



**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

Elisabetta Simonetti, Chiara Giuliani, Giovanni Battista Appetecchi



D2.5 - Processo automatizzabile one-pot e risultati ottenuti

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

Maggio 2023

Report MISSION INNOVATION

Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica - 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	6
2.1 GENERALITÀ PROCESSO ONE-POT	6
2.2 SELEZIONE DEI REAGENTI	7
2.3 VALIDAZIONE DEL PROCESSO ONE-POT	8
2.3.1 <i>Reazione one-pot</i>	9
2.3.2 <i>Purificazione liquido ionico</i>	10
2.3.3 <i>Anidrifazione liquido ionico</i>	11
2.4 STUDIO/VERIFICA DEI PARAMETRI OPERATIVI	13
2.4.1 <i>Dipendenza dalla temperatura iniziale di processo</i>	13
2.4.2 <i>Dipendenza dal tempo di processo</i>	15
3 CONCLUSIONI	18
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	19
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI	20
6 DISSEMINAZIONE	21

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. Nel corso della 1^a annualità è stato eseguito uno studio bibliografico che ha evidenziato la possibilità di preparare e purificare liquidi ionici utilizzando acqua come unico solvente di processo con livello di purezza superiore al 99 % e una resa pari al 94 %. Pertanto, 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.

Nel corso della 2^a annualità è stata verificata/valutata la fattibilità effettiva del processo *one-pot* mediante test/indagini di laboratorio, anche al fine di valutarne la possibilità di essere eseguito in continuo e, pertanto, la suscettibilità di automazione. Sostanzialmente, il processo *one-pot* è stato eseguito in laboratorio, sia pure in maniera discontinua, al fine di valutarne in dettaglio i differenti aspetti. Sono stati investigati differenti parametri al fine di determinare le condizioni operative ottimali. Particolare attenzione è stata posta alla riproducibilità dei risultati ottenuti. I risultati sono riportati nel presente Deliverable. La fattibilità e la messa a punto di un protocollo di testing rapido e automatizzabile, relativo al controllo di qualità dei liquidi ionici sintetizzati nell'ambito della linea LA2.4 (incluso un confronto con analoghi liquidi ionici commerciali), saranno oggetto della linea di attività LA2.6.

1 Introduzione

Nel corso della 1^a annualità della linea di attività LA2.4 [1] 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 % (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.

Sulla base dei dati ricavati dallo studio bibliografico, 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 è stata investigata e successivamente verificata/valutata la fattibilità effettiva del processo *one-pot* mediante test/indagini di laboratorio, anche al fine di valutarne la possibilità di essere eseguito in continuo e, pertanto, la suscettibilità di automazione. Sono stati investigati differenti parametri al fine di determinare le condizioni operative ottimali. Particolare attenzione è stata posta alla riproducibilità dei risultati ottenuti.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Generalità processo *one-pot*

La reazione di sintesi dei liquidi ionici è costituita da reazioni esotermiche [2,3] con conseguente sviluppo di calore e incremento della temperatura dei reagenti. Pertanto, il calore sviluppato 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 °C per un tempo compreso tra 30-60 minuti [3]). L'intero processo di sintesi può essere condotto in acqua ed è stata pertanto valutata la possibilità di mescolare contemporaneamente i reagenti (alchil-ammina, alogenuro alchilico, sale di un metallo alcalino) nel solvente acquoso. Il calore di reazione, fornito dalla dissoluzione dei reagenti alchil-ammina e alogenuro alchilico nel solvente acquoso, porta alla formazione di un composto intermedio definito precursore (solubile in acqua) che, in presenza del sale del metallo alcalino, genera il liquido ionico (reazione di scambio anionico). 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). Il liquido ionico ottenuto deve essere purificato da alogenuri (ottenuti come sottoprodotti), presenti come sali di metalli alcalini, che inficiano la stabilità elettrochimica del liquido ionico [4] e riducono, pertanto, le prestazioni della batteria. La rimozione degli alogenuri può essere eseguita in maniera molto efficiente mediante lavaggi consecutivi con acqua (in grado di rimuovere anche eventuali contaminanti inorganici e/o organici idrosolubili). Test di laboratorio [2,3] hanno dimostrato che dopo cinque lavaggi consecutivi (rapporto in volume liquido ionico:acqua = 1:1) è possibile ridurre il contenuto di alogenuri al di sotto di 5 ppm. Infine, il contenuto di umidità deve essere mantenuto al di sotto dei 20 ppm (la presenza di acqua riduce la stabilità elettrochimica del liquido ionico e, pertanto, le prestazioni in cella) e, pertanto, il liquido ionico ottenuto è sottoposto a essiccazione sottovuoto.

Il processo complessivo, schematizzato nella Figura 1, consta di tre stadi eseguibili in successione e potenzialmente suscettibili di automazione:

- 1) sintesi *one-pot* del liquido ionico (evidenziato dall'area tratteggiata rossa);
- 2) purificazione liquido ionico (area tratteggiata verde);
- 3) anidrifcazione liquido ionico (area tratteggiata blu).

Rispetto allo schema riportato nel Deliverable D2.4 [1], il processo è stato lievemente modificato e ulteriormente semplificato. La procedura riportata in Figura 1 si riferisce alla preparazione di un generico liquido ionico proprio perché il processo è facilmente estendibile alla preparazione di svariati liquidi ionici, variando opportunamente i reagenti utilizzati (alchil-ammina, alogenuro alchilico, sale di un metallo alcalino).

Il liquido ionico prescelto per la verifica/validazione (eseguite a livello di laboratorio e descritte nel paragrafo 2.3) del processo *one-pot* è costituito dal catione *N*-butil-*N*-metil-pirrolidinio (indicato con l'acronimo PYR_{14}) e dall'anione bis(trifluorometilsulfonyl)immide (indicato con l'acronimo TFSI), la cui struttura chimica è illustrata nella Figura 2. Il catione (PYR_{14})⁺ appartiene alla famiglia del pirrolidinio che, insieme al piperidinio, imidazolo e tetra-alchil-ammonio, rappresenta uno dei cationi più investigati per liquidi ionici da impiegare in batterie al litio/sodio [5]. Parimenti, l'anione (TFSI)⁻ è un componente della famiglia delle per(fluoro-alchil-sulfonyl)immidi, che è stata ed è, a tutt'ora, la più studiata per sistemi al

litio/sodio [5,6,7]. Pertanto, il liquido ionico $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$ è stato ed è, attualmente, uno dei liquidi ionici di maggiore interesse per batterie al litio/sodio.

