



Ricerca di Sistema elettrico

Proprietà chimico-fisiche ed elettrochimiche di formulazioni elettrolitiche a base di liquidi ionici per batterie sodio-ione

E. Simonetti, M. De Francesco, M. Bellusci, G.B. Appetecchi

Proprietà chimico-fisiche ed elettrochimiche di formulazioni elettrolitiche a base di liquidi ionici per batterie sodio-ione

E. Simonetti, M. De Francesco, M. Bellusci, G.B. Appetecchi (ENEA, SSPT-PROMAS-MATPRO)

Febbraio 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - II annualità

Obiettivo: *Materiale e tecnologie per l'accumulo d'energia per il sistema elettrico*

Progetto: Sistemi di accumulo di energia per il sistema elettrico

Work package: *WP1 – Accumulo Elettrochimico*

Linea di attività: *LA20 – Liquidi ionici come elettroliti per batterie sodio-ione 2*

Responsabile del Progetto: Giulia Monteleone ENEA

Responsabile del Work package: Pier Paolo Prosinì, ENEA

Indice

SOMMARIO	4
1 INTRODUZIONE	5
2 DESCRIZIONE ATTIVITÀ SVOLTE	7
2.1 PREPARAZIONE ELETTROLITI A BASE DI LIQUIDI IONICI AVENTI CONDUZIONE PER IONI SODIO	7
2.2 TEST DI IGNIZIONE	8
2.3 DETERMINAZIONE DELLA CONDUCEBILITÀ IONICA.....	8
2.4 STABILITÀ TERMICA.....	10
2.5 STABILITÀ ELETTROCHIMICA.....	11
3 RISULTATI	13
3.1 TEST DI IGNIZIONE	13
3.2 PROPRIETÀ DI TRASPORTO IONICO	14
3.3 STABILITÀ TERMICA.....	24
3.4 STABILITÀ ELETTROCHIMICA.....	25
4 CONCLUSIONI.....	28
5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	30
6 ABBREVIAZIONI E ACRONIMI	32

Sommario

Le attività relative ai sistemi di accumulo elettrochimico dell'energia, previste nell'ambito del WP1-LA7 all'interno del Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 MISE-ENEA della Ricerca di Sistema Elettrico, prevedono lo sviluppo di elettroliti per batterie sodio-ione dotate di un livello di sicurezza e affidabilità superiori rispetto alle soluzioni commerciali standard. I suddetti elettroliti sono costituiti da componenti innovativi, denominati "liquidi ionici", che sono sali fusi alla temperatura ambiente.

Nel corso della 1^a annualità del Progetto (1° gennaio – 31 dicembre 2019, Report RdS/PAR 2019) sono stati progettati e sintetizzati liquidi ionici (costituiti dai cationi *N*-alchil-*N*-metil-piperidinio, trimetile-butile-ammonio, 1-etil-3-metil-imidazolio, e dagli anioni bis(fluorosulfonyl)immide e bis(trifluorometilsulfonyl)immide, che sono stati caratterizzati in termini di proprietà di trasporto ionico e termiche.

Nel corso della 2^a annualità (1 gennaio – 31 dicembre 2020), i liquidi ionici sviluppati durante l'annualità 2019 sono stati impiegati come solventi innovativi (infiammabili e non volativi), in combinazione con opportuni sali di sodio, per la preparazione di formulazioni elettrolitiche, da impiegare in batterie sodio-ione, che sono state caratterizzate in termini di: *i*) proprietà di ignizione (test di infiammabilità); *ii*) proprietà di trasporto ionico (conducibilità in funzione della temperatura e confronto con quella dei liquidi ionici puri); *iii*) stabilità termica (mediante misure termogravimetriche isoterme e confronto con i liquidi ionici puri); *iv*) stabilità elettrochimica (mediante misure voltammetriche). I risultati ottenuti sono riportati nel presente Rapporto Tecnico.

Le formulazioni elettrolitiche investigate sono aspettate possedere i seguenti requisiti: *i*) conducibilità ionica $> 10^3 \text{ S cm}^{-1}$ a 10 °C; *ii*) stabilità termica $> 200 \text{ °C}$; *iii*) stabilità elettrochimica $> 4 \text{ V}$ (vs. la coppia redox $\text{Na}^+/\text{Na}^\circ$).

1 Introduzione

Le batterie sodio-ione impiegano elettroliti a base di solventi organici (generalmente alchil-carbonati) volatili e infiammabili che, in caso di aumento incontrollato della temperatura interna (causato da sovraccariche elettriche e/o da uno smaltimento non adeguato del calore sviluppato dalla cella) e/o abuso termico/elettrico, comportano un notevole incremento della pressione interna (della cella). Inoltre, i solventi organici possono decomporre e generare 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 a un ulteriore incremento della temperatura che, superati i 200 °C, innesca una serie di processi esotermici (ad es., distruzione del film passivo sull'elettrodo negativo che reagisce violentemente a diretto contatto con l'elettrolita) denominato "thermal runaway" [1]. Ne consegue un incremento esponenziale e irreversibile della temperatura interna con conseguente incendio/deflagrazione del dispositivo [1] che, inoltre, può rilasciare nell'ambiente acido fluoridrico (HF) piuttosto tossico.

Queste problematiche hanno spinto la ricerca verso lo sviluppo di elettroliti alternativi, dotati di elevata sicurezza intrinseca (bassa volatilità e infiammabilità). Un approccio molto promettente è rappresentato dalla sostituzione (totale o parziale) dei solventi organici convenzionali, comunemente impiegati nelle batterie commerciali, con fluidi denominati *liquidi ionici* [2]. Questi ultimi sono sali fusi alla temperatura ambiente, costituiti esclusivamente da ioni (cationi organici e anioni organici/inorganici), e si presentano come liquidi trasparenti, incolori, inodori e aventi una consistenza oleosa. Il basso punto di fusione è ascrivibile 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 esibiscono interessanti peculiarità/proprietà (tensione di vapore non misurabile, ininfiammabilità, elevata stabilità chimica/elettrochimica/termica, buona/ottima conduzione ionica, elevata capacità termica, elevato potere solvente [2]) e sono stati proposti per numerosissime applicazioni, inclusi sistemi elettrochimici [3], come solventi alternativi a quelli convenzionali.

Negli ultimi 20 anni, i liquidi ionici hanno mostrato prestazioni molto promettenti in batterie al litio [4] e, da alcuni anni, anche in quelle sodio-ione [5-9]. In particolare, liquidi ionici, costituiti da cationi pirrolidinio e anioni per(fluroalchilsolfonil)immide, sono stati precedentemente investigati come componenti elettrolitici per sistemi di batterie sodio-ione. Tuttavia, le indagini fisico-chimiche sono state limitate a un numero molto limitato di cationi (principalmente pirrolidinio) e anioni (principalmente bis(trifluorometilsulfonil)immide) e soltanto poche tipologie di liquidi ionici sono state sinora studiate per l'impiego in dispositivi elettrochimici al sodio.

Pertanto, nell'ambito delle attività del WP1-LA7, focalizzata su sistemi elettrolitici per batterie sodio-ione, è stato deciso di investigare liquidi ionici ottenuti combinando cationi 1-etil-3-metil-imidazolio (EMI), trimetil-

butil-ammonio (N₁₁₁₄) e *N*-alchil-*N*-metil-piperidinio (PIP_{1A}) con gli anioni bis(fluorosulfonyl)immide (FSI), bis(trifluorometilsulfonyl)immide (TFSI) e (nonafluorobutilsulfonyl)(trifluorometilsulfonyl)immide (IM₁₄). Questi ultimi, a nostra conoscenza, non sono stati mai riportati in letteratura per applicazioni nella tecnologia delle batterie al sodio. Durante la 1^a annualità (01/01/2019 – 31/12/2019) del WP1-LA7 (Report RdS/PAR2019) queste tipologie di liquidi ionici sono state preparate e investigate in termini di proprietà di trasporto ionico e stabilità termica.

Le attività di ricerca condotte nel corso della 2^a annualità (01/01/2020 – 31/12/2020) sono state focalizzate sulla investigazione di elettroliti a conduzione per ioni sodio, che impiegano come solventi i liquidi ionici progettati e sintetizzati nel corso dell'annualità 2019. Questi ultimi sono stati combinati con opportuni sali di sodio (sodio bis(trifluorometilsulfonyl)immide). Le miscele elettrolitiche così ottenute sono state investigate in termini di: *i*) proprietà di ignizione (test di infiammabilità); *ii*) proprietà di trasporto ionico (conducibilità in funzione della temperatura e confronto con quella dei liquidi ionici puri); *iii*) stabilità termica (mediante misure termogravimetriche isoterme); *iv*) stabilità elettrochimica (misure voltammetriche). I risultati ottenuti sono riportati nel presente Rapporto Tecnico. Le formulazioni elettrolitiche investigate sono aspettate possedere i seguenti requisiti: *i*) conducibilità ionica > 10³ S cm¹ a 10 °C; *ii*) stabilità termica > 200 °C; *iii*) stabilità elettrochimica > 4 V (vs. la coppia redox Na⁺/Na⁰).

2 Descrizione attività svolte

2.1 Preparazione elettroliti a base di liquidi ionici aventi conduzione per ioni sodio

Nel corso della 1^a annualità (Report RdS/PAR2019) sono state sviluppate tre famiglie di liquidi ionici costituite dai cationi piperidinio, trimetil-butil-ammonio e imidazolio, e dagli anioni bis(flurosulfonil)immide e bis(trifluorometilsulfonil)immide. La Figura 1 riporta la struttura chimica dei cationi e degli anioni dei liquidi ionici sintetizzati, i quali sono elencati nella Tabella 1.

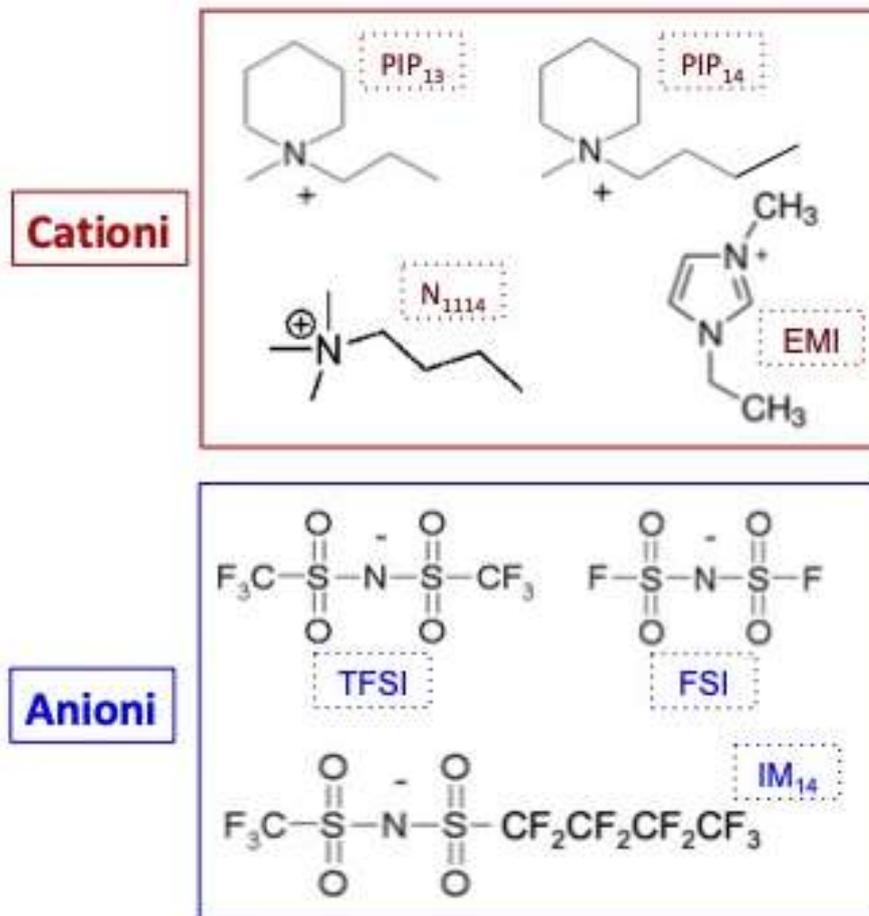


Figura 1. Struttura chimica dei cationi e degli anioni costituenti i liquidi ionici sintetizzati.

