Agenzia nazionale per le nuove tecnologie,
l'energia e lo sviluppo economico sostenibile

MINISTERO DELLA
TRANSIZIONE ECOLOGICA

Ricerca di Sistema elettrico

Preparazione e caratterizzazione di membrane ionomeriche con carica positiva

Prof. Andrea Pucci

Università di Pisa
Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale

Report RdS_PTR2020_217

PREPARAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DI MEMBRANE IONOMERICHE CON CARICA POSITIVA

Prof. Andrea Pucci

Aprile 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA
Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - II annualità
Obiettivo : *Tecnologie*
Progetto: 1.2 Sistemi di accumulo, compresi elettrochimico e power to gas, e relative interfacce con le reti
Work package: 3 Power to gas
Linea di attività: 3.48 Studio e sviluppo di membrane a scambio anionico
Responsabile del Progetto: Giulia Monteleone ENEA
Responsabile del Work package: Luca Turchetti ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Studio e sviluppo di membrane a scambio anionico"
Responsabile scientifico ENEA: Luca Turchetti
Responsabile scientifico Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale dell'Università di Pisa: Prof. Andrea Pucci

INDICE

SOMMARIO 4
1 INTRODUZIONE 5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI 6
2.1 MODIFICA DEL CELGARD 6
2.2 PREPARAZIONE DELLE MEMBRANE A CONDUCIBILITÀ ANIONICA MEDIANTE DEPOSIZIONE DELLA SOLUZIONE DI FUMION SU SUPPORTO DI CELGARD 8
2.3 PREPARAZIONE DELLE MEMBRANE A CONDUCIBILITÀ ANIONICA A BASE DI POLICHETONE FUNZIONALIZZATO SU SUPPORTO DI CELGARD 11
2.4 RISULTATI 22
3 CONCLUSIONI 24
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI 25
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI 26

Sommario

Nel corso della presente collaborazione tra Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale dell'Università di Pisa e ENEA, l'unità di ricerca di Pisa ha preparato due differenti tipologie di membrane a scambio anionico basate entrambe sull'impiego di un supporto solido e chimicamente stabile a base di polipropilene denominato Celgard. Le due differenti strategie hanno previsto la deposizione di due tipi differenti di ionomero polimerico: il primo, a base di uno ionomero commerciale denominato Fumion FAA-3 e corrispondente a un polimero aromatico con gruppi eterei in catena principale e funzionalizzato con gruppi di tetra-alchil ammonio bromuro e depositato con la tecnica dell'inversione di fase su Celgard tal quale o funzionalizzato con gruppi amminici in superficie mediante trattamento al plasma freddo atmosferico. Il trattamento al plasma è stato condotto in presenza di differenti composti organici volatili a base azotata; il secondo, uno ionomero di sintesi a base di un polichetone funzionalizzato con gruppi imidazolici mediante l'impiego del 1-(3-amminopropil)-imidazolo e attraverso il processo Paal-Knorr. Il polimero funzionalizzato è stato successivamente ancorato al supporto di Celgard tal quale mediante un processo di reticolazione a partire da ammine bifunzionali (lineare o ciclica). I gruppi funzionali imidazolici sono stati convertiti successivamente in gruppi carichi positivamente mediante trattamento in-situ con ioduro di etile per conferire la conducibilità anionica.
Tutte le membrane preparate sono state caratterizzate mediante tecniche spettroscopiche e termogravimetriche per determinarne la composizione e la stabilità termica. Le membrane sono state infine caratterizzate per i test di conducibilità anionica in collaborazione con ENEA.

1 Introduzione

Il presente lavoro rientra nell'attività di ricerca WP3 - LA3.48 dal titolo "Studio e sviluppo di membrane a scambio anionico" relativa all'accordo di collaborazione tra il Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale dell'Università di Pisa ed ENEA nell'ambito dell'Accordo di Programma MiSE-ENEA sulla Ricerca di Sistema Elettrico Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021. In particolare, alla luce dello stato dell'arte sui metodi di preparazione e delle relative prestazioni di membrane anioniche, l'attività di ricerca ha riguardato l'individuazione delle procedure di produzione più convenienti e la selezione dei materiali più idonei in relazione agli obiettivi del progetto. A seguito di tale investigazione, sono stati individuati differenti percorsi allo scopo di ottimizzare il prodotto preparato in termini di prestazioni e durabilità nel tempo.
Le membrane preparate durante l'anno di investigazione sono basate sull'impiego di un supporto polimerico di tipo commerciale, il Celgard 3501, costituito da una membrana microporosa di polipropilene avente spessore 25 micrometri (Figura 1) necessaria per conferire al materiale la resistenza strutturale per sostenere le elevate pressioni dell'idrogeno (circa 30 bar) nella cella elettrolitica[1].

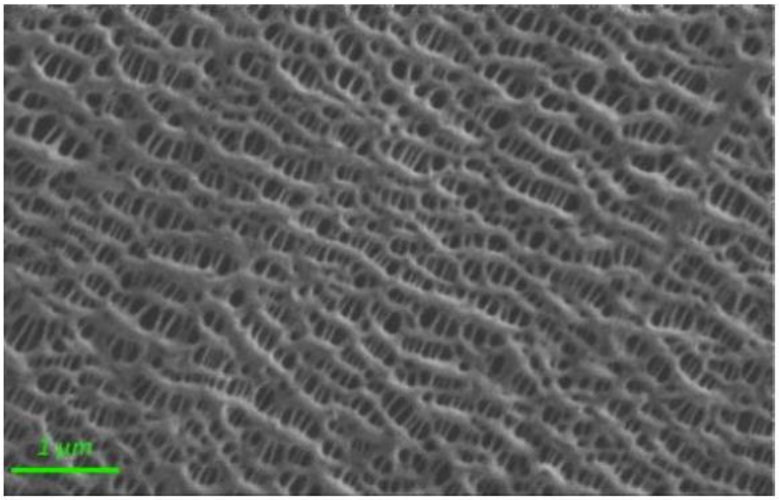

Figura 1. Micrografia al microscopio a scansione elettronica (SEM) del Celgard 3501 utilizzato in questa sperimentazione (scale bar = 1 micrometro).

Ai fini di questo lavoro, è stato utilizzato il Celgard 3501 tal quale e post-funzionalizzato in superficie con gruppi azotati mediante una procedura al plasma atmosferico di tipo jet per la generazione di un plasma freddo in presenza di sostanze organiche volatili azotate come l'ammoniaca. Le specie amminiche innestate sulla superficie del supporto hanno la finalità di incrementare la polarità della superficie e incrementare l'interazione con i materiali ionici carichi positivamente da introdurre per garantire la conducibilità anionica e le prestazioni come membrana a scambio anionico.
Dopo ricerca bibliografica e disponibilità di materiali a conducibilità anionica a livello commerciale, la sperimentazione si è concentrata su due tipologie di specie polimeriche cariche positivamente:
1) Fumion FAA-3: soluzione al 10% in peso in N-metilpirrolidone (NMP) contenente un polimero aromatico con gruppi eterei in catena principale e funzionalizzato con gruppi di tetra-alchil ammonio bromuro – disponibile commercialmente;
2) Polichetone funzionalizzato mediante reazione di Paal-Knorr con 1-(3-amminopropil)-imidazolo e successiva quaternizzazione con ioduro di etile. Due polimeri a differente composizione sono stati preparati e impiegati nella sperimentazione. La funzionalità imidazolica è stata selezionata in quanto più stabile nelle condizioni alcaline rispetto ai tradizionali ioni di tetra-alchil ammonio.

I due differenti materiali sono stati depositati sulle membrane di Celgard mediante un'interazione fisica attraverso un processo di inversione di fase, oppure mediante una reticolazione chimica con diammina

primaria nel caso dei polichetoni funzionalizzati. Differenti membrane sono state preparate sulla base della tipologia di supporto e di specie supportata a conducibilità anionica.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Modifica del Celgard

Il substrato di Celgard 3501 commerciale (spessore 25 micrometri, di qui in avanti semplicemente Celgard) è stato funzionalizzato superficialmente mediante trattamento al plasma atmosferico[2] in presenza di un'atmosfera satura di vapori di 5 differenti composti organici volatili contenenti azoto: 1) ammoniaca, 2) amminopropiltrietossisilano, 3) dimetilamminopropiltrietossisilano, 4) acetonitrile (CH_3CN) e 5) allilammina (Figura 2).

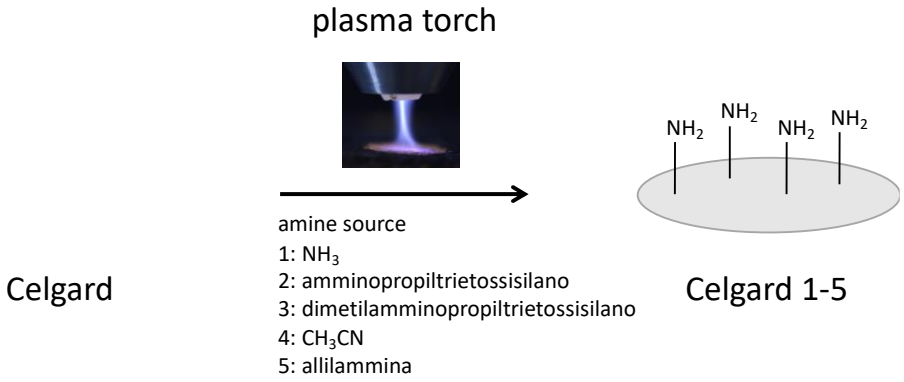

Figura 2. Schema di modifica del supporto di Celgard mediante plasma atmosferico in presenza di sorgenti di gruppi amminici.

Al fine di caratterizzare il supporto dopo il processo di funzionalizzazione i campioni di Celgard 1 e Celgard 5 sono stati selezionati a campione e studiati mediante microscopia FTIR, analisi elementare per determinare il contenuto di azoto e angolo di contatto.

Dall'analisi degli spettri IR, registrati sia per il campione di Celgard che per i due campioni modificati con ammoniaca (Celgard 1) e con allilammina (Celgard 5), non è stato possibile constatare la comparsa di bande di assorbimento dovute all'innesto di questi gruppi sulla superficie del supporto di polipropilene (Figura 3).