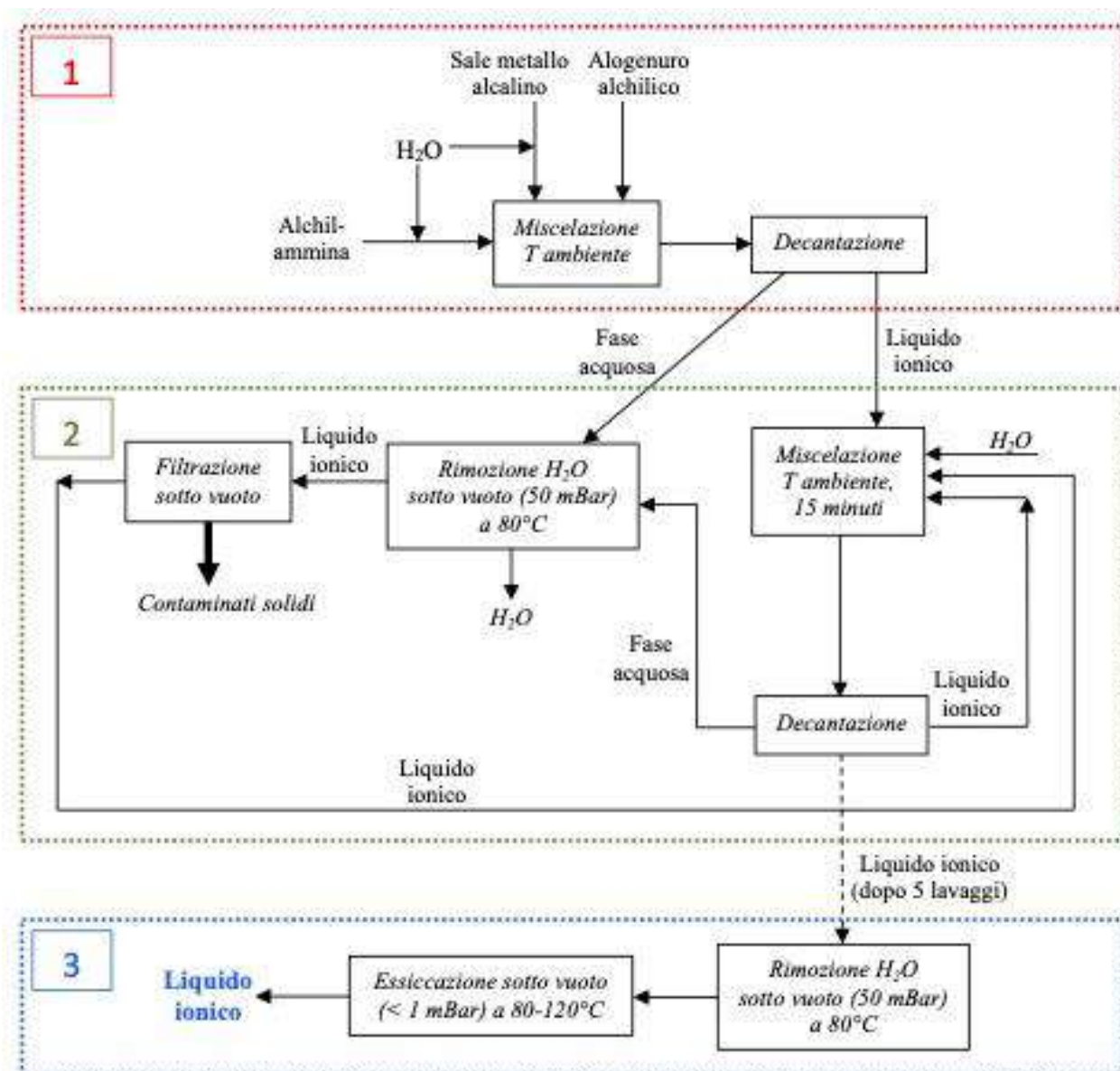


Figura 1. Schema del processo complessivo *one-pot*, eseguito in solvente acquoso, per la sintesi di liquidi ionici idrofobici. Area tratteggiata rossa (1): sintesi *one-pot* del liquido ionico. Area tratteggiata verde (2): purificazione liquido ionico. Area tratteggiata blu: anidrifazione liquido ionico. \rightarrow = componenti liquidi. \rightarrow = componenti solidi.

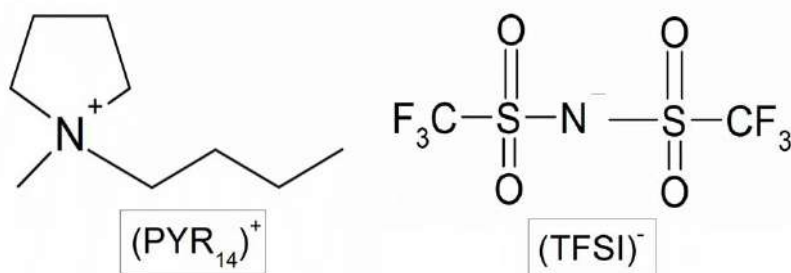


Figura 2. Struttura chimica del liquido ionico $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$. (a): catione $(\text{PYR}_{14})^+$; (b): anione $(\text{TFSI})^-$.

2.2 Selezione dei reagenti

Il liquido ionico $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$ è sintetizzato a partire dai seguenti reagenti [2,3]: a) *N*-butil-*N*-metil-pirrolidina (PYR_1); b) *n*-bromo-butano (1-Br-but); c) litio bis(trifluorometilsulfonil)immide (LiTFSI). Il processo *one-pot* prevede la reazione di alchilazione della *N*-butil-*N*-metil-pirrolidina (dissolta in acqua) mediante il carbo-catione *n*-butile ottenuto dalla separazione (nel reagente *n*-bromo-butano) del bromo. Questo porta alla formazione del composto intermedio *N*-butil-*N*-metil-pirrolidinio bromuro ($[\text{PYR}_{14}]^+\text{Br}^-$, definito precursore, solubile in acqua) che istantaneamente, in presenza del sale LiTFSI , reagisce (mediante reazione di scambio anionico) formando il liquido ionico $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$ (insolubile in acqua) e il sale LiBr (sottoprodotto). La Figura 3 illustra in maniera schematica la reazione *one-pot* per ottenere (in un unico stadio) il liquido ionico $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$ a partire dai reagenti PYR_1 , 1-Br-but e LiTFSI . La Tabella 1 elenca le specifiche dei composti chimici impiegati per la sintesi del liquido ionico $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$. Sono stati utilizzati reagenti disponibili in commercio aventi il più elevato tenore di purezza (> 98 %); in particolare, il sale LiTFSI esibisce una purezza superiore al 99,9 %.

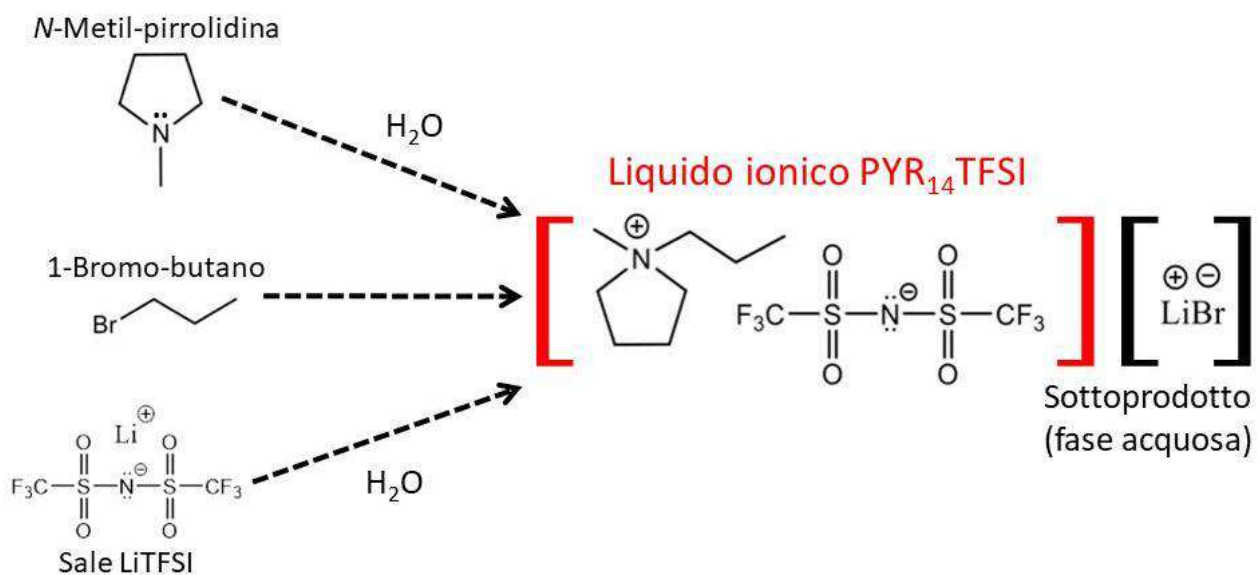


Figura 3. Schema della reazione *one-pot* per ottenere il liquido ionico $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$.

