



Ricerca di Sistema elettrico

Sintesi di membrane anioniche formulate con caratteristiche avanzate di elettroconducibilità, durata e resistenza chimica e meccanica

Andrea Pucci

SINTESI DI MEMBRANE ANIONICHE FORMULATE CON CARATTERISTICHE AVANZATE DI ELETTROCONDUCIBILITÀ, DURATA E RESISTENZA CHIMICA E MECCANICA

Andrea Pucci

Dicembre 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021

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: 3.55 Realizzazione e fornitura 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.....	5
3 CONCLUSIONI.....	23
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	24
ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI	24

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 realizzato differenti tipologie di membrane a scambio anionico basate sull'impiego di un supporto solido e chimicamente stabile a base di polipropilene denominato Celgard, di un copolimero a blocchi a base stirenica e di un polietilene a bassa densità e di uno ionomero disponibile commercialmente, denominato Fumion FAA-3. L'innovazione che ha portato alla realizzazione di questi nuovi set di membrane è stato l'impiego della tecnica di deposizione di Doctor-Blading che è stata confrontata con quella di Spray-coating al fine di realizzare una dispersione più omogenea di ionomero e avere, di conseguenza, maggiori prestazioni per quanto riguarda le proprietà di scambio anionico e elettrochimiche. Nel caso del polietilene, lo ionomero è stato fissato mediante una tecnica di innesto chimico promossa da raggi UV, ma i risultati ottenuti suggeriscono una fase successiva di sperimentazione.

L'ultimo set di membrane realizzate è stato condotto nell'ottica di sganciarci dalle membrane/ionometri/supporti disponibili commercialmente e di preparare e consegnare a ENEA un *know-how* totalmente nuovo. Per questo, il polichetone funzionalizzato mediante reazione di Paal-Knorr con 1-(3-amminopropil)-imidazolo è stato filmato per solution-casting e il film ottenuto reticolato con diiodobutano. Le membrane così ottenute sono risultate stabili chimicamente e flessibili e contenenti un quantitativo di gruppi scambiatori di cationi ottimale per la conducibilità ionica.

Tutti i set di membrane così realizzate sono stati consegnati a ENEA per i test prestazionali di conducibilità anionica e elettrochimica, allo scopo inoltre di valutare la riproducibilità del metodo messo a punto presso i laboratori del dipartimento di chimica e chimica industriale.

1 Introduzione

Il presente lavoro rientra nell'attività di ricerca WP3 - LA3.55 *Realizzazione e fornitura 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, l'attività di ricerca ha riguardato la realizzazione di membrane a scambio anionico di differente tipologia sulla base delle conoscenze e risultati ottenuti durante la precedente attività di ricerca WP3 - LA3.48 dal titolo "Studio e sviluppo di membrane a scambio anionico" sempre 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, la caratterizzazione elettrochimica e la valutazione delle prestazioni in celle elettrolitiche anioniche (AEM) è stata realizzata da parte del personale di ENEA coinvolto nel progetto.

L'accordo di collaborazione ha previsto la preparazione su scala di laboratorio di membrane anioniche e relativi ionomeri mediante sintesi di polimeri con gruppi carichi positivamente che per la realizzazione della membrana sono stati filmati o supportati su reti polimeriche. Le membrane preparate durante questa attività di ricerca sono in parte basate ancora sull'impiego di un supporto polimerico di tipo commerciale, il Celgard 3501, costituito da una membrana microporosa di polipropilene avente spessore 25 micrometri necessaria per conferire al materiale la resistenza strutturale per sostenere le elevate pressioni dell'idrogeno (circa 30 bar) nella cella elettrolitica. Altri supporti utilizzati sono stati a base di un copolimero a blocchi stirene-etilene/butilene-stirene (SEBS) e di un polietilene a bassa densità modificato mediante irraggiamento UV con gruppi imidazolici. Come ionomero si è continuato a investigare sia il Fumion FAA-3 sotto forma di una soluzione al 10% in peso in N-metilpirrolidone (NMP) disponibile commercialmente che il polichetone funzionalizzato mediante reazione di Paal-Knorr con 1-(3-amminopropil)-imidazolo e successiva quaternizzazione con ioduro di etile, ottenuto durante l'attività di ricerca WP3 - LA3.48. Sono state però modificate le condizioni di deposizione (Doctor Blading o Spray Coating) allo scopo di incrementare l'omogeneità della distribuzione dei gruppi a conducibilità anionica al fine di massimizzare le prestazioni delle membrane consegnate. La parte terminale della sperimentazione ha previsto la realizzazione di una membrana totalmente a base di polichetone modificato con 1-(3-amminopropil)-imidazolo e reticolato durante la formazione dei gruppi carichi positivamente. L'obiettivo di tale investigazione era generare una membrana della stessa composizione chimica dello ionomero e di consegnare quindi a ENEA un pacchetto completo di ionomero e di membrana altamente interagente grazie alla compatibilità chimica tra i materiali.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 *Preparazione delle membrane a conducibilità anionica mediante deposizione, tramite Doctor Blading, della soluzione di Fumion su supporto di Celgard.*

Il supporto di Celgard è stato posto sopra un vetro e la soluzione di Fumion al 10% wt in NMP è stata depositata tramite tecnica Doctor blade mediante un applicatore della Zenthner. Una volta ricoperto il supporto con la soluzione, il sistema è stato posto in acqua per eliminare il solvente e avere la deposizione soltanto dello ionomero sul supporto. Dopo 10 minuti, la membrana viene tolta dal bagno di coagulazione e lasciata essiccare sotto cappa aspirante. Una volta essiccata, lo stesso procedimento viene ripetuto sull'altro lato. Si lascia essiccare e quindi si caratterizza il sistema ottenuto mediante tecniche spettroscopiche e termogravimetriche.