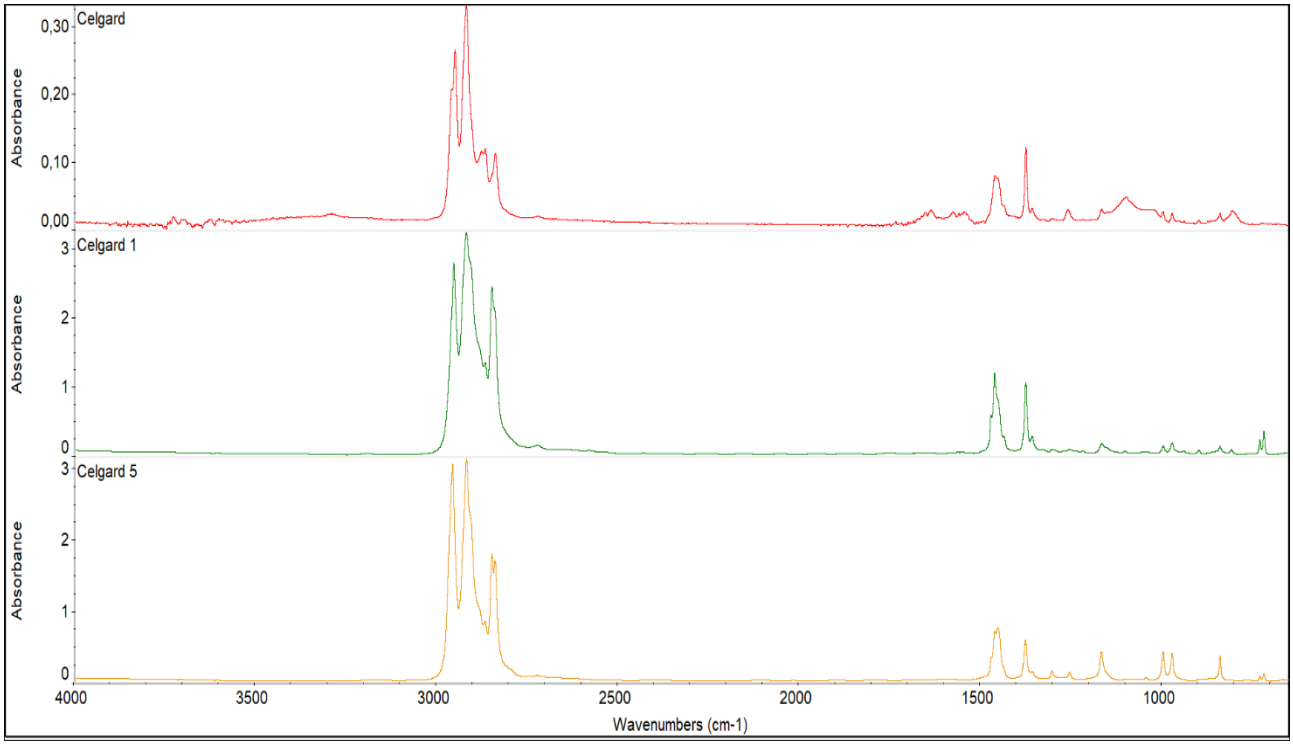

Figura 3. Spettri FTIR in modalità ATR del campione di Celgard tal qual quale, Celgard 1 e Celgard 5.

Gli assorbimenti presenti a circa 3000 cm^{-1} e 1500 cm^{-1} sono da attribuire rispettivamente agli stretching e ai bending dei legami C-H che compongono il supporto di Celgard.

Per valutare se effettivamente il processo di funzionalizzazione si fosse svolto con successo, è stata svolta l'analisi elementare su tutti e tre i campioni, ottenendo i risultati riportati in tabella 1. Nonostante i valori di azoto prossimi al limite di rilevabilità, i valori registrati diversi da zero suggeriscono che il processo di funzionalizzazione ha introdotto i gruppi desiderati. Dato che la funzionalizzazione non interessa tutto il bulk del materiale del supporto ma solo la superficie, la misura dell'angolo di contatto risulta essere diagnostica.

Tabella 1. Valori di angolo di contatto e di analisi elementare.

Campione	***Angolo di contatto (°)***	***Analisi elementare (%C, H, N)***
Celgard	100.06	84.78, 14.04, 0.00
Celgard 1	77.64	84.04, 14.10, 0.02
Celgard 5	77.53	84.03, 14.03, 0.01

Una diminuzione considerevole dell'angolo di contatto di più di 20° suggerisce che il processo di modifica sia avvenuto con successo e che i materiali Celgard modificati al plasma presentano una superfice molto più polare rispetto al materiale di partenza commerciale. Questo dato risulta essere promettente al fine di incrementare l'interazione fisica tra il supporto di polipropilene e il materiale a conducibilità anionica e aumentare quindi la stabilità delle prestazioni della membrana finale. Inoltre, analisi di termogravimetria, evidenziano che il processo di funzionalizzazione mediante plasma atmosferico non ha modificato la stabilità termica del supporto (Figura 4).

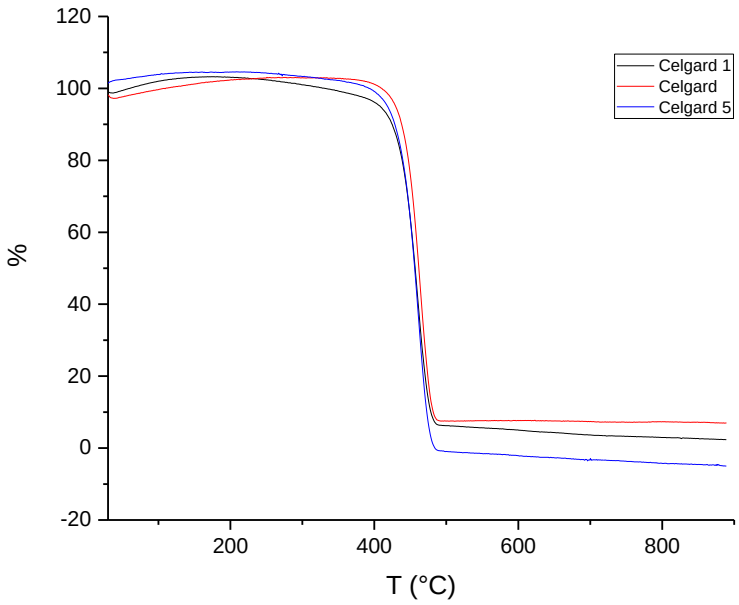

Figura 4. Curve di perdita di peso (%) del Celgard tal quale, Celgard 1 e Celgard 5 in atmosfera di azoto.

Il supporto di Celgard risulta essere stabile termicamente in atmosfera di azoto fino ai 400 °C anche dopo il processo di funzionalizzazione.

2.2 Preparazione delle membrane a conducibilità anionica mediante deposizione della soluzione di Fumion su supporto di Celgard

La soluzione di Fumion al 10% in NMP è stata depositata, mediante la procedura dell'inversione di fase descritta in figura 5 e in accordo con la letteratura[3], sulla membrana di Celgard tal quale oppure funzionalizzata mediante plasma freddo (vedasi paragrafo 2.1).

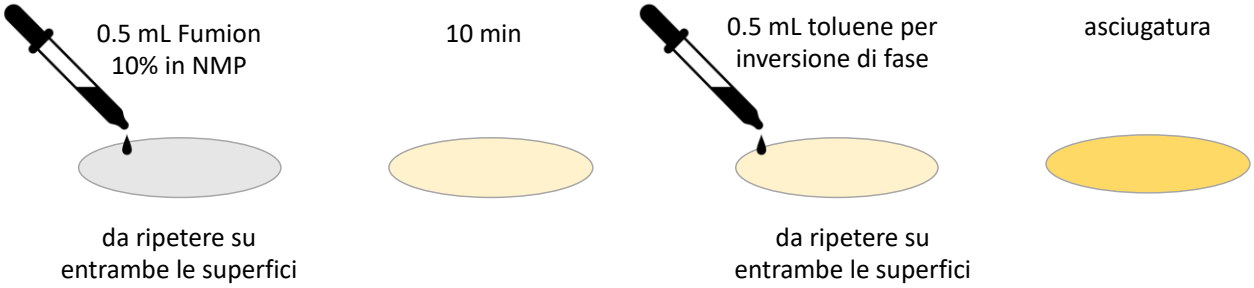

Figura 5. Schema di preparazione delle membrane di Celgard/Fumion mediante inversione di fase.

Il supporto viene inserito all'interno di una piastra Petri e su di esso vengono fatti gocciolare 0.5 mL di una soluzione di polimero in N-metilpirrolidone (NMP) con concentrazione pari al 10% wt. Quando il disco di Celgard è stato completamente bagnato dalla soluzione diventando quasi trasparente viene girato e la stessa operazione viene compiuta anche sull'altra faccia. Passati 10 minuti dal termine dell'operazione, il disco viene quindi trasferito in una seconda piastra e su entrambe le facce si deposita 1 mL di toluene, aspettando 10

minuti tra una faccia e l'altra, in modo da eliminare l'NMP e far depositare lo ionomero sul supporto. Al termine dell'operazione, si lascia evaporare il solvente sotto cappa aspirante e una volta che la membrana risulta completamente essiccata viene analizzata.
Le membrane preparate mediante inversione di fase sono state analizzate mediante spettroscopia FTIR in modalità ATR. A titolo di esempio viene presa in considerazione la membrana preparata a partire dal Celgard non funzionalizzato.

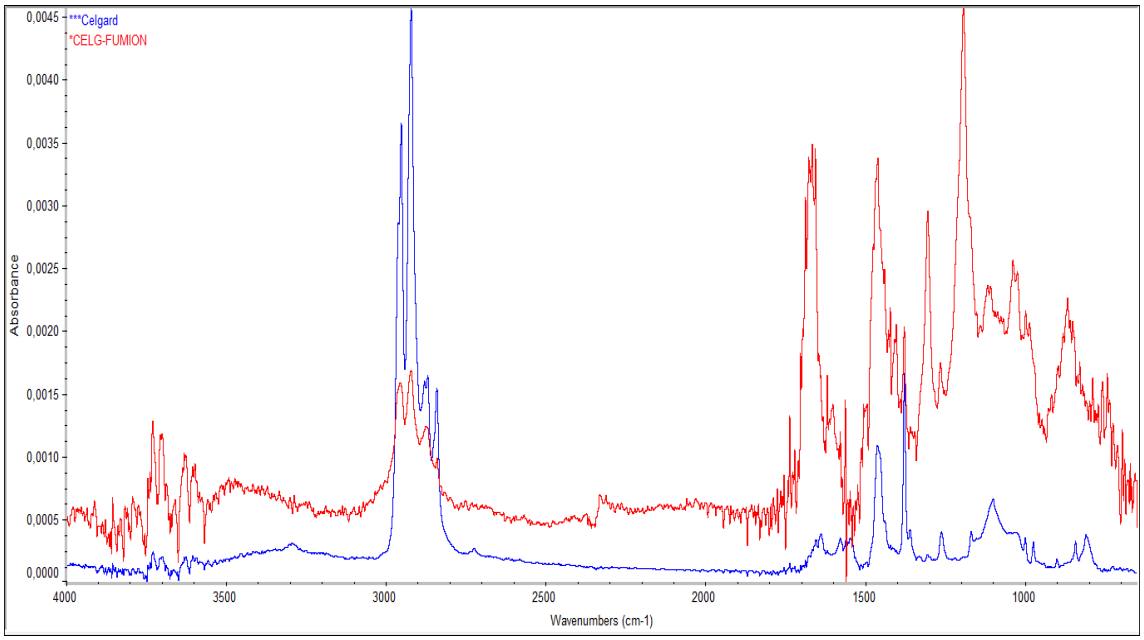

Figura 6. Spettri FTIR del Celgard e del Celgard/Fumion.