Tabella 1. Elenco dei liquidi ionici sintetizzati nel corso della presente attività.

Liquido ionico	Acronimo
1-etil-3-metil-imidazolio bis(flurosulfonil)immide	EMIFSI
1-etil-3-metil-imidazolio bis(trifluorometilsulfonil)immide	EMITFSI
Trimetil-butil-ammonio bis(flurosulfonil)immide	N ₁₁₁₄ FSI
Trimetil-butil-ammonio bis(trifluorometilsulfonil)immide	N ₁₁₁₄ TFSI
Trimetil-butil-ammonio (trifluorometilsulfonil)(nonofluorobutilsulfonil)immide	N ₁₁₁₄ IM ₁₄
<i>N</i> -metil- <i>N</i> -propil-piperidinio bis(trifluorometilsulfonil)immide	PIP ₁₃ TFSI
<i>N</i> -butil- <i>N</i> -metil-piperidinio bis(trifluorometilsulfonil)immide	PIP ₁₄ TFSI

I liquidi ionici sono stati miscelati con sodio bis(trifluorometilsulfonyl)immide (NaTFSI) nel rapporto molare 4:1 [9]. Il sale NaTFSI (precedentemente essiccato sotto vuoto a 100 °C per 24 ore) è stato addizionato (nell'appropriato rapporto molare) al liquido ionico e dissolto mediante agitazione magnetica a 50 °C per 30 minuti. La preparazione e la manipolazione delle miscele elettrolitiche, analogamente all'assemblaggio delle celle elettrochimiche, sono state eseguite all'interno di una glove-box (Figura 2) ad atmosfera controllata di argon (tenore H₂O e O₂ < 1 ppm).



Figura 2. Glove-box ad atmosfera controllata di argon (H₂O e O₂ < 1 ppm) impiegata per la manipolazione delle miscele elettrolitiche e l'assemblaggio delle celle elettrochimiche.

2.2 Test di ignizione

Test di ignizione sono stati eseguiti sulle formulazioni elettrolitiche investigate allo scopo di verificare la loro infiammabilità e/o il loro effetto quali ritardanti di fiamma. Al fine di avere riproducibilità dei risultati e poter confrontare i differenti campioni elettrolitici, i test sono stati eseguiti all'interno di un vetrino da orologio (diametro pari a 60 mm) impiegando una quantità di elettrolita pari a 1 g. Successivamente, il campione sotto investigazione è stato esposto, all'interno di una cappa di aspirazione, a fiamma diretta (T = 500-600 °C) generata da un bruciatore alimentato da gas butano. Immagini relative ai test di ignizione sono stati registrate al fine di monitorare il comportamento delle formulazioni elettrolitiche durante l'esposizione alla fiamma.

2.3 Determinazione della conducibilità ionica

Le proprietà di trasporto delle formulazioni elettrolitiche a conduzione per ioni sodio sono state investigate in termini di conducibilità ionica specifica (σ_{sp}) espressa dalla seguente relazione:

$$\sigma_{sp} = \frac{k}{R} \quad (1)$$

ove k , definita costante di cella, dipende dalle caratteristiche geometriche della cella di misura ed è stata determinata per via sperimentale mediante soluzioni elettrolitiche a titolo e conducibilità esattamente note (in genere una soluzione acquosa di KCl 0.01 M, Report RdS/PAR2019). Il parametro R rappresenta la resistenza (elettrica) del campione investigato.

Analogamente ai liquidi ionici puri (Report RdS/PAR2019), la conducibilità delle formulazioni elettrolitiche è stata determinata mediante un conduttimetro AMEL 160 (Figura 3). I campioni (manipolati all'interno della glove-box) sono stati alloggiati in celle sigillate in vetro (AMEL 192/K1) dotate di due elettrodi di platino (platinato) rugosi. Le celle elettrochimiche (contenenti i campioni da investigare) sono state immerse in azoto liquido per circa 1 minuto e rapidamente trasferite all'interno di una camera climatica (Binder GmbH MK53) a -40 °C. Questa procedura, ripetuta sino a che il campione (collocato entro la camera climatica a -40 °C) permaneva nello stato solido, permette una completa cristallizzazione dei liquidi ionici [10] che, in caso contrario, solidificano in uno stato amorfo metastabile (a causa delle lente cinetiche di cristallizzazione). Successivamente, le celle sono state tenute nella camera climatica a -40 °C per 24 ore prima di iniziare le misure di conducibilità, eseguite mediante una scansione in riscaldamento (1 °C h^{-1}) sino a 80 °C. I valori di conduzione ionica sono stati registrati a intervalli di temperatura pari a 5 °C.

Inoltre, per selezionate formulazioni elettrolitiche, i valori di conducibilità specifica sono stati determinati mediante analisi alla risposta in frequenza o spettroscopia di impedenza. Questa tecnica di indagine permette di ottenere, mediante l'applicazione di una tensione sinusoidale alternata alla cella elettrochimica sotto esame in un determinato intervallo di frequenza, informazioni (in termini di diagramma parte immaginaria, $-jZ''$, vs. parte reale, Z') riguardo lo *status* del campione investigato. Sostanzialmente, l'applicazione di una scansione di frequenza verso valori progressivamente decrescenti permette di rilevare, a elevate frequenze, i processi cineticamente veloci (trasporto ionico nell'elettrolita) e, successivamente (a frequenze progressivamente decrescenti) i processi più lenti (trasferimento di carica all'interfase elettrolita/elettrodo, diffusione all'interno dell'elettrolita e elettrodo, ecc.). Inoltre, il sistema (elettrolitico) sotto esame può essere simulato mediante un apposito modello circuitale costituito da resistenze e/o capacità (connesse in serie e/o parallelo) che rappresentano (ciascuno) i contributi all'impedenza totale (del sistema). Attraverso un opportuno programma di interpolazione (*fitting*) è possibile separare i contributi all'impedenza totale dell'elettrolita investigato e, pertanto, determinare il valore della sua resistenza. Le misure di impedenza sono state eseguite (mediante un analizzatore alla risposta in frequenza Schlumberger Solartron 1260, Figura 3) applicando, alle celle di conducibilità descritte in precedenza, una tensione ΔV pari a 10 mV in un intervallo di frequenza compreso tra 100 kHz – 1 Hz. L'impedenza è stata determinata nell'intervallo di temperatura $-40/+80$ °C (le misure di impedenza sono state condotte, a ciascun valore di temperatura, immediatamente dopo aver eseguito quelle conduttometriche).



Figura 3. Conduttimetro AMEL 160 (pannello sinistro) e analizzatore alla risposta in frequenza Schlumberger Solartron 1260 (pannello destro) impiegati per la determinazione della conducibilità ionica specifica delle formulazioni elettrolitiche investigate.

2.4 Stabilità termica

La stabilità termica delle formulazioni elettrolitiche a conduzione per ioni sodio è stata investigata mediante analisi termogravimetrica (TGA) condotta durante l'annualità 2019 [Report RdS/PAR2019]. Tuttavia, al fine di evidenziare l'effetto del sale sodico sulle proprietà termiche, è stato deciso di ripetere le misure TGA (nelle stesse condizioni operative) anche sui liquidi ionici puri. L'analisi TGA è stata eseguita in modalità isoterma ovvero il campione è stato sottoposto a un processo di riscaldamento, eseguito a differenti temperature mantenute ciascuna per un periodo di tempo prefissato. Tale metodologia consente di ottenere informazioni più affidabili, riguardo la stabilità termica dei materiali sottoposti a periodi di riscaldamento prolungati, rispetto l'analisi TGA condotta in scansione di temperatura [4]. La massa del campione (m), determinata all'inizio della misura e continuamente monitorata durante l'esecuzione dell'analisi termica, subisce una perdita a causa dei processi chimico-fisici (degradazione termica, evaporazione, sublimazione) che avvengono a differenti temperature. Il valore m è riportato in funzione del tempo di riscaldamento. La stabilità termica è stata investigata utilizzando un calorimetro Perkin Elmer Pyris Diamond (Figura 4) che, prima dell'esecuzione di ciascuna misura, è stato tarato con peso del crogiolo vuoto (successivamente riempito con il campione che è stato pesato mediante una bilancia esterna). I campioni sotto investigazione (5-10 mg) sono stati alloggiati entro crogioli di alluminio (introdotti nel calorimetro alla temperatura ambiente) che sono stati sottoposti a cinque successivi periodi di riscaldamento (ciascuno avente durata pari a 2 ore) secondo il seguente protocollo (da eseguire in successione):

a) incremento "a gradino" della temperatura dal valore ambiente sino a 200 °C;

- b) riscaldamento isoterma a 200 °C per 2 ore;
- c) incremento “a gradino” della temperatura sino a 225°C;
- d) riscaldamento isoterma a 225 °C per 2 ore;
- e) incremento “a gradino” della temperatura sino a 250 °C;
- f) riscaldamento isoterma a 250 °C per 2 ore;
- g) incremento “a gradino” della temperatura sino a 275°C;
- h) riscaldamento isoterma a 275 °C per 2 ore;
- i) incremento “a gradino” della temperatura sino a 300 °C;
- l) riscaldamento isoterma a 300 °C per 2 ore.

Le misure TGA sono state ripetute, su ciascun campione investigato, almeno due volte al fine di verificare la riproducibilità dei risultati ottenuti.



Figura 4. Calorimetro utilizzato per l'analisi termogravimetrica delle formulazioni elettrolitiche investigate.

2.5 Stabilità elettrochimica

La stabilità elettrochimica delle formulazioni elettrolitiche è stata valutata mediante voltammetria lineare eseguita su celle (elettrochimiche) costituite da un micro-elettrodo circolare di platino (diametro pari a 1 mm) in qualità di elettrodo di lavoro e un contro-elettrodo formato da una lamina di platino (area attiva pari a circa 1 cm²). Gli elettrodi (immersi nel campione sotto investigazione avente volume pari a circa 0,5 ml) sono alloggiati entro un contenitore in vetro. Inoltre, è stato impiegato un elettrodo di riferimento costituito da un filo di Ag^o inserito in una miscela (all'interno di un tubo di vetro) formata dal liquido ionico PYR₁₄TFSI (*N*-butil-*N*-metil-pirrolidinio bis(trifluorometilsulfonil)immide) e dal sale AgSO₃CF₃. Una membrana ceramica porosa permette il contatto ionico dell'elettrodo con il campione investigato evitandone, al contempo, che quest'ultimo sia contaminato. Questo elettrodo di riferimento è stato sviluppato appositamente per gli

elettroliti a base di liquidi ionici [11,12] e presenta un potenziale pari a 3.06 V rispetto la coppia redox $\text{Na}^+/\text{Na}^\circ$. Le celle elettrochimiche sono state assemblate all'interno della glove-box. Le misure voltammetriche sono state effettuate scansionando (5 mV s^{-1}) la tensione della cella dal valore OCV (pari a poche decine di mV) verso tensioni crescenti (al fine determinare il limite anodico) o decrescenti (limite catodico). Per ciascuna misura sono stati sempre utilizzati elettrodi puliti e elettroliti "freschi". Per confermare la riproducibilità dei risultati, i test sono stati eseguiti almeno due volte su differenti celle *fresche*. Le misure sono state eseguite a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ (camera climatica Binder MT53) utilizzando un galvanostato/potenzio stato EG&G PARSTAT2273, Figura 5).



Figura 5. Potenzio stato/galvanostato impiegato per le misure voltammetriche eseguite sulle formulazioni elettrolitiche investigate.

