

Ricerca di Sistema elettrico



Elettroliti innovativi a base di liquidi ionici green

Matteo Palluzzi, Andrea Ciccio, Osvaldo Lanzalunga,
Alessandra Gentili, Maria Assunta Navarra

Liquidi ionici green e loro applicazione in batterie al litio ad elevata tensione/alta capacità

M. Palluzzi, A. Ciccioioli, O. Lanzalunga, A. Gentili, M. A. Navarra

Cento di Ricerca HYDRO-ECO, Dipartimento di Chimica

Sapienza Università di Roma (acronimo: UNIRM1 HYECONV)

Dicembre 2024

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica - ENEA Piano Triennale di Realizzazione 2022-2024

Obiettivo: Decarbonizzazione

Progetto: Tema di ricerca 1.2 - Progetto integrato Tecnologie di accumulo elettrochimico e termico.

Linea di attività: 27

Responsabile del Progetto: Margherita Moreno, ENEA.

Responsabile del Work Package: WP1, Margherita Moreno, ENEA.

Responsabile Linea di Attività: Maria Assunta Navarra

Mese inizio previsto: 19

Mese inizio effettivo: 19

Mese fine previsto: 36

Mese fine effettivo: 36

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione: Si ringrazia per la collaborazione alle attività svolte

Indice

1	Risultati attesi	4
2	Risultati ottenuti	4
2.1	Posizionamento della ricerca rispetto allo stato dell'arte internazionale	6
3	Prodotti attesi	6
4	Prodotti ottenuti	6
5	Analisi degli scostamenti su attività e risultati	7
6	Sintesi delle attività svolte	8
7	Dettaglio delle attività svolte	8
7.1	Sintesi dei liquidi ionici	8
7.2	Caratterizzazione dei liquidi ionici	9
7.3	Test elettrochimici in cella	11
8	Pubblicazioni scientifiche	14
9	Eventi di disseminazione	14

Indice delle figure

Figura 1: Strutture di a) PIP _{1,202} DFOB e b) PIP _{1,202} BOB	8
Figura 2: Spettro ¹ H-NMR di PIP _{1,202} Br (300 MHz, DMSO-d ₆ , δ/ppm relative to Me ₄ Si): 1.12 (3H, t, J = 6.9, OCH ₂ CH ₃), 1.54 (2H, m, N(CH ₂) ₂ (CH ₂) ₂ CH ₂), 1.79 (4H, m, N(CH ₂) ₂ (CH ₂) ₂), 3.09 (3H, s, NCH ₃), 3.39 (4H, m, (CH ₂) ₂ (CH ₂) ₂), 3.49 (2H, q, J = 6.9, OCH ₂ CH ₃), 3.60 (2H, t, J = 4.9, OCH ₂ CH ₃), 3.80 (2H, t, J = 4.5, NCH ₂ CH ₂).	9
Figura 3: Curve TGA di a) PIP _{1,202} DFOB, b) PIP _{1,202} BOB.	10
Figura 4: Curve DSC dei due liquidi ionici	10
Figura 5: Spettri ATR-FTIR dei liquidi ionici.....	11
Figura 6: a) Capacità specifiche in scarica e b) efficienze coulombiche di celle Li LNMO aventi come elettrolita LP30 o LP30 + di PIP _{1,202} DFOB a varie concentrazioni molari.	12
Figura 7: a) Capacità specifiche in scarica e b) efficienze coulombiche di celle Li LNMO aventi come elettrolita LP30 o LP30 + di PIP _{1,202} BOB a varie concentrazioni molari.	13
Figura 8: Capacità specifiche in carica, scarica ed efficienze coulombiche di sistemi Li LRLO aventi come elettrolita: a) LP30 + PIP _{1,202} BOB, b) LP30 + PIP _{1,202} DFOB, c) LP30.	13

Indice delle tabelle

Tabella 1: prestazioni elettrochimiche di celle Li LNMO contenenti elettrolita liquido ottenuto dalla miscelazione di LP30 e i liquidi ionici sintetizzati	5
---	---

1 Risultati attesi

I risultati attesi da capitolato vigente sono i seguenti:

- Studio dello stato dell'arte riguardante la sintesi e l'applicazione dei liquidi ionici in batterie Li-ione (LIBs), che includa:
 - Protocolli di preparazione alternativi (se disponibili), più economici e che prevedano l'utilizzo di solventi a basso impatto ambientale (auspicabilmente, solo acqua).
 - Tipologia ed effetto dei liquidi ionici proposti per applicazioni ad alto potenziale ed alta capacità.
- Definizione di procedure di sintesi green di liquidi ionici a base di anioni ortoborato o immidici e cationi piperidinici funzionalizzati. Il *key-performance indicator (KPI-1)* relativo a questo risultato atteso è una riduzione nell'uso di solventi organici tossici di almeno il 50% e una resa di sintesi in acqua dell'80% per il processo di quaternarizzazione del catione piperidinico.
- Sviluppo di liquidi ionici a base di anioni ortoborato o immidici e cationi piperidinici, che si presentino liquidi a temperatura ambiente e solubili in elettroliti commerciali. Il *key-performance indicator (KPI-2)* relativo a questo risultato atteso è una conducibilità ionica a temperatura ambiente $\geq 10^{-4}$ S/cm per i liquidi ionici puri e $> 10^{-3}$ S/cm per le miscele liquido ionico-elettrolita commerciale.
- Applicazione delle miscele a base di liquido ionico in celle al litio metallico con elettrodo positivo ad elevato potenziale/alta capacità. Il *key-performance indicator (KPI-3)* relativo a questo risultato atteso è una ciclazione galvanostatica prolungata a temperatura ambiente con efficienza coulombica media $> 90\%$ e ritenzione della capacità $> 80\%$ al 50° ciclo.

