



Ricerca di Sistema elettrico

Realizzazione di celle con diverse formulazioni di elettroliti

Silvia Bodoardo, Carlotta Francia, Julia Amici

REALIZZAZIONE DI CELLE CON DIVERSE FORMULAZIONI DI ELETTROLITI

Silvia Bodoardo, Carlotta Francia, Julia Amici (Politecnico di Torino, Dipartimento di Scienza Applicata e Tecnologia)

SettembreE 2018

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2017

Area: Trasmissione e distribuzione dell'energia elettrica

Progetto: Sistemi di accumulo di energia per il sistema elettrico

Obiettivo: Ricerca e sviluppo di accumulatori elettrochimici innovativi

Responsabile del Progetto: Pier Paolo Prosini, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Ottimizzazione dell'elettrolita ed elettrodo negativo in batterie Li-Aria"

Responsabile scientifico ENEA: Dott.ssa Margherita Moreno

Responsabile scientifico Politecnico di Torino: Prof. Silvia Bodoardo

Indice

OTTIMIZZAZIONE DI ELETTROLITI LIQUIDI CON DIVERSA COMPOSIZIONE.....	2
1 SOMMARIO.....	4
2 INTRODUZIONE	5
3 PARTE SPERIMENTALE.....	7
3.1 PREPARAZIONE DEL LIQUIDO IONICO.....	7
3.2 PREPARAZIONE DELLA CELLA	9
3.3 CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA.....	10
3.4 STUDIO DELLA DECOMPOSIZIONE DEL SOLVENTE TEGDME ATTRAVERSO LA TECNICA DI RISONANZA DI SPIN ELETTRONICO	13
3 CONCLUSIONI.....	14
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	14

1 Sommario

In questo rapporto tecnico sono state studiate nuove composizioni di elettroliti per batterie litio aria a base di solventi di natura eterea e liquidi ionici. In particolare sono confrontati il comportamento di alcuni elettroliti basati sul tetraetilenglicol dimetil etere contenente diversi liquidi ionici che sono stati sintetizzati all'interno del gruppo di ricerca. Il liquido ionico è stato sintetizzato utilizzando metodologie a basso impatto ambientale e con l'uso di solventi acquosi.

2 Introduzione

Inizialmente, lo studio delle batterie al litio-aria è stato effettuato utilizzando l'elettrolito LiPF_6 disciolto in solventi a base di carbonato [1] quali propilene carbonato, etilene carbonato, dietil carbonato e dimetil carbonato. Tuttavia, questi tipi di solventi sono soggetti [2] a reazioni di decomposizione che portano alla formazione di carbonato di litio (Li_2CO_3) e carbonati alchilici di litio. Durante il processo di scarica, queste specie risultano costituire prodotto principale della reazione, a scapito dei prodotti desiderati che sono Li_2O_2 e Li_2O . La decomposizione di questi solventi inizia dall'attacco dei radicali superossido, che sono intermedi di reazione di riduzione dell'ossigeno, durante la scarica. Il Litio Carbonato richiede un elevato potenziale per essere ossidato durante la ricarica, quindi, si genera un accumulo di questa specie al catodo. Nel caso di carbonati di litio-alchile, essi sono ossidati più facilmente, generando CO_2 e CO . La decomposizione di questi solventi limita la ricarica del sistema, le sovratensione e influisce negativamente sul numero di cicli di scarica e carica. Ciò ha comportato la scelta di solventi alternativi più stabili.

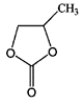
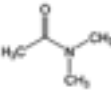
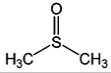
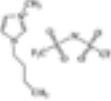
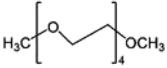

Un solvente ideale per i sistemi di aria al litio, deve soddisfare i seguenti requisiti:

- elevata stabilità col litio metallico,
- un elevato potenziale di ossidazione,
- bassa pressione di vapore e alto punto di ebollizione,
- elevata solubilità del sale di litio
- una buona stabilità chimica.

Ad oggi ci sono stati molti studi con diversi tipi di solventi, ma non ha trovato alcuna essere completamente inerte e soddisfa tutti i requisiti menzionati anteriormente [3]. Tra i solventi sono studiati solventi ammidici, solfoni, liquidi ionici ed eteri, come elencato nella **Tabella 1**.

Utilizzando solventi di natura eterea come TEGDME e DME, Li_2O_2 è il prodotto di scarica predominante. Tuttavia, vi sono anche vari prodotti diversi da Li_2O_2 [4,5]. Ad esempio, si è trovato un polimero avente la formula chimica $[\text{OCH}_2\text{OCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{CH}_2\text{O}]_n$ con lunghe catene di tipo - $[\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}]$ - e - $[\text{OCH}_2\text{COO}]$ -, generati da reazioni di esterificazione e polimerizzazione del solvente TEGDME, che si verificano a causa di attacco nucleofilo dei radicali superossido seguita da decomposizione ossidativa di solvente [4].

