



**MISSION
INNOVATION**

accelerating the clean energy revolution

POA MATERIALI AVANZATI PER L'ENERGIA

**PROGETTO IEMAP - Piattaforma Italiana Accelerata per i Materiali per
l'Energia**

Processo automatizzabile one-pot e risultati ottenuti, rapporto intermedio

Elisabetta Simonetti, Chiara Giuliani, Giovanni Battista Appetecchi



D2.4 - Processo automatizzabile one-pot e risultati ottenuti, rapporto intermedio

Elisabetta Simonetti, Chiara Giuliani, Giovanni Battista Appetecchi (ENEA, SSPT-PROMAS-MATPRO)

Giugno 2022

Report MISSION INNOVATION

Ministero della Transizione Ecologica - ENEA

Mission Innovation 2021-2024 - II annualità

Progetto: Piattaforma Italiana Accelerata per i Materiali per l'Energia (Italian Energy Materials Acceleration Platform - IEMAP)

Work package 2: Materiali sostenibili per accumulo elettrochimico dell'energia

Linea di attività: Valutazione di una metodologia di sintesi automatizzabile per liquidi ionici come componenti elettrolitici per batterie litio e/o sodio

Responsabile del Progetto: Massimo Celino (ENEA, TERIN-ICT)

Responsabile della LA2.4: Giovanni Battista Appetecchi (ENEA, SSPT-PROMAS-MATPRO)

Indice

SOMMARIO	4
1 INTRODUZIONE	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI	7
2.1 STUDIO BIBLIOGRAFICO SUI PROCESSI DI SINTESI DI LIQUIDI IONICI PER BATTERIE AL LITIO/SODIO	7
2.1.1 <i>Stato dell'arte</i>	7
2.1.2 <i>Processi di sintesi da alogenuri alchilici</i>	8
2.1.3 <i>Processi di sintesi da composti non alogenati</i>	11
2.1.4 <i>Sintesi di liquidi ionici protici</i>	12
2.1.5 <i>Purificazione dei liquidi ionici</i>	12
2.1.6 <i>Riciclo/recupero dei reagenti</i>	16
2.1.7 <i>Riepilogo peculiarità procedure di sintesi</i>	17
2.2 FATTIBILITÀ DEL PROCESSO ONE-POT	17
3 CONCLUSIONI	19
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	21
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI	23

Sommario

La linea di attività LA2.4 prevede la valutazione di processi automatizzabili per la sintesi eco-sostenibile di sali fusi alla temperatura ambiente (denominati liquidi ionici) da impiegare come solventi alternativi (non volatili e non infiammabili) per incrementare il livello di sicurezza e affidabilità delle batterie litio-ione e/o sodio-ione. In particolare, sono stati valutati processi che: *i*) utilizzano acqua come unico solvente di lavorazione; *ii*) possano essere eseguiti mediante un unico stadio di reazione (denominato *one-pot*) in tempi molto più rapidi rispetto quelli richiesti dalle procedure standard di sintesi; *iii*) auto-sostenibili (ovvero senza necessità di fornire energia per il procedere del processo di sintesi). Un siffatto processo comporta un minore dispendio di energia che, unitamente al basso costo del solvente (acqua), produce un marcato abbattimento dei costi di produzione. Il processo *one-pot* può essere suscettibile di automazione data la relativa semplicità di esecuzione ed è dotato di notevole flessibilità, ovvero può essere impiegato per la preparazione di una larga varietà di famiglie di liquidi ionici (principalmente idrofobici ma anche idrofili) che possono essere costituiti da svariati cationi e anioni e, al contempo, permette di variare largamente la natura/tipo dei gruppi funzionali legati agli ioni costituenti (consentendo, pertanto, di modulare le proprietà chimico-fisiche dei liquidi ionici).

I risultati illustrati nel presente Deliverable, relativo alla 1^a annualità della linea di attività LA2.4, sono suddivisi in due parti: *i*) uno studio bibliografico, eseguito sulla base dei dati riportati in letteratura, delle caratteristiche/peculiarità delle principali procedure per la sintesi dei liquidi ionici adottate dai più importanti laboratori accademici focalizzati su questa tematica di ricerca e sviluppo. La finalità di questa analisi è determinare la fattibilità del processo *one-pot*; *ii*) valutazione della possibilità di automazione del processo *one-pot*.

1 Introduzione

I liquidi ionici sono sali (costituiti da cationi e anioni) fusi alla temperatura ambiente [1,2] e sono in grado di combinare caratteristiche/peculiarità fisico-chimiche estremamente interessanti quali non infiammabilità, tensione di vapore non misurabile, elevata stabilità chimica/termica/elettrochimica, elevato potere solvente, buona conducibilità ionica, elevato calore specifico, elevata selettività, idrofilicità o idrofobicità. La bassa temperatura di fusione (spesso inferiore a 0 °C e sino a -60 °C) dei liquidi ionici è prevalentemente imputabile alla elevata asimmetria degli ioni costituenti che rende difficoltosa la formazione del reticolo cristallino e, pertanto, diminuisce l'energia associata alla formazione del reticolo [1,3]. Anche la presenza di gruppi sostituenti può giocare un ruolo importante nel determinare la temperatura di fusione [1,3]. Inoltre, le proprietà dei liquidi ionici possono essere finemente modulate, mediante modifiche anche minimali della loro struttura chimica, al fine di poter soddisfare differenti requisiti e/o condizioni operative o essere applicati a differenti processi/dispositivi/sistemi. A motivo delle sue caratteristiche, questa classe particolare di fluidi è stata proposta per una gamma sempre più vasta di applicazioni [4-11], inclusi dispositivi elettrochimici e sistemi di accumulo dell'energia [3,12,13]. Sostanzialmente, i liquidi ionici sono considerati solventi alternativi a quelli organici al fine di migliorare la sicurezza, l'affidabilità e l'efficienza dei processi e sistemi produttivi.

Nelle batterie al litio e sodio, i liquidi ionici sono stati proposti con successo per sostituire gli alchilcarbonati (generalmente etilene carbonato, dimetilcarbonato, etilcarbonato, etilmetilcarbonato), che sono impiegati come componenti elettrolitici (solventi) [14,15]. Una delle maggiori problematiche delle batterie al litio è costituita dall'infiammabilità e volatilità dell'elettrolita (costituito da solventi organici e un sale di litio) che, in caso di abuso termico e/o elettrico (sovraccarica) e/o meccanico del dispositivo, produce un incremento incontrollato della temperatura e della pressione interne (in caso di smaltimento non adeguato del calore sviluppato) in grado di innescare una serie di reazioni esotermiche a catena (denominata *thermal runaway*) sino a incendio/deflagrazione della batteria [3]. Il fenomeno *thermal runaway* incrementa in maniera quasi esponenziale con le dimensioni della batteria, limitandone di fatto la diffusione in larga scala nelle grandi applicazioni (elettro-trazione, accumulo stazionario, ecc.). Pertanto, la comunità scientifica ha iniziato una vasta investigazione al fine di migliorare la sicurezza e l'affidabilità dei sistemi di accumulo elettrochimico. In particolare, numerose ricerche sono state intraprese al fine di sostituire gli elettroliti organici con componenti/materiali dotati di minore infiammabilità e volatilità: elettroliti gel o polimerici o ceramici o ibridi, addizione di ritardanti di fiamma, liquidi ionici [16]. Tra i molteplici approcci seguiti, la sostituzione (totale o parziale) dei solventi organici con opportuni liquidi ionici è risultata di notevole interesse al fine di incrementare, in primis, sicurezza e affidabilità del dispositivo elettrochimico, ma anche la compatibilità all'interfase elettrolita/elettrodo (aumentando le prestazioni della batteria) [3]. La Figura 1 compara l'infiammabilità e la volatilità di un elettrolita organico e di un liquido ionico, sottoposti sia a ignizione diretta (fiamma) che alla temperatura di 100 °C.

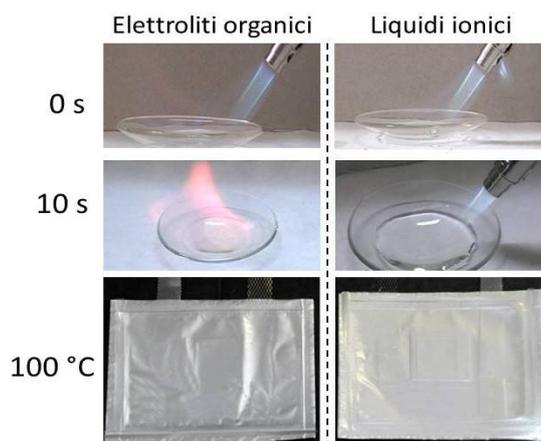


Figura 1. Test di ignizione (esposizione a fiamma diretta) e volatilità (100 °C all'interno di contenitori soffici *coffee-bag*) eseguiti su un elettrolita organico (pannelli a sinistra) e un liquido ionico (pannelli a destra) [3].

Estremamente numerosi sono stati (e sono tuttora) gli articoli scientifici riportati in letteratura (nell'ultimo ventennio) riguardo l'applicazione dei liquidi ionici in batterie al litio e, recentemente, al sodio. Tuttavia, i liquidi ionici sono ancora prodotti di nicchia (non esiste a tuttora una consolidata esperienza industriale riguardo la produzione e l'impiego massivo dei liquidi ionici), prevalentemente a motivo del loro elevato costo. In un prossimo futuro, si prevede che una grande produzione industriale ridurrà notevolmente i costi finali, principalmente dipendenti da quelli delle sostanze chimiche e dal processo di sintesi/purificazione (ad es., condizioni operative quali fasi di processo, tempo, temperatura, energia richiesta, tipo di solvente, necessità di materiali depuratori, produzione di rifiuti, ecc.). Nonostante l'estrema varietà di liquidi ionici potenzialmente sintetizzabili (sino a 4-5 milioni), quelli utilizzati nelle batterie al litio/sodio sono insolubili in acqua (o idrofobici) e costituiti prevalentemente da un numero piuttosto ristretto di famiglie di cationi e anioni

Nel corso della 1^a annualità della LA2.4 è stato condotto uno studio bibliografico, in base ai dati riportati in letteratura, delle caratteristiche/peculiarità delle principali procedure per la sintesi dei liquidi ionici adottate dai più importanti laboratori accademici. La finalità di questo studio è valutare sia la fattibilità che la possibilità di automazione del processo *one-pot*. I risultati sono riportati nel presente rapporto di attività.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Studio bibliografico sui processi di sintesi di liquidi ionici per batterie al litio/sodio

2.1.1 Stato dell'arte

I liquidi ionici per batterie al litio e sodio sono costituiti da cationi organici (generalmente asimmetrici) aventi struttura aperta (tetra-alchilammonio, fosfonio) o ciclica (pirrolidinio, piperidinio) o eteroaromatica (imidazolio, piridinio) associati ad anioni (simmetrici/asimmetrici) organici/inorganici (esafluorofosfato, PF₆; tetrafluoroborato, BF₄; per(fluoroalchilsulfonyl)immide). Prevalentemente, sono impiegati cationi azotati (tetra-alchilammonio, pirrolidinio, imidazolo) a motivo della loro stabilità termica/elettrochimica e proprietà di trasporto ionico [3]. Gli anioni appartengono quasi esclusivamente alla famiglia delle bis(perfluoroalchilsulfonyl)immide [3] a ragione della loro elevata stabilità all'ossidazione (le batterie al litio operano a tensioni > 4 V), proprietà di trasporto ionico e, in taluni casi, elevata compatibilità con materiali attivi anodici [3]. I cationi sono sintetizzati da prodotti chimici piuttosto economici come alchil-imidazoli, alchil-pirrolidine, alchil-piperidine, tri-alchil-ammine e alogenuri alchilici (soprattutto cloruri e bromuri) mentre gli anioni sono preparati da reagenti costosi, prevalentemente sali di bis(perfluoroalchilsulfonyl)immide dei metalli alcalini ottenuti mediante la chimica del fluoro [1,4,5,17-20]. Le strutture chimiche dei cationi e anioni più comuni per batterie al litio/sodio sono illustrate nella Figura 2.

