



MISSION INNOVATION

accelerating the clean energy revolution

POA MATERIALI AVANZATI PER L'ENERGIA

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

Validazione del processo automatizzabile per la sintesi di liquidi ionici mediante testing rapido automatizzabile, rapporto intermedio

Elisabetta Simonetti, Alessandra Fava, Chiara Giuliani, Giovanni Battista Appetecchi

D2.7 - Validazione del processo automatizzabile per la sintesi di liquidi ionici mediante testing rapido automatizzabile, rapporto intermedio

Elisabetta Simonetti, Alessandra Fava, Chiara Giuliani, Giovanni Battista Appeteccchi (ENEA, SSPT-PROMAS-MATPRO)

Maggio 2023

Report MISSION INNOVATION

Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica - ENEA

Mission Innovation 2021-2024 - III 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 2.6: Validazione/qualificazione del processo automatizzabile sviluppato in LA2.4 mediante metodi rapidi di testing automatizzabili eseguiti sul liquido ionico ottenuto

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

Responsabile della LA2.6: Giovanni Battista Appeteccchi (ENEA, SSPT-PROMAS-MATPRO)



Indice

SOMMARIO	4
1 INTRODUZIONE	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI	7
2.1 LIQUIDI IONICI PREPARATI MEDIANTE IL PROCESSO ONE-POT	7
2.2 SCHEMA TESTING RAPIDO E AUTOMATIZZABILE	8
2.3 PARTE Sperimentale.....	8
2.3.1 <i>Misure conduttometriche</i>	9
2.3.2 <i>Misure densità</i>	10
2.3.3 <i>Titolazione umidità</i>	11
2.4 RISULTATI OTTENUTI	13
2.4.1 <i>Misure conduttometriche</i>	13
2.4.2 <i>Misure densità</i>	14
2.4.3 <i>Titolazione umidità</i>	14
3 CONCLUSIONI	16
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	17
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI	18



Sommario

La linea di attività LA2.6 prevede la messa a punto di un protocollo di test per la validazione/qualificazione dei liquidi ionici ottenuti mediante un processo innovativo, eco-sostenibile e automatizzabile, definito *one-pot*, sviluppato nell’ambito della linea di attività LA2.4. Tale protocollo è stato concepito in maniera tale da: (i) consentire l’automatizzazione dell’intera filiera di validazione, che dovrà essere posta a valle dell’intera filiera di produzione/purificazione del liquido ionico; (ii) essere eseguito velocemente e in sequenza al fine di ottenere informazioni il più possibile complete che permettano la qualificazione del liquido ionico (e del processo di produzione automatizzato) in tempi molto rapidi. Inoltre, i test di qualificazione dei liquidi ionici rappresentano una validazione anche per il protocollo di testing automatizzabile.

Il protocollo di testing è costituito dalle seguenti tecniche di indagine (che possono essere eseguite in serie e/o parallelo): (a) conduttimetria (determinazione della conducibilità ionica specifica); (b) densimetria (determinazione della densità; (c) spettroscopia FT-IR (verifica della struttura chimica); (d) analisi calorimetrica differenziale DSC (verifica proprietà termiche); (e) titolazione coulombometrica (determinazione tenore di umidità). Le metodologie (a) e (b) riguardano la caratterizzazione chimico-fisica mentre le metodologie (c), (d) ed (e) concernono il controllo di qualità del liquido ionico.

Nel corso della prima annualità, le proprietà chimico-fisiche (in termini di conduzione ionica specifica e densità), unitamente al tenore di umidità, dei liquidi ionici sintetizzati mediante il processo *one-pot* (nell’ambito della LA2.4) sono state valutate e comparate con quelle di analoghi liquidi ionici disponibili in commercio. In aggiunta al liquido ionico PYR₁₄TFSI (selezionato come materiale di riferimento sia per la messa a punto che la validazione del processo *one-pot*), sono stati investigati i liquidi ionici EMITFSI, EMIFSI e N₁₁₁₄FSI. Questi materiali, i cui ioni differiscono rispetto a PYR₁₄TFSI, sono stati preparati e sottoposti al protocollo di testing al fine di verificare la flessibilità del processo *one-pot* (anche nell’ottica di possibili applicazioni industriali). I risultati sono riportati nel presente Deliverable D2.7.



1 Introduzione

Nell'ambito della linea di attività LA2.4 è stata verificata la fattibilità di un processo innovativo, eco-sostenibile e automatizzabile, denominato *one-pot*, per la sintesi di fluidi alla temperatura ambiente, denominati liquidi ionici, proposti come solventi innovativi, non volatili e non infiammabili, al fine di incrementare il tenore di sicurezza e affidabilità delle batterie al litio e/o sodio [1,2]. In particolare, il liquido ionico *N*-Butil-*N*-metil-pirrolidinio bis(trifluorometilsulfonil)immide (PYR₁₄TFSI), largamente investigato e proposto per batterie al litio e al sodio [3,4], è stato selezionato in qualità di materiale di riferimento sia per la messa a punto che la validazione del processo *one-pot*. Sono stati investigati in dettaglio differenti parametri operativi e particolare attenzione è stata posta alla riproducibilità dei dati ottenuti.

I risultati ottenuti nella LA2.4 [2] hanno mostrato che: *i*) la reazione *one-pot* può essere eseguita in un unico stadio, utilizza acqua come unico solvente di processo e non necessita di alcun riscaldamento esterno; *ii*) la resa del processo raggiunge il massimo valore possibile (95 %) dopo un tempo di reazione pari a 30 minuti; *iii*) la purificazione del liquido ionico può essere eseguita mediante lavaggi in acqua; *iv*) la frazione di liquido ionico dissolto durante il processo può essere completamente recuperata. Pertanto, il processo *one-pot* presenta elevata sostenibilità, facilità di esecuzione, costo e tempo di processo ridotti rispetto i processi riportati in letteratura [5]. Inoltre, considerate le caratteristiche complessive di esecuzione, può essere condotto in continuo ed è suscettibile di automazione.

