



Ricerca di Sistema elettrico

Sintesi di liquidi ionici a base di anioni ortoborato e studio delle proprietà chimico-fisiche e di trasporto

A. Tsurumaki, A. Gentili, M.A. Navarra



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

Report RdS/PTR(2019)/105

Sintesi di liquidi ionici a base di anioni ortoborato e studio delle proprietà chimico-fisiche e di trasporto
A. Tsurumaki, A. Gentili, M.A. Navarra
Cento di Ricerca HYDRO-ECO, Dipartimento di Chimica
Sapienza Università di Roma (UNIROMA1)

Dicembre 2019

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - I annualità

Obiettivo: *Tecnologie*

Progetto: 1.2 "Sistemi di accumulo, compresi elettrochimico e power to gas, e relative interfacce con le reti"

Work package: "WP1 - Accumulo elettrochimico"

Linea di attività: LA41 - Sintesi di liquidi ionici a base di anioni ortoborato e studio delle proprietà chimico-fisiche e di trasporto 1

Responsabile del Progetto: Ing. Giulia Monteleone

Responsabile del Work package: Dr. Pier Paolo Prosini

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Materiali catodici ed elettrolitici ad alta tensione di lavoro"

Responsabile scientifico ENEA: Claudia Paoletti

Responsabile scientifico UNIROMA1: Maria Assunta Navarra

Indice

SOMMARIO.....	4
1. INTRODUZIONE.....	5
2. DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 LIQUIDI IONICI: SINTESI E CARATTERIZZAZIONI	6
2.2 ELETTROLITI LIQUIDI ADDITIVATI DI LIQUIDI IONICI	8
3. CONCLUSIONI.....	12
4. RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	13
5. ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	14

Sommario

Nel primo anno di progetto sono stati sintetizzati liquidi ionici innovativi a base del catione non commerciale N-metossietil-N-metilpiperidinio ($[Pip_{1,2O1}^+]$) e di anioni ortoborati, quali bisossalato borato ($[BOB^-]$) e di (fluoro)ossalato borato ($[DFOB^-]$). Il catione è stato realizzato tramite reazione di quaternizzazione dell'atomo di azoto presente nell'anello piperidinico e successivamente impiegato come reagente in una reazione di metatesi salina con sali di litio ortoborati, al fine di ottenere due liquidi ionici: $[Pip_{1,2O1}][BOB]$ e $[Pip_{1,2O1}][DFOB]$.

I liquidi ionici così sintetizzati sono stati oggetto di caratterizzazioni al fine di valutarne le proprietà chimico-fisiche. Sono state valutate proprietà quali transizioni di fase, stabilità termica e conducibilità ionica, attraverso misure di calorimetria differenziale a scansione (DSC), analisi termogravimetrica (TGA) e spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS), rispettivamente.

Tali liquidi ionici, sono stati impiegati come additivi nell'elettrolita commerciale a base di alchil carbonati LP71 (1M $LiPF_6$ in etilen carbonato:dietil carbonato:dimetil carbonato 1:1:1 in peso). Differenti miscele elettrolitiche sono state realizzate in un intervallo di concentrazione tra 0.1M e 0.5M di liquido ionico. Le loro proprietà termiche ed elettrochimiche sono state valutate attraverso misure di calorimetria differenziale a scansione (DSC), voltammetria ciclica e spettroscopia di impedenza, utilizzata sia per la misura della conducibilità ionica che per lo studio delle resistenze interfacciali in celle simmetriche Li|Li.

1. Introduzione

È ben noto che gli elettroliti convenzionalmente adottati in batterie litio-ione, applicati in dispositivi ad elevata densità di energia soffrono di problemi di stabilità a valori di potenziale superiori a 4 V vs Li⁺/Li, dovuti alla degradazione delle componenti a base di LiPF₆ e miscele di alchil-carbonati [1,2]. In letteratura vengono riportate differenti strategie volte a sviluppare nuovi e più idonei sistemi elettrolitici, compatibili sia per i materiali anodici che per quelli catodici operanti ad elevato potenziale. In tal senso, un approccio volto a migliorare la stabilità dell'interfase elettrodo/soluzione prevede l'utilizzo di additivi a base di sali di litio con anioni borati, in particolare il litio bisossalato borato (LiBOB) e litio difluoro(ossalato) borato (LiDFOB). Questi sali, già noti perché capaci di creare un film di passivazione sull'anodo di grafite, solo recentemente sono stati proposti per stabilizzare l'interfase catodica ad alto potenziale redox [3,4]. All'interfaccia con ossidi di metalli di transizione è stata infatti osservata la formazione di legami B-O tra l'atomo di boro presente nella struttura dell'anione e gli atomi di ossigeno presenti sulla superficie del materiale elettrodico [5]. Tuttavia, l'impiego di tali sali, a causa della loro scarsa solubilità nei solventi convenzionali, in particolare alchil carbonati, risulta essere fortemente limitato ad additivi [6,7]. Un approccio alternativo riguarda la sostituzione dei solventi alchil-carbonati con opportuni liquidi ionici (ILs), dotati di stabilità intrinseca e in grado di mitigare la reattività ad alte tensioni di lavoro [8]. Allo stesso scopo, i liquidi ionici possono essere usati in miscela con i solventi molecolari convenzionali, pervenendo a soluzioni ibride stabilizzate [9,10].

Le diverse proprietà dei liquidi ionici, tra cui la temperatura di fusione (T_f) e la temperatura di decomposizione (T_d), sono strettamente dipendenti dalla struttura degli ioni che li costituiscono. Una maggiore asimmetria all'interno della struttura dello ione e la presenza di diverse catene alchiliche laterali, a causa del maggior ingombro sterico, costituiscono un ostacolo alla formazione del reticolo cristallino garantendo così temperature di fusione più basse; inoltre, anche la presenza e la posizione di etero atomi nella struttura del catione influenzano le proprietà del liquido ionico ottenuto. In particolare, l'inserimento di un atomo di ossigeno nella catena alchilica laterale fornisce una maggiore flessibilità della catena, ostacolando la cristallizzazione dell'IL e garantendo valori di temperatura di fusione più bassi [11,12].