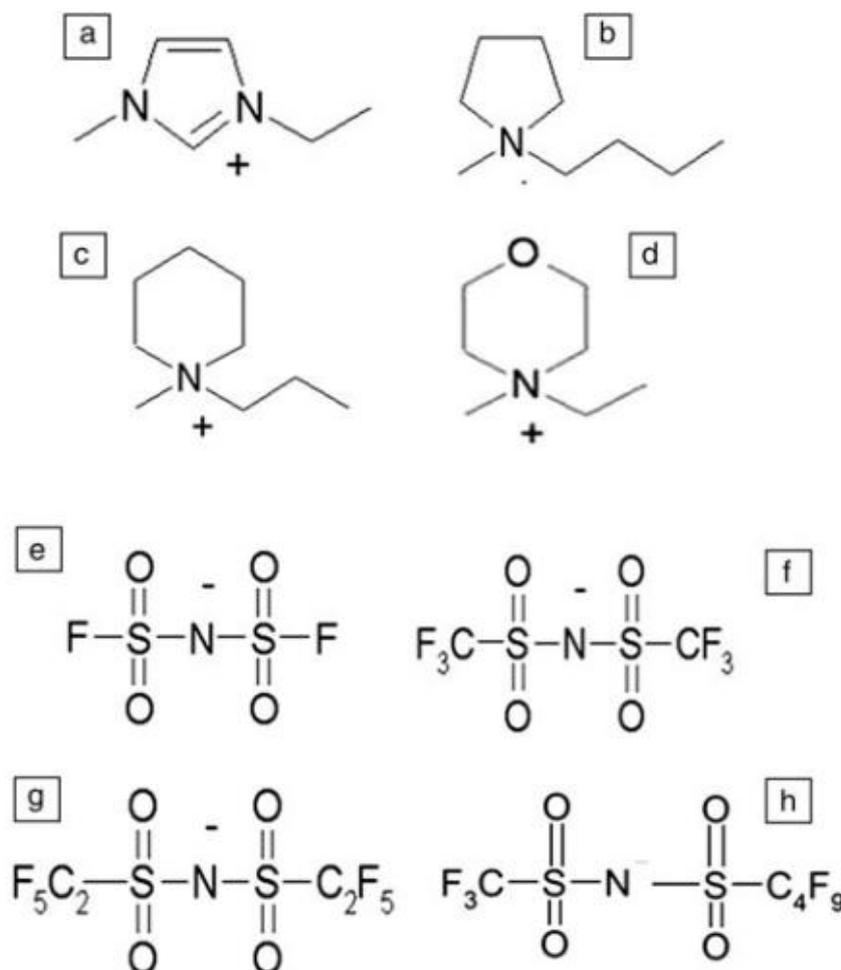


Figura 2. Struttura chimica dei cationi e anioni dei più comuni liquidi ionici impiegati in batterie al litio/sodio. I pedici riportati negli acronimi indicano il numero di atomi di carbonio delle catene alchiliche legate all'atomo di azoto dello ione. (a) 1-etil-3-metil-imidazolio (EMI)⁺; (b) N-butil-N-metil-pirrolidinio (PIR₁₄)⁺; (c) N-metil-N-propil-piperidinio (PIP₁₃)⁺; (d) N-etil-N-metil-morfolinio (MOR₁₂)⁺; (e) bis(fluorosulfonyl)immide (FSI)⁻; (f) bis(trifluorometilsulfonyl)immide (TFSI)⁻; (g) bis(pentafluoroetilsulfonyl)immide (BETI)⁻; (h) (trifluorometilsulfonyl)(nonafluorobutilsulfonyl)immide (IM₁₄)⁻ [3].

Nonostante la molteplicità degli articoli scientifici disponibili in letteratura riguardo l'applicazione dei liquidi ionici nei sistemi di accumulo elettrochimico dell'energia, studi dettagliati riguardo le procedure di sintesi dei liquidi ionici sono tuttavia riportati solamente in un numero piuttosto ristretto di pubblicazioni. La grande maggioranza dei liquidi ionici è generalmente sintetizzata attraverso un processo a due stadi principali (Figura 3): 1) preparazione di un composto intermedio (precursore) ottenuto mediante alchilazione di ammine utilizzando alogenuri alchilici come agenti di alchilazione; 2) reazione di scambio dell'alogenuro del precursore (metatesi) con un appropriato anione. Inoltre, l'intero processo include anche stadi aggiuntivi e/o intermedi riguardanti la purificazione del liquido ionico. Sono state proposte anche procedure di sintesi che non impiegano composti alogenati. Le sezioni da 2.1.2 sino a 2.1.6 riportano un'analisi bibliografica delle caratteristiche dei principali processi adottati per la sintesi dei liquidi ionici per batterie.

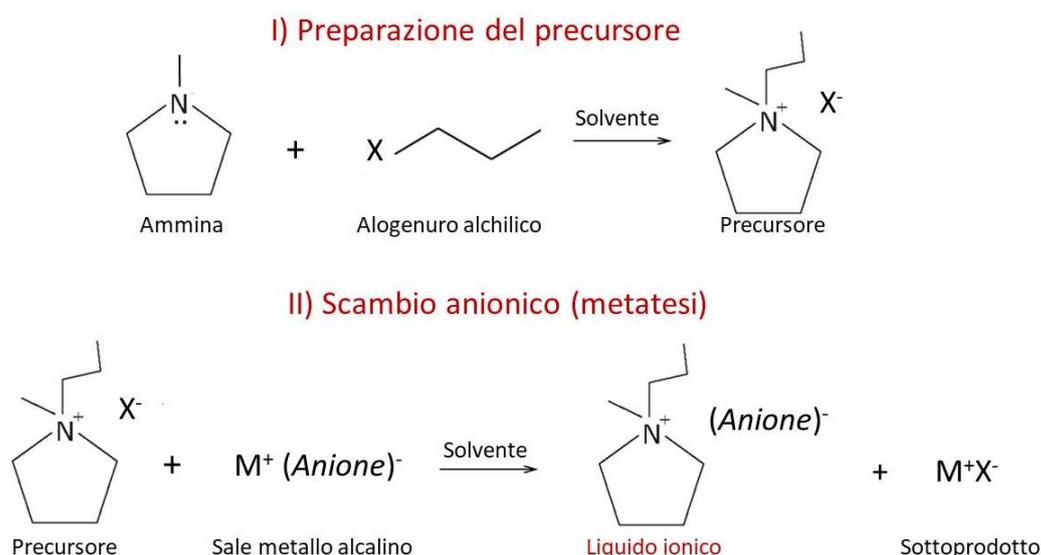


Figura 3. Schema della procedura comunemente adottata per la sintesi dei liquidi ionici. M^+ = metallo alcalino (Li^+ , Na^+ , K^+). X^- = alogenuro (Cl^- , Br^- , I^-). Immina = *N*-metil-pirrolidina [21].

2.1.2 Processi di sintesi da alogenuri alchilici

2.1.2.1 Preparazione del precursore

La metodologia più comune per preparare il precursore è una reazione di *N*-alchilazione di ammine con un alogenuro alchilico secondo la reazione (I) riportata nella Figura 3, al fine di ottenere un sale alogenuro di ammonio quaternario. Le ammine possono avere una struttura ciclica (pirrolidina, piperidina) o lineare ($N_{R''R''R''}$) o etero-aromatica (imidazolo, piridina). Lo schema riportato nella Figura 3 si riferisce alla reazione della *N*-metil-pirrolidina con un alogenuro *n*-propilico. La maggior parte dei ricercatori ha progressivamente sostituito gli ioduri alchilici, precedentemente utilizzati come agenti di alchilazione [22-25], con reagenti alchil-bromuro [26,27-29] e alchil-cloruro [28,30] a motivo del loro minor costo, maggiore stabilità chimica (meno sensibili all'ossigeno e alla luce) e minore tossicità. Questi ultimi, tuttavia, mostrano una cinetica di reazione molto lenta nei confronti delle ammine [28,30] poiché il cloruro è rilasciato dal gruppo alchilico molto più lentamente rispetto al bromuro e, soprattutto, allo ioduro [31,32].

Nonostante alcuni tentativi di miscelare direttamente l'ammina con l'alogenuro alchilico [27], la preparazione del precursore è generalmente eseguita in un opportuno solvente. Quest'ultimo permette di condurre la reazione di alchilazione fino a una resa pari al 100 % (ad esempio, scegliendo un solvente adatto per solubilizzare i reagenti ma non il precursore, che può essere facilmente rimosso mediante filtrazione) e diluire il calore erogato durante la reazione (evitando incrementi repentini e indesiderati di temperatura). Un adeguato smaltimento del calore risulta particolarmente necessario soprattutto quando si utilizzano ioduri alifatici con catene alchiliche lunghe (iodo-pentano, iodo-esano, ecc.) o corte (iodo-metano o iodo-etano), perché la reazione con l'ammina è esotermica a causa di un grande rilascio di energia (catene lunghe) o cinetiche molto veloci (catene corte) [23,28,33,34]. Acetonitrile [22,35] e acetone

[36] sono stati tra i solventi più comuni (se non i più comuni) inizialmente impiegati per la preparazione del precursore [1,4,5,17-20]; tuttavia, questi composti non sono graditi dall'industria chimica a causa della loro volatilità (acetone), sicurezza e problematiche ambientali (acetonitrile). Inoltre, la presenza di acetone potrebbe dar luogo alla formazione di composti giallastri indesiderabili [24]. Alcuni autori [23-26,34] hanno preparato con successo svariate tipologie di precursore (alogenuri di pirrolidinio o piperidinio o imidazolio o tetraalchilammonio) utilizzando acetato di etile come mezzo solvente. Questo composto organico, attualmente il più adottato per la sintesi dei precursori [37], è in grado di dissolvere facilmente i reagenti; di converso, il precursore (sotto forma di precipitato solido) risulta altamente insolubile e, pertanto, può essere facilmente separato mediante filtrazione. L'acetato di etile presenta impatto ambientale e problematiche di sicurezza piuttosto inferiori rispetto ai solventi citati in precedenza.