Tabella 1. Reagenti impiegati nel processo *one-pot* per la sintesi del liquido ionico $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$.

Composto	Tipologia	Fornitore	Purezza
PYR_1	Reagente	Sigma-Aldrich	$\geq 98 \%$
1-Br-but	Reagente	Sigma-Aldrich	$\geq 99 \%$
LiTFSI	Reagente	3M	$\geq 99,9 \%$
H_2O	Solvente di processo	Ottenuta mediante deionizzatore	Resistività $\geq 18 \Omega \text{ cm}$

2.3 Validazione del processo *one-pot*

Il processo complessivo *one-pot* (Figura 1) è suddiviso in tre stadi distinti consecutivi eseguibili (in successione) in maniera continua (senza alcuna interruzione): 1) reazione *one-pot* del liquido ionico; 2) purificazione liquido ionico; 3) essiccazione liquido ionico. Ciascuno stadio è stato eseguito distintamente in laboratorio sotto cappa ad aspirazione (Figura 4) al fine di validare/qualificare l'intero processo *one-pot* e dimostrarne, pertanto, la fattibilità. Ciascuna reazione e/o singolo processo, illustrato nelle Figure 5-7, è stato replicato almeno due volte al fine di verificare la riproducibilità dei risultati ottenuti. Il liquido ionico selezionato per la validazione del processo è $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$.



Figura 4. Cappa ad aspirazione utilizzata per il processo di sintesi *one-pot* dei liquidi ionici.

2.3.1 Reazione *one-pot*

La reazione *one-pot* è stata eseguita secondo il suddetto protocollo:

- 1) i reagenti PYR_1 (eccesso pari allo 0,5 % in peso rispetto la quantità stechiometrica) e LiTFSI (eccesso pari al 3 % in peso rispetto la quantità stechiometrica) sono rapidamente dissolti in H_2O deionizzata (completa dissoluzione dopo agitazione magnetica per 10 s). Il modesto eccesso dei reagenti PYR_1 e LiTFSI ha la finalità di condurre la reazione sino a completezza [2,3]. I rapporti in peso $\text{PYR}_1:\text{H}_2\text{O}$ (Figura 5A) e $\text{LiTFSI}:\text{H}_2\text{O}$ (Figura 5A) sono stati fissati, rispettivamente, pari a 2:3 e 5:1 al fine di evitare un'eccessiva diluizione;
- 2) le soluzioni $\text{PYR}_1:\text{H}_2\text{O}$ e $\text{LiTFSI}:\text{H}_2\text{O}$ sono state contemporaneamente introdotte in un reattore in vetro coibentato (Figura 5B), contenente la quantità stechiometrica di 1-Br-prop (Figura 5A). Quest'ultimo è insolubile in acqua e, pertanto, non è inizialmente miscibile con le soluzioni acquose (Figura 5C). Infine, i reagenti sono intimamente miscelati, unitamente al solvente acquoso, mediante agitazione magnetica (Figura 5D);
- 3) dopo 10 minuti di miscelazione, si osserva progressiva formazione 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 che decresce progressivamente nella fase successiva dopo avere raggiunto un valore massimo. La miscelazione dei reagenti è proseguita sino ad un tempo prefissato;
- 4) decantazione sino ad ottenere completa separazione di fasi. Si osserva formazione di una fase inferiore, principalmente costituita dal liquido ionico $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$ (insolubile in acqua e avente maggiore densità [2,3]), e una fase acquosa superiore contenente il sottoprodotto della reazione (LiBr) e l'eccesso di LiTFSI (Figura 5E);

5) la fase acquosa è rimossa mediante aspirazione sottovuoto (Figura 5F) e inviata, unitamente (ma separatamente) al liquido ionico, allo stadio successivo (purificazione liquido ionico).

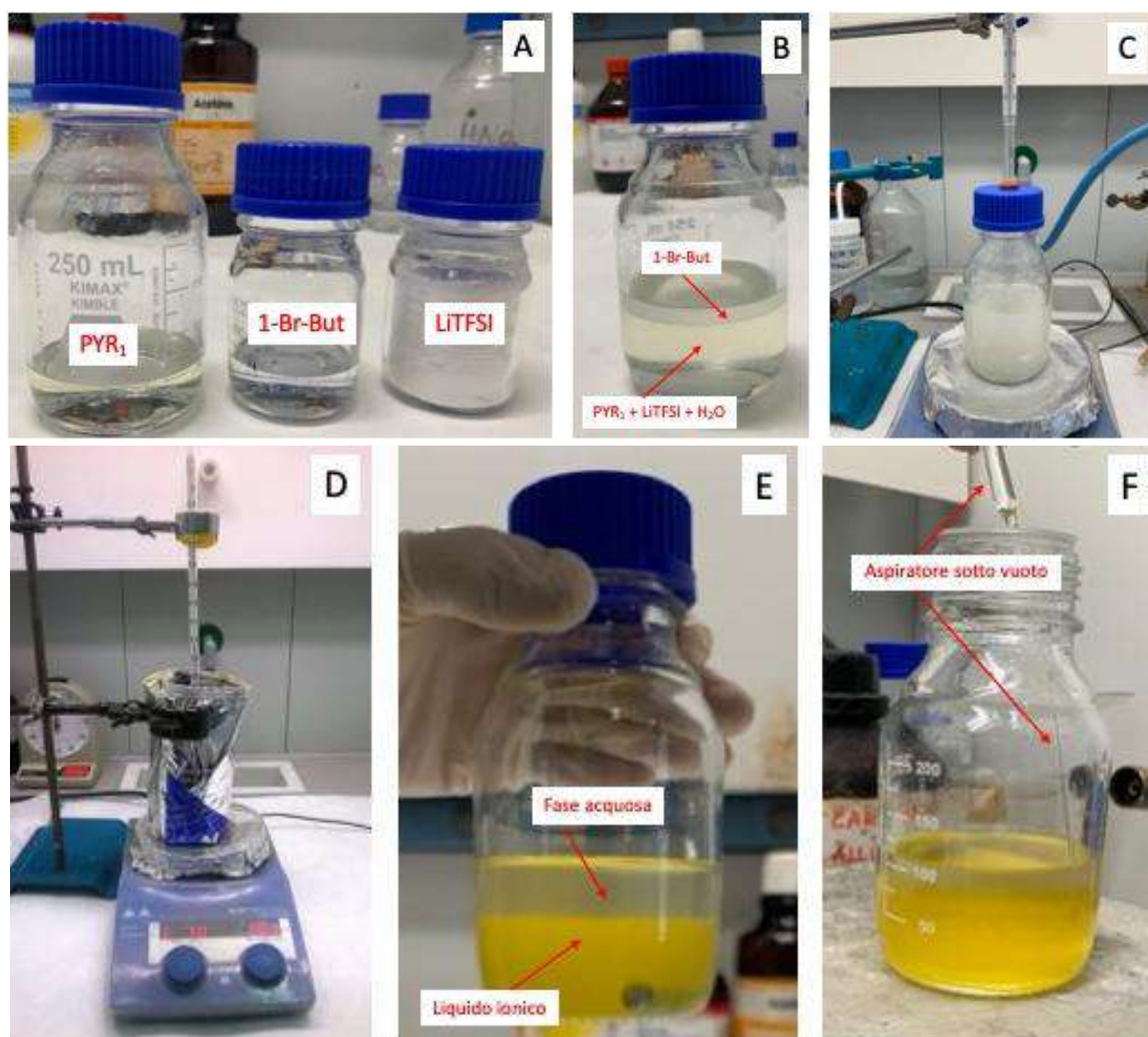


Figura 5. Immagini relative all'esecuzione della reazione di sintesi *one-pot*. A): Reagenti (PYR₁/H₂O + 1-Br-But + LiTFSI); B) Reattore coibentato; C) Miscela PYR₁/H₂O + 1-Br-But + LiTFSI (reagenti appena addizionati); D) Miscela PYR₁/H₂O + 1-Br-But + LiTFSI (durante miscelazione); E) Miscela PYR₁/H₂O + 1-Br-But + LiTFSI (dopo reazione *one-pot* e separazione di fasi); F) Rimozione fase acquosa (mediante aspirazione sotto vuoto).