Nel corso della 1^a annualità della linea di attività LA2.6, è stato messo a punto un protocollo di test per la validazione/qualificazione dei liquidi ionici ottenuti mediante il processo *one-pot* sviluppato nell'ambito della linea di attività LA2.4. La stesura del suddetto protocollo ha tenuto conto dei seguenti requisiti: 1) consentire l'automatizzazione dell'intera filiera di validazione, che dovrà essere posta a valle di quella di produzione/purificazione del liquido ionico; 2) necessità di essere eseguito velocemente e in sequenza al fine di ottenere informazioni il più possibile complete che permettano la qualificazione del liquido ionico (e del processo di produzione automatizzato) in tempi molto rapidi. Da tenere presente che i test di qualificazione dei liquidi ionici rappresentano anche una validazione sia del processo *one-pot* che del protocollo di testing automatizzabile.

Sulla base dei requisiti sopra-descritti, le seguenti tecniche di indagine sono state incluse nel protocollo: (*a*) conduttimetria (determinazione della conducibilità ionica); (*b*) densimetria (determinazione della densità); (*c*) spettroscopia FT-IR (verifica della struttura chimica); (*d*) analisi calorimetrica differenziale DSC (verifica proprietà termiche); (*e*) titolazione coulombometrica (determinazione tenore di umidità). Le metodologie (*a*) e (*b*) riguardano la caratterizzazione chimico-fisica mentre le metodologie (*c*), (*d*) ed (*e*) concernono il controllo di qualità del liquido ionico. La conducibilità ionica (ovvero la capacità a condurre ioni) è il requisito essenziale per un componente elettrolitico in dispositivi di accumulo elettrochimico dell'energia (al fine di garantirne il corretto funzionamento). La misura della densità permette di valutare rapidamente sia la correttezza del liquido ionico sintetizzato che la presenza significativa di contaminanti. La spettroscopia FT-IR (infrarossa) consente di verificare la struttura chimica (e, pertanto, la correttezza del processo di sintesi) del liquido ionico sintetizzato mentre l'analisi DSC permette di determinarne le proprietà termiche (che risultano collegate alla struttura e purezza del liquido ionico). Infine, la determinazione del tenore di umidità è essenziale al fine di verificare l'anidricità dei liquidi ionici poiché la presenza di acqua nell'elettrolita inficia le prestazioni in batteria.

Nell'ambito della linea di attività 2.6, il testing sui liquidi ionici è stato eseguito conducendo separatamente ciascuna tecnica di indagine nei laboratori ENEA-MATPRO con la finalità sia di verificare la possibilità di automazione del protocollo che validare le caratteristiche del liquido ionico preparato. Le suddette tecniche di indagine, difatti, richiedono tempi di esecuzione variabili da 30 a 60 secondi e possono



essere eseguite sia in serie e/o parallelo, impiegando quantità di campione molto ridotte, secondo una procedura automatizzata. Questo permette di ricavare rapidamente i risultati che sono comparati con quelli ottenuti da analogo liquido ionico commerciale. Il continuo confronto tra i dati ottenuti dal liquido ionico sintetizzato mediante processo *one-pot* e quelli relativi all'analogo liquido ionico commerciale può essere eseguito automaticamente (mediante la strumentazione che esegue il testing) e contemporaneamente al testing (condotto in automazione), permettendo di valutare rapidamente la bontà del liquido ionico sintetizzato e apportare eventuali correttivi al processo di sintesi.

Nel corso della 1^a annualità della LA2.6, le proprietà chimico-fisiche (in termini di conduzione ionica e densità), unitamente al tenore di umidità, dei liquidi ionici sintetizzati mediante il processo *one-pot* (nell'ambito della LA2.4) sono stati valutate e comparate con quelle di analoghi liquidi ionici (di interesse per batterie al litio e sodio, [6,7]) disponibili in commercio (sottoposti ad analogo protocollo di testing). Il protocollo di testing, è stato condotto sul liquido ionico selezionato come riferimento ($\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$) e sui liquidi ionici 1-Etil-3-metil-imidazolio bis(trifluoromethylsulfonil)immide (EMITFSI), 1-Etil-3-metil-imidazolio bis(fluorosulfonil)immide (EMIFSI) e *N*-Trimetil-*N*-butil-ammonio bis(fluorosulfonil)immide ($\text{N}_{1114}\text{FSI}$). Questi materiali, i cui ioni differiscono rispetto a quello selezionato come riferimento ($\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$), sono stati preparati (e comparati con analoghi materiali commerciali) al fine di verificare la flessibilità del processo *one-pot* (anche nell'ottica di possibili applicazioni industriali). I risultati sono riportati nel presente Deliverable D2.7.



2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Liquidi ionici preparati mediante il processo one-pot

Il liquido ionico prescelto come riferimento per la verifica/validazione del processo *one-pot* è PYR₁₄TFSI. Sono stati sintetizzati svariati batch (100 g ciascuno) di liquido ionico PYR₁₄TFSI al fine di valutare sia la riproducibilità della reazione *one-pot* (in particolare, la riproducibilità dell’evoluzione temporale della temperatura durante la reazione *one-pot*) che la dipendenza della resa in funzione del tempo di reazione. I risultati ottenuti [2] hanno mostrato notevole riproducibilità (a parità di temperatura iniziale dei reagenti) e una resa pari al 95 % dopo 30 minuti di reazione (tempi di processo prolungati non comportano alcun incremento della resa). Tuttavia, al fine di verificare anche la riproducibilità del liquido ionico ottenuto, sono stati sottoposti al protocollo di testing anche batch di liquido ionico PYR₁₄TFSI preparati a differenti tempi di processo.

