



Gabriela Horwitz¹, Paula Y. Steinberg² y Horacio R. Corti¹

¹Departamento de Física de la Materia Condensada e Instituto de Nanociencia y Nanotecnología (INN), CNEA-CONICET)

²Gerencia Química

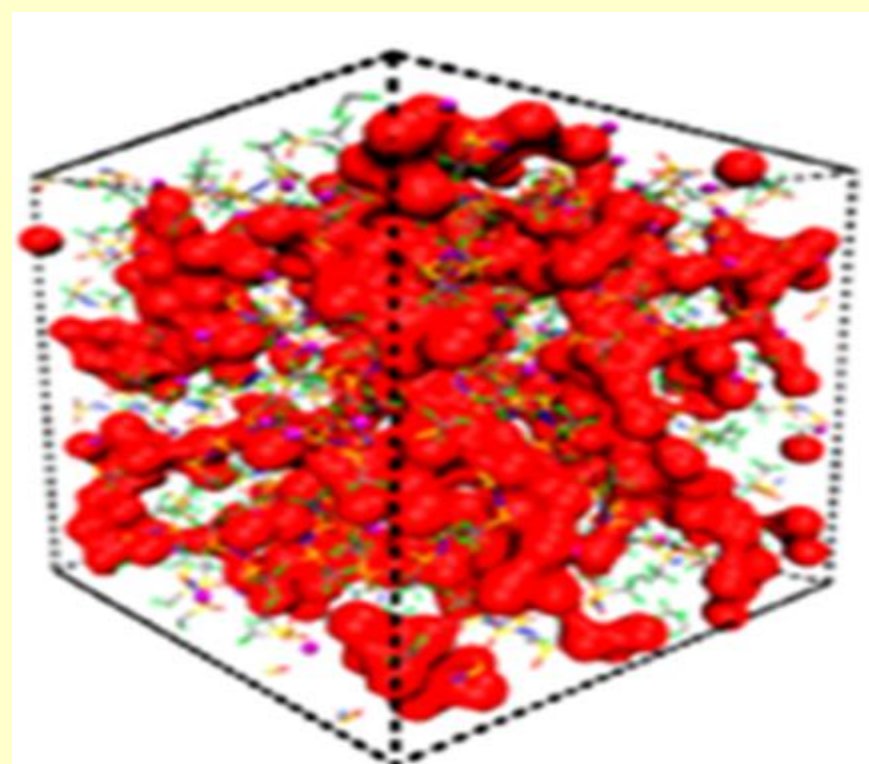
Comisión Nacional de Energía Atómica, Avda. General Paz 1499, B1650, San Martín, Buenos Aires, Argentina.

E-mail: hrcorti@tandar.cnea.gov.ar

Motivación

Las soluciones acuosas superconcentradas, conteniendo solo unas pocas moléculas de agua por catión, llamados electrolitos "Water-in-Salt" (WiS) son de gran interés por su potencial uso en baterías avanzadas de litio (o sodio) y supercapacitores.

Trabajos previos de DM [1], han sugerido que los WiS de sales de Li tienen una nanoestructura formada por canales de Li⁺ hidratado, percolando una red de aniones. Esto fue confirmado experimentalmente en nuestro grupo [2].