L'effetto delle condizioni operative (temperatura, tempo, rapporti in peso tra i reagenti) sulla resa del processo di sintesi del precursore è investigata in dettaglio [23,24]. I risultati (Tabella 1) sono riferiti allo ioduro di pirrolidinio (PYR₁₄I, ottenuto dalla reazione della *N*-metil-pirrolidina con 1-iodobutano); tuttavia, la stessa procedura è stata adottata con successo per la sintesi di molti altri tipi di precursori (ad es. pirrolidinio, piperidinio, tetraalchilammonio o imidazolio), con catene laterali alchiliche contenenti da 1 a 10 atomi di carbonio [23,28,29,33,34]. I dati riportati nella Tabella 1 mostrano come la temperatura influenzi ampiamente la cinetica del processo da sintesi. Una resa pari al 100 % è ottenuta, per il precursore PYR₁₄I (*N*-butil-*N*-metil-pirrolidinio ioduro), dopo cinque ore a 45 °C, mentre a 20 °C è necessario un tempo di processo di 24 ore per ottenere una resa pari al 97 %. La formazione del precursore PYR₁₄Br (*N*-butil-*N*-metil-pirrolidinio bromuro) richiede temperature di processo più elevate a motivo della più lenta cinetica della reazione di alchilazione (addizione elettrofila) dell'ammina da parte del bromuro alchilico rispetto allo ioduro (la formazione del carbocatione *n*-butilico è meno veloce). Una resa pari al 70 % (anziché 97 %) è difatti ottenuta dopo 24 ore di processo a 20 °C. Valori pari al 100 % sono raggiunti a 60 °C dopo un tempo di processo di 2 ore, che si riduce a 30 minuti a 70 °C. Infine, è stato osservato un moderato, anche se progressivo, incremento della resa con l'aumento dell'eccesso di ammina (rispetto la quantità stechiometrica): dopo 5 ore di processo a 45 °C, il precursore PYR₁₄I può essere ottenuto con una resa pari all'89 (3 % eccesso) che incrementa sino al 100 % se l'eccesso di *N*-metil-pirrolidina è portato al 20 % (Tabella 1). Da tenere presente che l'ammina può essere facilmente riciclata mediante distillazione dell'acetato di etile [24].

Tabella 1. Resa del processo di sintesi dei precursori PYR₁₄I (pannello A, [24] e PYR₁₄Br (pannello B, [29], ottenuti da *N*-metil-pirrolidina con 1-iodo-butano (PYR₁₄I) e 1-bromo-butano (PYR₁₄Br) rispettivamente, in funzione della temperatura e del tempo di reazione. Le reazioni sono state condotte con un differente eccesso di *N*-metil-pirrolidina rispetto alla quantità stechiometrica: ^a = 10 %; ^b = 5 %; ^c = 0,5 %. Il pannello C [24] riporta la resa del processo del precursore PYR₁₄I in funzione dell'eccesso di *N*-metil-pirrolidina a differenti temperature e tempi di processo.

Tempo di processo	Resa del processo di sintesi del precursore / %				
(A) Precursore PYR₁₄I^a	20 °C	30 °C	40 °C	45 °C	50 °C
2 ore	----	----	78	89	90
5 ore	56	69	99	100	100
24 ore	97	98	100	----	----
(B) Precursore PYR₁₄Br	20 °C ^b	60 °C ^b	70 °C ^c		
0.25 ore	----	----	80		
0.5 ore	----	----	100		
1 ore	----	85	----		
2 ore	----	100	----		
24 ore	70	----	----		
(C) Precursore PYR₁₄I	3 % eccesso	10 % eccesso	20 % eccesso		
2 ore (50 °C)	85	88	90		
5 ore (45 °C)	89	99	100		

Un notevole miglioramento (in termini di tempo di processo, ottimizzazione della quantità chimica e, soprattutto, impatto ambientale) è stato registrato in questi ultimi anni, dimostrando come il processo di sintesi del precursore possa essere eseguito in acqua (deionizzata), con un tempo di reazione pari a 30 minuti e una temperatura di 70 °C [29]. L'ammina è impiegata in eccesso notevolmente moderato (< 1 % in peso) rispetto la quantità stechiometrica al fine sia di portare il processo sino a completezza che minimizzare la presenza di tracce residue di alogenuri alchilici nel liquido ionico (composti alogenati possono ridurre la stabilità elettrochimica dei liquidi ionici). Inoltre, le ammine possono essere rimosse molto più facilmente (ad es., mediante lavaggi con acqua) rispetto gli alogenuri alchilici (insolubili in acqua). La scomparsa dell'alogenuro alchilico dall'ambiente (acquoso) di reazione indica che il processo di sintesi può essere condotto sino a completamento (resa pari al 100 %). Al termine della reazione, si ottiene una soluzione acquosa (trasparente) di precursore ove è non presente alcuna separazione di fase (data l'elevata solubilità del precursore in acqua). La possibilità di condurre la reazione in ambiente acquoso costituisce un indubbio vantaggio da un punto di vista sia della sostenibilità ambientale (impiego solvente completamente atossico, maggiore sicurezza del processo) che economico (basso costo solvente acquoso rispetto quelli organici, nessuna necessità di recuperare/riciclare il solvente, minore complessità del processo e dell'impianto di produzione).

2.1.2.2 Reazione di metatesi

Il precursore del liquido ionico (ottenuto dal processo di alchilazione, sezione 2.1.2.1) è sottoposto ad una reazione di metatesi (o scambio anionico) con un opportuno sale di un metallo alcalino (prevalentemente Li, Na, K) secondo la reazione (II) riportata nella Figura 3 per produrre il liquido ionico desiderato (mediante scambio dell'alogenuro con l'anione del sale del metallo alcalino) e il sale M^+X^- (alogenuro del sale del metallo alcalino) in qualità di sottoprodotto. Numerose procedure di sintesi [22,26,38,40] utilizzavano solventi organici tossici, a elevato impatto ambientale e relativamente costosi quali acetone, acetonitrile e, in particolare, diclorometano. Inoltre, questi composti (generalmente non graditi dall'industria chimica) necessitano di essere completamente riciclati al fine di evitare la loro emissione nell'ambiente.

Un considerevole miglioramento, in termini di impatto ambientale, sicurezza e costo, è rappresentato dall'uso dell'acqua come mezzo solvente per la reazione di metatesi, consentendo inoltre di ottenere un'ampia varietà di liquidi ionici [23-25,28,29,33,34,37]. Particolare attenzione deve essere riservata ai precursori a base di ioduro, che richiedono gorgogliamento continuo di azoto (nell'ambiente di reazione) per rimuovere l'ossigeno dalla soluzione acquosa, riducendo al minimo l'ossidazione dello ioduro (I^-) a iodio (I_2) [23,33,34]. La reazione di metatesi in acqua è guidata dall'idrofobicità intrinseca del liquido ionico che, a differenza di quelli idrofilici, non forma legami idrogeno con molecole H_2O e tende a separarsi dalla fase acquosa sotto forma di precipitato liquido. Si osserva, pertanto, formazione di due fasi liquide separate: una fase sottostante (precipitato) costituita da liquido ionico e una fase acquosa sovrastante (a motivo della sua minore densità) contenente il sale di alogenuro del metallo alcalino (M^+X^-). I risultati riportati nella Tabella 2 [24,29] mostrano che la reazione di metatesi, a partire dal precursore $PYR_{14}I$ (o $PYR_{14}Br$) con il sale $LiTFSI$ (impiegato con eccesso $\leq 3\%$), avviene in tempi molto brevi con un livellamento della resa pari al 95–96% dopo 30 minuti. Tuttavia, anche se il liquido ionico è insolubile in acqua (soprattutto a basse temperature), il suo anione è in grado di interagire con i cationi dei metalli alcalini (presenti nel sale M^+X^- ottenuto come sottoprodotto della reazione di metatesi) [41,42]. La forte coordinazione dei cationi dei metalli alcalini da parte sia delle molecole di acqua che degli anioni produce parziale dissoluzione del liquido ionico nella fase acquosa, comportando un decremento della resa della reazione di metatesi (teoricamente pari al 100% [24,29]).

L'evoluzione della resa della reazione di metatesi (condotta in acqua) è stata studiata anche in funzione dell'eccesso del sale $LiTFSI$ a partire dal precursore $PYR_{14}I$ [24]. I risultati (Figura 4) hanno mostrato un incremento da 93,5 a 94,6 % in seguito ad un aumento dell'eccesso (rispetto alla quantità stechiometrica) di $LiTFSI$ da 0 al 3 %. Tuttavia, ulteriori aumenti del contenuto di $LiTFSI$ comportano una progressiva diminuzione della resa del processo, suggerendo l'utilizzo di un limitato eccesso (< 3 %) di sali reagenti che, inoltre, sono piuttosto costosi (soprattutto sali a base di perfluoroalchilsulfonil-immide).

Tabella 2. Resa della reazione di metatesi (eseguita in acqua), in funzione del tempo di processo, per il liquido ionico $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$ (*N*-butil-*N*-metil-pirrolidinio bis(trifluorometilsulfonil)immide) ottenuto dai precursori PYR_{14}I (pannello A) [24] e PYR_{14}Br (pannello B) [29], rispettivamente. L'eccesso del sale LiTFSI (litio bis(trifluorometilsulfonil)immide) rispetto alla quantità stechiometrica è stato fissato pari a 1 % e 3 %. Temperatura ambiente.

Eccesso sale LiTFSI	Resa della reazione di metatesi / %			
(A) Precursore PYR_{14}I	1 minuto	10 minuti	30 minuti	60 minuti
3 % eccesso LiTFSI	---	86	95	96
(B) Precursore PYR_{14}Br	1 minuto	10 minuti	30 minuti	60 minuti
1 % eccesso LiTFSI	---	90.8	91.5	91.5
3 % eccesso LiTFSI	94	---	94.3	94.3

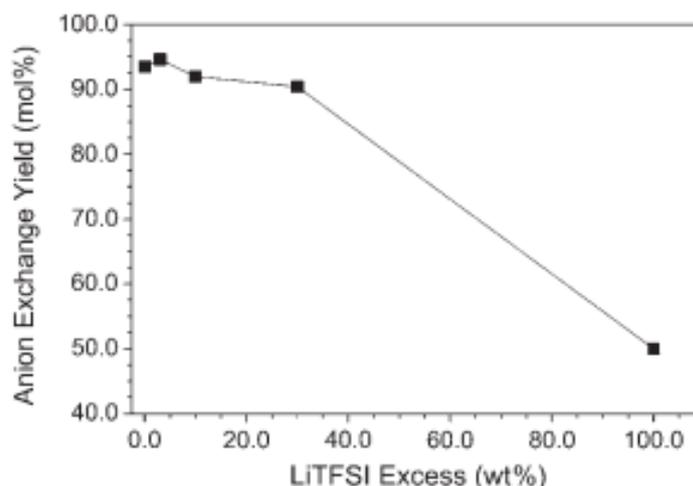


Figura 4. Evoluzione della resa della reazione di metatesi, in funzione dell'eccesso del sale LiTFSI (litio bis(trifluorometilsulfonil)immide) rispetto alla quantità stechiometrica, per il liquido ionico $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$ (*N*-butil-*N*-metil-pirrolidinio bis(trifluorometilsulfonil)immide) ottenuto dal precursore PYR_{14}I . Temperatura ambiente [24].