3 Risultati

Le formulazioni elettrolitiche investigate durante l'annualità 2020 sono elencate nella Tabella 2. Il rapporto tra il sale di sodio (NaTFSI) e il liquido ionico è riportato in termini di frazione molare. Il tenore di purezza dei campioni elettrolitici (Report RdS/PAR2019) risulta superiore al 99.9 %. In particolare, il contenuto di alogenuri e umidità è inferiore a 5 ppm.

Tabella 2. Elenco delle formulazioni elettrolitiche investigate durante l'annualità 2020.

1-Etil-3-metil-imidazolio	Trimetil-butil-ammonio	N-alchil-N-metil-piperidinio
0,1NaTFSI-0,9 EMIFSI	0,1NaTFSI-0,9N ₁₁₁₄ FSI	0,1NaTFSI-0,9PIP ₁₃ TFSI
0,1NaTFSI-0,9 EMITFSI	0,1NaTFSI-0,9N ₁₁₁₄ TFSI	0,1NaTFSI-0,9PIP ₁₄ TFSI
	0,1NaTFSI-0,9N ₁₁₁₄ IM ₁₄	

3.1 Test di ignizione

Le immagini (registrate a tempi prefissati di esposizione alla fiamma) dei test di ignizione, eseguiti sulle formulazioni elettrolitiche investigate, sono illustrate nelle Figure 6 e 7. Non si osserva alcun processo di combustione, durante il periodo iniziale di esposizione a fiamma diretta, in tutti i campioni esaminati, confermando la sostanziale ininfiammabilità dei liquidi ionici investigati. In particolare, le formulazioni 0,1NaTFSI-0,9PIP₁₃TFSI, 0,1NaTFSI-0,9N₁₁₁₄TFSI e 0,1NaTFSI-0,9N₁₁₁₄IM₁₄ non esibiscono alcuna alterazione (mostrando un aspetto trasparente e incolore) anche dopo prolungati tempi di ignizione. Di converso, dopo un tempo di ignizione compreso tra 10 e 20 secondi, i campioni 0,1NaTFSI-0,9EMIFSI e 0,1NaTFSI-0,9N₁₁₁₄FSI esibiscono una moderata ininfiammabilità. Una ininfiammabilità appena pronunciata è stata osservata anche nelle formulazioni 0,1NaTFSI-0,9PIP₁₄TFSI e 0,1NaTFSI-0,9EMITFSI. Questi comportamenti non sono imputabili alla combustione (diretta) dei liquidi ionici, ma a quella (indiretta) dei loro prodotti di degradazione termica. In particolare, le composizioni elettrolitiche 0,1NaTFSI-0,9EMIFSI e 0,1NaTFSI-0,9N₁₁₁₄FSI contengono l'anione FSI che, come già riportato in letteratura [4,13] ed evidenziato durante il 1° anno di attività [Report RdS/PAR2019] presenta una minore stabilità termica rispetto gli anioni TFSI e IM₁₄. Studi pregressi hanno evidenziato come i liquidi ionici, in seguito a processi di elevato surriscaldamento e/o prolungata esposizione a fiamma diretta, possono generare composti ininfiammabili che, pertanto, sono considerati responsabili della combustione indiretta dei materiali di provenienza [14]. Inoltre, i campioni elettrolitici contenenti FSI mostrano, contemporaneamente allo sviluppo di fiamme, un particolato solido (precipitato) avente colore marrone-scuro, imputabile alla maggiore degradazione termica dei liquidi ionici. È doveroso sottolineare che i test di ignizione sono stati condotti in condizioni molto più gravose (esposizione diretta alla fiamma e all'aria esterna) rispetto quelle a cui gli elettroliti sarebbero sottoposti in caso di surriscaldamento della batteria, al fine di ottenere informazioni il più possibile affidabili riguardo la loro ininfiammabilità e/o effetto ritardante di fiamma.

Tempo	0,1NaTFSI-0,9EMIFSI	0,1NaTFSI-0,9EMITFSI	0,1 NaTFSI-0,9PIP ₁₃ TFSI	0,1 NaTFSI-0,9PIP ₁₄ TFSI
1s				
2s				
5s				
10s				
20s				

Figura 6. Test di ignizione eseguiti sulle formulazioni elettrolitiche 0,1NaTFSI-0,9EMIFSI, 0,1NaTFSI-0,9EMITFSI, 0,1NaTFSI-0,9PIP₁₃TFSI e 0,1NaTFSI-0,9PIP₁₄TFSI. Le immagini sono state registrate a differenti tempi di esposizione alla fiamma.

3.2 Proprietà di trasporto ionico

Le proprietà di trasporto delle formulazioni elettrolitiche a conduzione per ioni sodio sono state studiate in termini di conducibilità specifica in funzione della temperatura operativa, secondo il protocollo descritto in dettaglio nella Sezione 2.3. La presenza del sale NaTFSI comporta una variazione del trasporto ionico

attraverso il liquido ionico. A titolo di esempio, la Figura 8 pone a confronto la dipendenza della conducibilità ionica del liquido ionico N₁₁₁₄FSI e della sua miscela elettrolitica (in rapporto 9:1) con il sale NaTFSI. L'incorporazione del sale di sodio nel liquido ionico puro N₁₁₁₄FSI può essere considerata come una

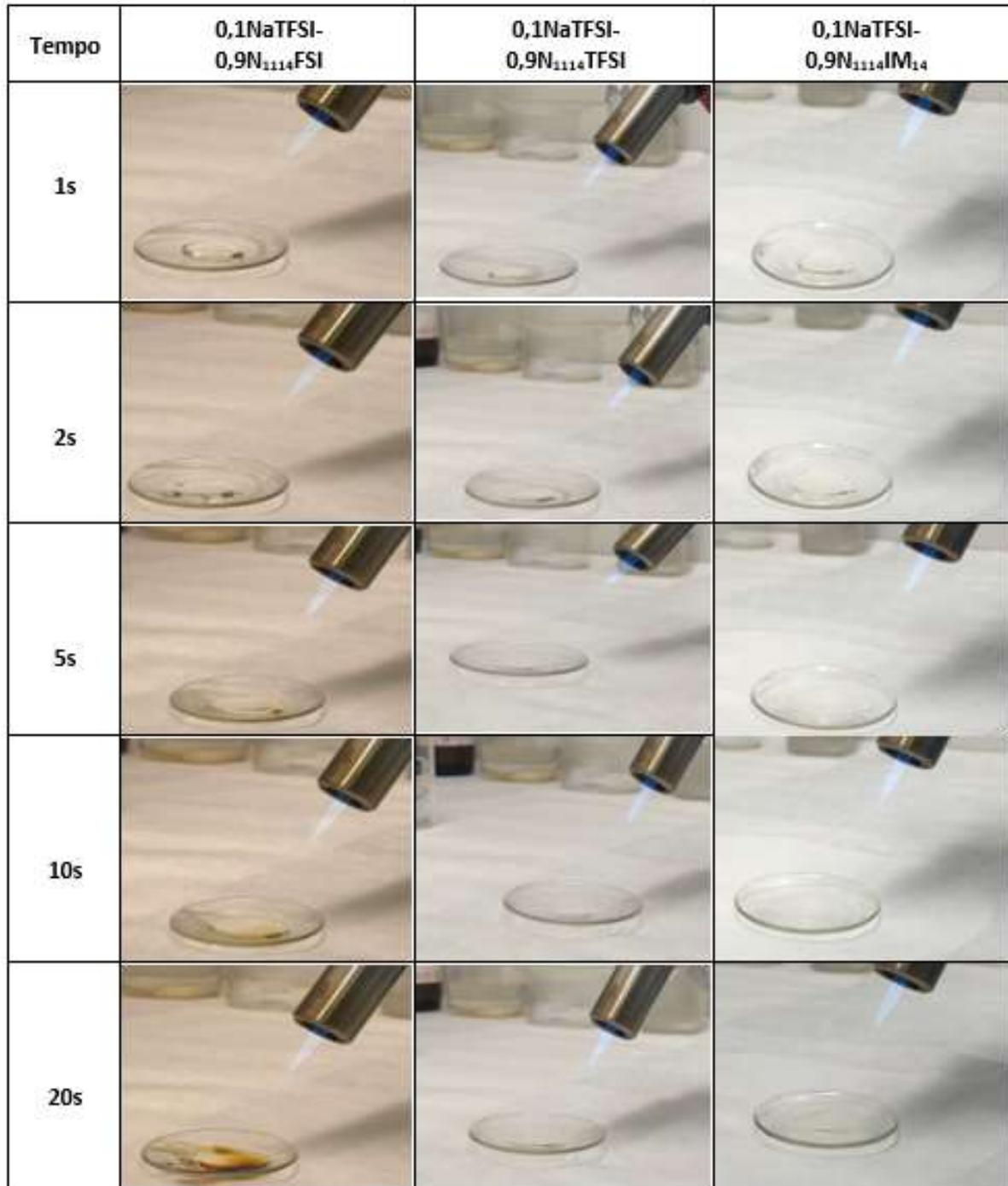


Figura 7. Test di ignizione eseguiti sulle formulazioni elettrolitiche 0,1NaTFSI-0,9N₁₁₁₄FSI (sinistra), 0,1NaTFSI-0,9N₁₁₁₄TFSI (centro) e 0,1NaTFSI-0,9N₁₁₁₄IM₁₄ (destra). Le immagini sono state registrate a differenti tempi di esposizione alla fiamma.

parziale sostituzione dei cationi $(N_{1114})^+$ con cationi Na^+ per dare un liquido ionico *misto* $(x)Na(1-x)N_{1114}-(x)TFSI(1-x)FSI$. L'elevata densità superficiale di carica sui cationi sodio, molto superiore a quella del catione $(N_{1114})^+$ qui indagato, comporta un incremento delle interazioni catione-anione che aumentano la resistenza viscosa e, a sua volta, comportano una diminuzione della conduzione ionica [4,9]. Ad esempio, a 50 °C il valore di conducibilità è visto diminuire da circa $9,7 \times 10^{-3}$ a circa $5 \times 10^{-3} S cm^{-1}$ passando da $N_{1114}FSI$ puro alla miscela $0,1NaTFSI-0,9N_{1114}FSI$ (Tabella 3). Di converso, si osserva come l'aggiunta del sale di sodio, pur incrementando l'entità delle interazioni ioniche (che comportano un corrispondente aumento della temperatura di fusione), decresca la temperatura di fusione della miscela elettrolitica rispetto al liquido ionico puro. Questo comportamento è attribuito al differente ingombro sterico dei cationi $(N_{1114})^+$ e Na^+ , che ostacola il regolare impacchettamento degli ioni e, pertanto, la formazione del reticolo cristallino, comportando una diminuzione della temperatura di fusione (controbilanciando l'effetto dovuto all'incremento delle interazioni ioniche) [4,9]. Tale risultato è di particolare interesse per applicazioni alle basse temperature. Ad esempio, un guadagno in conducibilità pari a oltre due ordini di grandezza (da 6×10^{-7} a $1 \times 10^{-4} S cm^{-1}$) è osservato a 0 °C dopo l'aggiunta di $NaTFSI$ a $N_{1114}FSI$. Un confronto tra i valori di conducibilità specifica dei liquidi ionici puri e le formulazioni elettrolitiche con il sale $NaTFSI$, a differenti temperature, è riportato in Tabella 3. Si osserva come tutti i liquidi ionici investigati mostrano, in presenza del sale $NaTFSI$, un comportamento simile a quello descritto per il liquido ionico $N_{1114}FSI$.