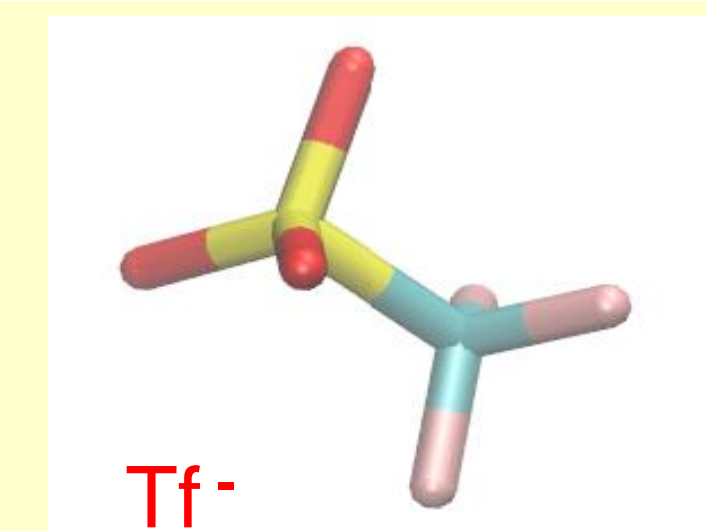
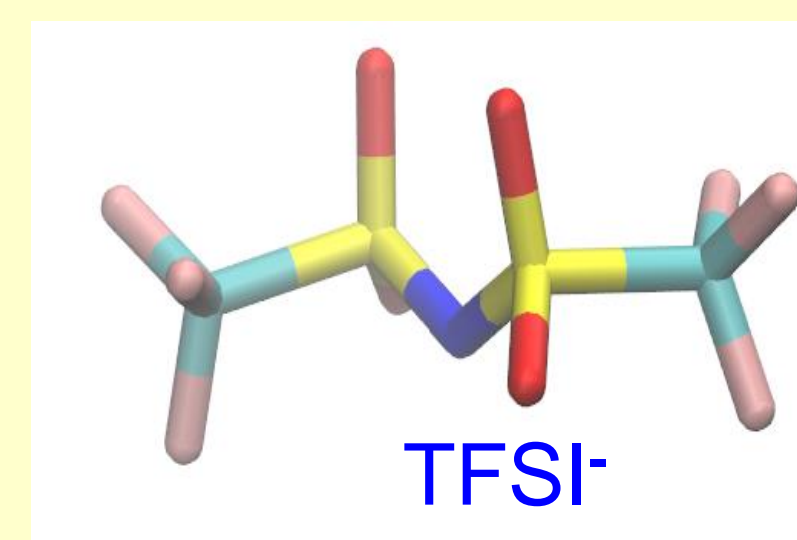


Aquí se propone que estas soluciones WiS pueden tratarse como sales fundidas hidratadas. Para verificar esta hipótesis, medimos la densidad de dos sales muy solubles en agua: trifluorometanosulfonato de litio (LiTf), bis(trifluoro- metanosulfonil)imida (LiTFSI) de litio y sus mezclas.

Experimental

Materiales

- Soluciones super-concentradas de bis (trifluorometanosulfonil) imida de litio (LiTFSI), trifluorometanosulfonato de litio (LiTf) y mezclas de estequiometría LiTFSI_m + LiTf_{m/3} (Mix)
- Rango de molalidad: 7 mol·kg⁻¹ < m < 28 mol·kg⁻¹
- Rango de temperatura: 25 °C a 55 °C