La procedura acquosa è stata utilizzata anche per sintetizzare liquidi ionici solubili in acqua [30,43]. In particolare, liquidi ionici costituiti dai cationi 1,3-dialchilimidazolio e pirrolidinio e dagli anioni BF_4 , CH_3COO e CF_3OSO_2 sono stati preparati facendo reagire i precursori (cloruri di imidazolio o pirrolidinio) con un sale d'argento contenente un opportuno anione. Queste reazioni di metatesi sono guidate dalla bassissima solubilità in acqua del sottoprodotto AgCl , che può essere separato dalla fase acquosa (contenente il liquido ionico) mediante filtrazione sotto vuoto (anche se gli alogenuri d'argento possono formare particelle aventi dimensioni inferiori al micrometro, la cui rimozione risulta maggiormente difficoltosa [30,37]). La suddetta procedura, tuttavia, presenta costi decisamente più elevati (dato l'impiego di sali di argento) e richiede una purificazione più accurata (e costosa) nei confronti degli alogenuri [30]. La Figura 5 illustra la reazione di metatesi per ottenere il liquido ionico idrofilo $\text{PYR}_{14}\text{CF}_3\text{OSO}_2$ da PYR_{14}Cl e $\text{AgCF}_3\text{OSO}_2$.

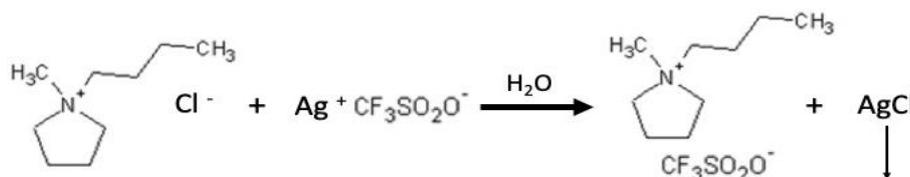


Figura 5. Metatesi del liquido ionico idrofilo $\text{PYR}_{14}\text{CF}_3\text{OSO}_2$ dal precursore PYR_{14}Cl e il sale $\text{AgCF}_3\text{OSO}_2$.

2.1.3 Processi di sintesi da composti non alogenati

La presenza di alogeni alchilici e/o alogenuri (anche se in tracce) rappresenta una delle contaminazioni più indesiderate per i liquidi ionici, soprattutto se impiegati in dispositivi elettrochimici (gli alogenuri possono ridursi ad alogeni, riducendo l'intervallo di stabilità elettrochimica dei liquidi ionici). Pertanto, sono

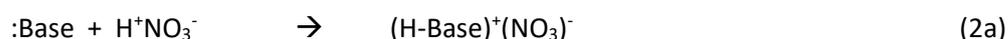
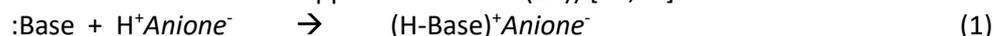
state sviluppate procedure di sintesi che prevedono l'impiego di reagenti privi di alogeni/alogenuri [37]. È stato proposto un processo a partire da 1-alchilimidazolio e trifluoroetilacetato (o butilmetansolfonato) per ottenere sali di 1,3-dialchilimidazolio (tramite alchilazione), seguito da reazione di metatesi con acidi (HBF_4 , HPF_6) anziché sali [44]. Altri ricercatori hanno seguito un metodo analogo proponendo l'alchilazione di 1-alchilimidazolio con alchil-alcani-solfonati o alchil-trifluorometansolfonato, seguita da metatesi in soluzione acquosa con sali di metalli alcalini contenenti opportuni anioni (PF_6 , BF_4 , CF_3OSO_2 , TFSI, $(\text{CF}_3\text{CF}_2)_3\text{PF}_3$) [45]. Alcuni laboratori hanno utilizzato dimetilsolfato (o dietilsolfato) per l'alchilazione dell'1-alchilimidazolio. Successivamente, l'anione solfato è stato scambiato con BF_4 (o PF_6 o CF_3OSO_2) [46]. Inoltre, è stato utilizzato l'estere triflico derivato dall'(S)-etil-lattato per l'alchilazione dell'1-metil-imidazolio, seguita dalla metatesi con sale a base di PF_6 per preparare il liquido ionico 1,3-dialchilimidazolo PF_6 [47]. Infine, è stato proposto un processo in cui cinque reagenti (gliossale, formaldeide, due diverse ammine e un acido) sono condensati a sali di 1,3-dialchilimidazolio [48]. La Tabella 3 riassume i reagenti utilizzati per le sopracitate procedure di sintesi. L'assenza di possibili contaminanti alogenati residui costituisce indubbiamente un aspetto interessante per i liquidi ionici. Tuttavia, queste procedure di sintesi utilizzano generalmente solventi organici (tossici, infiammabili, volatili, e generalmente indesiderati nelle applicazioni industriali). Per contro, i processi che impiegano alogenuri alchilici presentano una flessibilità molto elevata e permettono di sintetizzare numerose (e differenti) tipologie di liquidi ionici con diversificate proprietà fisico-chimiche (Possono essere utilizzate numerose tipologie di ammine, suscettibili di essere alchilate da svariati alogenuri alifatici, consentendo di regolare finemente la struttura del catione. Inoltre, l'alogenuro del precursore può essere facilmente scambiato con svariate tipologie di anioni). Infine, è stato ampiamente dimostrato che i contaminanti alogenati, prevalentemente alogenuri, possono essere facilmente e completamente rimossi dai liquidi ionici (sezione 2.1.4). Pertanto, i processi di sintesi privi di composti alogenati non hanno ricevuto grande riscontro dalla comunità scientifica, in particolare per i liquidi ionici aprotici.

Tabella 3. Reagenti impiegati nei più comuni processi di sintesi privi di composti alogenati. M = Li, Na, K.

Procedura	Reagenti precursore		Reagenti metatesi	
A [44]	1-alchil-imidazolio	Trifluoroetil-acetato (butil-metansulfonato)	Precursore	HBF_4 (HPF_6)
B [45]	1-alchil-imidazolio	Alchil-alcan-sulfonato (alchiltrifluorometansulfonato)	Precursore	MBF_4 (MPF_6)
C [46]	1-alchil-imidazolio	Dimetil-solfato (dietil-solfato)	Precursore	MBF_4 (MPF_6)
D [47]	1-alchil-imidazolio	Estere triflico da (S)-etil-lattato	Precursore	MPF_6
E [48]	Gliossale + formaldeide + ammine + acido		Precursore	MPF_6

2.1.4 Sintesi di liquidi ionici protici

I liquidi ionici possono formare legami idrogeno se il proprio catione presenta un atomo H direttamente legato all'atomo centrale (ad es., azoto): in tal caso, sono denominati protici [49,50]. I liquidi ionici protici possono essere preparati mediante singola reazione di neutralizzazione acido-base (1) oppure mediante processo a due stadi (reazione di una opportuna base con un acido organico (2°), seguita da reazione di scambio anionico con un sale alcalino contenente opportuno anione (2b)) [49,50]:



Se il liquido ionico protico è idrofobico, il processo di sintesi può essere condotto in acqua deionizzata [49,50]. I liquidi ionici protici, tuttavia, sono scarsamente impiegati in batterie al litio e/o sodio a motivo della minore stabilità elettrochimica (presenza di legami idrogeno) e maggiore ritenzione di umidità rispetto quelli aprotici.

2.1.5 Purificazione dei liquidi ionici

Il tenore di purezza dei liquidi ionici è di fondamentale importanza per applicazioni in dispositivi elettrochimici (la natura e la quantità dei contaminanti possono influenzare significativamente le proprietà chimico-fisiche ed elettrochimica dei liquidi ionici, inficiando le prestazioni del dispositivo) [3,4] mentre può essere di scarsa o moderata rilevanza per altre tipologie di applicazione [1]. Pertanto, numerose ricerche sono state indirizzate con l'obiettivo di ottenere elevati livelli di purezza evitando, al contempo, sia di ridurre la resa complessiva del processo di sintesi che incrementare significativamente il costo del prodotto finale. La maggior parte del tempo di processo e dei costi energetici sono, difatti, localizzati nelle fasi di purificazione: ad esempio, sono necessarie meno di due ore per completare la sintesi del liquido ionico (preparazione del precursore a 70 °C, e reazione di metatesi a temperatura ambiente) mentre le fasi di purificazione richiedono tempi di processo molto più lunghi, stadi eseguiti sottovuoto e temperature più elevate (essiccazione). Sono state progettate e sviluppate diverse procedure di purificazione, che differiscono a seconda del metodo e del processo di sintesi complessivo del liquido ionico.

2.1.5.1 Metodi di purificazione

I contaminanti più frequentemente riscontrati nei liquidi ionici sono: acqua (proveniente dalla preparazione del precursore e/o reazione di metatesi), reagenti organici non reagiti (dalla sintesi del precursore), solventi organici residui (dal processo di sintesi complessivo), sali di alogenuro (dalla reazione di metatesi) e particelle solide sospese (materiali assorbenti utilizzati nella purificazione, agenti essiccanti chimici, sottoprodotti di metatesi come alogenuri d'argento) [37].

La metodologia di purificazione più comune consiste nell'uso di materiale assorbenti (carbone attivo, allumina, silice), che possono essere impiegati secondo diverse procedure. Alcuni laboratori [24,29] hanno proposto un mescolamento intimo (mediante agitazione) del liquido ionico (o dei reagenti chimici o del precursore) con carbone e allumina. Altri ricercatori hanno preferito l'impiego di colonne (riempite con carbone e silice) attraverso cui è fatto fluire il liquido ionico [1,23] oppure hanno proposto una metodologia mista (il liquido ionico è mescolato con carbone e, successivamente, fatto fluire attraverso una colonna riempita di allumina) [51]. La contaminazione dovuta a sali di alogenuri di metalli alcalini può essere ridotta facendo fluire il liquido ionico su silice [52]. Durante la fase di purificazione sono generalmente aggiunti solventi al fine di ridurre la viscosità della sospensione risultante [24,29,51,53-55] e favorire il mescolamento. Anche se i materiali assorbenti possono essere rimossi piuttosto facilmente (mediante filtrazione sotto vuoto), alcuni ricercatori [53-55] hanno rilevato la presenza di questi materiali nei liquidi ionici dopo purificazione. La microfiltrazione (< 0,2 µm) [24,29] riduce la contaminazione dovuta al materiale assorbente al di sotto di 10 ppm [53], sebbene anche un livello di contaminazione notevolmente ridotto possa aver effetti non trascurabili su alcune delle proprietà chimico-fisiche dei liquidi ionici [53,55].