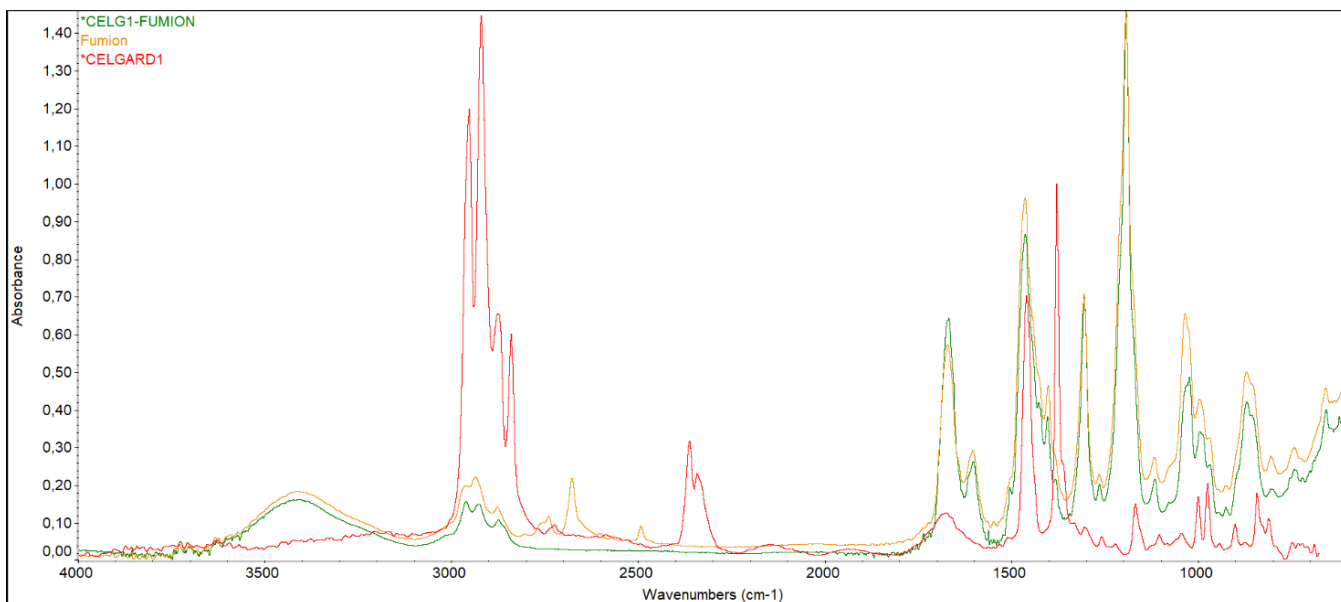


Figura 1: Spettri FTIR di Celgard, Fumion e della membrana Celg-Fumion.

Confrontando lo spettro del campione Celg-Fumion ottenuti a partire dalla deposizione per Doctor Blading con quelli ottenuti per i suoi precursori (Celgard e Fumion), si può osservare che a seguito della deposizione dello ionomero si ha un notevole aumento dei segnali di assorbimento compresi nell'intervallo 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 tetra alchil-ammonio e del legame C=C dell'anello aromatico del Fumion.

La stabilità termica della membrana è stata valutata mediante analisi termogravimetrica (Figura 2). Tutte i campioni analizzati hanno mostrato il medesimo comportamento termico. In particolare, dai termogrammi è evidente che la deposizione dello ionomero sulla superficie del supporto modifichi il profilo di degradazione termica. Si notano infatti due step di decomposizione termica, il primo a circa 200 $^{\circ}\text{C}$ attribuibile alla decomposizione dei gruppi funzionali dello ionomero Fumion, mentre il secondo, a T superiori a 400 $^{\circ}\text{C}$, è da ricondurre alla degradazione del supporto polipropilenico.

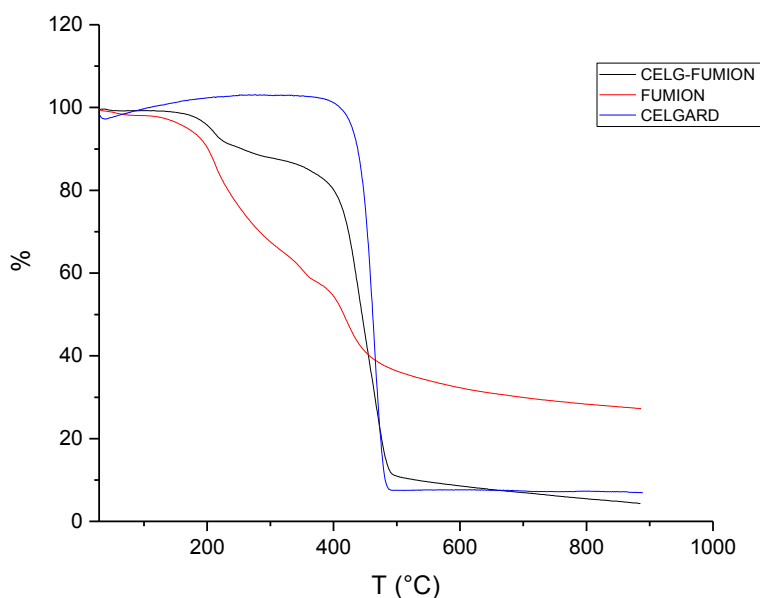


Figura 2: Analisi termogravimetrica del campione di Celgard e della membrana ottenuta a seguito della deposizione dello ionomero per inversione di fase (Celg-Fumion).

