluppo di elettroliti dotati di elevata sicurezza intrinseca. Un approccio molto promettente è rappresentato dalla sostituzione (totale o parziale) dei comuni solventi organici impiegati nelle batterie litio-ione commerciali con composti fluidi denominati *liquidi ionici*. Quest'ultimi, che a partire dal 2003 stanno trovando applicazioni sempre più crescenti nelle batterie al litio, sono sali fusi alla temperatura ambiente ed esibiscono assenza di volatilità ed ininfiammabilità unitamente ad una elevata stabilità chimica/elettrochimica/termica, ottima conduzione ionica, elevata capacità termica, elevato potere solvente e idrofobicità [2,3]. I liquidi ionici sono costituiti esclusivamente da ioni e si presentano come liquidi trasparenti, incolore e inodori, aventi una consistenza oleosa. Il basso punto di fusione è dovuto principalmente all'elevata asimmetria e/o ingombro sterico degli ioni e può variare notevolmente a seconda della natura e/o lunghezza dei gruppi sostituenti legati al catione e/o anione. I liquidi ionici proposti nelle batterie al litio sono costituiti da cationi organici (imidazolo, tetraalchilammonio quaternario, piridinio, pirrolidinio, piperidinio) e anioni inorganici/organici (tetrafluoroborato, esafluorofosfato, trifluorometansolfonato, perfluoroalchilsulfonilimide) [1].

Tuttavia, la conduzione ionica degli elettroliti a base di liquidi ionici, anche se dell'ordine o superiore a $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ alla temperatura ambiente, risulta generalmente inferiore rispetto quella degli elettroliti costituiti da solventi organici che risultano meno viscosi. Ciò si traduce, in caso di utilizzo di elettroliti a base di liquidi ionici, in minori prestazioni della batteria ad elevati regimi di corrente. Un opportuno compromesso può essere rappresentato da soluzioni elettrolitiche miste ove il solvente organico viene addizionato ad una miscela costituita da liquido ionico e sale di litio. Ovviamente, la composizione della soluzione elettrolitica deve essere adeguatamente ottimizzata al fine di ottenere un marcato incremento di conduzione ionica dell'elettrolita (dovuto all'aggiunta del solvente organico) che deve, però, mantenere elevate caratteristiche di sicurezza (scarsa volatilità ed ininfiammabilità) [4,5].

Quest'ultimo approccio è stato ritenuto promettente e meritevole di essere investigato per la realizzazione di celle complete litio-ione, ad elevate prestazioni unite ad elevata sicurezza, per applicazioni alle reti elettriche. Pertanto, nell'ambito delle attività previste nell'Obiettivo C dell'Accordo di Programma ENEA-MSE per il periodo ottobre 2011 – settembre 2011, sono state sviluppati elettroliti misti costituiti da sale di litio, solvente/i organico/i e liquido/i ionico/i. Nel presente rapporto tecnico sono descritte la sintesi dei liquidi ionici e la preparazione degli elettroliti misti mentre la caratterizzazione chimico-fisica è riportata in un successivo rapporto [6]. I risultati sono riferiti al periodo di attività ottobre 2011 – settembre 2012.

Descrizione delle attività svolte e risultati

I liquidi ionici sono stati sintetizzati in ENEA seguendo una procedura sviluppata, e successivamente ottimizzata, nei nostri laboratori [7,8]. Sono stati selezionati liquidi ionici appartenenti alla famiglia costituita dal catione pirrolidinio e dall'anione bis(trifluorometansulfonyl)immide (TFSI). Tali materiali sono i più utilizzati nel campo delle batterie al litio poiché in grado di combinare un'alta conduzione ionica unita ad un'elevata stabilità termica ed elettrochimica [8,9]. Nel caso specifico delle attività nell'ambito dell'Accordo di Programma, è stato selezionato il liquido ionico *N*-metil-*N*-propilpirrolidinio bis(trifluorometansulfonyl)immide (PYR₁₃TFSI, ove i pedici indicano il numero di atomi da carbonio delle catene alchiliche legate all'atomo di azoto dell'anello pirrolidino), rappresentato in Figura 1, che esibisce una conducibilità ionica pari a $2.7 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ a 20°C ed una finestra di stabilità elettrochimica superiore a 5 V [8,9]. Sono stati selezionati etilene carbonato (EC) e dietilene carbonato (DEC) in qualità di solventi organici che risultano tra i più utilizzati nella batterie litio-ione commerciali [10,11]. Infine litio bis(trifluorometansulfonyl)immide (LiTFSI) è stato prescelto come sale di litio a motivo della elevata conduzione ionica e stabilità elettrochimica delle sue soluzioni [10,11] in combinazione con la molto meno marcata tendenza a formare acido fluoridrico (HF), unita alla maggiore stabilità termica, rispetto al sale LiPF₆ (litio esafluorofosfato) largamente impiegato nelle batterie commerciali. Inoltre LiTFSI è in grado di formare soluzioni chimicamente stabili con PYR₁₃TFSI [12].

