



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. Caratterizzazione
chimico-fisica di miscele elettrolitiche miste

*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.

M. Montanino, M. Moreno, 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	5
<i>Miscele elettrolitiche miste investigate</i>	5
<i>Parte sperimentale</i>	6
<i>Determinazione del contenuto di umidità</i>	6
<i>Analisi termica</i>	6
<i>Conducibilità ionica</i>	7
<i>Misure reologiche</i>	7
<i>Misure di densità</i>	7
<i>Prove di infiammabilità</i>	7
<i>Caratterizzazione miscele binarie (x)LiTFSI-(1-x)PYR₁₃TFSI</i>	8
<i>Analisi termica</i>	8
<i>Conducibilità ionica</i>	8
<i>Misure reologiche</i>	9
<i>Misure di densità</i>	11
<i>Caratterizzazione miscele quaternarie (0.1)LiTFSI-(0.9-x)PYR₁₃TFSI-(x)EC/DEC</i>	12
<i>Analisi termica</i>	12
<i>Conducibilità ionica</i>	12
<i>Misure reologiche</i>	14
<i>Misure di densità</i>	15
<i>Prove di infiammabilità</i>	16
<i>Caratterizzazione miscele quaternarie (x)LiTFSI-(y)PYR₁₃TFSI-(1-x-y)EC/DEC</i>	18
<i>Conducibilità ionica</i>	18
<i>Misure reologiche</i>	19
<i>Misure di densità</i>	20
Conclusioni	20
Riferimenti bibliografici	21
Abbreviazioni ed acronimi	22

Sommario

Il presente rapporto descrive la caratterizzazione chimico-fisica 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 (LiTFSI), solventi organici convenzionali (EC e DEC) ed un liquido ionico (PYR₁₃TFSI). La presenza del liquido ionico (sintetizzato seguendo una procedura sviluppata in ENEA e selezionato per le sue proprietà chimico-fisiche) 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. L'obiettivo è quello di realizzare celle litio-ione ad elevata energia e dotate, al contempo, di elevata sicurezza.

Gli elettroliti misti sono stati investigati in termini di analisi termica, conducibilità ionica, viscosità e densità in funzione sia della temperatura che della composizione molare all'interno di una camera secca ad atmosfera controllata avente un tenore di umidità inferiore a 10 ppm. Inoltre test di infiammabilità sono stati eseguiti al fine di ottenere informazioni, sia pur qualitative, sul comportamento degli elettroliti all'ignizione.

Sono state inizialmente caratterizzate miscele binarie (x)LiTFSI-(1-x)PYR₁₃TFSI, ove x e (1-x) rappresentano la frazione in moli del sale di litio e del liquido ionico, rispettivamente. La frazione ottimale di LiTFSI è risultata essere pari a 0.1.

Successivamente, sono state investigate miscele quaternarie aventi composizione molare (0.1)LiTFSI-(0.9-x)PYR₁₃TFSI-(x)EC/DEC. Il rapporto molare LiTFSI / (PYR₁₃TFSI + EC/DEC) è stato fissato pari a 0.1/0.9 mentre il rapporto in peso EC:DEC è pari a 1:1. La frazione ottimale di EC/DEC è risultata essere pari a 0.3 che garantisce una conducibilità nettamente più elevata rispetto la miscela (0.1)LiTFSI - (0.9)PYR₁₃TFSI ma, al contempo, non rende infiammabile l'elettrolita risultante.

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 investigate al fine di definire il contenuto ottimale di sale di litio. Tuttavia la frazione ottimale di LiTFSI è risultata essere ancora pari a 0.1. Pertanto, la soluzione elettrolitica mista selezionata per le celle complete litio-ione è risultata essere (0.1)LiTFSI-(0.6)PYR₁₃TFSI-(0.3)EC/DEC. 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. Questo è dovuto all'impiego di elettroliti liquidi a base di solventi organici (EC, DEC, DMC, EMC), volatili ed infiammabili che possono dare luogo a incendio ed esplosione della cella [1].

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, capacità a dissolvere sali di litio e idrofobicità [2,3].

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. 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 al fine di ottenere un marcato incremento di conduzione ionica dell'elettrolita (dovuto all'addizione del solvente organico) che deve, però, esibire 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 e 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 2012, sono state sviluppati elettroliti misti costituiti da sale di litio (LiTFSI), solventi organici (EC/DEC) e liquido ionico (PYR₁₃TFSI) [6]. In un precedente rapporto tecnico [6] sono state descritte la sintesi del liquido ionico (preparato seguendo una procedura sviluppata in ENEA e selezionato per le sue proprietà chimico-fisiche) e la preparazione degli elettroliti misti. Nel presente rapporto è riportata la caratterizzazione chimico-fisica dei suddetti elettroliti che sono stati investigati in termini di analisi termica, conducibilità ionica, viscosità e densità in funzione sia della temperatura che della composizione molare. Inoltre sono state condotte prove di infiammabilità a differenti contenuti di solvente organico. I risultati sono riferiti al periodo di attività ottobre 2011 – settembre 2012.

Descrizione delle attività svolte e risultati

Miscele elettrolitiche miste investigate

La composizione molare delle soluzioni elettrolitiche miste investigate, preparate secondo la procedura descritta nel rapporto [6], è riportata in Tabella 1.

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

- 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 la frazione ottimale di LiTFSI;
- ii) set B, 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) ove il rapporto molare $\text{LiTFSI} / (\text{PYR}_{13}\text{TFSI} + \text{EC/DEC})$ è stato posto pari a 0.1/0.9. L'obiettivo è determinare la frazione ottimale in solvente organico;

iii) set C, costituito da miscele quaternarie aventi composizione molare $(x)\text{LiTFSI}-(y)\text{PYR}_{13}\text{TFSI}-(1-x-y)\text{EC/DEC}$ al fine di definire il contenuto ottimale di sale di litio negli elettroliti misti. Il rapporto molare liquido ionico / solvente organico, $y/(1-x-y)$, è stato fissato pari a 2 (0.6/0.3).

La preparazione degli elettroliti misti, analogamente alle misure relative alla caratterizzazione chimico-fisica, è stata eseguita in un ambiente ad atmosfera controllata (camera secca) avente un tenore di umidità inferiore a 10 ppm ed una temperatura interna pari a 20°C. L'utilizzo della camera secca, unitamente alla procedura di preparazione, ha permesso di ottenere miscele elettrolitiche anidre con un tenore di umidità inferiore a 10 ppm.

Tabella 1. 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

Parte sperimentale

Determinazione del contenuto di umidità

Il contenuto in H₂O è stato determinato mediante titolazione con un titolatore automatico Karl Fisher Mettler Toledo DL32 nella camera secca. La soluzione titolante (Hydranal 34836 Coulomat AG, Aldrich) era costituita da metanolo in cui è disciolto un sale contenente ioduro.

Analisi termica

Le proprietà termiche degli elettroliti misti sono state investigate per avere informazioni sulle transizioni di fase che avvengono con il variare della temperatura. L'obiettivo finale è quello di una migliore comprensione delle proprietà di trasporto (degli elettroliti) che dipendono dalle caratteristiche strutturali che, come noto, variano con la temperatura. L'analisi termica è stata eseguita mediante misure di calorimetria a scansione differenziale (DSC) condotte con un calorimetro TA Instruments (Model Q100). I campioni delle miscele elettrolitiche analizzate sono stati alloggiati in crogioli in alluminio sigillati ermeticamente all'interno della camera secca. I campioni sono stati sottoposti a ripetuti cicli termici e, in seguito, tenuti al di sotto della temperatura ambiente per differenti periodi di tempo al fine di garantire una completa cristallizzazione delle miscele elettrolitiche [7]. Di converso, la presenza di fase amorfa nei campioni comporterebbe un'alterazione dei risultati ottenuti (ad es., comparsa nel termogramma di un

picco esotermico dovuto alla cristallizzazione della fase amorfa e spostamento del picco endotermico di fusione verso temperature inferiori rispetto quella effettiva). Dopo completa cristallizzazione, i campioni sono stati raffreddati ad una velocità di $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ sino a -140°C e, successivamente, riscaldati (a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$) sino a 100°C . I risultati ottenuti sono riportati come termogrammi ove il flusso termico (misurato in W g^{-1}), derivato dalle transizioni di fase nei campioni, è espresso in funzione della temperatura.

Conducibilità ionica

La conduzione ionica risulta il parametro principale per un elettrolita ai fini della sua applicabilità in batteria. Nel caso delle soluzioni elettrolitiche miste tale parametro è stato determinato in funzione sia della temperatura che della composizione dei campioni investigati. La conducibilità ionica degli elettroliti misti è stata determinata all'interno della camera secca mediante un conduttimetro AMEL 160. Le miscele investigate sono state alloggiare all'interno di celle in vetro sigillate (AMEL 192/K1, costante di cella pari a 1.00 ± 0.01 cm) dotate di due elettrodi porosi in platino. Le misure sono state eseguite da -40°C a 100°C ad intervalli di temperatura pari a 1°C/ora , utilizzando una camera climatica Binder GmbH MK53, mediante un software sviluppato in ENEA. Al fine di ottenere una completa cristallizzazione dei campioni, le celle sono state immerse in azoto liquido per 20-30 secondi (sino a solidificazione dei campioni) e immediatamente trasferite nella camera climatica a -40°C . Dopo alcuni minuti di stoccaggio a tale temperatura, i campioni (inizialmente solidi) tornano liquidi. Questa procedura è ripetuta sino al permanere dei campioni allo stato solido. Da tenere presente che, analogamente alle misure termiche, una incompleta cristallizzazione delle miscele può generare stati metastabili di non equilibrio [7]. Tuttavia, alcune miscele sono rimaste allo stato liquido, indicando una temperatura di fusione inferiore a -40°C . Infine, i campioni sono stati tenuti a -40°C per almeno 18 ore prima delle misure di conducibilità.