Dall'indagine termogravimetrica è possibile, inoltre, quantificare la quantità attorno al 10% in peso di Fumion contenuto sul supporto di Celgard dalla perdita in peso attorno ai 200 °C.

In particolare, ispezioni della distribuzione dello ionomero sulla superficie del Celgard hanno consentito di determinare una maggiore distribuzione omogenea del Fumion sul supporto e quindi prestazioni elettrochimiche potenzialmente migliori rispetto alle deposizioni messe a punto durante il primo anno di attività e realizzate con la tecnica del drop-casting.

Inoltre, il campione è stato analizzato tramite microscopie elettroniche a scansione prima e dopo la deposizione del Fumion (Figura 3).

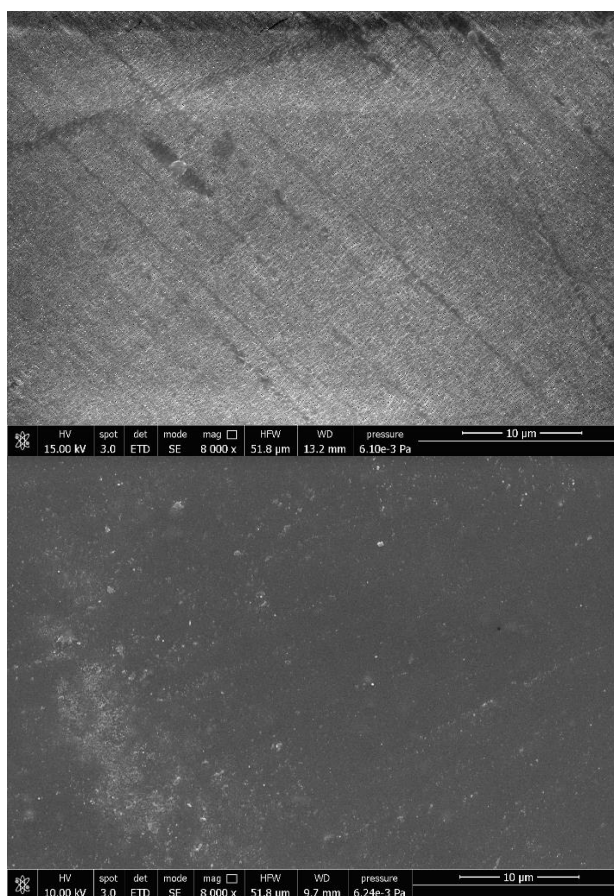


Figura 3: Microscopie a scansione elettronica dei campioni di Celgard (sopra) e Celg-Fumion (a sotto).

E' possibile notare come la morfologia a struttura porosa tipica del Celgard si trasformi in una matrice perfettamente continua in seguito alla deposizione del Fumion, a conferma delle ispezioni avvenute a livello macroscopico. Inoltre, tramite spettroscopia EDS accoppiata al microscopio SEM, l'avvenuta deposizione dello ionomero è stata confermata e quantificata dalla presenza del Bromo, contro-ione del Fumion (Tabella 1).

Tabella 1: Risultati analisi EDS condotta sulla membrana Celg-Fumion.

Elemento	Numero atomico	Massa (%)	Massa norm. (%)	Atomo (%)	Errore abs (%) (1 sigma)
Carbonio	6	30.51	49.79	83.75	5.03
Ossigeno	8	2.16	3.52	4.45	0.68
Bromo	35	28.61	46.69	11.81	1.38
Platino	78	0.00	0.00	0.00	0.00

La membrana è stata consegnata al personale ENEA per le caratterizzazioni elettrochimiche che hanno evidenziato delle prestazioni molto buone del campione Celg-Fumion dopo condizionamento in KOH, e di poco inferiori a quelle della membrana a conducibilità anionica Fumasep tutt’oggi ancora lo stato dell’arte. Questo risultato dimostra che la combinazione tra Celgard e Fumion depositato mediante la tecnica del Doctor Blade consente di realizzare membrane a conducibilità ionica ad elevate prestazioni e paragonabili con quelle più alte a disposizione oggi nel mercato.

2.2 Preparazione delle membrane a conducibilità anionica mediante deposizione, tramite Doctor Blade, della soluzione di Fumion su supporto di SEBS.

Tramite questa metodologia sono quindi state preparate delle membrane depositando il Fumion su supporti di SEBS o SEBS-MA (un SEBS modificato con circa l’1% in peso di anidride maleica per incrementare la sua polarità), preparati tramite *solution casting*. La soluzione polimerica è stata ottenuta sciogliendo, in entrambi i casi, circa 1 g di polimero in una beuta contenente 50 mL di cloroformio. Differenti aliquote delle due soluzioni ottenute sono state versate in piastre di Petri di Teflon con diametro di circa 8 cm, in modo tale da ottenere film di entrambi i polimeri aventi spessori diversi. Per evaporazione del solvente sono stati ottenuti film omogenei con spessori compresi tra 70 e 140 µm. I film ottenuti sono quindi stati caratterizzati tramite analisi termogravimetrica e FTIR in modalità ATR.