Tabella 1. Principali solventi utilizzati per la realizzazione di soluzioni elettrolitiche per batterie al litio.

Solvente	Peso molecolare	struttura	Costante dielettrica ϵ (25°C)	Donor number (kcal mol ⁻¹)	Viscosità η cP (25°C)	Tensione di vapore (kPa, 25°C)
Carbonato: Propilencarbonato (PC)	102		64,92	15,1	2,53	0,160 (55°C)
Ammidi: Dimetilacetamide (DMA)	87		37,78	27,8	0,927	0,17
Solfoni: Dimetilsolfossido (DMSO)	78		46,45	29,8	1,991	56
Liquidi ionici: [C ₄ mim][Ntf ₂]	419,36		-	-	44	-
Eteri: Tetraetilenglicoldimetiletere (TEGDME)	222		7,79	16,6	4,05	<1,33
Eteri: Dimetossietano (DME)	90		7,2	20	0,455	6,4 (20°)

Freunberger [6] ha evidenziato che, durante la prima scarica, oltre al prodotto Li_2O_2 si formano miscele di Li_2CO_3 , HCO_2Li , $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Li}$, CO_2 e H_2O dalla decomposizione dell'elettrolita (1M LiPF_6 in TEGDME). La Figura 1 mostra uno schema in cui gli autori propongono un possibile meccanismo per il processo di scarica delle celle al litio-aria quando viene utilizzato un solvente a base di etere. Il processo inizia con la riduzione di O_2 al catodo e formazione di superossido (reazione (1)), che con ioni Li^+ può formare LiO_2 e Li_2O_2 (reazioni (2) e (3)). Alternativamente si può estrarre un protone dal solvente per formare un radicale corrispondente ad (a), che a sua volta, può portare al perossido (b) (reazione (4) e (5)). Specie come (b) possono facilmente subire reazioni di decomposizione ossidativa intermedie che possono portare alla formazione di H_2O , CO_2 , formiato litio e acetato di litio (reazione (6)). Gli autori menzionano che ci sono molti modi in cui la decomposizione ossidativa può aver luogo; quindi è abbastanza complesso formulare una singola via di reazione.

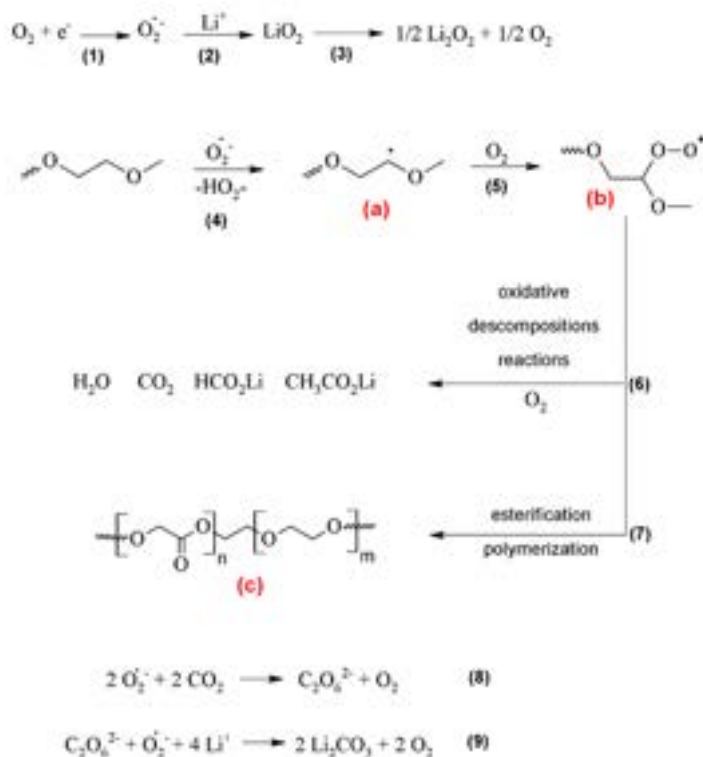


Figura 1. Meccanismo proposto per reazioni che si verificano durante il processo di scarica [6]

La formazione dell'intermedio (b) può anche verificarsi per riarrangiamento (reazione (7)) e generare polieteri / esteri, rappresentate da (c). Per quanto riguarda la formazione di Li_2CO_3 , questa specie può essere formata attraverso le reazioni (8) e (9). Un altro fattore rilevante che influenza le prestazioni di questi sistemi corrisponde al tipo di sale che viene utilizzato per la formulazione dell'elettrolita. All'inizio, il sale al litio esafluorofosfato (LiPF_6) era ampiamente usato, ma a causa della sua bassa stabilità nei solventi a base di carbonati, si è passati a considerare altri tipi di sali come perclorato di litio (LiClO_4), tetrafluoroborato di litio (LiBF_4), litio trifluorometansolfonato (LiTf), litio bis (trifluorometansolfonil) imide (LiTFSI), litio bis (ossalato) borato (LiBOB). Per quanto riguarda i solventi aprotici, questi sali devono avere un'alta stabilità verso le specie di ossigeno ridotte (superossido e perossido).