Allo scopo di verificare l’effettiva flessibilità del processo *one-pot*, sono stati sintetizzati anche i liquidi ionici i cui ioni presentano una struttura chimica differente rispetto a (PYR₁₄)⁺ e (TFSI)⁻. In particolare, sono stati selezionati i cationi (N₁₁₁₄)⁺ e (EMI)⁺ poiché esibiscono, rispettivamente, una struttura aperta (anziché ciclica) e planare/insatura (anziché tridimensionale/satura) rispetto a (PYR₁₄)⁺. In qualità di anione, è stato selezionato (FSI)⁻ che, rispetto a (TFSI)⁻ presenta un minore ingombro sterico (dovuto all’assenza dei gruppi trifluorometilici CF₃). I liquidi ionici EMITFSI, EMIFSI e N₁₁₁₄FSI sono stati anch’essi ampiamente investigati per applicazioni in batterie al litio e sodio [6,7]. Pertanto, i liquidi ionici investigati (PYR₁₄TFSI → EMITFSI → EMIFSI → N₁₁₁₄FSI) differiscono progressivamente per la natura del catione e dell’anione, oltreché per i gruppi sostituenti presenti nel catione.

La Figura 1 riporta la struttura chimica degli ioni costituenti i liquidi ionici PYR₁₄TFSI, EMITFSI, EMIFSI, N₁₁₁₄FSI. I liquidi ionici sintetizzati nell’ambito della linea di attività LA2.4 mediante il processo *one-pot* (PYR₁₄TFSI, EMITFSI, EMIFSI, N₁₁₁₄FSI) sono stati comparati con analoghi materiali commerciali (Tabella 1), sottoposti allo stesso protocollo di testing.

Figura 1. Struttura chimica degli ioni costituenti i liquidi ionici PYR₁₄TFSI, EMITFSI, EMIFSI, N₁₁₁₄FSI.

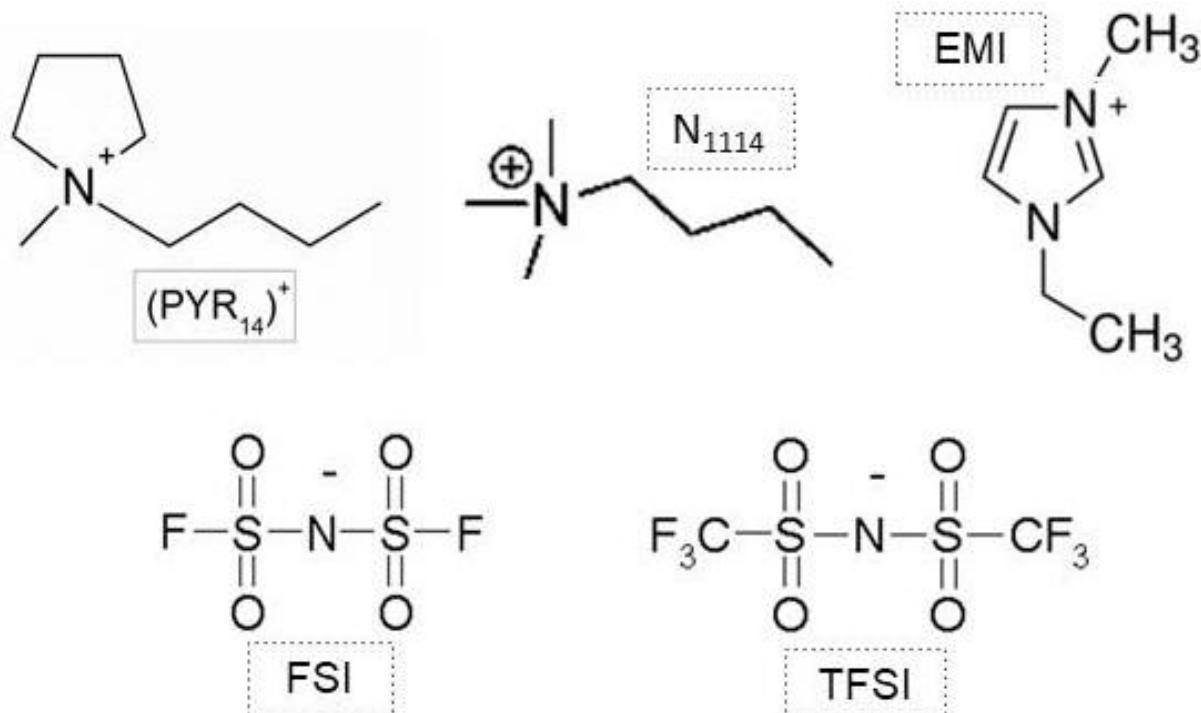


Tabella 1. Liquidi ionici commerciali investigati mediante il protocollo di testing sviluppato nell'ambito della linea di attività LA2.6.

Liquido ionico	Acronimo	Fornitore	Codice
N-Butil-N-metil-pirrolidinio bis(trifluorometilsulfonil)immide)	PYR ₁₄ TFSI	Merck	900873
1-Etil-3-metil-imidazolio bis(trifluorometilsulfonil)immide	EMITFSI	Merck	900801
1-Etil-3-metil-imidazolio bis(fluorosulfonil)immide	EMIFSI	Solvionic	IM0233A
N-Trimetil-N-butil-ammonio bis(fluorosulfonil)immide	N ₁₁₁₄ FSI	Solvionic	AM0433A

2.2 Schema testing rapido e automatizzabile

Il protocollo di test per la validazione/qualificazione dei liquidi ionici ottenuti mediante il processo *one-pot* è posto a valle della filiera di sintesi ed è costituito da cinque stadi distinti connessi in serie e/o parallelo: (a) misura conduttimetrica; (b) misura densità; (c) misura spettroscopica FT-IR; (d) analisi termica DSC; (e) titolazione coulombometrica umidità. La Figura 2 illustra uno schema del suddetto protocollo suddiviso nei differenti stadi investigativi. Gli stadi (a) e (b) sono costituiti da tecniche di indagine (riguardanti la caratterizzazione chimico-fisica) non distruttive e, pertanto, sono posti all'inizio della filiera. Entrambi richiedono una quantità di campione pari a 2 ml, che può essere riutilizzato negli stadi successivi. Gli stadi (c), (d) ed (e), concernenti il controllo di qualità del liquido ionico, richiedono quantità di campione inferiori pari, rispettivamente, a 0,5 ml (stadio e) e 0,05 ml (stadi c e d). Tuttavia, riguardano tecniche di indagine distruttive e, pertanto, sono posti a valle della filiera.

