

E. BANDINI, E. VENUTI

Università di Bologna "Alma Mater Studiorum", Campus di Rimini
Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari"
Via Carlo Cattaneo, 17 - 47921 Rimini

**E. SIMONETTI, M. DE FRANCESCO,
M. BELLUSCI, G.B. APPETECCHI**

Dipartimento Sostenibilità dei Sistemi Produttivi e Territoriali
Divisione Tecnologie e Processi dei Materiali per la Sostenibilità
Laboratorio Materiali e processi Chimico-Fisici
Centro Ricerche Casaccia, Roma

SINTESI, PURIFICAZIONE E CARATTERIZZAZIONE CHIMICO-FISICA DEI LIQUIDI IONICI $\text{PYR}_{13}\text{TFSI}$ E $\text{PYR}_{13}\text{IM}_{14}$

RT/2018/1/ENEA



AGENZIA NAZIONALE PER LE NUOVE TECNOLOGIE,
L'ENERGIA E LO SVILUPPO ECONOMICO SOSTENIBILE

E. BANDINI, E. VENUTI

Università di Bologna "Alma Mater Studiorum", Campus di Rimini
Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari"
Via Carlo Cattaneo, 17 - 47921 Rimini

E. SIMONETTI, M. DE FRANCESCO,
M. BELLUSCI, G.B. APPETECCHI

Dipartimento Sostenibilità dei Sistemi Produttivi e Territoriali
Divisione Tecnologie e Processi dei Materiali per la Sostenibilità
Laboratorio Materiali e processi Chimico-Fisici
Centro Ricerche Casaccia, Roma

SINTESI, PURIFICAZIONE E CARATTERIZZAZIONE CHIMICO-FISICA DEI LIQUIDI IONICI $\text{PYR}_{13}\text{TFSI}$ E $\text{PYR}_{13}\text{IM}_{14}$

RT/2018/1/ENEA



AGENZIA NAZIONALE PER LE NUOVE TECNOLOGIE,
L'ENERGIA E LO SVILUPPO ECONOMICO SOSTENIBILE

I rapporti tecnici sono scaricabili in formato pdf dal sito web ENEA alla pagina www.enea.it

I contenuti tecnico-scientifici dei rapporti tecnici dell'ENEA rispecchiano l'opinione degli autori e non necessariamente quella dell'Agenzia

The technical and scientific contents of these reports express the opinion of the authors but not necessarily the opinion of ENEA.

SINTESI, PURIFICAZIONE E CARATTERIZZAZIONE CHIMICO-FISICA DEI LIQUIDI IONICI PYR₁₃TFSI E PYR₁₃IM₁₄

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

Riassunto

Il presente rapporto tecnico descrive sintesi, purificazione e caratterizzazione di due liquidi ionici, aventi interesse come componenti elettrolitici per batterie al litio e composti dallo stesso catione *N*-metil-*N*-propilpirrolidinio (PYR₁₃)⁺, ma differente anione (rispettivamente bis(trifluorometilsulfonil) imide, TFSI⁻, e (nonafluorobutilsulfonil)imide, IM₁₄⁻). I liquidi ionici PYR₁₃TFSI e PYR₁₃IM₁₄ sono stati sintetizzati seguendo un protocollo (estendibile a qualunque liquido ionico idrofobico) che impiega solamente acqua come unico solvente, rappresentando un notevole miglioramento in termini di impatto ambientale rispetto agli attuali processi sia in scala di laboratorio che industriale. Particolare cura è stata prestata al processo di purificazione. L'analisi NMR ha confermato l'identità del catione dei liquidi ionici, validandone il metodo di sintesi. La purezza dei liquidi ionici è stata controllata mediante spettrofotometria UV-Vis e fluorescenza a raggi X mentre il contenuto di umidità è stato determinato mediante titolazione coulombmetrica. Le proprietà termiche sono state studiate mediante calorimetria differenziale a scansione e analisi termogravimetrica. Le proprietà chimico-fisiche sono state investigate in termini di densità e conducibilità ionica specifica. Tutte le caratteristiche dei liquidi ionici, in funzione di una loro applicazione quali solventi per elettroliti in batterie al litio, sono state valutate in funzione della natura dell'anione. I risultati ottenuti sono discussi nel presente rapporto tecnico.

Parole chiave: liquidi ionici, sintesi acquosa, batterie al litio.

Abstract

The present technical report describes synthesis, purification and characterization of two ionic liquids of interest as lithium battery electrolyte components and composed of the same cation (PYR₁₃)⁺ but different anions (TFSI⁻ and IM₁₄⁻). Ionic liquids were synthesized following a protocol that uses only water as the processing solvent, allowing for an improvement in terms of environmental impact over current processes. Particular care has been given to the purification processes. NMR analysis confirmed the identity of the cation, validating the synthesis method. The purity of the ionic liquids was controlled by UV-Vis spectrophotometry and X-ray fluorescence while the moisture content was determined by coulombmetric titration. The thermal properties were investigated by differential scanning calorimetry and thermogravimetric calorimetry whereas the physicochemical ones were studied in terms of density and specific ionic conductivity. The characteristics of the ionic liquids have been found to depend on the nature of the anion, especially the melting point and ion transport properties. The obtained results are discussed in this internship report.

Keywords: ionic liquids, aqueous synthesis, lithium batteries.

INDICE

1. INTRODUZIONE	7
2. PARTE SPERIMENTALE	12
2.1. Sintesi liquidi ionici	12
2.1.1. Preparazione precursore	13
2.1.2. Purificazione precursore	14
2.1.3. Scambio anionico	15
2.1.4. Lavaggio liquido ionico	15
2.1.5. Essiccazione liquido ionico	16
2.2. Risonanza magnetica nucleare	16
2.3. Determinazione contenuto umidità	17
2.4. Spettrofotometria UV-Vis	17
2.5. Fluorescenza a raggi X	18
2.6. Analisi termica	20
2.7. Caratterizzazione chimico-fisica	21
3. RISULTATI e DISCUSSIONE	22
4. CONCLUSIONI	28
NOTE	29
BIBLIOGRAFIA	30

1. INTRODUZIONE

La crescente richiesta di energia nel nostro pianeta, in particolare nelle ultime decadi, ha spinto la ricerca verso nuovi vettori energetici e sistemi di accumulo. Inoltre, la domanda di energia elettrica presenta notevoli oscillazioni, in termini di potenza ed energia, durante la giornata (Figura 1) e pertanto, la possibilità di accumulare l'energia prodotta in eccesso, per poterla successivamente impiegare nelle ore di maggiore assorbimento, consentirebbe sia un notevole risparmio (in termini energetici) che un notevole decremento della potenza di picco richiesta alla rete [1]. Attualmente, appena il 2% dell'energia mondiale è immagazzinata e, pertanto, ogni possibile strategia/tecnologia di accumulo viene considerata alla stregua di una nuova fonte di energia.

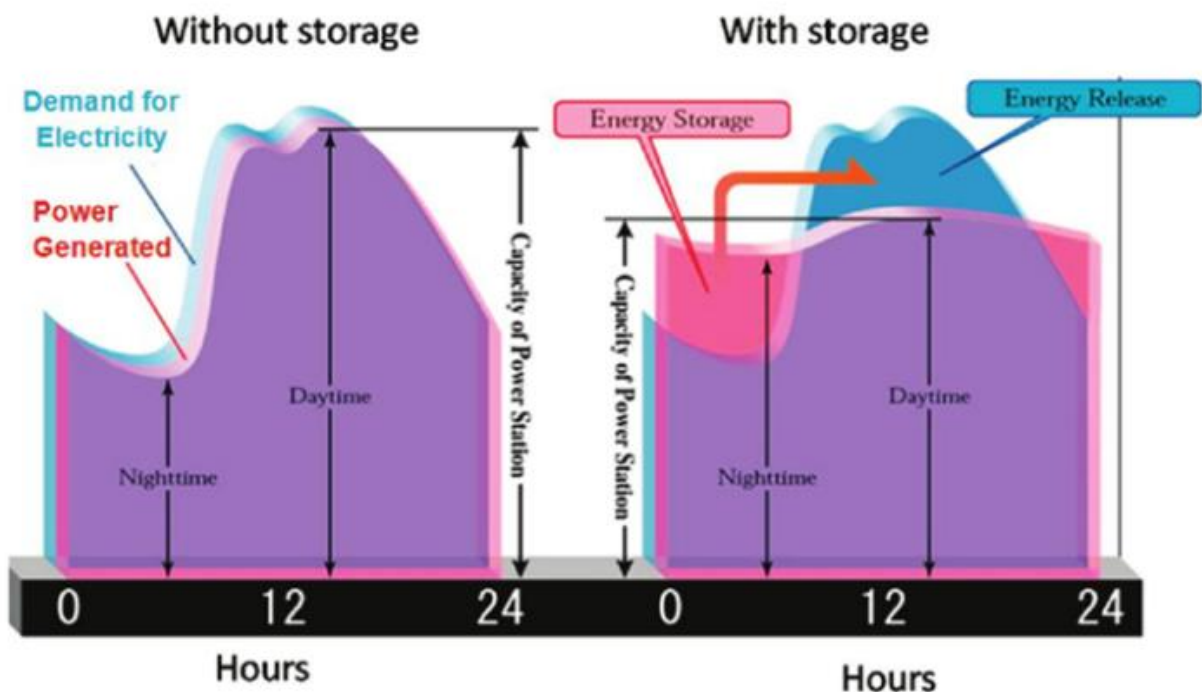


Figura 1: Confronto tra domanda e disponibilità di energia elettrica durante la giornata [1].

Lo sviluppo di efficienti e economici sistemi di accumulo consentirebbe la rapida diffusione delle cosiddette energie rinnovabili (fotovoltaica, eolica), aventi impatto ambientale estremamente ridotto, sia per utenze di tipo domestico che industriale. Inoltre, un largo impiego delle energie rinnovabili permetterebbe il passaggio (soprattutto per utenze domestiche) dalla macro-generazione (energia prodotta in grossi impianti) alla cosiddetta micro-generazione (energia prodotta localmente) di energia.

Lo sviluppo della trazione elettrica è particolarmente legato alla disponibilità di efficienti dispositivi di accumulo dell'energia. La diffusione in larga scala di veicoli elettrici e/o ibridi (considerati a emissioni ridotte o nulle) a basso impatto ambientale comporterebbe, di conseguenza, un notevole miglioramento della qualità dell'aria specie nelle zone urbane. Negli ultimi cinquanta anni sono state sviluppate diverse tipologie di stoccaggio dell'energia, elencate e comparate in Tabella 1.

Tipologia di stoccaggio	Vantaggi/svantaggi
Bacini idrici	non adatti a stoccaggi di energia in piccola-media scala
Aria compressa	alti costi di impianto e di gestione dipendenza dalla morfologia del territorio
Supercondensatori magnetici	alti costi di impianto
Volani	
Accumulatori elettrochimici	adatti a stoccaggi di energia in piccola-media scala elevata densità di energia (batterie) e potenza (condensatori) impianti piccoli e poco costosi modesto costo di mantenimento/gestione alta efficienza di accumulo dell'energia riciclabili

Tabella 1: Tipologie di accumulo dell'energia.

Gli accumulatori elettrochimici, denominati batterie ricaricabili, sono dispositivi che convertono l'energia chimica in energia elettrica e viceversa. In Tabella 2 sono riportate alcune delle più comuni tipologie di accumulatore elettrochimico. Le batterie a ioni litio presentano una densità di energia gravimetrica e volumetrica superiore rispetto le altre tipologie di accumulatore (Figura 2). A motivo di tale peculiarità questa tipologia di batterie ha invaso il mercato dell'elettronica di consumo.

Batteria	Reazione redox	Vantaggi/svantaggi
Piombo acido	$2\text{PbSO}_{4(s)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{PbO}_{2(s)} + \text{Pb}_{(s)} + \text{H}_2\text{SO}_{4(aq)}$	- elevate correnti di scarica - affidabilità - lunga durata - basso costo - <i>bassa densità di energia</i> - <i>tossicità piombo</i> - <i>perdita capacità (stress meccanici)</i> - <i>possibile solfatazione</i>
Nichel-cadmio	$\text{Cd} + \text{NiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{OH})_2 + \text{Ni}(\text{OH})_2$	- elevato numero di cicli - carica veloce - non costosa - <i>notevole autoscarica</i> - <i>tossicità metalli pesanti</i> - <i>effetto memoria</i>
Nichel-metallo idruro	$\text{MH}_{(s)} + \text{NiO}(\text{OH})_{(s)} \rightleftharpoons \text{M}_{(s)} + \text{Ni}(\text{OH})_{2(s)}$	- buona densità di energia - <i>leggero effetto memoria</i> - <i>fenomeno di autoscarica</i>
Ioni litio	$6\text{C} + \text{LiM}_A\text{O}_B \rightleftharpoons \text{Li}_x\text{C}_6 + \text{Li}_{1-x}\text{M}_A\text{O}_B$	- elevata densità di energia - nessun effetto memoria - <i>maggiore costo</i> - <i>solvente infiammabile</i>

Tabella 2: Principali tipologie di batterie.