Métodos

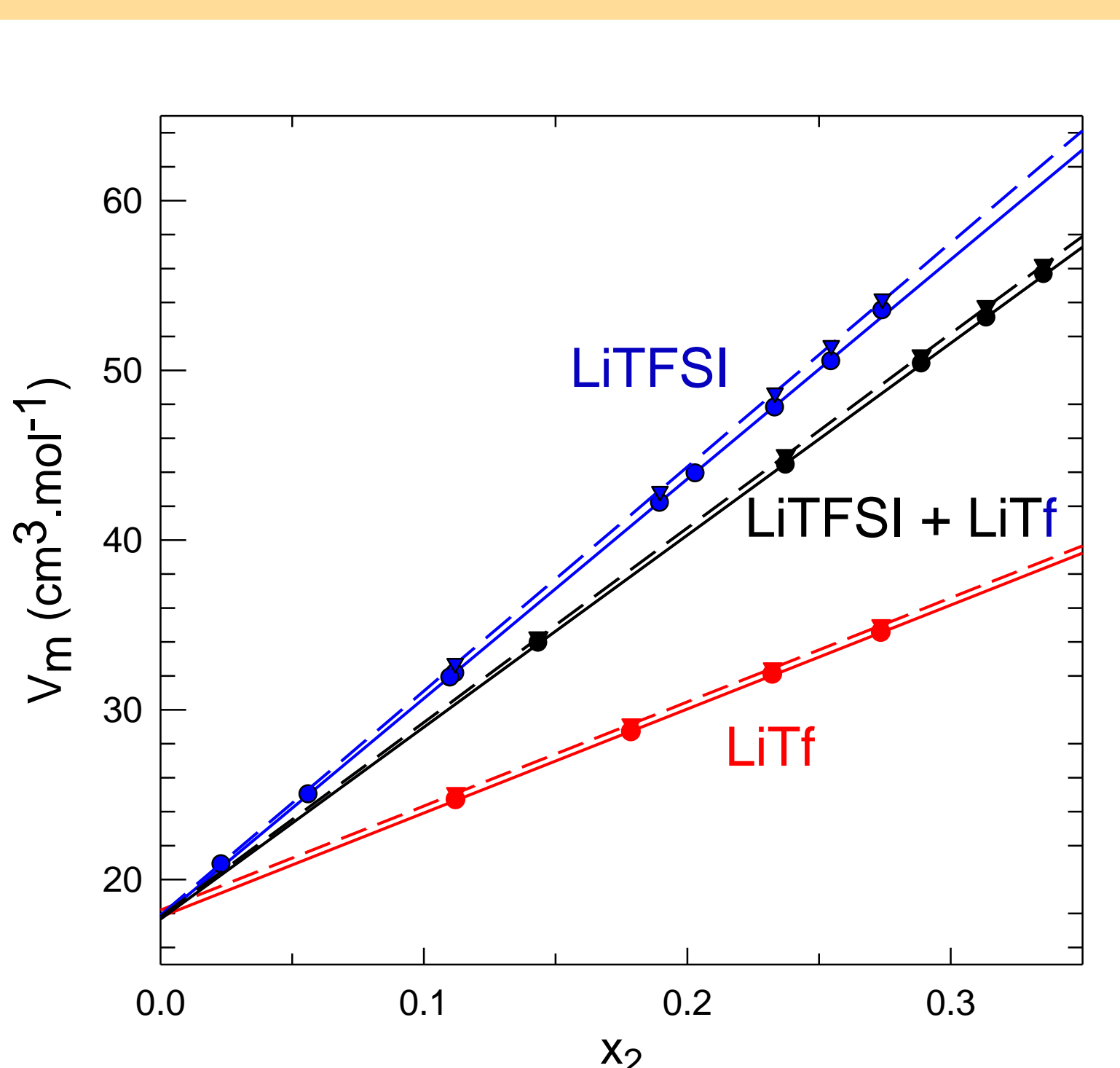
- Medidas de densidad con picnómetros de volumen pequeño (≈ 2 cm³) calibrados con agua.

Resultados

Volumen molar de las soluciones:

$$V_m = \frac{1000 + mM_2}{\rho(1000/M_1 + m)}$$

V_m resulta ser una función lineal de la fracción molar de sal en todo el rango de composiciones y temperaturas estudiadas, indicando que los volúmenes



parciales molares de agua (V₁) y sal (V₂) son constantes en todo el rango de concentraciones.