Il protocollo di testing (Figura 2) prevede il prelievo di una quantità di campione (liquido ionico) pari a 2.0 ml, che è inviato allo stadio (a) per la misura conduttimetrica e, successivamente, allo stadio (b) per la misura di densità. Entrambe le metodologie di indagine non sono distruttive e consentono di recuperare praticamente l'intero volume di campione prelevato per essere inviato agli stadi successivi. Gli stadi (c), (d) ed (e) sono posti in parallelo tra loro e, complessivamente, in serie con (a) e (b). Dalla quantità di campione recuperato (circa 2 ml) proveniente dai test (a) e (b) sono prelevati 0,05 ml, 0,05 ml e 0,5 ml per essere avviati, rispettivamente, agli stadi (c), (d) e (e). Il volume rimanente (circa 1,4 ml) può essere interamente recuperato e immesso nella filiera di produzione.

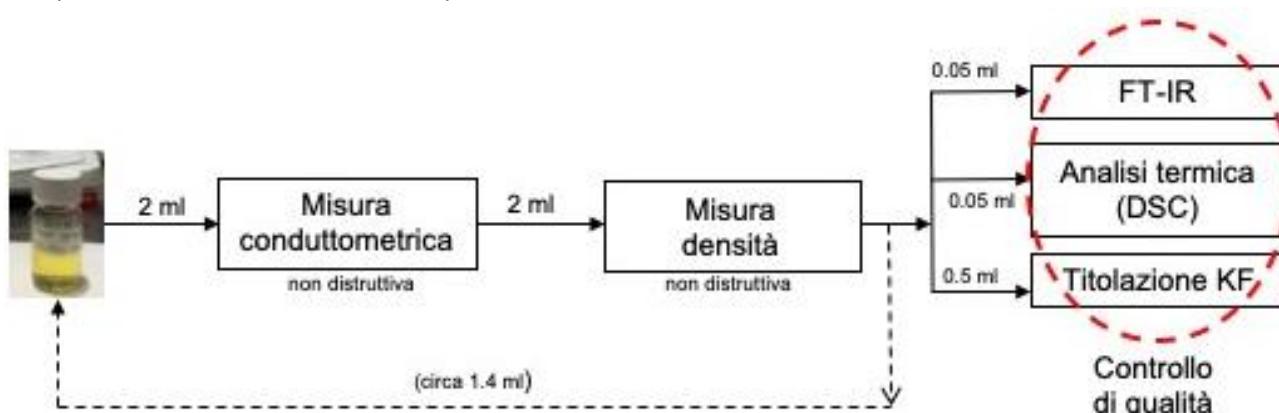


Figura 2. Schema del protocollo di testing per la validazione/qualifica dei liquidi ionici sintetizzati mediante il processo *one-pot* sviluppato nell'ambito della linea di attività LA2.6.

2.3 Parte sperimentale

Il paragrafo 2.3 descrive le tecniche di indagine, incluse nel protocollo di testing sviluppato nella linea di attività LA2.6, impiegate durante la 1^a annualità per i test sui liquidi ionici sia sintetizzati in LA2.4 (processo *one-pot*) che commerciali. Sono illustrate conduttimetria (stadio a), densimetria (stadio b) e titolazione coulombometrica (stadio e). Le tecniche relative agli stadi (c) e (d) saranno eseguite nella 2^a annualità della linea di attività LA2.6 e descritte nel Deliverable D2.8.



2.3.1 Misure conduttorimetriche

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

$$\sigma = \frac{k}{R} \quad (1)$$

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

Tuttavia, la resistenza di un conduttore ionico (elettrolita) non può essere determinata mediante misure in corrente continua (utilizzando la relazione (1)), poiché il valore R ottenuto sarebbe dovuto alla somma di varie resistenze (resistenza dovuta a fenomeni diffusivi, resistenza all'interfase elettrodo/elettrolita, ecc.) oltre quella dell'elettrolita. Pertanto, la determinazione del valore di resistenza in un conduttore ionico è eseguita mediante tecniche in corrente alternata al fine di evitare l'interferenza dovuta ad altri processi. In tal caso il termine "resistenza" sarà sostituito da quello di "impedenza". L'impedenza (Z) di un conduttore ionico è definita (utilizzando la legge di Ohm) dalla seguente relazione:

$$Z = \frac{V(t)}{i(t)} \quad (2)$$

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

$$Z(s) = Z(j\omega) \quad (3)$$

ove $Z(j\omega)$ coincide con il numero complesso $Z(\omega)$ che stabilisce la proporzionalità (in ampiezza e fase) tra tensione e corrente sinusoidali.

Il valore della resistenza R dei liquidi ionici preparati in LA2.4 mediante il processo *one-pot* è stato determinato mediante una tecnica denominata conduttimetria. Il campione sotto esame è contenuto all'interno di una cella conduttorimetrica costituita da due elettrodi (disposti parallelamente) definiti bloccanti (in genere, in platino e aventi una superficie rugosa), rispetto il campione incognito, poiché non consentono trasferimento di carica all'interfase elettrodo/elettrolita. Una tensione sinusoidale alternata (al fine di minimizzare polarizzazione e reazioni spurie agli elettrodi), fornita da un generatore con frequenza pari a 1.000 Hz, è applicata alla cella. Il valore R è registrato immediatamente dallo strumento.