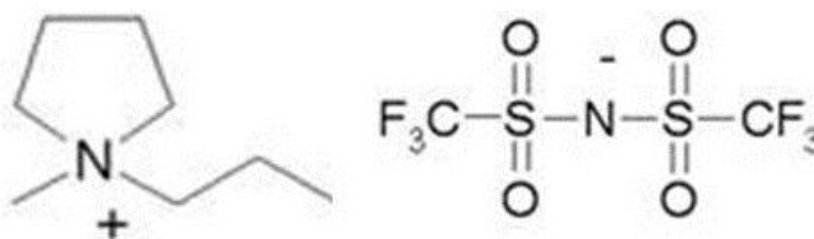


Figura 1. Struttura chimica del liquido ionico PYR₁₃TFSI.

Sintesi liquido ionico PYR₁₃TFSI

La procedura sviluppata in ENEA è [7,8], suddivisa in sei stadi distinti, consente di ottenere quantità di liquidi ionici sino a 250 grammi. La purificazione dei liquidi ionici è stata curata in maniera particolare poiché l'utilizzo in batterie al litio richiede materiali ad elevata purezza. I reagenti e prodotti chimici utilizzati sono riportati in Tabella 1.

Tabella 1. Reagenti e prodotti chimici impiegati nella sintesi dei liquidi ionici.

Reagenti e Prodotti chimici	Natura	Provenienza
1-BromoPropano (1-Br-Prop)	Reagente	Aldrich (purezza 99%)
<i>N</i> -metilpirrolidina (PYR ₁)	Reagente	Acros (98%)
LiTFSI	Reagente	3M (> 99.9%)
Etile acetato (EtAc)	Solvente	Aldrich (≥ 99.5%)
H ₂ O deionizzata	Solvente	(de-ionizzatore)
Carbone attivo	materiale per purificazione	Aldrich
Ossido di alluminio (Al ₂ O ₃)	materiale per purificazione	Aldrich

Purificazione preliminare dei reagenti

I reagenti (ad eccezione di LiTFSI che presenta una purezza elevata) sono stati precedentemente purificati mediante carbone attivo ed allumina (che adsorbono le impurezze sulla loro superficie).

Quest'ultimi sono miscelati (per 3-4 ore alla temperatura ambiente) con il reagente e successivamente separati mediante filtrazione (impiegando filtri in PTFE aventi porosità < 0.2 μm). La decolorazione dei reagenti dopo trattamento con carbone e Al_2O_3 indica un incremento della loro purezza.

Sintesi del precursore

Il precursore del liquido ionico, *N*-metil-*N*-propilpirrolidinio bromuro (PYR_{13}Br), è stato sintetizzato mediante reazione di 1-BromoPropano (1-Br-Prop) con *N*-metilpirrolidina (PYR_1) in etile acetato. 1-Br-Prop è inizialmente dissolto in EtAc e, successivamente, è lentamente addizionata PYR_1 (in leggero eccesso stechiometrico). La soluzione, contenuta entro un reattore in vetro da laboratorio, è riscaldata sino a 60°C. La formazione di PYR_{13}Br (insolubile in EtAc) è evidenziata da un precipitato bianco. Dopo 2 ore di miscelazione a 60°C, si ottiene formazione completa di PYR_{13}Br (resa della reazione pari al 100%):



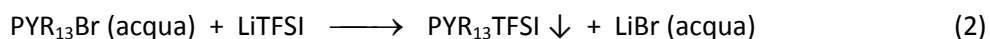
Il precursore (solido) è separato dal solvente mediante filtrazione sotto vuoto. In tal modo sono rimosse ulteriori impurezze (solubili in EtAc) presenti nei reagenti. Infine il precursore viene "lavato" in situ con ulteriore EtAc.

