

**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 Finale

Alessandra Fava, Giovanni Battista Appetecchi

Deliverable D2.8 - Rapporto Finale

Alessandra Fava (ENEA, SSPT-PROMAS-MATPRO), Giovanni Battista Appetecchi (ENEA, TERIN-DEC-ACEL)

Maggio 2024

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 Appetecchi (ENEA, TERIN-DEC-ACEL)

Indice

SOMMARIO	4
1 INTRODUZIONE	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI	6
2.1 LIQUIDI IONICI PREPARATI MEDIANTE IL PROCESSO ONE-POT	6
2.2 SCHEMA TESTING RAPIDO E AUTOMATIZZABILE	6
2.3 PARTE SPERIMENTALE.....	7
2.3.1 <i>Misure conduttometriche</i>	7
2.3.2 <i>Misure densità</i>	7
2.3.3 <i>Analisi spettroscopiche FT-IR</i>	7
2.3.4 <i>Analisi calorimetrica DSC</i>	8
2.4 RISULTATI OTTENUTI	10
2.4.1 <i>Misure conduttometriche</i>	10
2.4.2 <i>Misure densità</i>	11
2.4.3 <i>Analisi spettroscopiche FT-IR</i>	12
2.4.4 <i>Analisi calorimetriche DSC</i>	12
3 CONCLUSIONI	13
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	15
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI	16

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 rapidi. Inoltre, i test di qualificazione dei liquidi ionici rappresentano una validazione anche per il protocollo di testing automatizzabile.

Nel corso della 1^a annualità della linea LA2.6 (Deliverable D2.7) 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. Tale protocollo 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. Sono stati scelti differenti tipologie di liquidi ionici (preparati mediante sintesi *one-pot*) al fine di validare la flessibilità del processo stesso: $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$ (selezionato come materiale di riferimento sia per la messa a punto che la validazione del processo), EMITFSI , EMIFSI e $\text{N}_{1114}\text{FSI}$. Nel corso della 1^a annualità, la conducibilità ionica specifica e la densità (a differenti tempi di reazione del riferimento $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$) e il tenore di umidità (dei liquidi ionici $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$, $\text{N}_{1114}\text{FSI}$, EMITFSI , EMIFSI) sono state valutate e comparate con quelle di analoghi liquidi ionici disponibili in commercio.

Nel corso della seconda annualità della linea LA2.6, le proprietà di conducibilità ionica specifica e densità dei liquidi ionici EMITFSI , EMIFSI e $\text{N}_{1114}\text{FSI}$ sono state investigate e comparate con i rispettivi materiali commerciali. Inoltre, la struttura chimica (tramite spettroscopia FT-IR) e le proprietà termiche (tramite calorimetria a scansione differenziale DSC) dei liquidi ionici sintetizzati mediante processo *one-pot* sviluppato nella linea LA2.4 sono state analizzate per validare il processo automatizzabile di sintesi. I risultati sono riportati nel presente Deliverable (D2.8).

1 Introduzione

Nel corso della prima annualità della linea di attività LA2.6 [1] 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 [2]. 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 suddetti requisiti, le seguenti tecniche di indagine sono state incluse nel protocollo di testing [1]: (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.

Il protocollo di testing [1] è stato condotto sul liquido ionico selezionato come riferimento (PYR₁₄TFSI) e sui liquidi ionici 1-etil-3-metil-imidazolio bis(trifluorometilsulfonil)immide (EMITFSI), 1-etil-3-metil-imidazolio bis(fluorosulfonil)immide (EMIFSI) e N-trimetil-N-butil-ammonio bis(fluorosulfonil)immide (N₁₁₁₄FSI). Questi materiali, i cui ioni differiscono rispetto a quello del PYR₁₄TFSI, 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).

Nel corso della 1^a annualità della LA2.6 [1], le proprietà chimico-fisiche (in termini di conduzione ionica e densità a differenti tempi di reazione del materiale di riferimento PYR₁₄TFSI), 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 [3,4]) disponibili in commercio (sottoposti ad analogo protocollo di testing).

Nel corso della seconda annualità della linea LA2.6, il controllo di qualità dei liquidi ionici sintetizzati mediante processo *one-pot* è stato eseguito tramite: i) verifica della conducibilità ionica; ii) validazione della densità; iii) analisi della struttura chimica (mediante spettroscopia FT-IR); iv) analisi proprietà termiche (mediante calorimetria DSC). I risultati ottenuti sono stati comparati con quelli di equivalenti liquidi ionici disponibili in commercio. I risultati sono riportati nel presente Deliverable D2.8.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Liquidi ionici preparati mediante il processo one-pot

La Figura 1 riporta la struttura chimica dei liquidi ionici sottoposti a protocollo di testing. 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.