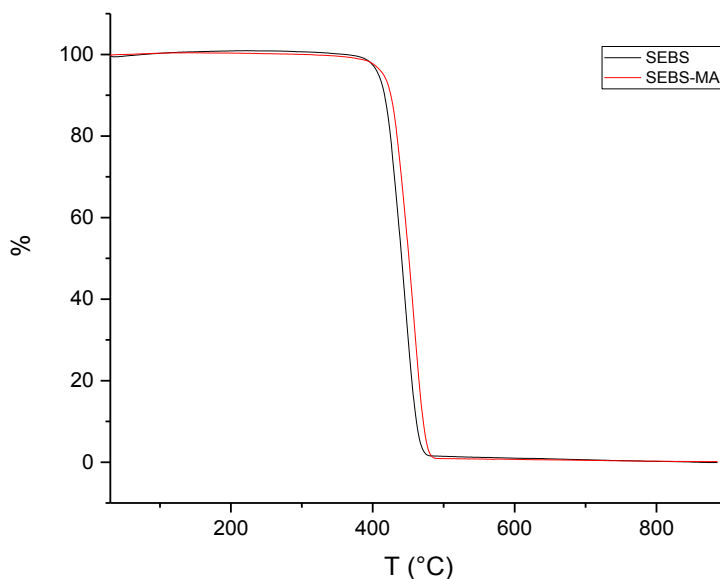


Figura 4: Analisi termogravimetrica dei campioni di SEBS e SEBS-MA.

Dal termogramma in figura 4 non è possibile notare la presenza dell'anidride maleica, data la sua bassa percentuale (circa l'1% wt).

Presenza che è stata invece confermata tramite analisi FTIR in modalità ATR, in particolare è possibile stabilire che questa si trovi in forma aperta, vista l'apparizione di due picchi a circa 1715 e 1733 cm⁻¹, attribuibili agli stretching simmetrico e asimmetrico dei gruppi carbossilici dell'anidride idrolizzata (Figura 5).

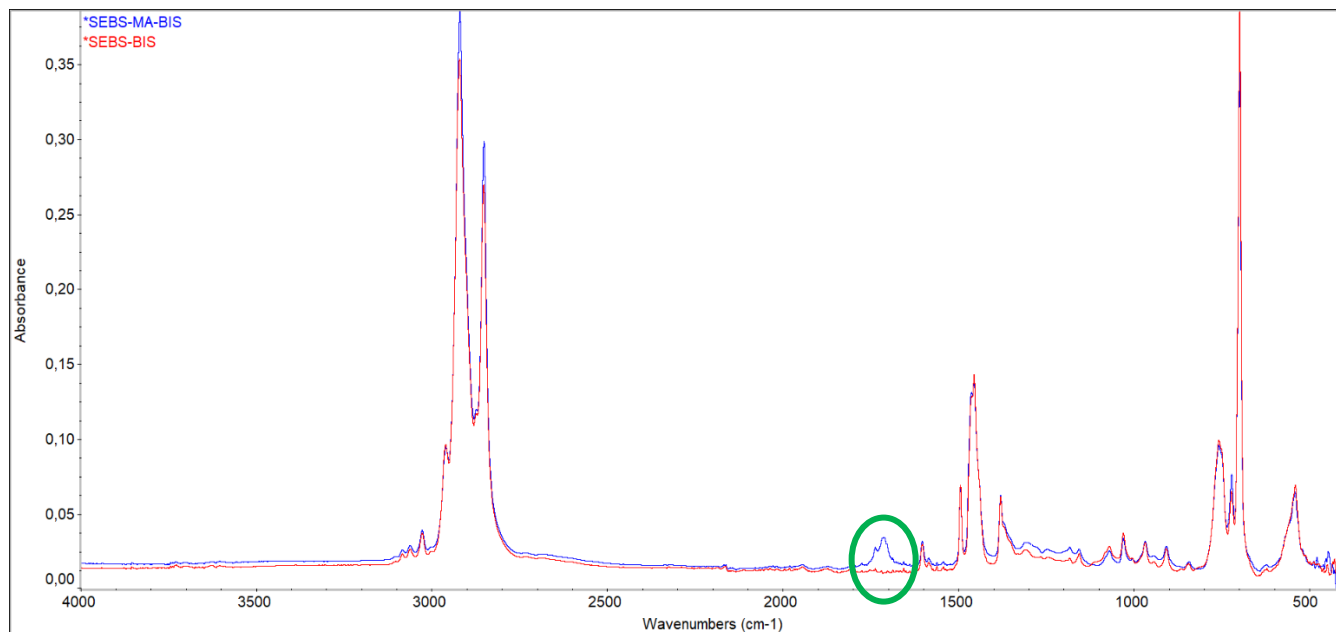


Figura 5: Confronto tra gli spettri ATR-FTIR dei film di SEBS e SEBS-MA.

A partire da questi supporti sono quindi state ottenute le membrane tramite deposizione del Fumion mediante la tecnica del Doctor Blading messa a punto nel paragrafo precedente. I materiali così ottenuti sono stati caratterizzati tramite spettroscopia FTIR in modalità ATR e analisi termogravimetrica. In figura 6 è riportato lo spettro della membrana ottenuta a partire dal film di SEBS, ma risultati analoghi si ottengono per i campioni preparati con il supporto di SEBS-MA.