Confrontando gli spettri dei campioni Celgard e del Celgard/Fumion si può osservare che a seguito della deposizione dello ionomero si ha un notevole aumento dei segnali di assorbimento compresi nell'intervallo compreso tra 1300 e 740 cm^{-1} e della banda slargata centrata a circa 1680 cm^{-1} attribuite rispettivamente agli stretching del legame C-N dello ione di tetralchilammonio e del legame C=C dell'anello aromatico del Fumion, in accordo con la letteratura[4].

La stabilità termica delle membrane preparate è stata analizzata mediante analisi termogravimetrica. In tutte le analisi si è osservato il medesimo comportamento termico. In particolare, dai termogrammi riportati in figura 7, è evidente che la deposizione dello ionomero sulla superficie del supporto modifichi completamente il profilo di degradazione termica, introducendo delle perdite di peso già a 200 °C e attribuibili alla perdita dei vari raggruppamenti funzionali del Fumion come riportato in letteratura[5].

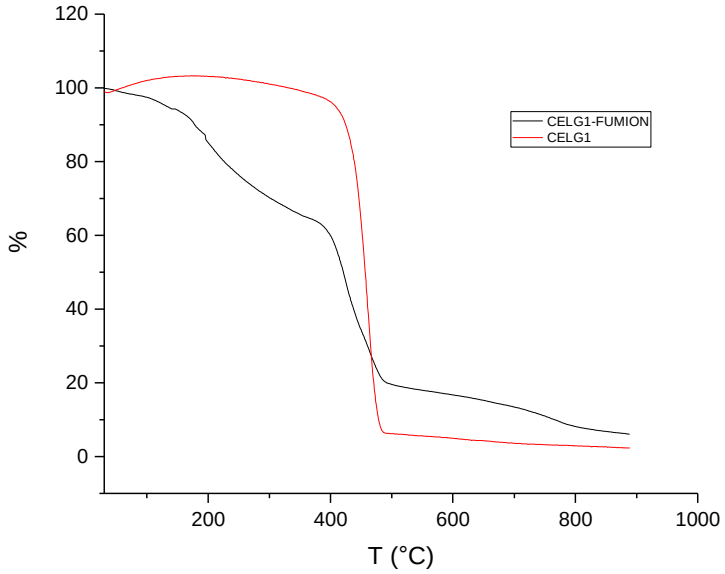

Figura 7. Analisi termogravimetrica del Celgard 1 e della membrana di Celgard 1 dopo deposizione del Fumion per inversione di fase.

Inoltre, considerando che fino a 400 °C non si ha perdita in peso del supporto di Celgard è possibile ipotizzare in via del tutto qualitativa che circa un 40% in peso della membrana complessiva sia costituito dallo ionomero depositato.

Infine, sulle membrane ottenute a partire da Celgard e Celgard 1 mediante deposizione del Fumion per inversione di fase, sono stati calcolati i water uptake (WU) immergendo le membrane prima in una soluzione di KOH 1M per 30 min a 50 °C e poi sempre per 30 min a 50 °C in acqua deionizzata.
Il water uptake (WU) è una misura di come la membrana si rigonfia se immersa in acqua: un adeguato rigonfiamento è importante per avere una buona permeabilità elettrolitica e accessibilità delle cariche. Questa misura viene calcolata come un rapporto tra la massa della membrana bagnata e quella della membrana asciutta:

$$WU = \frac{m_{wet} - m_{dry}}{m_{dry}} * 100$$

L'operazione è stata condotta in duplicato allo scopo di calcolare un valore medio. In particolare, il Celgard/Fumion ha registrato valori di water uptake del 50%, mentre il Celgard1/Fumion i valori si attestavano attorno al 100% anche se con deviazioni standard maggiori, suggerendo una non perfetta omogeneità dello ionomero distribuito tra la matrice del supporto di Celgard. Il WU raddoppiato per quanto riguarda la membrana preparata a partire da Celgard 1 è da attribuire all'efficacia del processo di funzionalizzazione del supporto di Celgard mediante plasma atmosferico. La presenza di gruppi polari sulla superficie incrementa il carattere idrofilico del supporto favorendo inoltre l'ancoraggio dello ionomero di Fumion.

Tutti i campioni di Celgard e Celgard funzionalizzato contenenti lo ionomero Fumion sono stati successivamente caratterizzati come membrane a scambio anionico e i risultati sono riportati nell'ultimo paragrafo della presente relazione prima dei risultati.

2.3 *Preparazione delle membrane a conducibilità anionica a base di polichetone funzionalizzato su supporto di Celgard*

I polichetoni sono polimeri semicristallini termoplastici che vengono sintetizzati a partire da etilene, propilene e monossido di carbonio, utilizzando un catalizzatore a base di palladio, in modo da ottenere una catena polimerica alifatica contenente gruppi carbonilici. Questi polimeri presentano eccellenti proprietà meccaniche, buona resistenza al calore e alla pressione, ottima resistenza chimica, elevata rigidità; i materiali di partenza sono a basso costo e la presenza dei carbonili dona versatilità alla struttura dato che possono essere modificati con una vasta serie di gruppi funzionali. Tutte queste caratteristiche fanno sì che i polichetoni siano degli ottimi candidati per la produzione di membrane polimeriche a scambio anionico. Questo lavoro, quindi, è dedicato alla realizzazione di nuovi materiali polimerici per la preparazione di membrane a scambio anionico a partire da polichetoni funzionalizzati con gruppi amminici attraverso la reazione di Paal-Knorr[6] (Figura 8) e con successiva conversione di questi in sali di ammonio quaternario. In particolare il polichetone (PK) è stato sintetizzato a partire da un 30% in moli di etilene e da un 70% in moli di propilene e successivamente funzionalizzato con 1-(3-amminopropil)-imidazolo, tramite reazione di Paal-Knorr, così da ottenere anelli pirrolici nella catena principale del polichetone e gruppi imidazolici pendenti, utili per una successiva quaternizzazione. Il gruppo funzionale imidazolico è stato selezionato in quanto facilmente convertibile in gruppo a conducibilità anionica e caratterizzato da una maggiore stabilità negli ambienti alcalini[7, 8].
Per la funzionalizzazione del PK con 1-(3-amminopropil)-imidazolo (IM), la quantità scelta di PK è stata posta in un pallone munito di agitatore meccanico, un condensatore a riflusso ed un sistema di riscaldamento e in accordo con la procedura riportata in letteratura[9]. In seguito, la quantità di IM necessaria per raggiungere la conversione desiderata è stata aggiunta, goccia a goccia, per 30 minuti e calcolata secondo l'equazione seguente:

$$g_{IM} = \frac{g_{PK30}}{M_{w2}} * Conversione\ desiderata * PM_{IM}$$

M_{w2}: Peso molecolare dell'unità ripetente 1,4-dicarbonilica.

Trascorsi i 30 minuti, la reazione è stata condotta a riflusso per 3 ore, rimuovendo il condensatore per l'ultima ora. Il prodotto è stato purificato tramite la tecnica di estrazione con solvente, usando come solventi acqua (saturata con NaCl) e cloroformio, ripetendo l'operazione per tre volte. Il solvente è stato rimosso a pressione ridotta e poi in stufa a 40 °C per 48 h per la completa essiccazione.

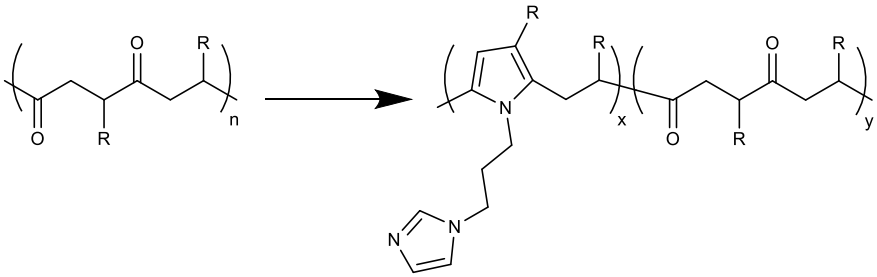

Figura 8. Schema di funzionalizzazione del PK con 1-(3-amminopropil)-imidazolo (PKIm).

Dove i gruppi R corrispondono per il 30% a H e per il 70% a CH_3.

I polimeri ottenuti sono quindi stati caratterizzati tramite spettroscopia FTIR in modalità ATR (Figura 9).

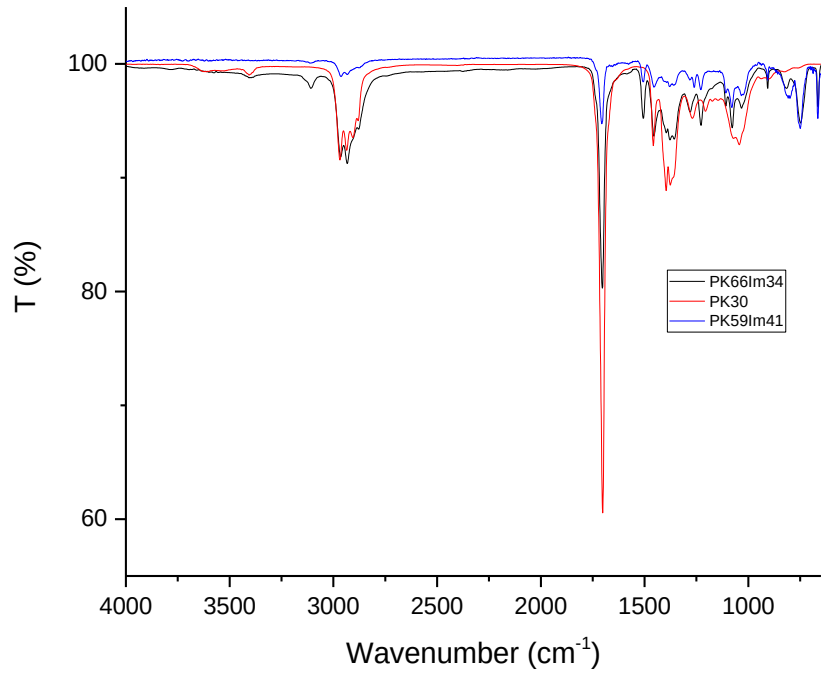

Figura 9. Spettri FTIR del PK e del PKIm funzionalizzato con diverse percentuali di imidazolo.

In particolare, a seguito della funzionalizzazione:

- Decresce l'intensità del picco relativo al gruppo carbonilico (circa 1700 cm^{-1}) a seguito della diminuzione delle frazioni 1,4-dicarboniliche.
- ~ 1490 cm^{-1} stretching C-N dell'anello pirrolico.
- 3100 cm^{-1} vibrazione legame C (sp^2)-H (ad indicare la presenza del pirrolo).
- 746 cm^{-1} vibrazione fuori dal piano del legame C-C dell'anello pirrolico.