Misure reologiche

Le proprietà reologiche hanno influenza sui meccanismi di trasporto degli elettroliti. Pertanto, la viscosità delle soluzioni elettrolitiche miste è stata determinata in funzione sia della temperatura che della composizione. Le misure di viscosità sono state eseguite (a velocità di rotazione crescenti da 100 s^{-1} a 2000 s^{-1}) nella camera secca mediante un reometro HAAKE RheoStress 600. I test sono stati condotti da 20°C a 60°C ad una velocità di scansione (in riscaldamento) pari a $1^{\circ}\text{C min}^{-1}$ mentre i valori di viscosità sono stati registrati ad intervalli di temperatura pari a 10°C .

Misure di densità

La variazione della densità di un elettrolita, misurata in funzione sia della temperatura che della composizione, può dare informazioni sulla struttura e sull'aggregazioni dei componenti. Le misure di densità sono state condotte, da 60°C (90°C in assenza di solvente organico) a 20°C ad intervalli di temperatura pari a 10°C , mediante un densimetro Mettler Toledo DE40 nella camera secca. I campioni sono stati precedentemente degassati sotto vuoto a 50°C per evitare formazione di bolle gassose durante le misure (effettuate in raffreddamento).

Prove di infiammabilità

Test di infiammabilità sono stati eseguiti su miscele elettrolitiche miste aventi differente contenuto di solvente organico. L'obiettivo è quello ottenere informazioni, sia pur qualitative, sul comportamento dei campioni in presenza di fiamma viva e, pertanto, valutarne il livello di sicurezza. Le prove sono state eseguite ponendo le miscele elettrolitiche (collocate su un crogiolo in aria) a contatto con fiamma viva.

Caratterizzazione miscele binarie $(x)\text{LiTFSI}-(1-x)\text{PYR}_{13}\text{TFSI}$

Le miscele binarie $\text{LiTFSI} - \text{PYR}_{13}\text{TFSI}$, considerate come elettroliti precursori rispetto quelli misti, sono state preparate per individuare il rapporto ottimale sale di litio / liquido ionico.

Analisi termica

I risultati relativi alle misure DSC eseguite sulle miscele binarie $(x)\text{LiTFSI}-(1-x)\text{PYR}_{13}\text{TFSI}$ sono riportati in Figura 1. Il liquido ionico puro ($x = 0$) esibisce un netto picco endotermico attorno 12°C dovuto alla fusione del campione [7,8]. L'aggiunta progressiva di sale di litio comporta uno spostamento del picco di fusione verso temperature inferiori a causa del *disordine ionico*, creatosi in seguito alla presenza di cationi (PYR_{13}^+ e Li^+) aventi differente ingombro sterico [7], che rende maggiormente difficoltoso il regolare impaccamento degli ioni. Ciò si traduce in una diminuzione della temperatura di fusione della miscela $\text{LiTFSI}-\text{PYR}_{13}\text{TFSI}$ rispetto il materiale puro $\text{PYR}_{13}\text{TFSI}$. Pertanto, la miscela elettrolitica si trova allo stato liquido anche al di sotto della temperatura ambiente, comportando una estensione dell'intervallo di temperatura operativa della batteria.

Di converso, un ulteriore incremento della frazione molare di LiTFSI sino a 0.3 comporta un spostamento del picco di fusione attorno 25°C . A tale contenuto di sale di litio la composizione del campione è prossima a quella dell'eutettico $(0.33)\text{LiTFSI}-(0.66)\text{PYR}_{13}\text{TFSI}$ [7] che è solido alla temperatura ambiente. Ciò è attribuito alle interazioni $\text{Li}^+ \cdots \text{TFSI}^-$ che, per frazioni molari di $\text{Li}^+ \geq 0.3$, risultano di notevole entità e portano alla solidificazione della miscela. Le interazioni $\text{Li}^+ \cdots \text{TFSI}^-$ dipendono dalla elevata densità di carica superficiale del catione litio che presenta un ingombro sterico molto ridotto. La miscela $x = 0.3$ mostra, inoltre, un ulteriore picco endotermico attorno 0°C ascrivibile a transizioni di fase solido-solido.

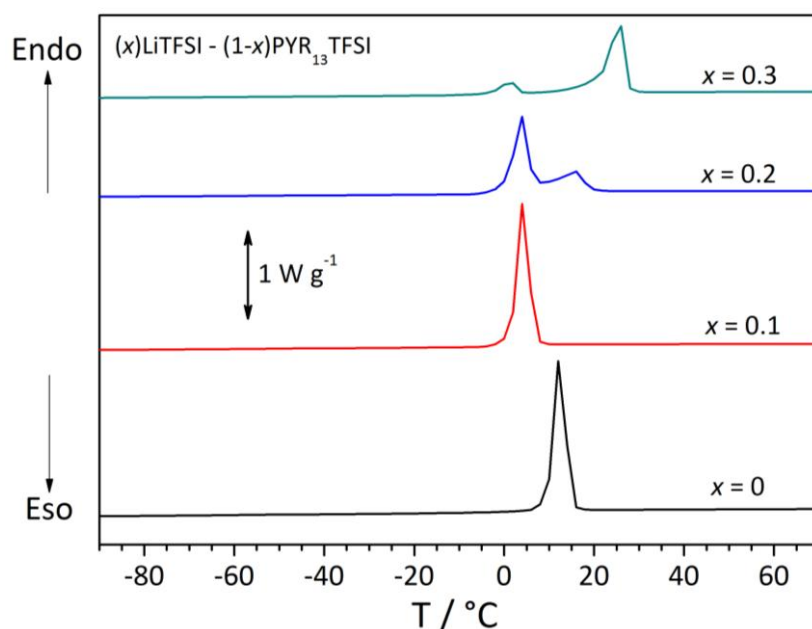


Figura 1. Termogrammi DSC delle miscele binarie $(x)\text{LiTFSI}-(1-x)\text{PYR}_{13}\text{TFSI}$. Velocità di scansione: $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Conducibilità ionica

In Figura 2 è riportata la dipendenza della conducibilità ionica delle miscele binarie $(x)\text{LiTFSI}-(1-x)\text{PYR}_{13}\text{TFSI}$ in funzione della temperatura (pannello A) e frazione molare del sale di litio LiTFSI (pannello B). La Figura 2A mostra chiaramente una minore conduzione, rispetto al liquido ionico puro ($x = 0$), che decresce progressivamente con l'aumento del contenuto in sale di litio. Questo comportamento è evidenziato nel pannello B che mostra, alle varie temperature, un decremento quasi lineare in conducibilità

con il contenuto di LiTFSI nell'intervallo di frazione molare considerato. A 20°C si osserva una netta diminuzione di conduzione ionica per $x = 0.3$, ovvero in prossimità della composizione eutettica. Analogamente alle proprietà termiche, questo fatto è ascrivibile alle interazioni $\text{Li}^+ \cdots \text{TFSI}^-$, la cui entità aumenta con la frazione molare di LiTFSI. Tuttavia, i valori di conducibilità risultano dell'ordine o superiori a $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ alla temperatura ambiente, ovvero oltre un ordine di grandezza rispetto il limite fissato per applicazioni pratiche in batteria. A temperature medio-alte la conducibilità ionica delle miscele LiTFSI-PYR₁₃TFSI è prossima a $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$.