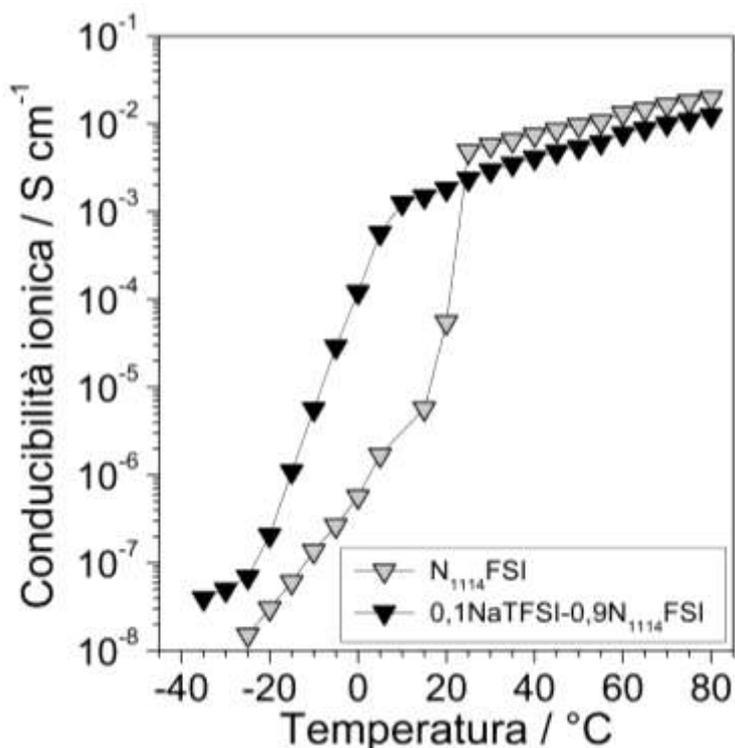


Figura 8. Confronto tra l'evoluzione della conducibilità ionica specifica, in funzione della temperatura, del liquido ionico $N_{1114}FSI$ e la formulazione elettrolitica $0,1NaTFSI-0,9N_{1114}FSI$. Le misure sono state eseguite mediante una scansione termica in riscaldamento a $1 °C h^{-1}$.

L'evoluzione della conducibilità ionica in funzione della temperatura, per le formulazioni elettrolitiche 0,1NaTFSI-0,9Liquido ionico, è mostrata, rispettivamente, nelle Figura 9A (elettroliti basati su EMI), 9B (N_{1114}) e 9C (PIP_{1A}). Gli elettroliti costituiti dai liquidi ionici contenenti l'anione TFSI (EMITFSI, N_{1114} TFSI, PIP_{14} TFSI) mostrano valori di conduzione attorno $10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ (tipici di uno stato solido cristallino) [4,5,9] da -40°C fino al punto di fusione (evidenziato da un repentino incremento di conducibilità pari a 2-3 ordini di grandezza). Di converso, le formulazioni costituite dai liquidi ionici contenenti l'anione FSI (EMIFSI, N_{1114} FSI) mostrano, alle basse temperature, un progressivo aumento della conduzione, probabilmente attribuibile a un guadagno di mobilità ionica dovuto a transizioni di fase solido-solido prima della fusione dell'elettrolita [13]. Un simile comportamento è osservato anche per il campione 0,1NaTFSI-0,9 PIP_{13} TFSI, in accordo con i risultati di conducibilità ottenuti per il liquido ionico puro PIP_{13} TFSI puro [Report RdS/PAR2019]. Tuttavia, attorno alla temperatura di fusione è rilevato un incremento repentino pari a due ordini di grandezza (non registrato per gli elettroliti contenenti l'anione FSI).

Un confronto tra le evoluzioni conducibilità-temperatura evidenzia che le transizioni solido-liquido (processo di fusione), registrate negli elettroliti contenenti FSI, sono osservate a temperature inferiori rispetto a quelle osservate in quelli ove è presente soltanto l'anione TFSI. Da tenere presente che il punto di fusione di un liquido ionico è determinato dall'energia del suo reticolo cristallino che, a sua volta, è influenzata da fattori competitivi quali densità di carica superficiale, forze intermolecolari (Van der Waals) e simmetria molecolare [15]. Le formulazioni elettrolitiche costituite da liquidi ionici contenenti FSI esibiscono, rispetto quelle in cui è presente solo TFSI, interazioni catione-anione più forti (dovute alla maggiore densità di carica superficiale di FSI rispetto TFSI) ma, di converso, forze di Van der Waals più deboli (imputate al minore ingombro sterico dell'anione FSI rispetto TFSI). Queste ultime controbilanciano le maggiori interazioni ioniche, comportando una minore temperatura di fusione [4]. Di converso, non si osserva alcun repentino aumento di conduttività per l'elettrolita contenente l'anione (IM_{14})⁻, 0,1NaTFSI-0,9 $N_{1114}M_{14}$, indicando l'assenza di qualsiasi transizione di fase solido-liquido nell'intervallo di temperatura investigato. Ciò è probabilmente attribuibile all'elevata asimmetria dell'anione (IM_{14})⁻ rispetto a FSI e TFSI (simmetrici), che ostacola fortemente il regolare *impaccamento* degli ioni e, pertanto, la cristallizzazione del liquido ionico $N_{1114}M_{14}$.

Ulteriori aumenti di temperatura oltre quella di fusione portano ad un progressivo innalzamento della conduttività, dovuto ai moti termici convettivi all'interno dell'elettrolita. I valori di conduzione ionica, allo stato liquido, diminuiscono progressivamente all'aumentare dell'ingombro sterico dell'anione nel seguente ordine: FSI > TFSI > IM_{14} . Questo andamento, riportato in letteratura per altri elettroliti a base di liquidi ionici [4], è dovuto al progressivo aumento della viscosità (legato alla dimensione degli ioni), che rallenta la mobilità degli ioni (all'interno del liquido ionico) [4]. Allo stato fuso, si osserva una moderata diminuzione della conduzione dell'elettrolita 0,1NaTFSI-0,9 PIP_{14} TFSI rispetto a 0,1NaTFSI-0,9 PIP_{13} TFSI, attribuibile alla

maggior lunghezza della catena alchilica cationica (*n*-butile rispetto a *n*-propile), che aumenta l'ingombro sterico e, pertanto, la viscosità del liquido ionico PIP₁₄TFSI [4]. Viceversa, l'incremento della lunghezza della catena alchilica porta ad una maggior asimmetria del catione, ostacolando la formazione del reticolo cristallino e producendo una diminuzione della temperatura di fusione del liquido ionico. Di conseguenza, l'elettrolita 0,1NaTFSI-0,9PIP₁₄TFSI presenta un punto di fusione di inferiore di circa 20 °C rispetto a 0,1NaTFSI-0,9PIP₁₃TFSI, in accordo con i risultati ottenuti per i liquidi ionici puri [Report RdS/PAR2019].

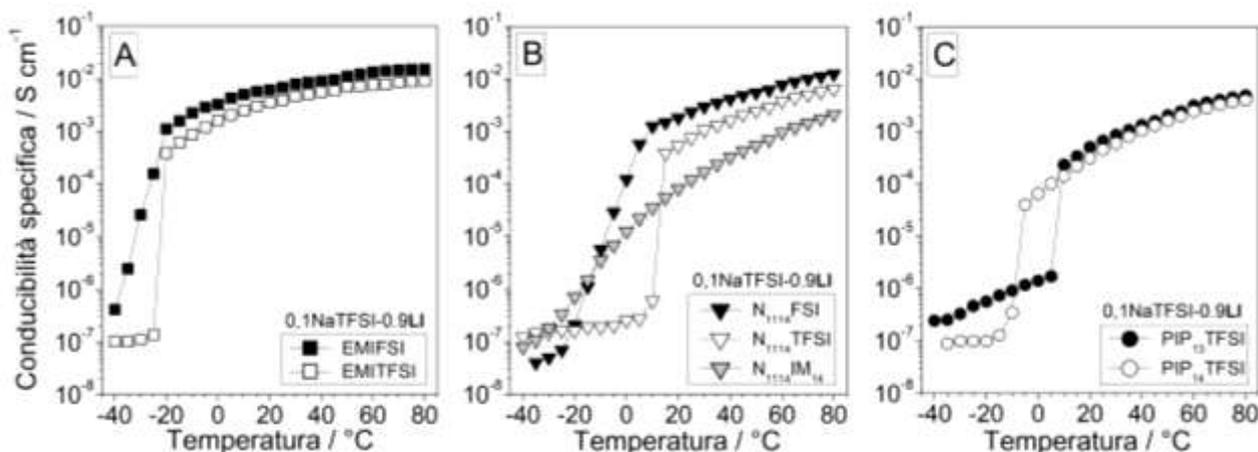


Figura 9. Dipendenza della conducibilità ionica, in funzione della temperatura, relativa a formulazioni elettrolitiche contenenti i liquidi ionici 1-etil-3-metil-ammonio (pannello A), trimetil-butil-ammonio (pannello B) e piperidinio (pannello C). Le misure sono state eseguite mediante una scansione termica in riscaldamento a 1 °C h⁻¹.

Tabella 3. Stabilità termica (T_d) e conducibilità ionica specifica dei liquidi ionici sintetizzati nel corso della presente attività e loro miscele elettrolitiche con il sale di sodio NaTFSI (rapporto molare liquido ionico: NaTFSI = 4:1).

Elettrolita	T _d / °C	T (-20 °C) / S cm ⁻¹ ₁	T (20 °C) / S cm ⁻¹	T (50 °C) / S cm ⁻¹	T (80 °C) / S cm ⁻¹
EMIFSI	150	(2.7 ± 0.3) × 10 ⁻⁷	(7.7 ± 0.8) × 10 ⁻³	(1.3 ± 0.2) × 10 ⁻²	(2.3 ± 0.3) × 10 ⁻²
EMITFSI	275	(3.3 ± 0.3) × 10 ⁻⁸	(4.7 ± 0.5) × 10 ⁻³	(7.9 ± 0.8) × 10 ⁻³	(1.1 ± 0.1) × 10 ⁻²
N ₁₁₁₄ FSI	150	(3.1 ± 0.3) × 10 ⁻⁸	(5.5 ± 0.6) × 10 ⁻⁵	(9.7 ± 0.9) × 10 ⁻³	(2.0 ± 0.2) × 10 ⁻²
N ₁₁₁₄ TFSI	225	< 1e ⁻⁸	(1.4 ± 0.2) × 10 ⁻³	(4.2 ± 0.4) × 10 ⁻³	(1.0 ± 0.1) × 10 ⁻²
N ₁₁₁₄ IM ₁₄	225	(2.0 ± 0.2) × 10 ⁻⁶	(1.2 ± 0.1) × 10 ⁻⁴	(7.0 ± 0.7) × 10 ⁻⁴	(2.6 ± 0.3) × 10 ⁻³
PIP ₁₃ TFSI	225	< 1e ⁻⁸	(9.2 ± 0.9) × 10 ⁻⁴	(3.3 ± 0.3) × 10 ⁻³	(7.0 ± 0.7) × 10 ⁻³
PIP ₁₄ TFSI	250	(6.4 ± 0.6) × 10 ⁻⁸	(6.4 ± 0.6) × 10 ⁻⁴	(2.6 ± 0.3) × 10 ⁻³	(6.2 ± 0.6) × 10 ⁻³