Per calcolare il grado di conversione tramite analisi elementare è necessario procedere a calcolare il peso molecolare medio dell'unità monomerica reagita (M_r) e dell'unità monomerica carbonilica (M_c) non reagita.

$$M_c = P_{H,H} * M^c_{HH} + 2P_{H,CH_3} * M^c_{H,CH_3} + P_{CH_3,CH_3} * M^c_{CH_3,CH_3}$$

Dove $P_{H,H}$, P_{H,CH_3} e P_{CH_3,CH_3} sono le probabilità che i gruppi R dell'unità carbonilica siano rispettivamente due idrogeni, un idrogeno ed un metile, oppure entrambi i metili e $M_{H,H}$, M_{H,CH_3} e M_{CH_3,CH_3} i pesi molecolari delle unità monomeriche corrispondenti.
Nel nostro caso:

$$P_{H,H} = 0.3 * 0.3 = 0.09$$
$$2P_{H,CH_3} = 2 * 0.3 * 0.7 = 0.42$$
$$P_{CH_3,CH_3} = 0.7 * 0.7 = 0.49$$
$$M^c_{HH} = 12 * 6 + 16 * 2 + 1 * 8 = 112$$
$$M^c_{H,CH_3} = 12 * 7 + 16 * 2 + 1 * 10 = 126$$
$$M^c_{CH_3,CH_3} = 12 * 8 + 16 * 2 + 1 * 12 = 140$$

Quindi:

$$M_c = 0.09 * 112 + 0.42 * 126 + 0.49 * 140 = 131.6$$

Analogamente per l'unità monomerica reagita:

$$M_r = P_{H,H} * M^r_{HH} + 2P_{H,CH_3} * M^r_{H,CH_3} + P_{CH_3,CH_3} * M^r_{CH_3,CH_3}$$
$$M^r_{HH} = 12 * 12 + 14 * 3 + 1 * 15 = 201$$
$$M^r_{H,CH_3} = 12 * 13 + 14 * 3 * 2 + 1 * 17 = 215$$
$$M^r_{CH_3,CH_3} = 12 * 14 + 14 * 3 + 1 * 19 = 229$$

Quindi:

$$M_r = 0.09 * 201 + 0.42 * 215 + 0.49 * 229 = 220.6$$

A questo punto dai dati di analisi elementare è possibile calcolarsi il grado di conversione (x) attraverso la seguente formula:

$$x = \frac{N * M_c}{n * M_N + N * (M_c - M_r)}$$

Dove N è il contenuto di azoto per grammo, M_N rappresenta il peso atomico dell'azoto (14 g/mol) e n è il numero di azoti inseriti nell'unità che ha reagito (in questo caso 3).
In questo modo per il PK-Im 40 abbiamo ottenuto i seguenti risultati riportati in Tabella 2.

Tabella 2. Analisi elementare (in duplicato) di un campione di PKIm.

	Analisi Elementare 1	**Analisi Elementare 2**
N%	8.94	8.82
N	0.0894	0.0882
Mc	131.6	131.6
Mr	220.6	220.6
n	3	3
x	34.56%	33.99%

In alternativa è possibile utilizzare il rapporto N/C per minimizzare il contributo dovuto all'umidità che sbilancia il contenuto di azoto.

Con un ragionamento analogo a quello riportato per l'analisi elementare, è possibile calcolare la frazione reagita dagli spettri NMR (Figure 10 e 11).

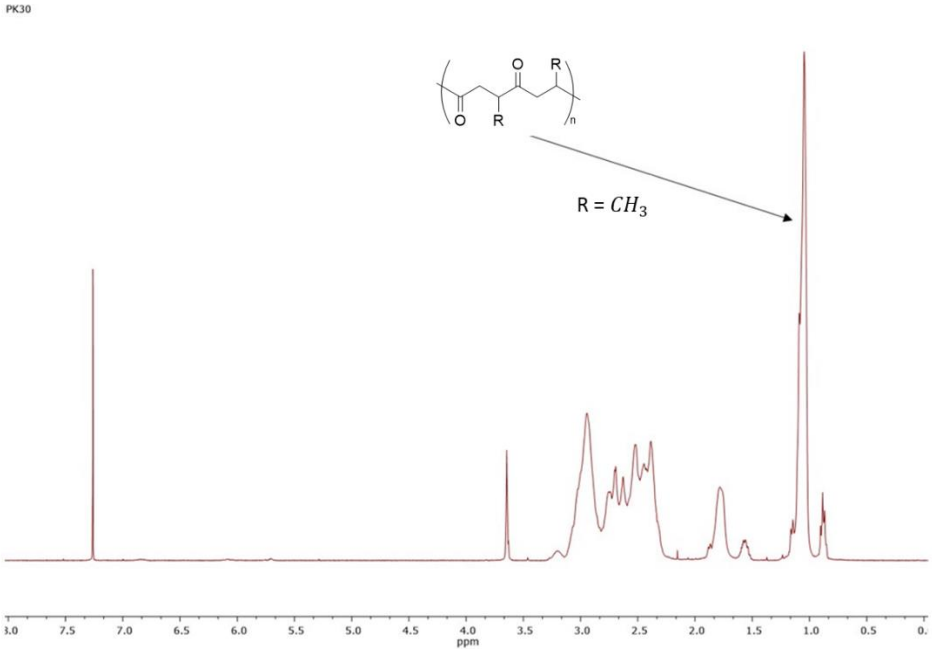

Figura 10. Spettro NMR al protone del PK.

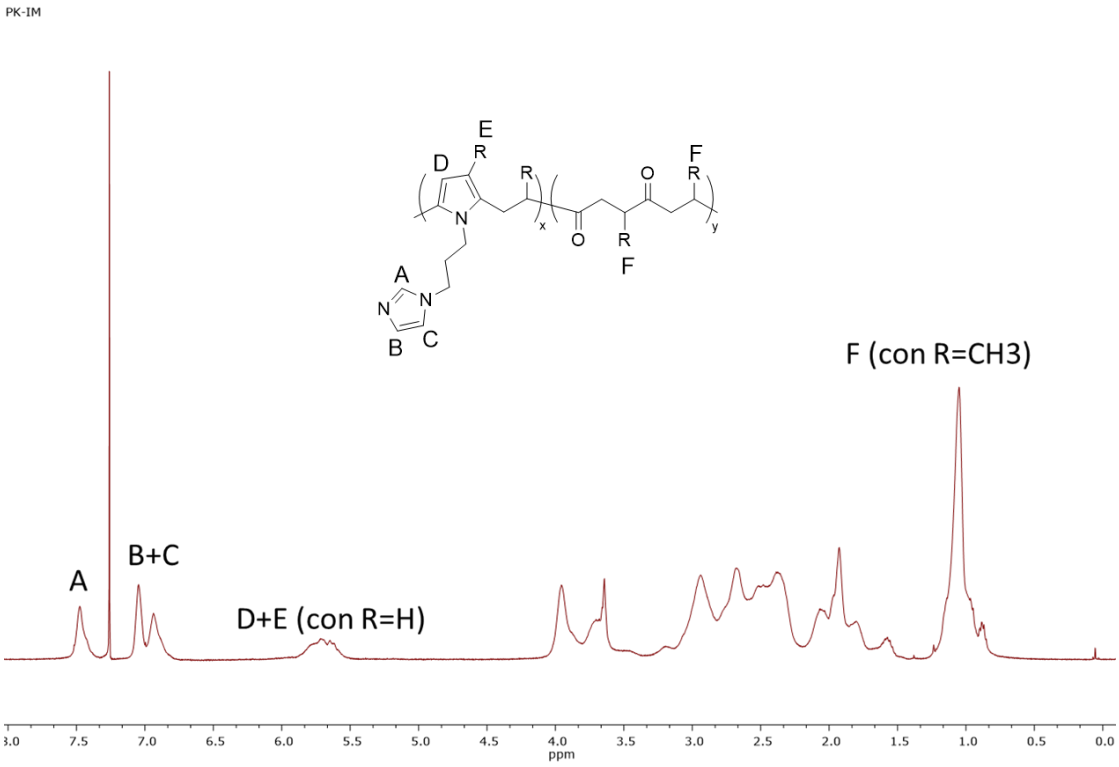

Figura 11. Spettro NMR al protone del PKIm.

I segnali possono essere facilmente integrati sottoponendo lo spettro ad un processo di deconvoluzione dei picchi.
Anche in questo caso è necessario calcolare il numero di nuclei medi per cui integra ogni segnale:

$$u_A = 1$$
$$u_{B+C} = 2$$

$$u_{D+E} = 1 + n_{H,H} * P_{H,H} + n_{H,CH_3} P_{H,CH_3} = 1 + 1 * 0.09 + 1 * 0.21 = 1.3$$
$$u_F = n_{CH_3,CH_3} * P_{CH_3,CH_3} + n_{H,CH_3} * 2P_{H,CH_3} = 6 * 0.49 + 3 * 0.42 = 4.2$$

Dove $n_{i,i}$ rappresenta il numero di nuclei per cui integra il segnale in questione e $P_{i,i}$ la probabilità di avere un data configurazione.
Dividendo l'area di ogni segnale per il numero di protoni medi che generano il segnale è possibile ottenere l'unità protonica media di ogni segnale. Rapportando il segnale a basse frequenze del nucleo F dell'unità carbonilica nel caso in cui R sia uguale ad un metile ad uno dei segnali ad alte frequenze dell'unità monomerica reagita (A, B+C oppure D+E) è possibile calcolare il grado di derivatizzazione x.
Con questo ragionamento abbiamo ottenuto i seguenti risultati (Tabella 3):

Tabella 3. Analisi dei segnali NMR.

nucleo	Area	n° nuclei medi	unità protonica	unità di F + unità dell'unità reagita	grado di conversione
A	9982.23	1.0	9982.23	27933.68	35.7
B+C	20806.28	2.0	10403.14	28354.59	36.7
D+E	11631.77	1.3	8947.52	26898.96	33.3
F	75396.08	4.2	17951.45	-	-

che risultano essere in ottimo accordo con quelli derivati dall'analisi elementare.

La conversione dei gruppi carbonilici è stata quindi confermata e corrispondente a circa il 34%. Questo dato conferma l'avvenuta funzionalizzazione del PK mediante l'introduzione dei gruppi imidazolici e la presenza di ulteriori funzionalità carboniliche potenzialmente reattive. Questo consente di modificare ulteriormente il polimero reticolando le macromolecole di PKIM con una diammina primaria e di intrappolarlo tra i pori del supporto riuscendo così a generare un materiale unico stabile nel tempo. Il processo di quaternizzazione al fine di rendere la membrana conduttiva ionicamente per scambio anionico è stato realizzato sempre in-situ mediante la reazione con ioduro di etile come riportato nello schema chimico in figura 12.

