



Ricerca di Sistema elettrico

Sintesi, purificazione e caratterizzazione chimico-fisica di liquidi ionici per elettroliti a conduzione per ioni sodio

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

Report RdS/PTR(2019)/097

Sintesi, purificazione e caratterizzazione chimico-fisica di liquidi ionici per elettroliti a conduzione per ioni sodio

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

Dicembre 2019

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - I annualità

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

Progetto: Sistemi di accumulo di energia per il sistema elettrico

Work package: *WP1 – Accumulo Elettrochimico*

Linea di attività: *LA7 – Liquidi ionici come elettroliti per batterie sodio-ione 1*

Responsabile del Progetto: Giulia Monteleone ENEA

Responsabile del Work package: Pier Paolo Proisini, ENEA

Indice

SOMMARIO	4
1 INTRODUZIONE	5
2 DESCRIZIONE ATTIVITÀ SVOLTE	6
2.1 SINTESI-PURIFICAZIONE DEI LIQUIDI IONICI	6
2.1.1 <i>Trattamento materiali purificanti</i>	7
2.1.2 <i>Preparazione precursori</i>	7
2.1.3 <i>Purificazione precursori</i>	8
2.1.4 <i>Scambio anionico</i>	8
2.1.5 <i>Lavaggio liquidi ionici</i>	9
2.1.6 <i>Essiccazione liquidi ionici</i>	9
2.2 CONTROLLO DI QUALITÀ	11
2.2.1 <i>Fluorescenza a raggi X (EDX)</i>	11
2.2.2 <i>Spettrofotometria UV-Vis</i>	13
2.2.3 <i>Titolazione coulombmetrica Karl-Fisher</i>	13
2.3 ANALISI TERMO-GRAVIMETRICA	14
2.4 DETERMINAZIONE CONDUCIBILITÀ IONICA	15
3 RISULTATI	16
3.1 PROCESSO DI SINTESI	16
3.2 QUALITÀ LIQUIDI IONICI	17
3.3 RICICLO MATERIALI IMPIEGATI NEL PROCESSO DI SINTESI	19
3.4 STUDIO PROCEDURE INNOVATIVE DI SINTESI	21
3.4.1 <i>Introduzione</i>	21
3.4.2 <i>Descrizione del processo</i>	21
3.4.3 <i>Effetto parametri operativi</i>	23
3.5 STABILITÀ TERMICA	24
3.6 CONDUCIBILITÀ IONICA	25
4 CONCLUSIONI	27
5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	28
6 ABBREVIAZIONI E ACRONIMI	29

Sommario

Le attività relative ai sistemi di accumulo elettrochimico dell'energia, previste nell'ambito dell'Accordo di Programma MISE-ENEA, prevedono lo sviluppo di elettroliti, per batterie sodio-ione, che devono possedere un livello di sicurezza e affidabilità superiori rispetto alle soluzioni commerciali standard. I suddetti elettroliti sono costituiti da componenti innovativi, denominati "liquidi ionici", che sono sali fusi alla temperatura ambiente.

Nel primo anno di attività (1° gennaio – 31 dicembre 2019) sono stati progettati e sintetizzati liquidi ionici, costituiti dai cationi *N*-alchil-*N*-metil-piperidinio, trimetil-butil-ammonio, 1-etil-3-metil-imidazolio, e dagli anioni bis(fluorosulfonyl)immide e bis(trifluorometilsulfonyl)immide, al fine di essere impiegati come materiali elettrolitici per batterie sodio-ione. I processi di preparazione e purificazione (a basso impatto ambientale) sono stati eseguiti utilizzando acqua come unico solvente. La possibilità di riciclare completamente i prodotti chimici impiegati è stata investigata. Inoltre, procedure innovative di sintesi dei liquidi ionici sono state studiate.

Controlli di qualità sui liquidi ionici preparati sono stati eseguiti mediante titolazione coulombometrica, spettrofotometria UV-Vis, fluorescenza raggi X al fine di determinarne il livello di purezza. Le proprietà termiche (analisi termo-gravimetrica) e di trasporto ionico (conducibilità in funzione della temperatura) sono state studiate al fine di impiegare tali componenti in maniera ottimale nella formulazione di elettroliti a conduzione per ioni sodio. I risultati ottenuti sono riportati nel presente rapporto tecnico.

Ci si aspetta che i liquidi ionici possano possedere i seguenti requisiti: *i*) tenore di purezza > 99%; *ii*) conducibilità ionica > 10^3 S cm^{-1} a 10 °C; *iii*) stabilità termica > 200 °C.

1 Introduzione

Le batterie litio-ione sono i più promettenti sistemi di accumulo di energia per l'elettronica di consumo (di cui, da numerosi anni, dominano il mercato) e per grandi applicazioni (stazionario, accumulo da fonti rinnovabili, autotrazione) [1,2]. Tuttavia, la crescente domanda di litio pone una serie di problematiche riguardo disponibilità (relativamente limitata) e prezzo delle sue risorse (principalmente localizzate in paesi politicamente instabili) [3–5]. Pertanto, la comunità scientifica ha intensificato la ricerca su materiali alternativi (con simili caratteristiche). In particolare, il sodio, a motivo del suo basso costo, larga disponibilità/diffusione (> 1000 volte quella del litio), facilità di estrazione, possibilità di impiegare portacorrente in alluminio (più leggero) anziché in rame, risulta piuttosto promettente [8,9]. Inoltre, la "chimica" degli accumulatori sodio-ione è analoga a quella dei dispositivi al litio [4,5] (il potenziale della coppia $\text{Na}^+/\text{Na}^\circ$ redox differisce solamente di 300 mV rispetto a $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$ [8–10]).

Una delle maggiori limitazioni per una vasta diffusione delle batterie al litio, sia per usi stazionari che per la trazione elettrica, risiede nella loro limitata sicurezza, che decresce quasi esponenzialmente con le dimensioni del dispositivo. Le batterie litio-ione e, parimenti, quelle sodio-ione impiegano elettroliti a base di solventi organici (generalmente alchil-carbonati) volatili e infiammabili la cui vaporizzazione, in caso di aumento incontrollato della temperatura interna (causato da sovraccarichi elettrici e/o da uno smaltimento non adeguato del calore sviluppato dalla cella) e/o abuso termico/elettrico, comporta un notevole incremento della pressione interna della cella. Inoltre, i solventi organici possono decomporre e generare composti gassosi (etilene, propilene, monossido di carbonio) anch'essi infiammabili [11]. La combustione dei solventi organici e composti gassosi (che potrebbero reagire con l'ossigeno derivante del materiale attivo catodico) porta a un ulteriore incremento della temperatura che, superati i 200 °C, innesca una serie di processi esotermici (ad es. distruzione del film passivo sulla grafite che reagisce violentemente a diretto contatto con l'elettrolita) denominato "thermal runaway" [11]. Ne consegue un incremento esponenziale e irreversibile della temperatura interna con conseguente incendio/deflagrazione del dispositivo [11] che, inoltre, può rilasciare nell'ambiente acido fluoridrico (HF) che, rapidamente assorbito dal corpo, è capace di determinare gravi e acuti effetti tossici.

Queste problematiche hanno spinto la ricerca verso lo sviluppo di elettroliti alternativi, dotati di elevata sicurezza intrinseca (bassa volatilità e infiammabilità). Un approccio molto promettente è rappresentato dalla sostituzione (totale o parziale) dei solventi organici convenzionali, comunemente impiegati nelle batterie commerciali, con composti fluidi denominati *liquidi ionici* [12]. Questi ultimi sono sali fusi alla temperatura ambiente, costituiti esclusivamente da ioni (cationi organici e anioni organici/inorganici), e si presentano come liquidi trasparenti, incolori e inodori, aventi una consistenza oleosa. Il basso punto di fusione è ascrivibile principalmente all'elevata asimmetria e/o ingombro sterico degli ioni e può variare notevolmente a seconda della natura e/o lunghezza dei gruppi sostituenti legati al catione e/o anione. I liquidi ionici esibiscono interessanti peculiarità/proprietà (tensione di vapore non misurabile, ininfiammabilità, elevata stabilità chimica/elettrochimica/termica, buona/ottima conduzione ionica, elevata capacità termica, elevato potere solvente [12]) e sono stati proposti per numerosissime applicazioni, inclusi sistemi elettrochimici [13], come solventi alternativi a quelli convenzionali. Negli ultimi 20 anni, i liquidi ionici hanno mostrato prestazioni molto promettenti in batterie al litio [14] e, da alcuni anni, anche in quelle sodio-ione [15,16].

La presente attività di ricerca è focalizzata sullo sviluppo di elettroliti a base di liquidi ionici (e loro combinazioni) al fine di realizzare batterie sodio-ione a elevata sicurezza e prestazioni. Sono state selezionate differenti famiglie di liquidi ionici, ottenuti combinando i cationi *N*-alchil-*N*-metil piperidinio (PIP_{1R}), tri-metil-butil-ammonio (N_{1114}) e 1-etil-3-metil-imidazolio (EMI) con gli anioni bis(fluorosulfonyl)immide (FSI) e bis(trifluorometilsulfonyl)immide (TFSI). Questi ioni presentano differenti peculiarità: elevata stabilità chimica ed elettrochimica, bassa viscosità (N_{1114} , EMI, FSI), basso punto di fusione (N_{1114} , EMI, FSI), abilità nel formare film protettivi su anodi (FSI) [14]. I liquidi ionici sono stati sintetizzati e purificati secondo una procedura sviluppata in ENEA, a basso impatto ambientale (acqua come unico solvente di processo) e industrialmente scalabile. Inoltre, è stata investigata la possibilità di riciclare i reagenti e i materiali impiegati nel processo di purificazione.

I campioni preparati sono stati certificati mediante controllo di qualità al fine di determinarne il livello di purezza che diviene un parametro molto rilevante per applicazioni in dispositivi elettrochimici. La caratterizzazione è stata condotta da un punto di vista chimico-fisico (stabilità termica) ed elettrochimico (proprietà di trasporto ionico in funzione della temperatura). La stabilità è un parametro importante ai fini di definire l'intervallo termico di applicabilità dell'elettrolita in batteria e i limiti di sicurezza del dispositivo. La conducibilità ionica è il requisito fondamentale per ogni tipo di elettrolita poiché le proprietà di trasporto ionico governano le prestazioni della batteria.

2 Descrizione attività svolte

2.1 Sintesi-purificazione dei liquidi ionici

La procedura sviluppata in ENEA è [17,18] è suddivisa in sei stadi distinti (descritti in dettaglio nelle sezioni successive) eseguiti all'interno di una cappa ad aspirazione (Figura 1): *i*) trattamento materiali purificanti; *ii*) preparazione precursori; *iii*) purificazione precursori; *iv*) scambio anionico; *v*) lavaggio liquidi ionici; *vi*) essiccazione liquidi ionici. I reagenti/materiali utilizzati nel processo di sintesi e purificazione sono riportati nella Tabella 1.



Figura 1. Immagine della cappa ad aspirazione utilizzata per il processo di sintesi dei liquidi ionici.

Tabella 1. Reagenti/materiali impiegati nella sintesi/purificazione dei liquidi ionici.

Prodotti chimici	Natura	Provenienza
<i>N</i> -metil-piperidina (PIP ₁)	Reagente	Aldrich (99 %)
Trimetil-butyl-ammonio bromuro (N ₁₁₁₄ Br)	Reagente	Solvionic (98 %)
Metil-imidazolo (MI)	Reagente	Aldrich (99 %)
Bromo-etano (Br-et)	Reagente	Aldrich (99 %)
1-Bromo-propano (1-Br-prop)	Reagente	Aldrich (99 %)
1-Bromo-butano (1-Br-but)	Reagente	Aldrich (99%)
Sodio bis(fluorosulfonyl)immide (NaFSI)	Reagente	Solvionic (99.9 %)
Litio bis(trifluorometilsulfonyl)immide (LiTFSI)	Reagente	3M (> 99.9 %)
Acido nonafluorobutylsulfonil-trifluorometilsulfonyl-immide (HIM ₁₄)	Reagente	3M (> 99 %)
H ₂ O deionizzata	Solvente	(deionizzatore)
Carbone attivo (CA)	materiale purificazione	Aldrich
Ossido di alluminio (Al ₂ O ₃)	materiale purificazione	Aldrich

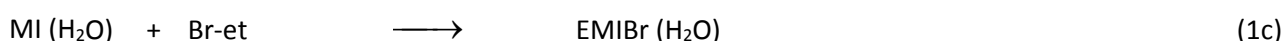
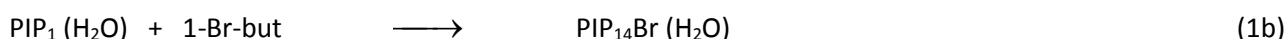
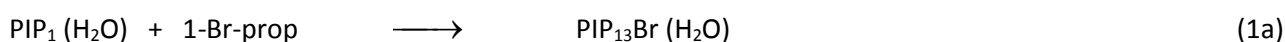
2.1.1 Trattamento materiali purificanti

I liquidi ionici sono stati purificati attraverso carbone attivo e allumina in virtù del loro elevato potere assorbente (capacità di trattenere differenti tipologie di impurezza) [17-19]. Tuttavia, questi materiali (in particolare, il carbone attivo) necessitano di un lavaggio preliminare [18], prima di essere utilizzati, al fine di evitare contaminazione dei liquidi ionici [20,21]. Pertanto, sono stati sottoposti a ripetuti lavaggi in acqua deionizzata. Sostanzialmente, i materiali sono stati introdotti in un becker (vetro pirex), contenente un'opportuna quantità di acqua deionizzata (rapporto in peso H₂O:materiale = 20:1), e sottoposti ad agitazione magnetica per 20 minuti alla temperatura ambiente. Successivamente, il materiale purificante è stato separato dalla fase acquosa mediante filtrazione sottovuoto e avviato ad un successivo stadio di purificazione. Dati riportati in letteratura mostrano un'efficace decontaminazione dei materiali assorbenti dopo cinque fasi di lavaggio [17]. In seguito, il carbone attivo è stato sottoposto ad ebollizione in acqua deionizzata per almeno 30 minuti al fine di attivarne i pori e rendere attiva l'intera area superficiale. Il materiale è stato infine separato dalla fase acquosa mediante filtrazione sottovuoto.