$$V_1 = V_m - x \left(\frac{\partial V_m}{\partial x} \right)$$

$$V_2 = V_m + (1 - x) \left(\frac{\partial V_m}{\partial x} \right)$$

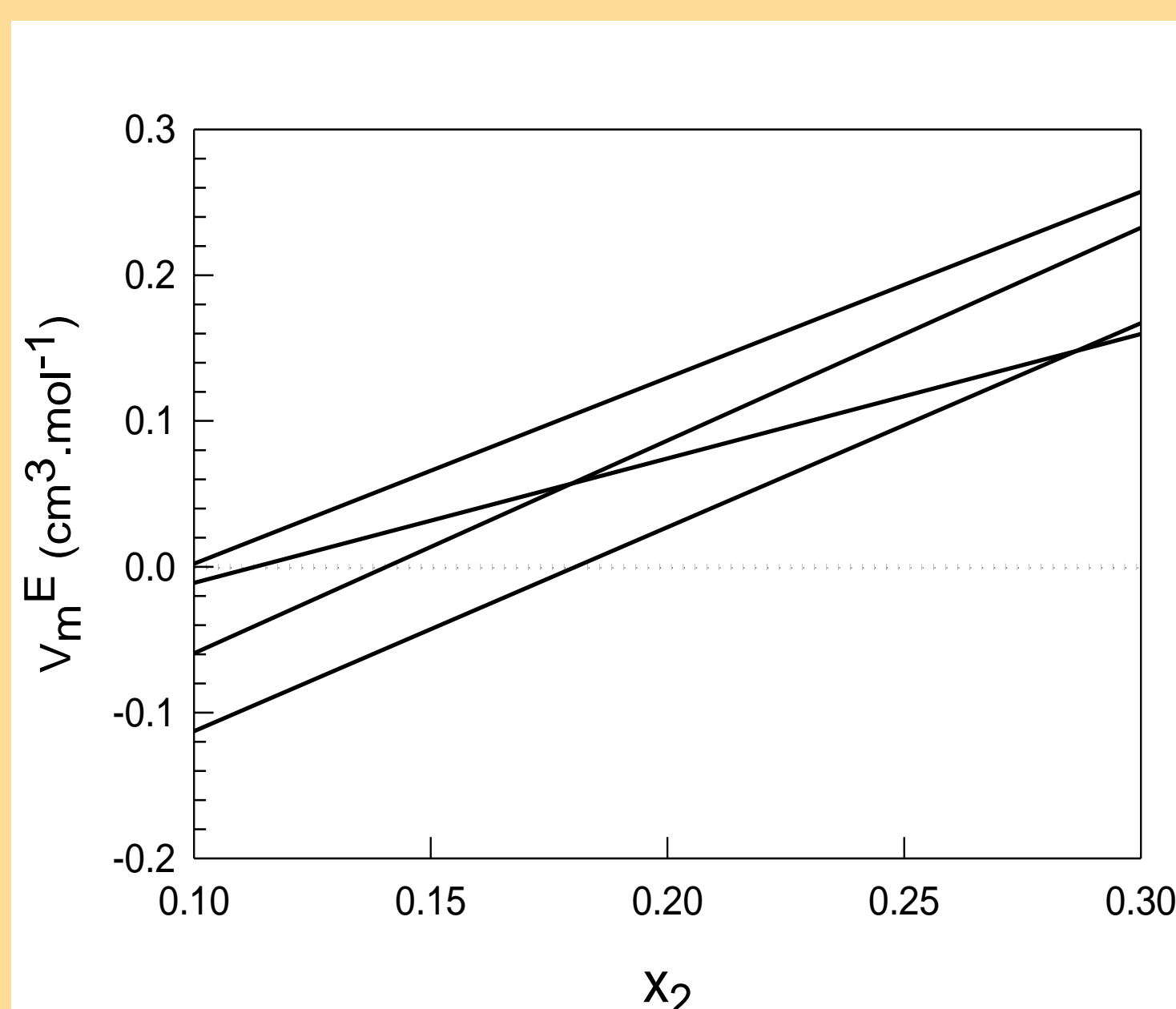
Volumen molar de soluciones acuosas de LiTFSI, LiTf y LiTFSI + LiTf (3:1).