Nasybulin et al. [7] hanno studiato le prestazioni e la decomposizione di vari sali elettrolitici comunemente utilizzati nelle batterie al litio-aria corrispondenti a LiTf , LiTFSI , LiPF_6 , LiBF_4 , LiBOB e LiClO_4 ad una concentrazione fissa di 1 M in TEGDME. I prodotti di reazione sono stati caratterizzati mediante tecniche XRD, XPS e NMR. Lo studio è stato quello di analizzare i prodotti ottenuti nella superficie dei catodi dopo aver eseguito i primi cicli di carica e scarica, trovando che i sali di LiBr e LiClO_4 hanno mostrato una maggiore stabilità rispetto ad altri sali. L'uso di sali fluorurati come LiTf , LiTFSI , LiPF_6 e LiBF_4 presenta il

fluoruro di litio come prodotto principale di decomposizione (LiF (s)). Nel caso si utilizzi LiBOB il prodotto di decomposizione è ossalato di litio ($\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$). Quindi, gli autori hanno condotto studi sulla ciclabilità per ciascun sistema con il rispettivo sale, che sono indicati nel numero di cicli rispetto al grafico della capacità (mAh / g) della Figura 2 (b). Le tendenze rilevate in questa analisi non erano le stesse dello studio a scarica completa, poiché il sale di LiClO_4 , che era stato classificato come relativamente stabile, mostrava una maggiore perdita di capacità all'aumentare del numero di cicli rispetto a sali classificati come instabili corrispondenti a LiTF, LiPF_6 e LiTFSI. Si è attribuita a questa ciclabilità limitata non solo all'instabilità degli anioni dei sali ma anche al grande contributo dovuto alla decomposizione del solvente. Questa instabilità causerebbe un grande accumulo di specie nel catodo che genererebbe un aumento della sovratensione principalmente durante il processo di carica.

Ad oggi, non si è ancora trovato una formulazione elettrolitica che, nel complesso, sia totalmente inerte. Questo problema rimane un ostacolo estremamente importante nelle batterie Li-O_2 per applicazioni future.

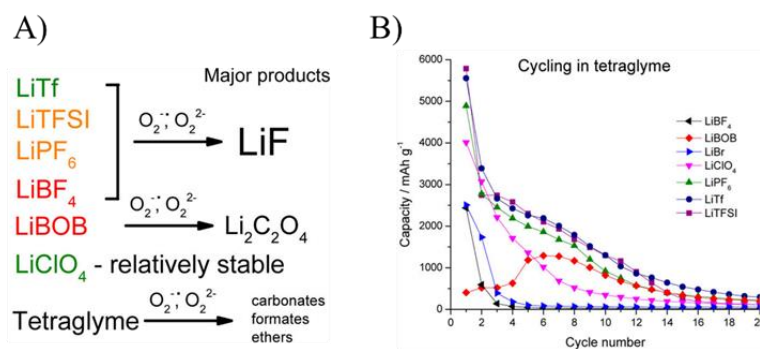


Figura 2. a) Prodotti di decomposizione trovati in catodi dopo prima scarica completa con elettroliti diversi a una densità di corrente di $0,05 \text{ mA cm}^{-2}$. (b) Studio di scarica / carica continua di batterie Li-O_2 con vari elettroliti a una densità di corrente di $0,05 \text{ mA cm}^{-2}$. (Immagine tratta [7])

Un metodo per stabilizzare gli elettroliti è quello di utilizzare liquidi ionici ad elevata purezza.

In questo report, si sono confrontati il comportamento del TEGDME contenenti diversi liquidi ionici sintetizzati nel gruppo di ricerca.

3 Parte sperimentale

3.1 Preparazione del liquido ionico

I liquidi ionici testati e a base pirrolidinium (PYR13TFSI & PYR14TFSI) sono idrofobi e sono stati sintetizzati con un metodo a 5 stadi

1-Purificazione dei reagenti:

I reagenti 1-metil- Pirrolidina (1-methylpyrrolidine) e 1-bromopropano sono purificati con carbone attivo ed allumina mentre il sale lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)- LiTFSI.