Purificazione del precursore

Il precursore (dopo sintesi e lavaggio con EtAc) è sottoposto ad un ulteriore stadio di purificazione. Il materiale PYR_{13}Br è solubilizzato in acqua de-ionizzata (all'interno del reattore in vetro) e, successivamente, miscelato (in fase acquosa) con carbone attivo e allumina per 3-4 ore alla temperatura ambiente. I materiali purificanti sono separati dalla soluzione acquosa di PYR_{13}Br mediante filtrazione sotto vuoto e, successivamente, sono "lavati" in situ con acqua de-ionizzata al fine di recuperare la frazione di precursore intrappolata (evitando al contempo di estrarre le impurezze precedentemente trattenute). Si ottiene una soluzione acquosa concentrata in PYR_{13}Br trasparente ed incolore. La resa di questo processo è prossima al 100%. I materiali purificatori (carbone attivo e Al_2O_3) possono essere rigenerati mediante lavaggio con H_2O deionizzata.

Sintesi del liquido ionico

Il sale di litio LiTFSI, dopo dissoluzione in acqua de-ionizzata, è addizionato alla soluzione acquosa di PYR_{13}Br per ottenere il liquido ionico $\text{PYR}_{13}\text{TFSI}$:



La formazione di $\text{PYR}_{13}\text{TFSI}$ (insolubile in acqua) è evidenziata immediatamente dopo aggiunta di LiTFSI al precursore. La soluzione viene miscelata per 1 ora alla temperatura ambiente per portare la reazione (2) sino a completezza. Successivamente, la soluzione viene fatta decantare per un periodo di tempo compreso tra 20-30 minuti al termine del quale si osserva separazione di due fase liquide. La fase superiore è una soluzione acquosa (trasparente ed incolore) di LiBr e LiTFSI (usato in leggero eccesso stechiometrico rispetto PYR_{13}Br) mentre quella inferiore (incolore e leggermente opaca) è costituita da liquido ionico $\text{PYR}_{13}\text{TFSI}$ (avente densità superiore rispetto la fase acquosa) contenente piccole quantità di LiBr e LiTFSI. Tuttavia, una piccola frazione (5% in peso) di liquido ionico viene dissolta nella fase acquosa a causa dell'incremento di forza ionica (e pertanto di solubilità) dovuto alla presenza di LiBr e LiTFSI.

Lavaggio del liquido ionico

Al termine della reazione (2) la fase acquosa viene rimossa mediante aspirazione. Successivamente, uno stesso volume di acqua de-ionizzata è addizionato al liquido ionico e con esso miscelato per 10 minuti. Dopo decantazione, la fase acquosa viene rimossa mediante aspirazione. Questo processo è ripetuto per almeno sei volte consecutive al fine di rimuoverne i sali di litio (LiBr e LiTFSI) disciolti. Infine il liquido ionico è filtrato sotto vuoto (attraverso membrana in poliammide avente porosità inferiore a 0.2 μm) con lo scopo di rimuovere le particelle più fini di carbone e Al_2O_3 .

Essiccamento del liquido ionico

La frazione di fase acquosa ancora presente nel liquido ionico è rimossa mediante trattamento in Rotovapor a 80°C sotto vuoto per 2-3 ore. Successivamente il liquido ionico è essiccato (all'interno di una camera secca ad atmosfera controllata avente un tenore di umidità inferiore a 10 ppm) sotto alto vuoto ($< 10^{-7}$ bar) mediante una pompa turbo-molecolare alla temperatura ambiente per 1 ora, poi a 50°C per 2 ore ed, infine, a 120°C per almeno 15 ore. Questa procedura ha lo scopo di evitare fenomeni di cavitazione (con conseguente perdita di liquido ionico mediante eruzione). Al termine dell'essiccamento, il liquido ionico (contenuto in tubi in vetro chiusi) è conservato in camera secca all'interno di contenitori "soffici" sigillati sotto vuoto.

La procedura di sintesi sviluppata, schematizzata in Figura 2, consente di ottenere liquidi ionici ad elevata purezza ($> 99.9\%$), trasparenti, incolori, inodori (Figura 2) ed aventi un contenuto di Li^+ al di sotto di 2 μg per kg (di liquido ionico) ed di umidità inferiore a 1 ppm [7,8]. La resa complessiva del processo di sintesi risulta superiore al 92% in moli.