Líneas continuas: 25 °C
Líneas de trazos: 55 °C

Esto se refleja en los valores muy bajos de volumen en exceso de las mezcla LiTFSI + LiTf (relación molar 3:1)

$$V_m^E = V_m - (0.75 V_{m, \text{LiTFSI}} + 0.25 V_{m, \text{LiTf}})$$

Es posible extrapolar los volúmenes molares a los valores de la sal pura hipotética fundida (x₂=1) a las temperaturas estudiadas.



Discusión

Volúmenes sobreenfriados hipotéticos de sales de litio (V_{2,ss})

Se calcularon por extrapolación de V_m a x₂=1 [3] y se comparan con los V₂ de las sales puras calculadas extrapolando V_m de la solución a una concentración arbitraria donde no hay electrostricción de agua (V_{2,cext}) [4] y al valor de V_m de la sal fundida extrapolado a 25 °C (V_{2,Text}) [5].

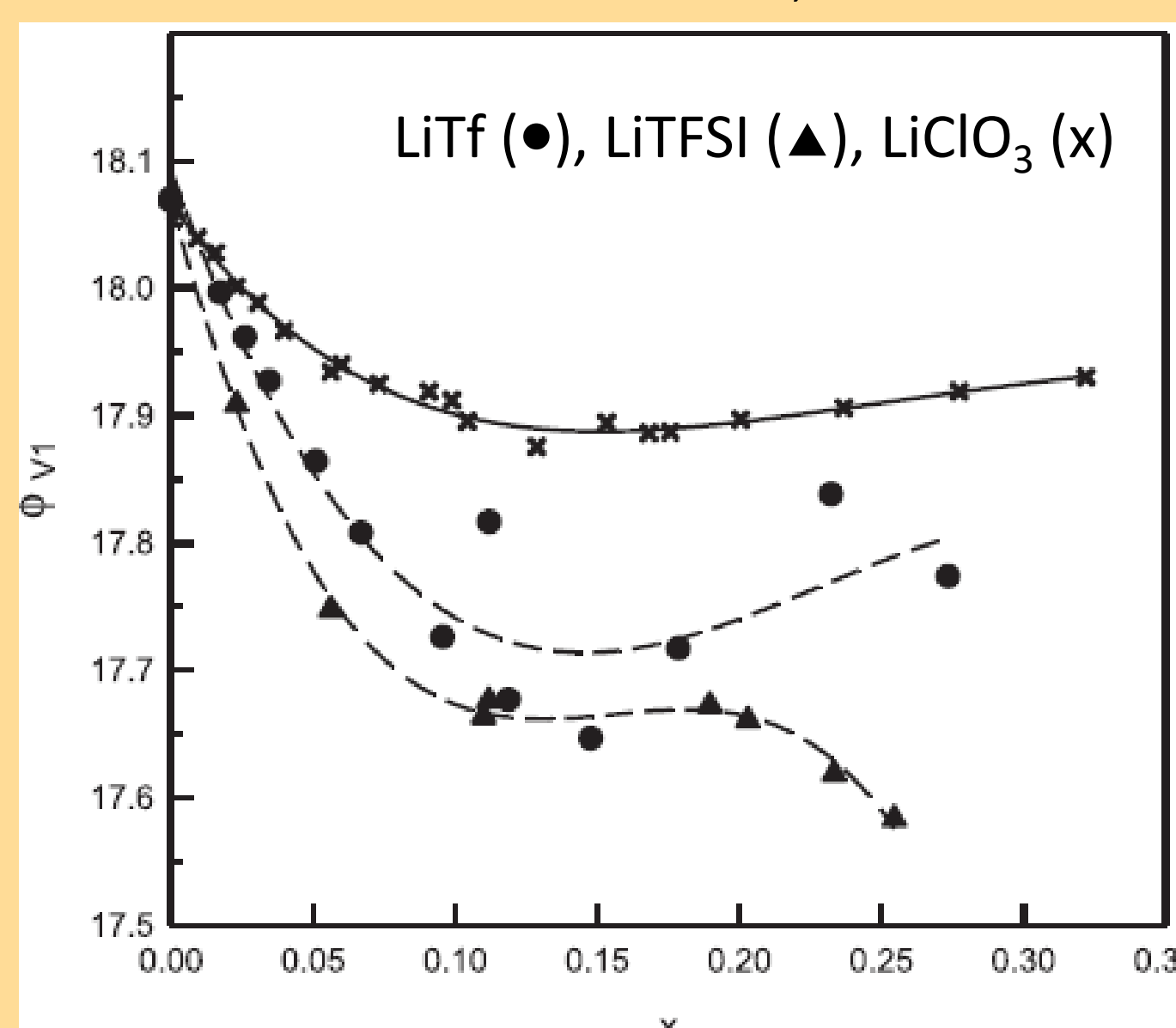
Sal de litio	V _{2,ss}	V _{2,cext}	V _{2,Text}	V ₂ [∞]	-V _{2,elec}
LiCl	21.1	23.2	24.1	16.9 ^a	4.2
LiBr	26.3	32.9	30.3	23.8 ^a	2.5
LiI	39.0	41.1	38.1	35.3 ^a	3.7
LiNO ₃	31.8	34.1	35.9	28.1 ^a	3.7
LiClO ₃	40.4	40.6	41.2	35.8 ^a	4.5
LiTf	78.0	---	---	74.4 ^b	3.6
LiTFSI	147.0	---	---	139.7 ^c	7.3
LiTFSI _m +LiTf _{m/3}	130.8	---	---	123.4 ^d	7.4