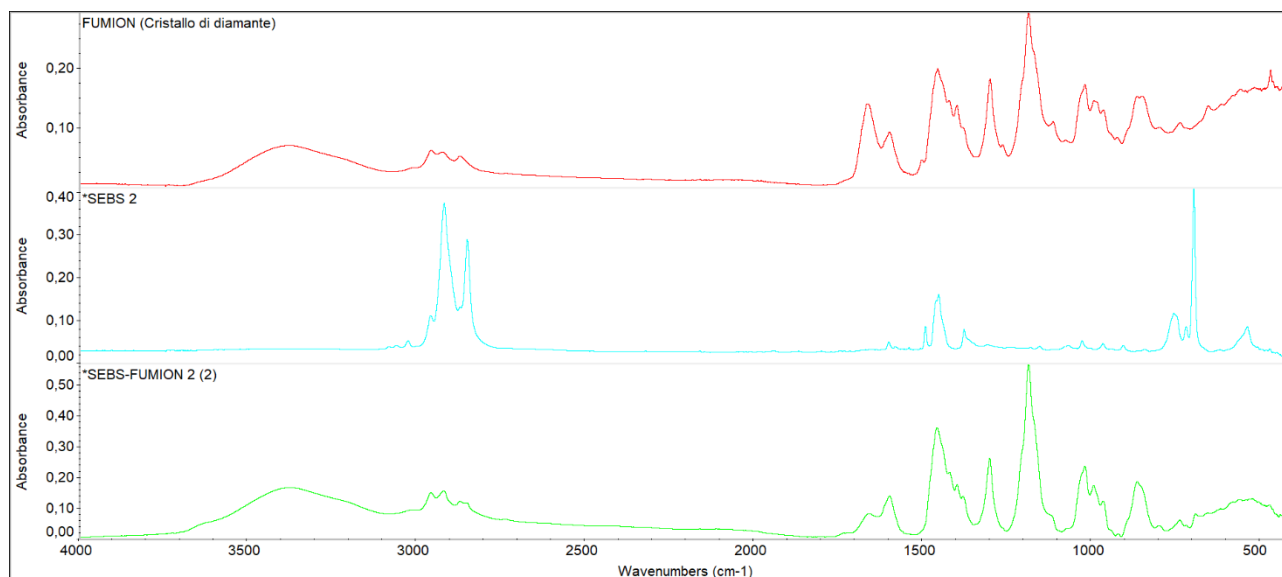


Figura 6: Confronto tra gli spettri FTIR del Fumion, SEBS e SEBS-FUMION.

Dal confronto degli spettri e la comparsa nel campione di SEBS-Fumion dei tipici segnali del Fumion, è evidente l'effettiva modifica del supporto.

L'analisi spettroscopica è stata effettuata in più punti del medesimo campione per avere conferma, non soltanto visivamente, dell'omogeneità della membrana ottenuta (Figura 7).

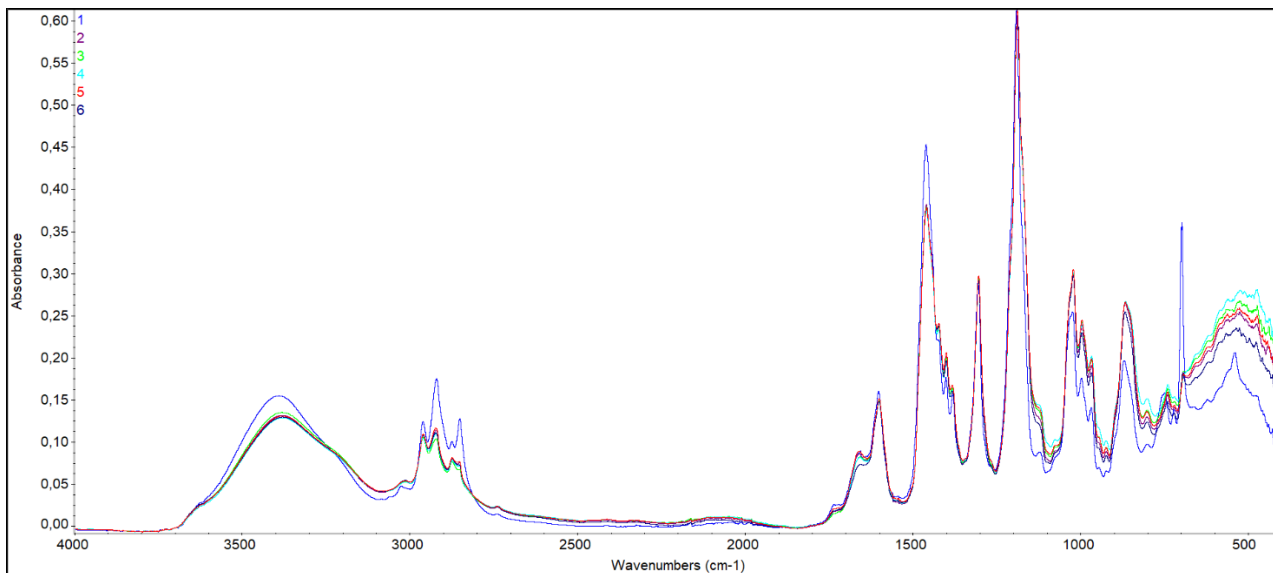


Figura 7: Spettri registrati in punti diversi del campione SEBS-FUMION.

Il diverso profilo di degradazione termica delle membrane a seguito della deposizione dello ionomero, ricavato tramite analisi termogravimetrica (Figura 8), ha permesso di confermare la funzionalizzazione del supporto, in analogia a quanto già precedentemente descritto.