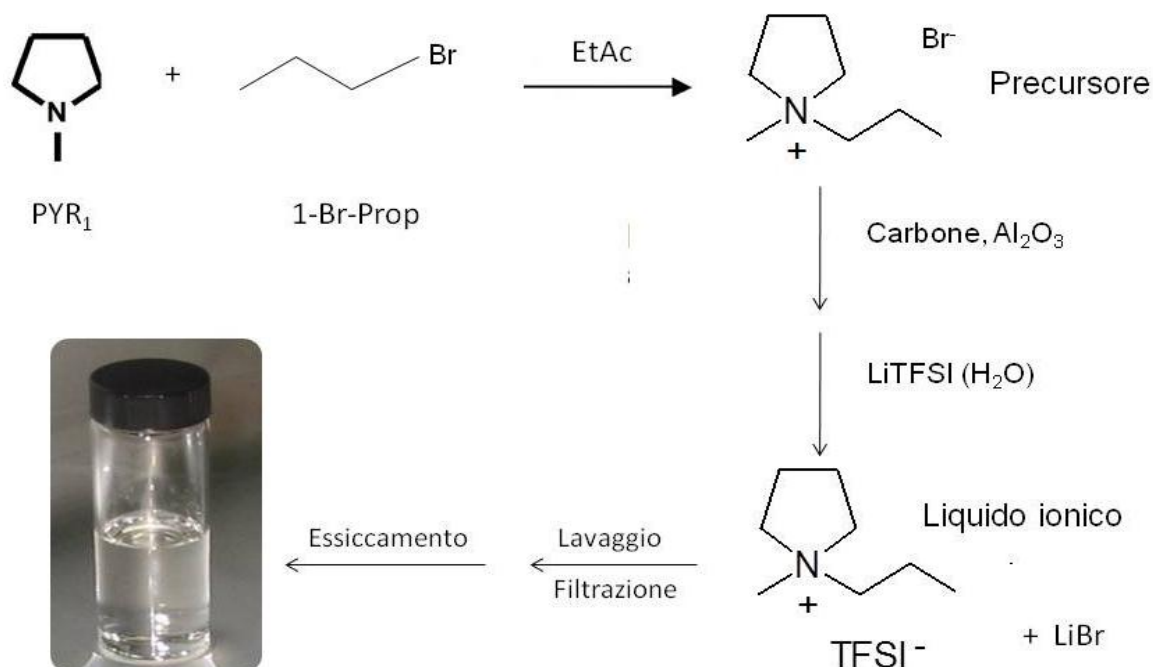


Figura 2. Schema della procedura di sintesi del liquido ionico $\text{PYR}_{13}\text{TFSI}$.

Preparazione miscele elettrolitiche miste

Le soluzioni elettrolitiche miste sono state preparate a partire dai materiali riportati in Tabella 2. Il liquido ionico $\text{PYR}_{13}\text{TFSI}$, preparato secondo la procedura di sintesi riportata in precedenza, è stato impiegato senza alcun trattamento. Il sale di litio LiTFSI è stato essiccato sotto alto vuoto ($< 10^{-7}$ bar) mediante una pompa turbo-molecolare a 120°C per 24 ore. I solventi EC e DEC (contenuto iniziale di

umidità pari a 50 ppm) sono stati inizialmente miscelati nel rapporto 1:1 in peso. Successivamente, setacci molecolari (zeoliti) sono stati addizionati alla miscela EC/DEC che è stata posta sotto vivace agitazione e conservata in presenza delle zeoliti. Questa procedura ha permesso di ridurre il contenuto di umidità al di sotto di 20 ppm (le zeoliti possono trattenere sino al 30% di H₂O rispetto al loro peso).

Tabella 2. Materiali impiegati nella preparazione delle soluzioni elettrolitiche miste.