2.1.2 Preparazione precursori

I precursori *N*-metil-*N*-propil-pirrolidinio bromuro (PIP₁₃Br), *N*-butil-*N*-metil-pirrolidinio bromuro (PIP₁₄Br) ed etil-metil-imidazolo bromuro (EMIBr) sono stati preparati facendo reagire PIP₁ o MI (precedentemente dissolti in H₂O deionizzata in rapporto volumetrico pari a 1:1) con 1-Br-prop o 1-Br-but o Br-et (addizionati lentamente) all'interno di un reattore in vetro da laboratorio. Si osserva separazione di fasi poiché 1-Br-prop (1-Br-but e Br-et) sono insolubili nella fase acquosa (avente densità minore e stratificata superiormente). I reagenti PIP₁ e MI sono stati aggiunti in leggero eccesso stechiometrico (0,5 % in peso) allo scopo sia di incrementare la resa della reazione sino al 100 % [17,18] che minimizzare il contenuto residuo di 1-Br-prop o 1-Br-but o Br-et (la presenza di composti alogenati riduce l'intervallo di stabilità del liquido ionico [22]).

La soluzione è stata riscaldata sino a 70 °C e tenuta a tale temperatura mediante un bagno termostato ad olio. Si osserva un incremento progressivo della fase inferiore (acquosa) e analogo diminuzione di quella superiore, indicando progressiva formazione del precursore (altamente solubile nella fase acquosa). Dopo un tempo compreso tra 30-60 minuti, la presenza (nel reattore) di un'unica fase acquosa (Figura 2a) suggerisce che la reazione è arrivata a completezza (vedi sezione 3.1). Il processo di preparazione dei precursori può essere schematizzato nel modo seguente:



2.1.3 Purificazione precursori

I precursori ottenuti come descritto nella sezione 2.1.2 (PIP₁₃Br, PIP₁₄Br, EMIBr), e il precursore (commerciale) N₁₁₁₄Br, sono stati purificati con carbone attivo e allumina (precedentemente trattati come descritto nella sezione 2.1.1). CA e Al₂O₃ sono stati aggiunti alla soluzione acquosa di precursore (preparata come riportato nella sezione 2.1.2, mentre N₁₁₁₄Br è stato disciolto in H₂O nel rapporto in peso 1:1) nei seguenti rapporti in peso; precursore:CA = 1:0,6 e precursore:Al₂O₃ = 1:0,9 [17,18]. Ulteriore acqua deionizzata (in quantità pari a quella inizialmente impiegata nella sintesi del precursore) è stata addizionata al fine di diminuire la viscosità della miscela. Quest'ultima è stata sottoposta ad agitazione magnetica per tre ore alla temperatura ambiente allo scopo di consentire miscelazione intima della soluzione con i materiali assorbenti. Questi ultimi sono stati separati dalla soluzione acquosa di precursore mediante filtrazione sotto vuoto e, successivamente, "lavati" in situ con acqua deionizzata al fine di recuperare la frazione di precursore intrappolata. Il rapporto in peso H₂O:(carbone + Al₂O₃) è stato fissato pari a 2:1, poiché consente di recuperare completamente il precursore (resa pari al 100 %) [18] evitando di estrarre le impurezze precedentemente trattenute. Si ottiene una soluzione acquosa concentrata in precursore, trasparente e incolore (Figura 2b).

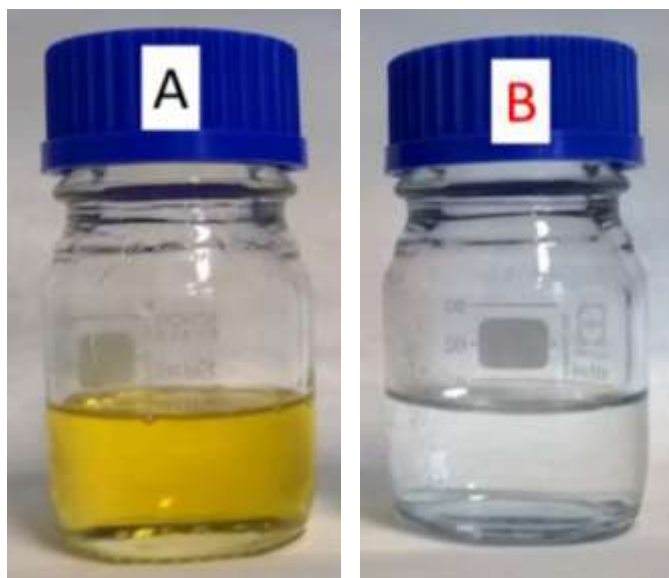
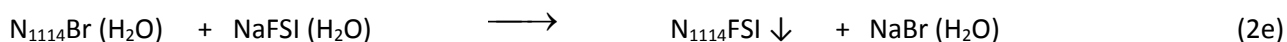


Figura 2. Soluzione acquosa del precursore PIP₁₃Br prima (a) e dopo (b) purificazione attraverso materiali assorbenti (carbone attivo e allumina).

2.1.4 Scambio anionico

La soluzione acquosa del precursore (PIP₁₃Br, PIP₁₄Br, EMII, N₁₁₁₄Br), dopo purificazione attraverso materiali assorbenti (sezione 2.1.2) è stata addizionata ad una soluzione acquosa concentrata di LiTFSI (o NaFSI o HIM₁₄) per ottenere i liquidi ionici desiderati secondo le seguenti reazioni di scambio anionico (denominata metatesi):





I sali LiTFSI e NaFSI sono stati precedentemente disciolti in una quantità di H₂O deionizzata piuttosto ridotta (rapporto in peso sale:H₂O = 5:1) al fine di evitare eccessiva diluizione [17] mentre HIM₁₄ è stato fornito in una soluzione acquosa al 60 % in peso (usata come ricevuta). LiTFSI, NaFSI e HIM₁₄ sono stati impiegati in leggero eccesso (3 % in peso) rispetto alla quantità stechiometrica al fine incrementare la resa della reazione di scambio anionico [17]. La formazione del liquido ionico (insolubile in acqua) è evidenziata immediatamente dopo aggiunta di LiTFSI (o NaFSI o HIM₁₄) al rispettivo precursore mentre il sottoprodotto LiBr (o NaBr o HBr), altamente solubile in H₂O, rimane in fase acquosa.

La soluzione è stata miscelata per 1 ora alla temperatura ambiente per portare la reazione di scambio anionico sino a completezza. Successivamente, la soluzione è fatta decantare per un periodo di tempo compreso tra 20-30 minuti (a temperatura compresa tra 4-5 °C al fine di retrocedere la dissoluzione del liquido ionico nella fase acquosa) al termine del quale si osserva separazione di due fasi liquide. La fase superiore è una soluzione acquosa (trasparente e incolore) di LiBr (o NaBr o HBr) mentre quella inferiore (incolore e leggermente opaca) è costituita da liquido ionico (avente densità superiore rispetto alla fase acquosa) contenente quantità molto modeste di LiBr (o NaBr o HBr), solubilizzato nel liquido ionico, e LiTFSI (o NaFSI o HIM₁₄), usato in modesto eccesso. Tuttavia, una piccola frazione (circa 5-6 % in peso) di liquido ionico viene dissolta nella fase acquosa a causa dell'incremento di forza ionica dovuto alla presenza dei cationi Li⁺ (o Na⁺) che, interagendo con gli anioni del liquido ionico [17], ne aumentano la solubilità (nella fase acquosa).

2.1.5 Lavaggio liquidi ionici

I liquidi ionici, ottenuti mediante reazione di scambio anionico (sezione 2.1.4), sono stati sottoposti a lavaggio con acqua deionizzata al fine di rimuovere le piccole quantità di sottoprodotti (LiBr, NaBr, HBr, LiTFSI, NaFSI, HIM₁₄) disciolti in essi [17]. Pertanto, al termine delle reazioni (2), la fase acquosa è stata rimossa mediante aspirazione. Successivamente, H₂O è stata aggiunta al liquido ionico (rapporto in volume H₂O:liquido ionico = 1:1) e intimamente miscelata con esso (mediante agitazione magnetica) per 10 minuti. Dopo decantazione (in frigorifero a 4-5 °C per 30 minuti), la fase acquosa è stata rimossa mediante aspirazione. Il lavaggio dei liquidi ionici è stato ripetuto sino a scomparsa di bromuri nella fase acquosa. La presenza di Br⁻ è stata controllata mediante una soluzione acquosa 0,1 N di AgNO₃ ed è evidenziata da un precipitato solido giallo-pallido dovuto a AgBr (altamente insolubile in H₂O). Inoltre, la soluzione risultante è stata centrifugata per alcuni minuti per meglio evidenziare eventuale formazione di AgBr. In particolare, 1,0 ml della fase acquosa è stato aggiunto a 1,0 ml di soluzione AgNO₃: l'assenza di precipitato indica una concentrazione residua di Br⁻ inferiore a 10⁻⁹ g L⁻¹. Dopo sei lavaggi, nessuna presenza di bromuro è stata rilevata. Infine il liquido ionico è stato filtrato sotto vuoto (attraverso membrana in poliammide avente porosità inferiore a 0.2 µm) con lo scopo di rimuovere eventuali particelle più fini di carbone e Al₂O₃.

2.1.6 Essiccazione liquidi ionici

I liquidi ionici, dopo processi (sezione 2.1.5) di lavaggio e filtrazione, contengono, tuttavia, una modesta frazione di acqua. Quest'ultima è stata massivamente rimossa mediante trattamento in evaporatore rotante a 80 °C sotto vuoto per 2-3 ore. Successivamente i liquidi ionici sono stati essiccati (all'interno di una piccola camera climatica in vetro) sotto vuoto (< 5×10⁻³ bar) mediante una pompa (operante senza impiego di olio) secondo il seguente protocollo: temperatura ambiente (1 ora), 50 °C (2 ore) e 120 °C (18 ore). Questa procedura ha lo scopo di evitare fenomeni di cavitazione (con conseguente perdita di liquido ionico) durante l'essiccamento. Infine, i liquidi ionici (contenuti in tubi in vetro chiusi) sono stati sigillati sotto vuoto all'interno di contenitori costituiti da materiale multistrato.

Il processo di sintesi dei liquidi ionici è schematizzato nella Figura 3 (il campione PIP₁₃TFSI è stato preso come esempio). L'elenco dei liquidi ionici sintetizzati (Figura 4) è riportato nella Tabella 2 mentre i relativi cationi/anioni sono illustrati nella Figura 5.

Tabella 2. Elenco dei liquidi ionici sintetizzati nel corso della presente attività.

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

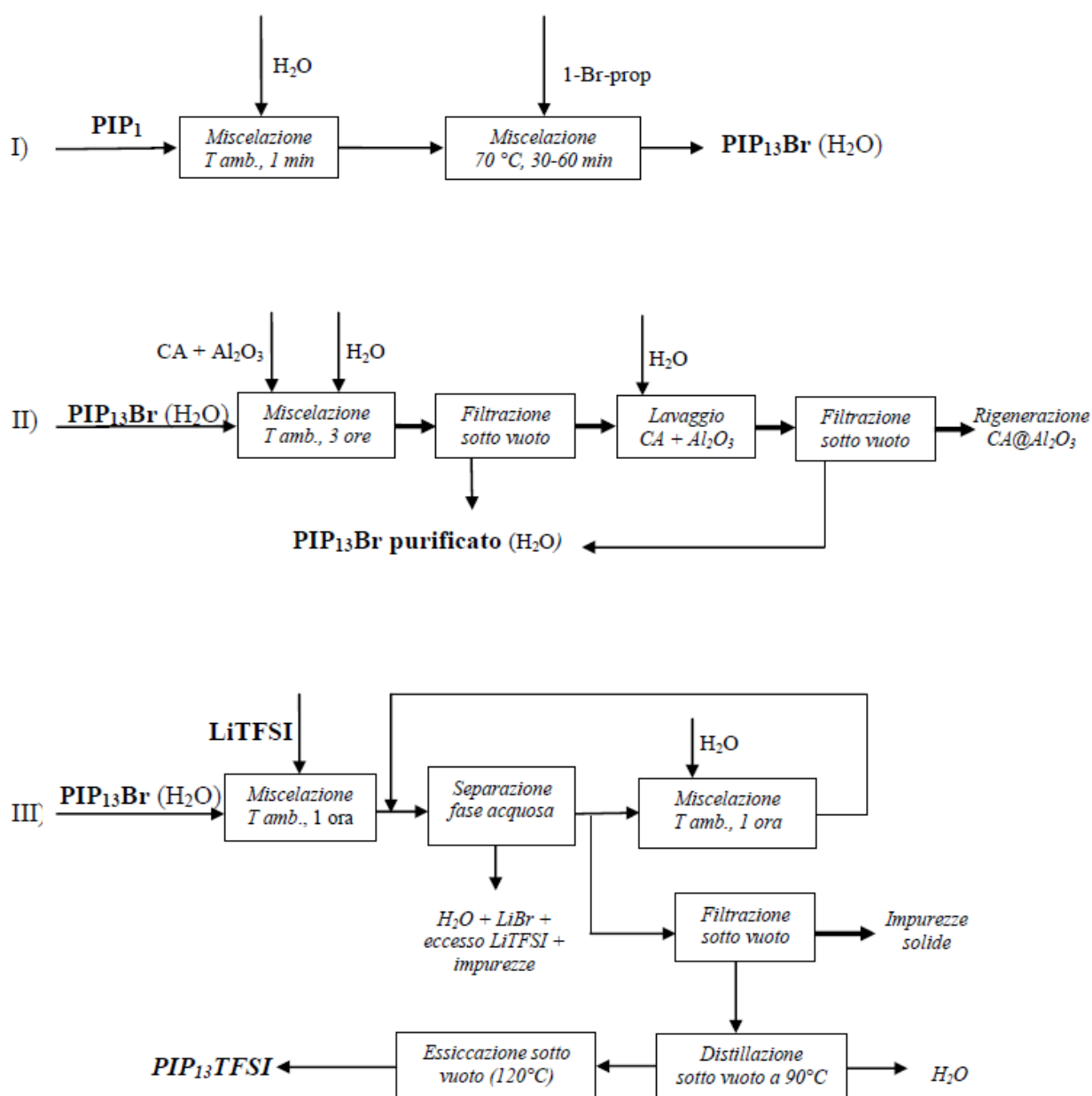


Figura 3. Schema del processo di sintesi dei liquidi ionici investigati. I) Preparazione precursore; II) purificazione precursore; III) scambio anionico, lavaggio ed essiccamento del liquido ionico. Il campione PIP₁₃TFSI è stato preso come esempio.