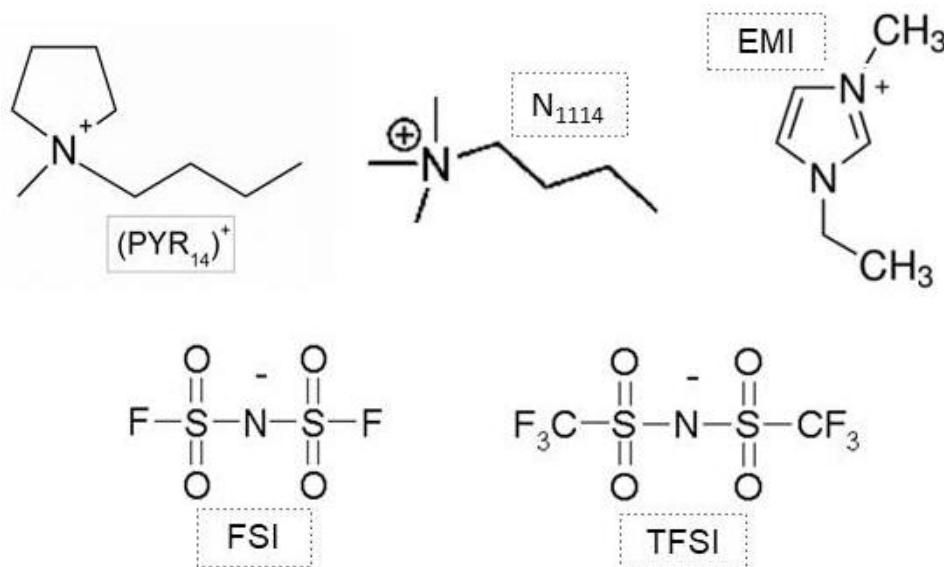


Figura 1. Struttura chimica degli ioni costituenti i liquidi ionici PYR₁₄TFSI, EMITFSI, EMIFSI, N₁₁₁₄FSI.

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
<i>N</i> -butil- <i>N</i> -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
<i>N</i> -trimetil- <i>N</i> -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* (Figura 2) è descritto in dettaglio del Deliverable D2.7 [1].

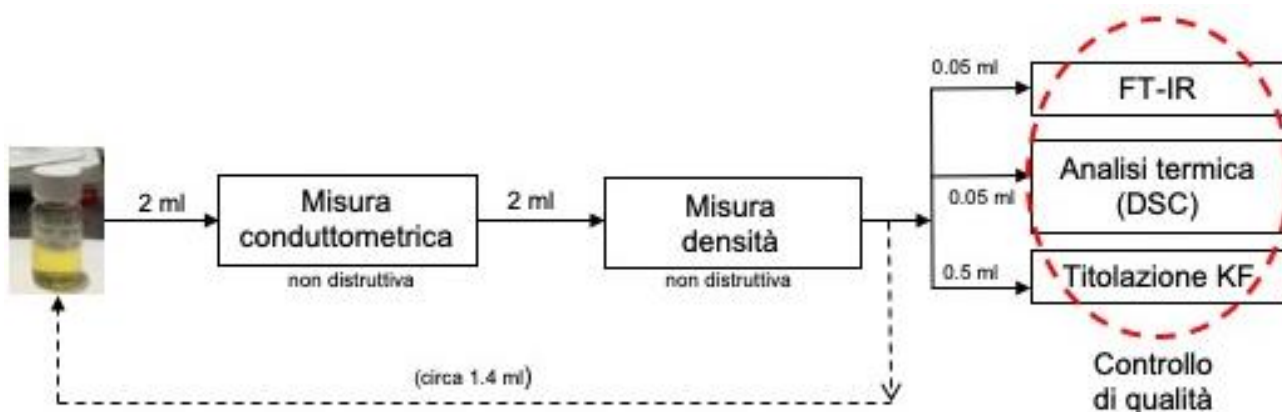


Figura 2. Schema del protocollo di testing per la validazione/qualifica dei liquidi ionici sintetizzati mediante il processo *one-pot* sviluppato nell'ambito della linea di attività LA2.6.

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 seconda annualità per i test sui liquidi ionici sia sintetizzati in LA2.4 (processo *one-pot*) che commerciali. Sono riportate conduttometria (stadio *a*), densimetria (stadio *b*), spettroscopia FT-IR (stadio *c*) e calorimetria a scansione differenziale DSC (stadio *d*). Le tecniche relative agli stadi (*e*) e le misure sui batch PYR₁₄TFSI (a diversi tempi di reazione) dello stadio (*a*) e (*b*) sono state illustrate nella prima annualità della linea di attività LA2.6 e descritte nel Deliverable D2.7 [1].

2.3.1 Misure conduttometriche

Le proprietà di trasporto dei liquidi ionici sintetizzati, investigate in termini di conducibilità, sono state riportate in dettaglio nel Deliverable D2.7 [1].

2.3.2 Misure densità

La densità dei liquidi ionici sintetizzati, determinata mediante pesata di un volume esattamente noto di campione, è stata riportata in dettaglio nel Deliverable D2.7 [1].