La conducibilità ionica è stata determinata mediante un conduttimetro AMEL 160 (Figura 3). I campioni (manipolati all'interno di una glove-box ad atmosfera di argon avente tenore di umidità e ossigeno inferiori a 1 ppm), aventi un volume pari a 2ml, sono stati alloggiati in celle sigillate in vetro (AMEL 192/K1, Figura 4) dotate di due elettrodi di platino porosi. I test di conducibilità sono stati eseguiti nell'intervallo di temperatura 0 - 80 °C utilizzando una camera climatica Binder GmbH MK53 (Figura 4). In seguito, le celle sono state collocate entro la camera climatica e tenute a 20 °C per 24 ore. La conducibilità dei materiali è stata misurata eseguendo una scansione di riscaldamento a 2 °C h⁻¹: i valori di conduzione sono stati misurati a intervalli di temperatura pari a 10 °C. Il valore della costante K delle celle conduttimetriche è

stato determinato mediante soluzioni di cloruro di potassio (KCl), a concentrazioni e conducibilità specifica (σ_{SP}) note, al fine di ottenere una retta di calibrazione.

I valori di conducibilità ionica specifica (σ_{SP}) sono ricavati mediante la relazione (4):

$$\sigma_{SP} = \sigma k \quad (4)$$

ove σ rappresenta il valore di conducibilità misurato dal conduttimetro e k è la costante di cella. L'errore sui valori di conducibilità specifica ($\Delta\sigma_{SP}$) è stato determinato mediante la seguente equazione (ricavata dalla relazione (4)):

$$\Delta\sigma_{SP} = \frac{\partial\sigma_{SP}}{\partial\sigma}\Delta\sigma + \frac{\partial\sigma_{SP}}{\partial k}\Delta k = k\Delta k + \sigma\Delta\sigma \quad (5)$$

ove Δk e $\Delta\sigma$ rappresentano, rispettivamente, l'errore (misurato in via sperimentale) sulla costante di cella e sulla conducibilità (strumentale).

Il protocollo di testing automatizzabile prevede il prelievo di un volume di campione (preparato mediante processo *one-pot* e proveniente dalla filiera automatizzabile di sintesi) pari a 2 ml, in quale è introdotto in una cella di conducibilità (Figura 4), a sua volta allocata in un ambiente a temperatura controllata. La misura richiede un tempo di esecuzione pari 2-3 secondi. Successivamente, il volume di liquido ionico è espulso dalla cella di conducibilità e inviato al test successivo.



Figura 3. Conduttimetro (pannello sinistro) e camera climatica (pannello destro) utilizzati per le misure di conducibilità ionica specifica eseguite sui liquidi ionici sintetizzati in LA2.4. Gli strumenti sono integrati nel protocollo di testing automatizzabile



Figura 4. Cella elettrochimica utilizzata per le misure conduttimetriche.

2.3.2 Misure densità



La densità dei liquidi ionici è stata determinata mediante pesata di un volume esattamente noto di campione. Sono stati utilizzati palloni tarati aventi un volume pari a $10,00 \pm 0,05$ ml, che sono stati preventivamente pesati al fine di determinare la tara. Successivamente, il liquido ionico sotto esame è stato introdotto nel pallone (evitando versamento sulle pareti) sino al raggiungimento del menisco (Figura 5). Infine, il pallone contenente il liquido ionico è stato pesato al fine di ricavare la massa del campione e, pertanto, la densità. Le suddette operazioni sono state eseguite ad una temperatura pari a 20 ± 1 °C.

I valori di densità (d) sono determinati mediante la relazione (6):

$$d = \frac{m}{V} \quad (6)$$

ove m e V rappresentano, rispettivamente, la massa ed il volume del campione di liquido ionico sotto esame. L'errore sui valori di densità (Δd) è stato determinato mediante la seguente equazione (ricavata dalla relazione (7)):

$$\Delta d = \frac{\partial d}{\partial m} \Delta V + \frac{\partial d}{\partial V} \Delta m = \frac{1}{V} \Delta V + \frac{m}{V^2} \Delta m \quad (8)$$

ove Δm e ΔV rappresentano, rispettivamente, l'errore sulla massa e sul volume del campione di liquido ionico sotto esame.

Tuttavia, il protocollo di testing automatizzabile sviluppato in LA2.6 (Figura 2) prevede la determinazione della densità mediante un densimetro automatico (Figura 5) in cui il campione di liquido ionico (volume pari a 2 ml), proveniente dal test conduttometrico (Sezione 2.3.1), è introdotto e portato ad una temperatura prefissata (20 °C). Il test di densità richiede un tempo complessivo di esecuzione pari a 10 secondi. Infine, dopo la determinazione della densità, il campione è prelevato dal densimetro e inviato ai test successivi.