Figura 4. Foto dei liquidi ionici preparati e investigati.

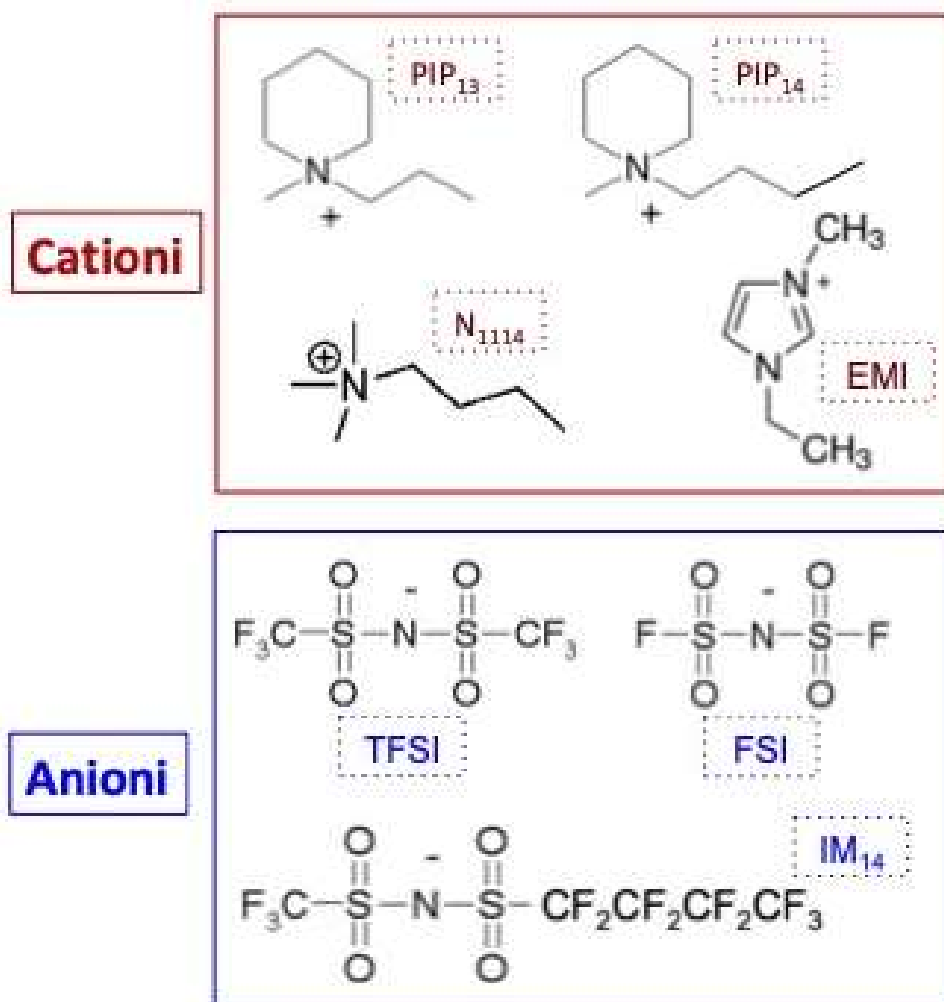


Figura 5. Struttura dei cationi e degli anioni costituenti i liquidi ionici investigati.

2.2 Controllo di qualità

I liquidi ionici sintetizzati sono stati validati mediante fluorescenza a raggi X (2.2.1), spettrofotometria UV-Vis (2.2.2) e titolazione coulombometrica (2.2.3).

2.2.1 Fluorescenza a raggi X (EDX)

La spettroscopia di fluorescenza ai raggi X (EDX) è una tecnica non distruttiva che permette di identificare tutti gli elementi chimici presenti nel campione investigato. Il campione è irradiato mediante raggi X generati da una sorgente, opportunamente scelta in base all'energia e intensità, al fine di creare (per effetto fotoelettrico) una vacanza nel guscio elettronico interno degli atomi irradiati. Tale vacanza è occupata da un elettrone di un "guscio" più esterno che, a sua volta, genera un fotone con energia pari alla differenza delle posizioni iniziali e finali dell'elettrone "eccitato". Questo processo avviene per più atomi contemporaneamente e lo strumento registra il numero di fotoni, definiti come "conteggi" al secondo, in funzione della loro energia espressa in KeV. Il valore dell'energia è caratteristico di ogni singolo atomo e, pertanto (mediante analisi dei valori di energia in funzione dell'area dei picchi) è possibile definire il tipo di atomo presente e la sua concentrazione. Questa tecnica è stata utilizzata per determinare la concentrazione di alogenuri (principalmente bromuri) nei liquidi ionici sintetizzati.

Le misure spettroscopiche EDX sono state eseguite (alla temperatura ambiente) mediante uno spettrometro EDX-720 Shimadzu a dispersione di energia. Una lamina di rodio è stata usata come sorgente di raggi X, la quale opera con un livello di energia pari a 15 kV (per elementi da sodio a titanio) o 50 kV (da titanio a uranio). Il campione sotto investigazione è stato alloggiato in una cuvetta cilindrica (in polipropilene) chiusa ad un'estremità da una finestra circolare (10 mm di diametro e 6 µm di spessore) in poliestere (in Mylar), bloccata da opportuno anello che risulta trasparente alla radiazione. Particolare cura è stata posta nell'introduzione del campione al fine di ricoprire in maniera compatta e uniforme la finestra.

Prima di eseguire misure EDX sui liquidi ionici, è stata realizzata una curva di calibrazione (Figura 6) dello strumento mediante soluzioni acquose di bromuro di potassio (Carlo Erba, > 99.4 %) a concentrazione nota. La concentrazione di bromuro (espressa in mmol⁻¹) delle soluzioni KBr è stata riportata in funzione del numero di conteggi registrati durante l'esecuzione delle misure, ottenendo una dipendenza lineare (coefficiente di regressione pari a 0.999 ed errore assoluto pari a 0.005) rappresentata dall'equazione:

$$y = 0.613x \tag{3}$$

ove y è la concentrazione dell'anione Br⁻ e x il numero di conteggi registrati dallo strumento. Pertanto, il contenuto di bromuro nei liquidi incogniti investigati è stato determinato (in base al numero di conteggi rilevato durante la misura EDX) mediante l'equazione (3).

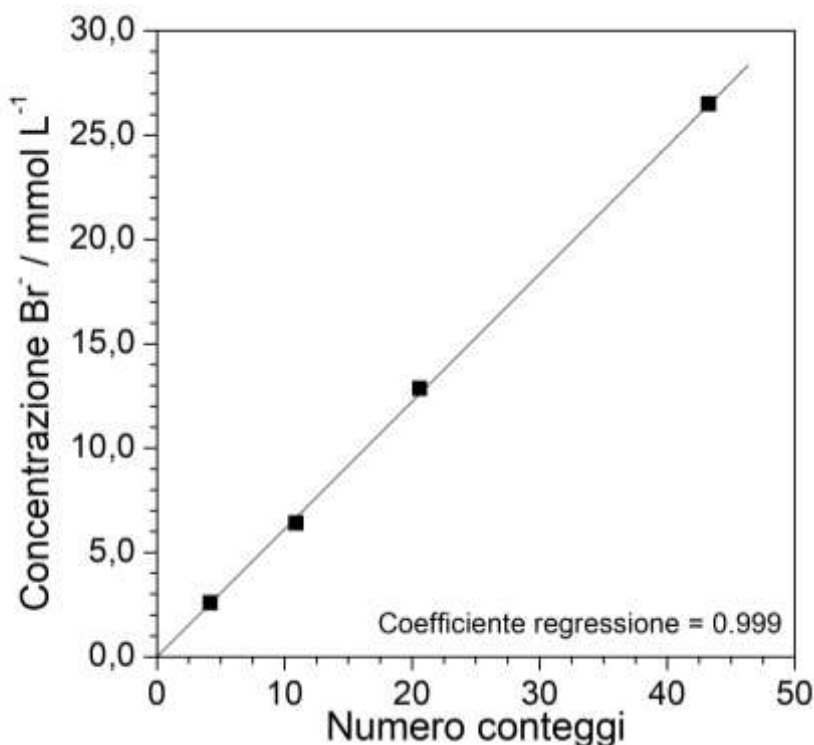


Figura 6. Curva di calibrazione per la determinazione della concentrazione di Br⁻ nei liquidi ionici investigati.

2.2.2 Spettrofotometria UV-Vis

La spettrofotometria UV-Vis è una tecnica analitica che si basa sull'interazione tra il campione e radiazioni elettromagnetiche aventi lunghezza d'onda 200-400 nm (radiazione ultravioletta, UV) e 400-800 nm (radiazione visibile, Vis). Gli atomi del campione irradiato assorbono valori di energia quantizzati e passano dallo stato elettronico fondamentale a uno eccitato. Lo strumento è dotato di un doppio raggio: il primo irradia il campione sotto esame (diluito in opportuno solvente) mentre il secondo irradia un riferimento contenente lo stesso solvente utilizzato per diluire il campione. La radiazione trasmessa dal campione è inferiore a quella incidente, a causa dall'assorbimento del campione stesso. La concentrazione (C) di ciascun composto, presente nel campione, è determinata mediante la legge di Lambert-Beer:

$$A = \epsilon l C \quad (4)$$

ove A rappresenta l'assorbanza, ϵ il coefficiente di estinzione molare ed l il cammino ottico (percorso nel campione). La spettrofotometria UV-Vis è stata utilizzata per determinare il livello di purezza dei liquidi ionici sintetizzati.

I liquidi ionici investigati sono stati precedentemente diluiti in etanolo assoluto (Carlo Erba, > 99.5 %) in un rapporto volumetrico pari a 1:5 (liquido ionico:etanolo) affinché i valori di assorbanza non eccedessero il valore di fondo scala dello strumento. Nessuna interferenza sui valori di assorbanza è dovuta all'etanolo. Le misure sono state condotte, alla temperatura ambiente, mediante uno spettrofotometro UV-1800 Shimadzu in un intervallo di lunghezza d'onda compreso tra 700 e 190 nm. I campioni da investigare (diluiti in etanolo) sono stati alloggiati all'interno di una cuvetta di quarzo (aventi cammino ottico pari a 10 mm). La cuvetta di riferimento (identica a quella contenente il campione sotto esame) è stata riempita con etanolo puro. Lo spettrofotometro è in grado di sottrarre, dalla soluzione alcolica contenente il liquido ionico, l'assorbanza dovuta all'etanolo.

2.2.3 Titolazione coulombometrica Karl-Fisher

La titolazione coulombometrica Karl-Fisher è utilizzata per determinare il contenuto di acqua in un campione incognito (liquido o solido). Essa è basata sulle seguenti reazioni:



ove RN è una base azotata avente lo scopo di neutralizzare l'acido solforico. Il sistema di misura è costituito da una buretta elettronica contenente una soluzione elettrolitica costituita da ioni ioduro, diossido di zolfo, una base e un solvente organico (in genere metanolo). In presenza di acqua (proveniente dal campione incognito disciolto nella soluzione), lo strumento (mediante un opportuno elettrodo di platino) genera passaggio di corrente al fine di ossidare lo ioduro I⁻ a iodio I₂ (2I⁻ ↔ I₂ + 2e⁻), il quale reagisce con l'acqua secondo la reazione (6). La titolazione è monitorata mediante misura potenziometrica: in presenza di acqua, il potenziale misurato (tra due opportuni elettrodi di platino immersi nella soluzione titolante) è pari a circa 0,5 Volt mentre, a titolazione avvenuta (lo strumento cessa di ossidare lo ioduro I⁻ a iodio I₂), è pari a poche decine di mV. Lo iodio prodotto durante il processo di ossidazione reagisce molto rapidamente, e in quantità stechiometrica, con l'acqua ceduta dal campione incognito. La quantità di I₂ (m) generata all'elettrodo è direttamente proporzionale alla quantità di carica trasferita all'elettrodo stesso secondo la legge di Faraday:

$$m = \frac{MQ}{zF} \quad (7)$$

ove M rappresenta la massa totale del campione (liquido ionico) analizzato, Q la carica totale che attraversa la soluzione, z il numero di valenza dello ione I^- (pari alle moli di elettroni trasferite per mole di ioni I^-), F è la costante di Faraday (96485 C mol^{-1}). Il valore m è calcolato direttamente dallo strumento.

Una quantità di campione (precedentemente pesata mediante bilancia analitica) pari a circa 0.5 grammi è introdotta nella soluzione titolante. Il valore di umidità è calcolato dallo strumento dopo circa venti secondi dall'introduzione del liquido ionico investigato. La titolazione, eseguita mediante un titolatore Mettler Toledo DL32 avente sensibilità pari ad $1 \mu\text{g}$ di acqua, è stata condotta all'interno di una ambiente ad atmosfera controllata (glove-box), avente tenore di umidità inferiore a 10 ppm, per evitare contaminazioni (di umidità) dall'esterno. Al fine di una corretta determinazione del contenuto di umidità (onde evitarne una sottostima), il liquido ionico deve essere solubile nella soluzione titolante (a base di metanolo) e l'acqua (in esso contenuta) deve essere rilasciata facilmente dal campione (assenza di forti interazioni tra liquido ionico e H_2O) al fine di essere totalmente disponibile per la titolazione.

2.3 Analisi termo-gravimetrica

Le proprietà termiche dei liquidi ionici preparati sono state investigate mediante analisi termo-gravimetrica (TGA), che consente di determinare la stabilità termica dei materiali in differenti atmosfere (generalmente aria sintetica, azoto, argon). Il peso del campione, determinato all'inizio della misura, è continuamente monitorato durante l'esecuzione dell'analisi termica. Quest'ultima è stata eseguita in modalità isoterma ovvero il campione è stato sottoposto a un processo di riscaldamento, eseguito a differenti temperature mantenute ciascuna per un periodo di tempo prefissato. Tale metodologia consente di ottenere informazioni più affidabili, riguardo alla stabilità termica dei materiali sottoposti a periodi di riscaldamento prolungati, rispetto all'analisi TGA condotta in scansione di temperatura [14]. Il peso del campione (m), durante l'esecuzione dell'analisi TGA, subisce una perdita a causa dei processi chimico-fisici (degradazione termica, evaporazione, sublimazione) che avvengono a differenti temperature. Il valore m è riportato in funzione del tempo di riscaldamento.