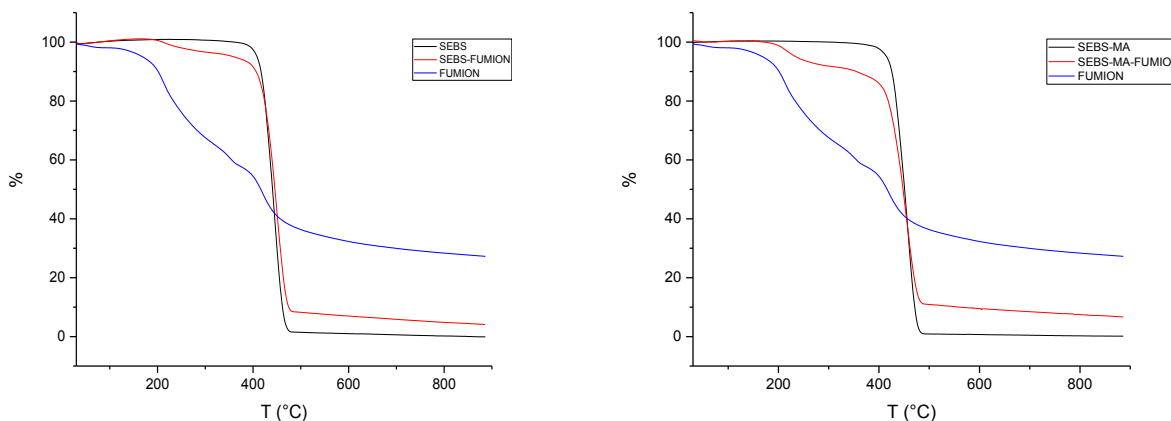


Figura 8: Analisi termogravimetrica dei campioni di SEBS-FUMION (a sinistra) e SEBS-MA-FUMION (a destra) a confronto con quella dei rispettivi precursori.

Inoltre, l'analisi termogravimetrica ha mostrato quanto ci si poteva aspettare, ovvero la miglior adesione del Fumion al supporto su cui è stata innestata anidride maleica, con quantitativi di Fumion adeso attorno al 10% in peso, in analogia a quanto ottenuto a partire dal Celgard.

Infine, è stato possibile valutare, mediante analisi TGA, l'influenza dello spessore del supporto (Figura 9).

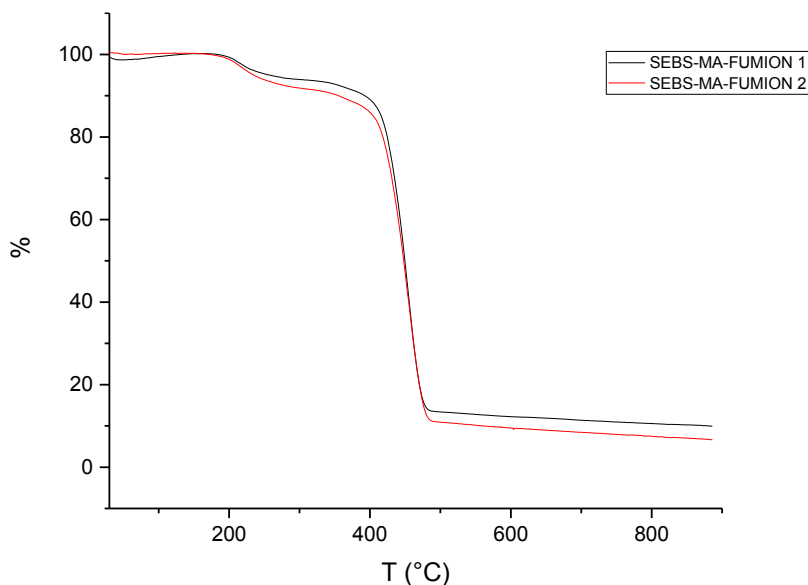


Figura 1: Analisi termogravimetrica dei campioni ottenuti a partire da supporti con spessori diversi (maggiore nel caso di SEBS-MA-FUMION 2).

La deposizione del polimero riguarda soltanto la superficie del supporto, perciò, un film di SEBS-MA avente spessore maggiore, dopo esser stato funzionalizzato con Fumion, avrà un residuo percentuale in peso minore essendo costituito principalmente da SEBS-MA rispetto ad un campione ottenuto da un film con spessore minore, a parità di massa.

Conferma di ciò si ottiene tramite i valori di water uptake calcolati per campioni ottenuti a partire dal medesimo supporto ma con spessore diverso (Tabella 2).

Tabella 2: Valori di water uptake per supporti di SEBS-MA con spessori diversi e delle membrane ottenute a partire da essi.

Campione	Valore medio WU (%)
SEBS-MA 1	24.87
SEBS-MA-FUMION 1	64.88
SEBS-MA 2	7.92
SEBS-MA-FUMION 2	9.69

*SEBS-MA 2 e SEBS-MA-FUMION 2 sono i campioni aventi spessore maggiore.

In entrambi i casi si nota un aumento del valore di WU a seguito della deposizione dello ionomero sul supporto, ma è evidente il drastico calo di questo valore che si ha utilizzando un supporto di spessore maggiore (110 μm per SEBS-MA 2 rispetto ai 70 μm per SEBS-MA 1).

Inoltre, a parità di spessore del supporto, tramite Water Uptake è stata confermata la maggiore adesione del Fumion al film contenente anidride maleica (Tabella 3).

Tabella 3: Valori di Water Uptake delle membrane ottenute a seguito della deposizione del Fumion su supporti di SEBS e SEBS-MA aventi lo stesso spessore.

Campione	Valore medio WU (%)
SEBS-FUMION 2	6.82
SEBS-MA-FUMION 2	9.69

Tutte le membrane preparate sono quindi state consegnate al personale ENEA per la loro caratterizzazione e valutazione come membrane a scambio anionico.