2.3.2 Purificazione liquido ionico

Il liquido ionico PYR₁₄TFSI, ottenuto durante la reazione *one-pot* (sezione 2.3.1), presenta un contenuto (anche se piuttosto esiguo) di LiBr (ottenuto in qualità di sotto-prodotto) e LiTFSI (inizialmente presente in moderato eccesso rispetto la quantità stechiometrica). In particolare, gli alogenuri sono alquanto indesiderati poiché riducono la stabilità elettrochimica del liquido ionico e, pertanto, le prestazioni in batteria [4]. Tuttavia, LiBr e LiTFSI possono essere rimossi in maniera efficace (unitamente ad altri contaminanti idrosolubili presenti nel liquido ionico) mediante un processo di estrazione liquido/liquido eseguito con acqua deionizzata (LiBr e LiTFSI sono altamente idrosolubili). Investigazioni precedenti condotte nei nostri laboratori [2,3] hanno dimostrato che il contenuto di alogenuri nei liquidi ionici

idrofobici è inferiore a 5 ppm dopo cinque estrazioni (lavaggi) eseguite ciascuna con un analogo volume di acqua deionizzata [8].

La purificazione del liquido ionico $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$ è stata eseguita secondo il suddetto protocollo:

- 6) addizione di un appropriato volume di H_2O de-ionizzata (Figura 6A) al liquido ionico $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$ (rapporto in volume H_2O :liquido ionico = 1:1) [2,3], ottenuto mediante la reazione *one-pot* (Figura 6A);
- 7) miscelazione $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}/\text{H}_2\text{O}$ (mediante agitazione magnetica) per 15 minuti (Figura 6B).
- 8) decantazione sino ad ottenere (analogamente a quanto descritto nella sezione 2.3.1) separazione di fasi (Figura 6C) liquido ionico (fase inferiore) / acqua (fase superiore);
- 9) rimozione fase acquosa mediante aspirazione sottovuoto (Figura 5F);
- 10) il liquido ionico (dopo rimozione della fase acquosa) è sottoposto a quattro identici cicli di lavaggio (eseguiti in successione) con H_2O de-ionizzata (rapporto in volume H_2O :liquido ionico = 1:1) eseguiti come descritto nei punti 6-9;
- 11) il liquido ionico ottenuto al termine dei cicli di lavaggio (Figura 6D) è inviato al 3° stadio del processo (essiccazione liquido ionico);
- 12) la fase acquosa (Figura 6D) separata (durante i cicli di lavaggio) dal liquido ionico è inviata, unitamente a quella rimossa durante la reazione *one-pot* (punto 5), ad un evaporatore rotante (Figura 6E) operante sottovuoto (50 mbar) e a 80 °C al fine di rimuovere massivamente H_2O (che può essere riutilizzata nel processo). Si ottiene (dopo rimozione della fase acquosa) una miscela (Figura 6F) costituita da liquido ionico (frazione disciolta durante la reazione *one-pot*), LiBr (sottoprodotto della reazione *one-pot*) e LiTFSI (usato in modesto eccesso della reazione *one-pot*);
- 13) il liquido ionico è sottoposto a filtrazione sottovuoto (membrana in poliammide avente porosità inferiore a 0,2 μm), al fine di separare (e recuperare) i composti LiBr e LiTFSI (Figura 6G) presenti come precipitato solido, e successivamente inviato ai cicli di lavaggio (punto 6-9) per la rimozione dei contaminanti disciolti LiBr e LiTFSI.

2.3.3 Anidificazione liquido ionico

Il liquido ionico proveniente dai cicli di purificazione (vedi sezione 2.3.2) contiene, tuttavia, una modesta frazione di acqua, che deve essere adeguatamente rimossa al fine di applicazione in dispositivi elettrochimici (umidità presente anche in tracce riduce la stabilità elettrochimica del liquido ionico) [4,9].

L'anidificazione del liquido ionico $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$ è stata eseguita secondo il suddetto protocollo:

- 14) il liquido ionico (proveniente dallo stadio 2) è posto in evaporatore rotante (Figura 7A) a 80 °C sotto vuoto (50 mBar) per 2 ore (rimozione massiva acqua);
- 15) successivamente, il liquido ionico è essiccato all'interno di una camera climatica in vetro (Figura 7B) sotto vuoto ($< 5 \times 10^{-3}$ bar) mediante una pompa (operante senza impiego di olio) secondo la seguente sequenza: temperatura ambiente (1 ora) + 50 °C (2 ore) + 80-120 °C (18 ore).

La suddetta procedura ha lo scopo di evitare fenomeni di cavitazione (con conseguente perdita di liquido ionico) durante l'essiccamento [2,3] ed è in grado di ridurre il tenore di umidità nei liquidi ionici al di sotto di 2 ppm. Infine, il liquido ionico anidro (Figura 7C) è conservato all'interno di un ambiente ad atmosfera controllata di Argon (tenore H_2O e O_2 < 1 ppm) per la manipolazione e la caratterizzazione. La procedura automatizzabile di testing (Linea di Attività LA2.6) sarà posta in coda al processo di sintesi *one-pot*.