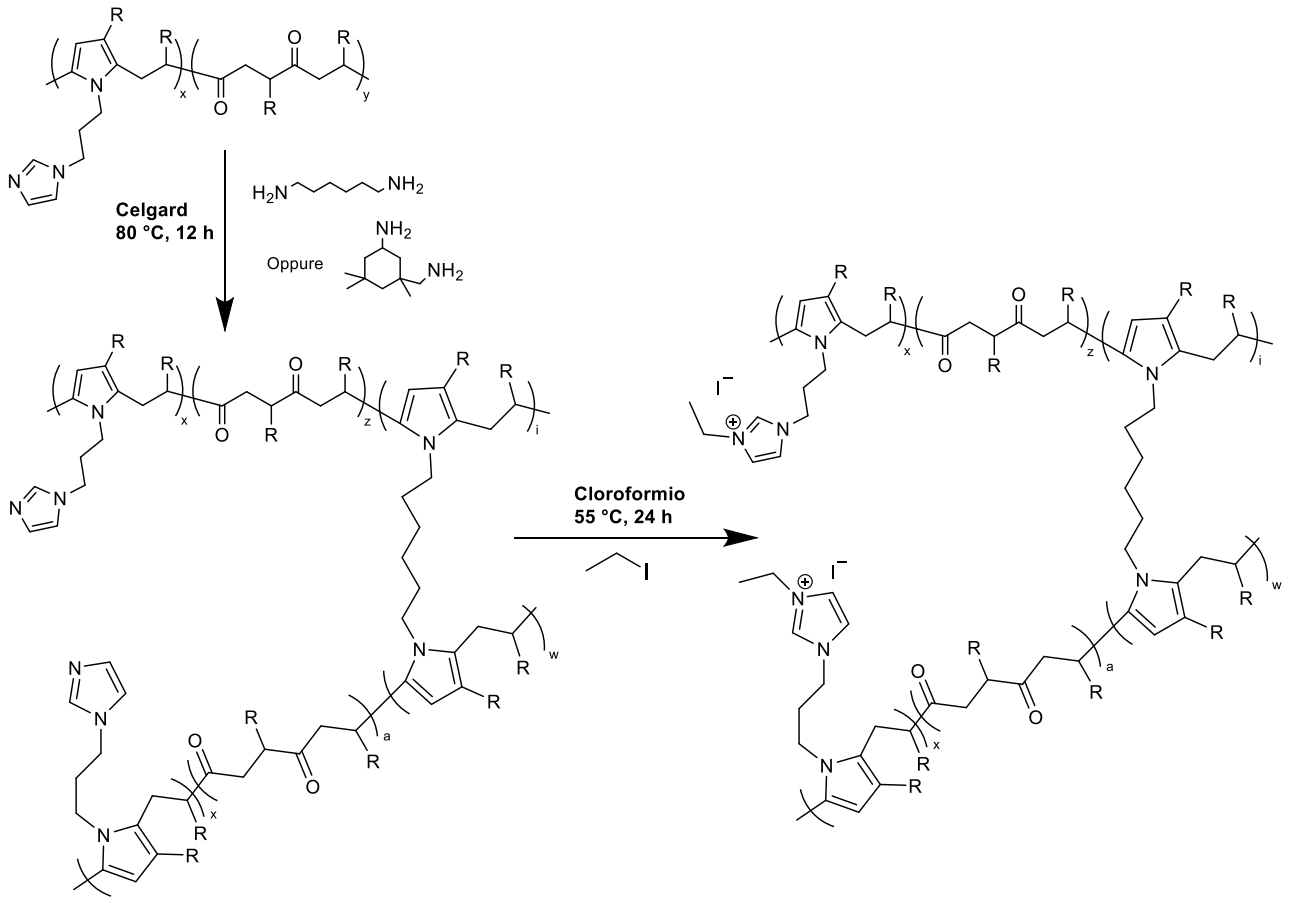

Figura 12. Procedura di reticolazione del PKIm sulla membrana di Celgard mediante ammina lineare o ciclica e successiva quaternizzazione dei gruppi imidazolici.

Differenti prove sperimentali sono state condotte al fine di determinare la giusta quantità di diammina necessaria per portare alla formazione di una membrana di Celgard contenente il derivato di PKIm omogeneamente distribuito e in accordo con la Tabella 4. Dopo ogni procedura di crosslinking del PKIm sul supporto di Celgard, la membrana è stata lavata abbondantemente con etanolo e cloroformio e lasciata essiccare sotto cappa aspirante.

Tabella 4. Condizioni impiegate per il crosslinking del PKIm con ammina lineare e risultati ottenuti.

	M2	M4	M5	M6
Unità dicarboniliche/diammina	1/0.7	1/0.2	1/0.3	1/0.4
g prima della reazione	0.0231	0.0220	0.0225	0.0228
g dopo la reazione	0.0451	0.0671	0.0553	0.0411

Impiegando un rapporto PKIm/diammina 1/0.7 (M2) la membrana preparata risulta essere troppo fragile a causa di un crosslinking eccessivo. M4 e M5 dimostrano una disomogeneità della distribuzione del PKIm sul supporto e il rapporto 1/0.4 (M6) risulta essere quello ottimale relativamente alla omogeneità raggiunta.

L'analisi di spettroscopia FTIR in modalità ATR riportata in figura 13.

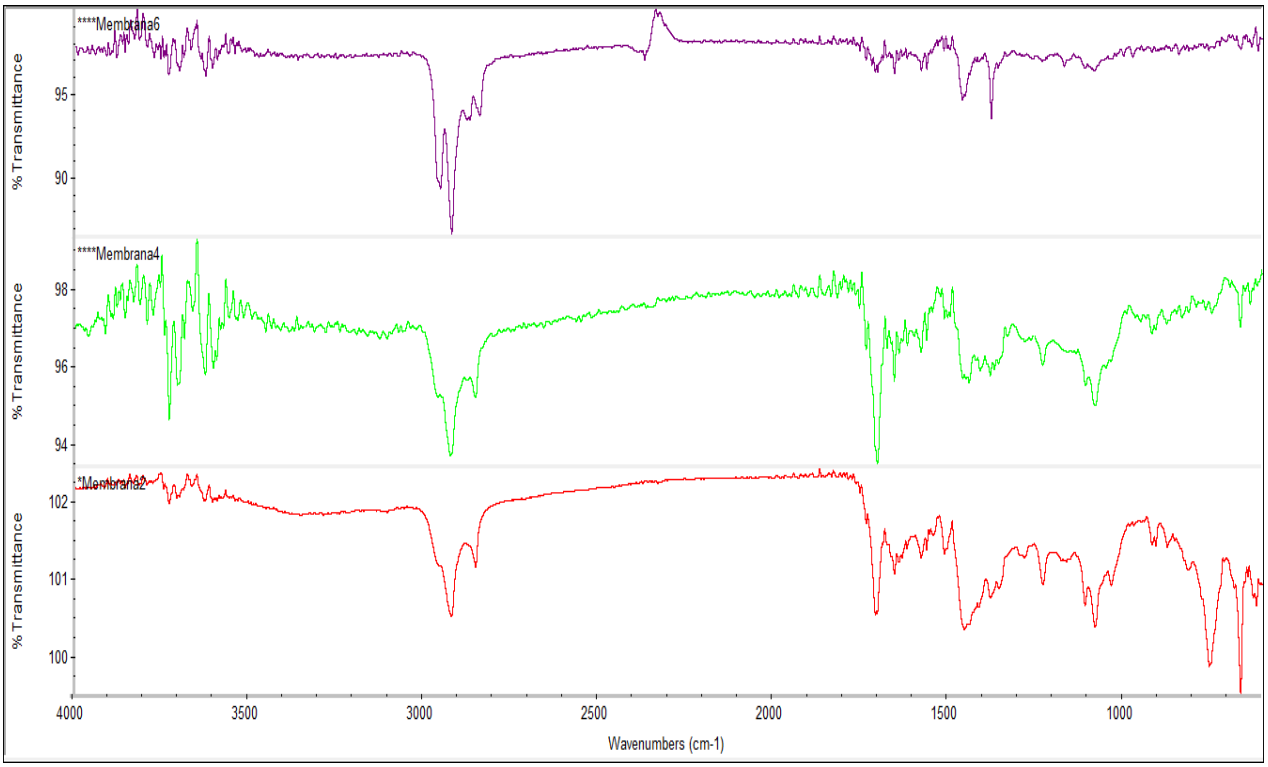

Figura 13. Spettri FTIR in modalità ATR della superficie delle membrane preparate.

Negli spettri sopra riportati sono evidenti le bande relative allo stretching dei gruppi metilici e metilenici tra 2840 e 2950 cm^{-1} e quelle di bending tra 1450 e 1375 cm^{-1}, appartenenti quindi al supporto in Celgard essendo costituito da polipropilene. La conferma dell'aggraffaggio del polichetone si ha grazie alla presenza in tutti gli

spettri di una banda più o meno intensa attorno a 1700 cm^{-1}, caratteristica del gruppo carbonilico residuo del polichetone. La serie di assorbimenti tra 1560 e 1630 cm^{-1} può essere attribuita alle vibrazioni degli anelli aromatici pirrolici e imidazolici presenti nel polimero. Le intensità di questi segnali risultano essere compatibili con le quantità misurate dopo la reazione e riportate in tabella 4.
Per determinare la stabilità termica delle membrane di Celgard contenenti il PKIm reticolato è stata condotta un'analisi termogravimetrica. A titolo di esempio si riportano i risultati di una membrana a base di un supporto di Celgard e contenente PKIm reticolato con l'ammina ciclica (Figura 14).