2 Risultati ottenuti

Lista dei risultati ottenuti:

Nei primi tre mesi di progetto è stato condotto uno studio approfondito dello stato dell'arte riguardante i) la sintesi acquosa dei liquidi ionici e ii) il loro impiego in combinazione con materiali catodici ad alto potenziale/alta capacità. Per il punto i), sono state individuate tre pubblicazioni di rilievo, poi analizzate in modo approfondito, che hanno costituito il riferimento per lo sviluppo delle successive vie sintetiche. Per il punto ii), sono state esaminate in dettaglio otto degli articoli scientifici più pertinenti, selezionati tra quelli pubblicati nei tre anni antecedenti l'avvio del progetto in riviste ad alto fattore d'impatto. Sono state definite le procedure di sintesi di due liquidi ionici aventi lo stesso catione piperidinico, funzionalizzato da un gruppo etero nella catena laterale sull'azoto, e differenti anioni del tipo ossalatoborato, i.e., *N*-metil-*N*-etossietil-piperidinio difluoroossalatoborato (PIP_{1,202}DFOB da qui in poi) e *N*-metil-*N*-etossietil-piperidinio bis(ossalato)borato (PIP_{1,202}BOB da qui in poi). Sono stati definiti protocolli innovativi basati principalmente sull'utilizzo dell'acqua come solvente. In particolare, nella sintesi di entrambi i liquidi ionici PIP_{1,202}DFOB e PIP_{1,202}BOB, il processo di quaternarizzazione non ha richiesto l'uso di alcun solvente diverso dall'acqua ed ha avuto una resa superiore al 90% (**KPI-1**).

Entrambi i liquidi ionici si sono mostrati liquidi a temperatura ambiente e solubili negli elettroliti commerciali più utilizzati (e.g., LP30 costituito da 1M LiPF₆ in etilen carbonato (EC) e dimetil carbonato (DMC) 1:1). PIP_{1,202}BOB è risultato avere una conducibilità ionica a 20 °C pari a 0.04 mS/cm, mentre la miscela LP30 + 0.3M PIP_{1,202}BOB ha portato a 0.22 mS/cm. Valori più incoraggianti sono stati ottenuti col liquido ionico contenente anione DFOB. Infatti, PIP_{1,202}DFOB ha mostrato una conducibilità ionica di 1.18 mS/cm a 20 °C e la miscela LP30 + 0.3M PIP_{1,202}DFOB ha raggiunto 5.88 mS/cm (**KPI-2**).

Le miscele LP30+liquido ionico, a varie concentrazioni, sono state testate come elettroliti in celle prototipo Li||LNMO, con catodo a base di LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ (LNMO) ad alto potenziale, e Li||LRLO, con catodo a base di un lithium-rich layered oxide (LRLO) ad alta capacità sviluppato in ENEA dalla Dott.ssa Silvestri. Nella tabella 1 sono riportate le efficienze coulombiche e le ritenzioni di capacità rispetto alla capacità massima per le celle Li||LNMO.

Tabella 1: prestazioni elettrochimiche di celle Li||LNMO contenenti elettrolita liquido ottenuto dalla miscelazione di LP30 e i liquidi ionici sintetizzati

Elettrolita	Catodo	Massima cap. spec. in scarica (mAh/g)	Cap. spec. in scarica (50° ciclo) (mAh/g)	Ritenzione di capacità (50° ciclo) (%)	Efficienza coulombica (50° ciclo) (%)
LP30 + PIP _{1,202} DFOB (0.1M)	LNMO	116.7	114.3	97.9	97.9
LP30 + PIP _{1,202} DFOB (0.3M)	LNMO	126.1	123.0	97.5	96.2
LP30 + PIP _{1,202} DFOB (0.5M)	LNMO	111.1	108.1	97.3	95.1
LP30 + PIP _{1,202} DFOB (1.0M)	LNMO	98.3	95.6	97.3	91.9
LP30 + PIP _{1,202} BOB (0.1M)	LNMO	121.9	120.6	98.9	99.0
LP30 + PIP _{1,202} BOB (0.3M)	LNMO	117.8	117.4	99.7	98.8

In tutti i casi si ha avuto una ritenzione di capacità superiore al 97% e un'efficienza coulombica superiore al 91% al 50° ciclo (**KPI-3**).

Per quanto riguarda i sistemi con LRLO come materiale catodico, il criterio della ritenzione di capacità non può essere applicato, in quanto la capacità del materiale

tende ad aumentare in un largo intervallo di cicli, per cui la capacità al 50° ciclo risulta essere la più elevata fino a quel momento. Tuttavia, con le due miscele LP30-liquido ionico investigate, l'efficienza coulombica al 50° ciclo è stata superiore al 97%.

Riassumendo, i risultati attesi sono stati pienamente raggiunti. Due nuovi liquidi ionici sono stati sintetizzati attraverso procedure green facilmente scalabili. La loro conducibilità ionica, unita ad un'intrinseca maggior stabilità e sicurezza di tali composti rispetto agli elettroliti convenzionali, li rende di grande interesse per applicazioni in LiBs di generazione 3b. La loro compatibilità con materiali catodici ad alto potenziale e capacità è infatti stata dimostrata.

2.1 Posizionamento della ricerca rispetto allo stato dell'arte internazionale

Questa ricerca costituisce, per quanto a noi noto, il primo tentativo di sviluppare liquidi ionici di tipo ossalatoborato riducendo il più possibile il quantitativo di solventi organici tossici impiegati durante la sintesi. Inoltre, è tra i primi lavori dove miscele di elettroliti commerciali e liquidi ionici vengono utilizzate con successo come elettroliti in sistemi Li||LNMO e il primo in assoluto dove vengono utilizzate in sistemi Li||LRLO. Globalmente, questo lavoro rappresenta un importante avanzamento rispetto allo stato dell'arte, aprendo la strada per lo sviluppo di batterie al litio caratterizzate da alti livelli di sicurezza e, allo stesso tempo, elevata densità energetica.