La stabilità termica è stata investigata utilizzando un calorimetro Perkin Elmer Pyris Diamond che, prima dell'esecuzione di ciascuna misura, è stato tarato con peso del crogiolo vuoto (successivamente riempito con il campione che è stato pesato mediante una bilancia esterna). I campioni sotto investigazione (3-4 mg) sono stati alloggiati entro crogioli di alluminio (introdotti nel calorimetro alla temperatura ambiente) e sottoposti a cinque successivi periodi di riscaldamento (ciascuno avente durata pari a 2 ore) secondo il seguente protocollo:

- incremento "a gradino" della temperatura dal valore ambiente sino a $200 \text{ }^\circ\text{C}$;
- riscaldamento isoterma a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ per 2 ore;
- incremento "a gradino" della temperatura sino a $225 \text{ }^\circ\text{C}$;
- riscaldamento isoterma a $225 \text{ }^\circ\text{C}$ per 2 ore;
- incremento "a gradino" della temperatura sino a $250 \text{ }^\circ\text{C}$;
- riscaldamento isoterma a $250 \text{ }^\circ\text{C}$ per 2 ore;
- incremento "a gradino" della temperatura sino a $275 \text{ }^\circ\text{C}$;
- riscaldamento isoterma a $275 \text{ }^\circ\text{C}$ per 2 ore;
- incremento "a gradino" della temperatura sino a $300 \text{ }^\circ\text{C}$;
- riscaldamento isoterma a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ per 2 ore.

Di converso, i campioni $\text{N}_{1114}\text{FSI}$ e EMIFSI , data la minore stabilità dell'anione FSI [14], sono stati investigati secondo un differente protocollo:

- incremento "a gradino" della temperatura dal valore ambiente sino a $100 \text{ }^\circ\text{C}$;
- riscaldamento isoterma a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ per 2 ore;
- incremento "a gradino" della temperatura sino a $125 \text{ }^\circ\text{C}$;
- riscaldamento isoterma a $125 \text{ }^\circ\text{C}$ per 2 ore;
- incremento "a gradino" della temperatura sino a $150 \text{ }^\circ\text{C}$;
- riscaldamento isoterma a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ per 2 ore;
- incremento "a gradino" della temperatura sino a $175 \text{ }^\circ\text{C}$;
- riscaldamento isoterma a $175 \text{ }^\circ\text{C}$ per 2 ore;

- incremento “a gradino” della temperatura sino a 200 °C;
- riscaldamento isoterma a 200 °C per 2 ore.

2.4 Determinazione conducibilità ionica

Le proprietà di trasporto dei liquidi ionici sintetizzati sono state investigate in termini di conducibilità specifica (σ), che esprime la capacità di un generico materiale (che può essere classificato come conduttore, semiconduttore o isolante in base alle sue proprietà di trasporto elettrico) di trasportare una corrente elettrica (ionica o elettronica). La conducibilità specifica (σ_{sp}) è espressa dalla seguente relazione:

$$\sigma_{sp} = \frac{k}{R} \quad (8)$$

ove k , definita costante di cella, dipende dalle caratteristiche geometriche della cella di misura ed è determinata per via sperimentale mediante soluzioni a titolo e conducibilità elettrolitiche esattamente note (in genere una soluzione acquosa di KCl 0.01 M). Il parametro R è la resistenza (elettrica) del campione (liquido ionico) investigato. In definitiva, la conducibilità specifica (o conduttività) esprime la conducibilità elettrica di un materiale, normalizzata rispetto alle sue caratteristiche geometriche.

Il valore di resistenza di un conduttore elettronico è espresso dalla legge di Ohm:

$$R = \frac{V}{I} \quad (9)$$

ove V rappresenta la tensione misurata alle estremità del conduttore in seguito all'applicazione di una corrente continua I (R si ricava dalla pendenza della retta $V-I$).

Tuttavia, la resistenza di un conduttore ionico (elettrolita) non può essere determinata mediante misure in corrente continua (utilizzando la relazione (9)), poiché il valore R ottenuto sarebbe dovuto alla somma di varie resistenze (resistenza dovuta a fenomeni diffusivi, resistenza all'interfase elettrodo/elettrolita, ecc.) oltre quella dell'elettrolita. Pertanto, la determinazione del valore di resistenza in un conduttore ionico è eseguita mediante tecniche in corrente alternata al fine di evitare l'interferenza dovuta ad altri processi. In tal caso il termine “resistenza” sarà sostituito da quello di “impedenza”. L'impedenza (Z) di un conduttore ionico è definita (utilizzando la legge di Ohm) dalla seguente relazione:

$$Z = \frac{V(t)}{i(t)} \quad (10)$$

ove $V(t)$ e $i(t)$ sono entrambe funzioni del tempo e rappresentano, rispettivamente, la tensione (alternata) applicata e la corrente (alternata) misurata nel sistema investigato. L'equazione (10) è definita integro-differenziale e, sfruttando l'operazione di trasformata di Laplace, può essere riscritta nel dominio della frequenza complessa (s), così da trasformare l'equazione (10) in algebrica. Nel caso di una tensione alternata $V(t)$ (con $\omega = 2\pi f$ ove f rappresenta la frequenza), l'impedenza $Z(s)$ in funzione della frequenza complessa è definita dalla relazione:

$$Z(s) = Z(j\omega) \quad (11)$$

ove $Z(j\omega)$ coincide con il numero complesso $Z(\omega)$ che stabilisce la proporzionalità (in ampiezza e fase) tra tensione e corrente sinusoidali. Il valore della resistenza R del campione incognito è stato determinato mediante una tecnica denominata conduttimetria. Il campione sotto esame è contenuto all'interno di una cella (conduttometrica) costituita da due elettrodi (disposti parallelamente) definiti bloccanti (in genere, in platino e aventi una superficie rugosa), rispetto il campione incognito, poiché non consentono trasferimento di carica all'interfase elettrodo/elettrolita. Una tensione sinusoidale alternata (al fine di

minimizzare polarizzazione e reazioni spurie agli elettrodi), fornita da un generatore con frequenza pari a 1.000 Hz, è applicata alla cella. Il valore R è registrato immediatamente dallo strumento.

La conducibilità dei liquidi ionici investigati è stata determinata mediante un conduttimetro AMEL 160. I campioni (manipolati all'interno di un ambiente ad umidità controllata) sono stati alloggiati in celle sigillate in vetro (AMEL 192/K1, Figura 7) dotate di due elettrodi di platino porosi. Il valore della costante (K) delle celle conduttimetriche è stato determinato mediante soluzioni di cloruro di potassio (KCl), a concentrazioni e conducibilità specifica (σ_{sp}) note, al fine di ottenere una retta di calibrazione. Il valore di conducibilità (σ) di ciascuna soluzione KCl è stato misurato con il conduttimetro. La costante di cella (K) è stata calcolata mediante l'equazione:

$$\sigma_{sp} = \sigma R \quad (12)$$

ovvero in base alla pendenza della retta σ_{sp} vs. σ . Sono stati ottenuti valori K prossimi a 1.00 cm^{-1} (barra di errore pari a $\pm 0.05 \text{ cm}^{-1}$).

I campioni solidi a temperatura ambiente sono stati fusi prima di essere introdotti nelle celle in vetro. Di converso, le celle contenenti i campioni liquidi alla temperatura ambiente sono stati immerse in azoto liquido per 30-40 s e, repentinamente, poste all'interno di una camera climatica (Binder GmbH MK53) a $-40 \text{ }^\circ\text{C}$. Questa procedura, ripetuta sino a che il campione (collocato entro la camera climatica a $-40 \text{ }^\circ\text{C}$) permaneva nello stato solido, permette una completa cristallizzazione dei liquidi ionici [23] che, in caso contrario, solidificano in uno stato amorfo metastabile (a causa delle lente cinetiche di cristallizzazione). Successivamente, le celle sono state tenute nella camera climatica a $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ per 24 ore prima di iniziare le misure di conducibilità, eseguite mediante una scansione in riscaldamento ($1 \text{ }^\circ\text{C h}^{-1}$) sino a $80 \text{ }^\circ\text{C}$. I valori di conduzione ionica sono stati registrati a intervalli di temperatura pari a $5 \text{ }^\circ\text{C}$.



Figura 7. Cella elettrochimica in vetro, dotata di elettrodi porosi in Pt° platinato, impiegata nelle misure di conducibilità dei liquidi ionici investigati.

3 Risultati

3.1 Processo di sintesi

La procedura di sintesi, descritta nella presente rapporto tecnico, ha permesso di preparare liquidi ionici idrofobici utilizzando acqua come unico solvente di processo. I processi in scala di laboratorio e industriale impiegano solventi organici (diclorometano, acetonitrile, acetone, acetato di etile) [20] che presentano un elevato impatto ambientale e tossicità in combinazione con volatilità e infiammabilità e, pertanto, devono essere recuperati e riciclati. Ciò si traduce, inoltre, in un incremento del costo finale del liquido ionico. Di converso, l'impiego di solventi a basso (o nullo) impatto con l'ambiente, atossici, ininfiammabili e a basso costo sarebbe accolto in maniera molto favorevole nei processi industriali di sintesi.

La resa finale del processo di sintesi si attesta al 94-95 %, principalmente dovuta ad una modesta dissoluzione del liquido ionico (5-6 %) nella fase acquosa durante la reazione di scambio anionico (metatesi) mentre le perdite registrate durante la purificazione sono trascurabili.

È stata esplorata la possibilità di sintetizzare batch di liquido ionico, secondo procedura in scala di laboratorio, fino a 250 g. Un sommario delle quantità totali dei prodotti chimici (reagenti, solvente, materiali assorbenti) necessari per preparare batch di PIP₁₃TFSI sino a 250 g è riportato nella Tabella 3.

Tabella 3. Sommario prodotti chimici necessari per sintetizzare batch di PIP₁₃TFSI sino a 250 g.

Prodotto chimico	Peso (g)	Note
Sintesi del precursore PIP₁₃Br		
PIP ₁ (99 %)	60,3	eccesso (rispetto valore stechiometrico) = 0.5 % in peso
1-Br-prop (99 %)	74,4	rapporto in peso PIP ₁ :1-Br-prop = 1:1,24
H ₂ O	73,9	rapporto in volume PIP ₁ :H ₂ O = 1:1
PIP ₁₃ Br	133,6	Ottenuti 222.6 g di PIP ₁₃ Br per 100 g di PIP ₁ (resa circa 100 %)
Purificazione del precursore PIP₁₃Br		
carbone attivo	80,2	rapporto in peso carbone:PIP ₁₃ Br = 60:100
Al ₂ O ₃	120,2	rapporto in peso Al ₂ O ₃ :PIP ₁₃ Br = 90:100
H ₂ O	73,9	rapporto in volume PIP ₁ :H ₂ O = 1:1
PIP ₁₃ Br	133	resa circa 100 %
Lavaggio carbone attivo e Al₂O₃		
H ₂ O	400	rapporto in peso H ₂ O:(carbone + Al ₂ O ₃) = 2:1
Scambio anionico		
LiTFSI (99.9 %)	176,9	eccesso (rispetto valore stechiometrico) = 3 % in peso rapporto in peso LiTFSI:PIP ₁₃ Br = 133:100
PIP ₁₃ TFSI	237.7	Ottenuti 190.1 g di liquido ionico PIP ₁₃ TFSI per 100 g di PIP ₁₃ Br (resa 94 %)
Lavaggio liquido ionico		
H ₂ O	168 (× 5 lavaggi)	rapporto in volume PIP ₁₃ TFSI:H ₂ O = 1:1

3.2 Qualità liquidi ionici

Test di ignizione sono stati eseguiti sui liquidi ionici sintetizzati al fine di verificarne la non-infiammabilità. La Figura 8 mostra chiaramente come i campioni preparati (PIP₁₃TFSI preso come esempio) non presentano ignizione anche sotto esposizione prolungata alla fiamma. Di converso, una miscela di solventi organici convenzionali, comunemente impiegata nelle batterie litio-ione commerciali, esibisce rapida infiammabilità.



Figura 8. Test di ignizione eseguiti su solventi organici convenzionali (pannello sinistra) e sul liquido ionico PIP₁₃TFSI (pannello destra).

La Figura 9 illustra gli spettri EDX (che riportano il numero di conteggi in funzione dell'energia di eccitazione espressa in keV) ottenuti per il campione N₁₁₁₄FSI (riportato a titolo di esempio). Le misure di

fluorescenza ai raggi X sono state eseguite per determinare la concentrazione residua di bromo (in particolare sotto forma di bromuri Br^- provenienti dalla reazione di scambio anionico) nel campione sotto investigazione poiché la presenza di alogenuri (in grado di ossidarsi per formare l'alogeno corrispondente) incide sulla stabilità elettrochimica del liquido ionico [22]. In particolare, gli anioni bromuro subiscono il processo di ossidazione sino a bromo ($2 \text{Br}^- \rightarrow \text{Br}_2$) e comportano una diminuzione del potenziale anodico limite (di ossidazione) del campione.

Il liquido ionico $\text{N}_{1114}\text{FSI}$ (dopo ripetuti lavaggi eseguiti con H_2O deionizzata) non esibisce i tipici picchi del bromo (rilevati attorno 12 e 13 keV, rispettivamente) [18] come, di converso, evidenziato dal profilo EDX (Figura 9) dello stesso materiale appena sintetizzato (curva blu). Pertanto, la concentrazione complessiva di Br nei liquidi ionici esaminati è inferiore al valore minimo rilevabile dallo strumento che, mediante la curva di calibrazione riportata in Figura 6, risulta pari a 2 ppm. Questo risultato conferma sia la completa rimozione di bromo dai campioni sintetizzati che la validità della procedura di lavaggio dei liquidi ionici.