In questo lavoro, attraverso un approccio innovativo, si vogliono combinare le proprietà stabilizzanti e la versatilità dei liquidi ionici contenenti eteroatomi con la capacità di "film-forming" degli anioni ortoborato, proponendo nuovi sali (i.e., liquidi ionici contenenti l'anione BOB o DFOB) per possibili applicazioni in batterie ad alta tensione di lavoro.

2. Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Liquidi Ionici: sintesi e caratterizzazioni

I due liquidi ionici, N-metossietil-N-metilpiperidinio bis(ossalato)borato [Pip₁₂₀₁][BOB] e N-metossietil-N-metilpiperidinio difluoro(ossalato)borato [Pip₁₂₀₁][DFOB] (anche indicati come BOB-IL e DFOB-IL), oggetto del presente lavoro di ricerca, hanno la formula di struttura riportata in Figura 1.

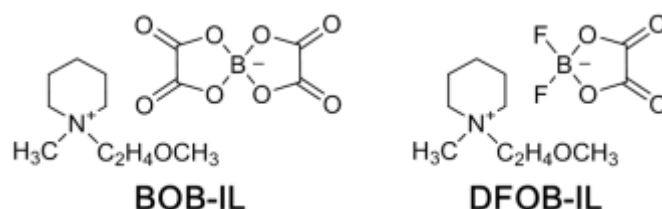


Figura 1. Struttura chimica dei liquidi ionici sintetizzati.

La loro sintesi prevede un processo a due stadi: 1) reazione di quaternizzazione dell'ammonio piperidinico per l'ottenimento del precursore non commerciale N-metossietil-N-metilpiperidinio bromuro [Pip₁₂₀₁⁺][Br⁻]; 2) reazione di metatesi salina per la sostituzione del bromuro con l'anione desiderato e l'ottenimento del liquido ionico finale. In figura 2 si riportano gli schemi di reazione per i due stadi.

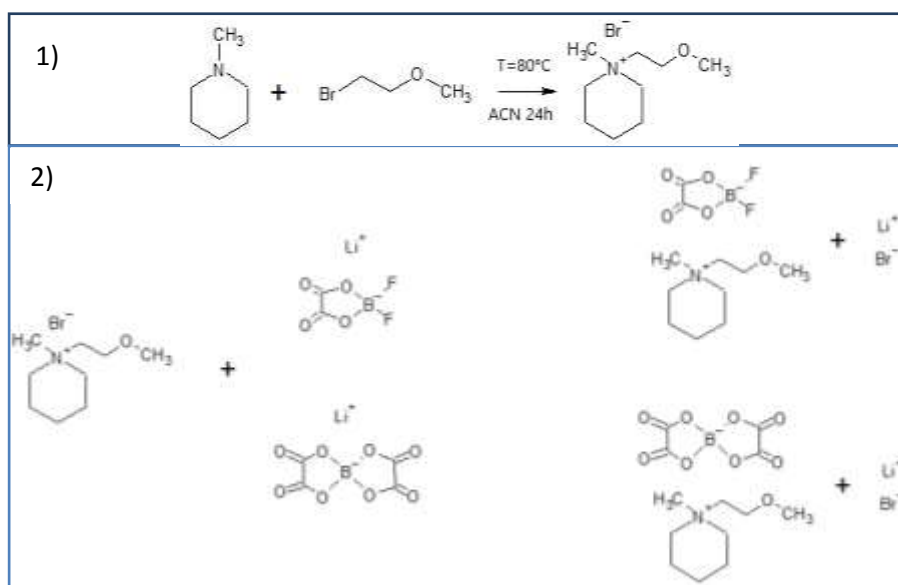


Figura 2. Schema dei due stadi di reazione per la sintesi dei liquidi ionici.

Ciascuno dei due stadi è seguito da un processo di purificazione del materiale ottenuto.

Per la preparazione del precursore bromuro (stadio 1) si è seguita una procedura già messa a punto nel nostro laboratorio [11]. Ai sali di bromuro purificati vengono aggiunti LiBOB or LiDFOB (entrambi prodotti Merck KGaA) nel rapporto molare 1.0:1.1 in acqua Milli-Q. Nel caso del sale LiBOB data la sua scarsa solubilità in acqua è stata usata una miscela 1:9 v/v metanolo: MilliQ. Da queste soluzioni, vengono ricavati i liquidi ionici attraverso tre estrazioni in diclorometano e successivi lavaggi in acqua Milli-Q o nella miscela metanolo: Milli-Q. Il diclorometano viene evaporato e l'assenza di bromuri è controllata attraverso un test di precipitazione con AgNO₃. La purificazione finale avviene attraverso passaggio su colonna riempita di allumina attivata (neutra, Brockmann I, Merck KGaA). I due liquidi ionici risultano trasparenti, incolore e la loro stechiometria ed elevata purezza sono confermate tramite spettroscopia di risonanza magnetica nucleare (¹H-NMR, qui non riportata).

Le sintesi messe a punto, in cui grande attenzione è dedicata al recupero (e possibile riutilizzo) dei solventi organici ai fini della sostenibilità e scalabilità del processo, danno una resa superiore al 70%, del tutto soddisfacente se si considera che l'esame di tali materiali è ancora in uno stadio preliminare.

I liquidi ionici sintetizzati sono stati oggetto di caratterizzazione tramite TGA, DSC e misure di spettroscopia d'impedenza elettrochimica (EIS), al fine di valutarne le proprietà chimico-fisiche ed elettrochimiche quali: la stabilità termica, la presenza di transizioni di fase, la conducibilità ionica e la compatibilità elettrochimica verso il litio.

I tracciati DSC e TGA dei due liquidi ionici sono riportati in Figura 3. La tabella 1 riassume le grandezze termiche caratteristiche, ovvero temperatura di fusione (T_f), di transizione vetrosa (T_g) e di decomposizione (T_d), dei liquidi ionici.