2.3.3 Analisi spettroscopiche FT-IR

La struttura chimica dei liquidi ionici è stata analizzata tramite spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (FT-IR). L'intervallo operativo di frequenza dell'analisi FT-IR comprende radiazioni con numeri d'onda che vanno da circa 12800 a 10 cm⁻¹ ed è convenientemente suddiviso in tre regioni: *i*) vicino (da 12800 a 4000 cm⁻¹); *ii*) medio (da 4000 a 200 cm⁻¹); *iii*) lontano (da 200 a 10 cm⁻¹) infrarosso. La maggioranza delle applicazioni analitiche è tuttavia ristretta alla porzione del medio infrarosso compresa tra i 4000 e i 400 cm⁻¹. Lo spettro caratteristico ottenuto da una misura FT-IR è generalmente composto da una serie di picchi e mostra in ordinata i valori di trasmittanza/assorbanza mentre in ascissa sono riportati i numeri d'onda/lunghezze d'onda. La scala espressa in numeri d'onda è preferita a motivo della proporzionalità diretta tra questa grandezza e l'energia o la frequenza. Infatti, la frequenza della radiazione assorbita è la stessa della vibrazione molecolare direttamente responsabile del processo di assorbimento, che implica un netto cambiamento del momento dipolare della molecola in seguito ad un moto rotazionale e/o vibrazionale. In queste condizioni il campo elettrico alternato della radiazione può interagire con la molecola e causare cambiamenti dell'ampiezza di uno dei suoi moti. Pertanto, lo spettro infrarosso di un composto organico fornisce un'impronta digitale univoca ed è utile per l'identificazione di composti organici stessi e per consentire dei confronti con altre sostanze simili [5].

Le misure FT-IR condotte sui liquidi ionici sintetizzati tramite metodo *one-pot* e sui corrispettivi commerciali sono state effettuate prelevando con una siringa il campione e versando una goccia sull'apposito alloggiamento dello spettroscopio ThermoFisher - Nicolet iS5 equipaggiato con ATR iD7 (Figura 3). L'intervallo di numero d'onda scelto è compreso tra i 4000 ed i 400 cm⁻¹.

Il protocollo di testing automatizzabile (Figura 2) prevede il prelievo di 0,05 ml di campione, proveniente dal test di densimetria (Sezione 2.3.2), al fine di essere analizzato tramite spettroscopia infrarossa, al termine della quale sarà espulso dalla filiera. L'analisi FT-IR, avente durata pari a circa 20 secondi, è prevista in parallelo alla misura DSC e alla titolazione coulombometrica.



Figura 3. Spettroscopio FT-IR utilizzato per le analisi di qualità (struttura chimica) dei liquidi ionici.

2.3.4 Analisi calorimetrica DSC

Le proprietà termiche dei liquidi ionici sono state studiate attraverso calorimetria differenziale a scansione (DSC). Questa tecnica strumentale consente di rilevare, in funzione della temperatura del campione sotto investigazione (nel presente caso, il liquido ionico), la differenza tra i flussi termici del campione ed un riferimento, mentre entrambi sono sottoposti ad un programma controllato di temperatura (riscaldamento e/o raffreddamento e/o isoterma). Il termogramma ottenuto, a seconda del campione investigato, riporta la quantità di calore assorbito (picchi endotermici, e.g. temperatura di fusione, transizioni solido-solido ecc.) o ceduto dal campione (picchi esotermici, e.g. temperatura di cristallizzazione), rispetto al riferimento, in funzione della temperatura. Il numero, la posizione e la forma dei picchi ottenuti possono essere utilizzati sia per un'analisi qualitativa (sulla natura dell'evento termico e sulla struttura del campione) che quantitativa come la determinazione della temperatura di transizione vetrosa (T_g) o l'entalpia di reazione (corrispondente all'area sottesa al picco di reazione di assorbimento o cessione del calore) [5].

I liquidi ionici possiedono cinetiche di cristallizzazione piuttosto lente dovute alla particolare morfologia strutturale (notevole ingombro sterico, elevata asimmetria) sia del catione che dell'anione. Pertanto, un semplice raffreddamento, eseguito da temperatura ambiente sino a $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ed a moderate velocità di scansione, risulta generalmente insufficiente per ottenere un materiale completamente cristallino. L'incompleta cristallizzazione di un liquido ionico è indicata dalla comparsa (nel termogramma relativo alla successiva scansione di riscaldamento dalle basse temperature) del picco (endotermico) tipico della temperatura di transizione vetrosa e di un picco esotermico (T_{cf}) dovuto alla *cold crystallization* del materiale. Quest'ultima è ascrivibile ad una regolare riorganizzazione strutturale degli ioni (ovvero formazione del reticolo cristallino che risulta essere un processo esotermico) durante la scansione di riscaldamento, precedentemente ostacolata (durante la scansione di raffreddamento) da fattori cinetici. Inoltre, un'incompleta cristallizzazione può causare variazioni della temperatura di fusione del liquido ionico. Un esempio di un termogramma è illustrato nella Figura 4.