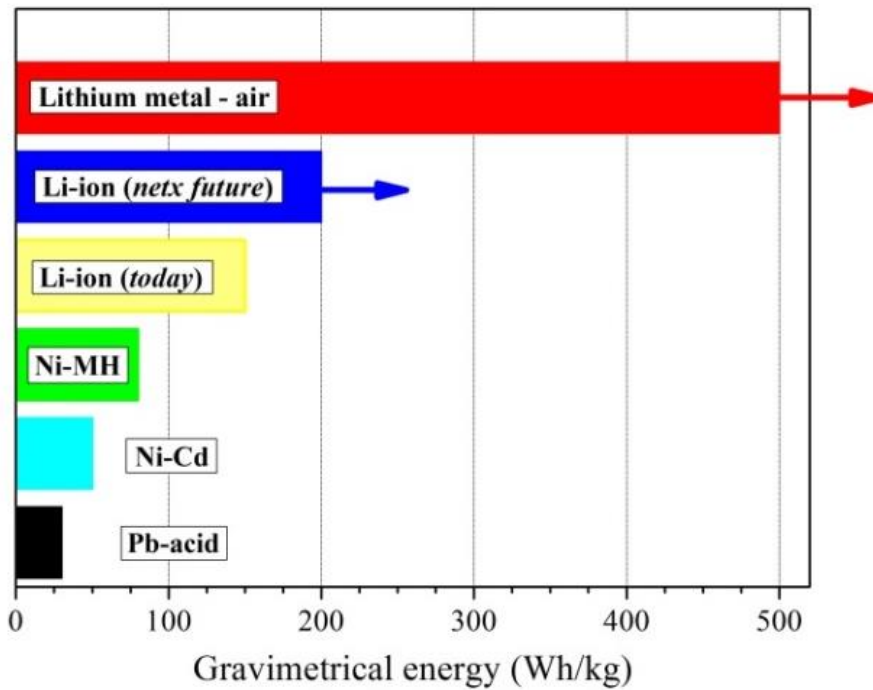


Figura 2: Densità di energia accumulata da differenti tipologie di batteria [2].

Le batterie a litio ione presentano, tuttavia, problematiche legate alla loro sicurezza. Il problema maggiore è legato ai solventi organici usati negli elettroliti, che sono infiammabili e volatili. Se il calore non viene dissipato in maniera ottimale, la temperatura interna può aumentare pericolosamente e provocare l'esplosione della batteria. Inoltre, la sicurezza della batteria decresce esponenzialmente all'aumentare delle sue dimensioni. L'esplosione può essere dovuta a un aumento di pressione (interna) della batteria dovuta all'evaporazione dei solventi e/o allo scaturirsi di una serie (denominata “run-away” [2]) di reazioni esotermiche a catena.

Un approccio molto promettente è rappresentato dalla sostituzione dei solventi organici (utilizzati nelle batterie al litio commerciali) con nuovi fluidi non infiammabili, non volatili e termicamente stabili denominati “Liquidi Ionici”. La scoperta dei liquidi ionici risale al 1914 mentre il primo brevetto, su liquidi ionici a base di anioni cloro alluminati, è stato depositato nel 1948. Il loro utilizzo come solventi [3-5] è stato investigato negli anni successivi. A partire dagli anni Ottanta sono stati condotti studi sistematici sulle loro proprietà chimico-fisiche e negli anni Novanta sono state sviluppate nuove classi di materiali. I liquidi ionici sono composti chimici costituiti esclusivamente da ioni (o loro combinazioni) ma, a differenza dei sali comuni, il loro punto di fusione (dipendente dalla loro struttura e/o ingombro sterico) è inferiore a 100° C [3-5]. Se la temperatura di fusione è inferiore al valore ambiente, questi materiali sono definiti “liquidi ionici a temperatura ambiente” (*Room Temperature Ionic Liquids*, RTIL). I liquidi ionici sono costituiti da cationi organici (imidazolo, tetraalchilammonio quaternario, piridinio, pirrolidinio, piperidinio) e anioni inorganici e/o organici (tetrafluoroborato, esafluorofosfato, trifluorometanosolfonato, perfluoroalchilsulfonilimmide) [2]. Esempi tipici di cationi e anioni costituenti i liquidi ionici sono illustrati nella Figura 3.

I liquidi ionici si presentano come liquidi trasparenti, incolori, inodori e aventi una consistenza oleosa; soprattutto, esibiscono proprietà estremamente interessanti come elevata stabilità chimica, termica ed elettrochimica, elevata conducibilità elettrica, elevata capacità termica, tensione di vapore praticamente nulla, non infiammabilità, ottimo potere solvente e, a seconda della classe dei materiali, idrofobicità o idrofilicità [4-9]. Grazie a queste caratteristiche i liquidi ionici sono proposti come sostituenti dei comuni solventi organici, che sono infiammabili e volatili, al fine di aumentare sia la sicurezza negli impianti e nei dispositivi che minimizzare la necessità di recupero dei solventi, che potrebbero essere immessi nell'ambiente esterno. Le potenziali applicazioni, unitamente alle loro interessanti e spesso uniche proprietà chimico-fisiche, fanno dei liquidi ionici una delle classi di materiali innovativi maggiormente investigate dalla comunità scientifica mondiale. In particolare, i liquidi ionici rivestono un ruolo di primaria importanza come materiali e/o componenti per sistemi di produzione ed accumulo dell'energia elettrica sia per autotrazione che per fonti rinnovabili. Ciò contribuisce fortemente alla ricerca e allo sviluppo di nuovi sali fusi alla temperatura ambiente.

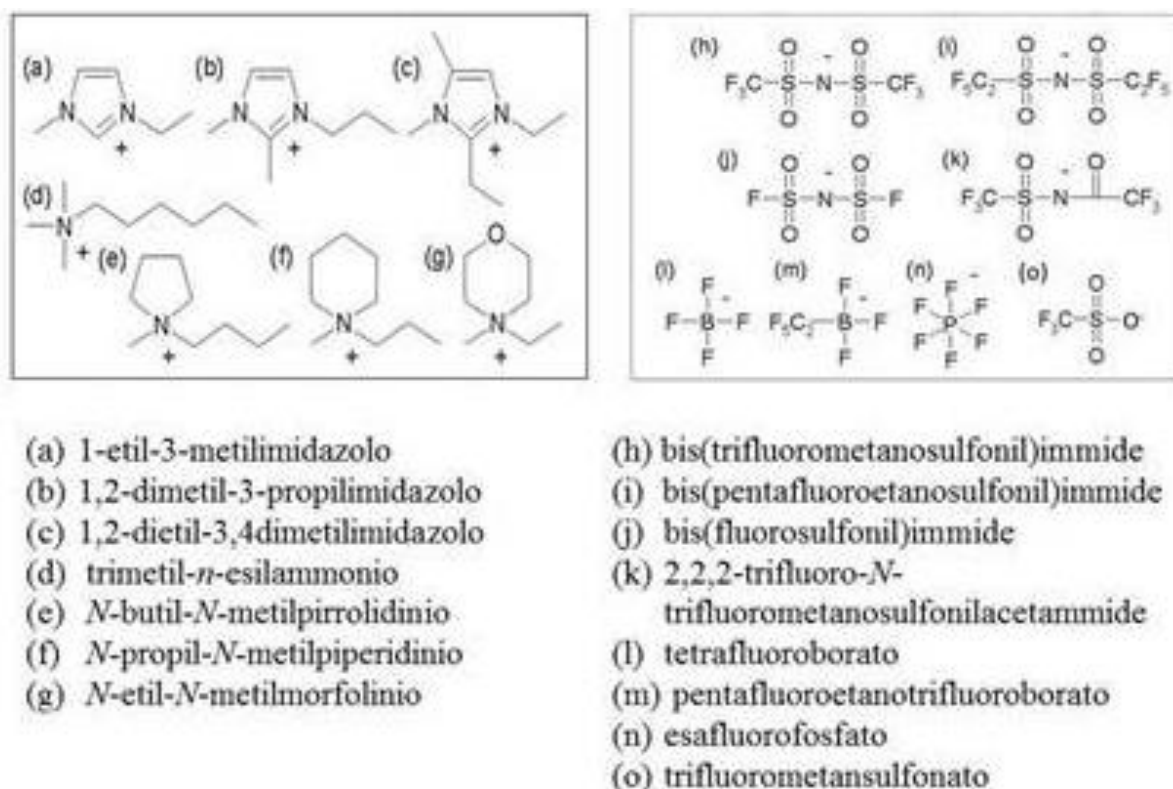


Figura 3: Struttura dei più comuni cationi e anioni costituenti liquidi ionici per sistemi elettrochimici [2].

Il presente rapporto tecnico illustra sintesi, purificazione e caratterizzazione chimico-fisica dei liquidi ionici idrofobici *N*-metil-*N*-propilpirrolidinio bis(trifluorometilsulfonyl)immide e *N*-metil-*N*-propilpirrolidinio (trifluorometilsulfonyl)(nonafluorobutilsulfonyl)immide definiti, rispettivamente, con gli acronimi PYR₁₃TFSI e PYR₁₃IM₁₄ (ove i pedici indicano il numero di atomi di carbonio presenti sia nelle catene alifatiche legate all'atomo di azoto del catione pirrolidinio che nelle catene fluorurate dell'anione). Gli

ioni che formano questi liquidi ionici sono tra i più indicati per le applicazioni elettrochimiche grazie alle elevate proprietà di trasporto ionico, alla elevata stabilità termica, chimica e elettrochimica e alla buona compatibilità con gli elettrodi [2]. La sintesi dei materiali $\text{PYR}_{13}\text{TFSI}$ e $\text{PYR}_{13}\text{IM}_{14}$ è stata eseguita mediante un protocollo (estendibile a qualunque liquido ionico idrofobico) che impiega acqua deionizzata come unico solvente di processo [10-11] e, pertanto, presenta notevoli miglioramenti in termini di costo, sicurezza e impatto ambientale rispetto agli attuali processi (in scala sia di laboratorio che industriale). Questi ultimi utilizzano, prevalentemente, solventi organici piuttosto nocivi o tossici (diclorometano, acetonitrile, acetone, acetato di etile) [12-18] che, dato anche il loro costo, necessitano di essere recuperati e riciclati. Un altro vantaggio del suddetto processo di sintesi è la possibilità di rigenerare e riciclare i materiali impiegati per la purificazione [10] del liquido ionico ottenuto. Le strutture dei liquidi ionici e, pertanto, l'affidabilità del processo di sintesi sono state validate mediante misure di risonanza magnetica nucleare. La purezza è stata controllata mediante spettrofotometria UV-Vis, fluorescenza a raggi X e titolazione coulombmetrica. Le transizioni di fase e la stabilità termica dei liquidi ionici sono state investigate mediante calorimetria differenziale a scansione e analisi termogravimetrica, rispettivamente. La conducibilità specifica è stata determinata alla temperatura ambiente.

2. PARTE SPERIMENTALE

2.1. Sintesi liquidi ionici

I liquidi ionici $\text{PYR}_{13}\text{TFSI}$ e $\text{PYR}_{13}\text{IM}_{14}$ sono stati sintetizzati e purificati mediante un protocollo precedentemente e opportunamente sviluppato in ENEA [10]. Il processo di preparazione è costituito da due stadi:

- i) reazione (addizione elettrofila) tra *N*-metilpirrolidina (PYR_1) e 1-bromopropano (1-Br-Prop) al fine di ottenere un composto intermedio definito precursore (*N*-metil-*N*-propilpirrolidinio bromuro, PYR_{13}Br);
- ii) reazione (metatesi) tra il precursore PYR_{13}Br e il sale litio bis(trifluorometilsulfonyl)immide (LiTFSI) oppure l'acido (trifluorometilsulfonyl)(nonafluorobutilsulfonyl)immidico, HIM_{14} , per ottenere, rispettivamente, i liquidi ionici $\text{PYR}_{13}\text{TFSI}$ e $\text{PYR}_{13}\text{IM}_{14}$.