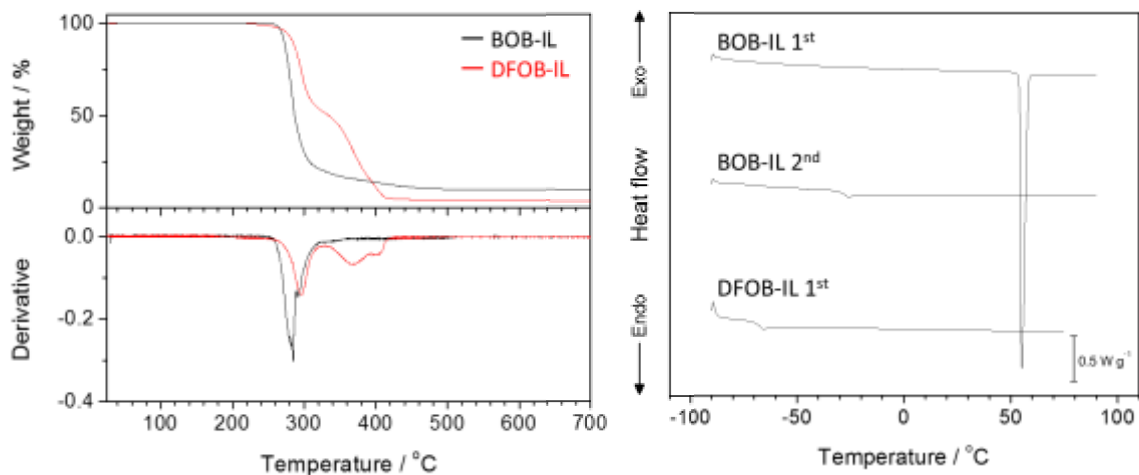


Figura 3. Tracciati TGA (sinistra) e DSC (destra) dei due liquidi ionici.

Tabella 1. Grandezze termiche ricavate dai grafici in figura 3 per i due liquidi ionici.

	$T_f / ^\circ\text{C}$	$T_g / ^\circ\text{C}$	$T_d / ^\circ\text{C}$
BOB-IL	54.5	-29.8	272.1
DFOB-IL	-	-68.0	284.4

Entrambi i liquidi ionici presentano una buona stabilità termica, mostrando temperature di decomposizione superiori ai 270°C e senza perdite in peso a valori inferiori di temperatura dimostrando l'assenza di impurezze volatili. Tuttavia, il liquido ionico [Pip₁₂O₁][DFOB] risulta essere leggermente più stabile e mostra inoltre una curva caratterizzata dalla presenza di più flessi. Questi sono probabilmente da correlare alla decomposizione a carico dell'anione DFOB⁻ che presenta un meccanismo ibrido di decomposizione tra quello mostrato dall'anione BOB⁻ e dal BF₄⁻, come suggerito in letteratura [13].

Come si evince dal grafico DSC in figura 3, il liquido ionico a base di BOB risulta solido a temperatura ambiente, mostrando una fusione a 54 °C durante la prima scansione termica. Tale transizione scompare durante il secondo riscaldamento, per il noto effetto del "super-raffreddamento".

Al contrario il liquido ionico a base di DFOB non presenta picchi di fusione/cristallizzazione ed è liquido già a temperatura ambiente. L'inibizione di fenomeni di cristallizzazione è dovuta alla localizzazione della carica negativa in presenza degli atomi di fluoro [14]. Analogamente, il liquido ionico [Pip₁₂O₁][DFOB] possiede una temperatura di transizione vetrosa molto più bassa rispetto a BOB-IL, fattore importante in vista di applicazioni come componente elettrolitico.

Il parametro funzionale più importante per l'utilizzo di tali sistemi come elettroliti in batterie è la loro conducibilità ionica. La figura 4.a riporta gli andamenti della conducibilità (σ_i), misurata attraverso spettroscopia d'impedenza, in funzione della diminuzione della temperatura da 90°C. Per il BOB-IL la scansione è stata arrestata in corrispondenza della sua cristallizzazione. La σ_i a 40 °C risulta rispettivamente pari a 1.29×10^{-4} and 2.54×10^{-3} S cm⁻¹ per BOB-IL e DFOB-IL. È interessante notare che il valore registrato per il DFOB-IL è simile a quelli tipici di ILs largamente impiegati nel settore, contenenti anioni bis(trifluorometansulfonil)immide [15]. L'andamento in funzione della temperatura può essere interpolato attraverso l'equazione di Vogel-Tammann-Fulcher (VTF) (Eq.1), come mostrato in figura 4.b.

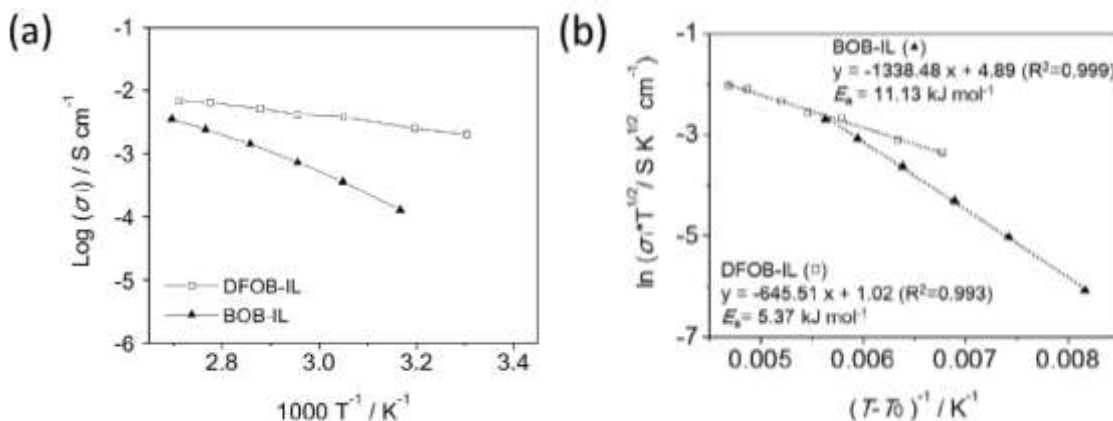


Figura 4. Grafici di Arrhenius delle conducibilità dei liquidi ionici puri (a) e loro analisi VTF (b).

$$\sigma_i = \frac{A_\sigma}{\sqrt{T}} \exp\left(\frac{-B_\sigma}{T - T_0}\right) \quad \text{Eq. 1}$$

Dove σ_i è il valore di conducibilità misurato, T è la temperatura a cui la misura è effettuata, T_0 , B_σ , e A_σ sono parametri caratteristici dell'interpolazione. T_0 è preso uguale a $T_g - 50$ °C. L'energia di attivazione per la conducibilità ionica (E_a) è calcolata moltiplicando la pendenza, B_σ , per la costante dei gas ideali. E_a per DFOB-IL risulta essere un valore molto basso, circa la metà dell'energia di attivazione di BOB-IL, evidenziando per il liquido ionico a base di DFOB ottime proprietà di trasporto ionico.