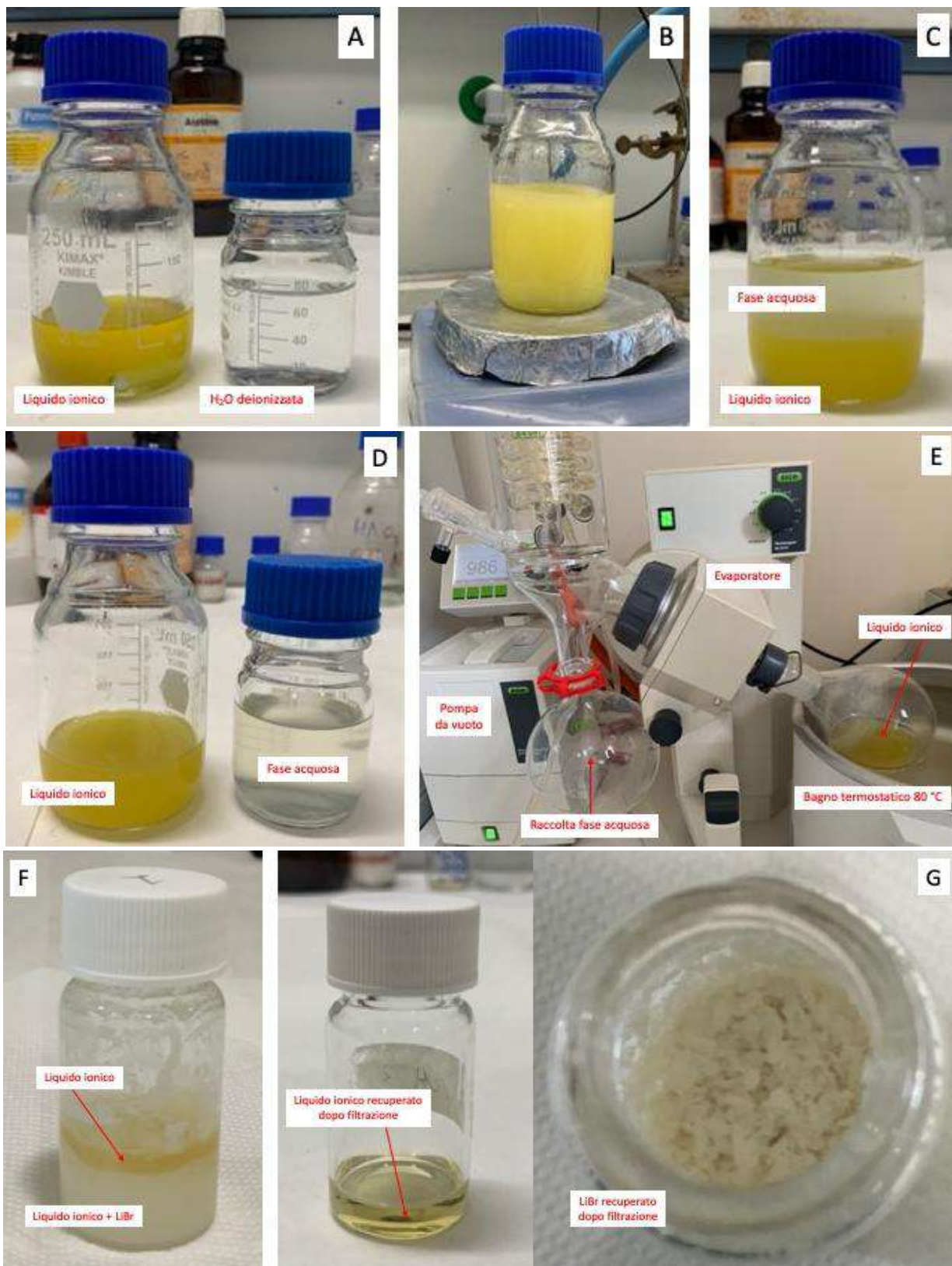


Figura 6. Immagini relative all'esecuzione dello stadio di purificazione del liquido ionico. A): Liquido ionico (PYR₁₄TFSI) ottenuto da reazione *one-pot* + H₂O; B): Lavaggio liquido ionico in H₂O; C) Separazione liquido ionico dalla fase acquosa (dopo decantazione); D) Liquido ionico + fase acquosa (dopo rimozione della fase acquosa); E) Concentrazione acque di lavaggio (fasi acquose) in evaporatore rotante; F) Miscuglio liquido ionico + sale LiBr dopo rimozione H₂O; G) Liquido ionico e LiBr (dopo separazione) recuperati dalle acque di lavaggio.

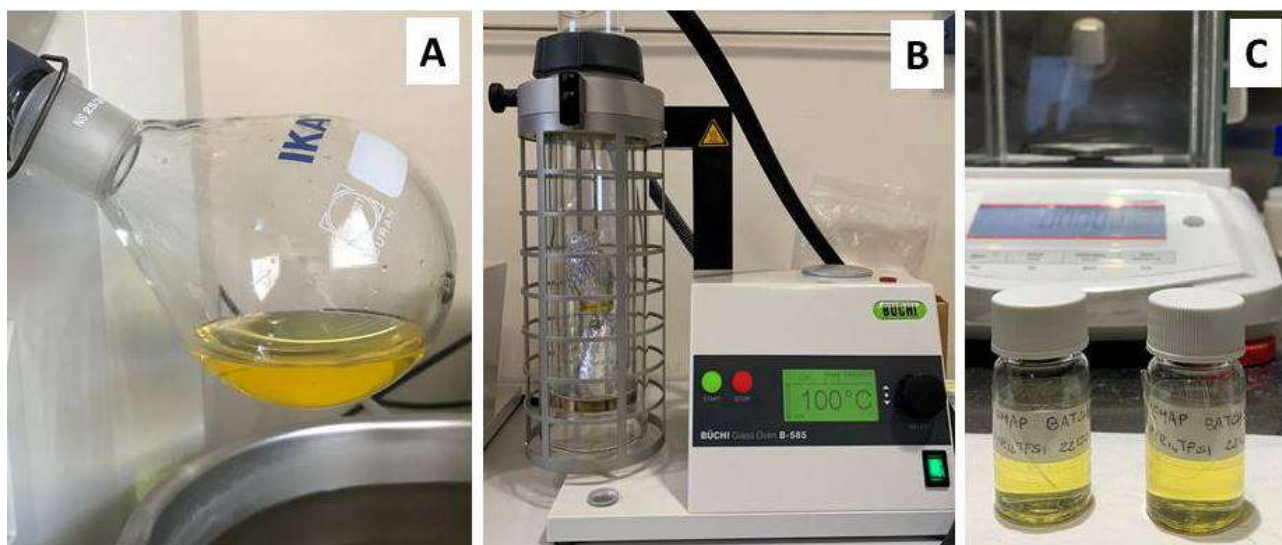


Figura 7. Immagini relative all'esecuzione dello stadio di anidificazione del liquido ionico. Pannello A: rimozione acqua in evaporatore rotante; pannello B: essiccazione in camera climatica; pannello C: liquido ionico anidro.

2.4 Studio/verifica dei parametri operativi

La validazione del processo di sintesi *one-pot* ha previsto la preparazione, eseguita nei laboratori ENEA SSPT-PROMAS-MATPRO, di svariati *batch* del liquido ionico selezionato $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$. Le sintesi (paragrafo 2.3) sono state eseguite sotto differenti condizioni (temperatura e tempo di processo) al fine di verificare l'influenza dei parametri operativi sulla resa del processo. Sono stati preparati *batch* da 100 g (considerata una quantità di rilievo per un processo in scala di laboratorio) al fine sia di verificare i parametri di processo su lotti significativi di liquido ionico che minimizzare gli errori sulla pesata di reagenti/prodotti.

La sintesi delle famiglie di liquidi ionici, a cui appartiene $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$, richiede una temperatura di processo compresa tra 50 e 80 °C [3,8] per favorire l'alchilazione dell'ammina, ad es., ammine sature cicliche (pirrolidina, piperidina), lineari (NR_3) o etero-aromatiche (imidazolo, piridina), con alogenuro alchilico [3,8]. Tuttavia, la reazione *one-pot* non richiede alcun riscaldamento poiché la temperatura di processo è fornita dal calore derivante dalla dissoluzione esotermica dei reagenti (principalmente il componente amminico e, secondariamente, il sale LiTFSI) in acqua e dalla stessa reazione di alchilazione. Pertanto, una volta avviata, la reazione prosegue spontaneamente sino alla formazione del liquido ionico. Durante il processo di sintesi del liquido ionico $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$, l'alchilazione della *N*-metilpirrolidina con 1-bromobutano permette la formazione del composto intermedio (precursore) PYR_{14}Br che reagisce rapidamente con il sale LiTFSI [3,10] per ottenere (scambio anionico) il liquido ionico $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$. Il processo *one-pot* è suscettibile di *up-scaling* e può essere facilmente esteso ad un'ampia varietà di liquidi ionici idrofobici senza alcuna modifica sostanziale della procedura. Questa peculiarità costituisce fattore di interesse in vista di applicazioni industriali.