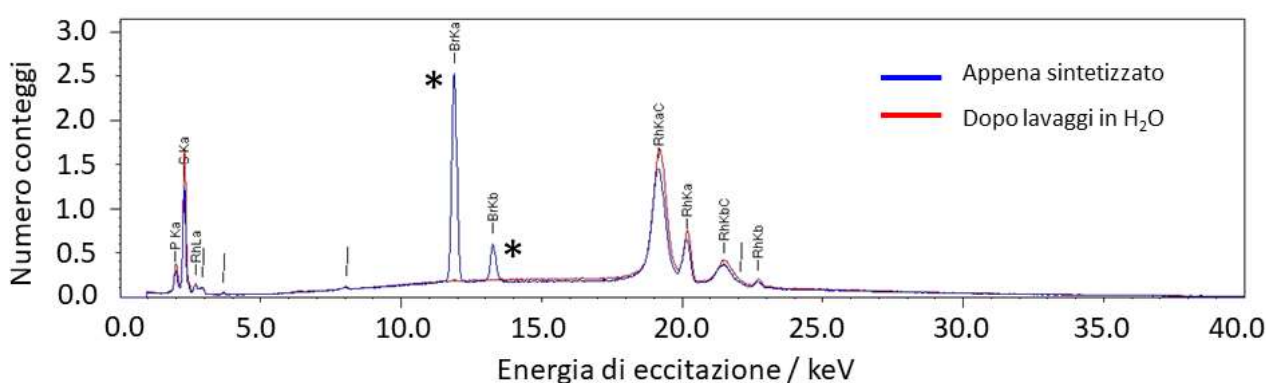


Figura 9. Spettri EDX del campione $\text{N}_{1114}\text{FSI}$ appena sintetizzato (curva blu) e dopo ripetuti lavaggi in H_2O (curva rossa). I picchi contrassegnati con asterisco (*) sono riferiti alla presenza di bromo.

È doveroso notare che gli alogenuri, pur costituendo i principali inquinanti dei liquidi ionici [22], sono molto spesso presenti (anche sotto forma di alogeni) nei reagenti utilizzati per i processi di sintesi dei liquidi ionici. La ragione è principalmente dovuta all'estrema facilità di scambio degli alogenuri con molteplici tipologie di anione, rendendo la reazione di metatesi molto versatile e facilmente adattabile per sintetizzare svariate famiglie di liquidi ionici [20]. Inoltre, questo tipo di processo può essere eseguito in acqua, a temperatura ambiente e a basso costo.

Infine, è ragionevole considerare la concentrazione dello ione Li^+ , presente prevalentemente come LiBr , attorno a 2 ppm. Questo dato è stato confermato da misure eseguite mediante assorbimento atomico condotte sui liquidi ionici sintetizzati e purificati [24].

Il tenore di purezza complessivo dei liquidi ionici investigati è stato determinato mediante spettrofotometria UV-Vis. L'efficacia del trattamento mediante materiali assorbenti è stata verificata mediante misure eseguite sui precursori appena sintetizzati e dopo processo di purificazione mediante carbone e allumina. La Figura 10 riporta, a titolo di esempio, l'evoluzione dell'assorbanza in funzione della lunghezza d'onda per il precursore N_{1114}Br . I risultati mostrano una minore assorbanza per il campione purificato (curva rossa) nell'intervallo di lunghezza d'onda 250-600 nm (evidenziato dall'insero della Figura 10). Il picco principale, localizzato attorno 200 nm, è dovuto all'assorbanza del catione $(\text{N}_{1114})^+$. Pertanto, il valore dell'area compreso tra ciascuna curva UV-Vis, registrata nell'intervallo 260-600 nm della Figura 10, e l'asse X (che riporta il numero di lunghezza d'onda) è direttamente proporzionale alla quantità totale di impurezze contenuta nel volume del campione sottoposto alle misure spettrofotometriche. Poiché sono stati analizzati volumi identici di ciascun campione (diluito in etanolo in rapporto 1:5), si può assumere una proporzionalità diretta tra il valore dell'area e la concentrazione totale delle impurezze contenute nei campioni stessi [18]. Nel caso del campione purificato, il valore di tale area (determinato mediante opportuno programma di interpolazione grafica) è 10 volte inferiore rispetto quella del campione originario. Tenendo conto del contenuto di impurezze presente nel campione originario (2 %), il

trattamento con materiali assorbenti ha consentito un miglioramento del livello di purezza del precursore dal 98 % al 99.8 %, validando pertanto l'efficacia del processo di purificazione.

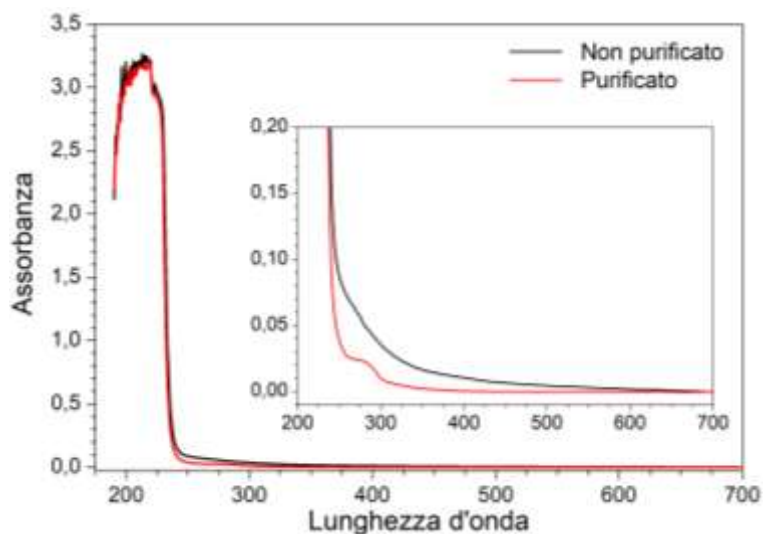


Figura 10. Spettro UV-Vis per il precursore N₁₁₄Br prima (curva nera) e dopo (curva rossa) purificazione mediante materiali assorbenti. L'inserto magnifica la regione di assorbanza sino a un valore di 0.20.

Dopo purificazione con i materiali assorbenti, il precursore (purezza $\geq 99.8\%$) è fatto reagire, nella reazione di metatesi, con NaFSI (o LiTFSI o HIM₁₄) che presentano un tenore di purezza $> 99.9\%$. Successivamente, il liquido ionico è sottoposto a consecutive fasi di lavaggio per la rimozione dei bromuri, la cui concentrazione finale è inferiore a 2 ppm. Inoltre, il trattamento (lavaggio) con acqua deionizzata consente anche la rimozione di eventuali impurezze residue idrosolubili. Pertanto, il tenore di purezza dei campioni preparati può essere stimato $> 99.9\%$.

Titolazioni coulometriche eseguite secondo il metodo Karl-Fisher hanno evidenziato un contenuto di umidità, nei liquidi ionici investigati, inferiore a 2 ppm. Questi risultati confermano il tenore anidro dei campioni preparati e, allo stesso tempo, validano il protocollo di essiccazione eseguito sui liquidi ionici. È doveroso rilevare che un materiale (inclusi i liquidi ionici), al fine di essere applicato come componente elettrolitico in batteria, deve esibire un contenuto di umidità inferiore a 30 ppm.

3.3 Riciclo materiali impiegati nel processo di sintesi

Le perdite di liquido ionico, preparato mediante la procedura descritta nel presente rapporto tecnico, sono prevalentemente localizzate nella reazione di metatesi (sezione 2.1.4) ove circa il 6 % del campione è dissolto nella fase acquosa. Tuttavia, questa frazione può essere recuperata mediante un adeguato trattamento delle soluzioni acquose (provenienti dalle fasi di lavaggio descritte nella sezione 2.1.5), eseguito secondo la seguente procedura:

- il solvente acquoso è stato rimosso (e recuperato) mediante distillazione sotto vuoto eseguita, in scala di laboratorio, in un evaporatore rotante a 90 °C per 3 ore. Si ottiene una sospensione composta dal liquido ionico e un precipitato (bianco) di LiBr (o NaBr) e LiTFSI (o NaFSI);
- i sali di litio (o sodio) dispersi in fase solida sono stati rimossi (dal liquido ionico) mediante filtrazione sotto vuoto (utilizzando un filtro in Teflon avente porosità inferiore a 0,2 μm);
- il liquido ionico è stato sottoposto a consecutive fasi di lavaggio con acqua deionizzata (miscelazione ottenuta mediante agitazione magnetica per 10 minuti a temperatura ambiente) per rimuovere la frazione di LiBr (o NaBr) e LiTFSI (o NaFSI) disciolta. Il rapporto in volume H₂O:liquido ionico è stato fissato pari a 1:1 in ogni fase di lavaggio;
- la presenza di bromuri nelle fasi acquose (rimosse mediante aspirazione sotto vuoto) è stata controllata con una soluzione acquosa 0,1 N di AgNO₃ (vedi sezione 2.1.5 per dettagli). Dopo sei lavaggi eseguiti

consecutivamente, nessuna presenza di bromuro (evidenziato da un precipitato giallo-pallido di AgBr) è stata rilevata.

Questa procedura (schematizzata nella Figura 11) ha permesso di recuperare l'intera frazione di liquido ionico dissolta durante la reazione di scambio anionico.

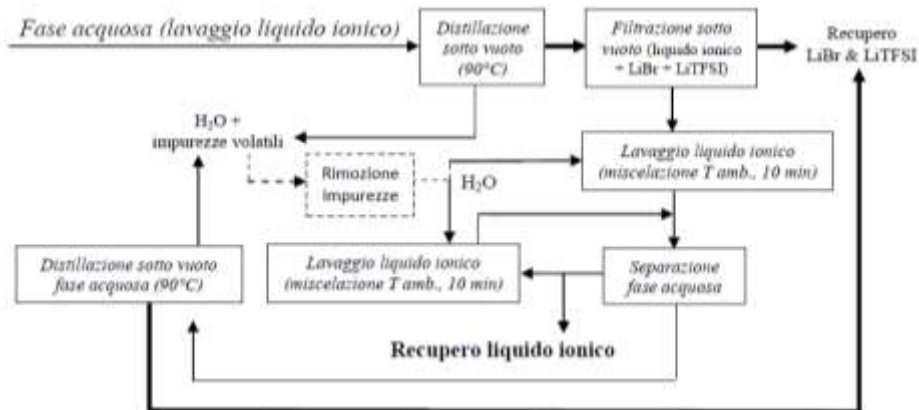


Figura 11. Procedura di recupero della frazione di liquido ionico dissolta durante la reazione di metatesi.

Il lavaggio (mediante acqua deionizzata) del carbone attivo e dell'allumina (utilizzati nel processo di purificazione) consente di recuperare completamente il precursore intrappolato sulla loro superficie (sezione 2.1.3). Tuttavia, tali materiali devono essere riciclati al fine di evitare di produrre elevate quantità di rifiuti. Pertanto, è stato studiato un processo di rigenerazione/recupero dei materiali assorbenti, che è stato eseguito secondo la seguente procedura (schematizzato nella Figura 12):

- i materiali assorbenti (contaminati con precursore e impurezze provenienti dai reagenti) sono introdotti in un reattore in vetro insieme ad acqua deionizzata. Il rapporto in peso $H_2O:(CA@Al_2O_3)$ è stato fissato pari a 2:1;
- la dispersione è stata intimamente miscelata mediante agitazione magnetica per un'ora a temperatura ambiente;
- la frazione solida ($CA@Al_2O_3$) è stata separata dalla fase acquosa mediante filtrazione sotto vuoto (eseguita utilizzando un filtro in poliammide avente porosità inferiore a $0,2 \mu m$). La fase acquosa (diluata limpida e quasi incolore) è stata raccolta separatamente;
- il lavaggio dei materiali purificanti è stato ripetuto sino a scomparsa di precursore, rivelato dall'anione bromuro. La presenza di Br^- è stata controllata mediante una soluzione acquosa 0,1 N di $AgNO_3$ ed è evidenziata da un precipitato solido giallo-pallido dovuto a $AgBr$ (vedi sezione 2.1.5 per dettagli). Una quantità complessiva di acqua deionizzata pari a 1 litro di H_2O per 100 grammi di materiali assorbenti è stata necessaria per la completa rimozione di precursore e impurezze idrosolubili;
- le fasi acquose provenienti dai lavaggi (eseguiti sui materiali assorbenti) sono distillate sottovuoto a $90^\circ C$ (mediante un evaporatore rotante) al fine di recuperare il solvente acquoso, che potrebbe essere reintrodotta nell'intero processo di sintesi del liquido ionico;
- il carbone attivo e l'allumina, provenienti dai lavaggi con acqua deionizzata, sono stati tenuti a $200^\circ C$ per 3 ore sotto vuoto (in apposita camera climatica) al fine di rimuovere le impurezze residue;
- i materiali assorbenti possono essere reintrodotti nell'intero processo di sintesi del liquido ionico.

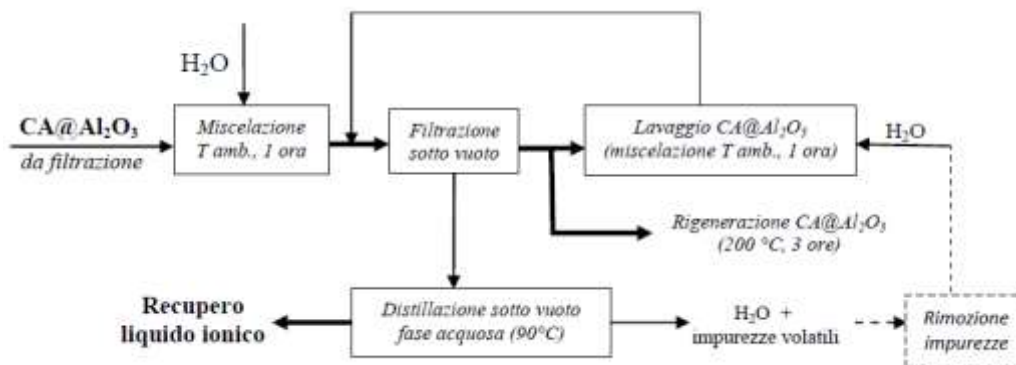


Figura 12. Procedura di rigenerazione/recupero dei materiali assorbenti utilizzati nel processo di purificazione dei precursori.