Componente elettrolita misto	Materiale	Trattamento
Sale di litio	LiTFSI (3M, > 99.9%)	Essiccamento sotto vuoto a 120° C per 24 ore
Liquido ionico	PYR ₁₃ TFSI (ENEA, > 99.9 %)	Usato come ricevuto
Solvente organico	EC (Merck, 50 ppm)	Essiccamento mediante zeoliti
Solvente organico	DEC (Merck, 50 ppm)	Essiccamento mediante zeoliti

Sono stati preparati tre differenti set (denominati A, B e C) di soluzioni elettrolitiche miste (Tabella 3):

- i) set A, costituito da miscele binarie sale di litio - liquido ionico, $(x)\text{LiTFSI}-(1-x)\text{PYR}_{13}\text{TFSI}$ ove x e $(1-x)$ rappresentano la frazione in moli del sale di litio e del liquido ionico, rispettivamente. Lo scopo è individuare il rapporto ottimale LiTFSI/solvente. La successiva caratterizzazione chimico-fisica, riportata nel rapporto tecnico [6] ha definito questo rapporto pari a 0.1/0.9;
- ii) il set B è composto da miscele quaternarie aventi composizione molare $(0.1)\text{LiTFSI}-(0.9-x)\text{PYR}_{13}\text{TFSI}-(x)\text{EC/DEC}$ (rapporto in peso EC:DEC fissato pari a 1:1) al fine di determinare la frazione ottimale in solvente organico (definita dalla successiva caratterizzazione chimico-fisica per $x = 0.3$ [6]);
- iii) il set C è costituito da miscele quaternarie aventi composizione molare $(x)\text{LiTFSI}-(y)\text{PYR}_{13}\text{TFSI}-(1-x-y)\text{EC/DEC}$ (ove $y/(1-x-y) = 0.6/0.3$) al fine di definire il contenuto ottimale di LiTFSI negli elettroliti misti.

Tabella 3. Composizione molare delle soluzioni elettrolitiche miste preparate.

Elettrolita misto	Frazione molare dei singoli componenti		
	LiTFSI	PYR ₁₃ TFSI	EC/DEC
Set A			
A1	0.1	0.9	---
A2	0.2	0.8	---
A3	0.3	0.7	---
Set B			
B1	0.1	0.8	0.1
B2	0.1	0.7	0.2
B3	0.1	0.6	0.3
B4	0.1	0.4	0.5
B5	0.1	0.2	0.7
B6	0.1	---	0.9
Set C			
C1	0.05	0.317	0.633
C2	0.02	0.327	0.653
C3	0.01	0.330	0.660
C4	0.005	0.332	0.663

Gli elettroliti misti sono stati preparati previa dissoluzione di LiTFSI in PYR₁₃TFSI (pesati nelle quantità opportune) mediante miscelazione (agitazione magnetica) a 50°C sino a completa dissoluzione del sale di litio nel liquido ionico. Successivamente, è stata addizionata la miscela organica EC/DEC e la soluzione elettrolita risultante è stata omogeneizzata alla temperatura ambiente sino a completa omogeneizzazione. La preparazione degli elettroliti misti è stata condotta all'interno della camera secca (Figura 3).



Figura 3. Foto del laboratorio ad umidità controllata (< 10 ppm) impiegato per la preparazione degli elettroliti misti.

Conclusioni

Nel presente rapporto tecnico sono riportate la sintesi di liquidi ionici e la preparazione di miscele elettrolitiche miste, a base di solventi organici e liquidi ionici, da utilizzare in celle complete litio-ione per applicazioni alle reti elettriche nell'ambito dell'Accordo di Programma ENEA-MSE. La presenza dei liquidi ionici ha la funzione di diminuire fortemente la volatilità e l'inflammabilità della soluzione elettrolitica evitando, però, di deprimerne la conduzione ionica e la stabilità elettrochimica. Lo scopo di tale investigazione è realizzare batterie al litio dotate sia di elevata sicurezza che prestazioni.

In ENEA è stata sviluppata una procedura di sintesi che ha permesso di preparare liquidi ionici con una purezza superiore al 99.9 % ed un tenore di umidità inferiore a < 1 ppm. Il liquido ionico selezionato per la preparazione degli elettroliti misti è $\text{PYR}_{13}\text{TFSI}$ a motivo delle sue buone proprietà chimico-fisiche in termini di conduzione ionica e stabilità termica/elettrochimica.