2.4.1 Dipendenza dalla temperatura iniziale di processo

Il procedere della reazione *one-pot* può essere monitorato mediante l'evoluzione della temperatura di processo (Figura 8A) registrata (con l'ausilio di un termometro di precisione o termocoppia) all'interno del reattore in vetro (opportunamente coibentato). Si osserva un andamento "a campana" che esibisce un incremento relativamente rapido del valore della temperatura (a partire dal valore iniziale), dovuto al progredire delle reazioni esotermiche (innescate dal progressivo aumento della temperatura) sino al completamento del processo *one-pot*. Questa evidenza sperimentale indica chiaramente che: i) la reazione *one-pot* è energeticamente auto-sostenibile (la temperatura aumenta senza alcun riscaldamento

proveniente dall'esterno); *ii*) le reazioni chimiche sono inizialmente molto più veloci (come indicato dall'innalzamento della temperatura di processo), suggerendo che il liquido ionico è prevalentemente ottenuto durante l'intervallo temporale in cui si registra un incremento della temperatura; *iii*) dopo formazione massiva del liquido ionico, il processo *one-pot* procede molto più lentamente sino al completamento della reazione (indicato dal progressivo decadimento della temperatura. Si osservano differenti profili temperatura-tempo al variare della temperatura iniziale (T_{in}) (Figura 1 B): in particolare, un aumento del valore T_{in} comporta una temperatura di processo più elevata e un incremento più rapido della

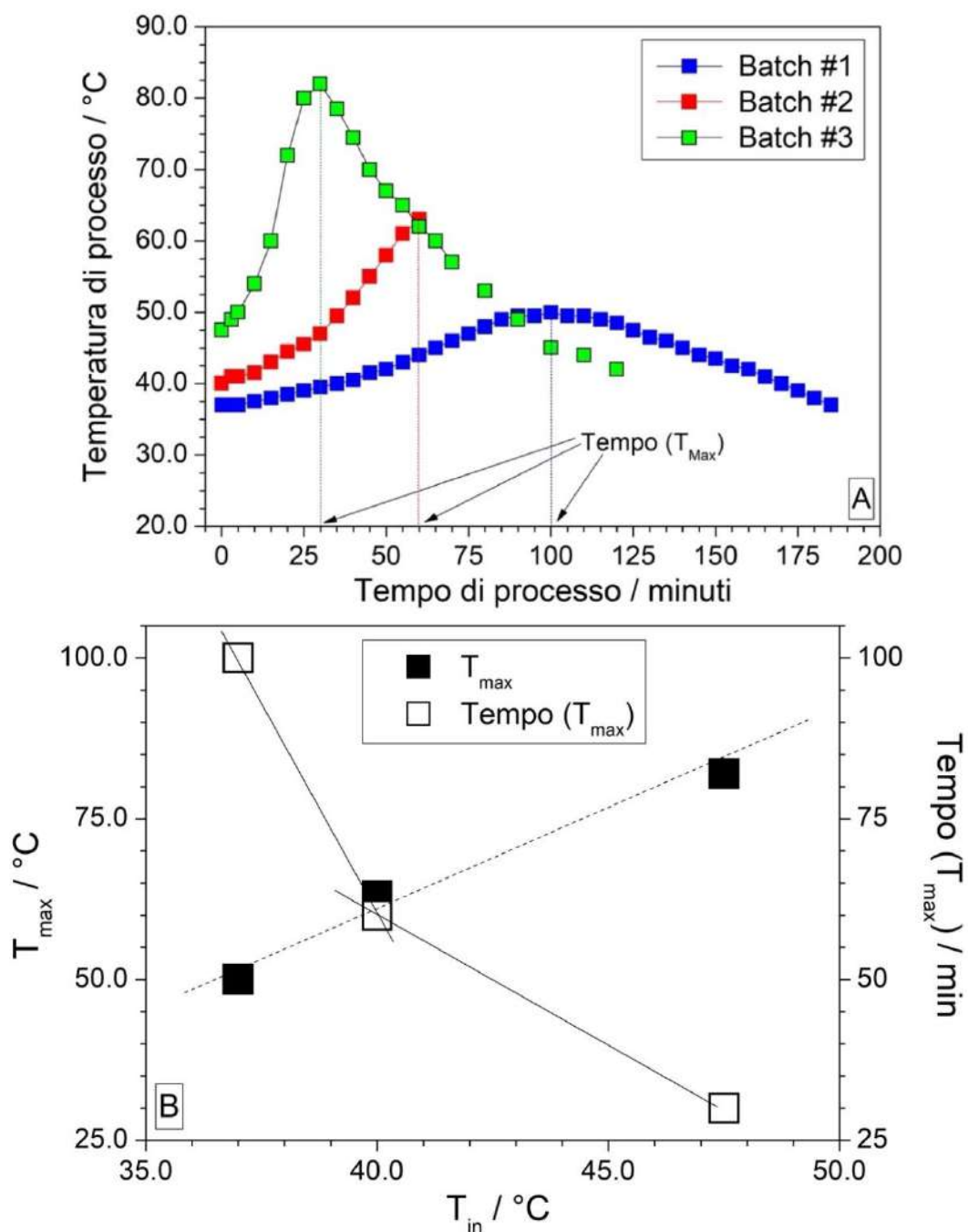


Figura 8. Pannello A: evoluzione della temperatura di processo in funzione del tempo di processo per differenti batch di liquido ionico $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$ ottenuti mediante reazione *one-pot* a partire a diverse temperature iniziali (T_{in}) dei reagenti. Pannello B: Dipendenza della temperatura massima (T_{max}), raggiunta durante la reazione *one-pot*, e del tempo a cui T_{max} è conseguita in funzione della temperatura iniziale (T_{in}) dei reagenti.

temperatura. Questo comportamento è meglio evidenziato nella Figura 8B, che mostra la dipendenza della temperatura massima (T_{max}) raggiunta durante la reazione *one-pot* (Figura 8A) e del tempo corrispondente ($t_{(T_{max})}$) in funzione della temperatura iniziale T_{in} . Il valore di T_{max} aumenta linearmente con l'aumentare di T_{in} mentre $t_{(T_{max})}$ decade quasi esponenzialmente con l'aumentare di T_{in} . Pertanto, il processo *one-pot* può essere controllato mediante regolazione della temperatura iniziale, ad es., modulando opportunamente il rapporto tra il solvente acquoso e i reagenti. La Figura 9 illustra i *batch* di liquido ionico $PYR_{14}TFSI$ la cui evoluzione temperatura-tempo è riportata nella Figura 8A.



Figura 9. Batch di liquido ionico $PYR_{14}TFSI$ preparati secondo la procedura *one-pot* (riportata nella Figura 1) a differenti temperature di processo (Figura 8A).

2.4.2 Dipendenza dal tempo di processo

La Figura 10A riporta l'evoluzione della temperatura della reazione *one-pot*, in funzione del tempo di processo, per identici batch (100 g) di liquido ionico $PYR_{14}TFSI$ (Figura 10). I reagenti sono stati preliminarmente riscaldati (camera climatica) sino a 35 °C per ciascun *batch* che è stato preparato a partire da un'analogia temperatura iniziale (47 °C). Nell'ambito di un processo condotto in continuo, potenzialmente industrializzabile e automatizzabile, il preriscaldamento dei reagenti può essere eseguito sfruttando il calore stesso sviluppato durante le reazioni esotermiche di dissoluzione dei reagenti nel solvente acquoso (ad es., facendo fluire i reagenti a contatto con il reattore, entro cui avviene la reazione *one-pot*, per un tempo opportuno al fine di raggiungere la temperatura desiderata e, successivamente, dissolverli nel solvente acquoso). Dopo differenti tempi di processo (da 20 a 120 minuti), i *batch* sono stati raffreddati rapidamente sino alla temperatura ambiente in un bagno costituito da acqua e ghiaccio. Un ulteriore *batch* è stato preparato, partendo da analoga T_{in} , in assenza di mescolamento dei reagenti per scopo di confronto. Tutti i batch di liquido ionico $PYR_{14}TFSI$ investigati (Figura 11) sono stati sintetizzati, purificati e anidrificati secondo la procedura riportata nella Figura 1 e descritta nel paragrafo 2.3. Si osservano profili temperatura-tempo pressoché identici per tutti i *batch* preparati, indipendentemente dalla durata del processo, indicando un'eccellente riproducibilità dell'evoluzione temporale della temperatura di reazione. Questo comportamento conferma che il processo *one-pot* non progredisce in maniera casuale, ma è strettamente dipendente dalla temperatura iniziale (T_{in}) dalla quale può essere rigorosamente controllato. Pertanto, a parità del valore T_{in} , la reazione *one-pot* seguirà sempre un'analogia

evoluzione temporale (potendo essere replicata con ottima riproducibilità): questo requisito è di cruciale importanza ai fini sia dell'automazione che di un possibile scale-up del processo. Il *batch* PYR₁₄TFSI sintetizzato in assenza di miscelazione dei reagenti ha seguito un'analogha evoluzione sino ad un tempo di processo pari a 15 minuti. Successivamente, è stato registrato un minore incremento della temperatura di processo (imputabile ad una minore quantità di calore sviluppata durante le reazioni esotermiche, dovuto ad un contatto meno efficiente tra i reagenti), indicando come un intimo mescolamento dei reagenti sia fondamentale sia per la cinetica che per la resa della reazione *one-pot*.