Le misure calorimetriche sui liquidi ionici sono state condotte utilizzando un calorimetro Perkin Elmer 8500 equipaggiato con un CryoFill CLN₂ (Figura 5), che permette di eseguire scansioni da -170 a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. La strumentazione impiegata è denominata "a compensazione di potenza" in cui la parte centrale è composta da due elementi riscaldanti separati: uno per il campione in esame e uno per il riferimento, costituito da un crogiolo vuoto (generalmente in alluminio). Entrambi gli elementi sono riscaldati (o raffreddati) e si

stabilisce tra loro una potenza di compensazione per mantenere la velocità di riscaldamento (o raffreddamento) programmata in precedenza (ovvero mantenere campione investigato e riferimento alla stessa temperatura). Tale energia non è altro che la misura delle variazioni di entalpia o di capacità termica del campione rispetto al riferimento. Particolare attenzione è stata posta nella preparazione dei campioni. Pertanto, al fine di eliminare qualsiasi possibilità di contaminazione dall'esterno (in particolare, umidità), i liquidi ionici investigati (analogamente ai crogioli) sono stati essiccati per 24 ore a 70 °C, trasferiti e manipolati all'interno di un ambiente (glove-box) ad atmosfera controllata (tenore umidità e ossigeno inferiori a 1 ppm) di argon [1]. All'interno della glove-box, i liquidi ionici sono stati inseriti nei crogioli (successivamente sigillati mediante apposita pressa) attraverso una siringa e pesati (7-12 mg) mediante bilancia analitica. Infine, i crogioli (contenenti i campioni) sono stati trasferiti in ambiente esterno e immediatamente sottoposti alle misurazioni DSC.

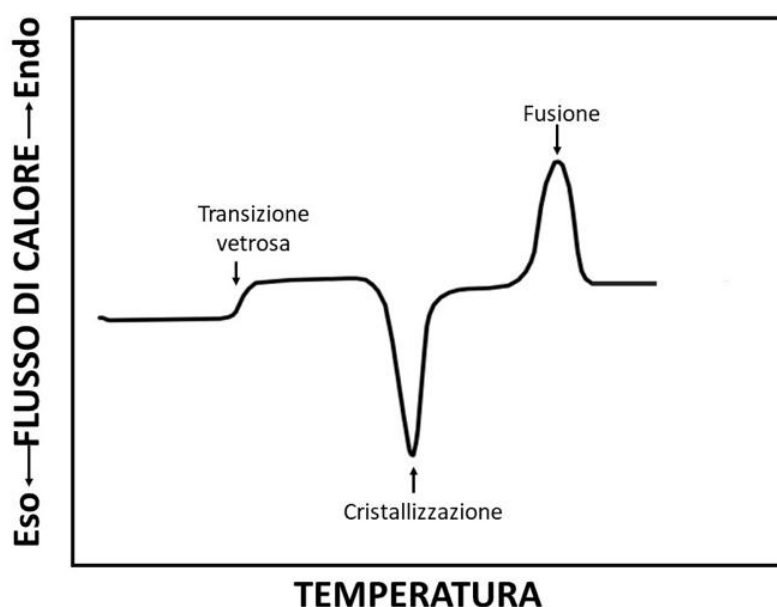


Figura 4. Termogramma DSC raffigurante i picchi endotermici ed esotermici di un campione.



Figura 5. Calorimetro DSC equipaggiato con Cryofill utilizzato per le analisi termiche dei liquidi ionici.

Le misure calorimetriche sono state eseguite secondo il seguente profilo di temperatura:

- scansione in raffreddamento (10 °C min^{-1}) da 20 a -150 °C ;

- isoterma (-170 °C) per 5 minuti;
- scansione in riscaldamento (10 °C min⁻¹) da -150 a 50 °C.

Il protocollo di testing automatizzabile prevede il prelievo di un volume di campione pari a 0,05 ml, alloggiato all'interno di un crogiolo che è introdotto nel calorimetro. La misura, seguendo la rampa sopra descritta, prevede un tempo di esecuzione pari a circa 40 min. L'analisi DSC è condotta consecutivamente al test di densimetria e in parallelo alla misura FT-IR e di titolazione coulombometrica (Figura 2). Il volume analizzato sarà espulso dalla filiera.

2.4 Risultati ottenuti

Il paragrafo 2.4 riporta i risultati ottenuti mediante misura di conduttimetria, densimetria, spettroscopia FT-IR e calorimetria DSC. I test di conducibilità e densità, eseguiti su differenti batch del liquido ionico PYR₁₄TFSI (sintetizzati secondo la procedura *one-pot* descritta nel Deliverable 2.5 [2,6]) preparati a differenti tempi di processo, sono stati illustrati e descritti nel Deliverable D2.7 [1] ma, per scopo di confronto, sono riportati anche nel presente Deliverable D2.8. Nella 2^a annualità della LA2.6, le misure conduttometriche sono state estese ai campioni EMITFSI, EMIFSI e N₁₁₁₄FSI sintetizzati secondo la procedura *one-pot* [2,6] (fissando il tempo di reazione pari a 30 minuti, oltre il quale non si osservava un incremento della resa complessiva) e sui corrispondenti materiali commerciali, al fine di validare le procedure di sintesi e testing su differenti tipologie di liquidi ionici. Analogamente, le misure FT-IR e DSC sono state eseguite su tutti i liquidi ionici sintetizzati (PYR₁₄TFSI, EMITFSI, EMIFSI e N₁₁₁₄FSI) e sui corrispondenti materiali commerciali (Tabella 1).