Il grado di purezza dei liquidi ionici è particolarmente importante nelle applicazioni elettrochimiche. Composti estranei (provenienti sia dai reagenti che contaminazioni del liquido ionico), anche in quantità molto esigua, potrebbero essere ossidati (o ridotti) durante la carica (o la scarica) della batteria oppure catalizzare la decomposizione elettrochimica del liquido ionico. Considerando sia il livello di purezza dei reagenti, rispettivamente pari a 98 % (PYR_1) e 99 % (1-Br-Prop), che il loro rapporto stechiometrico ($\text{PYR}_1:1\text{-Br-Prop} = 1:1$) nella sintesi del precursore, possiamo stimare un contenuto iniziale di impurezze nel PYR_{13}Br attorno 1,5% (in peso).

I liquidi ionici sono stati purificati a livello di precursore mediante trattamento con carbone attivo (AC) e allumina (Al_2O_3), che hanno mostrato ottima capacità di trattenere le impurezze presenti [19]. I materiali assorbenti sono stati successivamente separati dal precursore mediante filtrazione.

Dopo purificazione, il precursore è stato fatto reagire (metatesi o scambio anionico) con LiTFSI o HIM_{14} per ottenere $\text{PYR}_{13}\text{TFSI}$ o $\text{PYR}_{13}\text{IM}_{14}$ (stadio 2).

Il liquido ionico ottenuto nello stadio 2 è stato ulteriormente purificato mediante lavaggi con acqua distillata al fine di rimuovere bromuro di litio (LiBr), ottenuto come sottoprodotto di reazione, e l'eccesso di sale LiTFSI . Infine il liquido ionico (dopo filtrazione) è stato essiccato sotto vuoto.

Le fasi (eseguite in successione temporale) del processo totale di sintesi e purificazione dei liquidi ionici sono schematizzate in Tabella 3. I composti chimici (incluso il fornitore) e le attrezzature di laboratorio utilizzate sono elencati in Tabella 4.

Stadio 1
Preparazione precursore
Purificazione precursore
Stadio 2
Scambio anionico
Lavaggio liquido ionico
Essiccazione liquido ionico

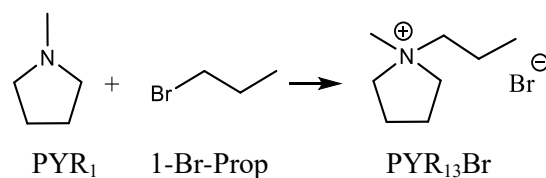
Tabella 3: Schema del processo di sintesi dei liquidi ionici $\text{PYR}_{13}\text{TFSI}$ e $\text{PYR}_{13}\text{IM}_{14}$.

	PYR₁₃Br	PYR₁₃TFSI	PYR₁₃IM₁₄
Composti chimici	PYR ₁ (Acros, 98%)	PYR ₁ (Acros, 98%)	PYR ₁ (Sigma-Aldrich, 98%)
	1-Br-Prop (Sigma-Aldrich 99%)	1-Br-Prop (Sigma-Aldrich 99%)	1-Br-Prop (Sigma-Aldrich 99%)
	----	LiTFSI (3M)	Sol. 60% HIM ₁₄ in H ₂ O (3M)
	Acqua deionizzata	Acqua deionizzata	Acqua deionizzata
	Carbone attivo (Sigma-Aldrich)	Carbone attivo (Sigma-Aldrich)	Carbone attivo (Sigma-Aldrich)
	Al ₂ O ₃ (Sigma-Aldrich)	Al ₂ O ₃ (Sigma-Aldrich)	Al ₂ O ₃ (Sigma-Aldrich)
	Strumentazione	Cappa aspirante Bagno termostato a olio di silicone Sistema di mescolamento dei reagenti Bi-distillatore Sistema di filtrazione con pompa a acqua Fornetto per essiccazione sotto vuoto Pompa da vuoto Pompa turbo-molecolare (alto vuoto) Vetreteria standard	

Tabella 4. Prodotti chimici e strumentazione utilizzati per la sintesi del precursore PYR₁₃Br e dei liquidi ionici PYR₁₃TFSI e PYR₁₃IM₁₄.

2.1.1. Preparazione precursore

La reazione di sintesi del precursore può essere schematizzata come segue:



Il reagente PYR₁ è stato disciolto in un analogo volume di acqua (reazione esotermica) all'interno di un contenitore in vetro chiuso ermeticamente in cui è stato aggiunto 1-Br-Prop. Al fine di ottenere una resa pari al 100 %, è stato aggiunto un eccesso (rispetto la quantità stechiometrica) di PYR₁ pari a 0,5 % in peso. L'eccesso di PYR₁ sposta l'equilibrio della reazione verso i prodotti e minimizza il contenuto residuo di bromuri nel liquido ionico (Br⁻ sono indesiderati nelle batterie al litio [2]). Inizialmente si osserva la formazione di due fasi immiscibili (1-Br-Prop è insolubile in acqua): una fase inferiore (opaca) costituita da 1-bromopropano e una superiore (avente densità inferiore rispetto 1-Br-Prop) costituita dalla soluzione acquosa di PYR₁. Le due fasi sono state miscelate mediante agitazione magnetica a una temperatura di 70 °C controllata da un bagno termostato a olio di silicone. La reazione giunge a completamento (resa pari al 100 %) in un intervallo temporale tra 30-40 minuti quando si osserva un'unica fase acquosa in cui è disciolto il precursore (solubile in acqua). Al termine della reazione, la soluzione ottenuta (contenente

PYR₁₃Br, eccesso di PYR₁ e impurezze) è raffreddata sino alla temperatura ambiente e presenta un colore giallo-intenso (Figura 4) dovuto alla decomposizione di impurezze termolabili. L'intera procedura è stata eseguita all'interno di una cappa aspirante.

2.1.2. Purificazione precursore

La purificazione del precursore è stata eseguita mediante AC e Al₂O₃. I materiali assorbenti sono stati aggiunti secondo i rapporti (in peso) PYR₁₃Br:AC = 1:0,4 e PYR₁₃Br:Al₂O₃ = 1:0,6. Il carbone attivo, prima di essere aggiunto al precursore (in fase acquosa), è stato purificato mediante ripetuti trattamenti in acqua (distillata) all'ebollizione. Eventuali sostanze (presenti nel carbone) potrebbero essere rilasciate dal materiale assorbente e contaminare il precursore [20-21]. Inoltre, tali operazioni consentono la rimozione dell'aria dai pori del carbone (che sono, in tal modo, bagnati dal liquido), aumentando notevolmente l'area superficiale disponibile e, pertanto, la capacità di assorbimento e l'efficienza del materiale [20]. In sintesi il carbone attivo è stato posto in acqua distillata, mantenuta all'ebollizione e contemporaneamente sottoposta ad agitazione magnetica, per trenta minuti. Successivamente, l'acqua è stata rimossa mediante filtrazione. Tale processo è stato ripetuto per tre volte.

Le opportune quantità di AC e Al₂O₃ sono state aggiunte alla soluzione acquosa contenente il precursore da purificare. Un volume di acqua distillata, pari quello della fase acquosa di PYR₁₃Br, è stato addizionato al fine di diminuirne la viscosità. La fase acquosa, contenente PYR₁₃Br + AC + Al₂O₃, è stata posta in agitazione (al fine di garantire un contatto ottimale tra materiali purificanti e fase acquosa) a temperatura ambiente per 3 ore. Al termine, la fase solida è stata separata da quella liquida mediante filtrazione sotto vuoto (pompa ad acqua) utilizzando un filtro di carta. La fase solida (AC + Al₂O₃) è stata lavata con acqua distillata (rapporto in peso H₂O:(CA + Al₂O₃) = 2:1) al fine di recuperare la frazione di precursore intrappolata nei materiali purificanti evitando, al contempo, di estrarre le impurezze assorbite [20]. Al termine del processo di purificazione si ottiene una soluzione (acquosa) trasparente e incolore di PYR₁₃Br (Figura 4).

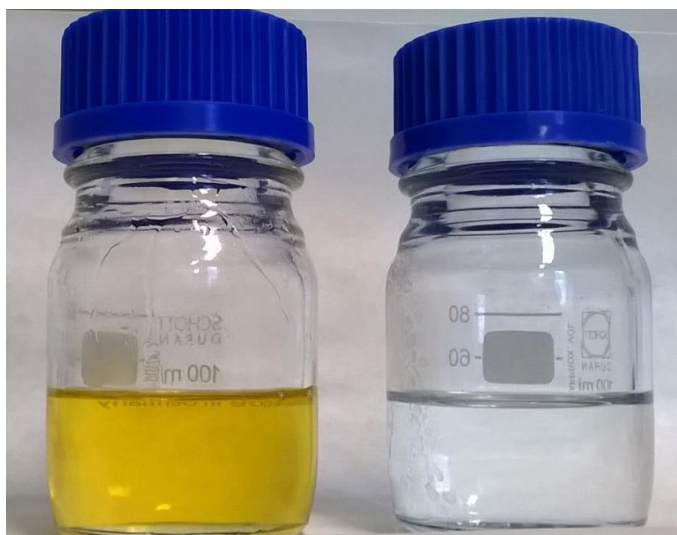
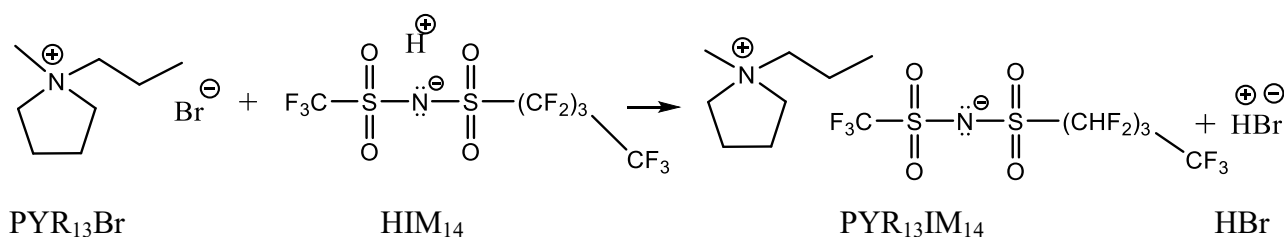
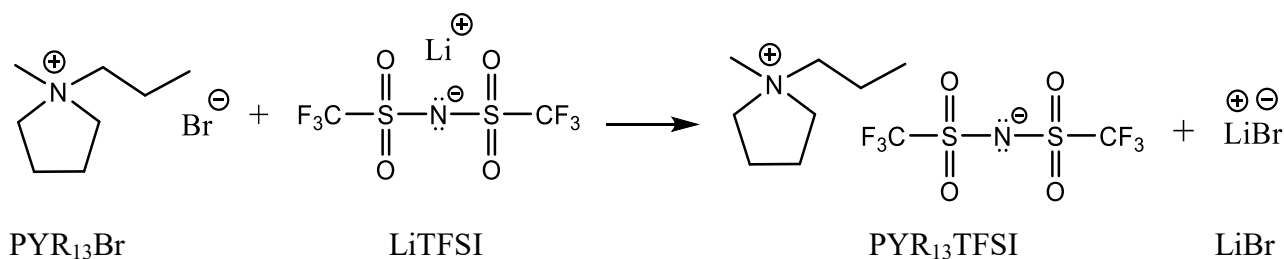


Figura 4: Precursore (disciolto in acqua) prima (giallo) e dopo (incolore) processo di purificazione.