3 Prodotti attesi

I prodotti attesi da capitolato vigente sono i seguenti:

1. Procedura: sintesi green di liquidi ionici a base di anioni ortoborato o immidici e cationi piperidinici funzionalizzati. *Elemento di verifica*: riduzione nell'uso di solventi organici tossici di almeno il 50% e una resa di sintesi in acqua dell'80% per il processo di quaternarizzazione del catione piperidinico.
2. Materiali: liquidi ionici a base di anioni ortoborato o immidici e cationi piperidinici, che si presentino liquidi a temperatura ambiente e solubili in elettroliti commerciali. *Elemento di verifica*: conducibilità ionica a temperatura ambiente $\geq 10^{-4}$ S/cm per i liquidi ionici puri e $> 10^{-3}$ S/cm per le miscele liquido ionico-elettrolita commerciale.
3. Elettrolita: miscele a base di liquido ionico, usate come elettrolita, in celle al litio metallico con elettrodo positivo ad elevato potenziale/alta capacità. *Elemento di verifica*: ciclazione galvanostatica prolungata a temperatura ambiente con efficienza coulombica media $> 90\%$ e ritenzione della capacità $> 80\%$ al 50° ciclo.
4. Rapporto tecnico: Liquidi ionici green e loro applicazione in batterie al litio ad elevata tensione/alta capacità. *Elemento di verifica*: Contenuti del rapporto rispondenti a quanto indicato nella descrizione di LA.

4 Prodotti ottenuti

1. È stata definita una procedura di sintesi semplice, riproducibile e facilmente scalabile per i due liquidi ionici PIP_{1,202}DFOB e PIP_{1,202}BOB, basata principalmente sull'utilizzo dell'acqua come solvente. In particolare, nella sintesi di entrambi i liquidi ionici, il processo di

quaternarizzazione non ha richiesto l'uso di alcun solvente diverso dall'acqua ed ha avuto una resa superiore al 90%. Il dettaglio della sintesi è riportato al successivo paragrafo 7.1.

2. Entrambi i liquidi ionici progettati e sintetizzati sono liquidi a temperatura ambiente e solubili nell'elettrolita commerciale più utilizzato LP30 (il dettaglio delle proprietà dei liquidi ionici è riportato al successivo paragrafo 7.2). Dei due, il $\text{PIP}_{1,202}\text{DFOB}$ supera il requisito di conducibilità ionica, stabilito come elemento di verifica, raggiungendo 1.18 mS/cm a 20 °C per il composto puro, e 5.88 mS/cm nella miscela LP30 + 0.3M $\text{PIP}_{1,202}\text{DFOB}$. L'altro liquido ionico $\text{PIP}_{1,202}\text{BOB}$ si avvicina a tale requisito, mostrando una conducibilità ionica a 20 °C di 0.04 mS/cm per il composto puro, e di 0.22 mS/cm per la miscela LP30 + 0.3M $\text{PIP}_{1,202}\text{BOB}$. Quantità variabili di 5-10 ml dei due liquidi ionici sono disponibili presso i laboratori del responsabile scientifico della LA27 e possono facilmente essere riprepagate in pochi giorni.

3. Diverse miscele LP30+liquido ionico, aggiunto in concentrazioni variabili in termini di molarità, sono state testate come elettroliti in celle prototipo Li||LNMO e Li||LRLO (il dettaglio delle prestazioni elettrochimiche delle celle è riportato al successivo paragrafo 7.3). Con entrambi i materiali catodici investigati e le diverse miscele LP30-liquido ionico esaminate, l'efficienza coulombica al 50° ciclo è sempre stata superiore al 91% (nel peggiore dei casi) e nel caso delle celle Li||LNMO è stato possibile stimare una ritenzione di capacità superiore al 97% al 50° ciclo e prolungare il processo di carica e scarica fino a 150 cicli a temperatura ambiente. Quantità variabili, fino a 50 ml, delle miscele LP30-liquido ionico, a concentrazione variabile di quest'ultimo, sono disponibili presso i laboratori del responsabile scientifico della LA27 o possono facilmente essere riprepagate in poche ore.

4. La qui presente relazione costituisce il rapporto tecnico di cui al precedente punto 4, paragrafo 3 e i suoi contenuti sono rispondenti a quanto indicato nella descrizione della LA27.

5 Analisi degli scostamenti su attività e risultati

Gli scostamenti riscontrati rispetto agli obiettivi proposti ricadono tra i rischi che erano stati preventivati e sono i seguenti:

KPI-2: La conducibilità ionica del $\text{PIP}_{1,202}\text{BOB}$ è risultata essere nell'ordine dei 10^{-5} S/cm (contrariamente ai 10^{-4} S/cm auspicati) mentre quella di una miscela dello stesso con un elettrolita commerciale (LP30) è nell'ordine dei 10^{-4} S/cm (contrariamente ai 10^{-3} S/cm auspicati). Tuttavia, questi valori non sembrano in alcun modo aver ostacolato le prestazioni dei prototipi di cella aventi questa miscela come elettrolita, garantendone comunque il corretto funzionamento e stabilità migliori rispetto a quelle ottenute col solo LP30. Si sottolinea che, invece, il liquido ionico $\text{PIP}_{1,202}\text{DFOB}$ è rientrato pienamente nei target previsti di conducibilità sia come composto puro che come miscela.

KPI-3: Per ragioni formali il concetto di "ritenzione di capacità al 50° ciclo" non può essere applicato ai sistemi Li||LRLO in quanto tali sistemi hanno una capacità in scarica che aumenta costantemente con il passare dei cicli fino al raggiungimento di un massimo dopo un notevole numero di cicli. Al 50° ciclo tale massimo non si è ancora raggiunto, per cui la capacità al 50° ciclo risulta essere la massima ottenuta fino a quel momento, rendendo futile il calcolo di ritenzione di capacità (capacità al ciclo scelto / capacità massima ottenuta). Se si cercasse dunque forzatamente di calcolare tale valore risulterebbe essere del 100%. Si sottolinea che, invece, in termini di efficienza coulombica (e di ritenzione di capacità per i sistemi Li||LNMO) i target proposti sono stati pienamente raggiunti nelle

varie configurazioni di cella e non è stata rilevata l'incompatibilità citata nel piano dei rischi, tra gli elettroliti e i materiali elettrodi esaminati.