Nonostante le interessanti proprietà di trasporto del liquido ionico a base di DFOB, entrambi i materiali presentano conducibilità ionica a temperatura ambiente inferiore agli elettroliti liquidi commerciali costituiti da solventi molecolari e sali di litio. Pertanto, riteniamo sia più conveniente sfruttare l'effetto di questi liquidi ionici come additivi nell'elettrolita LP71.

2.2 Elettroliti liquidi additivati di liquidi ionici

Sono state preparate differenti miscele elettrolitiche, a concentrazione 0.1M, 0.3M e 0.5M del liquido ionico in LP71. È interessante notare che simili alte concentrazioni non potrebbero essere raggiunte col corrispettivo sale di litio LiBOB, la cui solubilità massima in LP71 non supera 0.1M. La sostituzione del catione litio con quello piperidinico, o l'inserzione di atomi di fluoro nella struttura anionica, migliorano quindi la solubilità e consentono un'aggiunta importante di questi additivi nell'elettrolita commerciale, al fine di enfatizzarne l'effetto stabilizzante ad alta tensione di lavoro.

La figura 5 riporta i tracciati DSC delle miscele e dell'elettrolita LP71 puro. Si osservano due picchi endotermici di fusione, caratteristici dell'LP71 puro a -25.1 e -47.6 °C, a cui si aggiunge un picco esotermico dovuto alla "cristallizzazione fredda" a circa 30 °C prima della temperatura di fusione. L'aggiunta dei liquidi ionici causa un abbassamento delle temperature di fusione, ampliando così la possibilità di applicazioni a basse temperature. È stata calcolata l'area dei picchi endotermici, ΔH di fusione, che ha una corrispondenza

diretta col grado di cristallinità delle miscele, e riportata in tabella 2. Il ΔH dell'elettrolita LP71 puro, pari a 59.49 J g^{-1} diminuisce in maniera consistente all'aggiunta dei liquidi ionici, in particolare di BOB-IL.

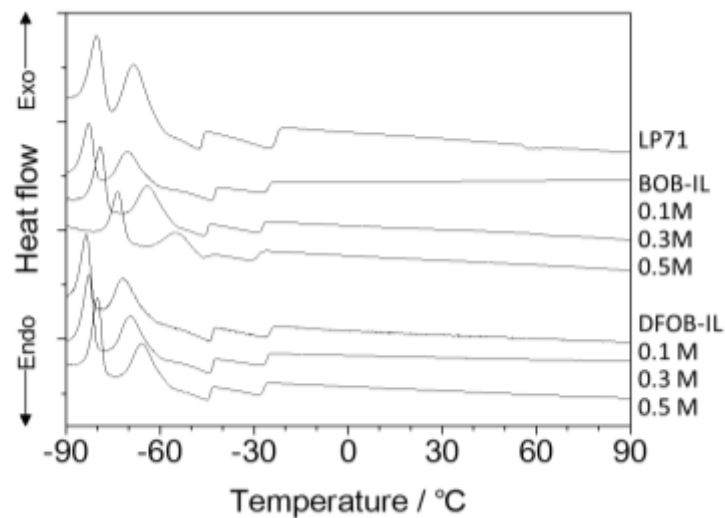


Figura 5. Traccati DSC delle miscele IL-LP71 e dell'elettrolita LP71 puro.

Tabella 2. Variazione entalpica delle soluzioni elettrolitiche, ottenuta dall'area dei picchi endotermici in figura 5.

		$\Delta H / \text{J g}^{-1}$
LP71		59.49
BOB-IL	0.1M	32.62
	0.3M	27.68
	0.5M	16.02
DFOB-IL	0.1M	41.32
	0.3M	40.63
	0.5M	35.45

La tabella 3 riporta i valori di conducibilità σ_i delle miscele a temperatura ambiente ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) e i valori dell'energia di attivazione calcolati interpolando gli andamenti σ_i in funzione della temperatura attraverso l'equazione di Arrhenius $\ln(\sigma_i) = -(E_a/R)/T + \ln(A)$, dove A è un parametro del *fitting*. In questo rapporto tecnico vengono omessi i grafici delle conducibilità delle miscele e la relativa interpolazione degli andamenti. Dai dati in tabella 3 si nota un aumento di σ_i all'aggiunta dei liquidi ionici in concentrazione 0.1M ma una successiva diminuzione di σ_i a concentrazioni maggiori, causata da maggiori interazioni coulombiche.

Tabella 3. Conducibilità ed energia di attivazione delle soluzioni elettrolitiche

		$\sigma_i / \text{mS cm}^{-1}$	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$
LP71		9.10	11.09
BOB-IL	0.1M	9.19	11.85
	0.3M	8.66	13.04
	0.5M	8.31	13.08
DFOB-IL	0.1M	9.32	10.91
	0.3M	8.81	11.66
	0.5M	8.86	12.10

Conducibilità maggiori e valori minori di energia di attivazione sono riscontrabili nelle miscele con DFOB-IL. La trattazione successiva si concentrerà sulle sole miscele additivate di liquido ionico a concentrazione 0.3