2-Sintesi del precursore (PYR13Br):

Il precursore è stato preparato tramite la reazione di addizione nucleofila tra 1-metil- Pirrolidina e 1-bromopropano. I reagenti vengono miscelati a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ per 25 minuti mantenendo un eccesso 5% in massa del 1-metil- Pirrolidina. La resa della reazione è quasi 100%.

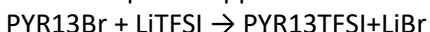
3- Purificazione del precursore (PYR13Br):

La purificazione del precursore viene eseguita con carbone attivo (AC) ed allumina. Il rapporto tra massa del carbone attivo, Al₂ O₃ e PYR13Br viene definito in base ai risultati di esperimenti precedenti. I rapporti utilizzati sono:

Al₂ O₃: AC (3:2) e Al₂ O₃ + AC: PYR13Br (3:2). Dopo l'aggiunta del carbone attivo e allumina, lo slurry così ottenuto viene agitato per 18 ore e poi successivamente viene filtrato. La fase liquida purificata viene recuperata per il passaggio successivo.

4- Sintesi del liquido ionico PYR13TFSI:

Il liquido ionico finale viene prodotto tramite la reazione di doppio scambio tra PYR13Br e LiTFSI con 3% in eccesso rispetto rapporto stechiometrico.



5- Risciacquo del PYR13TFSI:

Per rimuovere il sale e le impurezze, il liquido ionico finale è stato lavato fino a 7 volte con acqua deionizzata e dopo ogni lavaggio è stata misurata la conducibilità ionica: infatti, l'andamento decrescente dei valori della conducibilità dopo ogni lavaggio, conferma la riduzione dei sali nel liquido ionico.

Uno schema dei vari passaggi della sintesi e purificazione dei liquidi ionici è riportato in **Figura 3**.

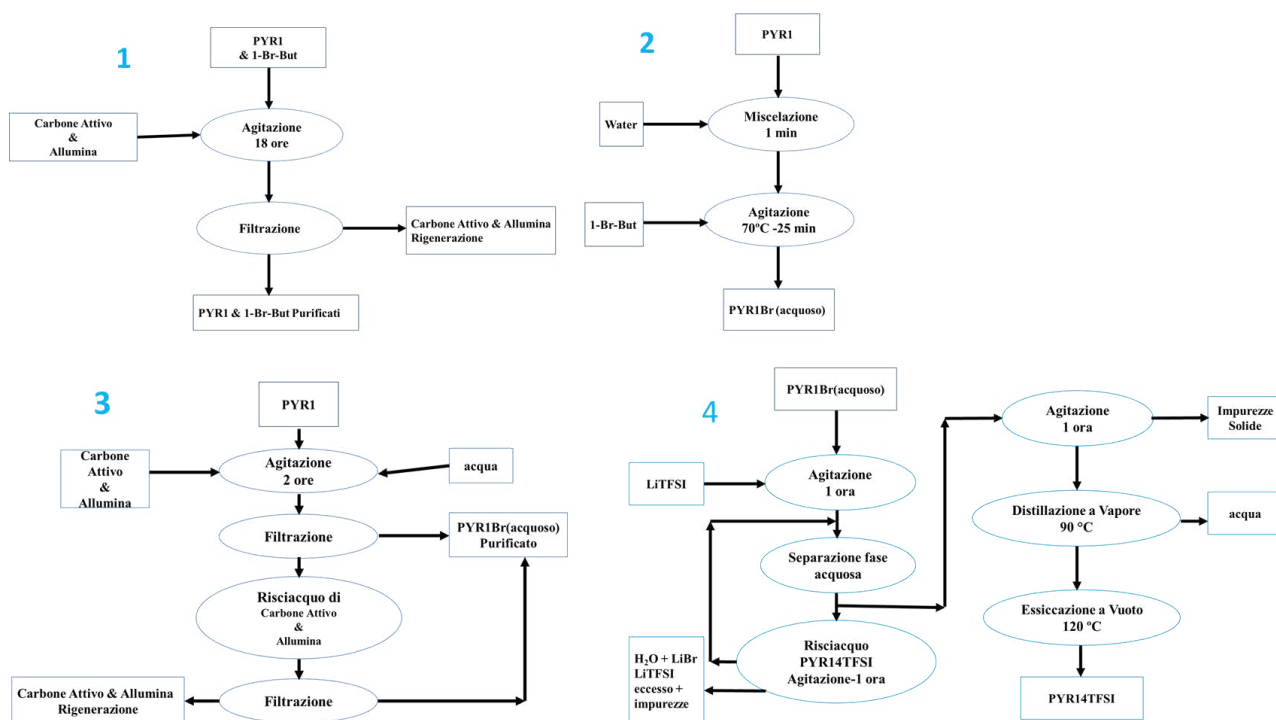
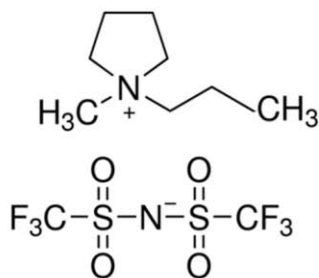
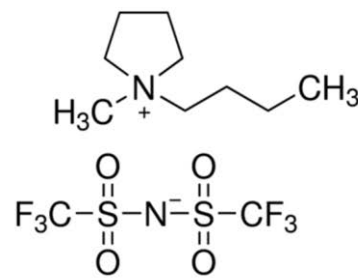