In riferimento al **KPI-1**, anch'esso esaminato nel piano dei rischi del capitolato vigente, nessuna criticità è stata riscontrata e l'obiettivo riferito alla sintesi dei liquidi ionici è stato pienamente raggiunto.

In sintesi, si ritiene che i piccoli scostamenti evidenziati non abbiano influenzato il regolare svolgimento delle attività e il raggiungimento dei risultati.

6 Sintesi delle attività svolte

Sono stati sintetizzati due liquidi ionici, $\text{PIP}_{1,202}\text{DFOB}$ e $\text{PIP}_{1,202}\text{BOB}$, utilizzando una sintesi *eco-friendly* che massimizza l'uso di acqua in sostituzione dei solventi organici. I liquidi ionici risultanti sono stati caratterizzati in termini di conducibilità ionica e tramite un approccio combinato di diverse tecniche chimico-fisiche: TGA, DSC, ATR-FTIR. I liquidi ionici sono poi stati utilizzati come additivi in elettroliti commerciali per realizzare miscele dedicate a prototipi di celle Li||LNMO e Li||LRLO . In entrambi i casi si è evidenziata un'ottima compatibilità tra queste miscele e i materiali catodici, portando a netti miglioramenti delle prestazioni di carica/scarica delle celle rispetto a quanto ottenuto con l'elettrolita commerciale. In particolare, si evidenziano miglioramenti in termini di stabilità per i sistemi Li||LNMO ed incrementi di capacità specifica per i sistemi Li||LRLO .

7 Dettaglio delle attività svolte

7.1 Sintesi dei liquidi ionici

Nel corso dei primi mesi della LA sono stati definiti i liquidi ionici "target" di questo progetto, aventi anioni di tipo ossalatoborato e cationi piperidinici con funzioni eteree, ritenuti particolarmente adatti ad applicazioni ad alto potenziale sulla base di studi precedenti. Si è lavorato alla realizzazione di una procedura di sintesi ottimizzata per essi, con particolare riguardo per la riduzione dell'impatto ambientale della stessa. La scelta è ricaduta sui liquidi ionici *N*-metil-*N*-etossietil-piperidinio difluoroossalatoborato ($\text{PIP}_{1,202}\text{DFOB}$) e *N*-metil-*N*-etossietil-piperidinio bis(ossalato)borato ($\text{PIP}_{1,202}\text{BOB}$), le cui strutture sono riportate in **Fig. 1**.



Figura 1: Strutture di a) $\text{PIP}_{1,202}\text{DFOB}$ e b) $\text{PIP}_{1,202}\text{BOB}$

La sintesi di tali liquidi ionici è stata ripetuta più volte, variando vari parametri, allo scopo di ottimizzarne la resa e la purezza dei prodotti ottenuti, minimizzando al tempo stesso l'impiego di solventi organici. La versione finale della procedura di sintesi è qui di seguito riportata:

Quaternarizzazione: Miscelamento di *N*-metil piperidina e 2-bromoetiletere (Merck KGaA, Darmstadt, Germany) (in rapporto molare 1.1:1) in acqua de-ionizzata e riscaldamento/agitazione della soluzione a 60 °C per 24 ore. In questa procedura l'acqua

de-ionizzata costituisce il solvente di sintesi, rimpiazzando il più comunemente utilizzato, ed estremamente tossico, acetonitrile. Dopo le 24 ore l'acqua viene rimossa utilizzando un rotavapor, lasciando come residuo un sale giallo ($\text{PIP}_{1,202}\text{Br}$) con una resa prossima al 95% (comparabile, dunque, a quella ottenuta utilizzando i metodi più tradizionali).

Purificazione del prodotto di quaternarizzazione: Il prodotto ottenuto è stato purificato solubilizzandolo nuovamente in acqua de-ionizzata e poi aggiungendo un quantitativo di carbone attivo (Merck KGaA, Darmstadt, Germany) pari alla metà del suo peso. La miscela ottenuta è stata lasciata sotto agitazione per una notte e poi filtrata per rimuovere il carbone attivo. La procedura è stata ripetuta nel caso la soluzione filtrata non fosse perfettamente incolore. Questa procedura di purificazione è stata scelta dopo aver testato anche altre alternative (come l'uso di acetonitrile invece dell'acqua o di allumina invece dei carboni attivi), dimostrandosi la migliore per purezza del prodotto ottenuto, oltre che per eco-compatibilità. La purezza del sale risultante è stata successivamente verificata tramite ^1H -NMR (**Fig. 2**).

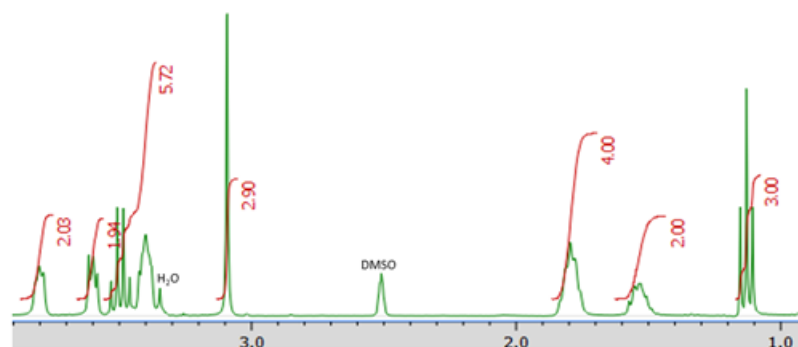


Figura 2: Spettro ^1H -NMR di $\text{PIP}_{1,202}\text{Br}$ (300 MHz, DMSO-d_6 , δ/ppm relative to Me_4Si): 1.12 (3H, t, $J = 6.9$, OCH_2CH_3), 1.54 (2H, m, $\text{N}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 1.79 (4H, m, $\text{N}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_2$), 3.09 (3H, s, NCH_3), 3.39 (4H, m, $(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_2$), 3.49 (2H, q, $J = 6.9$, OCH_2CH_3), 3.60 (2H, t, $J = 4.9$, OCH_2CH_3), 3.80 (2H, t, $J = 4.5$, NCH_2CH_2).