M, essendo quelle che mostrano un buon compromesso in termini di conducibilità, prossima a $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ a temperatura ambiente, ed effetto di inibizione del processo di cristallizzazione della soluzione elettrolitica. La stabilità elettrochimica è stata valutata tramite scansioni lineari di potenziale sia in zona anodica che in zona catodica, utilizzando litio metallico come contro-elettrodo ed elettrodo di riferimento e un elettrodo di lavoro a base di carbone (Super-P, Solvay Solef). I relativi voltammogrammi sono riportati in figura 6. I valori di corrente anodica (associata alla decomposizione ossidativa delle specie all'interfaccia con l'elettrodo di carbone) raggiungono valori significativi solo oltre 5 V. A questo valore caratteristico di 5 V, limite superiore a cui vengono ciclati i catodi ad alta tensione, la corrente non supera per tutte le miscele valori di 0.2 mA cm^{-2} ; i valori più bassi di corrente sono associati alla soluzione contenente BOB-IL (vedi inset in Fig. 6). Quando la scansione continua fino a 6.0 V vs Li⁺/Li, si osservano due picchi anodici. Quello a più alti potenziali è attribuito alla decomposizione del catione organico, che contiene il gruppo etereo elettronegativo. È interessante notare che il tipico andamento di crescita repentino della corrente di ossidazione, dovuta ad una decomposizione accelerata dell'elettrolita, non si ha con i nostri additivi che mostrano piuttosto veri e propri picchi di corrente. Ciò dimostra che i due liquidi ionici sono in grado di formare uno strato di passivazione agli alti potenziali, che inibisce la completa decomposizione della miscela e consente una buona compatibilità con i catodi ad alta tensione.

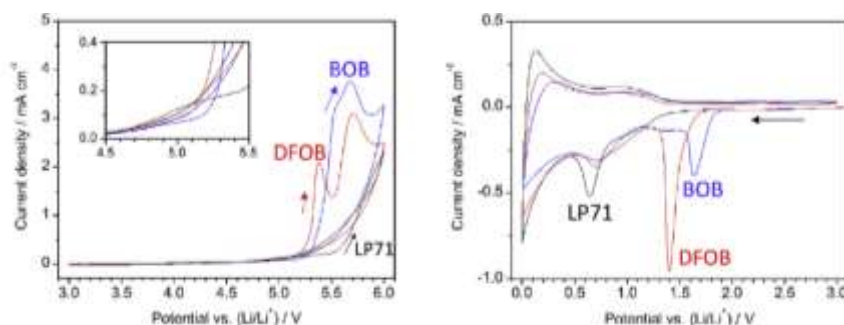


Figura 6. Voltammetrie cicliche anodiche (grafico di sinistra) e catodiche (grafico di destra) delle miscele 0.3M IL-LP71 e dell'elettrolita LP71 puro in cella Li|elettrolita|carbone, velocità di scansione 0.2mV/s.

I voltammogrammi catodici mostrano la presenza di alcuni picchi di corrente esclusivamente durante il primo ciclo. Tali picchi, che cadono a valori di potenziale di 1.7 V, 1.4 V e 0.7 V circa (quest'ultimo comune a tutte le miscele studiate), sono da ricondursi alla riduzione degli anioni BOB⁻ e DFOB⁻ e dei solventi carbonati presenti nell'elettrolita [16,17]. Attraverso tale decomposizione si genera un film di passivazione sulla superficie del materiale elettrodico noto come *Solid Electrolyte Interface*. Tale film passivante inibisce l'ulteriore decomposizione dell'elettrolita; ciò è visibile attraverso la scomparsa dei picchi descritti in precedenza nei successivi cicli di misura (non mostrati in figura).

Pertanto, si conclude che le miscele studiate presentano ottime capacità di "SEI-forming" ed un'elevata stabilità elettrochimica. Tali proprietà le rendono promettenti candidate come elettroliti in combinazione con materiali elettrodici operanti ad elevato potenziale, quali LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ (LNMO).

Lo studio delle proprietà interfaciali delle nostre miscele a contatto di litio metallico è stato effettuato attraverso misure di spettroscopia d'impedenza elettrochimica, effettuate impiegando una cella con due elettrodi uguali di litio metallico separati da un separatore imbevuto dell'elettrolita. Lo studio dell'evoluzione dell'interfase si è protratto per 15 giorni, effettuando misure di impedenza ogni 24 ore sulle celle mantenute alla temperatura di 30°C. Attraverso tale misura è possibile valutare l'evoluzione nel tempo delle resistenze interne alla cella associate alla formazione del film di passivazione sulla superficie degli elettrodi.

In figura 7 si riportano, a titolo di esempio, i differenti plot di Nyquist ottenuti dalla cella Li|LP71+BOB-IL 0.3M|Li e l'evoluzione nel tempo della resistenza globale data dalla somma della resistenza del SEI e di quella al trasferimento di carica, per i tre sistemi LP71+BOB-IL 0.3M, LP71+DFOB-IL 0.3M ed LP71 puro. Il campione contenente BOB-IL mostra una continua ed elevata crescita di R_{totale} . Il principale contributo alla crescita di questo parametro è da ricondurre presumibilmente al film di passivazione [18], potendo considerare costante il contributo associato ai fenomeni di trasferimento di carica. Al contrario, la miscela a

base di DFOB-IL mostra una crescita più contenuta di R_{totale} . Rispetto al sistema LP71 puro, entrambe le miscele additivate di liquido ionico presentano globalmente resistività maggiori associate all'interfaccia elettrodo/elettrolita, a conferma della formazione di un film di passivazione.

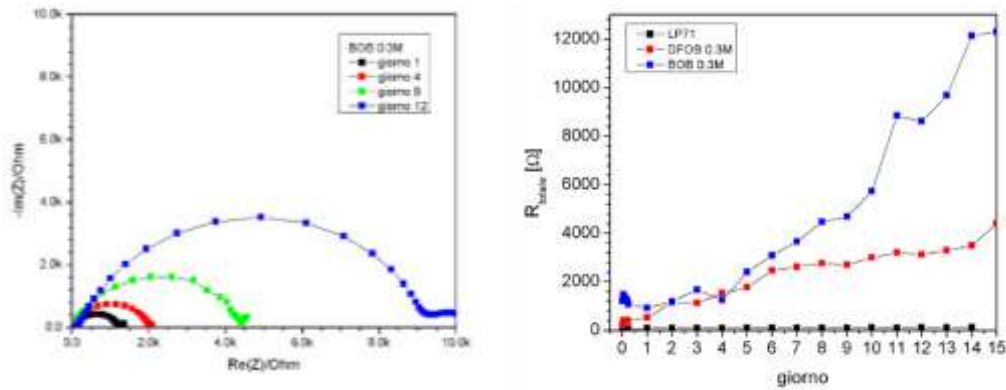


Figura 6. Plot di Nyquist dell'impedenza della cella $Li|LP71+BOB-IL\ 0.3M|Li$ (grafico di sinistra) e andamento della resistenza delle celle $Li|LP71+BOB-IL\ 0.3M|Li$, $Li|LP71+DFOB-IL\ 0.3M|Li$ e $Li|LP71|Li$ (grafico di destra), a diversi giorni di misurazione.