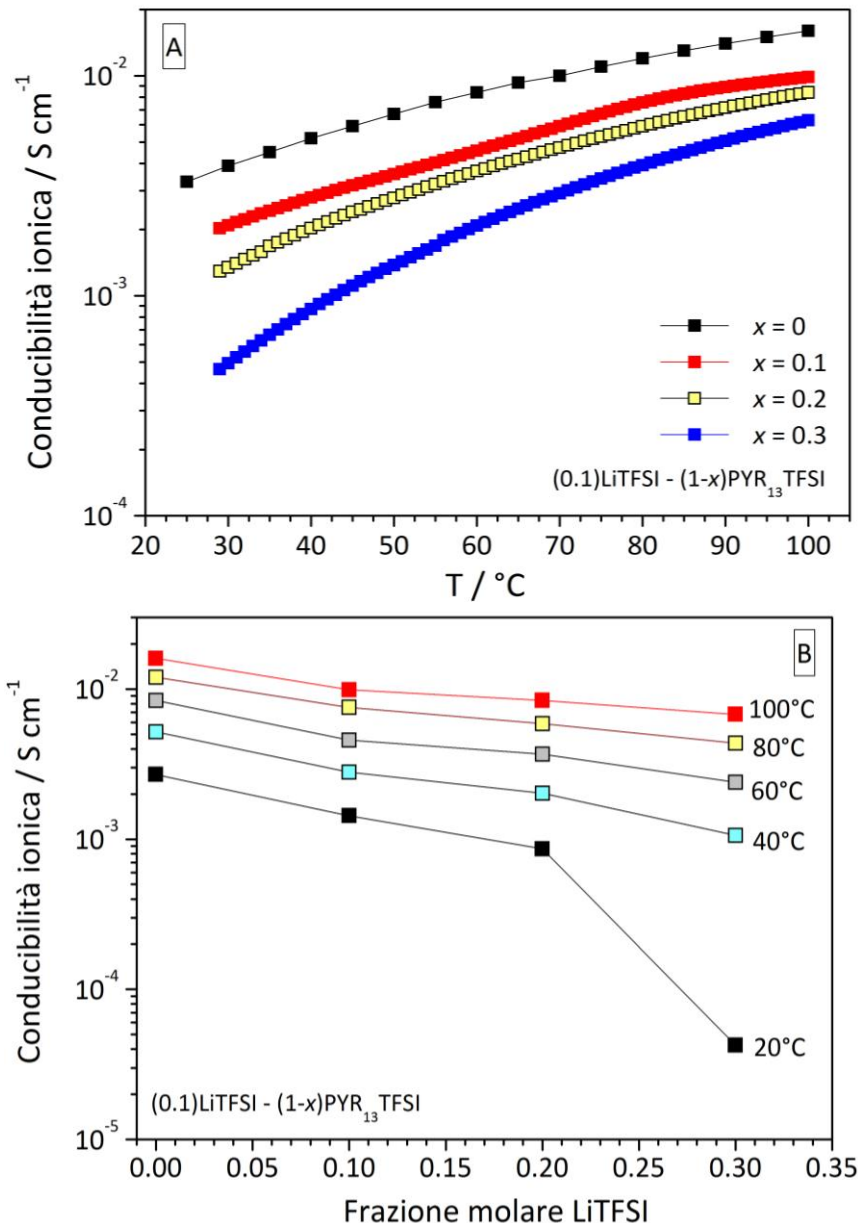


Figura 2. Dipendenza della conducibilità ionica delle miscele binarie $(x)\text{LiTFSI}-(1-x)\text{PYR}_{13}\text{TFSI}$ in funzione della temperatura (pannello A) e frazione molare del sale di litio LiTFSI (pannello B).

Misure reologiche

La dipendenza della viscosità delle miscele binarie $(x)\text{LiTFSI}-(1-x)\text{PYR}_{13}\text{TFSI}$ in funzione della temperatura (pannello A) e frazione molare del sale di litio LiTFSI (pannello B) è riportata in Figura 3. Si evidenzia un progressivo incremento della viscosità, rispetto al liquido ionico puro ($x = 0$), con l'aumento

del contenuto in sale di litio. Questo comportamento è meglio evidenziato nel pannello B che mostra, nell'intervallo di temperatura investigato, un incremento in viscosità con il contenuto di LiTFSI. Un valore di poco superiore a 60 mPa s è stato misurato per il liquido ionico puro $\text{PYR}_{13}\text{TFSI}$ a 20°C mentre l'aggiunta di LiTFSI sino ad una frazione molare pari a $x = 0.1$ incrementa la viscosità sino a circa 250 mPa s. Di converso, una diminuzione in viscosità con la temperatura è osservata, indipendentemente dalla frazione molare di LiTFSI. Un valore pari a 120 mPa s è misurato a 20°C per la miscela (0.1)LiTFSI-(0.9) $\text{PYR}_{13}\text{TFSI}$ mentre a 60°C si riduce a circa 25 mPa s. Le misure reologiche hanno mostrato per la viscosità un comportamento diametralmente opposto rispetto quello esibito dalla conducibilità. Pertanto, le proprietà di trasporto delle miscele LiTFSI- $\text{PYR}_{13}\text{TFSI}$ risultano strettamente correlate alla frizione viscosa (dipendente dalle interazioni ione-ione) esercitata reciprocamente dagli ioni durante il loro moto negli elettroliti [9].

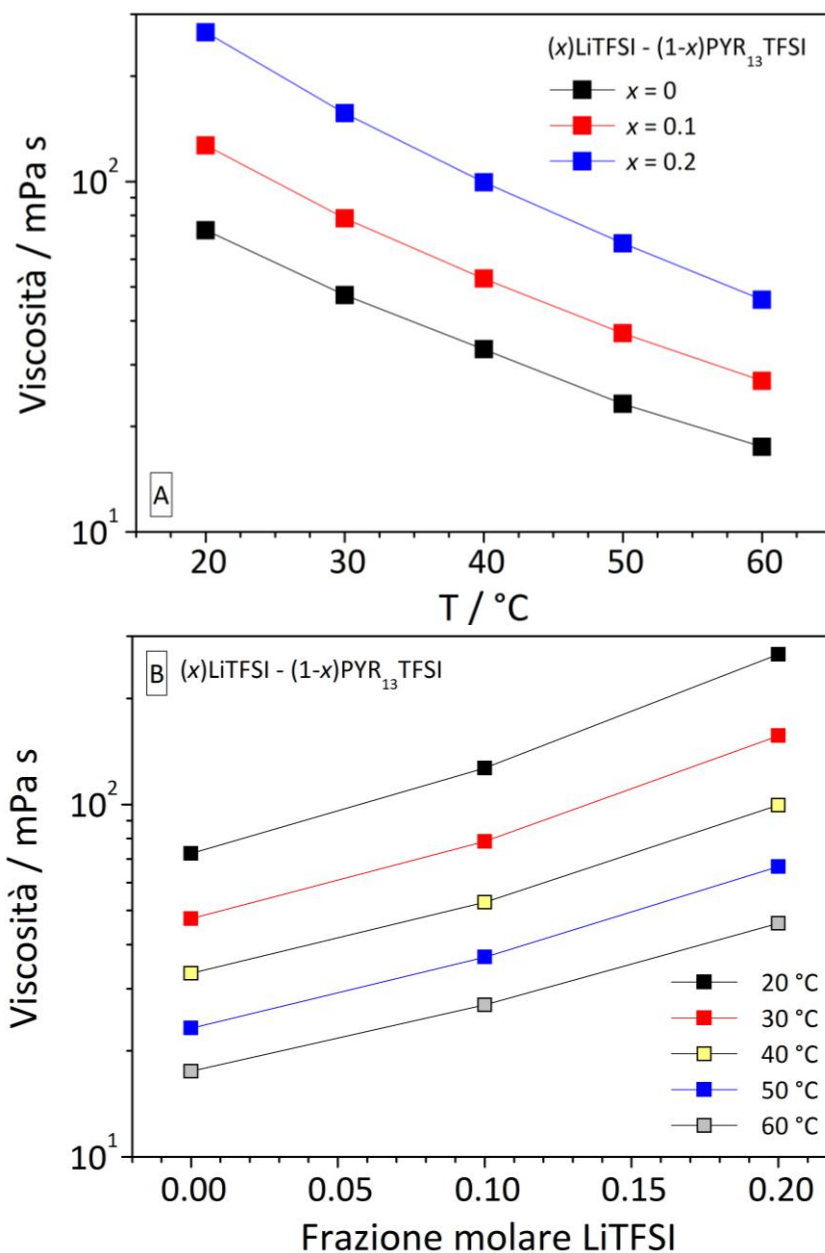


Figura 3. Dipendenza della viscosità delle miscele binarie $(x)\text{LiTFSI}-(1-x)\text{PYR}_{13}\text{TFSI}$ in funzione della temperatura (pannello A) e frazione molare del sale di litio LiTFSI (pannello B).

Misure di densità

La densità delle miscele binarie $(x)\text{LiTFSI}-(1-x)\text{PYR}_{13}\text{TFSI}$ mostra una dipendenza lineare sia con la temperatura (pannello A di Figura 4) che frazione molare del sale di litio LiTFSI (pannello B di Figura 4). Un decremento inferiore al 5% è osservato da 20°C a 60°C dovuto alla maggiore agitazione termica degli ioni. Di converso, un analogo incremento è evidenziato da $x = 0$ (liquido ionico puro) a $x = 0.2$, ascrivibile alle interazioni $\text{Li}^+ \cdots \text{TFSI}^-$ che inducono un maggiore impaccamento degli ioni.