2.1.3. Scambio anionico

Il precursore proveniente dal processo di purificazione è stato fatto reagire con le opportune quantità rispettivamente di LiTFSI o HIM₁₄ per ottenere PYR₁₃TFSI o PYR₁₃IM₁₄ secondo lo schema sottostante:



La reazione (metatesi), eseguita in fase acquosa, prevede lo scambio dello ione Br⁻ del precursore con un opportuno anione al fine di preparare il liquido ionico desiderato [10]. I reagenti (in rapporto stechiometrico 1:1 rispetto il precursore) LiTFSI e HIM₁₄ (quest'ultimo in soluzione acquosa al 60 % in peso) sono stati aggiunti con un eccesso pari al 3% in peso (rispetto la quantità stechiometrica) al fine di aumentare la resa della reazione [10]. La formazione del liquido ionico, insolubile in acqua, è osservata quasi istantaneamente. La *soluzione* acquosa ottenuta è stata posta in agitazione per un'ora a temperatura ambiente e, successivamente, posta in frigorifero (al fine di diminuire la solubilità del liquido ionico in acqua [10]) sino alla formazione di due fasi nettamente separate. La fase superiore è costituita prevalentemente da acqua, LiBr (sottoprodotto della reazione di metatesi), eccesso di LiTFSI e una modesta frazione del liquido ionico disciolto [10] mentre quella inferiore (avente densità più elevata) è costituita dal liquido ionico, modeste frazioni di LiBr, LiTFSI e acqua.

2.1.4. Lavaggio liquido ionico

I liquidi ionici PYR₁₃TFSI e PYR₁₃IM₁₄, ottenuti dalle reazioni di metatesi, sono stati ripetutamente trattati con acqua distillata (mediante processo di estrazione liquido-liquido) al fine di eliminare le frazioni residue di LiBr e LiTFSI [10]. Inoltre, tale trattamento consente di rimuovere anche eventuali impurezze idrosolubili ancora persistenti nei liquidi ionici. Il trattamento di lavaggio è stato eseguito secondo la seguente procedura:

- rimozione della fase acquosa (mediante aspirazione);
- aggiunta di un uguale volume di acqua distillata;
- miscelazione mediante agitazione magnetica per 15 minuti a temperatura ambiente;

d) decantazione (a 5 °C) fino alla formazione di due fasi separate.

Sono stati eseguiti (in successione temporale) sino a sei trattamenti. Il contenuto residuo di Br⁻ (e, pertanto, l'efficienza del processo di lavaggio) è stato valutato mediante un saggio con soluzione 1N di AgNO₃ eseguito sulla fase acquosa proveniente dall'ultimo trattamento. In breve, alcune gocce di AgNO₃ 1N sono aggiunte a circa 1 ml di fase acquosa. L'assenza di precipitato (AgNO₃ in presenza di ioni Br⁻ forma un precipitato solido di AgBr estremamente insolubile in acqua) e/o opalescenza della fase acquosa indica la completa rimozione dei bromuri dal liquido ionico.

Dopo la fase di lavaggio, i liquidi ionici sono stati filtrati sotto vuoto (utilizzando un filtro di poliammide avente porosità inferiore a 0,2 µm) al fine di rimuovere eventuale particolato (fine) solido.

2.1.5. Essiccazione liquido ionico

I liquidi ionici PYR₁₃TFSI e PYR₁₃IM₁₄ sono stati essiccati sotto vuoto (pompa ad olio a doppio stadio) a temperatura ambiente per 48 ore e, successivamente, a 120 °C in stufa (mediante pompa turbo-molecolare) per 18 ore.

Il precursore PYR₁₃Br (solido alla temperatura ambiente), preparato a scopo di confronto, è stato essiccato sotto vuoto in evaporatore rotante a 80 °C per circa 6 ore e, successivamente, tenuto sotto vuoto (mediante pompa ad olio a doppio stadio) a temperatura ambiente per 5 giorni.

2.2. Risonanza magnetica nucleare

La struttura dei liquidi ionici è stata verificata mediante spettroscopia di risonanza nucleare (NMR). In particolare, sono state condotte analisi ¹H-NMR per identificare i protoni presenti nel catione pirrolidinio. Tale tecnica è basata sulle interazioni tra la componente (magnetica) di una radiazione elettromagnetica, dell'ordine delle radiofrequenze, con i nuclei delle molecole poste in un forte campo magnetico: essa prevede l'invio di un impulso nella radiofrequenza che eccita contemporaneamente tutti gli spin diversi da zero. Gli spin eccitati irradiano un segnale durante il decadimento per tornare allo stato fondamentale. Questo segnale in emissione viene analizzato per risalire allo spettro NMR. Lo strumento utilizzato si compone di un superconduttore raffreddato a elio liquido (lega metallica con resistenza praticamente nulla) per produrre il campo magnetico. All'esterno del magnete è presente uno *strato* di vuoto (isolamento termico) seguito da uno *strato* di azoto liquido e un ulteriore *strato* di vuoto. Lo spettro rilevato, al fine di essere analizzato, deve essere (precedentemente) trasformato matematicamente. Dallo spettro finale dell'analisi NMR ¹H, si osservano tre caratteristiche ai fini della sua interpretazione:

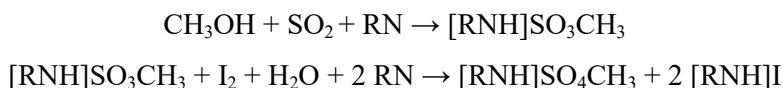
- *chemical shift*, che fornisce un'indicazione accurata del segnale osservato;
- *integrazione del segnale*, che rappresenta in modo diretto il numero di idrogeni all'interno di una molecola;
- *costanti di accoppiamento*, dovute alla sovrapposizione degli orbitali all'interno delle molecole, per cui danno un'indicazione del numero di legami coinvolti.

I campioni sono stati preparati inserendo in appositi tubicini (probe) una piccola quantità (circa 40 mg per il precursore solido e pochi mg per i liquidi ionici) della sostanza da analizzare diluita in 1 mL di solvente deuterato. Nel caso del composto PYR₁₃Br è stato usato cloroformio (CDCl₃) quale solvente

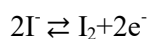
deuterato mentre per i liquidi ionici è stato utilizzato dimetilsolfossido deuterato (DMSO), a motivo della scarsa miscibilità di CDCl_3 con $\text{PYR}_{13}\text{TFSI}$ e $\text{PYR}_{13}\text{IM}_{14}$. L'analisi NMR è stata eseguita mediante uno spettrometro Bruker Avance III operante a 400 MHz.

2.3. Determinazione contenuto umidità

Il contenuto di umidità è stato determinato mediante titolazione coulombometrica (metodo Karl Fisher) basata sulle seguenti reazioni:



dove RN è una base azotata avente lo scopo di neutralizzare l'acido solforoso. 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 (metanolo). In presenza di acqua, lo strumento (titolatore), mediante un opportuno elettrodo, provoca ossidazione dello ioduro I^- a iodio I_2 :



il quale reagisce con H_2O . La titolazione viene monitorata mediante misura potenziometrica: in presenza di acqua il potenziale misurato tra due opportuni elettrodi immersi nella soluzione titolante risulta pari a circa 500 mV mentre a titolazione avvenuta risulta pari a poche decine di mV (lo strumento interrompe l'ossidazione di I^- a I_2). Lo iodio prodotto reagisce rapidamente (in rapporto stechiometrico) con l'acqua presente nel campione. La quantità di iodio (m) generata all'elettrodo è direttamente proporzionale alla quantità di carica trasferita all'elettrodo stesso secondo la legge di Faraday:

$$m = M Q / z F \quad [1]$$

dove Q è la carica totale che attraversa la soluzione, z è il numero di valenza dello ione I^- (pari alle moli di elettroni trasferite per mole di ioni I^-), F (= 96485 C mol⁻¹) è la costante di Faraday e M è la massa totale del campione analizzato. Il valore m, calcolato direttamente dallo strumento, permette di determinare la massa di H_2O presente nel campione. Questa analisi (nota la massa totale M del campione) permette di calcolare il livello di umidità nei liquidi ionici, verificando la validità del processo di essiccazione.

Il contenuto di acqua è stato determinato mediante un titolatore coulombometrico automatico Mettler Toledo DL32 su campioni (liquido ionico) di circa 0,5 g. La soluzione titolante (Hydranal 34836 Coulomat AG) è stata fornita dalla Aldrich. Le titolazioni sono state effettuate in un ambiente ad umidità controllata (< 10 ppm a 20 °C) al fine di evitare contaminazioni con l'esterno.

2.4. Spettrofotometria UV-Vis

Il tenore di purezza dei liquidi ionici preparati è stato controllato mediante misure spettrofotometriche UV-Vis. Questa tecnica di analisi è basata sull'assorbimento della radiazione elettromagnetica, nell'intervallo di frequenza del visibile e dell'ultravioletto, da parte di molecole che passano dallo stato elettronico fondamentale a uno eccitato. Lo strumento utilizzato prende il nome di spettrofotometro ed è composto dalle seguenti parti:

i) sorgente di energia radiante nello spettro UV-Vis; ii) monocromatore (per isolare un intervallo ristretto di radiazioni nella lunghezza d'onda di interesse); iii) cuvetta in quarzo (contenitore del campione investigato); iv) rivelatore.

Lo strumento utilizzato, denominato a "doppio raggio", consente di confrontare continuamente il segnale del campione con quello prodotto dal riferimento (denominato "bianco") costituito dal solvente puro, eliminando in tal modo le interferenze dovute al solvente stesso. Lo spettro risultante riporta in ascissa la lunghezza d'onda (espressa in nanometri) e in ordinata il valore dell'assorbanza. Ogni picco è caratteristico di una transizione tra livelli energetici.

La spettrofotometria UV-Vis è stata utilizzata per valutare il tenore di impurezze presenti nei liquidi ionici sintetizzati. L'assorbanza di una specie chimica è direttamente proporzionale alla sua concentrazione tramite la legge di Lambert-Beer:

$$A = \varepsilon l C \quad [2]$$

dove A è l'assorbanza, ε (assorbanza molare) è una grandezza che dipende dalla specie chimica, dal tipo di solvente e dalla lunghezza d'onda, l è la lunghezza d'onda e C la concentrazione. Le misure spettrofotometriche sono state eseguite (a temperatura ambiente) in un intervallo di frequenza compreso tra 190 e 700 nm (risoluzione pari a 0,5 nm) mediante uno spettrofotometro UV-1800 Shimadzu. Sono state impiegate cuvette aventi un "cammino ottico" pari a 10 mm. I liquidi ionici sono stati precedentemente diluiti (rapporto 1:4 in volume) in etanolo (Carlo Erba, > 99,5 %) al fine di attenuare il segnale di assorbanza (evitando di eccedere il valore di fondo scala dello strumento).

2.5. Fluorescenza raggi X

La fluorescenza a raggi X (EDX) è una tecnica di spettroscopia in emissione di raggi X che permette l'identificazione degli elementi chimici presenti nei campioni esaminati. È stata utilizzata una radiazione X di energia e intensità appropriate, la quale genera (per effetto fotoelettrico) una vacanza in un guscio interno dell'atomo di un elemento. Tale posizione è rapidamente occupata da un elettrone che appartiene ad uno dei gusci più esterni, che (nella fase di *diseccitazione*) produce a sua volta un fotone avente contenuto energetico pari alla differenza tra i valori (di energia) dell'elettrone nelle posizioni iniziale e finale, rispettivamente. Pertanto, in seguito alla penetrazione di un fascio di raggi X nel materiale, sono prodotti fotoni aventi differenti contenuti energetici e in grado di dare luogo a uno spettro. Quest'ultimo riporta in ordinata il numero dei fotoni caratteristici emessi dall'elemento (conteggi) e in ascissa l'energia dei fotoni (espressa in KeV). Misurando posizione e area di un picco è possibile risalire alla presenza dell'elemento cui esso corrisponde e alla sua concentrazione. Il sistema di misura utilizzato è composto dalle seguenti parti:

i) tubo a raggi X; ii) rivelatore; iii) sistema di acquisizione X con multicanale.

Questa tecnica di analisi esibisce i seguenti vantaggi: brevità e semplicità di esecuzione; esiguo volume del campione da analizzare; non distruttiva. Contestualmente, presenta alcuni limiti concernenti i composti solidi (non è possibile analizzare le parti interne e/o disomogenee di un solido) e gli elementi chimici più leggeri (non possono essere rilevati elementi con massa inferiore al sodio). Nel caso dei liquidi ionici $\text{PYR}_{13}\text{TFSI}$ e $\text{PYR}_{13}\text{IM}_{14}$ l'analisi è volta alla ricerca di tracce di bromo, principale impurezza di questi composti.