Metatesi: Il sale di bromo ottenuto è stato poi mescolato con un sale di litio idoneo (LiDFOB o LiBOB), con un rapporto molare 1.1:1, in acqua de-ionizzata, portando alla formazione del liquido ionico desiderato. Tuttavia, sia $\text{PIP}_{1,202}\text{DFOB}$ che $\text{PIP}_{1,202}\text{BOB}$, si sono dimostrati essere liquidi ionici estremamente idrofili, incapaci dunque di separarsi spontaneamente dalla fase acquosa. Per estrarli si è dunque ricorso al diclorometano per realizzare una separazione di fase. Dopo tre estrazioni consecutive si sono ottenute tre porzioni di fase organica contenente il liquido ionico desiderato e una porzione di fase acquosa, in cui la presenza del liquido ionico è trascurabile. Le tre fasi organiche sono state messe insieme e, dopo tre lavaggi in acqua per rimuovere eventuali tracce di LiBr (prodotto di scarto che si forma durante la metatesi), si è rimosso il diclorometano lasciando il liquido ionico, $\text{PIP}_{1,202}\text{DFOB}$ o il $\text{PIP}_{1,202}\text{BOB}$, desiderato.

Al termine delle sintesi, si sono ottenuti due liquidi ionici trasparenti, liquidi a temperatura ambiente e viscosi (in particolare quello con anione BOB).

7.2 Caratterizzazione dei liquidi ionici

I liquidi ionici sintetizzati sono stati sottoposti a diverse caratterizzazioni, per verificare che le loro proprietà fossero compatibili con le applicazioni in batteria. Per quanto riguarda la caratterizzazione termica, l'analisi termogravimetrica, TGA (TGA2, Mettler-Toledo), è stata

condotta fino al raggiungimento dei 500 °C con una rampa di riscaldamento di 5 °C/min in flusso di azoto, allo scopo di osservare a quale temperatura i due liquidi ionici iniziassero a decomporsi (**Fig. 3**). Entrambi hanno mostrato di essere stabili fino a 280 °C, un valore estremamente promettente per i futuri scopi applicativi. Più in particolare, PIP_{1,202}BOB mostra un processo di decomposizione a singolo step (dovuto alla rottura della porzione ossalica dell'anione) mentre il PIP_{1,202}DFOB è caratterizzato da una decomposizione a due step (prima della porzione ossalica dell'anione, poi dei legami B-F).

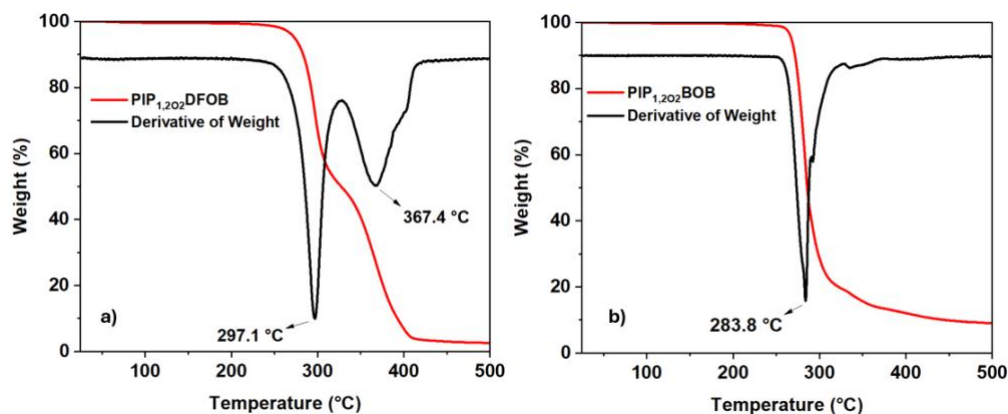


Figura 3: Curve TGA di a) PIP_{1,202}DFOB, b) PIP_{1,202}BOB.

La calorimetria differenziale a scansione, DSC (DSC 821, Mettler-Toledo), è stata invece usata per osservare le transizioni di fase dei due liquidi ionici. La procedura è stata condotta tra -120 °C e +120 °C, con una rampa di riscaldamento di 5 °C/min. Nessuno dei due liquidi ionici ha mostrato fenomeni di cristallizzazione, risultato atteso data la presenza di una porzione eterea nel catione, ma solamente transizioni vetrose (**Fig. 4**). Entrambi hanno comunque mostrato assenza di fenomeni termici fino ad almeno -30 °C, confermando la bontà di questi materiali per l'applicazione nelle batterie anche a bassa temperatura.

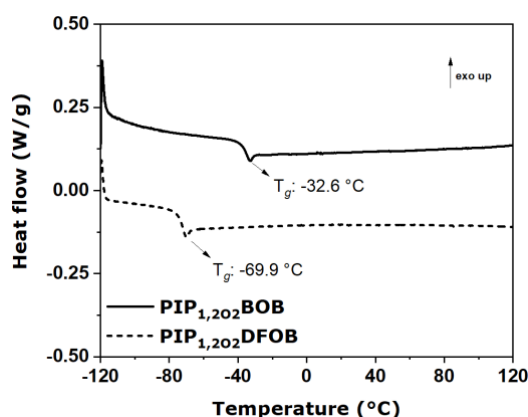


Figura 4: Curve DSC dei due liquidi ionici

Per quanto riguarda le analisi spettroscopiche, entrambi i liquidi ionici sono stati caratterizzati tramite spettroscopia infrarossa in riflettanza totale attenuata, ATR-FTIR (Bruker-Alpha II). Gli spettri ottenuti sono riportati in **Fig. 5**, evidenziando i picchi associati ai rispettivi anioni.