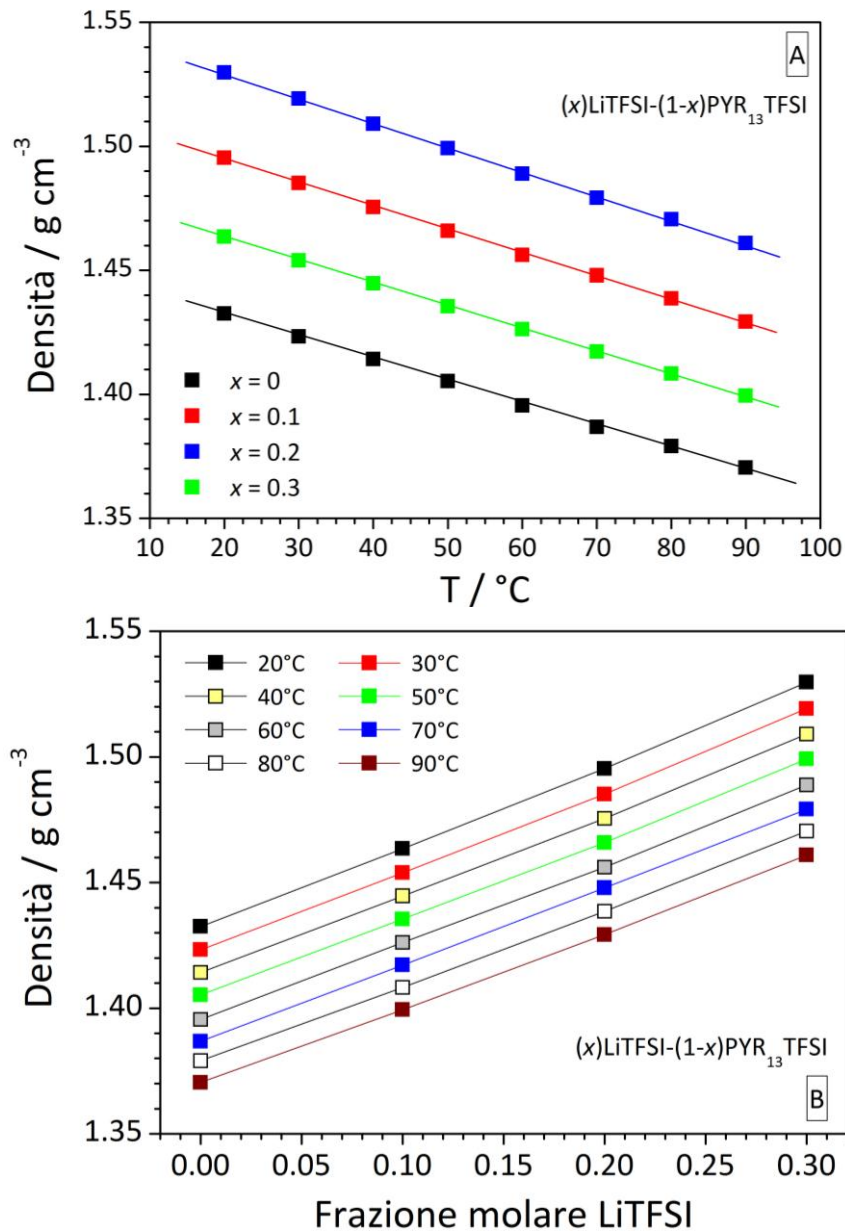


Figura 4. Dipendenza della densità delle miscele binarie $(x)\text{LiTFSI}-(1-x)\text{PYR}_{13}\text{TFSI}$ in funzione della temperatura (pannello A) e frazione molare del sale di litio LiTFSI (pannello B).

La caratterizzazione chimico-fisica condotta sulle miscele binarie $(x)\text{LiTFSI}-(1-x)\text{PYR}_{13}\text{TFSI}$ ha evidenziato nella composizione molare $(0.1)\text{LiTFSI}-(0.9)\text{PYR}_{13}\text{TFSI}$ il miglior compromesso tra elevata conducibilità ionica e bassa temperatura di fusione. Un incremento della frazione molare di LiTFSI comporta un ulteriore decremento della temperatura di fusione ma, al contempo, una diminuzione in conduzione ionica.

Caratterizzazione miscele quaternarie (0.1)LiTFSI-(0.9-x)PYR₁₃TFSI-(x)EC/DEC

La miscela binaria (0.1)LiTFSI-(0.9)PYR₁₃TFSI è stata selezionata come base per la preparazione di elettroliti misti. Quest'ultimi sono stati ottenuti da partire dalla miscela prescelta mediante progressiva sostituzione di PYR₁₃TFSI con analoghe frazioni molari della miscela formata dai solventi organici EC/DEC ampiamente utilizzati in batterie litio-ione. Il rapporto in peso EC/DEC è stato fissato pari a 1:1, analogamente alle soluzioni elettrolitiche convenzionali. La frazione molare di EC/DEC è indicata con x mentre (0.9-x) rappresenta quella di liquido ionico. Pertanto, sono state preparate ed investigate miscele quaternarie (0.1)LiTFSI-(0.9-x)PYR₁₃TFSI-(x)EC/DEC al fine di stabilire il contenuto ottimale di solvente organico.

Analisi termica

Le proprietà termiche delle miscele quaternarie (0.1)LiTFSI-(0.9-x)PYR₁₃TFSI-(x)EC/DEC sono riportate come termogrammi DSC in Figura 5. Si osserva un progressivo spostamento del picco endotermico di fusione con l'aumento della frazione molare di EC/DEC dovuto alla diminuzione della *ionicità* della miscela elettrolitica (EC e DEC sono composti molecolari a differenza di PYR₁₃TFSI). Inoltre EC e DEC interferiscono nelle interazioni tra cationi litio ed anioni TFSI, comportando un decremento della temperatura di fusione sino a -20°C. Pertanto, le miscele quaternarie miste permangono allo stato liquido anche alle basse temperature ove esibiscono elevata conduzione ionica, evidenziando l'effetto dei solventi EC e DEC sulle proprietà termiche degli elettroliti investigati. La miscela (0.1)LiTFSI-(0.9)EC/DEC, riportata per scopo di confronto, esibisce un picco di fusione attorno -40°C ed un secondo picco endotermico centrato a -77°C, dovuto a transizioni di fase solido-solido.

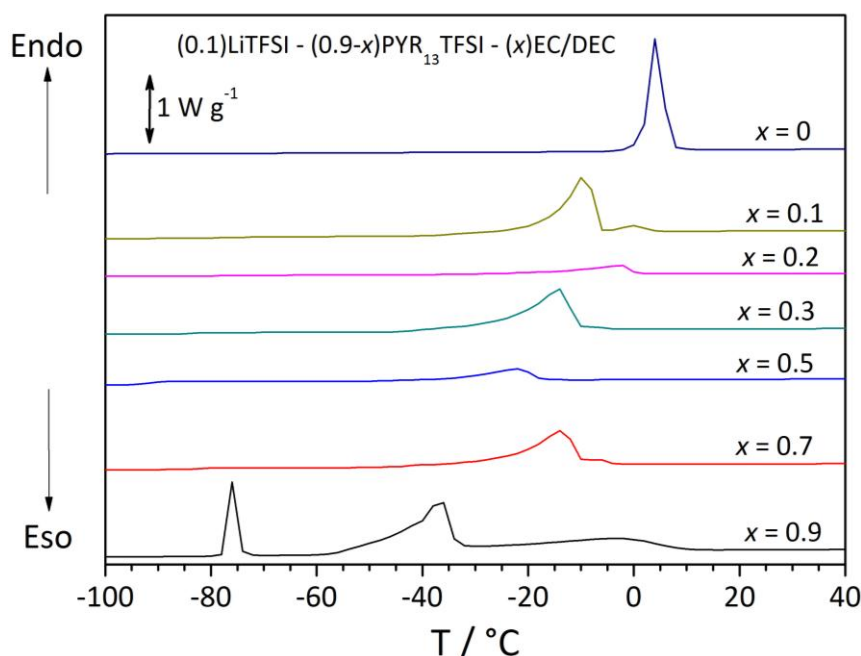


Figura 5. Termogrammi DSC delle miscele quaternarie (0.1)LiTFSI-(0.9-x)PYR₁₃TFSI-(x)EC/DEC. Il rapporto in peso EC:DEC è stato fissato pari a 1:1. Velocità di scansione: 10°C/min.

Conducibilità ionica

La dipendenza della conducibilità ionica delle miscele quaternarie (0.1)LiTFSI-(0.9-x)PYR₁₃TFSI-(x)EC/DEC in funzione della temperatura (pannello A) e frazione molare del solvente organico EC/DEC (pannello B) è riportata in Figura 6. I diagrammi conducibilità-temperatura presentano una brusca

variazione di pendenza (al di sotto della temperatura ambiente), dovuta alla fusione delle miscele elettrolitiche, che avviene a temperature molto simili rispetto quelle a cui sono evidenziati i picchi endotermici (fusione delle miscele) nelle curve DSC (Figura 5). Questo comportamento denota buon accordo tra le proprietà termiche e quelle di trasporto delle miscele elettrolitiche miste.