Le analisi EDX sono state eseguite mediante uno spettrometro Shimadzu EDX-720. I campioni liquidi sono stati inseriti in appositi contenitori a forma di tubi (volume e diametro pari a 0,6 mL e 5 mm, rispettivamente) dotati di estremità forate di cui una chiusa con Mylar (poliestere trasparente alla radiazione x). Il tempo di analisi è stato fissato a 200 secondi con canale da 50 KV (indicato per analisi di elementi da Ti a U). Inizialmente sono stati analizzati due campioni di taratura, costituiti da soluzioni acquose di KBr e aventi contenuto di Br⁻ pari rispettivamente a 100 e 1.000 mg L⁻¹, al fine di determinare una curva di taratura. Quest'ultima è stata ricavata dall'area dei picchi (riferiti a Br⁻) presenti negli spettri dei due campioni (evidenziati nelle Figure 5 e 6):

- area picco del campione di taratura 100,0 (± 0,1) mg L⁻¹ = 2,21 ± 0,02
- area picco del campione di taratura 1.000,0 (± 0,1) mg L⁻¹ = 19,88 ± 0,04

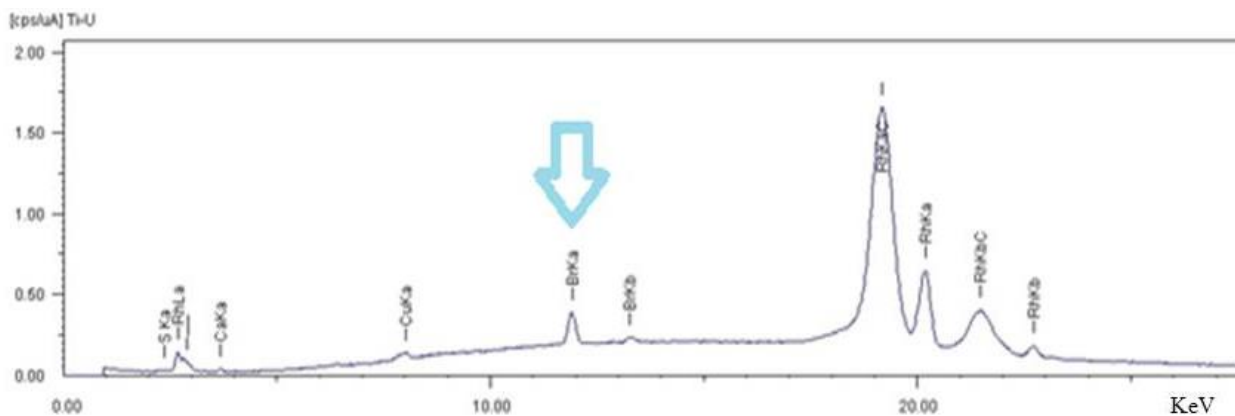


Figura 5: Spettro EDX del campione di taratura avente titolo pari a 100 mg L⁻¹. (↓) picco riferito a KBr.

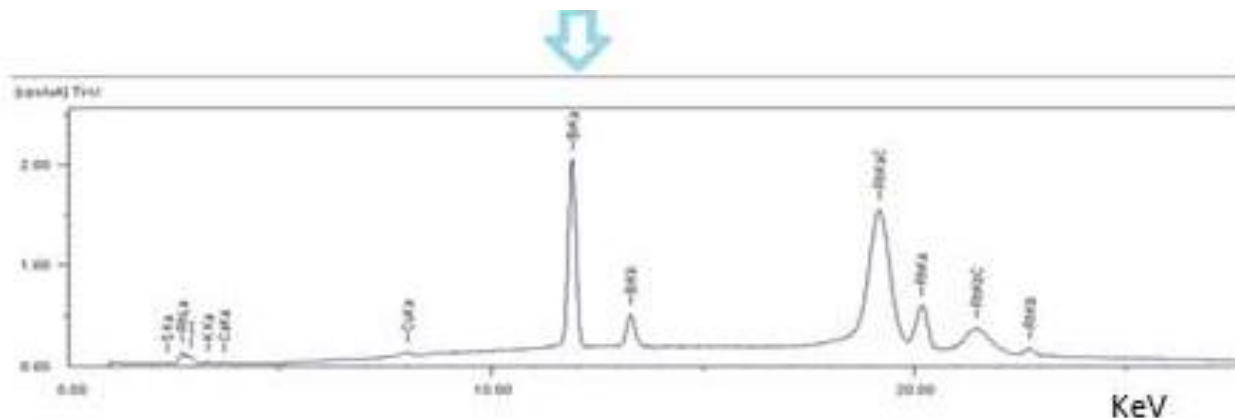


Figura 6: Spettro EDX del campione di taratura avente titolo pari a 1.000 mg L⁻¹. (↓) picco riferito a KBr.

La curva di taratura, riportata in Figura 7, può essere espressa mediante l'equazione:

$$y = 50,24x \quad [3]$$

ove x e y rappresentano, rispettivamente, l'area del picco relativo a Br⁻ (determinato dallo strumento) e la concentrazione dello stesso bromuro.

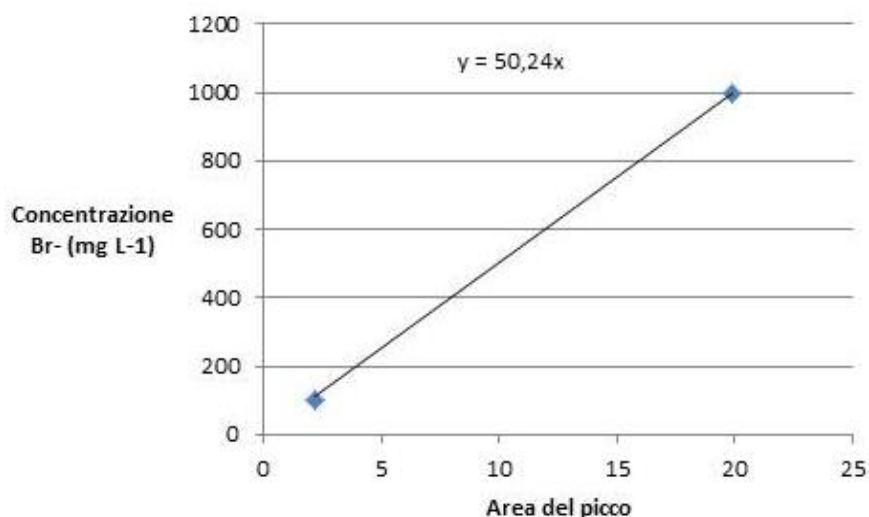


Figura 7: Retta di calibrazione relativa alla concentrazione Br- in funzione dell'area del picco relativo.

2.6. Analisi termica

Le proprietà termiche dei campioni di liquidi ionici sintetizzati sono state investigate mediante calorimetria differenziale a scansione (individuazione delle transizioni di fase) e analisi termogravimetrica (determinazione della stabilità termica).

La calorimetria a scansione differenziale (DSC) è una tecnica analitica usata per studiare la transizione termica di un materiale, ad es., fusione, cristallizzazione, transizione vetrosa. Il campione da analizzare è comparato con un riferimento all'interno di un forno in cui la temperatura è incrementata (scansione in riscaldamento) o diminuita (raffreddamento). Differenti quantità di calore (registrate dallo strumento) sono fornite (o sottratte) al campione in modo tale da mantenere la sua temperatura pari a quella del riferimento.

L'analisi DSC sui liquidi ionici $\text{PYR}_{13}\text{TFSI}$ e $\text{PYR}_{13}\text{IM}_{14}$ e sul precursore PYR_{13}Br (investigato a scopo di confronto) sono state condotte con un calorimetro TA Instruments (Model Q100). I campioni da analizzare sono stati alloggiati in crogioli di alluminio sigillati ermeticamente all'interno di un ambiente a umidità controllata (< 10 ppm) al fine di evitare contaminazioni con l'esterno. I campioni sono stati sottoposti a ripetuti cicli termici e, in seguito, tenuti a temperatura sub-ambiente per garantirne la completa cristallizzazione [17]. Di converso, la presenza di fase amorfa nei campioni comporterebbe un'alterazione dei risultati ottenuti (ad es., comparsa nel termogramma di un picco esotermico dovuto alla cristallizzazione della fase amorfa e spostamento del picco endotermico di fusione verso temperature inferiori rispetto a quella effettiva). Dopo completa cristallizzazione, i campioni sono stati raffreddati a una velocità di $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ sino a $-140\text{ }^\circ\text{C}$ e, successivamente, riscaldati ($10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$) sino a $100\text{ }^\circ\text{C}$. I risultati ottenuti sono riportati come termogrammi ove il flusso termico (misurato in W g^{-1}), derivato dalle transizioni di fase nei campioni, è espresso in funzione della temperatura.

La termogravimetria (TGA) è un'analisi termica che consente di rilevare (e registrare in continuo) le variazioni di massa di un campione, posto in atmosfera controllata, in funzione della temperatura o del tempo. Pertanto, è utilizzata per determinare la stabilità termica dei materiali. Lo strumento si compone delle seguenti parti: *i*) bilancia termica; *ii*) forno; *iii*) sistema di gas di spurgo per assicurare un'atmosfera inerte

(argon). I campioni (5-10 mg) sono alloggiati in un crogiolo di alluminio e, in seguito, inseriti (alla temperatura ambiente) nel forno dello strumento (Perkin Elmer TG/DTA). L'analisi è stata eseguita sottoponendo i campioni (in atmosfera di argon) a una scansione in riscaldamento sino a 600 °C a una velocità pari a 10 °C min⁻¹.

2.7. Caratterizzazione chimico-fisica

La caratterizzazione chimico-fisica dei liquidi ionici PYR₁₃TFSI e PYR₁₃IM₁₄, sintetizzati nel corso del presente tirocinio, ha previsto la determinazione delle densità e conducibilità ionica specifica.

La densità è stata determinata mediante un picnometro, che è costituito da un piccolo recipiente in vetro, chiuso da un tappo dotato di capillare, e un riferimento in grado di determinare il livello di liquido. Lo strumento è in grado di determinare il volume del campione, la cui massa è stata misurata mediante una bilancia analitica. Il valore della densità (d) è ricavato mediante l'equazione (ove m e V rappresentano la massa e il volume, rispettivamente).

$$d = m / V \quad [4]$$

Le proprietà di trasporto dei liquidi ionici sono state investigate in termini di conducibilità ionica specifica (σ) grandezza che esprime la capacità di un 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 stata determinata mediante un conduttimetro (CRISON micro CM 2200) che applica al campione sotto esame una tensione sinusoidale alternata (al fine di minimizzare polarizzazione e reazioni spurie agli elettrodi) con frequenza pari a 1.000 Hz. Lo strumento è costituito da una cella conduttimetrica, dotata di due elettrodi di platino, che contiene il liquido ionico sotto esame.

Il valore della conducibilità specifica (σ) è stato ricavato dall'equazione:

$$\sigma = \frac{1}{R} / k \quad [5]$$

ove R e k rappresentano, rispettivamente, la resistenza (misurata dal conduttimetro) del liquido ionico esaminato e il valore della *costante di cella*. Quest'ultima è stata ricavata mediante una soluzione acquosa di KCl a titolo noto (0,01 M).

3. RISULTATI e DISCUSSIONE

I risultati dell'analisi NMR sono riportati in Figura 8, che mostra gli spettri $^1\text{H-NMR}$ dei materiali PYR_{13}Br (pannello alto), $\text{PYR}_{13}\text{TFSI}$ (medio) e $\text{PYR}_{13}\text{IM}_{14}$ (basso). Si osservano sei picchi distinti associati, rispettivamente, a sei differenti posizioni occupate dagli idrogeni nel catione di ogni materiale investigato. Il valore dell'area sottesa dai picchi è pari al numero di atomi di idrogeno presenti in ciascuna posizione. Questo verifica la struttura del catione $(\text{PYR}_{13})^+$ sia nei liquidi ionici $\text{PYR}_{13}\text{TFSI}$ e $\text{PYR}_{13}\text{IM}_{14}$ che nel precursore PYR_{13}Br , confermando la corretta sintesi dei materiali e, pertanto, la validità della procedura di sintesi. Il picco relativo all'acqua è visibile solo nello spettro dei due liquidi ionici mentre è assente nello spettro del precursore PYR_{13}Br , probabilmente dovuto alla immiscibilità di H_2O con il solvente CDCl_3 .

I liquidi ionici $\text{PYR}_{13}\text{TFSI}$ e $\text{PYR}_{13}\text{IM}_{14}$ hanno evidenziato un contenuto di acqua (rilevato mediante titolazione coulombmetrica) inferiore a 2 ppm. Tale valore risulta ideale in sistemi elettrolitici per applicazioni elettrochimiche, in particolare per batterie litio ione (la rimozione dell'acqua è fondamentale per l'utilizzo dei liquidi ionici nelle batterie al litio).