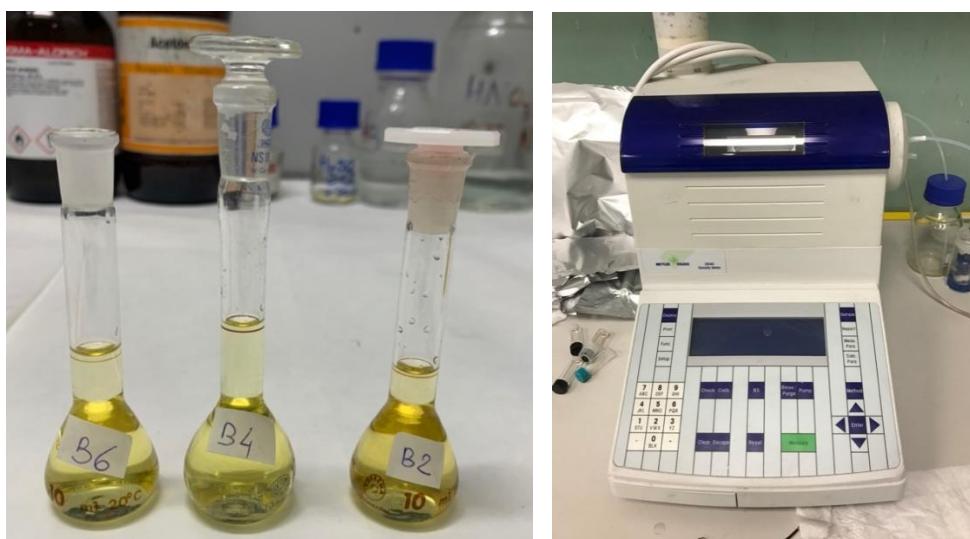
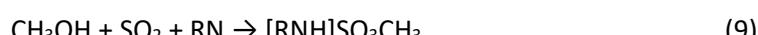


Figura 5. Pannello sinistro: pallone tarati, contenenti i liquidi ionici campione, utilizzati per i test di densità. Pannello destro: densimetro automatico da impiegare nella procedura di testing automatizzabile dei liquidi ionici.

2.3.3 Titolazione umidità

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





ove RN è una base azotata avente lo scopo di neutralizzare l'acido solforico. Il sistema di misura è costituito da una buretta elettronica contenente una soluzione elettrolitica costituita da ioni ioduro, diossido di zolfo, una base e un solvente organico (in genere metanolo). In presenza di acqua (proveniente dal campione incognito disciolto nella soluzione), lo strumento (mediante un opportuno elettrodo di platino) genera passaggio di corrente al fine di ossidare lo ioduro I^- a iodio I_2 ($2I^- \leftrightarrow I_2 + 2e^-$), il quale reagisce con l'acqua secondo la reazione (10). La titolazione è monitorata mediante misura potenziometrica: in presenza di acqua, il potenziale misurato (tra due opportuni elettrodi di platino immersi nella soluzione titolante) è pari a circa 0,5 Volt mentre, a titolazione avvenuta (lo strumento cessa di ossidare lo ioduro I^- a iodio I_2), è pari a poche decine di mV. Lo iodio prodotto durante il processo di ossidazione reagisce molto rapidamente, e in quantità stechiometrica, con l'acqua ceduta dal campione incognito. La quantità di I_2 (m) generata all'elettrodo è direttamente proporzionale alla quantità di carica trasferita all'elettrodo stesso secondo legge di Faraday:

$$m = \frac{MQ}{zF} \quad (11)$$

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

Il tenore di umidità dei liquidi ionici sintetizzati mediante il processo *one-pot* è determinato secondo procedura descritta di seguito. Una quantità di campione (precedentemente pesata mediante bilancia analitica) pari a circa 0,5 grammi è introdotta nella soluzione titolante. Il valore di umidità è calcolato dallo strumento dopo circa 20 secondi dall'introduzione del liquido ionico investigato. La titolazione, eseguita mediante un titolatore (Figura 6) avente sensibilità pari ad $1 \mu\text{g}$ di acqua, è stata condotta all'interno di una ambiente ad atmosfera controllata (camera secca o glove-box), avente tenore di umidità inferiore a 10 ppm, per evitare contaminazioni (di umidità) dall'esterno. Al fine di una corretta determinazione del contenuto di umidità (onde evitarne una sottostima), il liquido ionico deve essere solubile nella soluzione titolante (a base di metanolo) e l'acqua (in esso contenuta) deve essere rilasciata facilmente dal campione (assenza di forti interazioni tra liquido ionico e H_2O) al fine di essere totalmente disponibile per la titolazione.



Figura 6. Titolatore automatico (integrazione nella procedura automatizzabile di testing) utilizzato per la determinazione del tenore di umidità dei liquidi ionici.

2.4 Risultati ottenuti

Il paragrafo 2.4 riporta i risultati ottenuti mediante le misure conduttometriche e densimetriche, e provenienti dalle titolazioni coulombmetriche. I test di conducibilità e densità sono stati eseguiti su batch del liquido ionico PYR₁₄TFSI (sintetizzati secondo la procedura *one-pot* descritta nel Deliverable 2.5 [2]) preparati a differenti tempi di processo, con l'obiettivo di verificarne l'eventuale influenza sulla qualità del liquido ionico ottenuto (oltre che validare i campioni ottenuti). Le titolazioni coulombmetriche sono state condotte sia su differenti batch di PYR₁₄TFSI (analogamente alle misure conduttometriche) che sui materiali EMITFSI, EMIFSI e N₁₁₁₄FSI (sintetizzati secondo la procedura *one-pot* e fissando il tempo di reazione pari a 30 minuti, oltre il quale non si osservava un incremento della resa complessiva [2]) al fine di validare le procedure di sintesi e testing su differenti tipologie di liquidi ionici. Test di confronto sono stati eseguiti anche sugli analoghi liquidi ionici commerciali (Tabella 1) al fine di validare sia i materiali che le procedure di sintesi/testing.