Sono stati preparati tre set di elettroliti misti all'interno di un ambiente ad atmosfera controllata avente di contenuto di umidità inferiore a 10 ppm: *i*) miscele binarie sale di litio - liquido ionico, $(x)\text{LiTFSI}-(1-x)\text{PYR}_{13}\text{TFSI}$, ove x e $(1-x)$ rappresentano la frazione in moli del sale di litio e del liquido ionico, al fine di individuare il rapporto ottimale $\text{LiTFSI}/\text{liquido ionico}$; *ii*) miscele quaternarie $(0.1)\text{LiTFSI}-(0.9-x)\text{PYR}_{13}\text{TFSI}-(x)\text{EC/DEC}$ (rapporto in peso $\text{EC}:\text{DEC}$ fissato pari a 1:1) per determinare la frazione ottimale in solvente organico; *iii*) miscele elettrolitiche aventi composizione molare $(x)\text{LiTFSI}-(y)\text{PYR}_{13}\text{TFSI}-(1-x-y)\text{EC/DEC}$ (ove il rapporto molare $y/(1-x-y) = 0.6/0.3$) per definire il contenuto ottimale in sale di litio. Gli elettroliti misti sono stati preparati all'interno di una camera secca ad atmosfera controllata avente un tenore di umidità inferiore a 10 ppm.

Riferimenti bibliografici

- [1] G.B. Appetecchi, M. Montanino, S. Passerini, "Ionic Liquid-based Electrolytes for High-Energy Lithium Batteries" in *"Ionic Liquids: Science and Applications"*, ACS Symposium Series volume, Ashlie Carlson editor, 2012, in stampa.
- [2] J.R.D. Rogers, K.R. Seddon, "Ionic Liquids: Industrial Application to Green Chemistry (ACS Symposium Series 818)", American Chemical Society, Washington, 2002.
- [3] "Electrochemical Aspects of Ionic Liquids", H. Ohno ed., John Wiley & Sons Inc., Hoboken, New Jersey, 2005.
- [4] A. Guerfi, M. Dontigny, P. Charest, M. Petitclerc, M.; M. Lagacé, A. Vijn; K. Zaghbi, J. Power Sources 195 (2010) 845.
- [5] R.-S. Kuhnle, N. Böckenfeld, S. Passerini, M. Winter, A. Balducci, Electrochim. Acta 56 (2011) 4092.
- [6] M. Montanino, M. Moreno, M. Carewska, F. Alessandrini, R. Lo Presti, G.B. Appetecchi, "Realizzazione e prova di celle complete da laboratorio. Caratterizzazione chimico-fisica di miscele elettrolitiche miste", Rapporto Tecnico Rds/2012/246 Accordo di Programma ENEA-MSE, Ricerca di Sistema Elettrico, Obiettivo C, Settembre 2012.
- [7] G.B. Appetecchi, C. Tizzani, S. Scaccia, F. Alessandrini, S. Passerini, J. Electrochem. Soc. 153(9) (2006) A1685.
- [8] G.B. Appetecchi, M. Montanino, D. Zane, M. Carewska, F. Alessandrini, S. Passerini, Electrochim. Acta 54 (2009) 1325.
- [9] G.B. Appetecchi, M. Montanino, M. Carewska, M. Moreno, F. Alessandrini, S. Passerini, Electrochim. Acta 58 (2011) 1300.
- [10] Lithium Batteries, New Materials, Developments and Perspectives; Pistoia G., Ed.; Industrial Chemistry Library, Elsevier, 1995, 5.
- [11] J. M. Tarascon, M. Armand, Nature 414 (2001) 359.
- [12] W.A. Henderson, S. Passerini, Chem. Mater. 16(15) (2004) 2881.

Abbreviazioni ed acronimi

Al₂O₃ (ossido di alluminio)
1-Br-Prop (1 bromopropano)
DEC (DiEtilene Carbonato)
DMC (DiMetilCarbonato)
EC (Etilene Carbonato)
EMC (EtilMetilCarbonato)
EtAc (Acetato di etile)
HF (acido fluoridrico)
H₂O (acqua)
LiBr (litio bromuro)
LiPF₆ (Litio esafluorofosfato)
LiTFSI (Litio bis(TriFluorometanSulfonil)Immide)
ppm (parti per milione)
PTFE (PoliTetraFluoroEtilene, Teflon)
PYR₁ (N-metilpirrolidina)
PYR₁₃Br (N-metil-N-propil-pirrolidinio bromuro)

PYR₁₃TFSI (*N*-metil-*N*-propil-pirrolidinio bis(TriFluorometanSulfonil)Immide)