Elettrolita	T _d / °C	T (-20 °C) / S cm ⁻¹ ₁	T (20 °C) / S cm ⁻¹	T (50 °C) / S cm ⁻¹	T (80 °C) / S cm ⁻¹
NaTFSI-EMIFSI	n. d.	(1.1 ± 0.1) × 10 ⁻³	(6.1 ± 0.3) × 10 ⁻³	(1.1 ± 0.5) × 10 ⁻²	(1.5 ± 0.3) × 10 ⁻²
NaTFSI-EMITFSI	n. d.	(3.8 ± 0.2) × 10 ⁻⁴	(3.5 ± 0.2) × 10 ⁻³	(7.0 ± 0.8) × 10 ⁻³	(9.0 ± 0.1) × 10 ⁻³
NaTFSI-N ₁₁₁₄ FSI	n. d.	(2.8 ± 0.2) × 10 ⁻⁷	(1.8 ± 0.1) × 10 ⁻³	(5.4 ± 0.3) × 10 ⁻³	(1.2 ± 0.1) × 10 ⁻²
NaTFSI-N ₁₁₁₄ TFSI	275	(1.6 ± 0.1) × 10 ⁻⁷	(5.3 ± 0.3) × 10 ⁻⁴	(2.5 ± 0.2) × 10 ⁻³	(6.5 ± 0.4) × 10 ⁻³
NaTFSI-N ₁₁₁₄ IM ₁₄	n. d.	(7.0 ± 0.4) × 10 ⁻⁷	(8.2 ± 0.5) × 10 ⁻⁵	(5.5 ± 0.3) × 10 ⁻⁴	(2.1 ± 0.1) × 10 ⁻³
NaTFSI-PIP ₁₃ TFSI	n. d.	(5.6 ± 0.3) × 10 ⁻⁷	(9.2 ± 0.9) × 10 ⁻⁴	(2.0 ± 0.1) × 10 ⁻³	(4.9 ± 0.3) × 10 ⁻³
NaTFSI-PIP ₁₄ TFSI	275	(9.9 ± 0.5) × 10 ⁻⁸	(6.4 ± 0.6) × 10 ⁻⁴	(1.6 ± 0.1) × 10 ⁻³	(3.9 ± 0.2) × 10 ⁻³

I valori di conducibilità specifica, determinati a selezionate temperature, delle formulazioni elettrolitiche a conduzione per ioni sodio sono riassunti nella Tabella 3. A scopo di confronto sono riportati anche i valori (determinati alle stesse temperature) dei liquidi ionici puri [Report RdS/PAR2019]. A -20 °C le miscele elettrolitiche contenenti il catione 1-etil-3-metil-imidazolo (EMI) mostrano valori di conduzione compresi tra 10^{-4} e 10^{-3} S cm $^{-1}$ che sono di interesse per applicazioni in dispositivi operanti a bassa temperatura. A 20 °C tutti gli elettroliti analizzati, ad eccezione del campione 0,1NaTFSI-0,9N $_{1114}$ IM $_{14}$, hanno ampiamente superato 10^{-4} o 10^{-3} S cm $^{-1}$. I campioni basati sul catione EMI mostrano valori di conducibilità più elevati rispetto a quelli contenenti cationi (N $_{1114}$) $^{+}$ e piperidinio, a causa della minore resistenza viscosa attribuibile alle dimensioni più piccole e alla configurazione planare del catione imidazolio [4]. A 80 °C, il valore di conducibilità ionica per tutti le formulazioni elettrolitiche supera ampiamente 10^{-3} S cm $^{-1}$; in particolare, quelle contenenti l'anione FSI oltrepassano 10^{-2} S cm $^{-1}$. Pertanto, gli obiettivi del progetto, in termini di proprietà di trasporto ionico, risultano conseguiti.

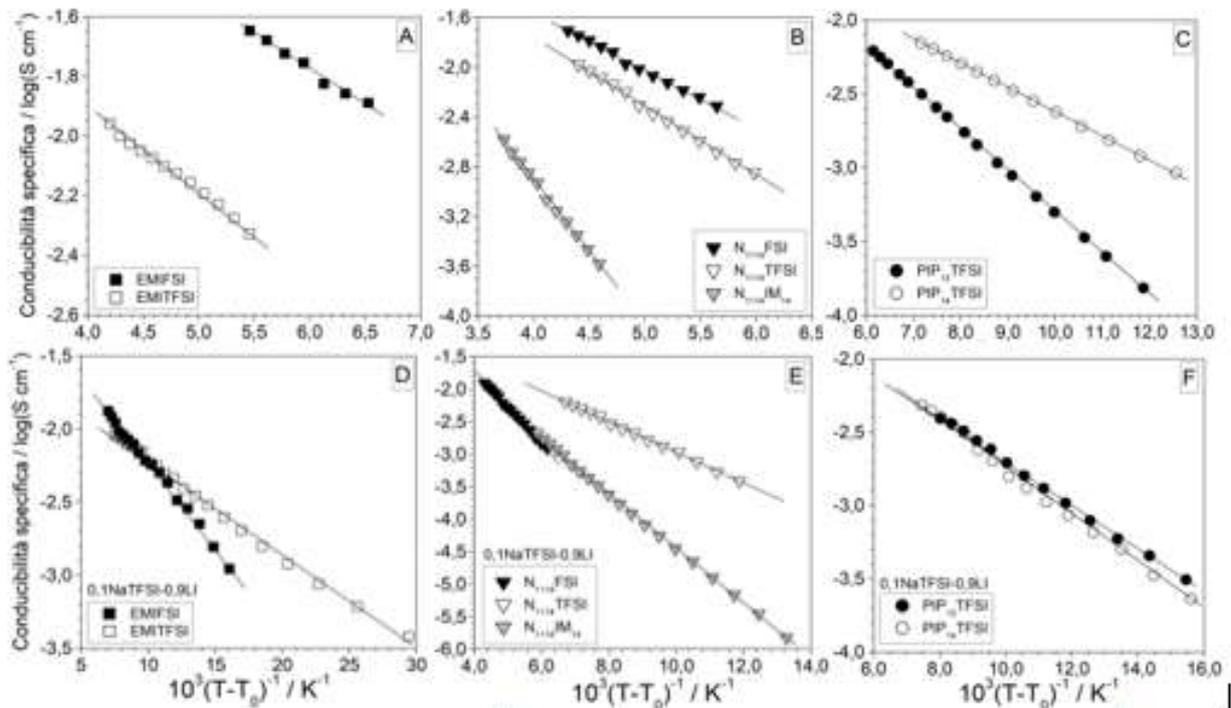


Figura 10. Dipendenza VTF della conducibilità ionica vs. della temperatura relativa ai liquidi ionici puri (pannelli A-C) e alle formulazioni elettrolitiche investigate (pannelli D-F).

Allo stato fuso, tutte le formulazioni elettrolitiche sotto investigazione (analogamente ai liquidi ionici puri) mostrano una dipendenza della conducibilità in funzione della temperatura del tipo VTF, tipica degli elettroliti a base di liquidi ionici [4]. Pertanto, il valore di conducibilità (σ) è stato riportato anche in funzione di $10^3(T-T_0)^{-1}$, ove T_0 rappresenta la temperatura di transizione vetrosa ideale, secondo l'equazione

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{E_a}{T-T_0}} \quad (2)$$

I risultati, illustrati nella Figura 10, mostrano una dipendenza lineare della conducibilità vs. $10^3(T-T_0)^{-1}$ sia per i liquidi ionici puri (pannelli A-C) che per le formulazioni elettrolitiche (rapporto molare Li:NaTFSI = 9:1) contenenti il sale di sodio NaTFSI (pannelli D-F), evidenziando la buona corrispondenza tra i dati sperimentali e le equazioni del modello VTF. La pendenza delle curve VTF è legata all'energia di attivazione (E_a) del meccanismo di conduzione ionica ed è influenzata in misura differente dalla natura del catione e/o anione. Si osserva, tuttavia, un generico incremento di E_a con l'aggiunta del sale NaTFSI. I valori del parametro T_0 , calcolati inserendo i dati sperimentali nell'equazione VTF, sono riassunti nella Tabella 4. Come riportato in letteratura [4,5,9] per diversi liquidi ionici, la temperatura di transizione vetrosa ideale è legata, a parità di catione, all'ingombro sterico e alla simmetria dell'anione. I campioni (sia liquidi ionici puri che le miscele elettrolitiche) contenenti l'anione TFSI esibiscono valori di T_0 superiori rispetto a quelli con l'anione FSI avente minore ingombro sterico ($T_0(EMITFSI) > T_0(EMIFSI)$, $T_0(N_{1114}TFSI) > T_0(N_{1114}FSI)$), ascrivibile alla maggiore tendenza (dell'anione TFSI) a cristallizzare (rispetto FSI). Questo comportamento è anche supportato dalle più elevate temperature di fusione esibite dai liquidi ionici contenenti TFSI (rispetto FSI). Di converso, il passaggio dall'anione TFSI a IM_{14} (avente ingombro sterico maggiore) comporta un decremento di T_0 (anziché un aumento), attribuibile alla tendenza molto più debole dell'anione asimmetrico IM_{14} a cristallizzare (rispetto l'anione simmetrico TFSI) e in accordo con la diminuzione della temperatura di fusione. L'influenza della natura del catione sembra essere controversa: ad es., per i campioni contenenti FSI, i valori di T_0 seguono la sequenza $EMI < N_{1114}$ mentre, per i campioni con TFSI, la sequenza diventa $PIP_{1A} > EMI > N_{1114}$. Per quanto concerne i campioni contenenti il catione piperidinio, l'incremento della lunghezza della catena laterale alchilica comporta un decremento del parametro T_0 (sia nei liquidi ionici puri che nelle miscele elettrolitiche): la maggiore asimmetria del catione PIP_{14} rispetto PIP_{13} decresce la tendenza del liquido ionico a cristallizzare (in accordo con la minore temperatura di fusione di $PIP_{14}TFSI$ rispetto $PIP_{13}TFSI$). L'aggiunta del sale NaTFSI comporta un incremento di T_0 in tutti i liquidi ionici investigati, in accordo con quanto riportato in letteratura per il sale LiTFSI [16]. Queste evidenze sono indizi di una notevole variabilità sul coordinamento locale dei liquidi ionici e delle loro miscele con NaTFSI allo stato fuso, che risulta governato dalla natura degli anioni, dalla presenza di cationi Na^+ e dalla flessibilità strutturale / polarità locale delle catene laterali alchiliche dei cationi. Tali fattori sono in competizione, generando comportamenti e andamenti spesso contrastanti.

Tabella 4. Valore del parametro T_0 determinato per i liquidi ionici puri e loro miscele elettrolitiche con il sale NaTFSI (rapporto molare 9:1). La barra di errore è stata stimata mediante interpolazione lineare VTF

Liquido ionico	puro	con NaTFSI
EMIFSI	110 ± 20	190 ± 3
EMITFSI	170 ± 10	219 ± 3
N₁₁₁₄FSI	121 ± 9	121 ± 3
N₁₁₁₄TFSI	126 ± 5	204 ± 3
N₁₁₁₄IM₁₄	85 ± 6	183 ± 3
PIP₁₃TFSI	213 ± 4	219 ± 4
PIP₁₄TFSI	189 ± 4	228 ± 4

Le formulazioni elettrolitiche 0,1NaTFSI-0,9PIP₁₃TFSI e 0,1NaTFSI-0,9PIP₁₄TFSI sono state investigate mediante spettroscopia di impedenza complessa (sezione 2.3) al fine di determinarne il comportamento in termini di proprietà di trasporto ionico e i relativi meccanismi di conduzione. Le misure sono state eseguite, mediante una scansione in riscaldamento da -40 a 100 °C (1 °C h⁻¹), sulle celle conduttometriche Pt/Pt (sezione 2.3). A titolo di esempio, la Figura 11 riporta i diagrammi di Nyquist (Z' vs. $-jZ''$) ottenuti a differenti temperature sul campione 0,1NaTFSI-0,9PIP₁₃TFSI. A basse temperature (≤ 5 °C) il campione mostra la tipica risposta di impedenza di un elettrolita inserito tra due elettrodi bloccanti (pannello A). Si osserva un semicerchio a elevata frequenza (100 - 1 kHz), avente origine nel punto di intersezione degli assi, il cui