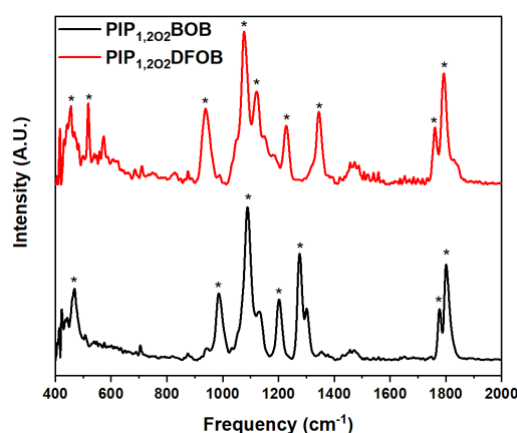


Figura 5: Spettri ATR-FTIR dei liquidi ionici

La conducibilità ionica dei due liquidi ionici è stata misurata a 20 °C tramite spettroscopia di impedenza elettrochimica, utilizzando una cella di conducibilità dal setup personalizzato (costante di cella. 0.153 cm⁻¹) collegata ad un potenziostato Bio-Logic VMP-3. Il valore di conducibilità è stato calcolato a partire dalla resistenza (R) ottenuta ad alta frequenza. PIP_{1,202}DFOB è risultato avere una conducibilità di 1.18 mS/cm (R = 132 Ohm), mentre PIP_{1,202}BOB di 0.04 mS/cm (R = 3700 Ohm).

7.3 Test elettrochimici in cella

Verificate le proprietà dei liquidi ionici sintetizzati, si è ritenuto di poter procedere alla preparazione di miscele costituite da LP30 (1.0 M LiPF₆ in 1:1 v/v EC:DMC, Merck KGaA, Darmstadt, Germany) e liquido ionico, da utilizzare come elettroliti in prototipi di cella. Tali prototipi prevedono l'uso di anodi in litio metallico accoppiati con catodi ad elevato potenziale, come LNMO (LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₂, NEI Corporation) o LRLO (Li_{1.24}Mn_{0.62}Ni_{0.14}O₂, fornito dall' ENEA).

In entrambi i casi, il materiale catodico stato mescolato con carbone SuperP (Timcal) e polivinilidene fluoruro, PVdF (Solef 6020), in rapporto 8:1:1 in peso, disperso in un opportuno solvente (N-Metil pirrolidone, NMP, Aldrich) e poi depositato su un supporto di alluminio, utilizzando la tecnica del *doctor-blade* per controllare lo spessore risultante dopo rimozione del solvente e garantire una dispersione omogenea. Dopo essere stato asciugato a 50° C, dal film elettrodico ottenuto sono stati ricavati elettrodi con superficie di 0.785 cm², essiccati sottovuoto a 110 °C per una notte e poi portati in una *glove-box* con atmosfera di argon per l'assemblaggio delle celle.

Tutti i test elettrochimici per i sistemi Li||LNMO sono stati condotti utilizzando un ciclatore MACCOR Serie 400, mentre quelli riguardanti i sistemi Li||LRLO sono stati condotti in un ciclatore NEWARE WHW-200L-160CH-B, con termostatazione a 30 °C.

In **Fig. 6** sono le capacità specifiche in scarica e le efficienze coulombiche nel corso di 150 cicli a 1C (147 mA/g di materiale attivo) ottenuti utilizzando PIP_{1,202}DFOB come additivo per LP30 a concentrazioni variabili (0, ovvero puro LP30, 0.1, 0.3, 0.5 e 1.0 M) ed elettrodi di LNMO. Come è possibile notare, quando una cella contiene solamente LP30 come elettrolita, essa tende a mostrare nel corso della ciclazione una capacità relativamente stabile di circa 120 mAh/g, accompagnata da un'efficienza coulombica del 99% per poco più di 100 cicli, dopo i quali essa

tende a crollare e portare al rapido fallimento della cella. Quando invece un quantitativo di $\text{PIP}_{1,202}\text{DFOB}$ pari a 0.1, 0.3 o 0.5M viene aggiunto alla cella si può notare un netto miglioramento della stabilità mantenendo valori elevati di efficienza coulombica (97.2, 94.6 e 94.2% rispettivamente) per 150 cicli, con solo occasionali cadute (Fig. 6b). Una concentrazione più elevata invece, pari a 1M, porta a un gran numero di cadute nel corso della ciclazione, con un'efficienza coulombica media di solo il 90%. Concentrandosi invece sulle capacità in scarica delle celle (Fig. 6a), notiamo che in tutti i casi in cui il liquido ionico è stato addizionato all'elettrolita abbiamo una notevole riduzione delle capacità con il passare dei cicli rispetto alla cella con puro LP30 e in generale si osservano (eccetto che nel caso della concentrazione 0.3M) capacità più basse rispetto al puro LP30, fenomeno probabilmente dovuto alla maggior viscosità delle miscela, e conseguente ridotta conducibilità, rispetto al puro LP30. Complessivamente, aggiungere una concentrazione limitata di liquido ionico, dell'ordine di 0.1 o, meglio, 0.3M di $\text{PIP}_{1,202}\text{DFOB}$ al LP30, sembra offrire il miglior compromesso tra stabilità e performances delle celle.