2.3 Preparazione delle membrane a conducibilità anionica mediante deposizione, tramite Spray-Coating, della soluzione di Fumion su supporto di Celgard.

Il supporto di Celgard è stato fissato sopra una piastra, per evitare che venisse portato via durante lo spruzzaggio. La soluzione di Fumion è stata infatti depositata tramite un aerografo. In particolare, è stata adoperata un campione di Fumion diluito del 50% in volume (2.5 mL di soluzione di Fumion al 10%wt in NMP e 2.5 mL di NMP; 5 mL rappresentano il volume minimo necessario per il funzionamento dell'aerografo). Il dischetto di Celgard è stato spruzzato uniformemente con la soluzione e una volta rimosso il solvente tramite asciugature all'aria sotto cappa il procedimento è stato ripetuto anche sull'altro lato. Lo scopo nell'utilizzo di questa tecnica è andare a saturare i micropori del supporto di Celgard e aumentare la conducibilità ionica della membrana.

Tramite questa metodologia, sono stati preparati due campioni: uno sul quale la soluzione è stata spruzzata una sola volta e uno sul quale stati eseguiti invece due passaggi. Per confermare la deposizione, i campioni sono stati pesati prima e dopo il processo di spray-coating e caratterizzati tramite spettroscopia FTIR e analisi termogravimetrica.

Tabella 4: Pesi registrati per il campione di Celgard prima e dopo la deposizione del Fumion.

<i>Campione</i>	<i>Peso prima della deposizione (g)</i>	<i>Peso dopo della deposizione (g)</i>
Celg-Fumion (1 passata)	0.0238	0.0321
Celg-Fumion (2 passate)	0.0352	0.0456

Già da un primo confronto sulla base del solo peso registrato si può notare un maggior quantitativo di ionomero depositato sul campione soggetto a due passaggi di spray-coating. Conferma di ciò si ottiene dall'analisi spettroscopica FTIR, dal confronto si notano infatti picchi caratteristici del Fumion maggiormente intensi nel campione sottoposto a due passate (Figura 10).

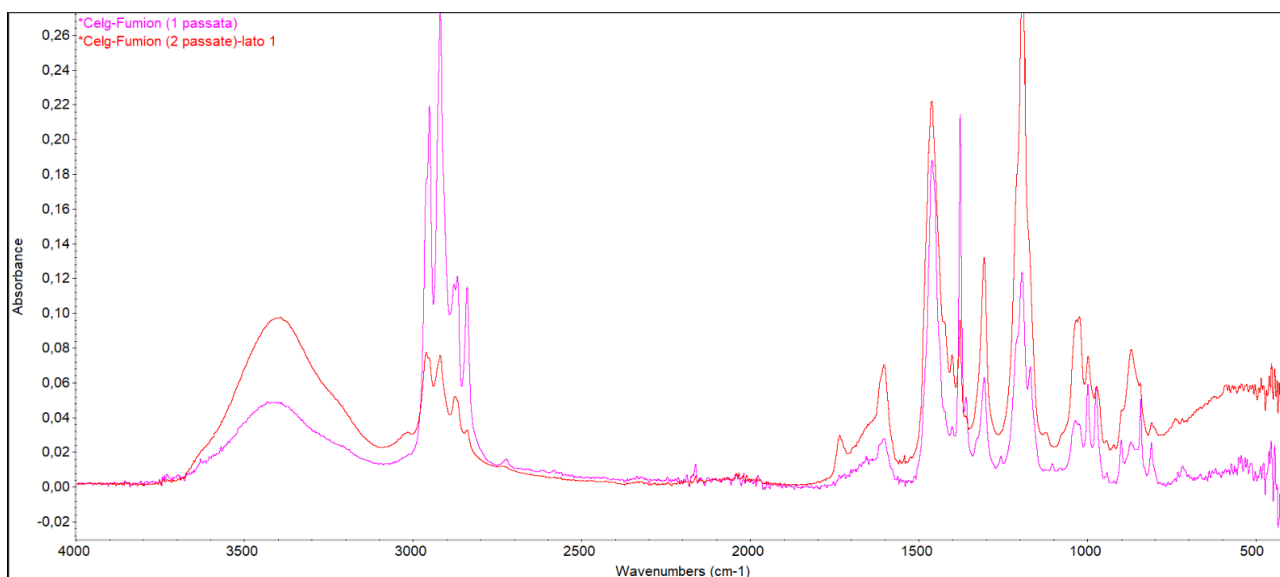


Figura 10: Confronto tra gli spettri FTIR-ATR registrati per i campioni Celg-Fumion (1 passata) e Celg-Fumion (2 passate).

Inoltre, tramite spettroscopia FTIR, è stato possibile osservare una buona omogeneità di distruzione dello ionomero per entrambi i campioni (Figure 11 e 12).