2.4.1 Misure conduttometriche

I risultati provenienti dalle misure conduttometriche sono riportati nella Figura 6. L'errore $\Delta\sigma_{SP}$, determinato come riportato nel Deliverable 2.7 [1], cade all'interno dei simboli grafici. L'evoluzione qualitativa della conducibilità in funzione della temperatura è analoga rispetto a quella riportata in letteratura [7]. Si osservano valori pressoché identici di conducibilità ionica specifica per tutti i batch esaminati 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 stata una prima validazione sia del liquido ionico ottenuto che del processo di sintesi, confermando che il tempo ottimale per la reazione *one-pot* è pari a 30 minuti [2,6].

Le misure conduttometriche eseguite sui liquidi ionici N₁₁₁₄FSI, EMITFSI, EMIFSI sintetizzati tramite processo *one-pot* e confrontate con gli analoghi liquidi ionici commerciali mostrano andamento e valori tra di loro sovrapponibili nell'intervallo di temperatura investigato (0-80 °C).

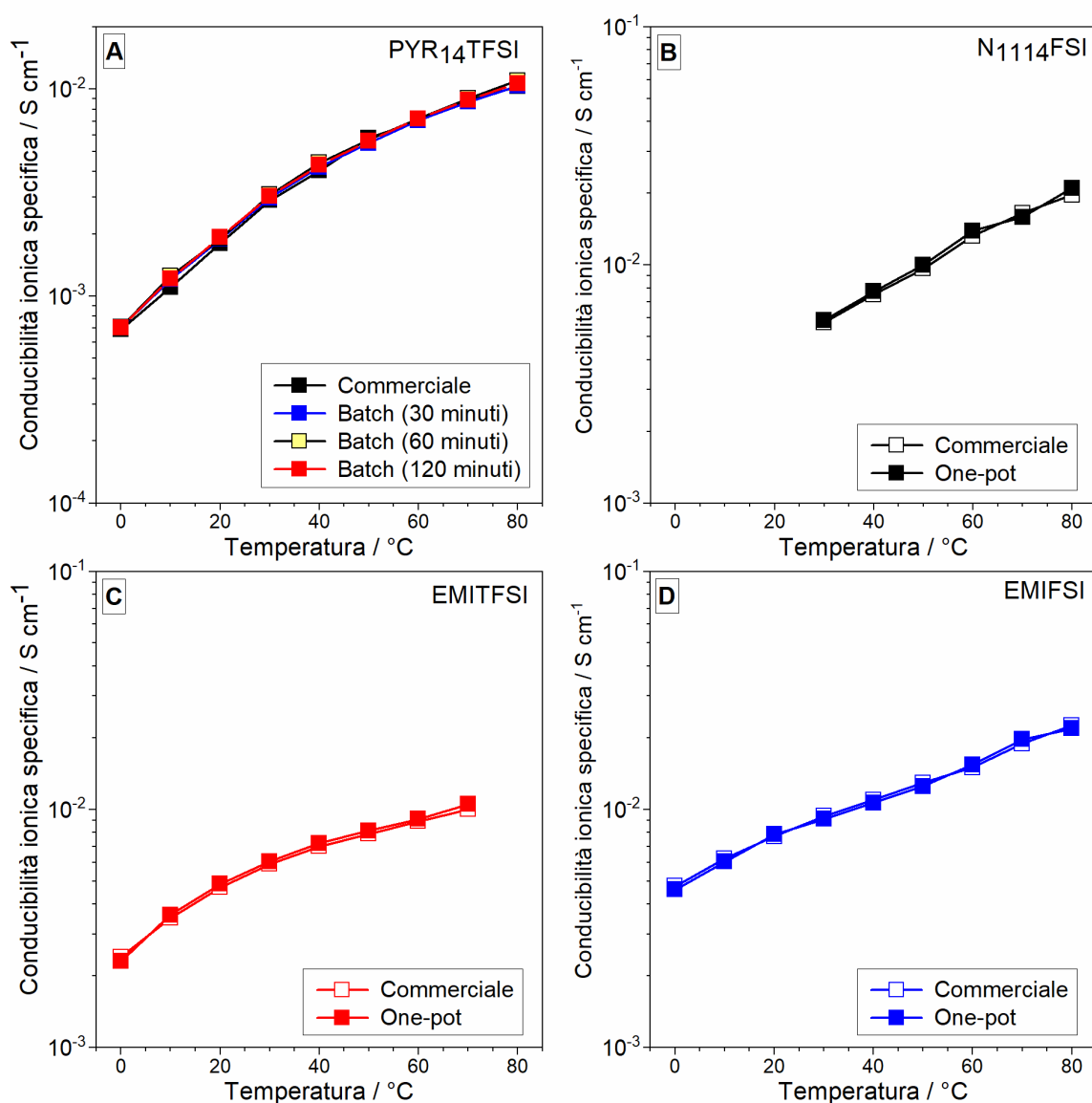


Figura 6. Dipendenza della conducibilità ionica specifica in funzione della temperatura di liquidi ionici preparati mediante processo *one-pot*: A) $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$ a differenti tempi di reazione; B) $\text{N}_{1114}\text{FSI}$; C) EMITFSI ; D) EMIFSI . I valori di conduzione specifica dei liquidi ionici commerciali 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 (ad es., 20 °C) e il valore ottenuto è comparato (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 [1]) determinati (alla temperatura di 20 °C) sui liquidi ionici $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$, $\text{N}_{1114}\text{FSI}$, EMITFSI e EMIFSI (sintetizzati mediante il processo *one-pot*) con quello degli analoghi materiali commerciale (Tabella 1). Si osserva come i valori esibiti siano piuttosto coerenti tra loro e nettamente all'interno dell'errore sperimentale. La corrispondenza con i valori di densità del liquido ionico commerciale indica che i materiali ottenuti mediante processo *one-pot* presentano analoga qualità/purezza.

Tabella 2. Valori di densità (e relativo errore di misura) dei liquidi ionici $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$, $\text{N}_{1114}\text{FSI}$, EMITFSI , EMIFSI sintetizzati mediante processo *one-pot*. Il valore dell'analogo 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	Densità / g cm ⁻³	Errore densità / g cm ⁻³
	Commerciale		One-pot	
$\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$	1,391	0,006	1,389	0,006
$\text{N}_{1114}\text{FSI}$	1,410	0,006	1,407	0,006
EMITFSI	1,524	0,006	1,526	0,006
EMIFSI	1,440	0,006	1,438	0,006

2.4.3 Analisi spettroscopiche FT-IR

I risultati ottenuti dalle analisi spettroscopiche FT-IR condotte sui liquidi ionici sintetizzati mediante processo *one-pot* ($\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$, $\text{N}_{1114}\text{FSI}$, EMITFSI , EMIFSI) ed i corrispettivi materiali commerciali sono riportati nella Figura 7. Gli spettri registrati mostrano completa sovrapposizione dei diversi picchi vibrazionali, caratteristici dei liquidi ionici processati tramite sintesi *one-pot*, con quelli dei rispettivi materiali commerciali, validando sia la struttura chimica del liquido ionico che il processo di sintesi. Nell'ambito del protocollo di testing automatizzabile, lo spettro FT-IR ottenuto (tempo di esecuzione pari a circa 20 secondi) è confrontato con uno standard di riferimento (mediante opportuno software).