La Figura 9 riporta gli spettri UV-Vis (assorbanza vs. lunghezza d'onda) ottenuti, rispettivamente, per $\text{PYR}_{13}\text{TFSI}$ (pannello superiore) e $\text{PYR}_{13}\text{IM}_{14}$ (pannello inferiore). In entrambi i campioni, il picco a intensità maggiore è dovuto al liquido ionico (intorno a 200 nm). Entrambi i materiali presentano un buon grado di purezza: tuttavia $\text{PYR}_{13}\text{TFSI}$ esibisce un secondo picco molto più evidente a 230 nm. Tale differenza è probabilmente attribuibile al differente grado di purezza di PYR_1 utilizzata nella sintesi dei precursori. $\text{PYR}_{13}\text{IM}_{14}$ e $\text{PYR}_{13}\text{TFSI}$ sono stati sintetizzati da PYR_1 proveniente da Sigma-Aldrich e Acros, rispettivamente. Il precursore ottenuto da PYR_1 proveniente da Sigma-Aldrich mostra, difatti, un maggiore tenore di purezza come osservato in Figura 10 ove gli spettri evidenziano due picchi attorno 300 e 470 (lunghezza d'onda del visibile) nm, rispettivamente, molto più evidenti per PYR_{13}Br preparato da PYR_1 Acros. Da notare anche la differente colorazione osservata sia nei due tipi di PYR_1 (Acros è giallo intenso mentre Sigma-Aldrich è quasi incolore) che nei precursori ottenuti. Questo comportamento potrebbe essere dovuto a ossidazione della *N*-metilpirrolidina verso un composto chetonico.

Gli spettri ottenuti dalle misure EDX, eseguite sui liquidi ionici $\text{PYR}_{13}\text{TFSI}$ (pannello superiore) e $\text{PYR}_{13}\text{IM}_{14}$ (pannello inferiore), sono riportati in Figura 11. Non è visibile il picco relativo al bromo ($K\alpha = 11,91 \text{ KeV}$) la cui concentrazione è inferiore al limite di rilevabilità dello strumento. Tale valore può essere ricavato mediante l'equazione [3], conoscendo la sensibilità dello strumento ($0,01 \text{ mg L}^{-1}$), densità e massa dei campioni analizzati. Pertanto, la concentrazione di Br^- presente nei liquidi ionici investigati è inferiore a $0,50 \text{ mg L}^{-1}$, corrispondenti a 0,3 ppm.

La Figura 12 riporta il termogramma DSC del precursore PYR_{13}Br (pannello alto) e dei liquidi ionici $\text{PYR}_{13}\text{TFSI}$ (intermedio) e $\text{PYR}_{13}\text{IM}_{14}$ (basso). Il precursore evidenzia un netto picco endotermico attorno $35 \text{ }^\circ\text{C}$ (a temperatura ambiente PYR_{13}Br si presenta allo stato solido), preceduto da un profilo (endotermico) molto meno pronunciato centrato a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ e ascrivibile ad una transizione di fase solido-solido. Pertanto, PYR_{13}Br può essere classificato come liquido ionico (temperatura fusione $< 100 \text{ }^\circ\text{C}$). Il campione $\text{PYR}_{13}\text{TFSI}$ presenta un unico picco endotermico centrato a $11 \text{ }^\circ\text{C}$ dovuto alla fusione, in accordo con i risultati riportati in letteratura [22]. Ciò indica assenza di transizioni solido-solido a basse temperature

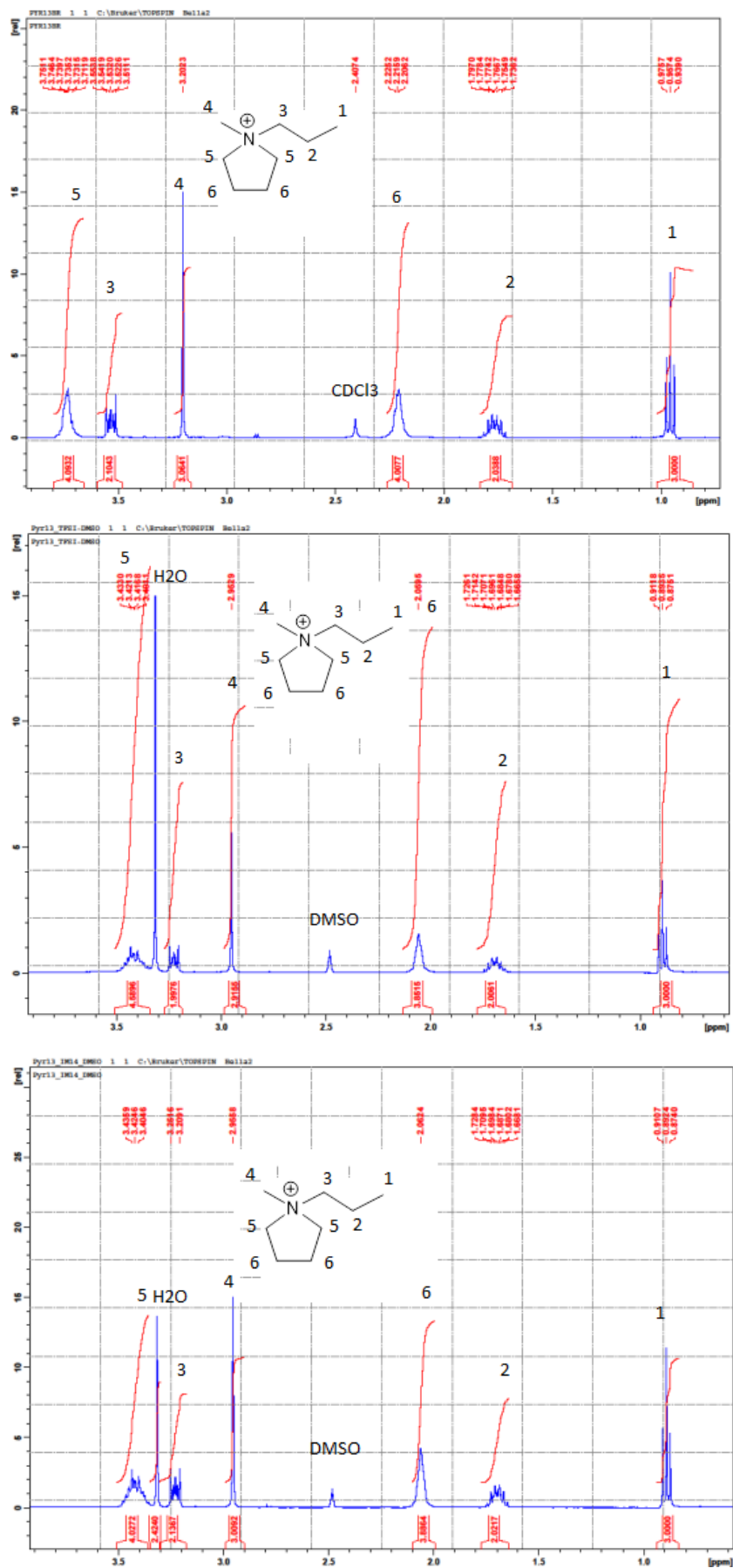


Figura 8: Spettro ¹H-NMR di PYR₁₃Br (alto), PYR₁₃TFSI (medio) e PYR₁₃IM₁₄ (basso). La struttura del catione (PYR₁₃)⁺ è riportata come inserto per l'identificazione dei picchi.

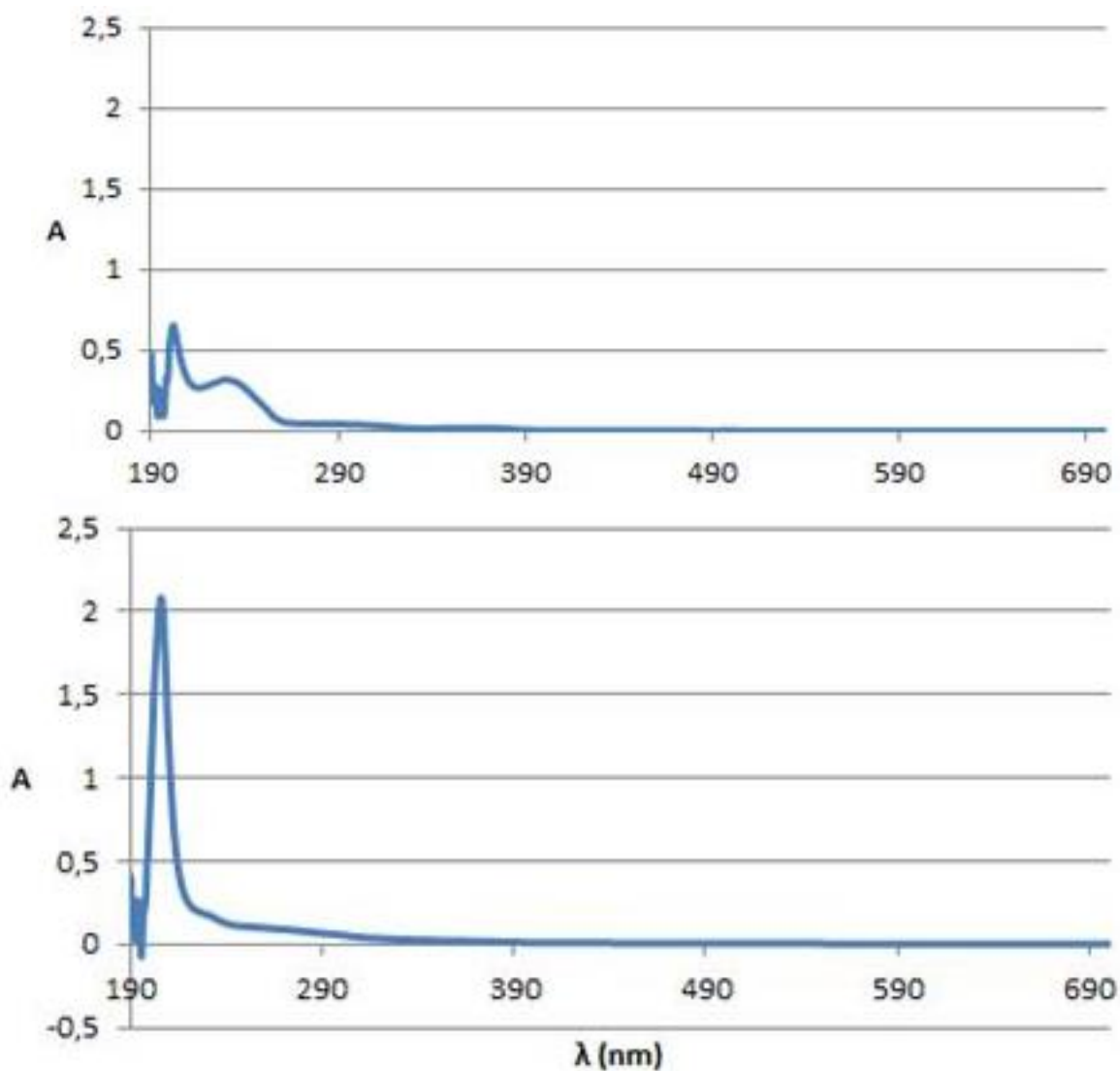


Figura 9: Spettro UV-Vis dei liquidi ionici PYR₁₃TFSI (alto) e PYR₁₃IM₁₄ (basso).