Si osserva un netto incremento in conduzione ionica con l'aggiunta di EC/DEC, in particolare alle basse temperature. I solventi organici, analogamente a quanto osservato per le proprietà termiche, diminuiscono la *ionicità* delle miscele elettrolitiche e decrescono l'entità delle interazioni $\text{Li}^+ \cdots \text{TFSI}^-$, comportando un notevole decremento della temperatura di fusione. Inoltre, essi riducono la viscosità delle soluzioni miste

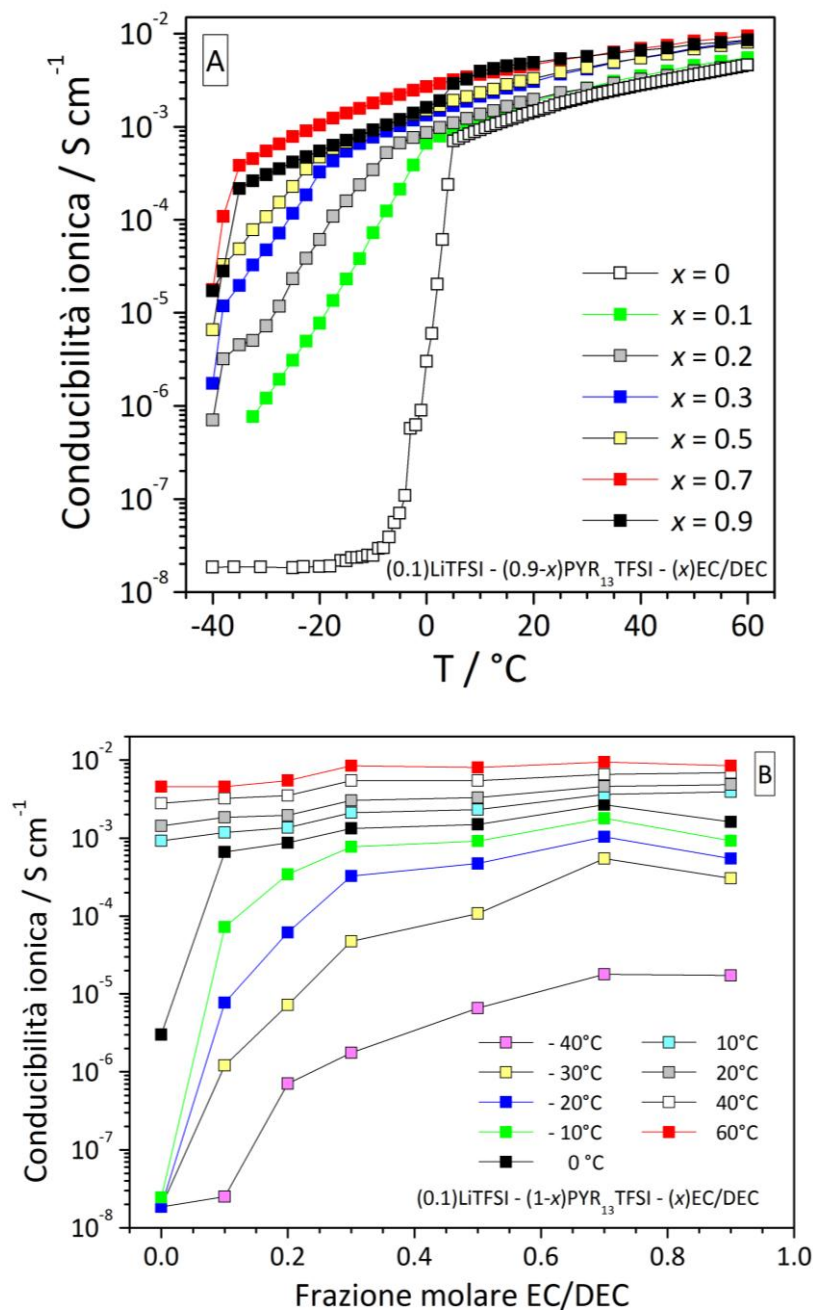


Figura 6. Dipendenza della conducibilità ionica delle miscele quaternarie (0.1)LiTFSI-(0.9-x)PYR₁₃TFSI-(x)EC/DEC in funzione della temperatura (pannello A) e frazione molare del solvente organico EC/DEC (pannello B). Il rapporto in peso EC:DEC è stato fissato pari a 1:1.

(Figura 7) che, a sua volta, produce un incremento della mobilità ionica. Questo effetto combinato (decremento temperatura di fusione congiunto alla diminuzione in viscosità) porta a notevoli incrementi in conduzione (oltre due ordini di grandezza) anche per modeste frazioni molari (0.1) di EC/DEC. A -10°C una frazione molare di EC/DEC pari a 0.3 incrementa la conducibilità ionica (prossima a $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$) di circa 5 ordini di grandezza ($10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$) rispetto la miscela binaria (0.1)LiTFSI-(0.9)PYR₁₃TFSI la quale, a tale temperatura, è ancora allo stato solido. A temperature $\leq -30^{\circ}\text{C}$ si osserva un progressivo incremento in conduzione con la frazione molare di EC/DEC (anche se i valori di conducibilità sono generalmente inferiori rispetto quelli richiesti per applicazioni pratiche in batteria) dovuto alla diminuzione della temperatura di fusione delle miscele elettrolitiche con l'aumento del contenuto dei solventi organici. Di converso, a temperature comprese tra -20°C e 0°C l'incremento in conduzione si attenua notevolmente per frazioni molari di solvente organico > 0.3 poiché, a tale contenuto di EC/DEC, le miscele quaternarie si presentano allo stato liquido. Infine, a temperature $\geq 10^{\circ}\text{C}$ (miscele allo stato liquido) si nota soltanto un moderato aumento di conducibilità con la frazione di EC/DEC, ascrivibile alla progressiva diminuzione in viscosità (Figura 7) delle miscele elettrolitiche.

Infine la miscela (0.1)LiTFSI-(0.9)EC/DEC (ovvero priva di liquido ionico) presenta, sino a 5°C , una conducibilità ionica inferiore rispetto quella esibita dalla miscela $x = 0.7$ (Figura 6A) avente una minore frazione di EC/DEC. Ciò è ascrivibile alla parziale precipitazione del sale di litio nel campione (0.1)LiTFSI-(0.9)EC/DEC alle basse temperature che produce un decremento del numero di portatori di carica (da tenere presente che le misure di conducibilità sono state condotte da -40°C eseguendo una scansione in riscaldamento). Questo comportamento, esibito sia pur in maniera molto meno marcata anche dalla miscela $x = 0.7$, è ascrivibile alla moderata solubilità di LiTFSI in EC/DEC alle basse temperature. Al di sopra di 5°C si osserva un incremento repentino in conduzione, dovuto alla dissoluzione del sale di litio, che risulta analoga rispetto i valori esibiti dalla miscela $x = 0.7$ sino a 60°C . Nessuna differenza in termini di conducibilità ionica è osservata per frazioni molari in EC/DEC > 0.7 in quanto, ad elevato contenuto di solvente organico, la presenza di liquido ionico risulta ininfluenza ai fini della conduzione (il sale di litio è totalmente coordinato da EC e DEC).

Per concludere, la miscela elettrolitica (0.1)LiTFSI-(0.6)PYR₁₃TFSI-(0.3)EC/DEC sembra offrire il miglior compromesso tra elevata conduzione ionica, in particolare alle basse temperature, e basso contenuto in solvente organico.

Misure reologiche

La dipendenza della viscosità delle miscele quaternarie (0.1)LiTFSI-(0.9-x)PYR₁₃TFSI-(x)EC/DEC in funzione della temperatura (pannello A) e frazione molare del solvente organico EC/DEC (pannello B) è riportata in Figura 7. La dipendenza della viscosità dalla temperatura, per $20^{\circ}\text{C} \leq T \leq 60^{\circ}\text{C}$, risulta diametralmente opposto rispetto quello esibito dalla conducibilità ionica (Figura 6) sia in termini qualitativi che quantitativi. A 60°C viene esibita una viscosità pari al 40% rispetto al valore mostrato a 20°C , indipendentemente dalla frazione molare di EC/DEC, in accordo con l'incremento di conduzione esibito in Figura 6A. Ciò conferma la correlazione tra proprietà di trasporto e reologiche delle miscele elettrolitiche anche in presenza di solvente organico.

Di converso, si evidenzia nell'intervallo di temperatura considerato un marcato decremento della viscosità con l'aumento della frazione molare in EC/DEC mentre il corrispondente aumento di conducibilità appare più moderato. Questo comportamento potrebbe essere attribuito a due opposti effetti legati al crescente contenuto di solvente organico: *i*) effetto *plasticizzante* che riduce sensibilmente la frizione viscosa tra gli ioni; *ii*) riduzione della mobilità ionica, dovuta alla coordinazione degli ioni (in particolare Li⁺) da parte di EC e DEC.