3.4 Studio procedure innovative di sintesi

3.4.1 Introduzione

Nell'ambito della presente attività, sono state esplorate procedure innovative di sintesi per i liquidi ionici. In particolare, è stata studiata la possibilità di preparare tali materiali (utilizzando un solvente acquoso) in un processo (definito "one-pot") costituito da un solo stadio (evitando in tal modo il passaggio attraverso un composto intermedio) in cui la conduzione della reazione di sintesi può essere garantita dal calore rilasciato dalla dissoluzione (esotermica) dei reagenti (in particolare, le alchil-ammine) nel solvente acquoso. Inoltre, la formazione del liquido ionico, insolubile in acqua, sposta ulteriormente la reazione verso il prodotto finale. Pertanto, il processo "one-pot" non richiede energia dall'esterno per riscaldare i reagenti al fine di condurre il processo (vedi sezione 2.1.2). Una siffatta procedura può essere di interesse da un punto di vista industriale poiché permette di semplificare, ottimizzare e rendere più economico il processo di sintesi. Pertanto, nel corso dell'annualità 2019 è stato iniziato uno studio esplorativo al fine di investigare la fattibilità del processo "one-pot", scegliendo $\text{PYR}_{13}\text{TFSI}$ (*N*-metil-*N*-propil-pirrolidinio bis(trifluorometilsulfonyl)immide) come liquido ionico di riferimento a motivo delle sue note proprietà chimico-fisiche [14]. Ovviamente, il processo è estendibile a svariate famiglie di liquidi ionici.

3.4.2 Descrizione del processo

I prodotti chimici impiegati nel processo di sintesi "one-pot" del liquido ionico $\text{PYR}_{13}\text{TFSI}$, schematizzato nella Figura 13, sono riassunti nella Tabella 4.

Tabella 4. Reagenti/materiali impiegati nel processo di sintesi "one-pot" del liquido ionico $\text{PYR}_{13}\text{TFSI}$.

Prodotti chimici	Natura	Provenienza
<i>N</i> -metil-pirrolidina (PYR_1)	Reagente	Aldrich (99 %)
1-Bromo-propano (1-Br-prop)	Reagente	Aldrich (99 %)
Litio bis(trifluorometilsulfonyl)immide (LiTFSI)	Reagente	3M (> 99.9 %)
H_2O deionizzata	Solvente	(deionizzatore)

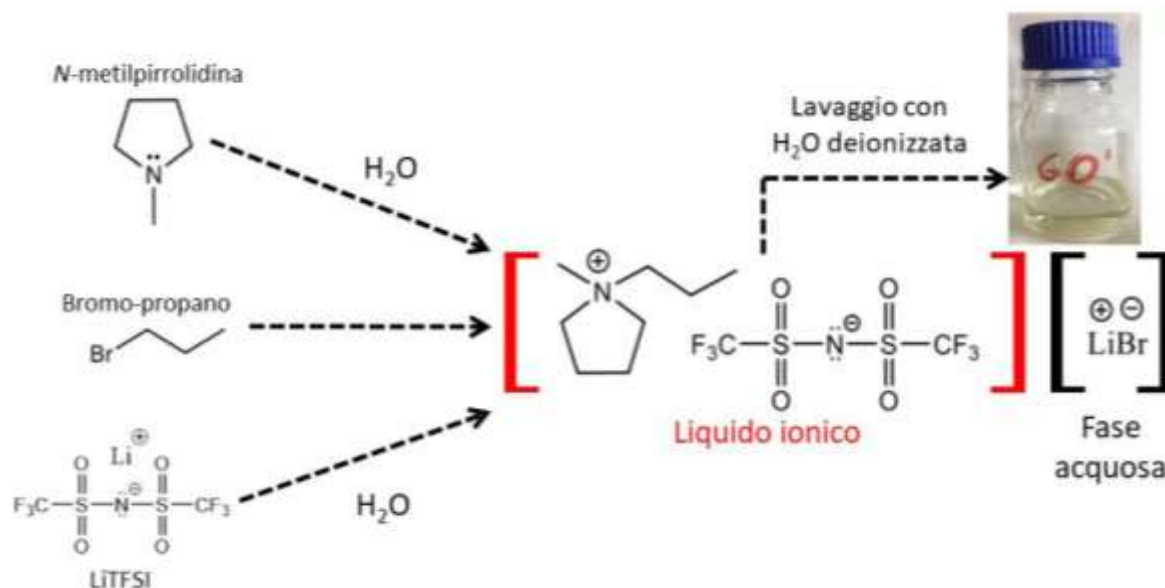


Figura 13. Schema del processo di sintesi "one-pot" per il liquido ionico PYR₁₃TFSI.

Il processo "one-pot" è stato condotto secondo il protocollo descritto nel modo seguente:

- i reagenti PYR₁ (eccesso pari allo 0,5 % in peso rispetto la quantità stechiometrica) e LiTFSI (eccesso pari al 3 % in peso rispetto la quantità stechiometrica) sono stati rapidamente dissolti in H₂O deionizzata (completa dissoluzione dopo agitazione magnetica per 10-20 s). I rapporti in peso PYR₁:H₂O e LiTFSI:H₂O sono stati fissati, rispettivamente, pari a 2:3 e 5:1 al fine di evitare un'eccessiva diluizione;
 - le soluzioni PYR₁:H₂O e LiTFSI:H₂O sono state contemporaneamente introdotte in un reattore in vetro coibentato (Figura 14), contenente la quantità stechiometrica di 1-Br-prop, e intimamente miscelate mediante agitazione magnetica;
 - dopo 10 minuti di miscelazione, si osserva formazione progressiva di liquido ionico (evidenziato da una fase insolubile di colore giallo) che, essendo insolubile nella fase acquosa, accelera la cinetica di reazione. Parimenti, si registra un incremento iniziale della temperatura (sino a un valore massimo) che decresce progressivamente nella fase successiva del processo (vedi sezione 3.4.3);
 - la miscelazione dei reagenti è interrotta quando la temperatura decade al valore ambiente;
 - decantazione a 4-5 °C per 30 minuti al fine di ottenere separazione di fasi (vedi sezione 2.1.4);
 - rimozione fase acquosa (vedi sezione 2.1.5);
 - lavaggio liquido ionico (vedi sezione 2.1.5) La separazione delle due fasi è stata effettuata mediante centrifugazione a 4000 rpm per 5 minuti;
 - essiccazione sotto vuoto del liquido ionico (vedi sezione 2.1.6);
 - stoccaggio liquido ionico (vedi sezione 2.1.6).
- Il processo "one-pot" ha permesso di ottenere un liquido ionico trasparente giallo-pallido (inodore) avente colorazione



Figura 14. Reattore in vetro (in scala di laboratorio) utilizzato per il processo di sintesi “one-pot”.

3.4.3 Effetto parametri operativi

Il calore di reazione nel processo “one-pot” è fornito direttamente dalla dissoluzione esotermica dei reagenti nel solvente acquoso (senza alcuna necessità di energia dall'esterno). Tuttavia, affinché la reazione sia autosostenente, è necessario il controllo della temperatura iniziale della reazione (T_i). Il valore T_i rappresenta la temperatura iniziale della miscela reagenti-acqua al momento dell'introduzione delle soluzioni $\text{PYR}_1:\text{H}_2\text{O}$ e $\text{LiTFSI}:\text{H}_2\text{O}$ all'interno del reattore.

Investigazioni preliminari hanno appurato che il processo “one-pot” è in grado di procedere per un valore $T_i \geq 30$ °C. Pertanto, il reattore in vetro (in cui si aggiungono i reagenti) è stato coibentato e immerso in un bagno ad olio di silicone al fine di minimizzare le dispersioni termiche verso l'esterno. Un termometro, inserito all'interno del reattore, permette di seguire l'evoluzione temporale della temperatura (Figura 14). Inoltre, il volume del solvente acquoso deve essere opportunamente dosato al fine di disciogliere in maniera ottimale i reagenti e agire da volano per la reazione evitando, al contempo, un'eccessiva diluizione, che potrebbe decrescere T_i al di sotto di 30 °C. Pertanto, il rapporto in peso $\text{PYR}_1:\text{H}_2\text{O}$ e $\text{LiTFSI}:\text{H}_2\text{O}$ sono stati fissati, rispettivamente, pari a 2:3 e 5:1.

L'effetto del valore T_i sull'evoluzione della temperatura di processo è stato investigato su identici campioni di liquido ionico $\text{PYR}_{13}\text{TFSI}$ (50 g ciascuno) preparati (mediante procedura “one-pot”) in analoghe condizioni operative ad eccezione della temperatura iniziale. Pertanto, nella preparazione dei campioni $\text{PYR}_{13}\text{TFSI}$, la soluzione $\text{PYR}_1:\text{H}_2\text{O}$ è stata raffreddata a tempi diversi prima di essere introdotta nel reattore al fine di ottenere differenti valori T_i (compresi tra 30-40 °C) nella miscela iniziale reagenti-acqua. L'evoluzione della temperatura di reazione, in funzione del tempo di processo, è riportata in Figura 15 per analoghi campioni $\text{PYR}_{13}\text{TFSI}$, che esibiscono un andamento “a campana”. Il processo “one-pot” esibisce una notevole riproducibilità; i campioni A e B, avente identico valore T_i , mostrano analogo profilo temperatura-tempo. Si osserva una dipendenza dell'evoluzione temperatura-tempo dalla temperatura iniziale, ovvero le temperature di processo incrementano con l'aumento di T_i . Un incremento di T_i comporta un aumento del valore massimo di temperatura (raggiunto durante l'evoluzione del processo) che è, inoltre, conseguito in tempi progressivamente più ridotti. Ad esempio, un valore T_i pari a 30 °C porta ad una temperatura massima pari a 50 °C, conseguita dopo un ora di processo, mentre partendo da 40 °C si raggiungono 80 °C dopo 25 minuti. Pertanto, una maggiore temperatura iniziale è in grado di innescare più velocemente il processo di sintesi, accelerando la cinetica delle varie reazioni esotermiche e comportando uno sviluppo più rapido di calore (e pertanto, maggiori temperature di processo). Dopo aver raggiunto un valore massimo, la temperatura di processo decresce progressivamente sino al valore ambiente. Come evidenziato nella Figura 15, le differenze tra le temperature di processo, nella fase discendente dell'evoluzione temporale, sono meno marcate.

Infine, il valore T_i , da cui dipende l'evoluzione della temperatura durante il processo, influenza anche la resa del processo. Il campione D ($T_i = 31$ °C) ha mostrato una resa pari all'85 % che, nel campione C ($T_i = 37$ °C) e A ($T_i = 40$ °C) è incrementata, rispettivamente sino al 92 % e 94 %. I campioni A e B hanno esibito analoga resa, confermando la riproducibilità del processo “one-pot”.

La dipendenza della temperatura iniziale e massima sulla resa del processo sarà studiata in dettaglio nel corso della successiva annualità. Parimenti, saranno investigate la procedura di purificazione e le caratteristiche chimico-fisiche dei liquidi ionici sintetizzati mediante processo “one-pot”.

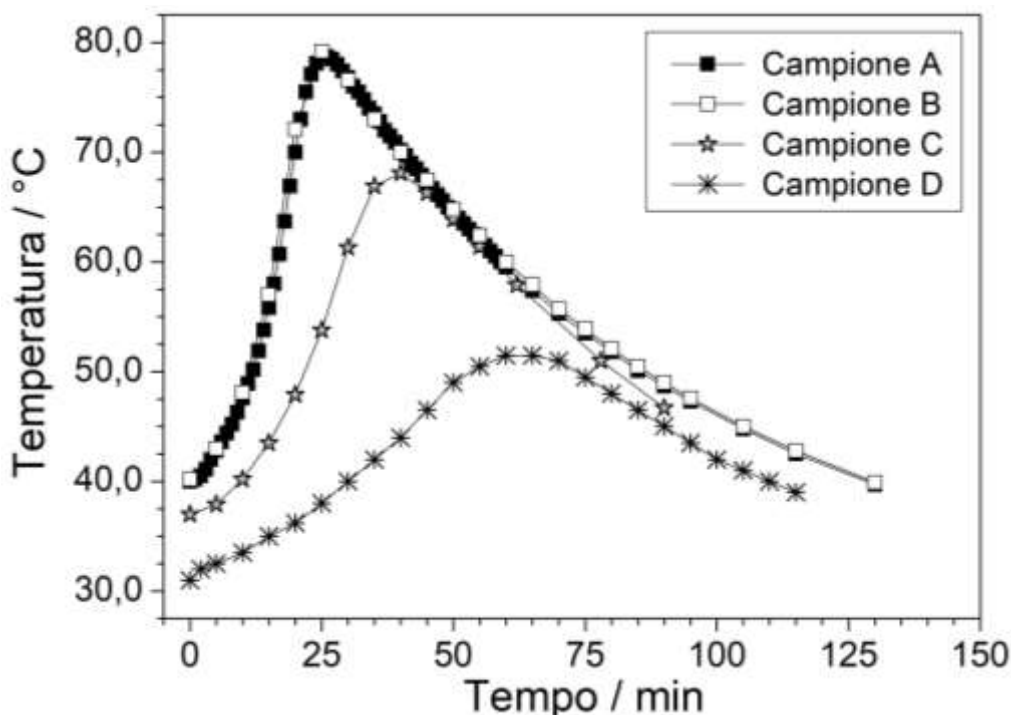


Figura 15. Evoluzione temperatura-tempo, registrata durante il processo di sintesi “one-pot”, per identici campioni di liquido ionico PYR₁₃TFSI a differenti valori T_i .

3.5 Stabilità termica

La stabilità termica dei liquidi ionici sintetizzati è stata investigata in presenza del sale di sodio NaTFSI al fine di validare direttamente le miscele elettrolitiche NaTFSI-IL (rapporto molare NaTFSI:IL fissato pari a 1:9 [15,16]). Sono state eseguite misure isoterme di analisi termo-gravimetrica, condotte secondo i protocolli descritti in dettaglio nella sezione 2.3, al fine di verificare l’effettiva stabilità dei liquidi ionici sotto prolungati periodi di riscaldamento. I risultati sono illustrati, rispettivamente, nelle Figure 16 (campioni contenenti l’anione FSI) e 17 (campioni contenenti gli anioni TFSI e IM₁₄). L’evoluzione temporale della temperatura (imposta), a cui sono stati soggetti i campioni, è evidenziata dai profili “a gradini” riportati nelle Figure 16 e 17. Le misure TGA sono state ripetute, su ciascun campione investigato, almeno due volte al fine di verificare la riproducibilità dei risultati ottenuti. Tutti i campioni investigati mostrano una iniziale perdita in peso pari a 0.4-0.6 % dovuta alla rimozione di H₂O assorbita (accentuata dalla presenza del sale NaTFSI) durante la manipolazione (caricamento nel crogiolo).