La dipendenza della resa complessiva (η) del processo *one-pot* in funzione del tempo (di processo) è riportata nella Figura 10B. Il valore η è stato ricavato dal rapporto tra la quantità di liquido ionico ottenuta durante il processo (sintesi + purificazione + anidificazione, vedi sezioni 2.3.1-2.3.3) e la quantità ottenibile

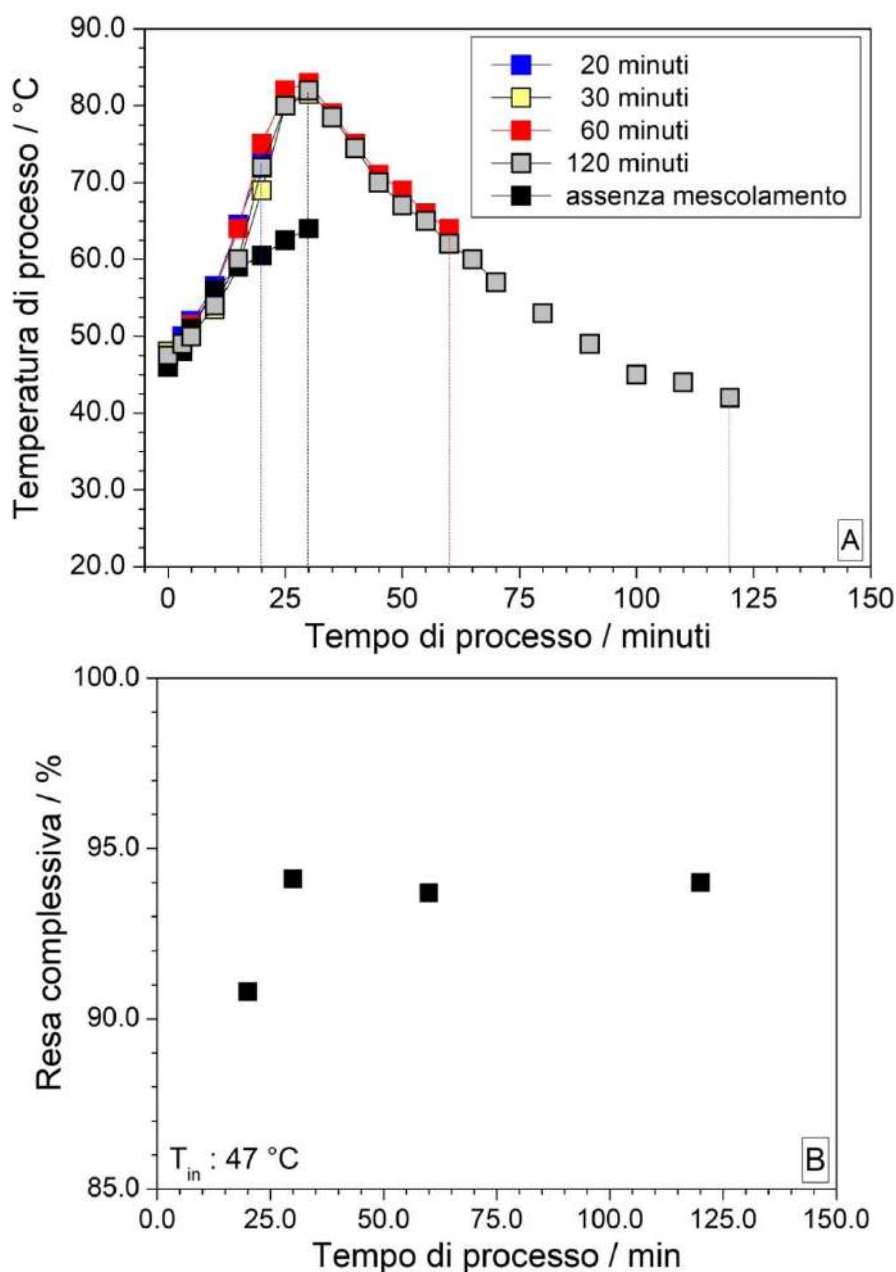


Figura 10. Evoluzione della temperatura di processo (pannello A) e della resa complessiva (pannello B) in funzione del tempo di processo per differenti batch di liquido ionico PYR₁₄TFSI ottenuti mediante reazione *one-pot* a partire da analoga temperatura iniziale ($T_{in} = 47\text{ }^{\circ}\text{C}$) dei reagenti.

(teoricamente) tenendo conto della stechiometria del processo indicata nella Figura 3 e delle quantità dei reagenti (quantità teorica). Si osserva un incremento della resa sino ad un tempo di processo pari a 30 minuti. Ulteriori aumenti del tempo di processo non comportano alcun guadagno in resa, che (dopo un tempo pari a 30 minuti) si attesta attorno 94-95 %. Pertanto, la resa complessiva del processo *one-pot* non supera il 95 % poiché la frazione rimanente (circa 5%) si dissolve nella fase acquosa [2,3]. Questa, pur piuttosto modesta, solubilità nella fase acquosa (nonostante il liquido ionico $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$ sia insolubile in acqua) è imputabile alle interazioni tra i suoi anioni (TFSI) e i cationi Li^+ (presenti nella fase acquosa come sottoprodotto LiBr). Questi ultimi sono fortemente coordinati dalle molecole H_2O e, pertanto, questa tripla coordinazione $\text{Li}^+\cdots\text{TFSI}\cdots\text{H}_2\text{O}$ comporta la parziale dissoluzione del liquido ionico nella fase acquosa [11,12]. Tuttavia, la frazione di liquido ionico dissolta nella fase acquosa (maggiormente durante la reazione *one-pot* e, in misura molto più contenuta, durante il processo di purificazione) può essere completamente recuperata mediante la procedura descritta in dettaglio nella sezione 2.3.2, confermato anche da risultati riportati in letteratura [3]. Infine, nessuna perdita di liquido ionico (dovuta a evaporazione) è stata osservata durante lo stadio di anidificazione sotto vuoto sino a 120 °C. La Figura 11 illustra i *batch* di liquido ionico $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$, preparati a differenti tempi di processo.