Il lavaggio con un fluido appropriato è un modo semplice ed efficiente per purificare i liquidi ionici. Come menzionato nella sezione 2.1.3, la principale contaminazione è rappresentata da cationi metallici alcalini e anioni alogenuri derivati dalla reazione di metatesi. Pertanto, i liquidi ionici idrofobici possono essere adeguatamente lavati con acqua (deionizzata) [1,4,5,17-20,23-25,27-30,33-35,37,43] per rimuovere efficacemente gli alogenuri di metalli alcalini (altamente solubili in acqua). Le fasi di risciacquo sono eseguite in acqua fredda al fine di limitare la perdita dei liquidi ionici (la cui solubilità in acqua aumenta con la temperatura). Di converso, i liquidi ionici miscibili in acqua (idrofilici) devono essere precedentemente disciolti in solventi organici, generalmente diclorometano (CH₂Cl₂) e, successivamente, risciacquati con acqua molto fredda per estrarre i contaminanti riducendo al minimo la perdita di liquido ionico [37].

2.1.5.2 Livelli di purificazione

La purificazione dei liquidi ionici può essere eseguita a differenti livelli: *i*) materiali assorbenti; *ii*) reagenti; *iii*) precursore; *iv*) liquido ionico.

i) I materiali assorbenti, a motivo della loro elevata area superficiale (in particolare, il carbone attivo), sono in grado di intrappolare contaminanti liquidi/gassosi e, pertanto, sono largamente impiegati nei processi di purificazione, inclusi i liquidi ionici. Tuttavia, essi potrebbero dar luogo a fenomeni di contaminazione, in caso di rilascio (nel liquido ionico con cui vengono a contatto) di composti/sostanze precedentemente adsorbite [56,57]. Alcuni gruppi di ricerca hanno osservato, dopo trattamento (lavaggio) del carbone attivo con acqua, la presenza nella fase acquosa di composti incogniti (estratti dal

carbone) [57] che, dopo ripetuti lavaggi con acqua, risultano tuttavia assenti. Pertanto, è stata sviluppata una metodologia per “pulire” superficialmente i materiali assorbenti (in particolare, il carbone attivo) utilizzati nella purificazione dei liquidi ionici, consistente in trattamenti (15 minuti di intimo mescolamento per ciascun trattamento) consecutivi (sino a 5) con acqua deionizzata (rimossa mediante filtrazione) [57].

- ii) L'impiego di reagenti ad elevata purezza consente di ridurre notevolmente il livello di contaminazione nei liquidi ionici e comporta processi di purificazione meno difficoltosi e costosi (Da tenere presente che i liquidi ionici, dato il loro elevato potere solvente, tendono a trattenere eventuali contaminanti e, pertanto, risultano piuttosto difficili da purificare). Un incremento del tenore di purezza può essere ottenuto mediante distillazione dei reagenti (ammine e alogenuri alchilici) oppure mediante materiali assorbenti (carbone attivo e allumina) che, dopo intimo mescolamento, possono essere separati dalla frazione liquida mediante filtrazione [28-30]. Tuttavia, queste metodologie aumentano sia i costi/tempi che la quantità dei prodotti di scarto del processo. Attualmente, ammine e alogenuri alchilici disponibili in commercio esibiscono un tenore di purezza > 99 %, ritenuto accettabile per essere impiegati nella sintesi dei liquidi ionici e, pertanto non sono sottoposti ad alcun trattamento preliminare. Infine, i sali alcalini delle per(fluorosulfonil)immidi (impiegati nella reazione di metatesi) commerciali presentano un livello di contaminanti estremamente ridotto (purezza > 99,9 %) e non necessitano di alcuna fase di purificazione.
- iii) La purificazione del precursore ha seguito differenti approcci concettuali. Anzitutto, il precursore risulta generalmente più facile da purificare rispetto il liquido ionico; inoltre, un'eventuale perdita di precursore (durante il processo di purificazione) sarebbe meno onerosa rispetto a quella di liquido ionico e/o sale metallico alcalino (generalmente costoso) utilizzato per la reazione di metatesi (nel caso di purificazione eseguita direttamente sul liquido ionico). È stata proposta [23] una procedura di purificazione (in particolare, per alogenuri di tetra-alchilammonio) effettuata mediante ricristallizzazione in opportuno solvente. Il precursore è solubilizzato in acetone a 80–100°C, ricristallizzato lentamente (formazione di un precipitato solido bianco fine) a temperatura ambiente o sub-ambiente (data la sua insolubilità in acetone a temperatura ambiente) e, successivamente, separato per filtrazione (in tal modo, possono essere rimossi anche eventuali reagenti in eccesso e/o contaminanti data la loro solubilità in acetone). Tuttavia, l'acetone può produrre composti indesiderati (anche se in piccole quantità) se la temperatura supera i 50 °C [24]. Un'altra procedura di purificazione [24] (che non impiega acetone) prevede lavaggi ripetuti del precursore solido con acetato di etile (i contaminanti, solubili in etile acetato, sono separati per filtrazione dal precursore solido).

Un iter di purificazione eco-sostenibile, attraverso materiali assorbenti (carbone attivo e Al_2O_3), è stato proposto prevedendo l'impiego di acqua (deionizzata) come unico solvente di processo [29]. I rapporti in peso precursore:carbone e precursore: Al_2O_3 sono stati inizialmente fissati (dopo indagini preliminari) pari a 1:0,6 e 1:0,9, rispettivamente. Tuttavia, è stato osservato che Al_2O_3 svolge un ruolo marginale nel di purificazione e, pertanto, non è stato successivamente utilizzato [57]. Inoltre, il rapporto precursore:carbone è stato successivamente ridotto a 1:0,5 [57]. Dopo intimo mescolamento con acqua, i materiali assorbenti sono separati mediante filtrazione sotto vuoto e lavati ripetutamente con acqua al fine di recuperare il precursore intrappolato (attraverso i materiali assorbenti). La Figura 5 illustra lo spettro-fotogramma UV-Vis eseguito sul precursore PYR_{14}Br (*N*-butil-*N*-metilpirrolidinio bromuro) prima e dopo trattamento con materiali assorbenti. Si osserva scomparsa e/o netto decremento di numerosi picchi (associati ai contaminanti presenti nel precursore) dopo processo di purificazione [57]. Inoltre, è stato dimostrato che un rapporto in peso tra solvente (acqua) e materiali assorbenti pari a 2 consente di recuperare integralmente la frazione di precursore (circa il 30 %) (intrappolata nei materiali assorbenti) senza estrarre significativamente i contaminanti intrappolati [57]. Attraverso processi di purificazione mediante materiali assorbenti, possono essere preparati (in maniera riproducibile) precursori con tenore di purezza superiore al 99,9 % [57].

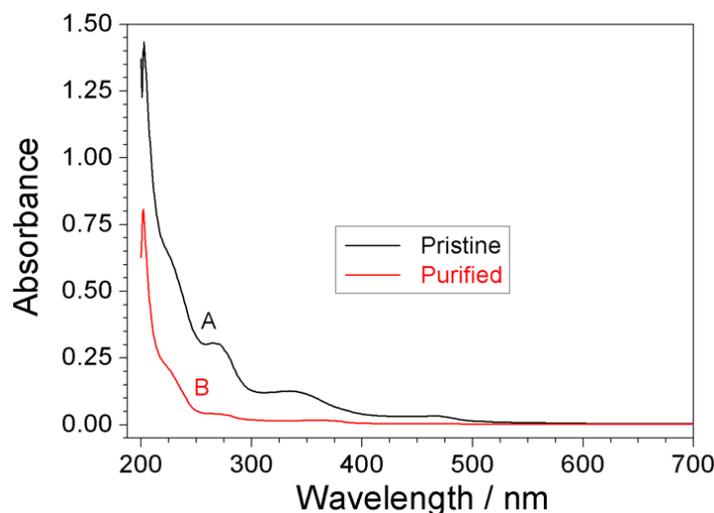


Figura 5. Spettro-fotogramma del precursore PYR_{14}Br (in acqua) prima (curva nera) e dopo (curva rossa) purificazione attraverso carbone attivo [57].

iv) La purificazione del liquido ionico (proveniente dalla reazione di metatesi) può essere eseguita principalmente attraverso tre differenti metodologie: *a)* trattamento attraverso materiali assorbenti (rimozione contaminanti organici presenti nei reagenti); *b)* lavaggio con acqua (rimozione alogenuri di metalli alcalini e eventuali contaminanti idrosolubili); *c)* essiccazione sottovuoto (rimozione tracce d'acqua).

a) Procedure di purificazione su materiali assorbenti sono state riportate da numerosi autori [1,4,5,17-20,23-25,27-30,33-35,37,43]. Una procedura dettagliata e ottimizzata è stata sviluppata in alcuni laboratori [24,30] che hanno proposto un mescolamento del liquido ionico con carbone attivo (10 ore a 70–75°C) e, successivamente (dopo separazione dal carbone), con allumina (cinque ore a temperatura ambiente). I materiali assorbenti, separati per filtrazione, sono stati risciacquati con opportuno solvente (generalmente acetato di etile) per recuperare il liquido ionico intrappolato nelle fasi solide. I risultati ottenuti hanno mostrato che meno del 47 % in peso della quantità teorica è ottenuta direttamente dalla filtrazione dei materiali assorbenti. Il lavaggio dei materiali assorbenti con solvente (acetato di etile) ha consentito di aumentare la resa del processo di purificazione fino al 91% in peso (rapporto in peso tra materiali assorbenti e etile acetato pari a 2,8). Tuttavia, la procedura di purificazione attraverso materiali assorbenti è preferenzialmente eseguita sul precursore, anziché sul liquido ionico, a motivo delle ragioni elencate in precedenza.

b) Un'indagine dettagliata è stata riportata in letteratura [24,29] sulla procedura di lavaggio dei liquidi ionici idrofobici mediante acqua deionizzata. Il liquido ionico proveniente dalla reazione di metatesi (dopo rimozione della fase acquosa mediante aspirazione sotto vuoto) è lavato ripetutamente con acqua deionizzata (rapporto in volume liquido ionico:H₂O = 1:1 per ogni lavaggio), mescolata intimamente con il liquido ionico per 10-15 minuti e successivamente rimossa dopo separazione delle fasi. La concentrazione residua del catione alcalino Li⁺, presente come alogenuro LiI o LiBr nella fase acquosa raccolta dopo le fasi di lavaggio, decresce rapidamente da 14 g L⁻¹ (fase acquosa ottenuta immediatamente dopo la reazione di metatesi, ove è presente circa il 90 % del litio complessivo) fino a 0,1 mg L⁻¹ (70 ppb) dopo 5 lavaggi consecutivi (Figura 6). Da tenere presente che la rimozione del catione Li⁺ implica necessariamente anche quella dell'alogenuro (presente come LiX), che rappresenta un contaminante molto più indesiderato rispetto al metallo alcalino.

c) L'acqua presente nei liquidi ionici è massivamente rimossa mediante distillazione (80 °C) sotto vuoto mentre tracce di umidità possono essere completamente eliminate mediante essiccazione sotto vuoto a 100–120 °C [23,24,29]. Tuttavia, le procedure eseguite sotto vuoto non sono appropriate per molti liquidi ionici protici poiché l'acido e/o base coniugata possono essere volatili [37].