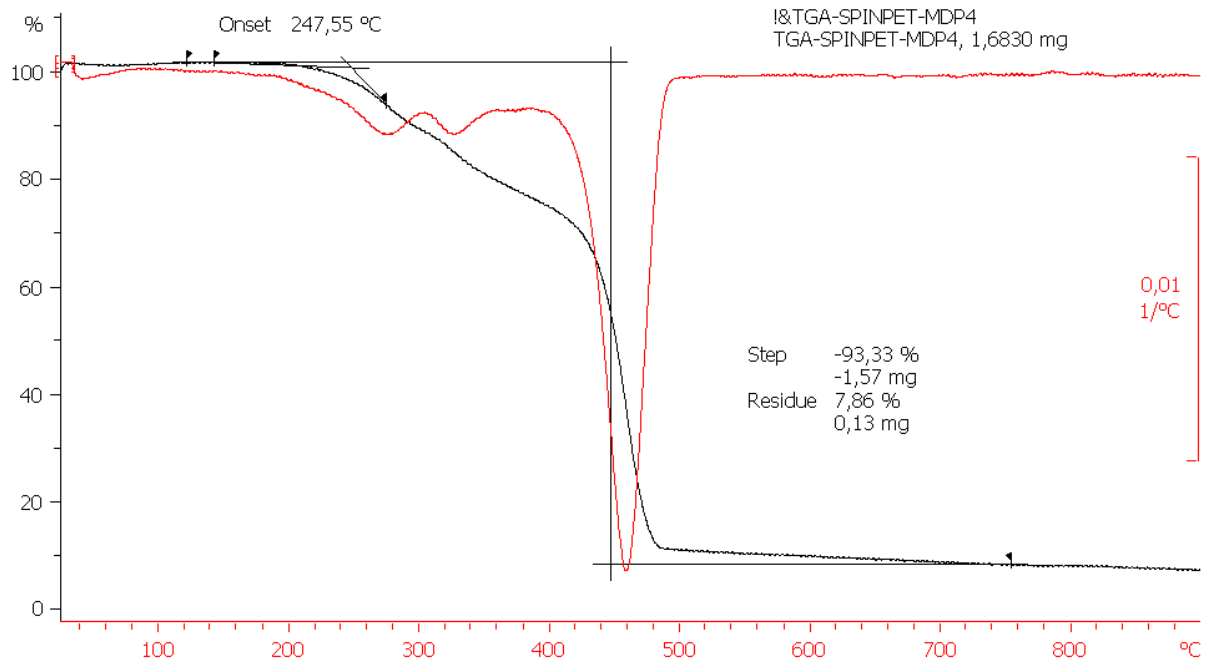

Figura 14. Analisi termogravimetrica (TGA) di una membrana costituita da Celgard e reticolata con l'ammina ciclica. La curva nera rappresenta la perdita di peso, mentre quella rossa la derivata prima, entrambe in funzione della temperatura. L'analisi è stata condotta in atmosfera inerte di azoto.

Dal confronto dei termogrammi in figura 14 e 4 (Celgard tal quale) si evince che la perdita di peso preponderante attorno a 460 °C è dovuta alla decomposizione della catena polimerica e del polipropilene di cui è composto il supporto. Il termogramma relativo alla membrana dopo il processo di reticolazione con PKIm, si notano tra 200 e 400 °C delle perdite di peso che possono essere associate al polichetone funzionalizzato, dato che risultano assenti nel termogramma del supporto lavato. Come viene riportato in letteratura[10] la perdita di peso presente a circa 280°C è riconducibile alla degradazione dei gruppi pendenti imidazolici, mentre la decomposizione a circa 330°C può essere associata alla degradazione degli anelli pirrolici presenti nella catena principale del polichetone. In particolare, a causa dell'elevata presenza di gruppi funzionali nel polimero e alla parziale sovrapposizione delle curve di degradazione, non è stato possibile relazionare, mediante termogravimetria, la percentuale di polichetone aggraffato al supporto al quantitativo di materiale aggiunto in alimentazione.

Infine, i materiali ottenuti dal processo di crosslinking del PKIm sul supporto di Celgard sono stati sottoposti a derivatizzazione per immersione in una soluzione di ioduro di etile in cloroformio allo scopo di generare sul polimero le cariche positive caratteristiche delle membrane a scambio anionico. La reattività del raggruppamento imidazolico con ioduro di etile è stata preventivamente analizzata facendo reagire il PKIm con ioduro di etile in soluzione. Il polimero è stato disciolto in 20 mL di una soluzione all'1% in peso di ioduro

di etile in cloroformio e inserito in un pallone equipaggiato di agitatore magnetico, refrigerante a bolle e piastra riscaldante. La reazione è stata condotta a 55°C per 24 h. Mediante analisi FTIR in modalità ATR e NMR al protone è stato possibile confermare l'avvenuta derivatizzazione dell'anello imidazolico a formare uno ione carico positivamente.

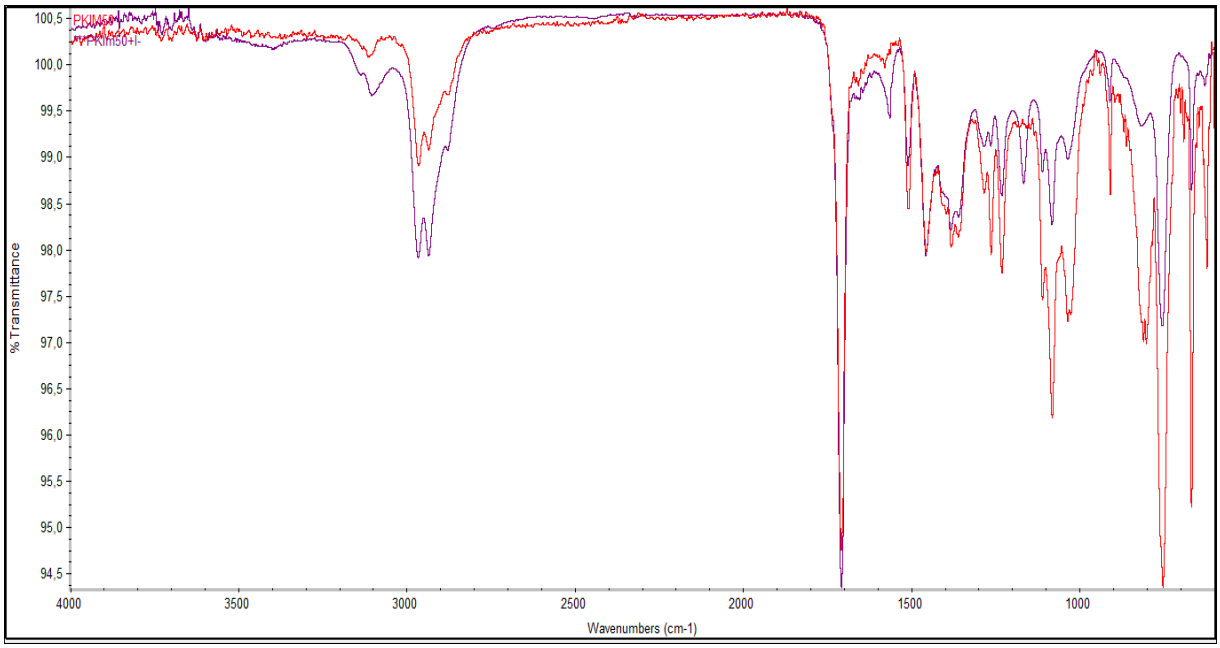

Figura 15. Spettri FTIR in modalità ATR di PKIm e PKIm^{+}I^{-}.

A seguito della reazione con ioduro di metile, si può notare dallo spettro FTIR la comparsa di due nuovi assorbimenti: a ~1560 cm^{-1}, dovuto alle vibrazioni dell'anello imidazolico, e a ~ 1160 cm^{-1}, riferibile allo stretching del legame C-N (-CH_2 del gruppo etile e l'N dell'imidazolo). Inoltre, dallo spettro del campione PKIm^{+}I^{-} è possibile osservare la diminuzione del segnale a circa 1500 cm^{-1} (stretching C=N) e a 906 cm^{-1}. Tali dati sono in accordo con la recente letteratura[11].

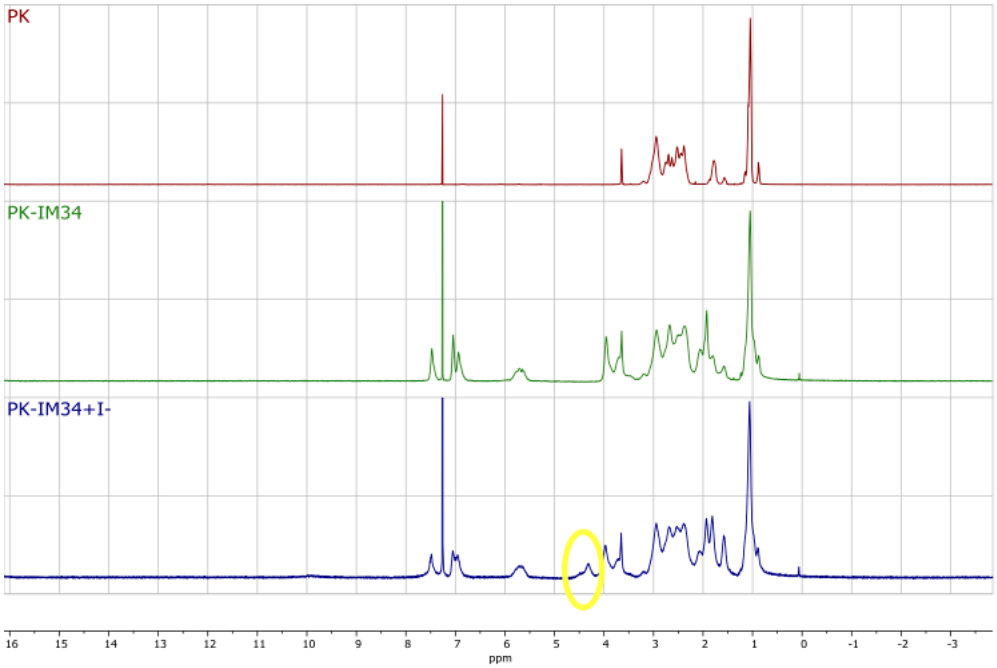

Figura 16. Confronto spettri NMR del PK (rosso), PKIm (verde) e PKIm^{+}I^{-} (blu).

Dalla figura 16, è facile notare la comparsa delle risonanze associabili alle diverse funzionalità introdotte sulla struttura del polichetone a seguito della reazione con il derivato imidazolico prima e dopo derivatizzazione con ioduro di etile.