2.4.1 Misure conduttometriche

I risultati provenienti dalle misure conduttometriche sono riportati nella Figura 7. L'errore $\Delta\sigma_{SP}$ è contenuto all'interno dei simboli grafici. L'evoluzione qualitativa della conducibilità in funzione della temperatura è analoga rispetto quella riportata in letteratura [3] e, in particolare, per il liquido ionico PYR₁₄TFSI [8]. Si osservano valori pressoché identici di conducibilità ionica specifica per tutti i batch esaminati investigati nell'intero intervallo di temperatura investigato (0-80 °C); pertanto, il tempo di processo non influisce sulla qualità del liquido ionico ottenuto. Inoltre, i batch esibiscono (nell'intero intervallo di temperatura esaminato) conducibilità specifica analoga a quella dello stesso liquido ionico disponibile in commercio. Ne consegue che il liquido ionico sintetizzato mediante processo *one-pot* esibisce proprietà di trasporto identiche a quelle riscontrate sullo stesso materiale PYR₁₄TFSI commerciale. Questa evidenza sperimentale è una prima validazione sia del liquido ionico ottenuto che del processo di sintesi; inoltre, conferma che il tempo ottimale per la reazione *one-pot* è pari a 30 minuti.

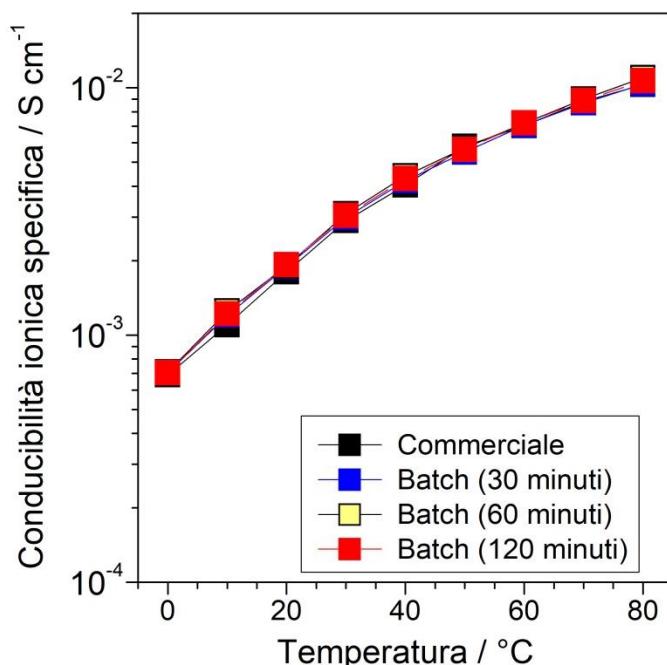


Figura 7. Dipendenza della conducibilità ionica specifica in funzione della temperatura per batch di liquido ionico PYR₁₄TFSI preparati mediante il processo *one-pot* a differenti tempi di reazione. I valori di conduzione specifica del liquido ionico PYR₁₄TFSI commerciale sono riportati per scopo di confronto.



Nell'ambito del protocollo automatizzabile di testing, tuttavia, si prevede la misura della conducibilità specifica ad una sola temperatura (20 °C) e il valore ottenuto è comparato (ad es., mediante opportuno software) con quello del liquido commerciale utilizzato come riferimento. Questa determinazione è ritenuta sufficiente ai fini della validazione del liquido ionico e del processo *one-pot*.

2.4.2 Misure densità

La Tabella 2 compara i valori di densità (con relativi errori di misura) determinati (alla temperatura di 20 °C) su batch del liquido ionico PYR₁₄TFSI, sintetizzato a differenti tempi di processo mediante la reazione *one-pot*, con quello dell'analoghi liquido ionico commerciale (Tabella 1). Si osserva come i valori esibiti siano piuttosto coerenti tra loro e nettamente all'interno dell'errore sperimentale. Pertanto, anche dopo tempi di processo superiori a 30 minuti, sono ottenuti batch di liquido ionico aventi analogo valore di densità, oltre a esibire analoghi valori di conducibilità ionica specifica (Sezione 2.4.1). Questi dati indicano che la qualità del liquido ionico ottenuto non varia se il processo viene ulteriormente prolungato, confermando come il valore massimo della resa complessiva sia raggiunto dopo un tempo di reazione pari a 30 minuti. Infine, la corrispondenza con i valori di densità del liquido ionico commerciale indica che i materiali ottenuti mediante reazione *one-pot* presentano analoga qualità/purezza.

Tabella 2. Valori di densità (e relativo errore di misura) del liquido ionico PYR₁₄TFSI sintetizzato a differenti tempi di processo mediante la reazione *one-pot*. Il valore dell'analoghi liquido ionico commerciale è riportato a scopo di confronto. I valori di densità sono stati determinati a 20 ± 1 °C.

Campioni investigati	Densità / g cm ⁻³	Errore densità / g cm ⁻³
Batch 30 minuti	1,389	0,006
Batch 60 minuti	1,393	0,006
Batch 120 minuti	1,392	0,006
Commerciale	1,391	0,006

2.4.3 Titolazione umidità

La Tabella 3 compara il contenuto di umidità determinato su batch di liquido ionico PYR₁₄TFSI (sintetizzato a differenti tempi di processo), EMITFSI, EMIFSI e N₁₁₁₄FSI preparati mediante la reazione *one-pot*.

Tabella 3. Tenore di umidità dei liquidi ionici PYR₁₄TFSI (sintetizzato a differenti tempi di processo), EMITFSI, EMIFSI e N₁₁₁₄FSI preparati mediante la reazione *one-pot*. Il valore degli analoghi liquidi ionici commerciali è riportato a scopo di confronto.