2.1.5.3 Livelli di purificazione

Il tenore di purezza dei liquidi ionici può essere rilevato attraverso diverse tecniche (cromatografia ionica, voltammetria ciclica, fluorescenza a raggi X, assorbimento atomico, titolazione AgNO_3 , titolazione Karl-Fischer). È stata dimostrata [24,29,30,57] la fattibilità di preparare liquidi ionici trasparenti, incolori e inodori (Figura 6) aventi concentrazioni di contaminanti estremamente basse ($\text{Li}^+ < 2$ ppb; $\text{Ag}^+ < 25$ ppb; $\text{Cl}^- < 0,4$ ppm; $\text{H}_2\text{O} < 1$ ppm; $\text{Br}^- < 5$ ppm). Ulteriori contaminanti eventualmente presenti (Si, Mo, Al, Na) sono risultati, complessivamente, notevolmente al di sotto di 100 ppm. La Tabella 4 compara i progressivi miglioramenti, in termini di resa complessiva del processo e impatto ambientale dei reagenti utilizzati, ottenuti da alcuni laboratori [23,24,29] riguardo la procedura di sintesi per liquidi ionici a base di cationi tetra-alchilammonio e anioni per(fluroalchilsulfonil)immide. Il tenore di purezza del liquido ionico, ottenuto secondo le diverse procedure, risulta molto simile e altrettanto riproducibile.

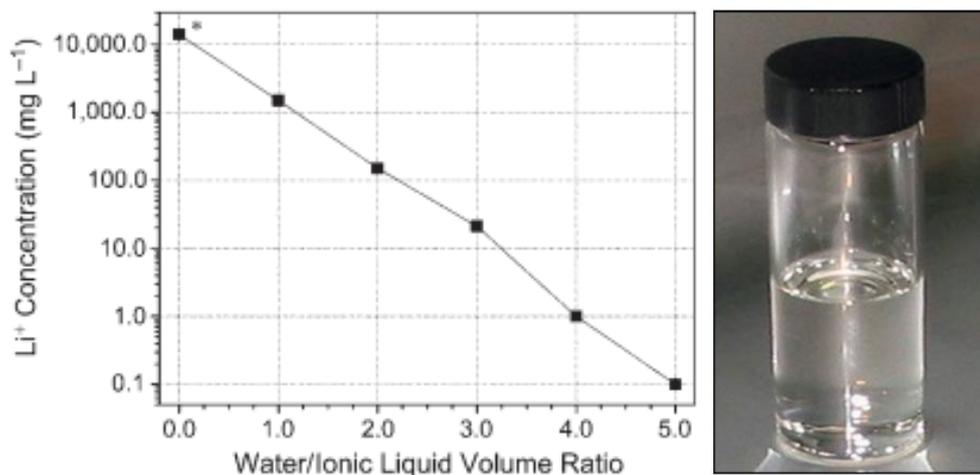


Figura 6. Concentrazione del catione Li^+ presente nella fase acquosa, ottenuta dopo reazione di metatesi (*) e lavaggio del liquido ionico $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$, in funzione del rapporto in volume acqua/liquido ionico (pari a 1:1 in ciascuna fase di lavaggio) [24]. Pannello destro: liquido ionico $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$ ottenuto dopo lavaggio con acqua.

Tabella 4. Confronto tra i valori di resa (sia complessivi che riferiti a ciascuno stadio del processo di sintesi) relativi al liquido ionico $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$.

Stadio di sintesi	Procedura 1 [23]	Procedura 2 [24]	Procedura 3 [29]	Procedura 4 [57]
Purificazione reagenti	Non eseguita	Non eseguita	Carbone + Al_2O_3 (90 %)	Non eseguita
Preparazione precursore	Acetato etile (non misurata)	Acetato etile (100 %)	H_2O (100 %)	H_2O (100 %)
Purificazione precursore	Ricristallizzazione in acetone (non misurata)	Lavaggio in acetato etile (100 %)	Carbone + Al_2O_3 (98 %)	Carbone (100 %)
Reazione di metatesi	H_2O (94 %)	H_2O (94 %)	H_2O (94 %)	H_2O (94 %)
Purificazione liquido ionico				
- trattamento carbone + Al_2O_3	Non misurata	91 %	Non eseguita	Non eseguita
- lavaggi con acqua	100 %	100 %	100 %	100 %
- essiccamento sotto vuoto	100 %	100 %	100 %	100 %
Resa finale processo	> 80 %	85 %	92 %	94 %

2.1.6 Riciclo/recupero dei reagenti

In vista di una massiva produzione industriale (prevista nel prossimo ventennio), il riciclo dei reagenti e il recupero delle frazioni di liquido ionico perdute durante il processo complessivo diventa una necessità stringente. In particolare, se la fase di purificazione prevede l'impiego di materiali assorbenti, la quantità di rifiuti prodotta sarebbe piuttosto ingente. Tuttavia, non sono ancora ampiamente disponibili, in letteratura, procedure/protocolli dettagliati relativi ai processi di riciclo di reagenti/sottoprodotti/materiali assorbenti. Alcuni ricercatori [29] hanno osservato che le principali perdite di liquido ionico, osservate nei processi di sintesi acquosa, sono localizzate negli stadi di purificazione del precursore e di reazione di metatesi. Pertanto, sono state sviluppate procedure adeguate al fine di recuperare completamente queste frazioni [29]. I materiali assorbenti, utilizzati durante il processo di purificazione, sono riciclati mediante lavaggio

con acqua, sino a completa rimozione di alogenuri (rilevati nella fase acquosa mediante AgNO_3 0.1 N), e successivo trattamento termico a $200\text{ }^\circ\text{C}$ [29]. La fase acquosa (contenente precursore) derivata dalle fasi di lavaggio (del precursore) è distillata sottovuoto al fine di recuperare l'acqua (che è nuovamente immessa nel processo di lavaggio). La fase acquosa (contenente una quantità di liquido ionico pari al 5-6 % del totale, alogenuro del metallo alcalino ottenuto come sottoprodotto e eccesso del sale del metallo alcalino impiegato) proveniente dalla reazione di metatesi è distillata sotto vuoto al fine di ottenere (dopo rimozione del solvente acquoso) precipitazione degli alogenuri metallici alcalini (MX) nel liquido ionico. Quest'ultimo è separato mediante filtrazione sottovuoto e, successivamente, sottoposto a lavaggio con acqua fredda fino a completa rimozione degli alogenuri.

2.1.7 Riepilogo peculiarità procedure di sintesi

Lo studio bibliografico riguardo i processi di sintesi dei liquidi ionici ha evidenziato come notevoli sforzi siano stati principalmente rivolti al miglioramento dell'impatto ambientale dei solventi, al riciclo/costi dei reagenti, e alla resa complessiva del processo, mantenendo al contempo elevato tenore di purezza. I risultati hanno dimostrato la fattibilità dell'utilizzo di acqua come unico solvente di processo (sia per la sintesi che purificazione) per ottenere liquidi ionici con livello di purezza superiore al 99,9 % (contenuto di metalli alcalini, alogenuri e umidità inferiore a 5 ppm) e una resa pari al 94 %. Le fasi di purificazione sono eseguite sia sul precursore (mediante carbone attivo) che sul liquido ionico (mediante lavaggi con acqua). Non è necessario eseguire trattamenti sui reagenti (che possono essere impiegati come ricevuti). L'umidità può essere rimossa mediante distillazione/essiccazione sotto vuoto. Infine, è stata dimostrata la fattibilità del riciclo dei reagenti impiegati e del recupero delle frazioni di liquido ionico perdute nell'intero processo di sintesi. Questo aspetto, problema, in combinazione con l'uso di solventi a bassissimo impatto ambientale, è di particolare interesse in vista di una futura (se non prossima) produzione industriale su larga scala.

2.2 Fattibilità del processo one-pot

Il processo di sintesi dei liquidi ionici è costituito da reazioni esotermiche, in particolare la preparazione del precursore, con conseguente sviluppo di calore e incremento della temperatura dei reagenti. Pertanto, il calore sviluppato, soprattutto durante la dissoluzione delle alchil-ammine nel solvente e il processo di alchilazione, può essere opportunamente utilizzato per sostenere l'intero processo senza alcun bisogno di fornire energia (riscaldamento dell'ambiente di reazione) dall'esterno (la preparazione del precursore richiede una temperatura di processo di $70\text{ }^\circ\text{C}$ per un tempo pari a 30 minuti [29]).

Inoltre, dato che l'intero processo di sintesi (inclusa la purificazione) può essere condotto in acqua, è stata valutata la possibilità di mescolare contemporaneamente i reagenti (alchil-ammina, alogenuro alchilico e sale del metallo alcalino contenente l'anione da scambiare) nel solvente acquoso. Il calore di reazione può essere fornito dalla dissoluzione (fortemente esotermica) della alchil-ammina in acqua e, in misura minore, dalla reazione di alchilazione (della alchil-ammina). Ne consegue la formazione del precursore (solubile in acqua) che, in presenza del sale del metallo alcalino, genera il liquido ionico. Quest'ultimo, data la sua elevata insolubilità in acqua, precipita rapidamente (separazione di fase) e, uscendo continuamente dall'ambiente di reazione, sposta progressivamente il processo sino a completamento. Un siffatto processo di sintesi è stato denominato *one-pot*, ovvero costituito da un unico stadio di reazione, e può essere energeticamente auto-sostenibile.

L'analisi bibliografica ha mostrato che i reagenti (commercialmente disponibili con tenore di purezza pari o superiore al 99 %) non necessitano di alcun trattamento preliminare (che comporterebbe un ulteriore incremento del costo di produzione). Di converso, un lavaggio preliminare dei materiali assorbenti (in particolare, il carbone attivo), che può essere eseguito in acqua, è in grado di rimuovere eventuali contaminanti adsorbiti sulla superficie. Tuttavia, sarà valutata la possibilità di eliminare il trattamento mediante materiali assorbenti (generalmente eseguito sul precursore) con notevole diminuzione sia dei costi di produzione (costo e riciclo dei materiali, maggiore complessità dell'impianto) che delle quantità dei prodotti di scarto. Il liquido ionico, difatti, necessita di lavaggi con acqua (al fine di eliminare gli alogenuri

presenti come sali di metalli alcalini ottenuti come sottoprodotti) che possono anche rimuovere eventuali contaminanti idrosolubili.