Figura 3. Rappresentazione a blocchi della preparazione e purificazione dei liquidi ionici



PYR13TFSI



PYR14TFSI

Figura 4. Formule di struttura dei liquidi ionici ottenuti

Il vantaggio principale di questa sintesi consiste nel fatto che si usa solo acqua come solvente. Inoltre, i reagenti costosi a base Iodio sono sostituiti con quelli a base Bromo che sono meno costosi, meno tossici e più stabili. La procedura che è stata applicata per la purificazione dei reagenti ha dimostrato di essere molto efficace per ottenere i liquidi ionici ad alta purezza e il metodo risulta meno costoso dei comuni metodi utilizzati.

3.2 Preparazione della cella

Come elettrolita standard è stato scelto TEGDME + 1MLiTFSI. Gli altri elettroliti sono stati preparati con l'aggiunta del 20% in massa dei liquidi ionici. Sono state preparate due dei sali con rapporto molare (9:1) PYR13TFSI + LiTFSI (9:1) & PYR14TFSI + LiTFSI (9:1).

Per le misure delle conducibilità ionica si sono utilizzate El Cell e in celle simmetriche (Li/Whatmann/Li), assemblate in glove box riempita con l'Argon. Le misure di conducibilità ionica sono state eseguite da temperatura ambiente fino a 80°.

Per le misure galvanostatiche, le celle sono costituite da Li/Elettrolita/GDL. La capacità specifica di scarica è stata misurata a corrente 1mA/cm².

Gli elettrodi utilizzati in questo lavoro sono dei Gas Diffusion Layers commerciali (GDL, Sigracet) con strato di carbone poroso, per garantire una buona riproducibilità delle misure. Gli elettrodi sono stati tagliati a sezione circolare e seccati in vuoto a 80°C come riportato in figura 5, dove si riporta anche uno schema della cella commerciale El-Cell ad aria utilizzata per le prove elettrochimiche.

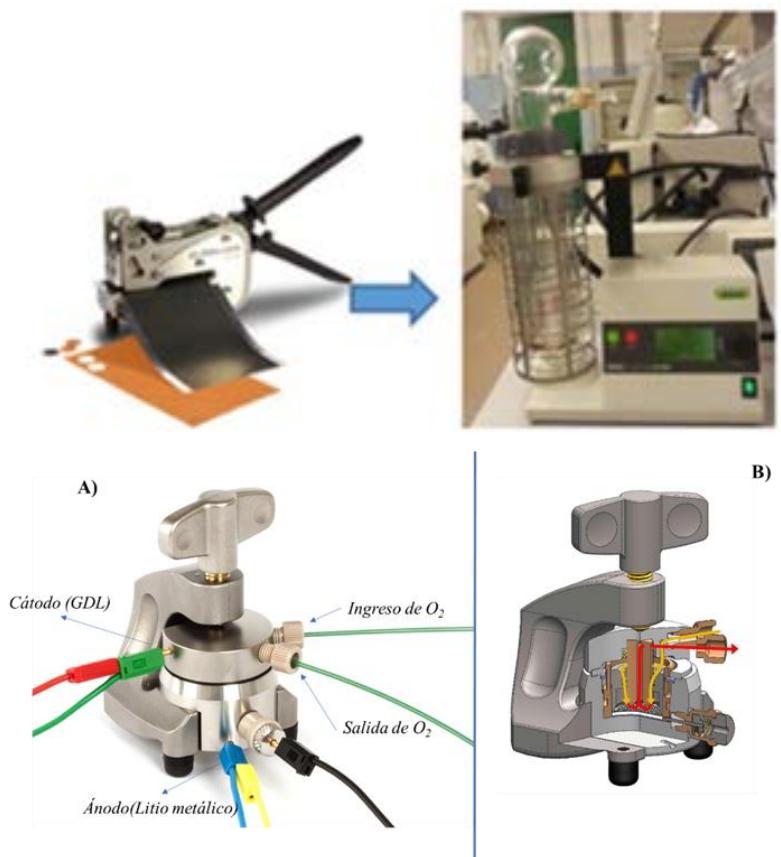


Figura 5. Preparazione dei catodi a diffusione di gas e cella di misura EI-Cell.