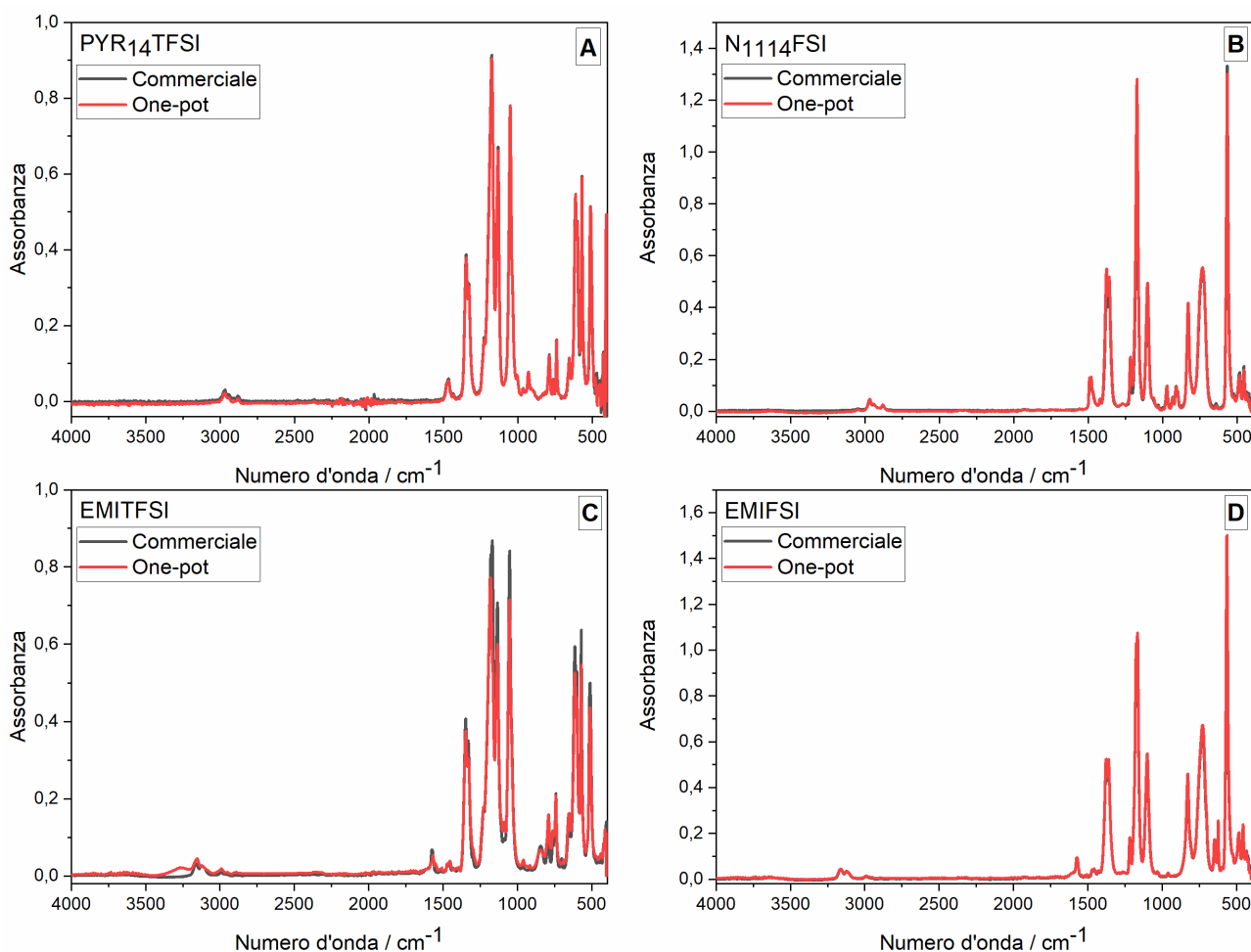


Figura 7. Spettri FT-IR per l'analisi della struttura chimica dei liquidi ionici: A) $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$; B) $\text{N}_{1114}\text{FSI}$; C) EMITFSI ; D) EMIFSI . Lo spettro dei liquidi ionici sintetizzati mediante sintesi *one-pot* (in rosso) è confrontato con quello degli analoghi materiali commerciali (in nero).

2.4.4 Analisi calorimetriche DSC

Analogamente alle analisi FT-IR, le misure calorimetriche DSC sono state condotte sui liquidi ionici processati con metodo *one-pot* (PYR₁₄TFSI, N₁₁₁₄FSI, EMITFSI, EMIFSI). Il confronto con i liquidi ionici commerciali (Tabella 1) è necessario per comparare le proprietà termiche dei materiali, collegate alla struttura e alla purezza del liquido ionico, ma soprattutto per validare il processo di sintesi sviluppato. I termogrammi, riportati in Figura 8, mostrano la sola rampa di riscaldamento (descritta nella sezione 2.3.4) da -140 a 50 °C. Questo è dovuto dal fatto che durante la fase di raffreddamento non è possibile apprezzare completamente le transizioni esotermiche ed endotermiche del materiale legate alle cinetiche dei processi fisici.