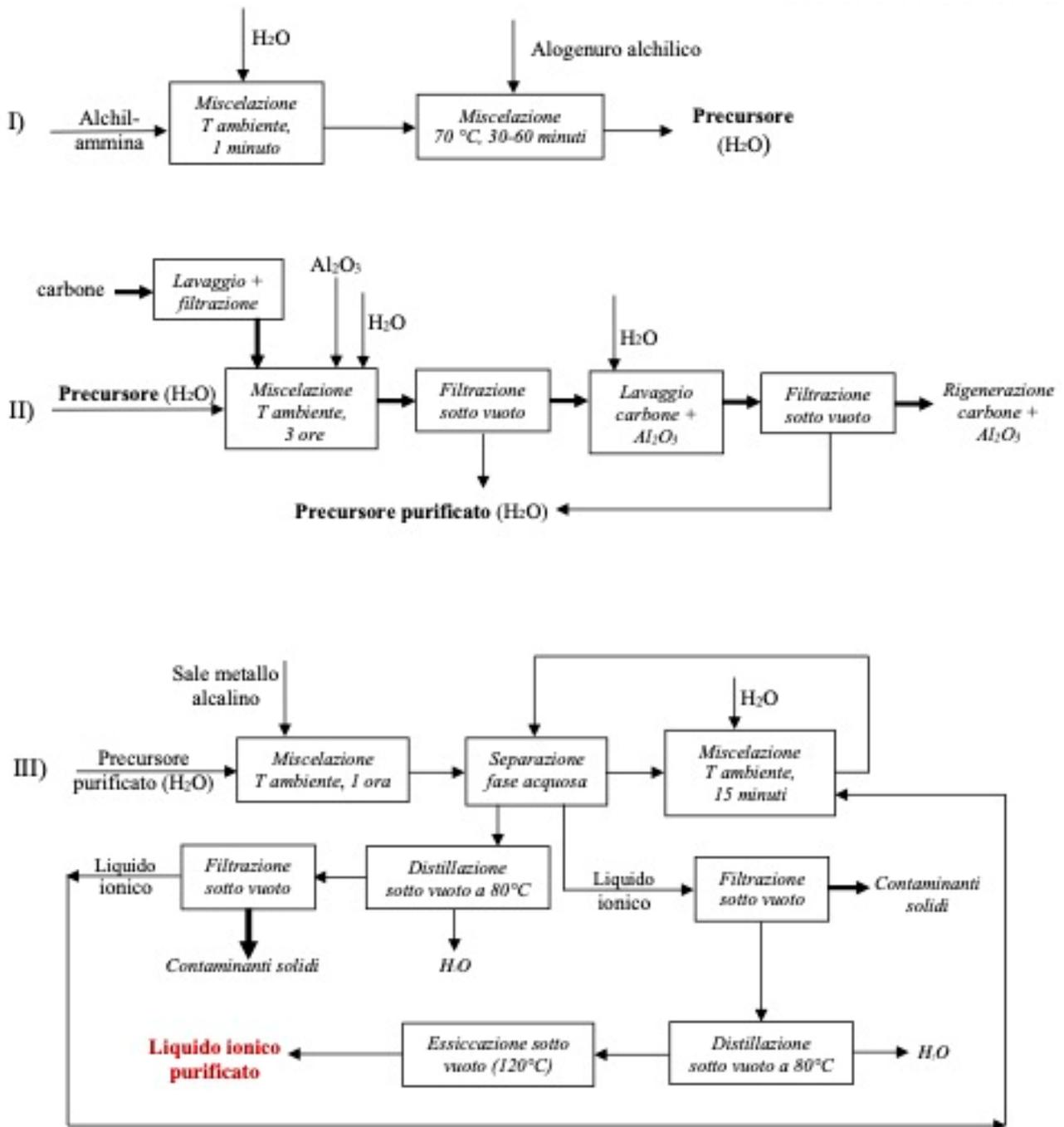


Figura 7. Schema del processo complessivo di sintesi e purificazione, eseguito in solvente acquoso, di liquidi ionici idrofobici. Il processo, sulla base dei dati ottenuti dall'analisi bibliografica, è suddiviso in tre stadi principali: I) preparazione del precursore; II) purificazione del precursore; III) reazione di metatesi e purificazione del liquido ionico. —> = componenti liquidi. —> = componenti solidi.

La Figura 7 riporta lo schema del processo complessivo, eseguito in solvente acquoso, di sintesi di liquidi ionici idrofobici secondo le procedure riportate in letteratura. Il processo (sulla base dei dati ricavati dall'analisi bibliografica), che prevede purificazione mediante materiali assorbenti (preventivamente lavati con acqua) e solvente acquoso, rappresenta attualmente la migliore evoluzione riguardo la sintesi dei liquidi ionici (eseguita in scala di laboratorio) in termini di resa, purezza e eco-sostenibilità. Si osservano tre stadi principali (che, tuttavia, potrebbero essere eseguiti anche in continuo): I) preparazione precursore; II)

purificazione precursore; III) reazione di metatesi e purificazione del liquido ionico. Il processo prevede il riciclo dei materiali assorbenti e del solvente acquoso, e il recupero delle frazioni di liquido ionico perse durante l'intero iter di sintesi.

Il processo complessivo *one-pot* è illustrato nella Figura 8 e può essere considerato come un notevole miglioramento e ottimizzazione rispetto quello riportato nella Figura 7. Acqua deionizzata è impiegata come unico solvente di processo e si osserva un unico effettivo stadio di sintesi (evidenziato dall'area tratteggiata), che non necessita di alcuna energia di riscaldamento, seguito da quelli di purificazione. In particolare, è stato rimosso lo stadio di purificazione con materiali assorbenti, comportando una maggiore semplicità e minore costo del processo (ad es., il riciclo dei materiali assorbenti) che minimizzazione dei rifiuti prodotti. Da tenere presente che il lavaggio (mediante acqua) consente la completa rimozione degli alogenuri, ma anche dei contaminanti idrosolubili. Tuttavia, nel corso della 2^a annualità della linea di attività LA2.4 sarà investigato l'effetto della purificazione condotta attraverso materiali assorbenti sulle proprietà elettrochimiche del liquido ionico, al fine di valutarne l'effettiva rimozione dal processo di sintesi *one-pot*. Quest'ultimo può essere facilmente eseguito in continuo ed è, potenzialmente suscettibile di automazione (sia lo stadio di sintesi che quelli di purificazione non presentano particolari problematiche e possono essere eseguiti distintamente in successione). L'effettiva fattibilità del processo *one-pot* sarà investigata e successivamente verificata/valutata mediante test/indagini di laboratorio nel corso della 2^a annualità della linea di attività LA2.4.

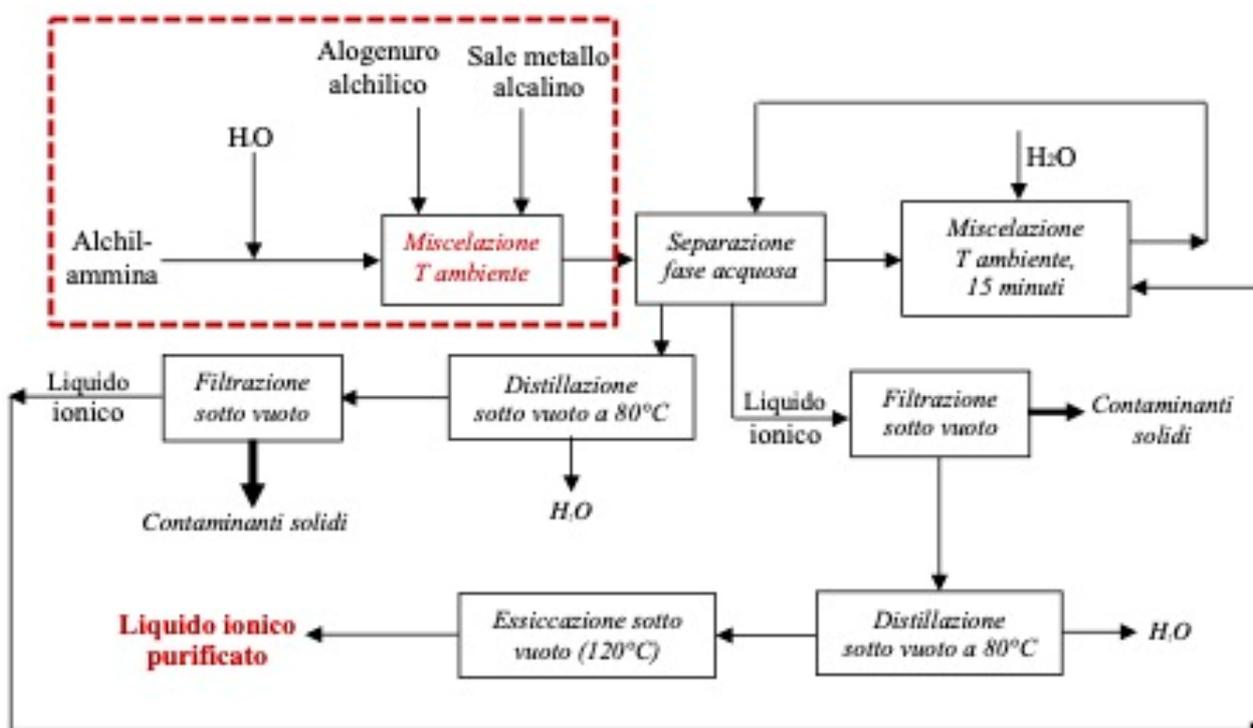


Figura 8. Schema del processo complessivo *one-pot*, eseguito in solvente acquoso, per la sintesi di liquidi ionici idrofobici. Il processo consta di un unico stadio di sintesi (area tratteggiata), seguito da quelli di purificazione.

→ = componenti liquidi. → = componenti solidi.

3 Conclusioni

Nel corso della 1^a annualità della linea di attività LA2.4 è stato eseguito uno studio bibliografico, sulla base dei dati riportati in letteratura, delle caratteristiche/peculiarità delle principali procedure per la sintesi dei liquidi ionici adottate dai più importanti laboratori accademici focalizzati su questa tematica di ricerca e

sviluppo. I liquidi ionici sono sali fusi alla temperatura ambiente e sono proposti come solventi alternativi (non volatili e non infiammabili) per incrementare il livello di sicurezza e affidabilità delle batterie litio-ione e/o sodio-ione. L'analisi bibliografica ha evidenziato come sia possibile preparare e purificare liquidi ionici utilizzando acqua come unico solvente di processo con livello di purezza superiore al 99,9 % (contenuto di metalli alcalini, alogenuri e umidità inferiore a 5 ppm) e una resa pari al 94 %. Le fasi di purificazione sono eseguite mediante trattamento con carbone attivo e lavaggi con acqua. Non è necessario eseguire trattamenti preliminari sui reagenti (che possono essere impiegati come ricevuti). L'umidità può essere rimossa mediante distillazione/essiccazione sotto vuoto. Infine, è stata dimostrata la fattibilità del riciclo dei reagenti impiegati e del recupero delle frazioni di liquido ionico perdute nell'intero processo di sintesi. Questo aspetto, in combinazione con l'uso di solventi a bassissimo impatto ambientale, è di particolare interesse in vista di una futura (se non prossima) produzione industriale su larga scala.

Nel corso della presente annualità è stato ideato un processo innovativo, potenzialmente automatizzabile, per la sintesi eco-sostenibile dei liquidi ionici. Questo processo, denominato *one-pot*, impiega acqua deionizzata come unico solvente di processo, può essere eseguito mediante un unico stadio di reazione in tempi molto più rapidi di quelli richiesti dalle procedure standard di sintesi ed è auto-sostenibile ovvero non necessita energia per il procedere della sintesi. Un siffatto processo comporta un minore consumo di energia che, unitamente al basso costo del solvente (acqua), produce un marcato abbattimento dei costi di produzione. Il processo *one-pot* può essere suscettibile di automazione data la relativa semplicità di esecuzione ed è dotato di notevole flessibilità, ovvero può essere impiegato per la preparazione di una larga varietà di famiglie di liquidi ionici (principalmente idrofobici ma anche idrofilici) che possono essere costituiti da svariati cationi e anioni e, al contempo, consente di variare largamente la natura/tipo dei gruppi funzionali legati agli ioni. Il processo *one-pot* può essere facilmente eseguito in continuo ed è, potenzialmente suscettibile di automazione (sia lo stadio di sintesi che quelli di purificazione non presentano particolari problematiche e possono essere eseguiti distintamente in successione).