Campioni investigati	Tenore umidità / ppm
PYR ₁₄ TFSI (30 minuti)	< 2
PYR ₁₄ TFSI (60 minuti)	< 2
PYR ₁₄ TFSI (120 minuti)	< 2
PYR ₁₄ TFSI (Commerciale)	≤ 20
EMITFSI (30 minuti)	< 2
EMITFSI (Commerciale)	≤ 20
EMIFSI (30 minuti)	< 5
EMIFSI (Commerciale)	≤ 20
N ₁₁₁₄ FSI (30 minuti)	< 5
N ₁₁₁₄ FSI (Commerciale)	≤ 20



pot. Il valore degli analoghi liquidi ionici commerciali (Tabella 1) è riportato a scopo di confronto. Si osserva come i liquidi ionici sintetizzati presentino tenori di umidità (< 5 ppm) inferiori rispetto gli analoghi materiali commerciali (\leq 20 ppm), validando completamente la procedura di essiccazione descritta nel rapporto D2.5 [3]. Pertanto, il processo di sintesi *one-pot* sviluppato nell'ambito della linea LA2.4 permette di ridurre il tenore di umidità al di sotto di 5 ppm, consentendo la preparazione di liquidi ionici decisamente più anidri rispetto quelli commerciali. È interessante notare come differenti tipologie di liquido ionico possano essere preparati con analoghi tenori di umidità, suggerendo elevata flessibilità e versatilità del processo di sintesi *one-pot*. I campioni EMIFSI e N₁₁₁₄FSI esibiscono un contenuto di umidità lievemente superiore (5 ppm) rispetto PYR₁₄TFSI e EMITFSI (2 ppm) a motivo della minore idrofobicità dell'anione FSI rispetto TFSI [9]. Infine, nessuna rilevante differenza è stata riscontrata per batch dello stesso liquido ionico (PYR₁₄TFSI) sintetizzato a differenti tempi di processo. Questo risultato indica che il tempo di reazione è ininfluente riguardo l'anidrità dei liquidi ionici preparati.



3 Conclusioni

Il Deliverable 2.7 riporta i risultati relativi alle attività eseguite durante la prima annualità nell’ambito della linea LA2.6. In particolare, è stato messo a punto un protocollo di testing (collocato a valle del processo di produzione) al fine di validare i liquidi ionici ottenuti mediante il processo *one-pot* sviluppato in LA2.4. Il suddetto protocollo è costituito da differenti tecniche di indagine (che possono essere eseguite in serie e/o parallelo) di natura chimico-fisica. Nel corso della prima annualità, la conducibilità ionica specifica, la densità e il tenore di umidità, sono state valutate e comparate con quelle di analoghi liquidi ionici disponibili in commercio. Sono stati investigati differenti tipologie di liquidi ionici (preparati mediante processo *one-pot*) al fine di validare la flessibilità del processo *one-pot*: PYR₁₄TFSI (selezionato come materiale di riferimento sia per la messa a punto che la validazione del processo *one-pot*), EMITFSI, EMIFSI e N₁₁₁₄FSI.

I risultati ottenuti hanno mostrato che i liquidi ionici sintetizzati mediante processo *one-pot* esibiscono valori di conducibilità ionica specifica e densità, e tenori di umidità (< 5 ppm) analoghi a quelli riscontrati sugli stessi materiali commerciali, indicando livelli di qualità /purezza comparabili. Non sono state osservate differenze significative (in termini di conducibilità, densità e contenuto di umidità) in batch di liquido ionico (PYR₁₄TFSI) preparati a differenti tempi di processo, confermando che il tempo ottimale per la reazione *one-pot* è pari a 30 minuti. È interessante notare come sia possibile preparare differenti tipologie di liquido ionico aventi, ciascuno, qualità analoga rispetto quella dei materiali commerciali, suggerendo elevata flessibilità e versatilità del processo di sintesi *one-pot*. Queste evidenze sperimentali costituiscono una prima validazione sia dei liquidi ionici ottenuti che del processo di sintesi.

Nel corso della seconda annualità della linea LA2.6 saranno investigate, valutate e comparate (con analoghi liquidi ionici commerciali) le proprietà termiche (calorimetria a scansione differenziale) e spettroscopiche (spettroscopia infrarosso) dei liquidi ionici sintetizzati.



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] Deliverable D2.5 - Rapporto finale, Report D2.5 Progetto IEMAP (Mission Innovation 2021-2024 - II annualità, Linea di attività LA2.4), E. Simonetti, C. Giuliani, G.B. Appetecchi, ENEA (SSPT-PROMAS-MATPRO), maggio 2023.
- [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] S. Brutti, M.A. Navarra, G. Maresca, S. Panero, J. Manzi, E. Simonetti, G.B. Appetecchi, *Electrochimica Acta* 306 (2019) 317-319.
- [5] S. Passerini, G.B. Appetecchi, *MRS Bulletin* 38(7) (2013) 540-547.
- [6] S. Brutti, E. Simonetti, M. De Francesco, A. Sarra, A. Paolone, O. Palumbo, S. Fantini, R. Lin, A. Falgayrat, H. Choi, M. Kuenzel, S. Passerini, G.B. Appetecchi, *Journal of Power Sources* 479 (2020), 228791 (1-11).
- [7] G. Maresca, P. Casu, E. Simonetti, S. Brutti, G.B. Appetecchi, *Applied Science* 12 (2022) 4174.
- [8] G.B. Appetecchi, M. Montanino, M. Carewska, M. Moreno, F. Alessandrini, S. Passerini, *Electrochimica Acta* 56 (2011) 1300 – 1307.
- [9] Q. Zhou, W.A. Henderson, G.B. Appetecchi, M. Montanino, S. Passerini, *Journal of Physical Chemistry B* 112 (2008) 13577-13580.

5 Abbreviazioni ed acronimi

DSC: calorimetria scansione differenziale

EMI: 1-etil-3-metil-imidazolio

EMIFSI: 1-etil-3-metil-imidazolio bis(fluorosulfonil)immide

EMITFSI: 1-etil-3-metil-imidazolio bis(trifluorometilsulfonil)immide

FSI: bis(fluorosulfonil)immide

FT-IR: Fourier transformer infrared spectroscopy

H₂O: ossido di idrogeno

I: ioduro

I₂: iodio

M: molare

N₁₁₁₄: N-trimetil-N-butil-ammonio

N₁₁₁₄FSI: N-trimetil-N-butil-ammonio bis(fluorosulfonil)immide

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