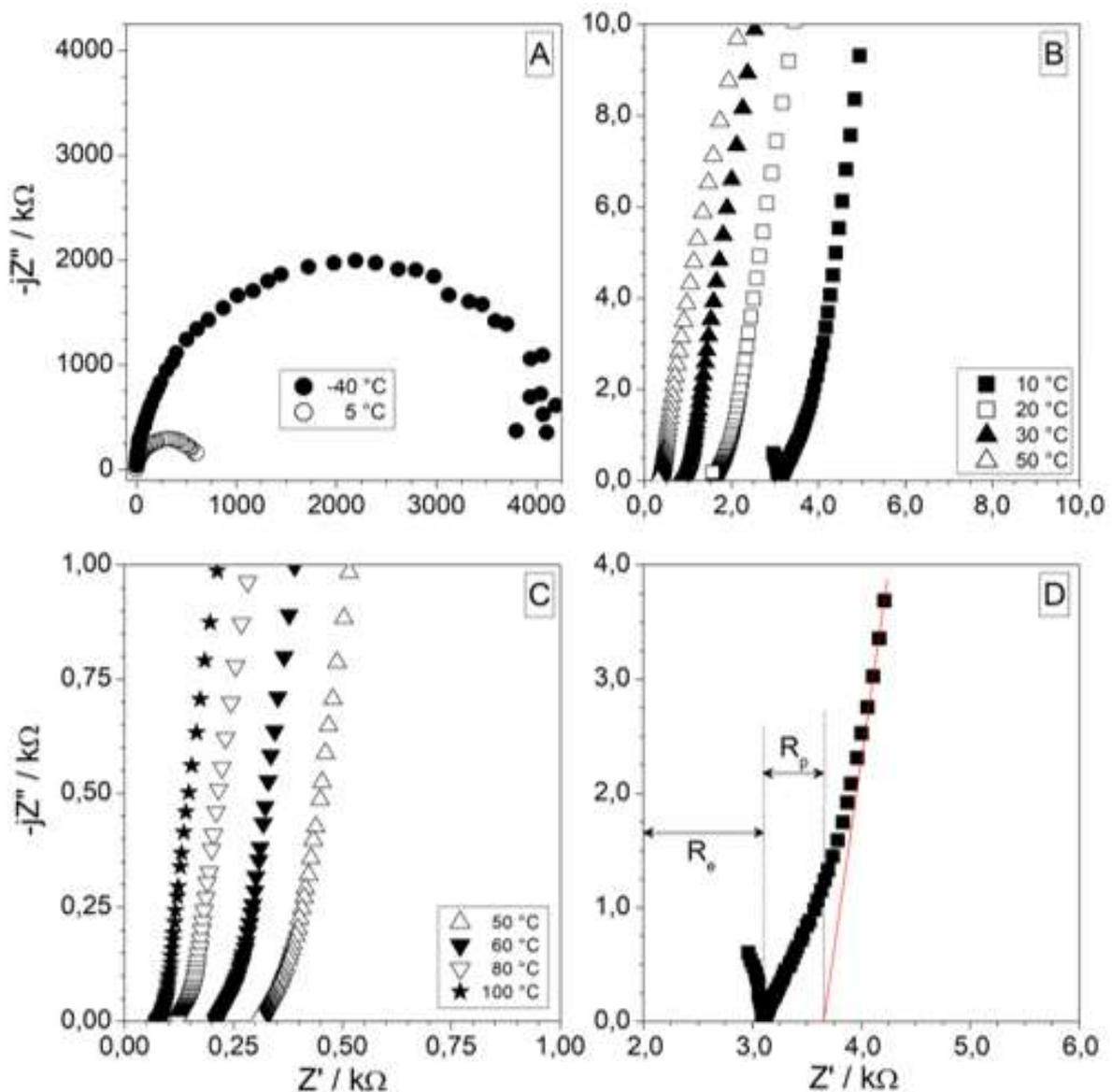


Figura 11. Diagrammi di Nyquist ottenuti da misure di impedenza complessa eseguite su celle simmetriche Pt/0,1NaTFSI-0,9PIP₁₃TFSI/Pt a differenti temperature (pannelli A-C). Intervallo di frequenza: 100 kHz – 1 Hz. Il pannello D evidenzia i contributi resistivi, determinati mediante programma di interpolazione, all'impedenza totale della cella.

diametro è associato alla resistenza ionica dell'elettrolita (R_e) [17]. I risultati riportati in Figura 9 suggeriscono transizioni di fase solido-solido a temperature inferiori a quella di fusione e, conseguentemente, presenza di fasi eterogenee. Tuttavia, il diagramma di impedenza ottenuto nell'intervallo di temperatura $-40/5$ °C risulta poco depresso, indicando come la resistenza totale dell'elettrolita sia data sostanzialmente da un solo contributo [17]. La forma qualitativa del diagramma di Nyquist cambia notevolmente a temperature superiori a 5 °C (pannello B): si osserva una progressiva scomparsa del semicerchio (alle alte frequenze) con l'aumento della temperatura, dovuta al decremento della resistenza dell'elettrolita (le frequenze dei punti del semicerchio cadono a frequenze superiori al fondo scala dello strumento). La distanza tra l'origine degli assi e l'intercetta del diagramma con l'asse Z' a elevata frequenza è associata alla resistenza R_e (pannello D) [17]. Tuttavia, il flesso registrato a frequenze medio-alte suggerisce la presenza di un secondo contributo (trascurabile alle basse temperature poiché il valore R_e è molto elevato) nell'elettrolita. Tale contributo non può essere imputabile alla presenza di una fase eterogenea poiché a 5 °C, il campione $0,1\text{NaTFSI}-0,9\text{PIP}_{13}\text{TFSI}$ è allo stato liquido. Inoltre, il valore della capacità associata al suddetto contributo (C_r) risulta eccessivamente elevato (mF) per una capacità geometrica e/o di bordo grano [17]. Dati riportati in letteratura per elettroliti a base di liquidi ionici [18] mostrano come tale capacità sia ascrivibile alla elevata rugosità dell'elettrodo, che si comporta come una superficie porosa. Pertanto, l'area effettiva dell'elettrodo risulta sensibilmente incrementata, comportando un aumento in termini di capacità pari a 2-3 ordini di grandezza. Il contributo aggiuntivo all'impedenza totale della cella è ascrivibile alla resistenza (R_r) incontrata dagli ioni nell'attraversare le rugosità (assimilabili a pori) dell'elettrodo (pannello D). Infine, alle frequenze più basse (< 1 kHz) è visualizzata una linea retta inclinata verso l'asse reale (Z'), dovuta al comportamento capacitivo dell'elettrodo bloccante in platino. Un aumento della temperatura oltre 10 °C (pannello C) non produce alcuna variazione della forma del diagramma di Nyquist e si traduce soltanto in uno spostamento progressivo dell'intercetta ad alta frequenza verso valori di resistenza inferiori a causa della diminuzione della resistenza dell'elettrolita con l'aumento della temperatura (sino a 100 °C).

L'analisi dei diagrammi di impedenza è stata eseguita definendo un modello di circuito equivalente che tenga conto di tutti i possibili contributi all'impedenza dell'elettrolita sotto investigazione [19,20]. La validità del circuito scelto è stata confermata mediante un programma di interpolazione non lineare (NLLSQ) [19,20], la cui bontà è quantificata da un parametro (χ^2). Solamente interpolazioni con $\chi^2 < 10^{-4}$ sono state considerate accettabili. Il circuito equivalente (Figura 12), adottato per l'interpolazione dei diagrammi di Nyquist ottenuti sino a 5 °C (pannello A), è costituito dalla resistenza R_e posta in parallelo con la capacità geometrica dell'elettrolita (C_{ge}). La maglia circuitale $R_e C_{ge}$ è in serie con la capacità di doppio strato all'interfase elettrolita/elettrodo (C_{ds}) [17]. Di converso, i diagrammi ottenuti tra 10 e 100 °C sono stati interpolati con il modello circuitale riportato nel pannello B, costituito dalla resistenza R_e posta in serie con la maglia $R_r C_r$ (dovuta alla rugosità degli elettrodi) e, successivamente, con la capacità C_{ds} .

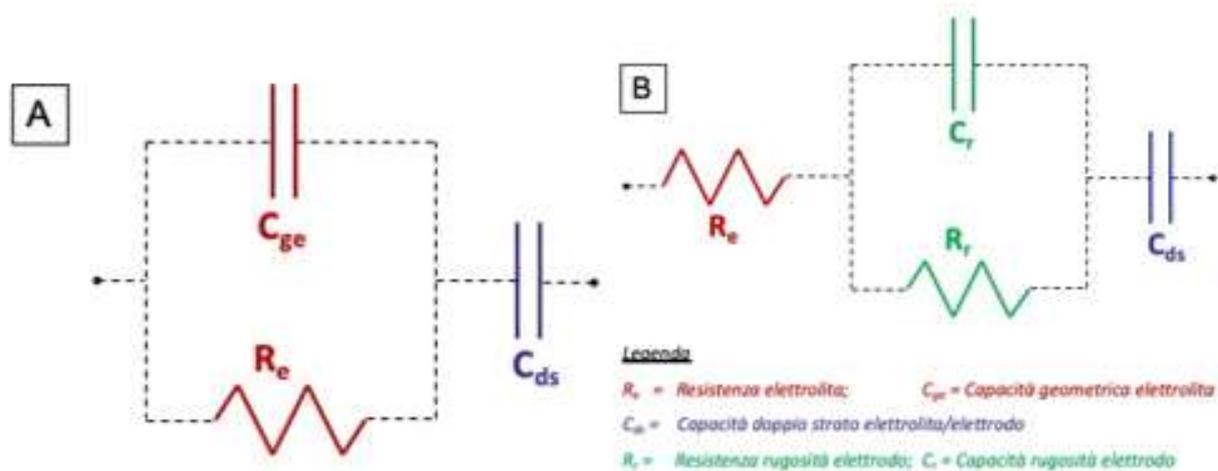


Figura 12. Modelli circuitali equivalenti adottati per l'interpolazione non lineare dei diagrammi di impedenza illustrati in Figura 11.

I valori di conducibilità della formulazione elettrolitica 0,1NaTFSI-0,9PIP₁₃TFSI, determinati mediante impedenza complessa in funzione della temperatura, sono stati comparati con quelli ottenuti attraverso misure conduttometriche. I risultati, riportati in Figura 13, mostrano buon accordo tra i dati ottenuti con le due tecniche di indagine a tutte le temperature investigate, confermando la bontà delle metodologie utilizzate. Pertanto, la spettroscopia di impedenza complessa si rivela un'ottima tecnica analitica sia per la determinazione della conducibilità ionica che per l'investigazione dei meccanismi relativi alle proprietà di trasporto di un sistema elettrolitico a base di liquidi ionici. Di converso, la conduttometria presenta velocità e semplicità di esecuzione notevolmente superiori.

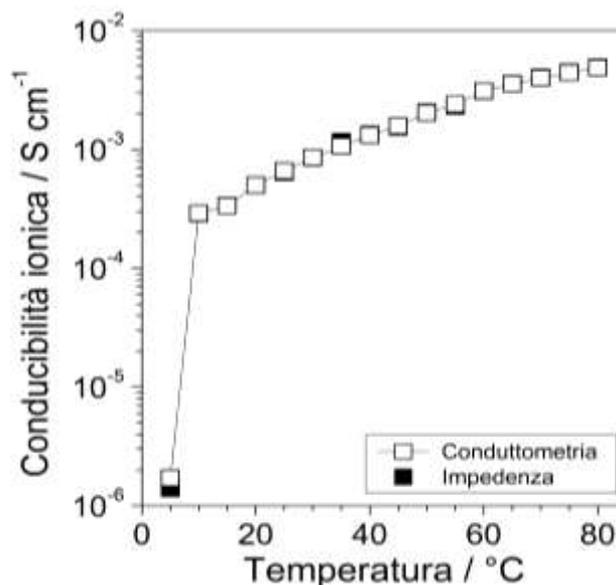


Figura 13. Dipendenza della conducibilità ionica, in funzione della temperatura, relativa alla formulazione elettrolitica 0,1NaTFSI-0,9PIP₁₃TFSI. I valori di conduzione sono stati determinati mediante misure conduttometriche (□) e impedenza complessa (■). Velocità scansione termica in riscaldamento: 1 °C h⁻¹.