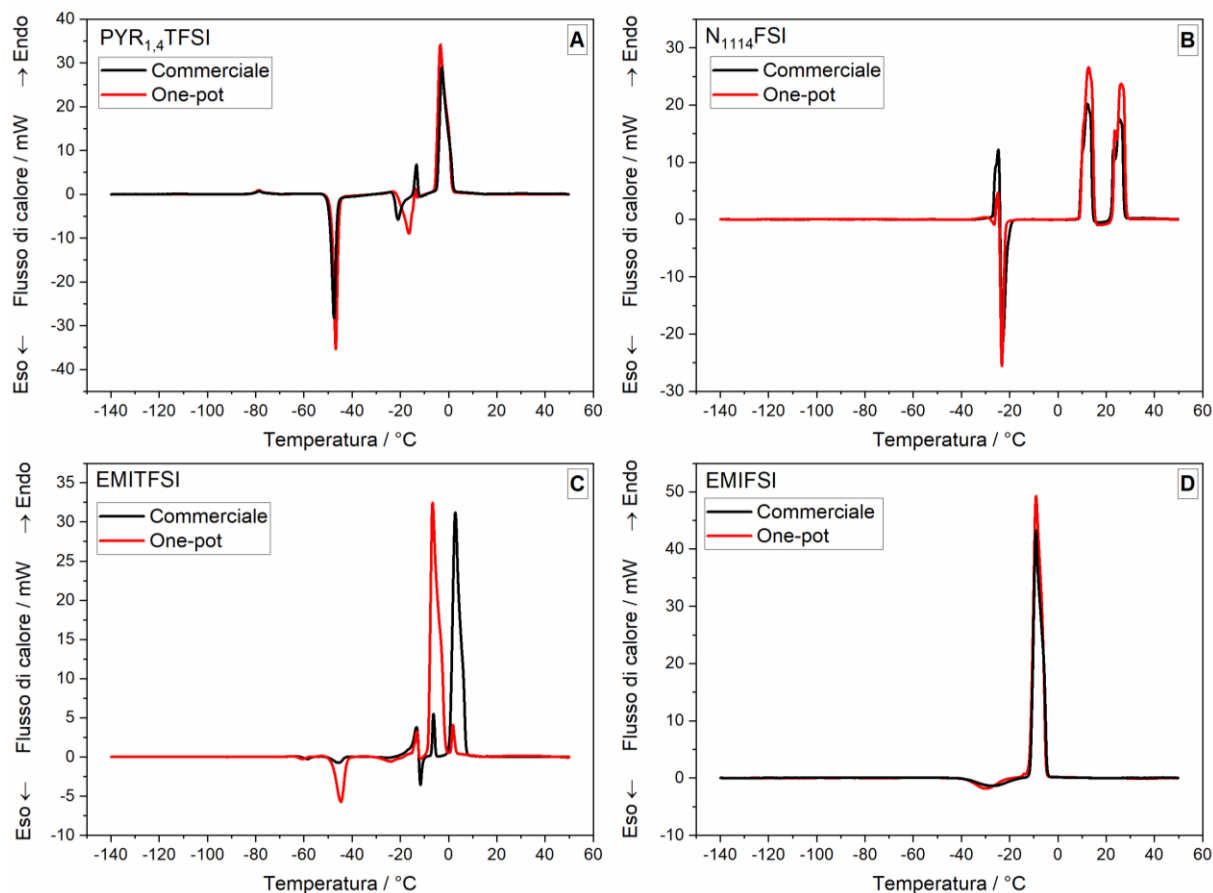


Figura 8. Termogrammi DSC per l'analisi delle proprietà termiche dei liquidi ionici: A) PYR₁₄TFSI; B) N₁₁₁₄FSI; C) EMITFSI; D) EMIFSI. I liquidi ionici sintetizzati mediante sintesi *one-pot* (in rosso) sono confrontati con gli analoghi materiali commerciali (in nero).

Tutti i liquidi ionici sintetizzati tramite processo *one-pot* mostrano dei termogrammi sovrapponibili con quelli degli analoghi materiali commerciali (in nero). La corrispondenza dei picchi endotermici (transizione solido-solido, fusione), esotermici (*cold-crystallization*) e temperatura di transizione vetrosa dei materiali studiati permette di validare il processo di sintesi.

Nell'ambito del protocollo di testing automatizzabile, si prevede il prelievo di 0,05 ml di liquido ionico da inviare al calorimetro DSC per l'analisi termica (durata complessiva pari a circa 40 minuti, tendendo conto delle rampe sia in riscaldamento che raffreddamento). Il termogramma ottenuto è confrontato con uno standard di riferimento (mediante opportuno software) al fine della validazione del materiale sintetizzato.

3 Conclusioni

Il Deliverable D2.8 riporta i risultati relativi alle attività eseguite durante la 2^a 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* (PYR₁₄TFSI, EMITFSI, EMIFSI e N₁₁₁₄FSI) 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 2^a annualità della linea LA2.6 sono state condotte misure di conduttimetria, densimetria, spettroscopia FT-IR e calorimetria DSC su tutti i liquidi ionici sintetizzati (PYR₁₄TFSI, EMITFSI, EMIFSI, N₁₁₁₄FSI) tramite processo *one-pot* e confrontate con quelle ottenute dai medesimi liquidi ionici disponibili in commercio.

I risultati conseguiti nel corso della 2^a annualità, unitamente a quelli ottenuti nella 1^a annualità, della linea di attività LA2.6 hanno mostrato che i liquidi ionici sintetizzati mediante processo *one-pot* esibiscono valori di conducibilità ionica specifica, densità, struttura chimica e proprietà termiche analoghi a quelli riscontrati sugli stessi materiali commerciali, indicando livelli di qualità /purezza comparabili.

È interessante notare come sia possibile preparare differenti tipologie di liquido ionico aventi qualità analoga rispetto quella dei materiali commerciali, suggerendo elevata flessibilità e versatilità del processo di sintesi *one-pot*. Queste evidenze sperimentali costituiscono una validazione sia dei liquidi ionici ottenuti che del processo di sintesi, anche nell'ottica di possibili applicazioni industriali.

4 Riferimenti bibliografici

- [1] Deliverable D2.7 - Rapporto Intermedio, Report D2.7 Progetto IEMAP (Mission Innovation 2021-2024 - I annualità, Linea di attività LA2.6), E. Simonetti, A. Fava, C. Giuliani, G.B. Appetecchi, ENEA (SSPT-PROMAS-MATPRO), maggio 2023.
- [2] Deliverable D2.4 - Rapporto Intermedio, Report D2.4 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.
- [3] 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).
- [4] G. Maresca, P. Casu, E. Simonetti, S. Brutti, G.B. Appetecchi, *Applied Science* 12 (2022) 4174.
- [5] D.A. Skoog, J.J. Leary, *Chimica Analitica Strumentale*, EdiSES (2000), 370-429.
- [6] 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.
- [7] *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.

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