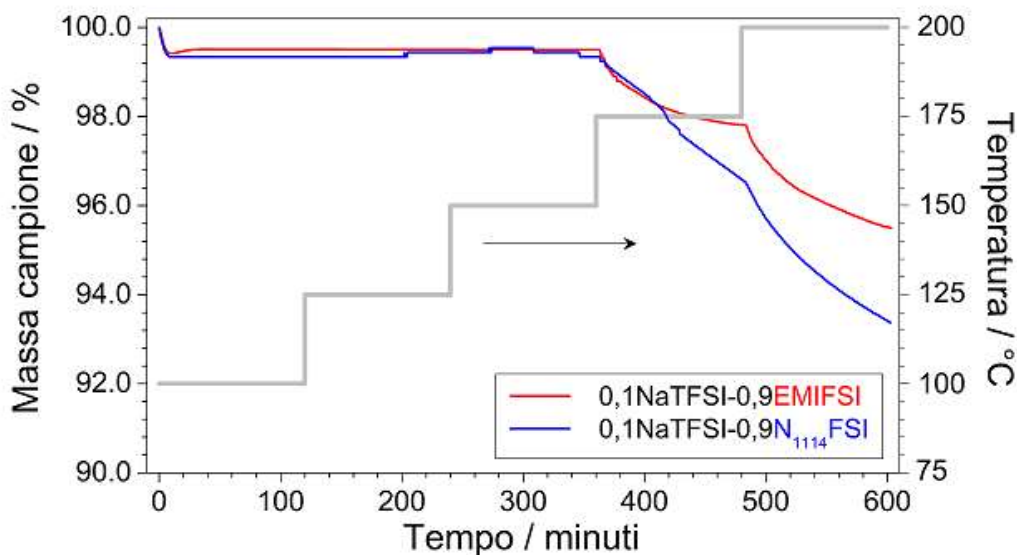


Figura 16. Evoluzione della massa in funzione del tempo, ottenuta per miscele binarie 0,1 NaTFSI-0,9IL contenenti l'anione FSI (vedi legenda), registrata durante misure TGA isoterme eseguite a differenti temperature.

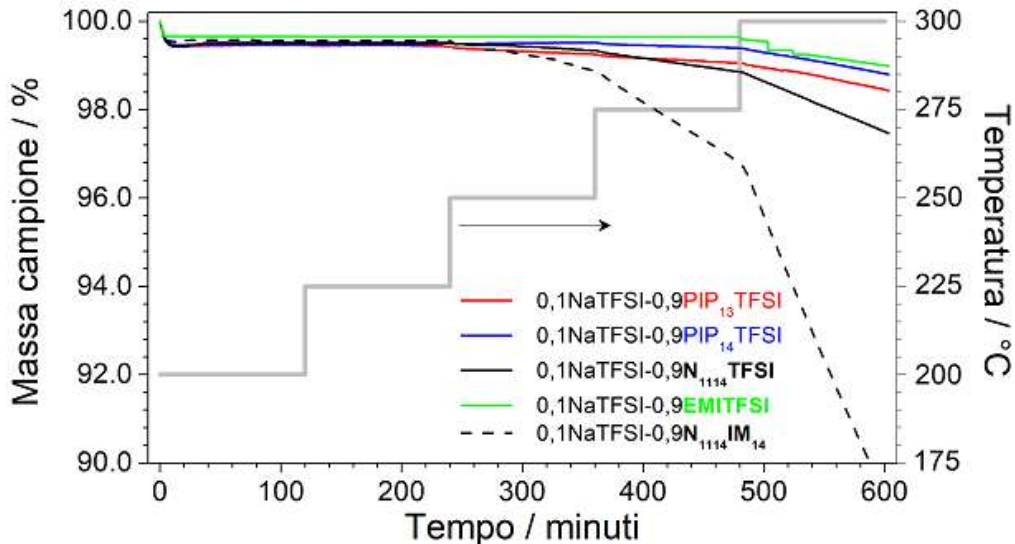
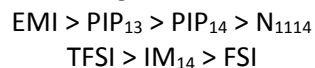


Figura 17. Evoluzione della massa in funzione del tempo, ottenuta per miscele binarie 0,1NaTFSI-0,9IL contenenti gli anioni TFSI e IM₁₄ (vedi legenda), registrata durante misure TGA isoterme eseguite a differenti temperature.

Le miscele binarie contenenti l'anione FSI (Figura 16) esibiscono stabilità termica sino a 150 °C e rivelano una progressiva perdita in peso al di sopra di tale temperatura (maggiormente accentuata nel passaggio da 175 a 200 °C). Il campione a base di EMITFSI mostra una minore degradazione termica rispetto a quello contenente N₁₁₁₄FSI, a motivo della maggiore stabilità del catione (EMI)⁺ rispetto (N₁₁₁₄)⁺ [13].

Le curve isoterme delle miscele contenenti gli anioni TFSI e IM₁₄ sono riportate nella Figura 17. La miscela contenente EMITFSI mostra la più elevata stabilità termica: nessuna perdita in peso è osservata sino a 275 °C mentre dopo 2 ore di riscaldamento a 300 °C la massa residua di campione supera il 99 %. Questo risultato conferma l'elevata stabilità termica del liquido ionico EMITFSI. I campioni a base di piperidinio sono termicamente stabili sino a 250 (PIP₁₃TFSI) e 225 °C (PIP₁₄TFSI), rispettivamente. Una progressiva perdita in peso è osservata al di sopra di tali temperature, maggiormente marcata per la miscela contenente PIP₁₄TFSI. Pertanto, la catena alchilica *n*-propilica sembra conferire, rispetto a quella *n*-butilica, una maggiore resistenza alla maggiore degradazione termica. Le miscele contenente N₁₁₁₄TFSI e N₁₁₁₄IM₁₄ esibiscono stabilità termica sino a 225 °C; un decremento della massa residua è osservato a temperature superiori e maggiormente accentuato a 300 °C. Tuttavia, il campione contenente N₁₁₁₄IM₁₄ mostra una perdita in peso notevolmente più elevata, indicando una degradazione termica più pronunciata. Questo comportamento potrebbe essere attribuito ad una meno difficoltosa rimozione della catena nonafluorobutilica (-CF₂CF₂CF₂CF₃), presente nell'anione (IM₁₄)⁻, rispetto a quella trifluorometilica (-CF₃).

I risultati dell'analisi termogravimetrica hanno, pertanto, evidenziato una differente stabilità termica, sia dei cationi che degli anioni dei liquidi ionici investigati, secondo le seguenti sequenze:



I liquidi ionici investigati, ad eccezione di quelli contenenti l'anione FSI, soddisfano pienamente i requisiti del Progetto.

3.6 Conducibilità ionica

Le proprietà di trasporto dei liquidi ionici investigati sono state studiate in termini di conduzione ionica, in funzione della temperatura operativa, secondo il protocollo descritto in dettaglio nella sezione 2.4. I

risultati sono riportati, rispettivamente, nelle Figure 18A (catione *N*-alchil-*N*-metil-piperidinio), 18B (trimetil-butyl-ammonio) e 18C (1-etil-3-metil-imidazolo).

Il campione PIP₁₃TFSI esibisce, a temperature inferiori a 10 °C, valori di conduzione ionica (non riportati nella Figura 18A) inferiori alla rilevabilità dello strumento (1×10^{-9} S cm⁻¹), suggerendo proprietà di trasporto piuttosto ridotte allo stato solido. A temperature superiori a 10 °C (conduzione attorno 2×10^{-8} S cm⁻¹) si osserva un salto in conducibilità di circa 4 ordini di grandezza (circa 10^{-4} S cm⁻¹ a 15 °C) dovuto alla fusione del liquido ionico. Pertanto, l'aumento di conducibilità, registrato tra 10 e 15 °C, è imputabile alla maggiore mobilità ionica dovuta al progressivo passaggio di fase solido-liquido. Il campione PIP₁₄TFSI mostra un progressivo incremento delle proprietà di trasporto prima della temperatura di fusione (a temperatura < 0 °C). Questo comportamento suggerisce incremento della mobilità ionica attraverso il materiale investigato [14,15], anche se il liquido ionico è ancora in fase solida (valori di conducibilità compresi tra 10^{-8} e 10^{-7} S cm⁻¹), ascrivibile a transizioni di fase solido-solido [14,15]. Parimenti, il punto di fusione è evidenziato dal marcato (oltre tre ordini di grandezza) e repentino incremento di conducibilità ionica al di sopra di -10 °C. Allo stato liquido i campioni PIP₁₃TFSI e PIP₁₄TFSI esibiscono un andamento di tipo VTF [14,15], generalmente riscontrato nei liquidi ionici. Si osserva un moderato decremento in conduzione per il campione PIP₁₄TFSI, imputabile alla maggiore lunghezza della catena alchilica (*n*-butile rispetto a *n*-propile) del catione che incrementa l'ingombro sterico e, pertanto, la viscosità dello ione piperidinio [14]. Di converso, l'incremento della lunghezza della catena alchilica comporta una maggiore asimmetria del catione, ostacolando la formazione del reticolo cristallino e, pertanto, producendo una diminuzione della temperatura di fusione del liquido ionico (il campione PIP₁₄TFSI presenta un punto di fusione circa 20 °C inferiore rispetto quella di PIP₁₃TFSI).

I liquidi ionici N₁₁₁₄TFSI e, in particolare, N₁₁₁₄FSI (Figura 18B) mostrano un incremento quasi lineare della conduzione ionica nell'intervallo compreso tra le basse temperature e il punto di fusione (circa 20 °C), ascrivibile ad un incremento della mobilità degli ioni dovuto a transizioni di fase solido-liquido (Da notare che valori di conducibilità attorno 10^{-5} S cm⁻¹ sono comunque di interesse per lo stato solido). Il passaggio di fase solido-liquido è evidenziato da un incremento repentino (oltre tre ordini di grandezza) del valore di conducibilità ionica. Ulteriori incrementi di temperatura oltre quella di fusione comportano un progressivo aumento della conducibilità (dovuto ai moti termici convettivi all'interno dei liquidi ionici). Di converso, il campione N₁₁₁₄IM₁₄ esibisce un diagramma conducibilità-temperatura di tipo VTF nell'intero intervallo di temperatura investigato, indicando un punto di fusione inferiore a -40 °C. Questo comportamento (analogamente a quanto osservato per il catione piperidinio) è ascrivibile all'elevata asimmetria dell'anione IM₁₄ rispetto a FSI e TFSI (simmetrici) che comportano temperature di fusione decisamente più elevate (circa 20 °C) del campione N₁₁₁₄IM₁₄. I valori di conduzione ionica, nei campioni allo stato liquido, decrescono progressivamente con l'incremento dell'ingombro sterico dell'anione secondo il seguente ordine: FSI > TFSI > IM₁₄. Questo comportamento, riportato in letteratura per altre tipologie di liquido ionico [14], è dovuto all'incremento progressivo della viscosità (legata alle dimensioni degli ioni), che rallenta la mobilità degli ioni all'interno del materiale [14].

La Figura 18C illustra il diagramma conducibilità-temperatura dei liquidi ionici a base di 1-etil-3-metil-imidazolo. Il campione EMIFSI esibisce valori di conduzione ionica attorno 3×10^{-7} S cm⁻¹ (tipici di uno stato solido cristallino) [14] sino a -20 °C che, al di sopra di tale temperatura, registrano un incremento pari a quattro ordini di grandezza ($> 3 \times 10^{-3}$ S cm⁻¹) dovuto alla fusione del materiale. Il campione EMITFSI presenta un progressivo incremento di conduzione prima della fusione (attorno -10 °C) dovuto a transizioni di fase solido-solido. Parimenti ai liquidi ionici a base di trimetil-butyl-ammonio (Figura 18B), il campione contenente l'anione FSI mostra proprietà di trasporto ionico superiori a quelle del materiale contenente TFSI (a motivo del minore ingombro sterico).

I valori di conducibilità ionica, determinati a selezionate temperature, dei liquidi ionici investigati sono riassunti nella Tabella 4. A -20 °C nessun campione eccede 2×10^{-6} S cm⁻¹ mentre a 10 °C EMIFSI e EMITFSI soddisfano pienamente i requisiti del Progetto (vedi Introduzione). A media temperatura (50 °C) sono esibiti valori di conduzione compresi tra 10^{-3} - 10^{-2} S cm⁻¹ (o superiori). Si osserva come i campioni costituiti dal catione 1-etil-3-metil-imidazolo presentino valori di conducibilità superiori rispetto quelli contenenti trimetil-butyl-ammonio e *N*-alchil-*N*-metil-piperidinio (a motivo della struttura planare del catione

imidazolo). Da tenere presente che una diminuzione della temperatura di fusione dei liquidi ionici è attesa in seguito all'aggiunta di un sale di sodio (prevista tra le attività programmate per l'annualità 2020), consentendo un incremento di conducibilità ionica alle basse temperature.

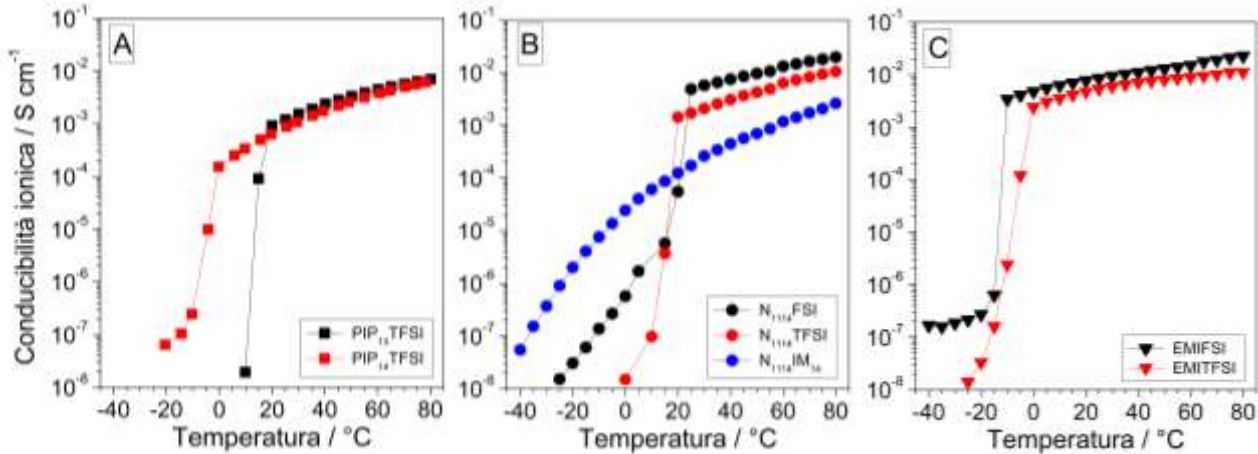


Figura 18. Dipendenza della conducibilità ionica in funzione della temperatura per i campioni *N*-alchil-*N*-metil-piperidinio (pannello A), trimetil-butil-ammonio (B) e 1-etil-3-metil-imidazolo (C). Le misure sono state eseguite mediante una scansione termica in riscaldamento a 1 °C h⁻¹.