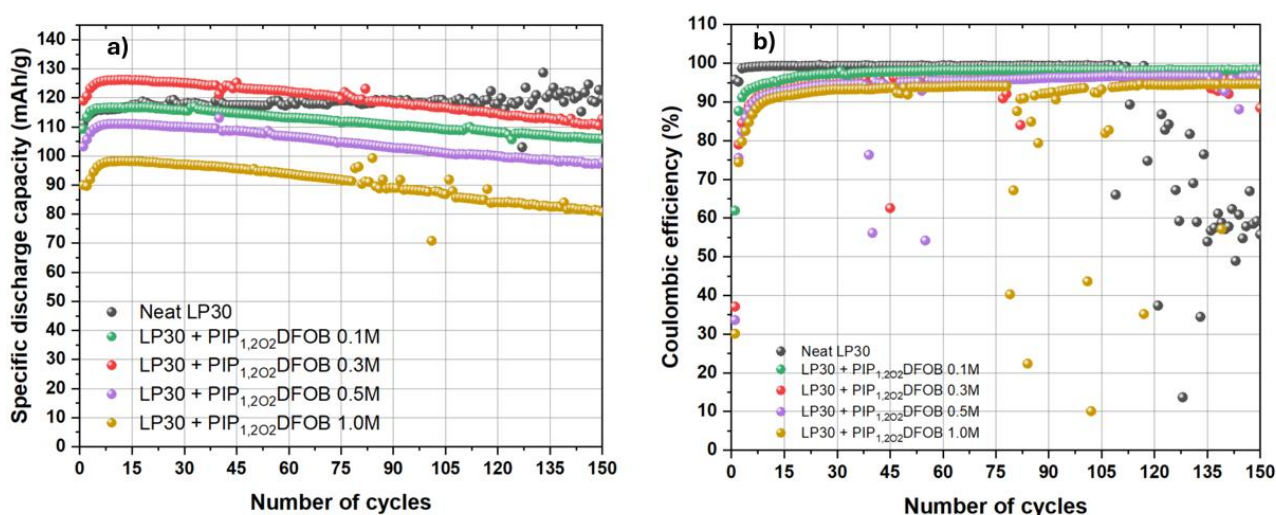


Figura 6: a) Capacità specifiche in scarica e b) efficienze coulombiche di celle Li||LNMO aventi come elettrolita LP30 o LP30 + di $\text{PIP}_{1,202}\text{DFOB}$ a varie concentrazioni molari.

In relazione al $\text{PIP}_{1,202}\text{BOB}$, sono state testate solamente le concentrazioni 0.1 e 0.3M, inquanto tale liquido ionico si è mostrato fin da subito molto più viscoso e con conducibilità ionica più bassa rispetto al $\text{PIP}_{1,202}\text{DFOB}$. I risultati in cella sono riportati in **Fig. 7**. Osservando le efficienze coulombiche, si può notare come il $\text{PIP}_{1,202}\text{BOB}$ offra risultati equivalenti a quelli ottenuti col puro LP30 (diversamente dal $\text{PIP}_{1,202}\text{DFOB}$), sebbene, nel caso della concentrazione 0.3M, si abbia un notevole numero di cadute nel corso delle ciclazione (ma comunque meno frequenti che puro nel LP30 e comunque mai sotto il 70%). Guardando invece alle capacità, possiamo notare che l'aggiunta di questo liquido ionico non causa particolari decrementi rispetto al puro LP30 e che esse si mantengano estremamente stabili nel corso di 150 cicli. Complessivamente, un'aggiunta di $\text{PIP}_{1,202}\text{BOB}$ a una bassa concentrazione molare sembra essere un approccio promettente, con forti benefici per la stabilità del sistema e senza particolari perdite di capacità.

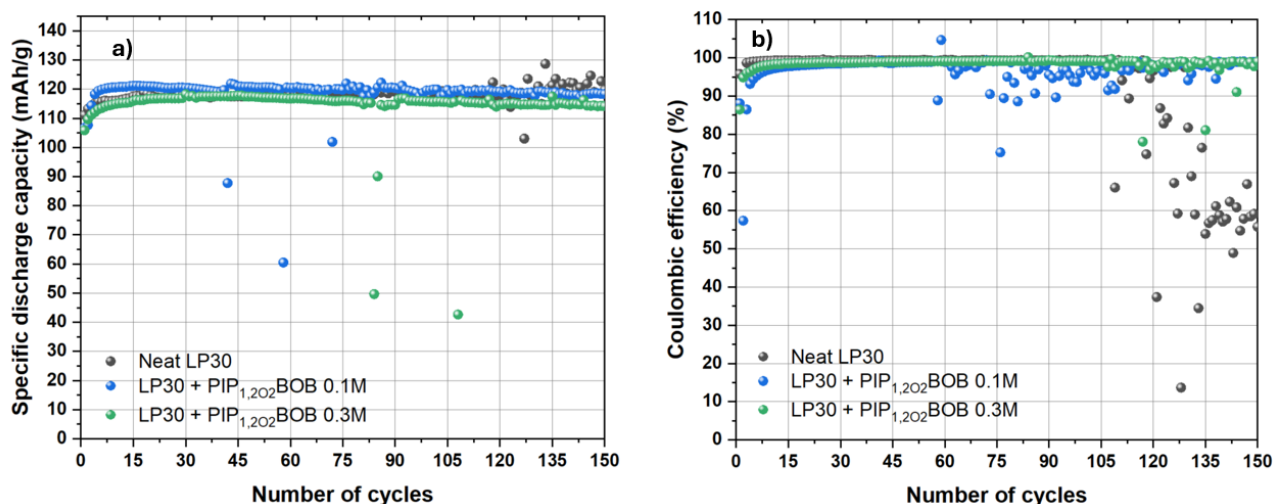


Figura 7: a) Capacità specifiche in scarica e b) efficienze coulombiche di celle Li||LNMO aventi come elettrolita LP30 o LP30 + di PIP_{1,202}BOB a varie concentrazioni molari.