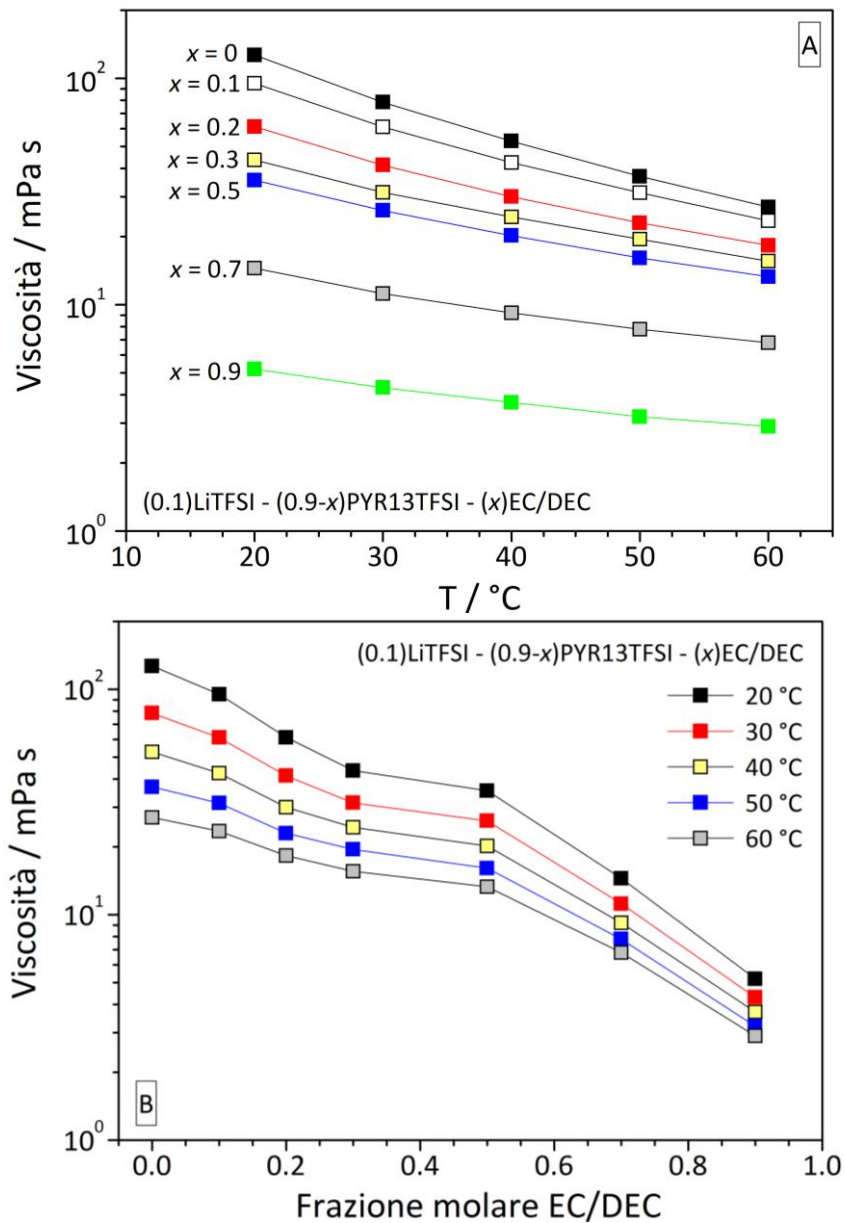


Figura 7. Dipendenza della viscosità delle miscele quaternarie (0.1)LiTFSI-(0.9-x)PYR₁₃TFSI-(x)EC/DEC in funzione della temperatura (pannello A) e frazione molare del solvente organico EC/DEC (pannello B). Il rapporto in peso EC:DEC è stato fissato pari a 1:1.

Misure di densità

Le miscele quaternarie (0.1)LiTFSI-(0.9-x)PYR₁₃TFSI-(x)EC/DEC mostrano una analoga dipendenza lineare della densità con la temperatura (pannello A di Figura 8), indipendentemente dalla frazione molare del solvente organico EC/DEC. La dipendenza della densità rispetto la frazione molare di EC/DEC (pannello B di Figura 8), pur mostrando un progressivo decremento dovuto all'aumento del componente meno denso, risulta più complessa. Per frazioni molari EC/DEC ≤ 0.2 (Li^+ coordinato prevalentemente da TFSI) oppure ≥ 0.5 (Li^+ coordinato prevalentemente da EC/DEC si osserva un decremento più marcato in densità. Di converso, per frazioni molari intermedie (competizione tra EC/DEC e TFSI per la coordinazione del catione Li^+) la diminuzione in densità risulta meno marcato.

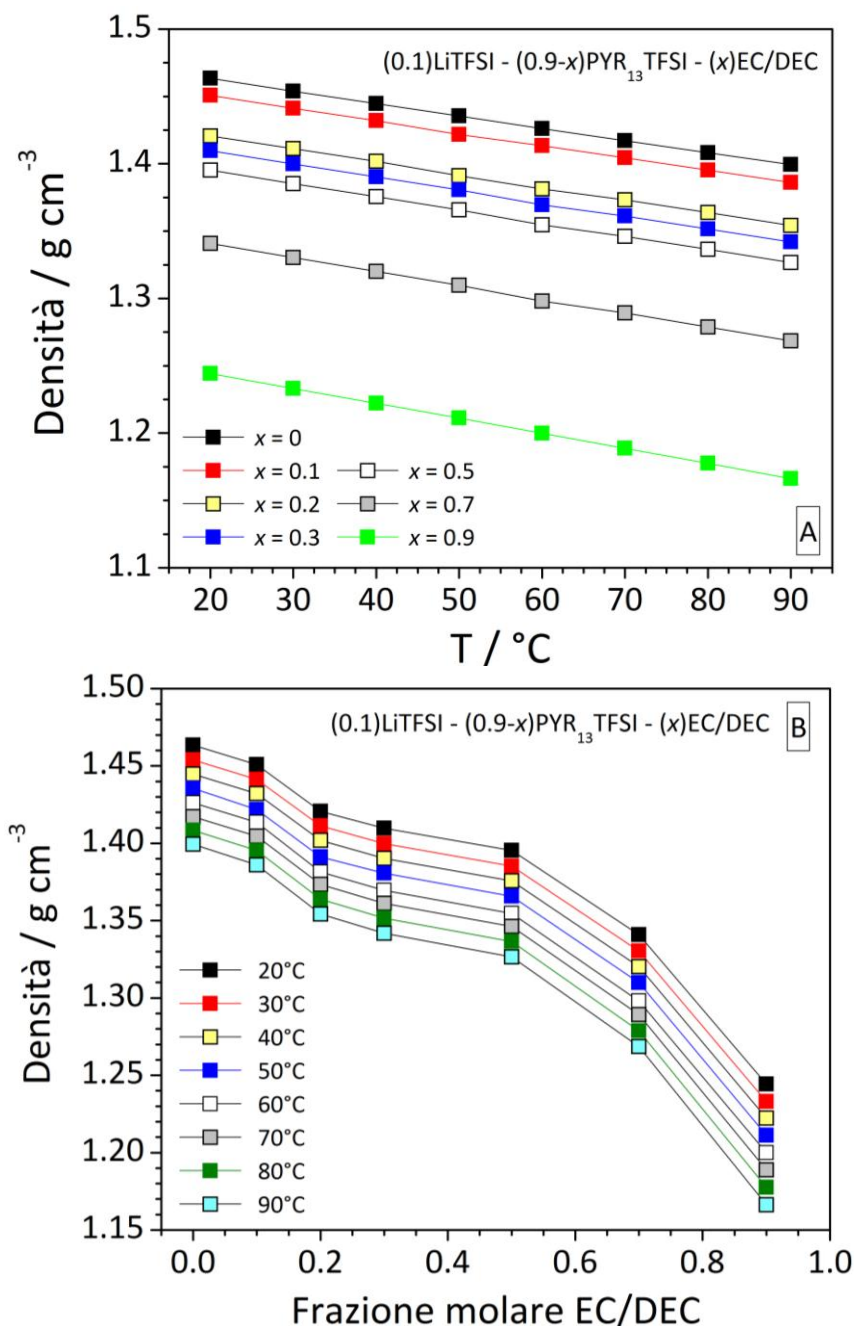


Figura 8. Dipendenza della densità delle miscele quaternarie (0.1)LiTFSI-(0.9-x)PYR₁₃TFSI-(x)EC/DEC in funzione della temperatura (pannello A) e frazione molare del solvente organico EC/DEC (pannello B). Il rapporto in peso EC:DEC è stato fissato pari a 1:1.

Prove di infiammabilità

Le miscele elettrolitiche quaternarie (0.1)LiTFSI-(0.9-x)PYR₁₃TFSI-(x)EC/DEC non mostrano infiammabilità sino ad una frazione molare EC/DEC pari a 0.3 come illustrato chiaramente dalle diapositive riportate in Figura 9. L'incremento della frazione di solvente organico sino 0.5 rende l'elettrolita moderatamente infiammabile ma la combustione si estingue quasi istantaneamente quando la sorgente di ignizione viene allontanata. Ciò indica che il liquido ionico, interconnesso con il solvente organico, è in grado, comunque, di proteggere EC e DEC dalla combustione. Infine, un ulteriore incremento della frazione di EC/DEC comporta infiammabilità dell'elettrolita misto.

Pertanto, la miscela elettrolitica (0.1)LiTFSI-(0.6)PYR₁₃TFSI-(0.3)EC/DEC, selezionata in base ai risultati ottenuti dalla caratterizzazione chimico-fisica, risulta ottimale anche da un punto di vista della sicurezza in quanto esibisce caratteristiche di non infiammabilità.