3. Conclusioni

Il lavoro qui presentato ha portato alla sintesi di due nuovi liquidi ionici a base degli anioni ortoborato bis(ossalato)borato (BOB⁻) e difluoro(ossalato)borato (DFOB⁻), combinati con il catione non commerciale, sintetizzato anch'esso nell'ambito di questo progetto, N-metossietil-N-metilpiperidinio (Pip_{1,201}⁺). Tali liquidi ionici sono stati impiegati come additivi dell'elettrolita commerciale LP71, al fine di sfruttarne la capacità di "SEI-forming".

Proponendo una via sintetica conveniente e riproducibile, è stato raggiunto l'obiettivo che vedeva l'ottenimento di nuovi materiali (liquidi ionici) caratterizzati da buoni valori di conducibilità, stabilità termica e stabilità elettrochimica. In particolare il liquido ionico [Pip₁₂₀₁][DFOB] si presenta un *room-temperature* IL (RTIL), con conducibilità ionica non distante dal valore degli elettroliti commerciali (10^{-2} S cm⁻¹ a temperatura ambiente). Pertanto, risulta essere un buon candidato come additivo ad elevate concentrazioni e/o come solvente esso stesso per sali di litio in dispositivi operanti anche ad elevata temperatura.

L'uso dei liquidi ionici sintetizzati, come additivi nell'elettrolita commerciale LP71, ha mostrato una inibizione del processo di cristallizzazione della soluzione elettrolitica, rendendo tali miscele ottime candidate per l'impiego in dispositivi operanti alle basse temperature.

L'analisi voltammetrica degli elettroliti contenenti BOB-IL e DFOB-IL ha mostrato fenomeni redox di decomposizione sia ossidativa che riduttiva, suggerendo un'abilità da parte dei liquidi ionici proposti di formare film protettivi (SEI) sulle superfici sia anodiche che catodiche. La formazione di film passivanti è stata confermata anche dagli spettri d'impedenza delle miscele a contatto di litio metallico.

In conclusione, si propongono i liquidi ionici [Pip₁₂₀₁][BOB] e [Pip₁₂₀₁][DFOB] come componenti elettrolitiche in grado di stabilizzare l'interfaccia elettrochimica. Se ne prospetta un uso particolarmente interessante in combinazione ad elettrodi del tipo LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄, per la realizzazione di dispositivi ad elevato potenziale capaci di sopportare alti regimi di corrente, garantire performance stabili ed una lunga vita di utilizzo.

4. Riferimenti bibliografici

- [1] N.S. Choi, J.G. Han, S.Y. Ha, I. Park, C.K. Back, "Recent advances in the electrolytes for interfacial stability of high-voltage cathodes in lithium-ion batteries" *RSC Adv.*, 5 (2015) 2732-2748.
- [2] S. Chen, K. Wen, J. Fan, Y. Bando, D. Golberg, "Progress and future prospects of high-voltage and high-safety electrolytes in advanced lithium batteries: from liquid to solid electrolytes", *J. Mater. Chem. A*, (2018) 6, 11631-11663.
- [3] Z. Liu, J. Chai, G. Xu, Q. Wang, G. Cui, "Functional lithium borate salts and their potential application in high performance lithium batteries" *Coord. Chem. Rev.*, 292 (2015), 56–73.
- [4] Y. Dong, J. Demeaux, Y. Zhang, M. Xu, L. Zhou, A. D. MacIntosh, B. L. Lucht, "Improving the Performance at Elevated Temperature of High Voltage Graphite/LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ Cells with Added Lithium Catechol Dimethyl Borate" *J. Electrochem. Soc.*, 164 (2017), A128–A136.
- [5] I. A. Shkrob, Y. Zhu, T. W. Marin, D. P. Abraham, "Mechanistic Insight into the Protective Action of Bis(oxalato)borate and Difluoro(oxalato)borate Anions in Li-Ion Batteries". *J. Phys. Chem. C* (2013), 117 (45), 23750–23756.
- [6] J. Liu, Z. Chen, S. Busking, K. Amine, "Lithium difluoro(oxalato)borate as a functional additive for lithium-ion batteries". *Electrochem. Commun.* (2009), 9 (3), 475-479.
- [7] N. P. W. Pieczonka, L. Yang, M. P. Balogh, B. R. Powell, K. Chemelewski, A. Manthiram, S. A. Krachkovskiy, G. R. Goward, M. Liu, J.-H. Kim, "Impact of Lithium Bis(oxalato)borate Electrolyte Additive on the Performance of High-Voltage Spinel/Graphite Li-Ion Batteries". *J. Phys. Chem. C* (2013), 117 (44), 22603–22612.
- [8] F. Wu, Q. Zhu, R. Chena, N. Chen, Y. Chen, L. Lia, "Ionic liquid electrolytes with protective lithium difluoro(oxalato)borate for high voltage lithium-ion batteries", *Nano Energy* (2015) 13, 546–553.
- [9] L. Lombardo, S. Brutti, M.A. Navarra, S. Panero, P. Reale, "Mixtures of ionic liquid - Alkylcarbonates as electrolytes for safe lithium-ion batteries". *J. Power Sources*, 227 (2013) 8-14.
- [10] M. A. Navarra, "Ionic liquids as safe electrolyte components for Li-metal and Li-ion batteries". *MRS Bulletin*, (2013), 38, 548-553.
- [11] M. A. Navarra, K. Fujimura, M. Sgambetterra, A. Tsurumaki, S. Panero, N. Nakamura, H. Ohno, B. Scrosati, "New Ether functionalized Morpholinium- and Piperidinium-based Ionic Liquids as Electrolyte Components in Lithium and Lithium-Ion Batteries". *ChemSusChem* (2017) 10 (11), 2496 –2504.
- [12] A. Tsurumaki, F. Trequattrini, O. Palumbo, S. Panero, A. Paolone, M.A. Navarra. "The effect of ether-functionalisation in ionic liquids analysed by DFT calculation, infrared spectra, and Kamlet-Taft parameters". *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2018) 20, 7989 – 7997.
- [13] J. L. Allen, S.-D. Han, P. D. Boyle, W. A. Henderson, "Crystal structure and physical properties of lithium difluoro(oxalato)borate (LiDFOB or LiBF₂O_x)". *J. Power Sources* (2011) 196 (22), 9737–9742.
- [14] J.M. Pringle, J. Golding, K. Baranyai, C.M. Forsyth, G.B. Deacon, J.L. Scott, D.R. MacFarlane, "The effect of anion fluorination in ionic liquids-physical properties of a range of bis(methanesulfonyl)amide salts", *New J. Chem.* 27 (2003) 1504-1510.
- [15] H. Tokuda, S. Tsuzuki, M.A. Susan, K. Hayamizu, M. Watanabe, "How ionic are room-temperature ionic liquids? An indicator of the physicochemical properties", *J. Phys. Chem. B* (2006) 110 19593-19600.
- [16] Z. Liu, J. Chai, G. Xu, Q. Wang, G. Cui, "Functional lithium borate salts and their potential application in high performance lithium batteries". *Coord. Chem. Rev.* (2015) 292, 56–73.
- [17] J.-C. Panitz, U. Wietelmann, M. Wachtler, S. Ströbele, M. Wohlfahrt-Mehrens, "Film formation in LiBOB-containing electrolytes". *J. Power Sources* (2006) 153 (2), 396–341.
- [18] G. Bieker, P. Bieker, M. Winter, "Electrochemical in Situ Investigations of the SEI and Dendrite Formation on the Lithium Metal Anode". *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2015), 17, 8670-8679.