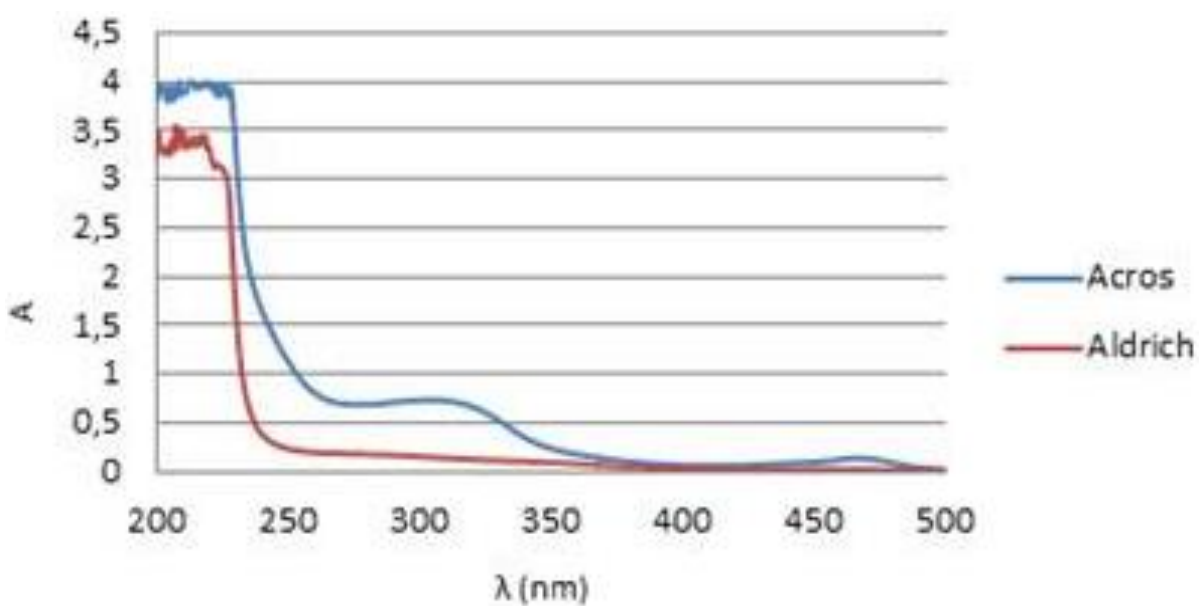


Figura 10: Spettri UV-Vis relativi a precursori PYR₁₃Br ottenuti da PYR₁ avente differente provenienza.

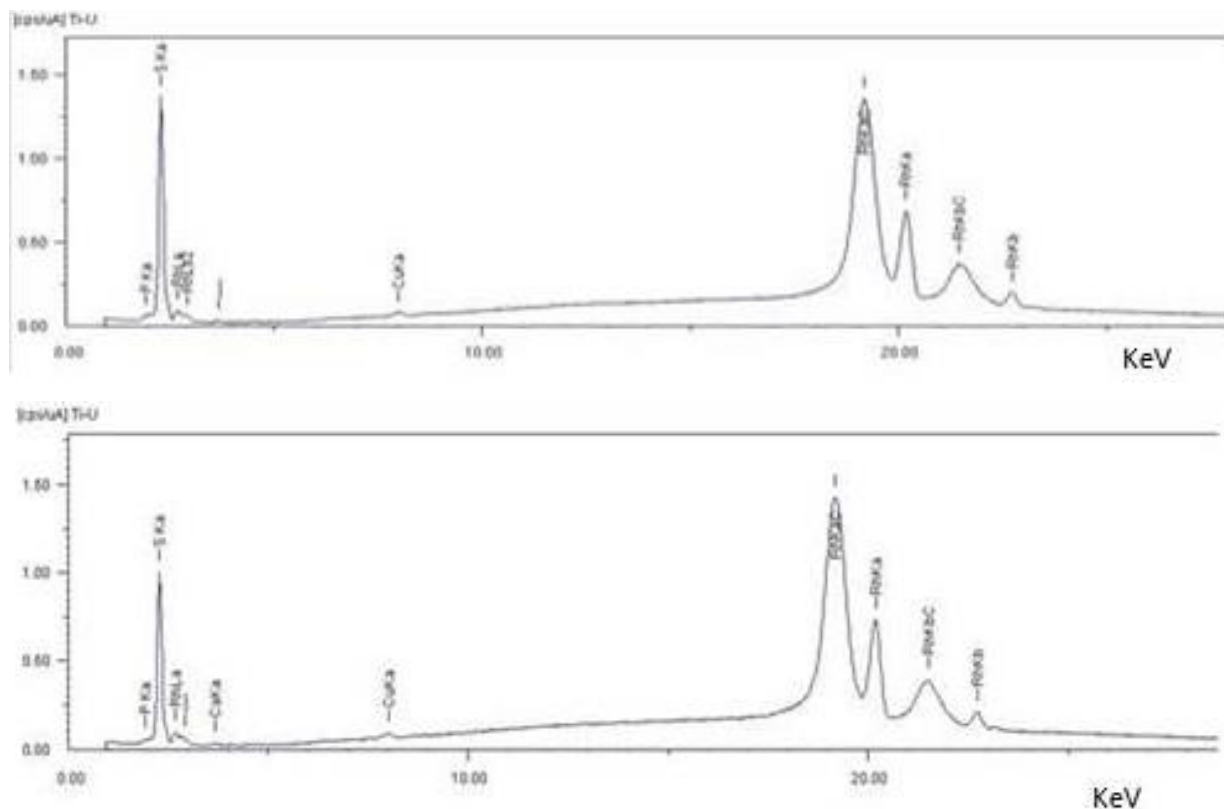


Figura 11.: Spettro EDX dei campioni PYR₁₃TFSI (alto) e PYR₁₃IM₁₄ (basso).

e una completa cristallizzazione del campione (non sono presenti picchi esotermici dovuti a “*cold-crystallization*”) [17]. Rispetto a PYR₁₃Br, PYR₁₃TFSI presenta una temperatura di fusione più bassa dovuta a interazioni ioniche più deboli, imputabili alla minore densità superficiale di carica dell’anione TFSI⁻ rispetto Br⁻. Di converso, PYR₁₃IM₁₄ non esibisce alcun picco (endotermico) di fusione, ma semplicemente un flesso attorno -70 °C dovuto alla transizione vetrosa [22], suggerendo che tale liquido ionico passa dalla stato liquido a quello solido senza processo di cristallizzazione. Ciò è imputabile alla forte asimmetria dell’anione IM₁₄⁻, che impedisce la formazione del reticolo cristallino [22]. Pertanto, i campioni investigati mostrano una diminuzione del punto di fusione con l’incremento sia dell’ingombro sterico che dell’asimmetria dell’anione.

I termogrammi TGA dei campioni sintetizzati sono comparati in Figura 13. I liquidi ionici PYR₁₃TFSI e PYR₁₃IM₁₄ non esibiscono perdita in peso sino a 350 °C: PYR₁₃TFSI presenta una stabilità termica moderatamente più elevata, probabilmente dovuta alla simmetria dell’anione TFSI⁻ rispetto IM₁₄⁻. Il precursore PYR₁₃Br esibisce una stabilità termica notevolmente inferiore (sino a circa 100 °C) imputabile all’ossidazione del bromuro (Br⁻) a bromo (Br₂) e successiva volatilizzazione di Br₂. Pertanto, le proprietà termiche del liquido ionico sono influenzate dalla natura dell’anione.

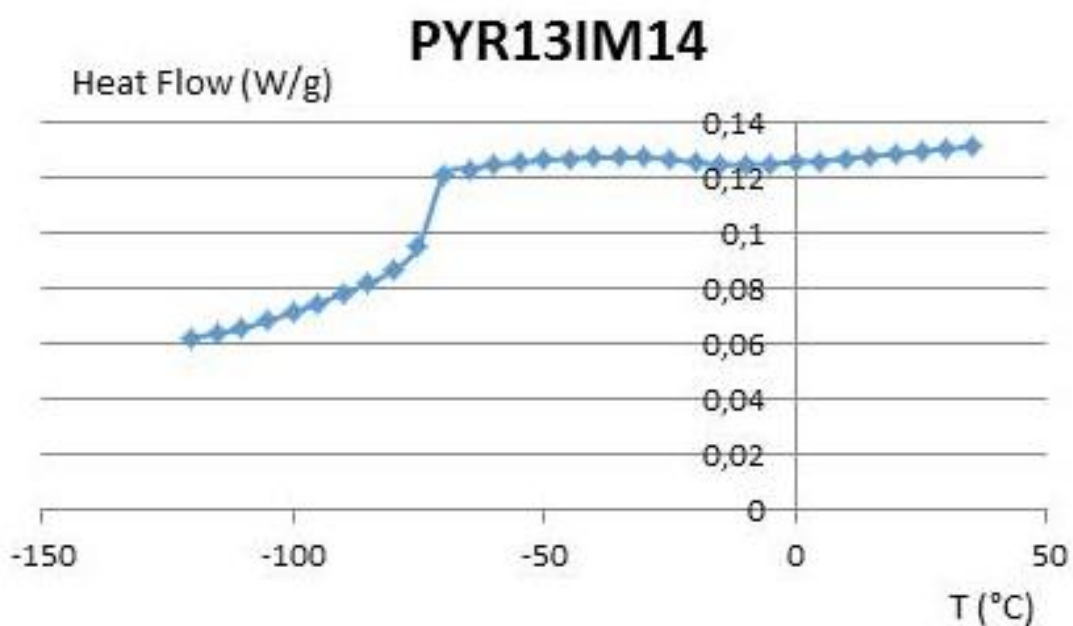
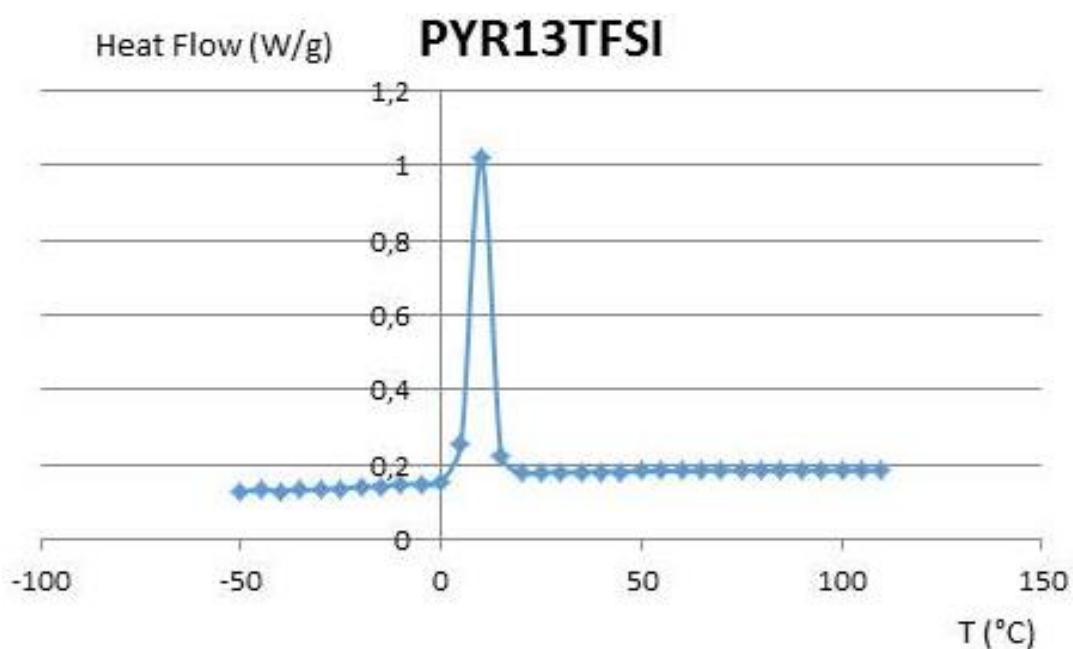
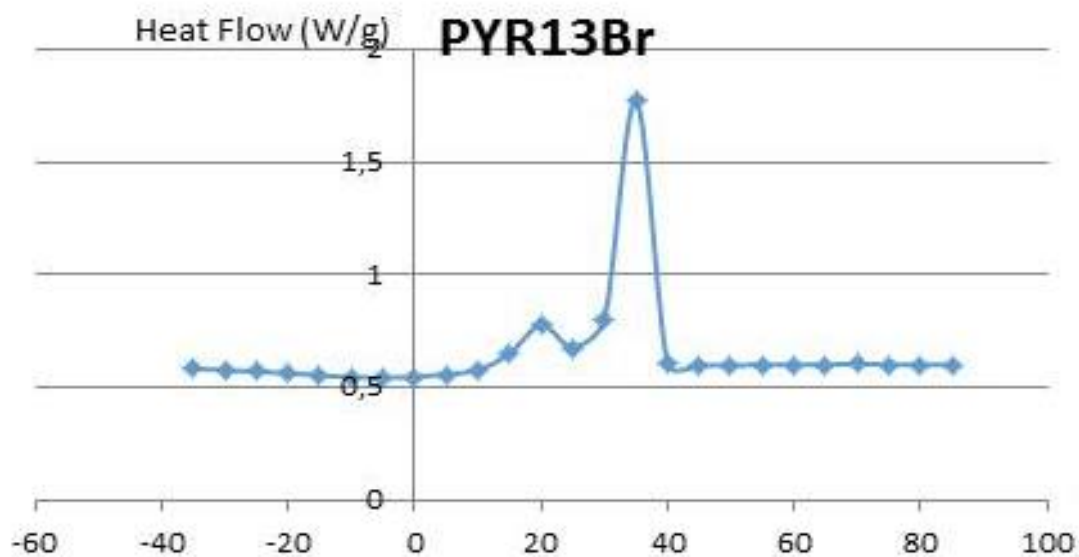


Figura 12: Termogramma DSC del precursore PYR_{13}Br e dei liquidi ionici $\text{PYR}_{13}\text{TFSI}$ e $\text{PYR}_{13}\text{IM}_{14}$.