^aRef.[5]; ^bRef. [6]; ^cRef. [7]; ^d0.75V_{LiTFSI}[∞] + 0.25V_{LiTf}[∞]

Volumen parcial molar aparente del agua

Suponiendo que V₂=V_{2,ss} para todo x₂:

$$V_m = (1 - x)\phi_{V,1} + xV_{2,ss}$$



Para 0 < x₂ < 0,1, φ_{V1} decrece linealmente respecto a V₁⁰ debido a la electrostricción del agua que solvata el Li⁺.

Para 0,1 < x₂ < 0,25 (< 3 H₂O/Li⁺), φ_{V1} es constante (± 0.1 cm³.mol⁻¹ para LiTf)

En esta región WiS no hay más agua libre y el volumen molar es la suma del volumen de Li⁺ hidratado más el volumen del anión deshidratado.

Referencias

- [1] Borodin, O; Suo, L; Gobet, M. et al. ACS Nano 11 (2017) 10462.
- [2] Horwitz, G. et al. Electrochim. Acta 359 (2020) 136915.
- [3] Horwitz, G, Steinberg, P, Corti, H. J. Chem. Thermodyn. 158 (2021) 106457
- [4] Marcus, Y. J. Solution Chem. 39 (2010) 1031.
- [5] Pedersen, T. G. et al. Carlsberg Res. Commun. 49 (1984) 445.
- [6] Marcus. Y. Ions in solution and their solvation (2015), pp. 46-48.
- [7] Hu, B. et al. J. Chem. Eng, Data 61 (2016) 3618.
- [8] Perron, G. et al. Can. J. Chem. 75 (1997) 1608.

Conclusiones

- El volumen molar de electrolitos WiS de litio se comporta como hidratos de sal fundidos .
- La extrapolación de V_m a x₂ = 1 permite calcular un volumen hipotético de sal fundida sobreenfriada, V_{2,ss}, que no requiere ninguna suposición adicional sobre la concentración de sal a la cual no hay mas agua libre [4], ni extrapolaciones desde la temperatura de fusión de la sal [5].
- Los volúmenes de electrostricción, V_{2,electr} son similares para las sales de Li con aniones esféricos, y es mayor para el TFSI⁻ que presenta flexibilidad.
- El comportamiento de φ_{V1} confirma la nanoestructura de los WiS [2].