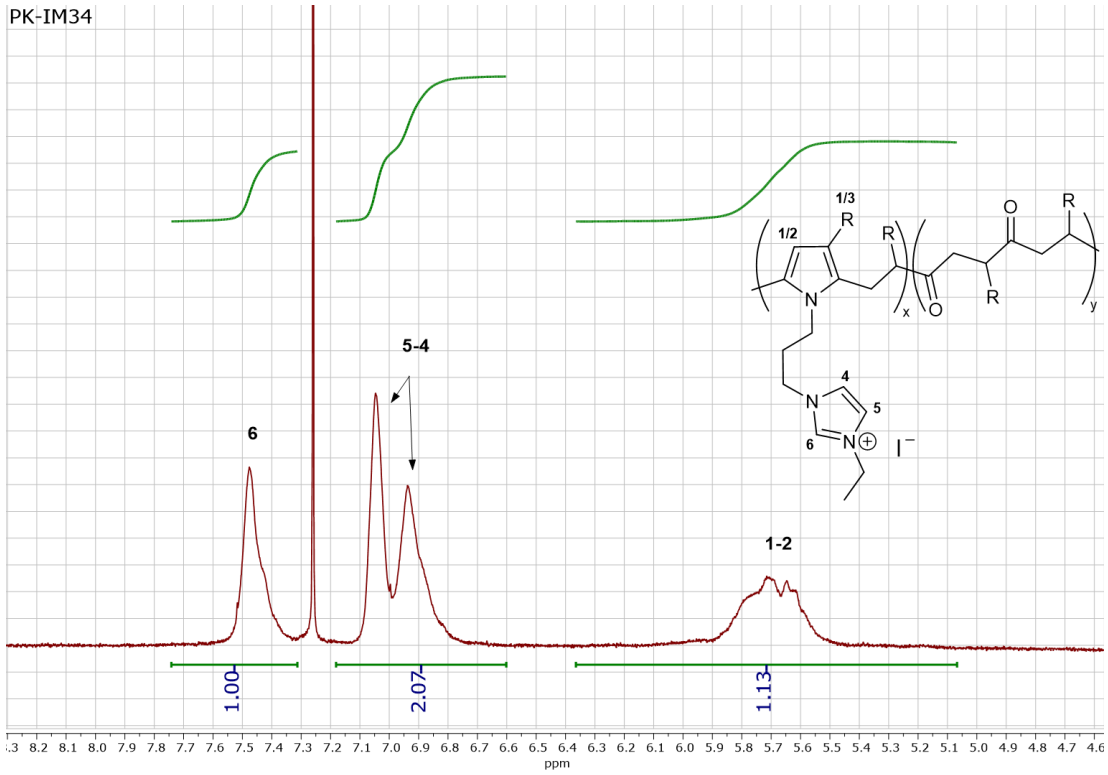

Figura 17. Spettro NMR al protone del PKIm.

Sulla base della struttura riportata in figura 17, ingrandendo lo spettro relativo al campione di PKIm nella regione compresa tra 8 e 5 ppm e valutando gli integrali dei segnali assenti nello spettro di PK è possibile avere conferma che essi appartengano effettivamente ai gruppi innestati sul polimero a seguito della funzionalizzazione. Gli integrali che si ottengono per i segnali a 7.47, 7.05 e 6.93 e 5.70 ppm confermano l'assegnazione riportata in figura 14. Il segnale numero 6 integra giustamente per un solo idrogeno, i segnali 4 e 5 per due idrogeni e il segnale 1-2 per 1.13 idrogeni, valore dovuto alla combinazione di possibilità che si possono avere vista la presenza del gruppo R.
Infatti, il numero di nuclei che partecipano al segnale centrato a 5.70 ppm può essere calcolato nella maniera seguente:

$$u_{1-2} = n_{H,H} * P_{H,H} + n_{H,CH3} * P_{H,CH3} = 1 + 1 * 0.09 + 1 * 0.21 = 1.13$$

Dove n_{ii} rappresenta il numero di nuclei per cui integra il segnale in questione e Pi,i la probabilità di avere un data configurazione.
La conferma della quaternizzazione si ha principalmente dal segnale cerchiato in giallo in figura 16, a 4.4 ppm. Per confermare l'avvenuto processo di quaternizzazione dell'atomo di azoto imidazolico del PKIm reticolato sulla membrana di Celgard sono stati condotti solo spettri FTIR, come riportato in figura 18 per la membrana ottenuta per quaternizzazione a partire dall'ammina lineare, vista l'impossibilità di seguire il processo mediante NMR in soluzione.

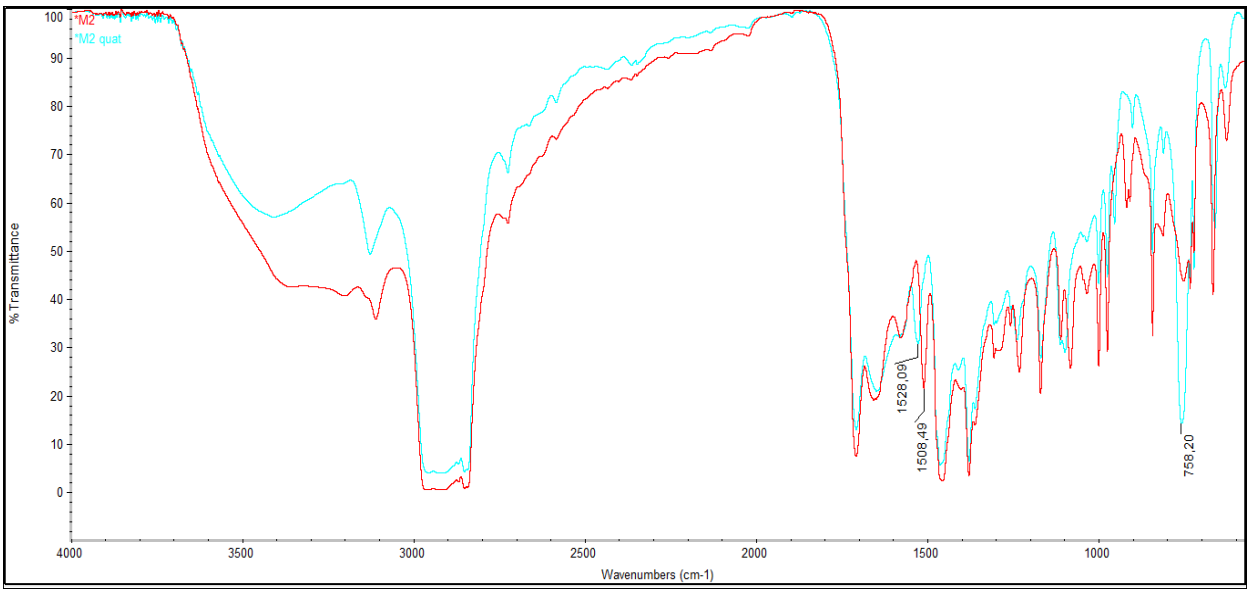

Figura 18. Spettri FTIR della membrana prima (curva rossa) e dopo (curva cyan) reazione con ioduro di etile.

Lo spostamento del picco di assorbimento relativo all'anello imidazolico da circa 1508 a circa 1530 cm^{-1} e l'aumento di intensità del picco a 758 cm^{-1} dovuto allo stretching del legame C-N forniscono una conferma dell'avvenuta reazione di derivatizzazione dell'anello imidazolico ad opera dello ioduro di etile e in accordo con la recente letteratura[11] e il dato sul PKIm tal quale analizzato precedentemente.
Dal confronto visivo (Figura 19) e dai valori di angolo di contatto (Tabella 5) è possibile confermare l'effetto della procedura di quaternizzazione.

Figura 19. Membrana di Celgard reticolata con PKIm (sinistra) e dopo quaternizzazione (destra) con ioduro di etile.

Tabella 5. Angolo di contatto.

Campione	***Angolo di contatto (°)***
Celgard	100.06
Celgard/PKIm	76.79
Celgard/PKIm$^{+}I^{-}$	68.45

In particolare, dai dati riportati si nota un aumento del carattere idrofilico della membrana a seguito della procedura di quaternizzazione.
La membrane di Celgard/PKIm reticolate con differenti quantità di diammina lineare e ciclica e amminate con ioduro di etile sono state consegnate al personale ENEA per le caratterizzazioni come membrane a scambio anionico.

2.4 Risultati

Vengono di seguito riportati alcuni dei risultati ottenuti dai test elettrochimici sulle membrane preparate dall'Unità di Pisa e effettuati in collaborazione con ENEA. In particolare, le membrane Celgard/Fumion descritte nel paragrafo 2.2 sono state nominate come Celgard-1, o Celg-1 e il numero corrisponde al tipo di campione di Celgard funzionalizzato con il plasma freddo atmosferico. Al contrario quelle denominate MDP1-4 sono le membrane preparate impiegando Celgard come supporto e le differenti strategie per incorporare il polichetone PKIm dopo quaternizzazione. Le membrane preparate durante il primo anno di sperimentazione sono state confrontate con quelle di riferimento a base di Fumasep e Aemion, sempre a conducibilità anionica e i risultati riportati in figura 20.

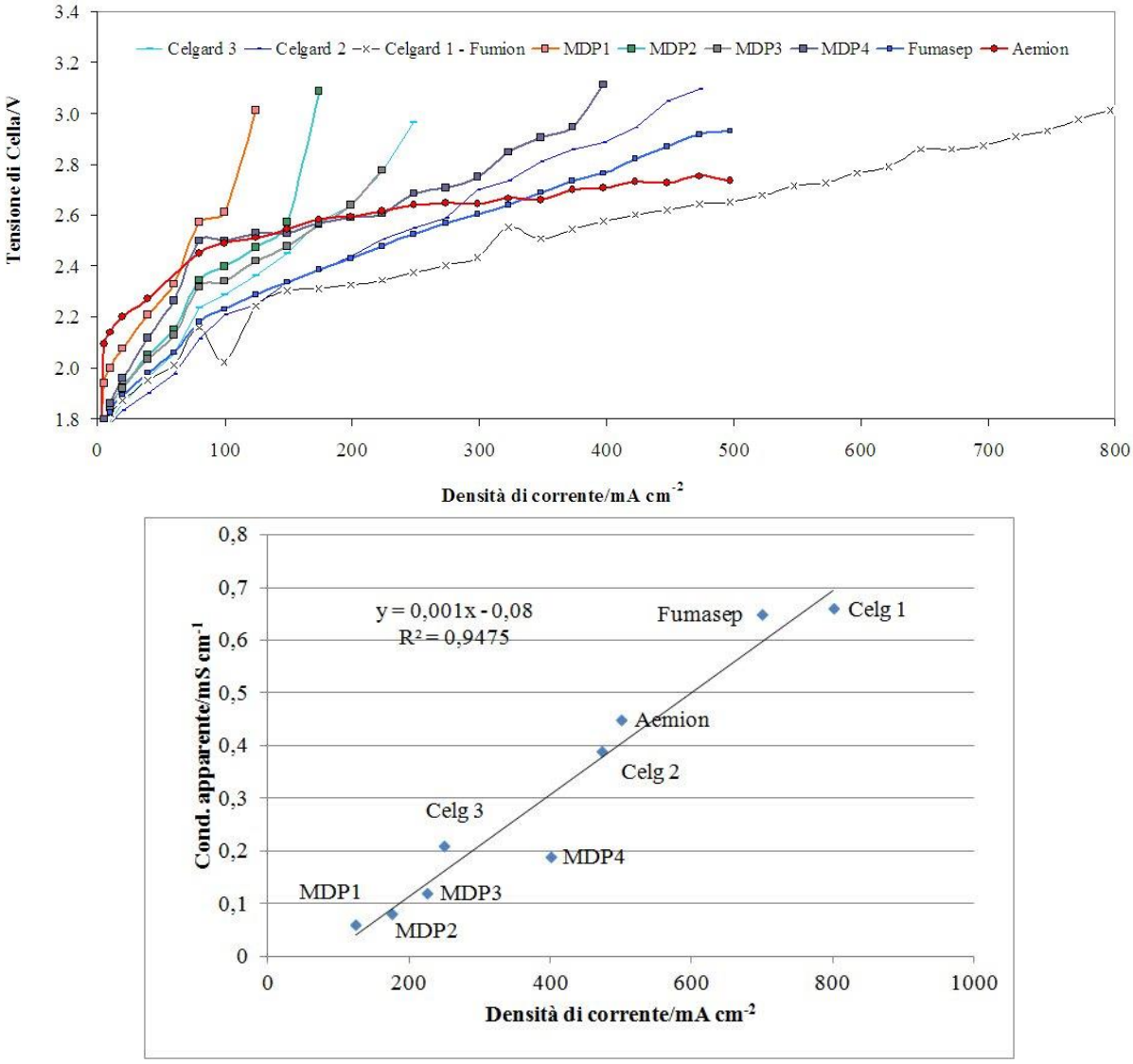

Figura 20: Test prestazionali delle membrane preparate e confronto con lo stato dell'arte.