3.3 Stabilità termica

La Figura 14 riporta le curve termogravimetriche isoterme ottenute per selezionati liquidi ionici e loro formulazioni elettrolitiche con il sale NaTFSI. L'evoluzione temporale della temperatura, a cui sono stati assoggettati i campioni, è evidenziata dai profili "a gradini" riportati nella Figura 14. Tutti i campioni investigati mostrano una iniziale perdita in peso pari a 0.3-0.6 % dovuta alla rimozione di H₂O assorbita (accentuata dalla presenza del sale NaTFSI) durante la manipolazione (caricamento del campione nel crogiolo). Le curve isoterme mostrano come la presenza del sale NaTFSI non abbia alcuna influenza sostanziale riguardo la stabilità termica dei liquidi ionici. Talvolta, si osserva un moderato decremento dopo aggiunta del sale sodico (PIP₁₄TFSI). Tuttavia, questo è imputabile a tracce residue di umidità assorbita dalla miscela elettrolitica (rispetto al liquido ionico puro), dovute alla presenza di NaTFSI (notevolmente igroscopico). A tal motivo, si precisa che la manipolazione dei campioni (alloggiamento nei crogioli) è stata eseguita in ambiente non controllato. Risultati riportati in letteratura [18] hanno dimostrato come la presenza di sali di metalli alcalini possa indurre a un maggiore tenore di umidità nei liquidi ionici, diminuendone la stabilità termica. Pertanto, anche in presenza di sale sodico, i liquidi ionici investigati esibiscono una stabilità termica in grado di soddisfare ampiamente gli obiettivi del progetto (> 200 °C).

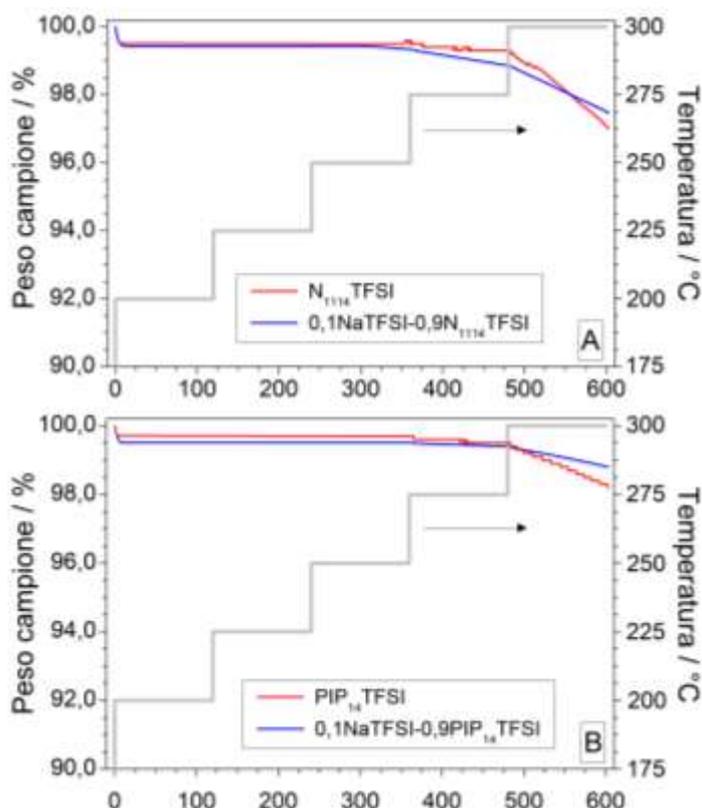


Figura 14. Evoluzione della massa in funzione del tempo, ottenuta per selezionati liquidi ionici e relative formulazioni elettrolitiche con il sale NaTFSI (rapporto molare = 9:1), registrata durante misure TGA isoterme eseguite a differenti temperature. Pannello A: N₁₁₁₄TFSI; pannello B: PIP₁₄TFSI Il profilo temperatura-tempo (linea grigia) è riportato.

3.4 Stabilità elettrochimica

La stabilità elettrochimica è stata investigata in via preliminare sulle formulazioni elettrolitiche 0,1NaTFSI-PIP₁₃TFSI e 0,1NaTFSI-PIP₁₄TFSI, secondo la metodologia riportata nella sezione 2.5 al fine di determinare un ideale intervallo di potenziale in cui l'elettrolita può essere impiegato senza subire significativi fenomeni di degradazione (ossidazione e riduzione). Nel corso della 3^a annualità la stabilità elettrochimica sarà studiata su tutte le formulazioni elettrolitiche investigate, utilizzando elettrodi di lavoro sia di platino che di carbone e contro-elettrodi di sodio metallico, al fine di meglio simulare il comportamento in un reale dispositivo di accumulo elettrochimico.

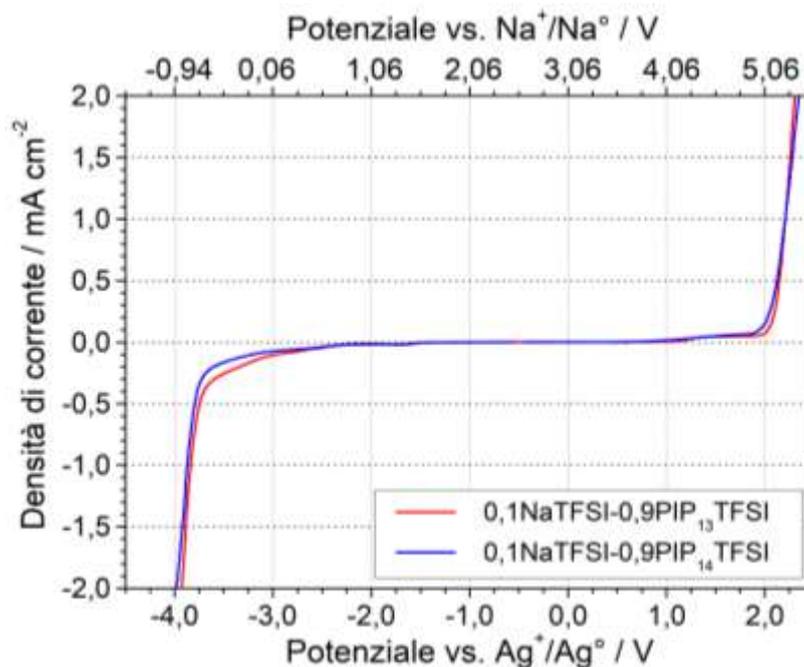


Figura 15. Curve voltammetriche densità di corrente vs. potenziale ottenute per gli elettroliti 0,1NaTFSI-0,9PIP₁₃TFSI e 0,1NaTFSI-0,9PIP₁₄TFSI a 5 mV s⁻¹ e 20 °C. Il valore del potenziale, misurato rispetto a un elettrodo di riferimento Ag⁺/AgCF₃SO₃/PRY₁₄TFSI, è riportato anche rispetto la coppia Na⁺/Na[°].

Le curve voltammetriche corrente/tensione, ottenute per le formulazioni elettrolitiche contenenti il piperidinio, sono mostrate nella Figura 15. I potenziali limite di stabilità anodica ($P_{An,L}$) e catodica ($P_{Cat,L}$), determinati mediante estrapolazione della curva voltammetrica (incremento repentino della corrente in anodica) verso l'asse X, sono elencati nella Tabella 4, che riporta anche i valori di potenziale ai quali la densità di corrente attraverso la cella è pari a 20 μA ($P_{An,1}$, $P_{Cat,1}$) e 50 $\mu\text{A cm}^{-2}$ ($P_{An,2}$, $P_{Cat,2}$), rispettivamente. Questi dati sono difatti rilevanti ai fini dell'applicabilità di un elettrolita in batteria. I valori dei potenziali nella Figura 15 e nella Tabella 4 sono riportati rispetto alle coppie redox Ag⁺/Ag[°] e Na⁺/Na[°] (al fine di facilitare il confronto con altri sistemi elettrolitici al sodio). Le formulazioni elettrolitiche investigate mostrano una stabilità anodica pari a circa 5,1-5,2 V vs. Na⁺/Na[°] (da 5,13 a 5,15 V), suggerendo che la decomposizione anodica è ascrivibile all'ossidazione dell'anione TFSI e non è praticamente influenzata dal catione piperidinio e/o dalla lunghezza

della principale catena alifatica (cationica). Non si osserva alcun profilo corrente/potenziale significativo nella curva voltammetrica (anodica) a potenziali inferiori a $P_{An,L}$, indicando l'assenza di processi elettrochimici rilevanti prima dell'ossidazione massiva dell'elettrolita. I valori

$P_{An,1}$ e $P_{An,2}$ risultano, per entrambe le formulazioni elettrolitiche 0,1NaTFSI-PIP₁₃TFSI e 0,1NaTFSI-PIP₁₄TFSI, inferiori a $P_{An,L}$, probabilmente dovuto all'ossidazione di tracce di impurità presenti negli elettroliti. Tuttavia, densità di corrente inferiori a 50 $\mu\text{A cm}^{-2}$ sono registrate a 4,89 (0,1NaTFSI-PIP₁₃TFSI) e 4,55 V (0,1NaTFSI-PIP₁₄TFSI), rispettivamente, mentre a valori di potenziale pari a 4,26 (0,1NaTFSI-PIP₁₃TFSI) e 4,14 V (0,1NaTFSI-PIP₁₄TFSI) la corrente attraverso la cella è addirittura inferiore a 20 $\mu\text{A cm}^{-2}$. Pertanto, questi dati confermano l'elevato tenore di purezza delle formulazioni elettrolitiche investigate.

Tabella 4. Potenziali anodici ($P_{An,1}$, $P_{An,2}$, $P_{An,L}$) e catodici ($P_{Cat,1}$, $P_{Cat,2}$, $P_{Cat,L}$) determinati mediante misure voltammetriche eseguite sulle formulazioni elettrolitiche 0,1NaTFSI-0,9PIP₁₃TFSI e 0,1NaTFSI-0,9PIP₁₄TFSI. I valori $P_{An,1}$ e $P_{Cat,1}$ sono stati registrati ad una densità di corrente (attraverso la cella) pari a 20 $\mu\text{A cm}^{-2}$ mentre $P_{An,2}$ e $P_{Cat,2}$ si riferiscono ad una corrente pari a 50 $\mu\text{A cm}^{-2}$. I potenziali limite $P_{An,L}$ e $P_{Cat,L}$ sono stati determinati mediante estrapolazione lineare delle curve voltammetriche. I valori dei potenziali, la cui barra di errore è pari a 0,01 V, sono riportati vs. la coppia redox $\text{Na}^+/\text{Na}^\circ$.

Elettrolita	$P_{An,1} / \text{V}$	$P_{An,2} / \text{V}$	$P_{An,L} / \text{V}$	$P_{Cat,1} / \text{V}$	$P_{Cat,2} / \text{V}$	$P_{Cat,L} / \text{V}$
0,1NaTFSI-PIP ₁₃ TFSI	4,26	4,89	5,15	0,83	0,51	-0,67
0,1NaTFSI-PIP ₁₄ TFSI	4,14	4,55	5,13	0,77	0,43	-0,91

Di converso, si osserva un incremento della stabilità catodica con la lunghezza della principale catena alchilica cationica, a conferma che tale proprietà è principalmente governata dalla riduzione del catione piperidinio [11] che coinvolge la carica positiva localizzata sull'atomo di azoto. Il valore $P_{Cat,L}$ decresce da -0,67 (0,1NaTFSI-PIP₁₃TFSI) a -0,91 V (0,1NaTFSI-PIP₁₄TFSI): densità di corrente pari a 20 e 50 $\mu\text{A cm}^{-2}$ sono raggiunte nell'elettrolita 0,1NaTFSI-PIP₁₃TFSI a 0,83 e 0,51 V, rispettivamente, mentre nel campione 0,1NaTFSI-PIP₁₄TFSI sono superati solo a 0,77 e 0,43 V (Tabella 4). Il meccanismo di riduzione del catione piperidinio può essere schematizzato nel modo seguente:



Pertanto, è ragionevole ipotizzare che la lunghezza della catena alchilica svolga due ruoli opposti sul relativo processo. Il primo è l'effetto *schermante* della carica positiva, localizzata sull'atomo di azoto, che stabilizza il catione piperidinio (abbassando il contenuto di energia libera) migliorandone la stabilità catodica. Questo effetto è esaltato dall'incremento della lunghezza della catena alchilica principale (suggerito dall'aumento di stabilità catodica nel passare da PIP₁₃TFSI a PIP₁₄TFSI). Il secondo effetto è l'incremento di stabilità del radicale libero alifatico (B \cdot), generato durante il processo di riduzione, con l'aumento della lunghezza della catena alchilica (A). In tal modo, il radicale B \cdot diviene un migliore gruppo uscente, favorendo così la rottura del legame C-N e diminuendo la stabilità catodica [21,22]. Questi due effetti sono sempre in competizione.