5. Abbreviazioni ed acronimi

[BF ₄ ⁻]	tetrafluoro borato anione
[BOB ⁻]	bis(ossalato) borato anione
[DFOB ⁻]	di(fluoro)ossalato borato anione
[Pip _{1,201} ⁺]	N-metossietil-N-metilpiperidinio catione
[Pip _{1,201}][BOB]	N-metossietil-N-metilpiperidinio bis(ossalato) borato liquido ionico
[Pip ₁₂₀₁ ⁺][Br ⁻]	N-metossietil-N-metilpiperidinio bromuro
[Pip _{1,201}][DFOB]	N-metossietil-N-metilpiperidinio di(fluoro)ossalato borato liquido ionico
ACN	acetonitrile
BOB-IL	liquido ionico costituito dall'anione BOB
DFOB-IL	liquido ionico costituito dall'anione DFOB
ΔH	variazione entalpica
DSC	calorimetria differenziale a scansione
E _a	energia di attivazione
EIS	spettroscopia di impedenza elettrochimica
¹ H-NMR	risonanza magnetica nucleare del protone
IL	liquido ionico
Li	elemento chimico Litio
LNMO	LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄
LP71	elettrolita commerciale (1M LiPF ₆ in etilen-carbonato:dietil-carbonato:dimetil-carbonato 1:1:1 in peso)
M	molarità
Mn	elemento chimico Manganese
Ni	elemento chimico Nichel
O	elemento chimico Ossigeno
R	resistenza
σ _i	conducibilità ionica
SEI	interfaccia elettrodo elettrolita (solid electrolyte interface)
T _f	temperatura di fusione
T _g	temperatura di transizione vetrosa
T _d	temperatura di decomposizione
TGA	analisi termogravimetrica
VTF	Vogel-Tammann-Fulcher

Output del Progetto (articoli, tesi di laurea, presentazioni orali a convegni).

Tesi di Laurea:

Laurea Magistrale in Chimica Industriale, Indirizzo Ambiente Risorse Energia e Sicurezza (ARES). Titolo tesi: Nuovi liquidi ionici come additivi in soluzioni elettrolitiche per dispositivi ad elevata energia. Studente: Alessio Rigano (matricola 1534304).

Articoli:

Akiko Tsurumaki, Mario Branchi, Alessio Rigano, Ruggero Poiana, Stefania Panero, and Maria Assunta Navarra, *Electrochimica Acta*, 2019, 315, 17-23, doi: 10.1016/j.electacta.2019.04.190:

"Bis(oxalato)borate and difluoro(oxalato)borate-based ionic liquids as electrolyte additives to improve the capacity retention in high voltage lithium batteries".

Akiko Tsurumaki, Hiroyuki Ohno, Stefania Panero, and Maria Assunta Navarra, *Electrochimica Acta*, 2019, 293, 160-165; doi.org/10.1016/j.electacta.2018.09.205:

"Novel bis(fluorosulfonyl)imide-based and ether-functionalized ionic liquids for lithium batteries with improved cycling properties"

Presentazioni a convegni:

Nano Innovation 2019, Roma, Italia, 11-14 Giugno 2019. Akiko Tsurumaki, Mario Branchi, Ruggero Poiana, Stefania Panero, Maria Assunta Navarra:

"Bis(oxalato)borate- and difluoro(oxalato)borate-based ionic liquids as electrolyte components for high voltage lithium batteries ". Orale.

XLVII National meeting of the Physical Chemistry Division of the Italian Chemistry Society, 1-4 Luglio 2019, Roma, Italia. Akiko Tsurumaki, Mario Branchi, Lucia Lombardo, Carlo Mariani, Maria Grazia Betti, Stefania Panero, Maria Assunta Navarra:

"Ionic liquids based on bis(oxalato)borate or difluoro(oxalato)borate anion as electrolyte components in high voltage lithium batteries". Orale.

GEI 2019, Giornate dell'Elettrochimica Italiana, Padova, Italia, 8-12 Settembre 2019. Mario Branchi, Akiko Tsurumaki, Ruggero Poiana, Stefania Panero, Maria Assunta Navarra:

"Ionic liquids based on bis(oxalato)borate or difluoro(oxalato)borate anion as electrolyte components in high voltage lithium batteries". Orale.