3.3 Caratterizzazione elettrochimica

Sono state realizzate misure di conducibilità ionica dei vari elettroliti con le composizioni indicate in tabella 2, che riporta anche le capacità ottenute e descritte in seguito.

Le misure di conducibilità a temperature crescenti sono riportate in Figura 6 mostrano valori interessanti per tutte le composizioni studiate. L' elettrolita con la composizione TEGDME +1M TFSI+ 20% PYR13 ha dimostrato conducibilità relativamente più alta.

Questo aspetto rende tutti gli elettroliti utilizzabili per le applicazioni elettrochimiche ma la misura della sola conducibilità ionica non rappresenta un discrimine per la selezione dell'elettrolita più indicato nelle celle Litio aria.

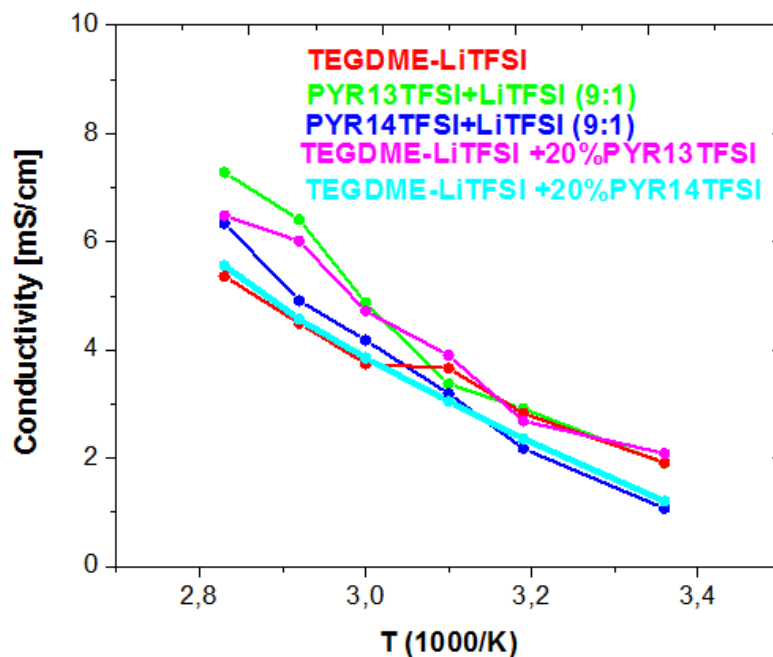


Figura 6. Plot di Arrhenius di celle contenenti diversi elettroliti a base di TEGDME e liquidi ionici

Sono state eseguite curve di scarica completa alla corrente di 0.1 mA/cm². La cella è stata realizzata utilizzando un anodo di litio metallico non protetto e un catodo di GDL e cioè un carbonio microporoso senza alcun catalizzatore. La scelta di questi materiali elettrodi è stata fatta per caratterizzare al meglio l'elettrolita, senza influenze da parte dei materiali utilizzati agli elettrodi. Il valore della corrente è comunque piuttosto elevato per queste celle, ma è stato scelto per non avere tempi troppo lunghi nelle misure, da un lato, e dall'altro per proporre valori più vicini alle applicazioni.

I risultati sono riportati in Figura 2. Si possono osservare differenze importanti. L'utilizzo del TEGDME risulta essere molto utile e indispensabile per ottenere capacità misurabili. L'elettrolita standard ha dimostrato capacità più alta seguito dalla cella con TEGDME +1 M LiTFSI+ 20% PYR13.

Questo porta pensare anche sia molto importante utilizzare gli eteri in questo tipo di applicazioni, perché l'uso del liquido ionico non abbia effetto importante nella scarica completa della cella. Dove il liquido ionico può avere un ruolo importante e sulla protezione dell'anodo e del catodo durante lunghe ciclazioni. Quest'ultimo aspetto verrà studiato più approfonditamente nel prossimo progetto.