Tuttavia, se una delle due catene laterali è molto corta (come il gruppo metile nei cationi PIP₁₃ e PIP₁₄), essa risulta un cattivo gruppo uscente e, pertanto, l'effetto *schermante* dell'altra catena (B) risulta dominante (la stabilità catodica è migliorata dall'aumento della lunghezza della catena laterale B).

Per riassumere, le formulazioni elettrolitiche costituite dai liquidi ionici piperidinio hanno mostrato una stabilità elettrochimica notevolmente superiore a 4 V vs. Na⁺/Na⁰, rispettando ampiamente gli obiettivi del progetto.

4 Conclusioni

Le attività relative ai sistemi di accumulo elettrochimico dell'energia, nell'ambito del Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 MISE-ENEA della Ricerca di Sistema Elettrico, hanno previsto lo sviluppo di elettroliti per batterie sodio-ione (WP1 – LA7) costituiti da componenti innovativi, denominati "liquidi ionici" (sali fusi alla temperatura ambiente), che posseggono un livello di sicurezza e affidabilità superiori rispetto alle soluzioni commerciali standard. Nel corso della 1^a annualità (1° gennaio – 31 dicembre 2019), sono stati sviluppati, mediante una procedura eco-compatibile, liquidi ionici ad elevata purezza (> 99,9 %) costituiti dai cationi 1-etil-3-metil-imidazolio, trimetil-butil-ammonio e *N*-metil-*N*-alchil-piperidinio, e dagli anioni bis(fluorosulfonyl)immide e bis(trifluorometilsulfonyl)immide. Il presente rapporto tecnico riporta i risultati, conseguiti nel corso del 2° anno di attività (1° gennaio – 31 dicembre 2020), relativi alla caratterizzazione chimico-fisica e elettrochimica eseguita sulle formulazioni elettrolitiche contenenti il sale sodico NaTFSI (rapporto liquido ionico: NaTFSI = 9:1) e ottenute a partire dai liquidi ionici sviluppati durante la 1^a annualità.

Le formulazioni elettrolitiche investigate presentano un tenore di purezza > 99,9 %: in particolare, il tenore di alogenuri, metalli alcalini e acqua è inferiore a 5 ppm.

Test di ignizione, eseguiti in condizioni molto più gravose rispetto quelle a cui le formulazioni elettrolitiche sarebbero sottoposte in caso di *thermal runaway* della batteria, non hanno evidenziato alcun processo di combustione, ad eccezione degli elettroliti contenenti l'anione FSI. Tuttavia, questo comportamento non è imputabile alla combustione dei liquidi ionici, ma a quella dei loro prodotti di degradazione termica, derivante dalla minore stabilità dell'anione FSI.

Misure termogravimetriche isoterme hanno mostrato come la presenza di sali igroscopici può incrementare il tenore di umidità nei liquidi ionici (nel caso di manipolazione in ambiente esterno), diminuendone pertanto la stabilità termica. Tuttavia, anche in presenza di NaTFSI, i liquidi ionici investigati esibiscono una stabilità termica in grado di soddisfare ampiamente gli obiettivi del progetto.

Le proprietà di trasporto ionico sono state investigate in funzione della temperatura. A -20 °C le formulazioni elettrolitiche NaTFSI-EMITFSI e NaTFSI-EMIFSI esibiscono valori di conduzione ionica largamente eccedenti, rispettivamente, 10^{-4} e 10^{-3} S cm⁻¹ e, pertanto, risultando appetibili per applicazioni alle basse temperature. A 20 °C tutte le formulazioni elettrolitiche investigate presentano conducibilità prossime o superiori a 10^{-4} e/o 10^{-3} S cm⁻¹. A medie temperature (50 °C) i valori di conduzione ionica sono compresi tra 10^{-3} - 10^{-2} S cm⁻¹ (o superiori). I campioni costituiti dal catione 1-etil-3-metil-imidazolo, a motivo della struttura planare del catione imidazolo, presentano valori di conducibilità superiori rispetto quelli contenenti trimetil-butil-ammonio e alchil-metil-piperidinio. L'incremento della lunghezza della catena alchilica comporta un decremento di conduzione (allo stato liquido) a motivo dell'incremento dell'ingombro sterico del catione e, pertanto, della viscosità del liquido ionico. I valori di conduzione ionica, nelle formulazioni elettrolitiche allo stato liquido, decrescono progressivamente con l'incremento dell'ingombro sterico (e

pertanto della viscosità) dell'anione secondo il seguente ordine: FSI > TFSI > IM₁₄. Le formulazioni elettrolitiche investigate, in particolare quelle basate sui liquidi ionici EMIFSI e EMITFSI, soddisfano ampiamente i requisiti del Progetto in termini di proprietà di trasporto.

La stabilità elettrochimica è stata investigata in via preliminare sulle formulazioni elettrolitiche 0,1NaTFSI-0,9PIP₁₃TFSI e 0,1NaTFSI-0,9PIP₁₄TFSI. Le misure voltammetriche hanno mostrato una stabilità elettrochimica nettamente superiore a 4 V vs. Na⁺/Na⁰, soddisfacendo ampiamente i requisiti del progetto.

5 Riferimenti bibliografici

- [1] T.M. Bandhauer, S. Garimella T.F. Fuller, A critical review of thermal issues in lithium-ion batteries. *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) R1-25.
- [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] 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, 2013.
- [5] J. Serra Moreno, G. Maresca, S. Panero, B. Scrosati, Sodium-conducting ionic liquid-based electrolytes. *Electrochem. Comm.* 43 (2014) 1-4.
- [6] N. Wongittharom, T.-C. Lee, C.-H. Wang, Y.-C. Wang, J.-K. Chang, Electrochemical performance of Na/NaFePO₄ sodium-ion batteries with ionic liquid electrolytes. *J. Mater. Chem. A* 2 (2014), 5655–5661.
- [7] I. Hasa, S. Passerini, J. Hassoun, Characteristics of anionic liquid electrolyte for sodium-ion batteries. *J. Power Sources* 303 (2016) 203–207.
- [8] M. Forsyth, H. Yoon, F. Chen, H. Zhu, D.R. MacFarlane, M. Armand, P.C. Howlett, Novel Na⁺ ion diffusion mechanism in mixed organic-inorganic ionic liquid electrolyte leading to high Na⁺ transference number and stable, high rate electrochemical cycling of sodium cells. *J. Phys. Chem. C* 120 (2016) 4276–4286.
- [9] S. Brutti, M.A. Navarra, G. Maresca, S. Panero, J. Manzi, E. Simonetti, G.B. Appetecchi, Ionic liquid electrolytes for room temperature sodium battery systems. *Electrochimica Acta* 306 (2019) 317-319.
- [10] W.H. Henderson, S. Passerini, Phase behavior of ionic liquid–LiX mixtures: pyrrolidinium cations and TFSI⁻ anions. *Chem. Mater.* 16 (2004), 2881-2885.
- [11] S. Randstrom, G.B. Appetecchi, C. Lagergreen, A. Moreno, S. Passerini, The influence of air and its components on the cathodic stability of *N*-butyl-*N*-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide. *Electrochem. Comm.* 53 (2007) 1837-1842.
- [12] S. Randstrom, M. Montanino, G.B. Appetecchi, C. Lagergren, A. Moreno, S. Passerini, Effect of water and oxygen traces on the cathodic stability of *N*-alkyl-*N*-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide. *Electrochim. Acta*, 53 (2008) 6397-6401.
- [13] E. Paillard, Q. Zhou, W.A. Henderson, G.B. Appetecchi, M. Montanino, S. Passerini. Electrochemical and physicochemical properties of PY₁₄FSI-based electrolytes with LiFSI. *J. Electroch. Soc.* 156 (2009) A891–A895.
- [14] Léa Chancelier, Développement de solutions innovantes d'électrolytes pour sécuriser les accumulateurs lithium-ion, Diplôme de Doctorat, L'Université Claude Bernard Lyon 1, École Doctorale de Chimie 206, Spécialité Chimie, 2014.

- [15] J.C. Dearden, The QSAR prediction of melting point, a property of environmental relevance. *Sci. Total Environ.* 109 (1991) 59–68.
- [16] S. Brutti, E. Simonetti, M. De Francesco, A. Sarra, A. Paolone, O. Palumbo, S. Fantini, R. Lin, A. Falgayrat, H. Choi, M. Kuenzel, S. Passerini, G.B. Appetecchi, Ionic liquid electrolytes for high-voltage, lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 479 (2020), 228791 (1-11).
- [17] J.R. MacDonald, *Impedance Spectroscopy*, John Wiley & Sons, New York, 1987.
- [18] G.-T. Kim, G.B. Appetecchi, M. Montanino, F. Alessandrini, S. Passerini, Long-term cyclability of lithium metal electrodes in ionic liquid-based electrolyte at room temperature, *ECS Transactions* 25 (36) (2010) 127.
- [19] B.A. Boukamp, A package for impedance/admittance data analysis, *Solid State Ionics* 18 (1986) 136.
- [20] B.A. Boukamp, A non-linear least square fit procedure for analysis of immittance data of electrochemical systems, *Solid State Ionics* 20 (1986) 31.
- [21] R.T. Morrison, R.N. Boyd, *Organic Chemistry*, 3rd edition, Allyn and Bacon Inc. Editors, Boston 1973.
- [22] N.L. Allinger, M.P. Cava, D.C. De Jongh, C.R. Johnson, N.A. Lebel, C.L. Stevens, *Organic Chemistry*, 2nd edition, Worth Publishers Inc. Editor, New York, 1976.

6 Abbreviazioni e Acronimi

EMI (1-etil-3-metil-imidazolio)

EMIFSI (1-etil-3-metil-imidazolio bis(fluorosulfonil)immide)

EMITFSI (1-etil-3-metil-imidazolio bis(trifluorometilsulfonil)immide)

FSI (bis(fluorosulfonil)immide)

HIM₁₄ (acido nonafluorobutilsulfonil-trifluorometilsulfonil-immide)

KCl (potassio cloruro)

N₁₁₁₄ (tri-metil-butyl-ammonio)

N₁₁₁₄FSI (trimetil-butyl-ammonio bis(fluorosulfonil)immide)

N₁₁₁₄IM₁₄ (trimetil-butyl-ammonio nonafluorobutilsulfonil-trifluorometilsulfonil-immide)

N₁₁₁₄TFSI (trimetil-butyl-ammonio bis(trifluorometilsulfonil)immide)

NaTFSI (sodio bis(trifluorometilsulfonil)immide)

PIP_{1A} (*N*-alchil- *N*-metil-piperidinio)

PIP₁₃TFSI (*N*-metil-*N*-propil-pirrolidinio bis(trifluorometilsulfonil)immide)

PIP₁₄TFSI (*N*-butil-*N*-metil-pirrolidinio bis(trifluorometilsulfonil)immide)

TFSI (bis(trifluorometilsulfonil)immide)

TGA (analisi termo-gravimetrica)