XLVII National meeting of the Physical Chemistry Division of the Italian Chemistry Society, 1-4 Luglio 2019, Roma, Italia. Ruggero Poiana, Lucia Lombardo, Akiko Tsurumaki, Ernestino Lufrano, Cataldo Simari, Isabella Nicotera, Stefania Panero, and Maria Assunta Navarra:

"A versatile gel polymer electrolyte for safer high voltage lithium batteries". Poster.

Convegno Giovani Ricercatori 2019, Dipartimento di Chimica, Sapienza Università di Roma, Italia, 25-26 Giugno 2019. Ruggero Poiana, Lucia Lombardo, Akiko Tsurumaki, Stefania Panero, and Maria Assunta Navarra:

"Electrolytes for safer high voltage lithium batterie". Poster.

Curriculum scientifico del gruppo di lavoro impegnato nell'attività:

NAVARRA Maria Assunta / PhD / Ricercatore / Responsabile scientifico: si laurea in Chimica con lode (2002) e consegue il titolo di Dottore di Ricerca in Scienza dei Materiali (2006) presso Sapienza Università di Roma. Riceve due importanti riconoscimenti: il Premio di Dottorato 2007 "Fondazione Oronzio e Niccolò De Nora", della Divisione di Elettrochimica della Società Chimica Italiana e il Premio Eni Italgas "Debutto nella Ricerca", XIX edizione. Svolge lunghi periodi di formazione all'estero presso Chalmers University of Technology (Göteborg, Svezia), Hunter College of CUNY (New York City, USA), Case Western Reserve University (Cleveland, USA), Center for Solar Energy and Hydrogen Research (ZSW, Ulm, Germania), instaurando proficue e durature collaborazioni. E' titolare degli insegnamenti "Chimica dei Beni Culturali e Metodi Elettrochimici" (LM Scienze e Tecnologie per la Conservazione dei Beni Culturali) e "Sistemi di Produzione e Accumulo dell'Energia" (LM Chimica Industriale). E' membro del comitato direttivo del Centro di Ricerca HYDRO-ECO di Sapienza e del collegio del Dottorato in Modelli Matematici per l'Ingegneria, Elettromagnetismo e Nanoscienze. E' afferente al CNR ITAE e socio fondatore di "Eco Recycling", SPIN OFF di trasferimento tecnologico di Sapienza. In possesso di Abilitazione Scientifica Nazionale nei settori 03/A2 - Modelli e Metodologie per le Scienze Chimiche (I e II fascia), 03/B1 - Fondamenti delle Scienze Chimiche e dei Sistemi Inorganici (I e II fascia) e 03/B2 - Fondamenti chimici delle Tecnologie (II fascia). Ha un'esperienza pluridecennale nello studio di materiali funzionali per l'accumulo e la produzione elettrochimica d'energia. Autore di 78 articoli scientifici in riviste internazionali, 3 proceeding, 3 articoli in riviste nazionali, 1 capito in enciclopedia e 1 brevetto (EU/USA). 1500 citazioni, H-index 22 (Scopus).

GENTILI Alessandra / PhD / Professore Associato: è Professore Associato di Sapienza Università di Roma dal 2005. Presso la stessa Università, si laurea con lode in Chimica Industriale, consegue il titolo di Dottore in Scienze Chimiche e svolge attività come ricercatore (1999-2004). Consegue l'idoneità nazionale come Professore di I fascia, CHIM 01 (tornata 2012). E' Direttore del centro di ricerca interdisciplinare HYDRO-ECO di Sapienza. Ricopre l'insegnamento di "Chimica Analitica III con laboratorio" (LT in Chimica, canale AL) ed è membro del Collegio dei Docenti del Dottorato in "Processi Chimici per l'Industria e l'Ambiente" e del Comitato di Monitoraggio-Didattica della Facoltà di SMFN. Fa parte dell'Editorial Board di Journal of Chromatography A, Molecules and CAC. È stata valutatore internazionale delle attività di Ricerca dell'Accademia delle Scienze della Repubblica Ceca (2010-2014) e revisore internazionale di progetti di ricerca (Kuwait Foundation for the Advancement of Science; Ghent University; Chilean Government FONDECYT Program) e Tesi di Dottorato (Universidad de La Laguna, Spain). Ha stabilito collaborazioni nazionali e internazionali. Nel 2006, è stata invitata dal IIQAB-CSIC (Proff. Barcelo e Petrovic) ad unirsi alla rete europea di laboratori di riferimento GC-MS e LC-MS, nell'ambito del progetto NORMAN (Network of Reference Laboratories for Monitoring of Emerging Environmental Pollutants; 2006-2008). È autrice di 94 pubblicazioni e 10 capitoli di libri. 3000 citazioni, H-index 27 (Scopus).

TSURUMAKI Akiko / PhD / Assegnista di Ricerca: ha conseguito la laurea in Ingegneria nel marzo del 2012 presso Tokyo University of Agriculture and Technology (TUAT) in Giappone, con una tesi intitolata "Evaluation of Compatibility Between Ionic Liquids and Polymers for the Design of Ion Conductive Materials". Durante il periodo di studi universitari ha ottenuto la borsa di studio "ITP International Program for Training Pre-Tenure-Track: Young Researchers in Nano-Materials", che le ha permesso di trascorrere un periodo in Italia presso l'Università degli Studi di ROMA "La Sapienza". Nel marzo 2015 ha conseguito il titolo di dottore di ricerca in Ingegneria presso TUAT, con una tesi intitolata "Basic Studies and Functional Design of Fluorinated Polymer/Ionic Liquid Composites". Durante il suo dottorato ha ottenuto la prestigiosa borsa di studio "Japan Society for the Promotion of Science Research Fellow (DC2)". In seguito, ha iniziato a lavorare presso TUAT come post doc. Da maggio 2016 è assegnista di ricerca presso l'Università degli Studi di ROMA "La Sapienza". Ha partecipato a numerosi convegni con presentazioni orali, anche su invito, e ottenuto due premi per il miglior poster. Autore di 17 articoli scientifici in riviste internazionali. 136 citazioni, H-index 7 (Scopus).