Tabella 4. Stabilità termica (in presenza di una frazione molare di sale NaTFSI pari a 0,1) e conducibilità ionica dei liquidi ionici sintetizzati nel corso della presente attività.

Liquido ionico	Stabilità termica / °C	T (-20 °C) / S cm ⁻¹	T (10 °C) / S cm ⁻¹	T (50 °C) / S cm ⁻¹
PIP ₁₃ TFSI	225	< 1e ⁻⁸	(1.9 ± 0.2) × 10 ⁻⁸	(3.3 ± 0.3) × 10 ⁻³
PIP ₁₄ TFSI	250	(6.4 ± 0.6) × 10 ⁻⁸	(3.9 ± 0.4) × 10 ⁻⁴	(2.6 ± 0.3) × 10 ⁻³
N ₁₁₁₄ FSI	150	(3.1 ± 0.3) × 10 ⁻⁸	(3.2 ± 0.3) × 10 ⁻⁶	(9.7 ± 0.9) × 10 ⁻³
N ₁₁₁₄ TFSI	225	< 1e ⁻⁸	(9.8 ± 0.9) × 10 ⁻⁸	(4.2 ± 0.4) × 10 ⁻³
N ₁₁₁₄ IM ₁₄	225	(2.0 ± 0.2) × 10 ⁻⁶	(6.1 ± 0.6) × 10 ⁻⁵	(7.0 ± 0.7) × 10 ⁻⁴
EMIFSI	150	(2.7 ± 0.3) × 10 ⁻⁷	(6.2 ± 0.6) × 10 ⁻³	(1.3 ± 0.2) × 10 ⁻²
EMITFSI	275	(3.3 ± 0.3) × 10 ⁻⁸	(3.5 ± 0.4) × 10 ⁻³	(7.9 ± 0.8) × 10 ⁻³

4 Conclusioni

Le attività relative ai sistemi di accumulo elettrochimico dell'energia, nell'ambito dell'Accordo di Programma MISE-ENEA, hanno previsto lo sviluppo di elettroliti per batterie sodio-ione costituiti da componenti innovativi, denominati "liquidi ionici" (sali fusi alla temperatura ambiente), che posseggono un livello di sicurezza e affidabilità superiori rispetto alle soluzioni commerciali standard. Il presente rapporto tecnico riporta i risultati conseguiti nel corso del primo anno di attività (1° gennaio – 31 dicembre 2019).

Sono stati progettati e sintetizzati liquidi ionici costituiti dai cationi *N*-metil-*N*-alchil-piperidinio, trimetil-butil-ammonio e 1-etil-3-metil-imidazolo, e dagli anioni bis(fluorosulfonyl)immide e bis(trifluorometilsulfonyl)immide. I processi di preparazione e purificazione sono stati eseguiti utilizzando acqua come unico solvente, comportando minore costo e impatto ambientale, con una resa complessiva superiore al 94 %. I liquidi ionici ottenuti, in guisa di liquidi oleosi, trasparenti, incolori e inodori, hanno esibito un tenore di purezza superiore a 99,9 %: in particolare, il contenuto di alogenuri, litio e umidità è risultato inferiore a 2 ppm.

È stata dimostrata la possibilità di recuperare completamente la frazione di liquido ionico dispersa durante le fasi del processo e di riciclare i materiali assorbenti utilizzati nel processo di purificazione. Questo aspetto, combinato con la fattibilità di impiegare solventi acquosi, è di interesse in prospettiva di una produzione massiva di liquidi ionici (auspicabile in un prossimo futuro) mediante processi economici e a basso impatto ambientale.

È stata studiata la possibilità di una procedura innovativa di sintesi, denominata “one-pot”, che permette di ottenere il liquido ionico miscelando direttamente i reagenti nel solvente acquoso. La procedura “one-pot” sfrutta il calore sviluppato dalla dissoluzione esotermica dei reagenti nel solvente acquoso e, pertanto, non necessita di alcun riscaldamento dall'esterno. L'evoluzione del processo dipende strettamente dalla temperatura iniziale (che può essere facilmente modulata dall'esterno) che influenza il valore della resa complessiva (> 94 %). Il processo “one-pot” risulta più vantaggioso da un punto di vista operativo ed economico.

I campioni contenenti l'anione FSI esibiscono stabilità termica sino a 150 °C mentre quelli a base di TFSI e IM₁₄ sono termicamente stabiliti sino a 275 e 225 °C, rispettivamente. Il campione EMIFSI mostra una minore degradazione termica rispetto N₁₁₁₄FSI, a motivo della maggiore stabilità del catione imidazolo rispetto al tetra-alchil-ammonio. Il campione EMITFSI ha mostrato la stabilità termica più elevata (275 °C). I liquidi ionici investigati, ad eccezione di quelli contenenti l'anione FSI, soddisfano pienamente i requisiti del progetto. La stabilità termica degli ioni investigati può essere definita secondo le sequenze: (cationi) EMI > PIP₁₃ > PIP₁₄ > N₁₁₁₄; (anioni) TFSI > IM₁₄ > FSI.

Le proprietà di trasporto ionico sono state investigate in funzione della temperatura. A -20 °C nessun campione eccede $2 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ mentre a 10 °C EMIFSI e EMITFSI soddisfano pienamente i requisiti del progetto. A 50 °C sono esibiti valori di conducibilità ionica compresi tra $10^{-3} - 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ (o superiori). I campioni costituiti dal catione 1-etil-3-metil-imidazolo (a motivo della struttura planare del catione imidazolo) presentano valori di conducibilità superiori rispetto quelli contenenti trimetil-butil-ammonio e alchil-metil-piperidinio. L'incremento della lunghezza della catena alchilica comporta un decremento di conduzione (allo stato liquido) a motivo dell'incremento dell'ingombro sterico del catione e, pertanto, della viscosità del liquido ionico. I valori di conduzione ionica, nei campioni allo stato liquido, decrescono progressivamente con l'incremento dell'ingombro sterico (e pertanto della viscosità) dell'anione secondo il seguente ordine: FSI > TFSI > IM₁₄. I liquidi ionici EMIFSI e EMITFSI soddisfano ampiamente i requisiti del Progetto.

5 Riferimenti bibliografici

- [1] B.E. Conway “Electrochemical Supercapacitors” Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York, 1999.
- [2] J.M. Tarascon, M. Armand, Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, Nature 414 (2001) 359-367.
- [3] V. Palomares, P. Serras, I. Villaluenga, K.B. Hueso, J. Carretero-González, T. Rojo, Na-ion batteries, recent advances and present challenges to become low cost energy storage systems, Energy Environ. Sci. 5 (2012) 5884-5901.
- [4] J.M. Tarascon, Is lithium the new gold? Nat. Chem. 2 (2010) 510.
- [5] H. Kawamoto, W. Tamaki, Trends in Supply of Lithium Resources and Demand of the Resources for Automobiles, Sci. Technol. Trends Q Rev. 39 (2011) 51-64.
- [6] F. Risacher, B. Fritz, Origin of salts and brine evolution of Bolivian and Chilean salars, Aquat Geochem 15 (2009) 123-157.
- [7] A. Yaksic, J.E. Tilton, Using the cumulative availability curve to assess the threat of mineral depletion: The case of lithium. Resource Policy 34 (2009) 185-194.
- [8] S.W. Kim, D.H. Seo, X. Ma, G. Ceder, K. Kang, Electrode Materials for Rechargeable Sodium-Ion Batteries: Potential Alternatives to Current Lithium-Ion Batteries, Adv. Energy Mater. 2 (2012) 710-721.
- [9] M.D. Slater, D. Kim, E. Lee, C.S. Johnson, Sodium-Ion Batteries, Adv. Funct. Mater. 23 (2013) 947-958.

- [10] B.L. Ellis, L.F. Nazar, Sodium and sodium-ion energy storage batteries, *Curr. Opin. Solid-State Mater. Sci.* 16 (2012) 168-177.
- [11] T.M. Bandhauer, S. Garimella T.F. Fuller, A critical review of thermal issues in lithium-ion batteries. *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) R1-25.
- [12] J.R.D. Rogers, K.R. Seddon, "Ionic Liquids: Industrial Application to Green Chemistry (ACS Symposium Series 818), American Chemical Society, Washington, 2002.
- [13] "Electrochemical Aspects of Ionic Liquids", H. Ohno ed., John Wiley & Sons Inc., Hoboken, New Jersey, 2005.
- [14] G.B. Appetecchi, M. Montanino, S. Passerini, Ionic Liquid-based Electrolytes for High-Energy Lithium Batteries" in *Ionic Liquids: Science and Applications*, ACS Symposium Series volume, Ashlie Carlson editor, 2013.
- [15] J. Serra Moreno, G. Maresca, S. Panero, B. Scrosati, Sodium-conducting ionic liquid-based electrolytes, *Electrochemistry Communications* 43 (2014) 1-4.
- [16] S. Brutti, M.A. Navarra, G. Maresca, S. Panero, J. Manzi, E. Simonetti, G.B. Appetecchi, Ionic liquid electrolytes for room temperature sodium battery systems, *Electrochimica Acta*, 306 (2019) 317-319.
- [17] M. Montanino, F. Alessandrini, S. Passerini, G.B. Appetecchi, Water-based synthesis of hydrophobic ionic liquids for high-energy electrochemical devices, *Electrochim. Acta* 96 (2013) 124-133.
- [18] M. De Francesco, E. Simonetti, G. Giorgi, G.B. Appetecchi, About purification route of hydrophobic ionic liquids, *Challenges* 8(1) (2017) 11.
- [19] M.J. Earle, C.M. Gordon, N.V. Plechkova, K.R. Seddon, W. Welton, Decolorization of ionic liquids for spectroscopy. *Anal. Chem.* 79 (2007) 758-764.
- [20] S. Passerini, G.B. Appetecchi, Toward more environmentally friendly routes to high purity ionic liquids, *MRS Bulletin* 38(7) (2013) 540-547.
- [21] B.R. Clare, P.M. Bayley, A.S. Best, M. Forsyth, D.R. MacFarlane, Purification or contamination? The effect of sorbents on ionic liquids. *Chem. Commun.* 23 (2008) 2689-2691.
- [22] B. Clare, A. Sirwardana, D.R. MacFarlane, Synthesis, Purification and characterization of ionic liquids in *Topics in Current Chemistry*, Springer, NY, 2009, p. 290
- [23] W.H. Henderson, S. Passerini, Phase behavior of ionic liquid-LiX mixtures: pyrrolidinium cations and TFSI⁻ anions, *Chem. Mater.* 16 (2004), 2881-2885.
- [24] G.B. Appetecchi, S. Scaccia, C. Tizzani, F. Alessandrini, S. Passerini, Synthesis of hydrophobic ionic liquids for electrochemical applications, *J. Electrochem. Soc.* 153(9) (2006) A1685-1691.

6 Abbreviazioni e Acronimi

AgBr (argento bromuro)

AgNO₃ (argento nitrato)

Al₂O₃ (ossido di alluminio)

Br₂ (bromo)

1-Br-but (1-bromo-butano)

Br-et (bromo-etano)

1-Br-prop (1-bromo-propano)

CA (carbone attivo)

CH₃OH (alcol metilico)

EDX (Fluorescenza raggi X)

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

EMIBr (1-etil-3-metil-imidazolio bromuro)

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

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

FSI (bis(fluorosulfonyl)immide)

HBr (acido bromidrico)

HF (acido fluoridrico)
HIM₁₄ (acido nonafluorobutilsulfonil-trifluorometilsulfonil-immide)
H₂O (ossido di idrogeno)
I₂ (iodio)
KBr (potassio bromuro)
KCl (potassio cloruro)
LiBr (litio bromuro)
LiTFSI (litio bis(trifluorometilsulfonil)immide)
MI (metil-imidazolo)
N₁₁₁₄ (tri-metil-butyl-ammonio)
N₁₁₁₄Br (trimetil-butyl-ammonio bromuro)
N₁₁₁₄FSl (trimetil-butyl-ammonio bis(fluorosulfonil)immide)
N₁₁₁₄IM₁₄ (trimetil-butyl-ammonio nonafluorobutilsulfonil-trifluorometilsulfonil-immide)
N₁₁₁₄TFSI (trimetil-butyl-ammonio bis(trifluorometilsulfonil)immide)
NaBr (sodio bromuro)
NaFSl (sodio bis(fluorosulfonil)immide)
NaTFSI (sodio bis(trifluorometilsulfonil)immide)
PIP₁ (N-metil-piperidina)
PIP_{1R} (N-alchil- N-metil-piperidinio)
PIP₁₃Br (N-metil-N-propil-pirrolidinio bromuro)
PIP₁₃TFSI (N-metil-N-propil-pirrolidinio bis(trifluorometilsulfonil)immide)
PIP₁₄Br (N-butyl-N-metil-pirrolidinio bromuro)
PIP₁₄TFSI (N-butyl-N-metil-pirrolidinio bis(trifluorometilsulfonil)immide)
PYR₁ (N-metil-pirrolidina)
PYR₁₃TFSI (N-metil-N-propil-pirrolidinio bis(trifluorometilsulfonil)immide)
RN (base azotata)
SO₂ (diossido di zolfo)
TFSI (bis(trifluorometilsulfonil)immide)
TGA (analisi termo-gravimetrica)
UV-Vis (ultravioletto-visibile)