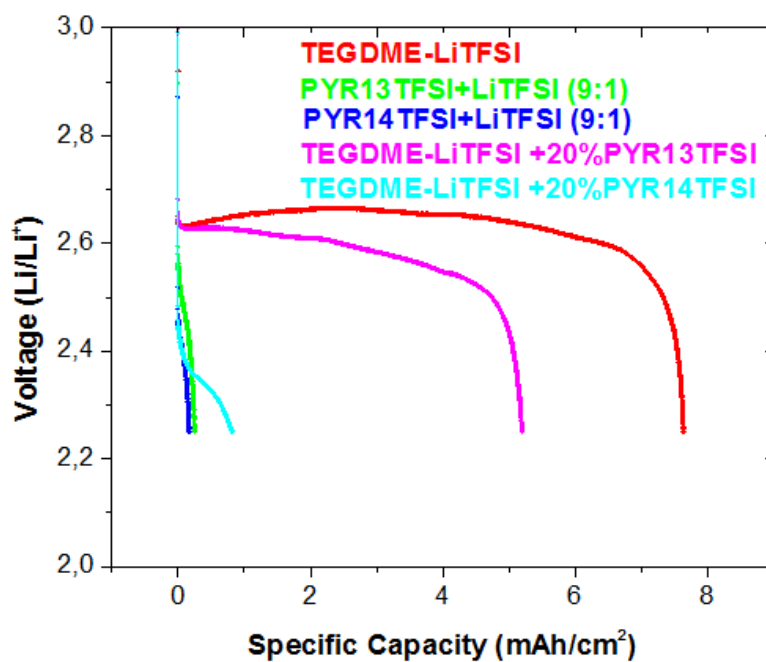


Figura 7. Curve di scarica con i diversi elettroliti, Cella Li/elettrolita/GDL

Tabella 2. Tabella riassuntiva degli elettroliti caratterizzati e dei valori di capacità ottenuti.

Discharge Capacity

Solvente\Sale	LiTFSI
TGDME	8,35 mAh/cm ²
PYR13TFSI + LiTFSI (9:1)	0,25 mAh/cm ²
TGDME +PYR13TFSI	5,2 mAh/cm ²
PYR14TFSI + LiTFSI (9:1)	0,17 mAh/cm ²
TGDME +PYR14TFSI	0,8 mAh/cm ²

3.4 Studio della decomposizione del solvente TEGDME attraverso la tecnica di risonanza di spin elettronico

Per determinare se durante le condizioni di funzionamento di una batteria Li-O₂, il solvente TEGDME subisce reazioni di decomposizione, uno studio è stato condotto con la tecnica della risonanza di spin elettronico (ESR), che permette di caratterizzare la formazione di specie radicaliche attraverso l'uso di una molecola di cattura, che consente di aumentare la vita del radicale generato, consentendo così la rilevazione di questa specie. In questo studio, la molecola DMPO è stata usata come trappola.

In questo studio si è preventivamente determinato con l'elettrodo rotante quale sia il potenziale di ossidazione di Li₂O₂. Tale potenziale è stato poi applicato durante caratterizzazione di specie radicaliche attraverso ESR. E' per questo motivo che, prima di questo studio, è stata effettuata una caratterizzazione elettrochimica mediante la tecnica di voltammetria ciclica utilizzando come elettrolita una soluzione di H₂O₂ a 0,1 M in LiClO₄ TEGDME, utilizzando come elettrodo di lavoro un elettrodo di platino.

Una volta ottenuto il potenziale di ossidazione, è stata effettuata la caratterizzazione delle specie radicaliche. La molecola DMPO (200 mM) è stata usata come spin trap. Durante tutte le analisi, l'ossidazione elettrochimica in situ è stata eseguita in un mezzo aprotico applicando un potenziale di 0,4 V rispetto ad Ag/AgCl. Gli spettri ESR sono stati registrati, sia in presenza che in assenza di Li₂O₂. Gli spettri ottenuti sono mostrati in Figura 8.

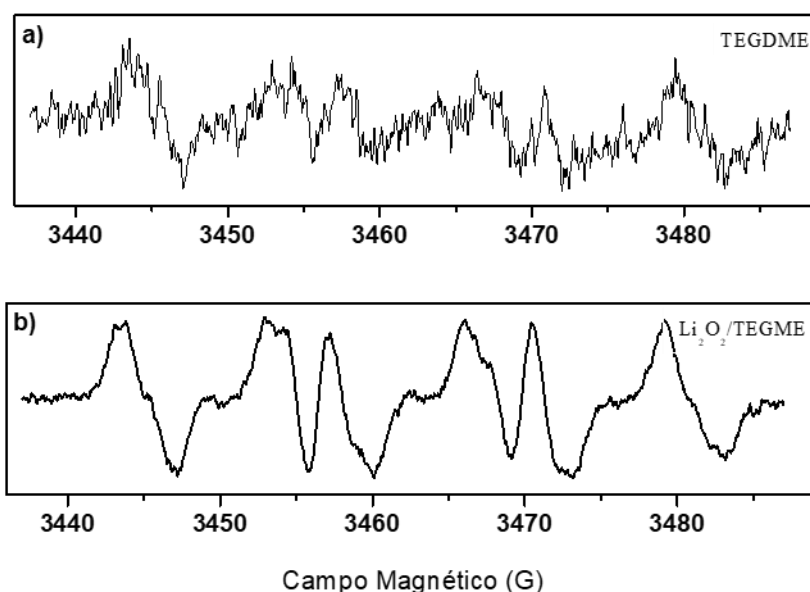


Figura 8. a) Spettro di 0,1 M LiClO₄ in TEGDME. b) Spettro Li₂O₂ in 0,1M LiClO₄ in TEGDME. In tutti gli spettri, il 5,5-dimetil-1-pirrolina N-ossido (DMPO) è stato usato come trappola.