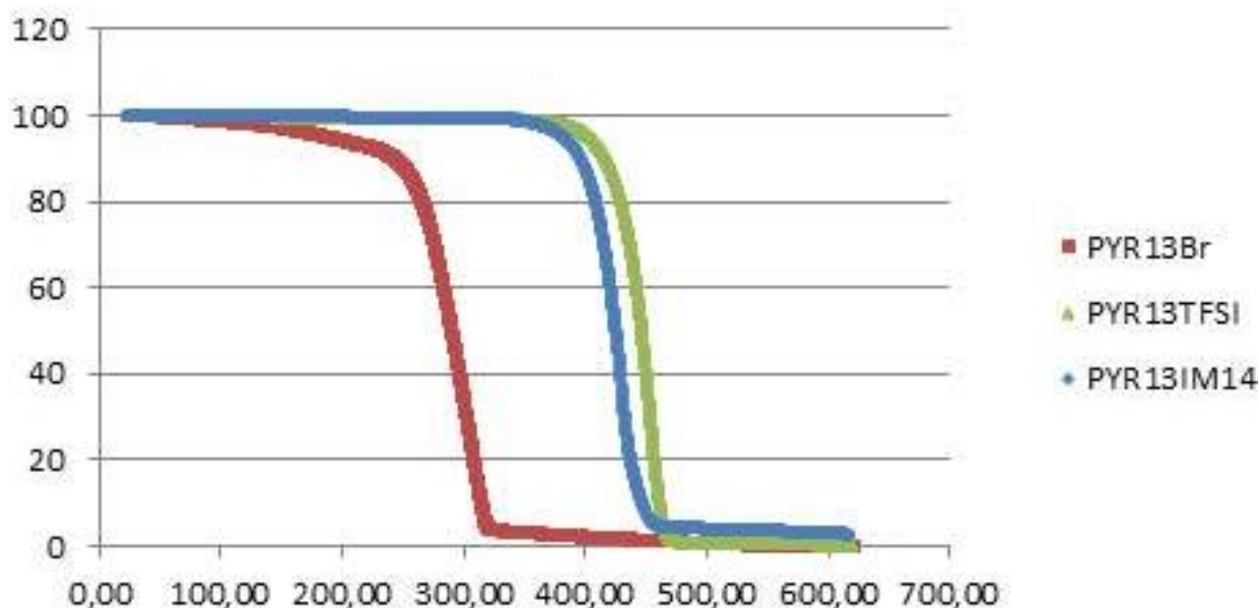


Figura 13: Termogramma TGA del precursore PYR₁₃Br e dei liquidi ionici PYR₁₃TFSI e PYR₁₃IM₁₄.

I valori di densità (Tabella 5) sono in accordo con quelli riportati in letteratura [22]. PYR₁₃IM₁₄ presenta un incremento di densità pari a circa il 10 %, rispetto a PYR₁₃TFSI, a motivo del maggiore ingombro sterico dell'anione (IM₁₄)⁻ rispetto (TFSI)⁻.

Parametri	PYR ₁₃ TFSI	PYR ₁₃ IM ₁₄
Densità / g mL ⁻¹	1,43	1,56
Conducibilità ionica specifica / mS cm ⁻¹	4,16	0,58

Tabella 5: Valori di densità e conducibilità ionica specifica, determinati a 25,5 °C, dei liquidi ionici investigati.

I valori di conducibilità ionica specifica, determinati alla temperatura di 25,5°C, sono riportati in Tabella 5. Il valore determinato (sperimentalmente) per la costante di cella è pari a 1,07 cm⁻¹. I liquidi ionici investigati presentano valori di conducibilità attorno al mS cm⁻¹ o superiore. In particolare il valore di conducibilità di PYR₁₃IM₁₄ è circa un ordine di grandezza inferiore a quella di PYR₁₃TFSI, per effetto dell'elevato ingombro sterico dell'anione IM₁₄⁻ rispetto TFSI⁻ (che, di converso, è più mobile e conferisce migliori proprietà di trasporto). I risultati ottenuti sono leggermente maggiori rispetto i dati riportati in letteratura [22]. Tale comportamento è imputabile all'umidità assorbita dai liquidi ionici durante le misure (un incremento del contenuto di acqua comporta un aumento della conducibilità specifica). Un minore incremento è stato osservato per il liquido ionico PYR₁₃IM₁₄, probabilmente dovuto alla sua maggiore idrofobicità rispetto a PYR₁₃TFSI [22].

4. CONCLUSIONI

Nel presente rapporto tecnico sono descritte sintesi e caratterizzazione chimico-fisica dei liquidi ionici $\text{PYR}_{13}\text{TFSI}$ e $\text{PYR}_{13}\text{IM}_{14}$. Questi ultimi sono sali fusi (idrofobici) a temperatura ambiente e, a motivo delle loro interessanti proprietà chimico-fisiche in combinazione con l'assenza di volatilità e ininfiammabilità, sono stati proposti come componenti elettrolitici per svariati dispositivi elettrochimici in cui si richiedono elevata sicurezza e basso impatto ambientale. Il composto PYR_{13}Br (prodotto intermedio nel processo di sintesi dei liquidi ionici) è stato investigato a scopo di confronto.

È stata seguita una procedura di sintesi innovativa che prevede l'impiego di acqua deionizzata come unico solvente di processo e, pertanto, esibisce notevoli vantaggi in termini di impatto ambientale, costo e sicurezza, rispetto ai processi sia industriali che di laboratorio.

L'analisi NMR ha confermato la struttura dei liquidi ionici sintetizzati e, pertanto, la validità della procedura di sintesi. Inoltre la spettrofotometria UV-Vis e la fluorescenza a raggi X hanno evidenziato un elevato tenore di purezza nei materiali sintetizzati.

Le analisi eseguite mediante titolazione Karl-Fischer hanno rilevato un contenuto di umidità inferiore a 2 ppm. Questo conferma la validità della procedura di essiccazione adottata.

L'analisi TGA ha rivelato una stabilità termica sino a 350 °C: un modesto decremento è stato osservato per $\text{PYR}_{13}\text{IM}_{14}$, probabilmente dovuto alla maggiore asimmetria (e, pertanto, minore stabilità termica) dell'anione IM_{14}^- rispetto TFSI.

Le proprietà chimico-fisiche dei liquidi ionici sono dipendenti dalla natura dell'anione. I liquidi ionici investigati presentano un'elevata conducibilità alla temperatura ambiente, con valori pari a 4,16 mS cm^{-1} per $\text{PYR}_{13}\text{TFSI}$ e 0,58 mS cm^{-1} per $\text{PYR}_{13}\text{IM}_{14}$. La notevole differenza tra i valori (circa un ordine di grandezza) è dovuta alle maggiori dimensioni dell'anione IM_{14}^- rispetto TFSI. L'anione influenza anche la densità dei liquidi ionici, ma in misura minore. Difatti, un discostamento inferiore al 10 % è stato rilevato tra il valore di $\text{PYR}_{13}\text{TFSI}$ rispetto quello di $\text{PYR}_{13}\text{IM}_{14}$.

Queste interessanti proprietà rendono i liquidi ionici $\text{PYR}_{13}\text{TFSI}$ e $\text{PYR}_{13}\text{IM}_{14}$ promettenti candidati in qualità di componenti elettrolitici per dispositivi elettrochimici ad elevata sicurezza.

NOTE

Il presente rapporto tecnico riporta e descrive i risultati relativi all'attività di tirocinio, svolta dalla laureanda (tesi triennale) Elena Bandini dell'Università di Bologna Alma Mater Studiorum" (Corso di Laurea in Chimica e Tecnologie per l'Ambiente e i Materiali), presso i laboratori dell'Unità SSPT-PROMAS-MATPRO del Centro ENEA-Casaccia. Tutor accademico è la Prof. Elisabetta Venuti dell'Università di Bologna mentre il tutor ENEA è il Dott. Giovanni Battista Appetecchi. Tale attività è stata supportata, da un punto di vista sia scientifico-tecnologico che didattico, dai ricercatori ENEA annoverati tra gli autori. Il presente tirocinio è stato focalizzato sulle tematiche legate all'accumulo/risparmio energetico e alla salvaguardia ambientali; pertanto, si colloca pienamente nell'indirizzo universitario (energetico/ambientale) della laureanda.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Z. Yang, J. Zhang, M.C.W. Kintner-Meyer, X. Lu, D. Choi, J.P. Lemmon, J. Liu, *Chemical Reviews*, 111(5) (2011) 3577.
- [2] G.B. Appetecchi, M. Montanino, S. Passerini, *Ionic Liquid-based Electrolytes for High-Energy Lithium Batteries* in *Ionic Liquids Science and Applications*, ACS Symposium Series 1117, A.E. Visser, N.J. Bridges and R.D. Rogers editors, Oxford University Press, Inc., American Chemical Society, Washington, DC, USA, 2013.
- [3] P. Wasserscheid, W. Keim *Angew. Chem. Int. Ed.* 39 (2000) 3772.
- [4] R.D. Rogers, K.R. Seddon Eds., *Ionic Liquids-Industrial Application to Green Chemistry*, ACS Symposium Series 818; Oxford University Press (2002).
- [5] C. Chiappe, D. Pieraccini, *J. Phys. Org. Chem.* 18 (2005) 275.
- [6] Z.-B. Zhou, H. Matsumoto, K. Tatsumi, *Chem. Eur. J.* 11 (2005) 752.
- [7] W. Xu, E.I. Cooper, A.A. Angell, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 6170.
- [8] J.R.D. Rogers, K.R. Seddon, *Ionic Liquids: Industrial Application to Green Chemistry* (ACS Symposium Series 818), American Chemical Society, Washington, 2002.
- [9] H. Ohno, Ed. John Wiley & Sons Inc., Hoboken, *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids* New Jersey (2005).
- [10] M. Montanino, F. Alessandrini, S. Passerini, G.B. Appetecchi, *Electrochim. Acta* 96 (2013) 124.
- [11] M. Moreno, M. Montanino, M. Carewska, G.B. Appetecchi, S. Jeremias, S. Passerini, *Electrochim. Acta* 99 (2013) 108.
- [12] H. Sakaebe, H. Matsumoto, *Electrochem. Commun.* 5 (2003) 594.
- [13] A. Noda, M.A.B.H. Susan, K. Kudo, S. Mitsushima, K. Hayamizu, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 4024.
- [14] J.-H. Shin, W.A. Henderson, S. Passerini, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A978.
- [15] J.-H. Shin, W.A. Henderson, S. Passerini, *Electrochem. Solid-State Lett.* 8 (2005) A125.
- [16] J.-H. Shin, W.A. Henderson, G.B. Appetecchi, F. Alessandrini, S. Passerini, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 3859.
- [17] W.A. Henderson and S. Passerini, *Chem. Mater.* 16 (2004) 2881.
- [18] D.R. MacFarlane, P. Meakin, J. Sun, N. Amini, M. Forsyth, *J. Phys. Chem.* 103 (1999) 4164.
- [19] S. Passerini, G.B. Appetecchi, *MRS Bull.* 38 (2013) 540.
- [20] M. De Francesco, E. Simonetti, G. Giorgi, G.B. Appetecchi, *Challenges* (2017)
- [21] B.R. Clare, P.M. Bayley, A.S. Best, M. Forsyth, D.R. MacFarlane, *Chem. Commun.* (2008) 2689.
- [22] G.B. Appetecchi, M. Montanino, M. Carewska, M. Moreno, F. Alessandrini, S. Passerini, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 1300.

ENEA
Servizio Promozione e Comunicazione
www.enea.it

Stampa: Laboratorio Tecnografico ENEA - C.R. Frascati
gennaio 2018