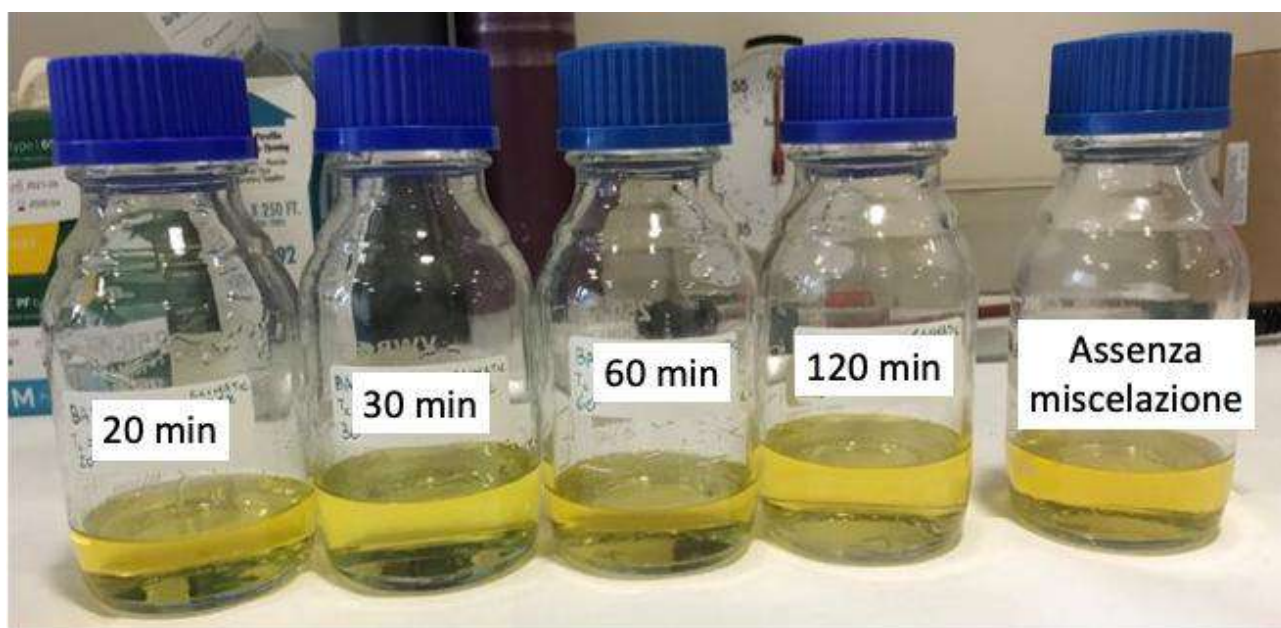


Figura 11. Batch di liquido ionico $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$ preparati secondo la procedura *one-pot* (riportata nella Figura 1) a differenti tempi di processo (vedi legenda).

3 Conclusioni

Il Deliverable 2.5 riporta i risultati relativi alle attività eseguite durante la 2^a annualità nell'ambito della linea LA2.4. In particolare, è stata verificata la fattibilità di un processo innovativo (denominato *one-pot*) per la sintesi di liquidi ionici mediante test/indagini eseguiti in laboratorio, anche al fine di valutarne la possibilità di esecuzione eseguito in continuo e, pertanto, di automazione. (I liquidi ionici sono sali fusi alla temperatura ambiente proposti come solventi innovativi, non volatili e non infiammabili, al fine di incrementare il tenore di sicurezza e affidabilità delle batterie al litio). Sono stati investigati differenti parametri operativi e particolare attenzione è stata posta alla riproducibilità dei risultati ottenuti. Il liquido ionico PYR₁₄TFSI, largamente investigato e proposto per batterie al litio, è stato selezionato in qualità di materiale di riferimento.

La reazione *one-pot* può essere eseguita in un unico stadio, utilizza acqua come unico solvente di processo ed è auto-sostenibile ovvero non necessita di alcun riscaldamento esterno (sfruttando il calore derivante dalla dissoluzione esotermica dei reagenti nel solvente acquoso). I risultati ottenuti hanno dimostrato che il processo *one-pot* esibisce una eccellente riproducibilità e può essere facilmente portato a completamento in mezzo acquoso semplicemente regolando la temperatura iniziale del processo, ovvero variando la quantità di solvente acquoso. Ad una temperatura iniziale (T_{in}) di 47 °C (misurata all'inizio della reazione), è stato registrato un valore massimo, raggiunto dalla temperatura durante la reazione, pari a 80 °C. In queste condizioni operative, la resa del processo raggiunge il massimo valore possibile (95 %) dopo un tempo di reazione pari a 30 minuti. Tempi di reazione maggiormente prolungati non comportano alcun incremento della resa del processo. Tuttavia, la frazione di liquido ionico dissolta nella fase acquosa può essere completamente recuperata dalla fase acquosa. La purificazione del liquido ionico (cruciale per l'applicazione in dispositivi elettrochimici) è stata condotta mediante semplici lavaggi in acqua e essiccazione sotto vuoto (rimozione umidità). Queste caratteristiche, in combinazione con elevata sostenibilità, minor costo, ridotto tempo di processo, facilità di esecuzione e flessibilità (possibilità di sintetizzare svariate tipologie di liquido ionico seguendo la medesima procedura), sono di particolare rilevanza anche nell'ottica di possibili applicazioni industriali.

Il processo *one-pot*, considerate pertanto le caratteristiche complessive di esecuzione, può essere condotto in continuo (senza interruzioni) ed è suscettibile di automazione.

4 Riferimenti bibliografici

- [1] Deliverable D2.5 - Rapporto intermedio, Report D2.5 Progetto IEMAP (Mission Innovation 2021-2024 - I annualità, Linea di attività LA2.4), E. Simonetti, C. Giuliani, G.B. Appetecchi, ENEA (SSPT-PROMAS-MATPRO), luglio 2022.
- [2] G.B. Appetecchi, S. Scaccia, C. Tizzani, F. Alessandrini, S. Passerini, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) A1685.
- [3] M. Montanino, F. Alessandrini, S. Passerini, G.B. Appetecchi, *Electrochim. Acta* 96 (2013) 124.
- [4] *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*, ed. H. Ohno, Wiley, Hoboken, 2005.
- [5] *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.
- [6] M. Bellusci, E. Simonetti, M. De Francesco, G.B. Appetecchi, *Applied Sciences* 10 (2020), 6323 (1-6).
- [7] G. Maresca, P. Casu, E. Simonetti, S. Brutti, G.B. Appetecchi, *Applied Science*, 12 (2022) 4174.
- [8] M. De Francesco, E. Simonetti, G. Giorgi, G. B. Appetecchi, *Challenges* 8 (2017) 11 – 28.
- [9] S. Randstrom, M. Montanino, G.B. Appetecchi, C. Lagergren, A. Moreno, S. Passerini, *Electrochimica Acta*, 53 (2008) 6397-6401.
- [10] G.B. Appetecchi, M. Montanino, M. Carewska, M. Moreno, F. Alessandrini, S. Passerini, *Electrochimica Acta* 56 (2011) 1300 – 1307.
- [11] M. Castriota, T. Caruso, R. G. Agostino, E. Cazzanelli, W. A. Henderson, S. Passerini, *J. Phys. Chem. A* 109 (2005) 92–96.
- [12] I. Nicotera, C. Oliviero, W. A. Henderson, G. B. Appetecchi, S. Passerini, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 22814–22819.

5 Abbreviazioni ed acronimi

1-Br-But: 1-bromobutano

H₂O: ossido di idrogeno

Li: litio

LiBr: litio bromuro

LiTFSI:

PYR₁₄: *N*-butil-*N*-metil-pirrolidinio

PYR₁₄Br: *N*-butil-*N*-metil-pirrolidinio bromuro

PYR₁₄TFSI: *N*-butil-*N*-metil-pirrolidinio bis(trifluorometilsulfonil)immide

ppm: parti per milione

TFSI: bis(trifluorometilsulfonil)immide

6 Disseminazione

1) G. Maresca, S. Brutti, G.B. Appetecchi;

“Ionic liquid electrolytes for sodium battery systems”.

7th ICNaB 2022 (International Conference on Sodium Batteries) Ulm, Germany, December 5-8, 2022.

2) G. Maresca, S. Brutti, G.B. Appetecchi;

“Behaviour of ionic liquid electrolytes with electrodes for sodium-ion battery systems”.

ICTAE (Accumulatori Ca-ione per una TEcnologia Alternativa al litio) Workshop, ENEA – Frascati Research Center, March 31, 2023.