In Figura 8 il modello iperfino dell'elettrolita TEGDME 0.1M LiClO₄ in assenza di Li₂O₂ mostra linee a bassa risoluzione, assegnabili al carbonio radicale. Questo risultato mostra che il solvente subisce reazioni di decomposizione quando si applica il potenziale di ossidazione di 0,4 V, senza la presenza di Li₂O₂. Tuttavia, le basse intensità dei segnali sono indicative di una bassa concentrazione del radicale generato.

In presenza di Li_2O_2 si identifica una specie centrata sul carbonio attribuibile alla decomposizione del solvente. Colpisce l'elevata intensità dei segnali ottenuti, rispetto all'intensità del solvente in assenza di Li_2O_2 , che potrebbe essere dovuto alla presenza di specie radicali dell'ossigeno e / o radicale superossido. Queste specie possono reagire con il solvente, attraverso un trasferimento di H, provocando così l'aumento della concentrazione di specie radicali del carbonio che spiegano l'aumento e la migliore definizione del segnale osservato nello spettro.

Nella figura 9 è mostrato il meccanismo proposto per spiegare l'aumento nel rilevamento di specie radicaliche centrate su carbonio, quando il solvente TEGDME è in presenza di Li_2O_2 .

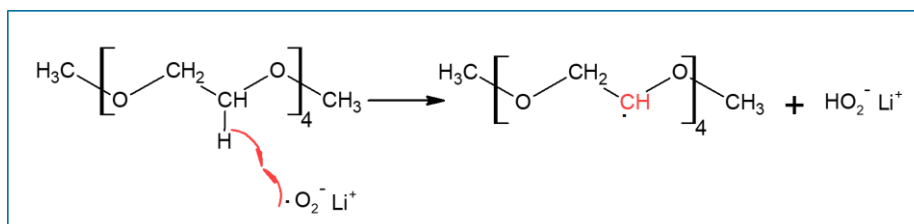


Figura 9 Meccanismo proposto per la generazione di specie radicaliche centrate sul carbonio per TEGDME in presenza di Li_2O_2 .

I risultati indicano che la generazione di specie radicaliche originate dalla decomposizione del solvente è stata rilevata applicando il potenziale di ossidazione del perossido, sia in presenza che in assenza di Li_2O_2 . La specie rilevate in assenza di Li_2O_2 , corrispondente alla specie radicaliche del carbonio, sono attribuiti alla decomposizione del solvente in base al potenziale applicato, le specie rilevate in presenza di Li_2O_2 sono attribuiti alla decomposizione del solvente dovuta al perossido attraverso lo schema in figura 9.

Pertanto, il solvente TEGDME si decompone non solo durante la scarica, come è stato riportato da vari autori, ma anche può essere decomposto durante la carica.

3 Conclusioni

Sono stati preparati con successo alcune composizioni di elettroliti con diverse composizioni. Per questo si sono utilizzati elettroliti con diversi tipi di liquidi ionici che sono stati sintetizzati con una metodologia a basso impatto ambientale e con uso di solventi a base acquosa.

Si è confermato l'uso di solventi a base di eteri porta buone capacità nella scarica completa, nonostante sia stato dimostrato un meccanismo di decomposizione che limita la stabilità e l'utilizzo di tale solvente negli elettroliti per batterie litio aria. Si prevede che l'aggiunta di liquido ionico possa avere un effetto positivo sulla ciclazione della batteria.

4 Riferimenti bibliografici

- [1] J. Read, J. Electrochem. Soc., 149, 2002, A1190
- [2] S.A. Freunberger, et al. J. Am. Chem. Soc., 133, 2011, 8040
- [3] D. Aurbach, E. Granot Electrochem. Acta, 42, 1997, 697
- [4] L. A Huff, J. L. Rapp, L.Y. Zhu, A. A. Gewirth, Journal of Power Sources 2013, 235, 87.
- [5] R. Wen, M. Hong, H. R. Byon, Journal of the American Chemical Society 2013, 135 (29), 10870.
- [6] S. A. Freunberger, Y. H. Chen, N. E. Drewett, L. J. Hardwick, F. Barde, P. G. Bruce, P. G., *Angewandte Chemie-International Edition* 2011, 50 (37), 8609.
- [7] E. Nasybulin, W. Xu, M. H. Engelhard, Z. Nie, S. D. Burton, L. Cosimbescu, M. E. Gross, J.-G.Zhang, Journal of Physical Chemistry C 2013, 117 (6), 2635.