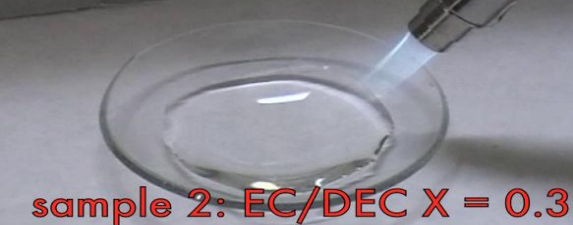


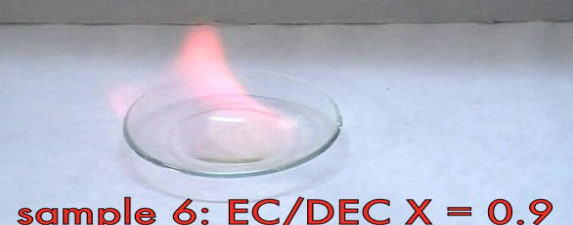
$x = 0$	Non infiammabile	 sample 1: EC/DEC X = 0
$x = 0.3$	Non infiammabile	 sample 2: EC/DEC X = 0.3
$x = 0.4$	Inflammabile, ma la fiamma si estingue facilmente	 sample 3: EC/DEC X = 0.4
$x = 0.5$	Inflammabile, ma la fiamma si estingue facilmente	 sample 4: EC/DEC X = 0.5
$x = 0.6$	Inflammabile	 sample 5: EC/DEC X = 0.6
$x = 0.9$	Inflammabile	 sample 6: EC/DEC X = 0.9

Figura 9. Risultati ottenuti dalle prove di infiammabilità eseguite sulle miscele quaternarie (0.1)LiTFSI-(0.9-x)PYR₁₃TFSI-(x)EC/DEC a differente contenuto di solvente organico. Il rapporto in peso EC:DEC è stato fissato pari a 1:1.

Caratterizzazione miscele quaternarie (x)LiTFSI-(y)PYR₁₃TFSI-(1-x-y)EC/DEC

La soluzione elettrolitica mista (0.1)LiTFSI-(0.6)PYR₁₃TFSI-(0.3)EC/DEC, sulla base dei risultati ottenuti dalla caratterizzazione chimico-fisica e test di infiammabilità, risulta il miglior compromesso tra elevata conducibilità ionica, basso punto di fusione ed elevata sicurezza. Tuttavia, è stato deciso di investigare

anche l'effetto dovuto alla concentrazione del sale di litio, per frazioni molari $0.005 \leq x \leq 0.1$, sulle suddette miscele quaternarie. Pertanto sono state preparate e caratterizzate, da un punto di vista chimico-fisico, soluzioni elettrolitiche miste aventi composizione molare $(x)\text{LiTFSI}-(y)\text{PYR}_{13}\text{TFSI}-(1-x-y)\text{EC/DEC}$ ove il rapporto molare $y/(1-x-y)$ (liquido ionico / solvente organico) è stato fissato pari a 0.6/0.3.

Conducibilità ionica

La dipendenza della conducibilità ionica delle miscele $(x)\text{LiTFSI}-(y)\text{PYR}_{13}\text{TFSI}-(1-x-y)\text{EC/DEC}$ in funzione della temperatura (pannello A) e frazione molare del sale di litio LiTFSI (pannello B) è riportata in Figura 10.

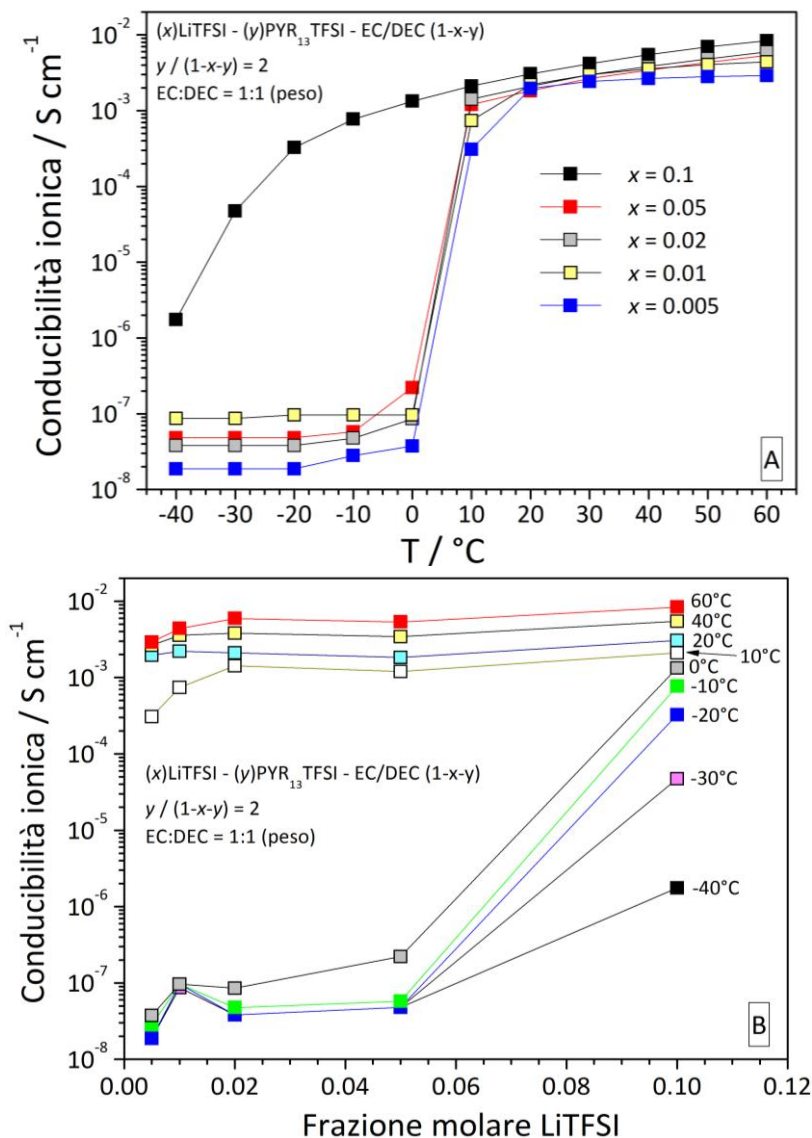


Figura 10. Dipendenza della conducibilità ionica delle miscele quaternarie $(x)\text{LiTFSI}-(y)\text{PYR}_{13}\text{TFSI}-(1-x-y)\text{EC/DEC}$ in funzione della temperatura (pannello A) e frazione molare del sale di litio LiTFSI (pannello B). Il rapporto molare $y/(1-x-y)$ è stato fissato pari a 2.

Il campione $(0.1)\text{LiTFSI}-(0.6)\text{PYR}_{13}\text{TFSI}-(0.3)\text{EC/DEC}$ (pannello A) mostra un comportamento VTF [10-12] ove nessuna variazione netta è esibita nel diagramma conducibilità-temperatura. Alle basse temperature ($< 10^\circ\text{C}$) si osservano valori di conduzione da 2 ad oltre 4 ordini di grandezza superiori rispetto gli elettroliti aventi frazioni molari di LiTFSI < 0.1 che, al contrario della miscela $x = 0.1$, sono solidi al di sotto di 10°C . Pertanto, contenuti in sale di litio corrispondenti a $x \leq 0.05$ comportano solidificazione della miscela elettrolitica al di sotto di 10°C . Di converso, una frazione di LiTFSI pari a 0.1 previene la soluzione

elettrolitica dalla cristallizzazione sino a -40°C . Allo stato liquido ($T \geq 10^{\circ}\text{C}$) si osserva un moderato incremento in conducibilità ($> 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$) con la frazione molare di LiTFSI (pannello B).

Misure reologiche

Il comportamento reologico delle miscele quaternarie $(x)\text{LiTFSI}-(y)\text{PYR}_{13}\text{TFSI}-(1-x-y)\text{EC/DEC}$ in funzione della temperatura (pannello A) e frazione molare del sale di litio LiTFSI (pannello B) è riportato, in termini di viscosità, in Figura 11.

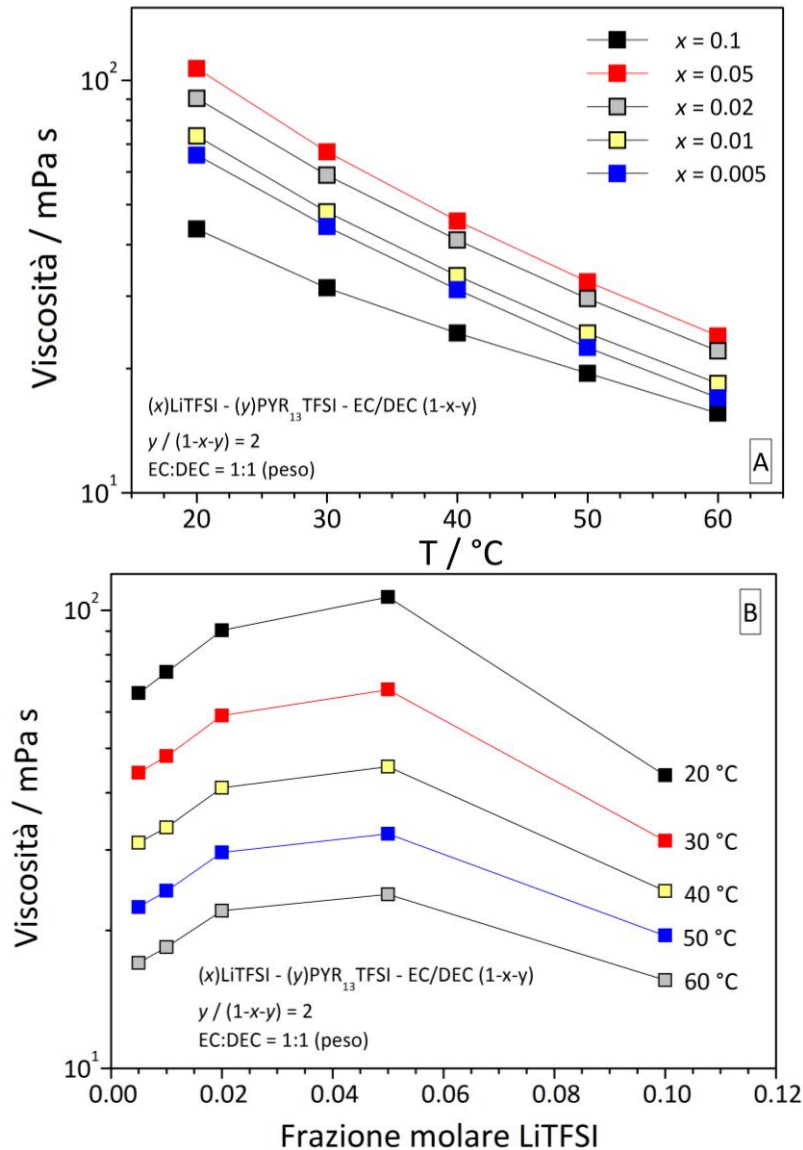


Figura 11. Dipendenza della viscosità delle miscele quaternarie $(x)\text{LiTFSI}-(y)\text{PYR}_{13}\text{TFSI}-(1-x-y)\text{EC/DEC}$ in funzione della temperatura (pannello A) e frazione molare del sale di litio LiTFSI (pannello B). Il rapporto molare $y/(1-x-y)$ è stato fissato pari a 2.