Le miscele di LP30 e liquidi ionici a una concentrazione di 0.3M sono inoltre state sottoposte a misure di conducibilità con le stesse procedure usate per i liquidi ionici puri. La miscela contenente PIP_{1,202}DFOB ha mostrato una conducibilità a 20 °C di 5.88 mS/cm ($R = 26 \text{ Ohm}$) mentre quella contenente PIP_{1,202}BOB di 0.22 mS/cm ($R = 700 \text{ Ohm}$).

Infine, entrambi le miscele più promettenti, con concentrazione 0.3M di liquido ionico, sono state testate anche in prototipi di cella con configurazione Li||LRLO, studiandone le prestazioni di carica e scarica a confronto con quelle di una cella contenente il solo LP30 come elettrolita. In **Fig. 8** sono riportati i risultati ottenuti da ciclaioni condotte a C-rate pari a 0.1 (37.7 mA/g).

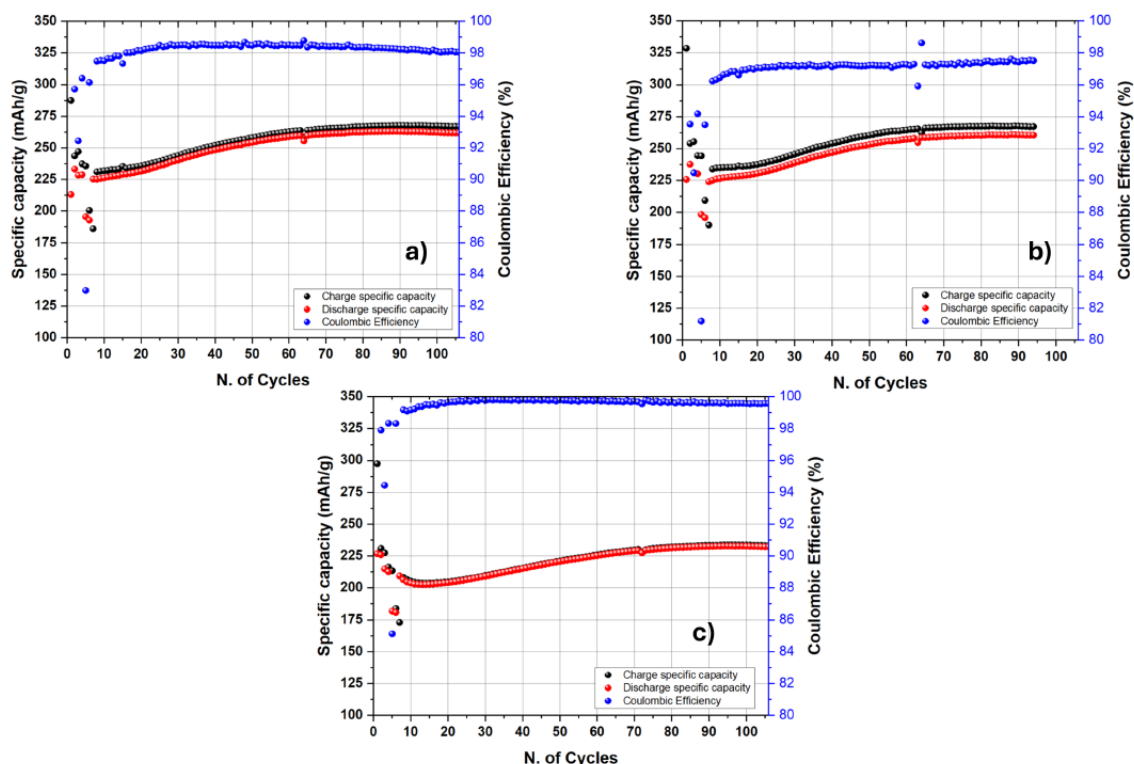


Figura 8: Capacità specifiche in carica, scarica ed efficienze coulombiche di sistemi Li||LRLO aventi come elettrolita: a) LP30 + PIP_{1,202}BOB, b) LP30 + PIP_{1,202}DFOB, c) LP30.

Come possibile notare l'aggiunta dei liquidi ionici in questo caso ha portato, in entrambi i casi, a un incremento delle capacità sia in carica che in scarica (circa 250 mAh/g di capacità in scarica al 50° ciclo quando i liquidi ionici sono presenti nel sistema, in contrasto con i 225 mAh/g di quando essi sono assenti). Inoltre, la presenza dei liquidi ionici sembra essere in grado di limitare l'iniziale perdita di capacità che avviene nei primi cicli, indicando una possibile alterazione del meccanismo redox nel materiale che sarà analizzata più approfonditamente in futuro. Infine, va notato come la presenza dei liquidi ionici porti a un calo dell'efficienza coulombica media di circa il 2% rispetto all'uso del puro LP30 (efficienza >99% in quest'ultimo caso, circa del 98% nel caso dei liquidi ionici). Nonostante la piccola perdita di efficienza coulombica vada ottimizzata, si ritiene che l'impegno di queste miscele a base di liquidi ionici possa essere funzionale per l'ottenimento di batterie ad alta capacità. Si ringrazia in questo contesto la dottoressa Laura Silvestri, che ha fornito il materiale catodico $\text{Li}_{1.24}\text{Mn}_{0.62}\text{Ni}_{0.14}\text{O}_2$ (LRL0), permettendo un proficuo scambio volto all'ottenimento degli obiettivi di progetto.

8 Pubblicazioni scientifiche

"Insight into physico-chemical properties of oxalatoborate-based ionic liquids through combined experimental-theoretical characterization", Matteo Palluzzi, Giorgia Mannucci, Akiko Tsurumaki, Matteo Busato, Maria Assunta Navarra, Paola D'Angelo, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2024, 26, 28495.

9 Eventi di disseminazione

"Green Ionic Liquids additives in high-voltage lithium batteries", Matteo Palluzzi, Giorgia Mannucci, Akiko Tsurumaki, Matteo Busato, Paola D'Angelo, Maria Assunta Navarra. Presentazione orale al convegno NanolInnovation 2024, Roma, 9-13/09/2024.