Nel corso della 2^a annualità della linea di attività LA2.4 sarà investigata e successivamente verificata/valutata la fattibilità effettiva del processo *one-pot* mediante test/indagini di laboratorio. Infine, sarà investigato l'effetto della purificazione condotta attraverso materiali assorbenti sulle proprietà elettrochimiche del liquido ionico, al fine di valutarne l'effettiva rimozione dal processo di sintesi *one-pot*.

4 Riferimenti bibliografici

- [1] J.R.D. Rogers, K.R. Seddon, *Ionic Liquids: Industrial Application to Green Chemistry*, ACS Symposium Series 818, American Chemical Society, Washington, DC, 2002.
- [2] C. Chiappe, D. Pieraccini, *J. Phys. Org. Chem.* 18 (2005) 18, 275–297.
- [3] *Ionic liquid-based electrolytes for high-energy lithium batteries*, G. B. Appetecchi, M. Montanino, S. Passerini in: *Ionic Liquids Science and Applications*, ACS Symposium Series 1117, eds.: A.E. Visser, N.J. Bridges, R.D. Rogers, American Chemical Society, Washington, DC, 2013.
- [4] M.J. Earle, K. R. Seddon, *Pure Appl. Chem.* 72 (2000) 1391–1398.
- [5] J. Dupont, R.F. de Souza, P.A.Z. Suarez, *Chem. Rev.* 102 (2002) 3667–3692.
- [6] A.B. Pereiro, A. Rodríguez, *AIChE J.* 56 (2010) 381–386.
- [7] A. Westerholt, V. Liebert, J. Gmehling, *Fluid Phase Equilib.* 280 (2009) 280, 56–60.
- [8] A. Marciniak, E. Karczemna, *J. Phys. Chem. B* 114 (2010) 5470–5474.
- [9] M. Lombardo, S. Easwar, F. Pasi, C. Trombini, D.D. Dhavale, *Tetrahedron* 64 (2008) 9203–9207.
- [10] S.V. Dzyuba, K.D. Kollar, S.S. Sabnis, *J. Chem. Educ.* 86 (2009) 856–858.
- [11] X.-D. Shen, L.-L. Shi, Z. Long, X.-B. Zhou, D.-Q. Liang, *J. Mol. Liq.* 223 (2016) 672–677.
- [12] *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*, ed. H. Ohno, Wiley, Hoboken, 2005.
- [13] C.W. Bielawski, R.S. Ruoff, D.K. Agnihotri, D.R. Dreyer, M.D. Stoller, Y. Zhu, *US Patent 2011/0080689 A1*, 2011.
- [14] B. Scrosati, J. Garche, *J. Power Sources* 195 (2010) 2419–2430.
- [15] T.M. Bandhauer, S. Garimella, T.F. Fuller, *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) R1–R25.
- [16] G.B. Appetecchi, *Safer electrolyte components for rechargeable batteries* in: *Electrochemical Storage Materials: From Crystallography to Manufacturing Technology*, D.C. Meyer, T. Leisegang, M. Zschornak, H. Stöcker, eds., De Gruyter Publishing, 2019, ISBN 978-3-11-049137-1.
- [17] P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed.* 39 (2000) 372.
- [18] J.L. Anderson, J. Ding, T. Welton, D.W. Armstrong, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 14247.
- [19] P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquid in Synthesis*, VCH-Wiley, Weinheim, 2002.
- [20] T. Welton, *Chem. Rev.* 99 (1999) 2071.
- [21] S. Passerini, G.B. Appetecchi, *MRS Bulletin* 38 (2013) 540.
- [22] D.R. MacFarlane, P. Meakin, J. Sun, N. Amini, M. Forsyth, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 4164.
- [23] W.H. Henderson, S. Passerini, *Chem. Mater.* 16 (2004) 2881.
- [24] G.B. Appetecchi, S. Scaccia, C. Tizzani, F. Alessandrini, S. Passerini, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) A1685.
- [25] A. Fericola, F. Croce, B. Scrosati, T. Watanabe, H. Ohno, *J. Power Sources* 174 (2007) 342.
- [26] H. Sakaebe, H. Matsumoto, *Electrochem. Commun.* 5 (2003) 594.
- [27] S.D. Arco, R.T. Laxamana, O.D. Giron, J.M. Obliosca, *Philipp. J. Sci.* 138 (2009) 133.
- [28] G.B. Appetecchi, M. Montanino, M. Carewska, M. Moreno, F. Alessandrini, S. Passerini, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 1300.
- [29] M. Montanino, F. Alessandrini, S. Passerini, G.B. Appetecchi, *Electrochim. Acta* 96 (2013) 124.
- [30] M. Moreno, M. Montanino, M. Carewska, G.B. Appetecchi, S. Jeremias, S. Passerini, *Electrochim. Acta* 99 (2013) 108.
- [31] R.T. Morrison, R.N. Boyd, *Organic Chemistry*, 3rd ed., Allyn and Bacon, Boston, 1973.
- [32] N.L. Allinger, M.P. Cava, D.C. De Jongh, C.R. Johnson, N.A. Lebel, C.L. Stevens, *Organic Chemistry*, 2nd ed., Worth Publishers, New York, 1976.
- [33] G.B. Appetecchi, M. Montanino, D. Zane, M. Carewska, F. Alessandrini, S. Passerini, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 1325.
- [34] M. Montanino, M. Carewska, F. Alessandrini, S. Passerini, G.B. Appetecchi, *Electrochim. Acta* 5 (2011) 153.
- [35] D.R. MacFarlane, J. Huang, M. Forsyth, *Nature* 402 (1999) 792.
- [36] I. Tommasi, F. Sorrentino, *Tetrahedron Lett.* 46 (2005) 2141.
- [37] B. Clare, A. Sirwardana, D.R. MacFarlane, *Topics in Current Chemistry— Synthesis, Purification and Characterization of Ionic Liquids* (Springer, NY, 2009), p. 290.

- [38] A. Noda, M.A.B.H. Susan, K. Kudo, S. Mitsushima, K. Hayamizu, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 4024.
- [39] A.L. Monteiro, M. Seferin, J. Dupont, R.F. de Souza, *Polyhedron* 15 (1996) 1217.
- [40] A. Boesmann, R. Van Hal, P. Wasserscheid, *PCT Patent EP2003/002127*, September 12, 2003.
- [41] M. Castriota, T. Caruso, R.G. Agostino, E. Cazzanelli, W.A. Henderson, S. Passerini, *J. Phys. Chem. A* 109 (2005) 92.
- [42] I. Nicotera, C. Oliviero, W.A. Henderson, G.B. Appetecchi, S. Passerini, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 22814.
- [43] J.S. Wilkes, M.J. Zaworotko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1992) 965.
- [44] W.R. Pitner, K.R. Seddon, K.M. Stack, A. Curzons, R. Freer, *Patent WO 01/40146*, July 6, 2001.
- [45] C.C. Cassol, B. Costa Ferrera, G. Ebeling, J. Dupont, US Patent 7,825,259 B2 (November 2, 2010).
- [46] J.D. Holbrey, W.M. Reichert, R.P. Swatloski, G.A. Broker, W.R. Pitner, K.R. Seddon, R.D. Rogers, *Green Chem.* 4 (2002) 407.
- [47] J.J. Jodry, K. Mikami, *Tetrahedron Lett.* 45 (2004) 4429.
- [48] P.B. Silveira, V.R. Lando, J. Dupont, A.L. Monteiro, *Adv. Synth. Catal.* 153 (2002) 344.
- [49] M. Shah Miran, H. Kinoshita, T. Yasuda, Md. Abu Bin Hasan Susan, M. Watanabe, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 5178–5186.
- [50] G. de Araujo Lima e Souza, M.E. Di Pietro, G. Colombo Dugoni, M. Ferro, G.B. Appetecchi, A. Mele, *Chemical Engineering Trans.* 86 (2021) ISBN 978-88-95608-84-6; ISSN 2283-9216.
- [51] J.H. Davis Jr, C.M. Gordon, C. Hilgers, P. Wasserscheid, in *Ionic Liquid in Synthesis*, P. Wasserscheid, T. Welton, Eds. (Wiley, Weinheim, 2003).
- [52] P.J. Scammells, J.L. Scott, R.D. Singer, *Aust. J. Chem.* 58 (2005) 155.
- [53] B.R. Clare, P.M. Bayley, A.S. Best, M. Forsyth, D.R. MacFarlane, *Chem. Commun.* 23 (2008) 2689.
- [54] F. Endres, S.Z. Abedin, N. Borissenko, *Z. Phys. Chem.* 210 (2008) 1377.
- [55] P. Nockemann, K. Binnemans, K. Driesen, *Chem. Phys. Lett.* 415 (2005) 13.
- [56] B.R. Clare, P.M. Bayley, A.S. Best, M. Forsyth, D.R. MacFarlane, *Chem. Commun.* 2008, 2689–2691.
- [57] M. De Francesco, E. Simonetti, G. Giorgi, G. B. Appetecchi, *Challenges* 8 (2017) 11 – 28.

5 Abbreviazioni ed acronimi

Ag: argento
AgCF₃OSO₂: argento trifluorometilsulfonato
AgCl: argento cloruro
AgNO₃: argento nitrato
Al: alluminio
Al₂O₃: ossido di alluminio
BETI: bis(pentafluoroetilsulfonyl)immide
BF₄: tetrafluoroborato
Br: bromo
(CF₃CF₂)₃PF₃: tri(pentafluoroetil)trifluorofosfato
CH₃COO: acetato
CF₃OSO₂: trifluorometilsulfonato
Cl: cloro
EMI: 1-etil-3-metil-imidazolio
FSI: bis(fluorosulfonyl)immide
H: protone
HBF₄: acido fluoroborico
H₂O: ossidi di idrogeno
I: iodio
IM₁₄: (trifluorometilsulfonyl)(nonafluorobutylsulfonyl)immide
K: potassio
Li: litio
LiBr: litio bromuro
LiI: litio ioduro
LiX: litio alogenuro
MOR₁₂: *N*-etil-*N*-metil-morfolinio
M: metallo alcalino
Mo: molibdeno
Na: sodio
NO₃: nitrato
PF₆: esafluorofosfato
PIP₁₃: *N*-metil-*N*-propil-piperidinio
PYR₁₄Br: *N*-butil-*N*-metil-pirrolidinio bromuro
PYR₁₄Cl: *N*-butil-*N*-metil-pirrolidinio cloruro
PYR₁₄I: *N*-butil-*N*-metil-pirrolidinio ioduro
PYR₁₄CF₃OSO₂: *N*-butil-*N*-metil-pirrolidinio trifluorometilsulfonato
PYR₁₄TFSI: *N*-butil-*N*-metil-pirrolidinio bis(trifluorometilsulfonyl)immide
ppb: parti per miliardo (billion)
ppm: parti per milione
Si: silicio
TFSI: bis(trifluorometilsulfonyl)immide
V: volt
X: alogenuro