I risultati ottenuti mostrano un decremento della viscosità con la temperatura, in accordo con le misure di conducibilità riportate in Figura 10. In maniera inaspettata, si denota un incremento della viscosità con il contenuto di LiTFSI sino ad una frazione molare pari a 0.05 (pannello B), in contrasto con il comportamento esibito dalle proprietà di trasporto, mentre un ulteriore aumento sino a $x = 0.1$ porta ad un successivo decremento della viscosità.

Misure di densità

La dipendenza della densità delle miscele quaternarie (x)LiTFSI-(y)PYR₁₃TFSI-(1-x-y)EC/DEC in funzione della temperatura (pannello A) e frazione molare del sale di litio LiTFSI (pannello B) è riportata in Figura 12. Gli elettroliti misti presentano un identico comportamento (decremento) della densità con la temperatura, evidenziato da un analogo pendenza nell'intero intervallo di frazione molare in LiTFSI investigato ($0.005 \leq x$

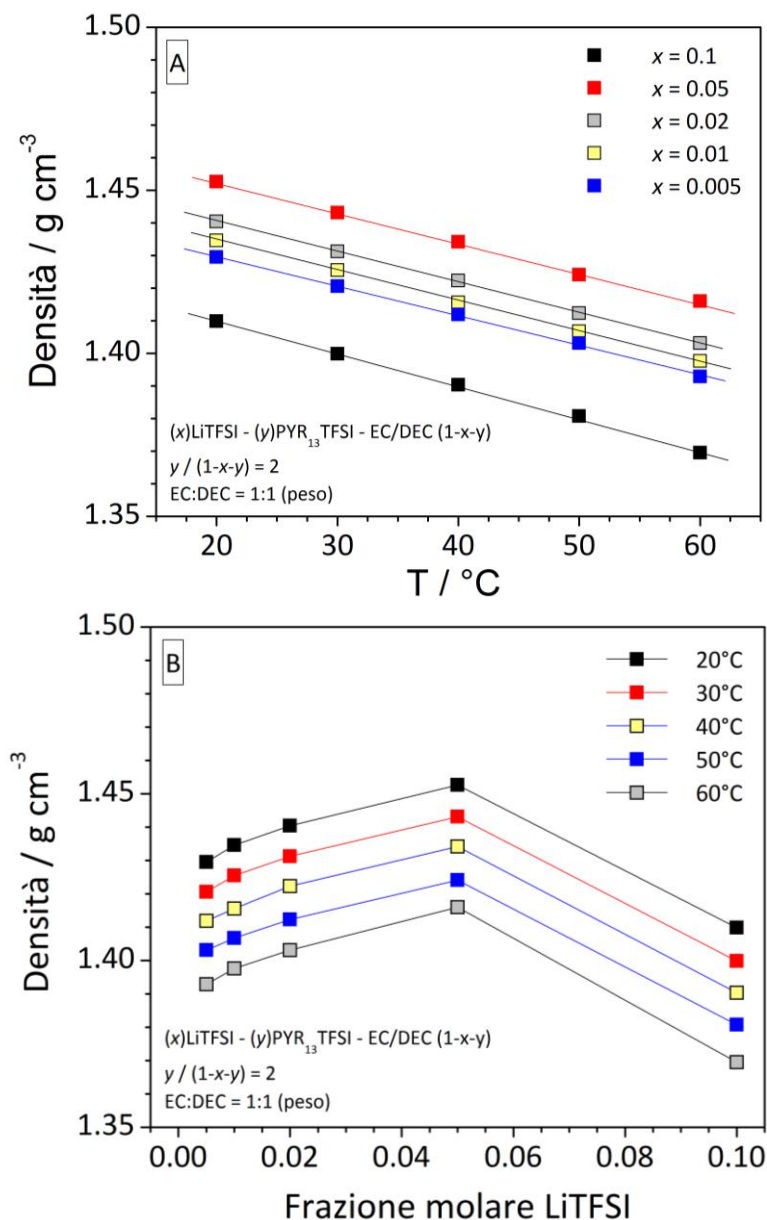


Figura 12. Dipendenza della densità delle miscele quaternarie (x)LiTFSI-(y)PYR₁₃TFSI-(1-x-y)EC/DEC in funzione della temperatura (pannello A) e frazione molare del sale di litio LiTFSI (pannello B). Il rapporto molare y/(1-x-y) è stato fissato pari a 2.

≤ 0.1). Ciò sembra suggerire una simile organizzazione strutturale all'interno degli elettroliti misti anche al variare della concentrazione del sale di litio. Tuttavia, analogamente a quanto osservato nelle misure reologiche (Figura 11B), i valori di densità esibiscono un identico comportamento in funzione del contenuto di LiTFSI con un massimo per $x = 0.05$. Questo aspetto, piuttosto insolito ma supportato anche dai risultati ottenuti dalle misure di viscosità, è attualmente sotto investigazione nei nostri laboratori.

Conclusioni

Nel presente rapporto è riportata la caratterizzazione chimico-fisica di elettroliti misti da impiegare in celle complete litio-ione per applicazioni alle reti elettriche nell'ambito dell'Accordo di Programma ENEA-MSE. Gli elettroliti sono costituiti da un sale di litio (LiTFSI), solventi organici convenzionali (EC e DEC) ed un liquido ionico (PYR₁₃TFSI). La presenza del liquido ionico (sintetizzato seguendo una procedura sviluppata in ENEA e selezionato per le sue proprietà chimico-fisiche) ha lo scopo di diminuire sia la volatilità che l'infiammabilità della soluzione elettrolitica evitando, però, di deprimerne la conduzione ionica e la stabilità elettrochimica. L'obiettivo è quello di realizzare celle litio-ione ad elevata energia e dotate, al contempo, di elevata sicurezza.

Gli elettroliti misti sono stati investigati in termini di analisi termica, conducibilità ionica, viscosità e densità in funzione sia della temperatura che della composizione molare all'interno di una camera secca ad atmosfera controllata avente un tenore di umidità inferiore a 10 ppm. Inoltre test di infiammabilità sono stati eseguiti al fine di ottenere informazioni, sia pur qualitative, sul comportamento degli elettroliti all'ignizione.

I risultati ottenuti hanno permesso di identificare la soluzione elettrolitica mista avente composizione molare (0.1)LiTFSI-(0.6)PYR₁₃TFSI-(0.3)EC/DEC come il miglior compromesso tra elevata conduzione ionica, bassa temperatura di fusione ed elevata sicurezza. L'elettrolita selezionato presenta una elevata conducibilità, prossima a 10^{-3} S cm⁻¹ anche -10°C, che risulta di interesse per applicazioni alle basse temperature. Al contempo, il suddetto elettrolita non mostra infiammabilità anche durante prolungato contatto con sorgenti di ignizione. Pertanto, la soluzione mista (0.1)LiTFSI-(0.6)PYR₁₃TFSI-(0.3)EC/DEC è stata prescelta come elettrolita per le celle complete litio-ione.

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. Vijh; K. Zaghib, J. Power Sources 195 (2010) 845.
- [5] R.-S. Kuhnel, 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 Accordo di Programma ENEA-MSE, Ricerca di Sistema Elettrico, Obiettivo C, periodo ottobre 2011 – settembre 2012, Settembre 2012.
- [7] W.A. Henderson, S. Passerini, *Chem. Mater.* 16(15) (2004) 2881.
- [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] H. Vogel, Phys. Z. 22 (1921) 645.

[11] G.S. Fulcher, J. Am. Chem. Soc. 8 (1925) 339.

[12] G. Tamman and W. Hesse, Z. Anorg. Allg. Chem. 156 (1926) 245.

Abbreviazioni ed acronimi

DEC (DiEtilene Carbonato)

DMC (DiMetilCarbonato)

EC (Etilene Carbonato)

EMC (EtilMetilCarbonato)

LiTFSI (Litio bis(TriFluorometanSulfonil)Immide)

ppm (parti per milione)

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