In particolare, è possibile osservare come le membrane preparate a base di polichetone hanno prestazioni inferiori rispetto a quelle delle membrane a conducibilità anionica disponibili commercialmente. La Fumasep risulta essere, tra quelle commerciali, la membrana più performante con una densità di corrente di 500 mA cm^{-2} per una tensione di poco inferiore ai 3 V. Prestazioni nettamente migliori sono state ottenute a partire dalla membrane ottenute per inversione di fase della soluzione di Fumion su Celgard. Un risultato importante e degno di nota è la prestazione ottenuta del Celgard-1 che registra a parità di voltaggio rispetto alla Fumasep, una densità di corrente assai più alta e corrispondente a 800 mA/cm^{-2}. Questo dato risulta essere molto promettente e suggerisce un approfondimento futuro dedicato all'ottimizzazione della riproducibilità della procedura adottata durante la preparazione delle membrane. Una volta ottimizzata questa procedura si suppone di avere risultati ancora più incoraggianti anche a partire dagli ionomeri a base di polichetone.

3 Conclusioni

Nel corso di questo anno di ricerca, il Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale dell'Università di Pisa ha preparato con successo due differenti tipologie di membrane a scambio anionico basate entrambe sull'impiego di un supporto solido e chimicamente stabile a base di polipropilene denominato Celgard. Il Celgard è stato selezionato sulla base di un'analisi comparativa dello stato dell'arte mirata alla scelta di un supporto chimicamente e termicamente resistente e capace di ospitare i due ionomeri sviluppati durante il lavoro sperimentale. Grazie alle conoscenze del gruppo di ricerca di Pisa, il supporto di poliolefina è stato preventivamente funzionalizzato con gruppi amminici in superficie mediante trattamento al plasma freddo atmosferico. Le analisi di angolo di contatto hanno confermato l'avvenuta funzionalizzazione in superficie che ha conferito al supporto una maggiore idrofilicità e quindi una maggiore capacità di ancoraggio dello ionomero.

Il primo ionomero studiato è di tipo commerciale e dal nome Fumion FAA-3, un polimero aromatico con gruppi eterei in catena principale e funzionalizzato con gruppi di tetra-alchil ammonio bromuro e solubilizzato in NMP. Grazie alla tecnica dell'inversione di fase è stato depositato sul supporto di Celgard e le caratterizzazioni effettuate hanno confermato la presenza di quantitativi approssimativamente attorno al 40% in peso di ionomero. Le membrane sono risultate inoltre stabili termicamente fino a temperature prossime ai 200 °C, confermando il dato di letteratura.

Il secondo ionomero è stato sintetizzato presso i laboratori di Pisa ed è a base di un polichetone funzionalizzato mediante il processo Paal-Knorr impiegando l'1-(3-amminopropil)-imidazolo. Il gruppo funzionale imidazolico è stato selezionato in quanto facilmente convertibile in gruppo a conducibilità anionica e caratterizzato da una maggiore stabilità negli ambienti alcalini. La procedura di funzionalizzazione è stata messa a punto in laboratorio grazie all'esperienza del gruppo su questa tipologia di reazioni. Il polimero funzionalizzato è stato successivamente ancorato al supporto di Celgard tal quale attraverso l'impiego di ammine bifunzionali al fine di rendere ancora più stabile nel tempo l'interazione tra il supporto e lo ionomero. Le unità a conducibilità anionica sono state generate in situ come dimostrato dalle caratterizzazioni spettroscopiche. Anche in questo secondo caso le membrane sono risultate inoltre stabili termicamente.

Tutte le membrane preparate sono state caratterizzate dal punto di vista elettrochimico per gli studi di conducibilità anionica in collaborazione con il personale ENEA. Dai risultati ottenuti appare chiaro che le membrane a base di Celgard contenenti lo ionomero Fumion depositato mediante inversione di fase abbiano fornito risultati incoraggianti e per un campione anche superiori a quelle registrate dallo stato dell'arte. Sviluppi futuri saranno indirizzati per confermare tali prestazioni e garantire una maggiore omogeneità e riproducibilità della distribuzione dello ionomero sul supporto. Relativamente al polichetone, il gruppo di ricerca di Pisa si sta già orientando verso l'introduzione di un maggiore quantitativo di imidazolo allo scopo di testare il materiale reticolato come membrana e non solo come ionomero.

4 Riferimenti bibliografici

1. Ľ. Staňo, M. Stano and P. Ďurina, Separators for alkaline water electrolysis prepared by plasma-initiated grafting of acrylic acid on microporous polypropylene membranes, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, **45**, 80-93.
2. E. Brunengo, L. Conzatti, R. Utzeri, S. Vicini, M. Scatto, E. V. Falzacappa, M. Castellano and P. Stagnaro, Chemical modification of hemp fibres by plasma treatment for eco-composites based on biodegradable polyester, *Journal of Materials Science*, 2019, **54**, 14367-14377.
3. Z. Tabani, H. Maghsoudi and A. Fathollahi Zonouz, High electrochemical stability of polyvinylidene fluoride (PVDF) porous membranes using phase inversion methods for lithium-ion batteries, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2021, **25**, 651-657.
4. D. Ion-Ebrasu, B. G. Pollet, S. Caprarescu, A. Chitu, R. Trusca, V. Niculescu, R. Gabor, E. Carcadea, M. Varlam and B. S. Vasile, Graphene inclusion effect on anion-exchange membranes properties for alkaline water electrolyzers, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, **45**, 17057-17066.
5. H. J. Park, X. Chu, S. P. Kim, D. Choi, J. W. Jung, J. Woo, S. Y. Baek, S. J. Yoo, Y.-C. Chung, J. G. Seong, S. Y. Lee, N. Li and Y. M. Lee, Effect of N-cyclic cationic groups in poly(phenylene oxide)-based catalyst ionomer membranes for anion exchange membrane fuel cells, *Journal of Membrane Science*, 2020, **608**, 118183.
6. R. Araya-Hermosilla, G. M. R. Lima, P. Raffa, G. Fortunato, A. Pucci, M. E. Flores, I. Moreno-Villoslada, A. A. Broekhuis and F. Picchioni, Intrinsic self-healing thermoset through covalent and hydrogen bonding interactions, *European Polymer Journal*, 2016, **81**, 186-197.
7. Y. Zhao, K. Yoshimura, H. Shishitani, S. Yamaguchi, H. Tanaka, S. Koizumi, N. Szekely, A. Radulescu, D. Richter and Y. Maekawa, Imidazolium-based anion exchange membranes for alkaline anion fuel cells: elucidation of the morphology and the interplay between the morphology and properties, *Soft Matter*, 2016, **12**, 1567-1578.
8. Y. Yang, J. Wang, J. Zheng, S. Li and S. Zhang, A stable anion exchange membrane based on imidazolium salt for alkaline fuel cell, *Journal of Membrane Science*, 2014, **467**, 48-55.
9. P. Gonzalez Cortes, R. Araya-Hermosilla, E. Araya-Hermosilla, D. Acuña, A. Mautner, L. Caballero, F. Melo, I. Moreno-Villoslada, F. Picchioni, A. Rolleri and F. Quero, Mechanical properties and electrical surface charges of microfibrillated cellulose/imidazole-modified polyketone composite membranes, *Polymer Testing*, 2020, **89**, 106710.
10. D. Guo, A. N. Lai, C. X. Lin, Q. G. Zhang, A. M. Zhu and Q. L. Liu, Imidazolium-Functionalized Poly(arylene ether sulfone) Anion-Exchange Membranes Densely Grafted with Flexible Side Chains for Fuel Cells, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, **8**, 25279-25288.
11. R. Mondal, S. Pal and U. Chatterjee, Alkylated Imidazole Moieties in a Cross-Linked Anion Exchange Membrane Facilitate Acid Recovery with High Purity, *ACS Applied Polymer Materials*, 2021, **3**, 1544-1554.

5 Abbreviazioni ed acronimi

Celgard: supporto di polipropilene commenrciale

Celgard 1-5: supporto di Celgard funzionalizzato con trattamento al plasma

NMP: N-metilpirrolidone

Fumion: ionomero commerciale in soluzione al 10% in peso in NMP

PK: polichetone non funzionalizzato

PKIm: polichetone funzionalizzato con gruppi imidazolici

$PKIm^{+}I^{-}$: polichetone funzionalizzato con gruppi imidazolici quaternizzati con ioduro di etile

FTIR: spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier

ATR: analisi FTIR in riflettanza totale attenuata

TGA: analisi termogravimetrica

WU: water uptake

NMR: risonanza magnetica nucleare.

CV Prof. Andrea Pucci

Andrea Pucci è Professore Associato presso il Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale dell'Università di Pisa, è referente per la ricerca per conto dell'Università di Pisa, e nel marzo 2017 ha ricevuto l'abilitazione al ruolo di professore di prima fascia per il SETTORE CONCORSUALE 03/C2 "Chimica Industriale", SSD CHIM/04 "Chimica Industriale". Fa parte del consiglio aggregato dei corsi di studio in Chimica per l'Industria e l'Ambiente e Chimica Industriale e della relativa commissione paritetica. E' presidente della commissione tecnica brevetti dell'Università di Pisa e componente della giunta del Centro per l'integrazione della Strumentazione Scientifica dello stesso Ateneo. È stato componente della commissione scientifica d'area 03 "Scienze Chimiche" dell'Università di Pisa (2014-2018) ed è componente del consiglio di Dottorato in Scienze Chimiche e dei Materiali. Il Prof. Andrea Pucci è co-autore di più di 150 pubblicazioni su riviste internazionali con citazioni totali > 3500 e H-index = 31 (Scopus). Ha una ventennale esperienza nel campo della scienza dei polimeri con particolare attenzione alla preparazione, modifica e caratterizzazione di sistemi polimerici per applicazioni come materiali cromogenici o per applicazioni nel campo energetico. Andrea Pucci è responsabile del laboratorio "Smart Polymer Film" presso il Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale. Il laboratorio è dotato di un numero significativo di strumenti analitici equivalenti ai migliori standard delle istituzioni accademiche internazionali.