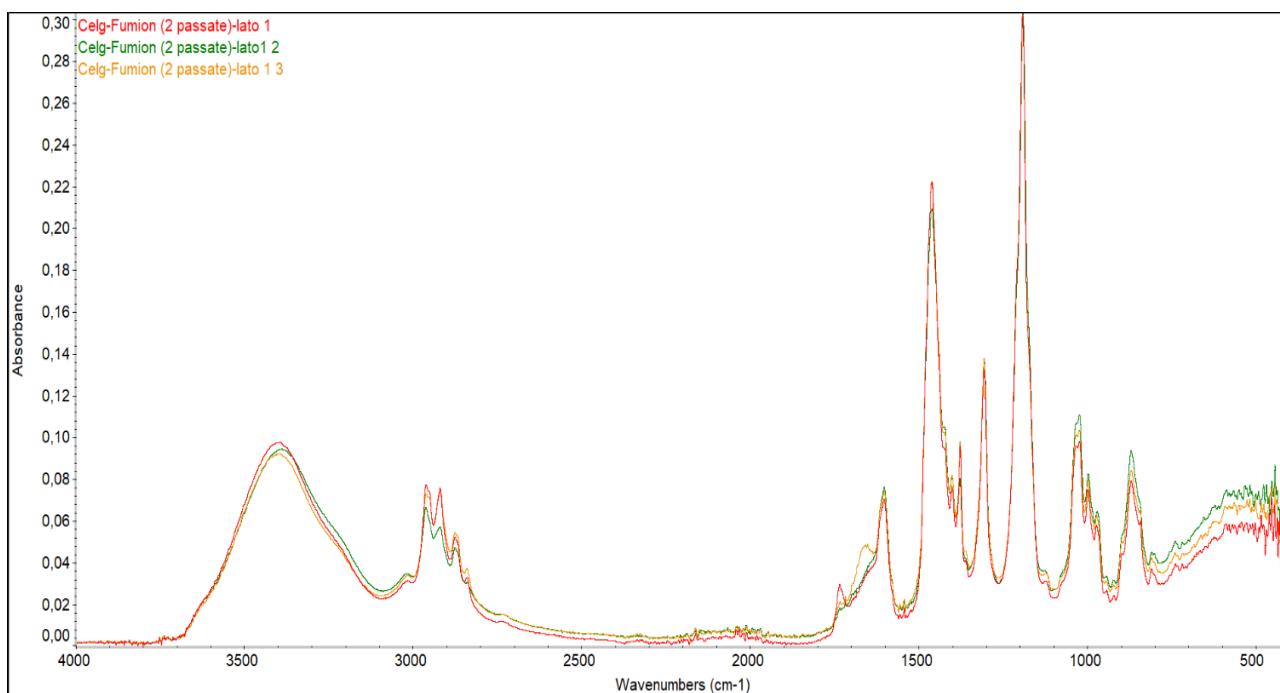


Figura 11: Spettro FTIR-ATR registrato in punti diversi del medesimo campione (Celg-Fumion 2 passate).

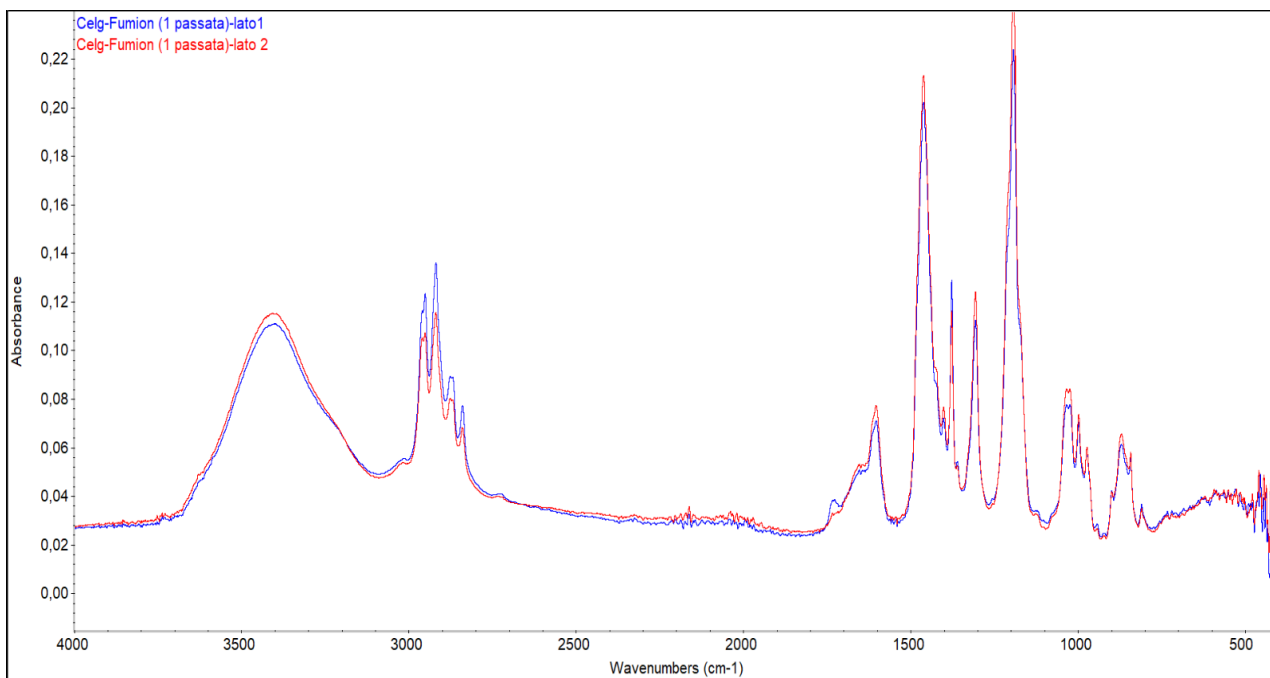


Figura 2: Spettro FTIR-ATR registrato su entrambi i lati del campione di Celg-Fumion 1 passata.

Ulteriore conferma della presenza del Fumion si ha dall'analisi termogravimetrica, che mostra un residuo in peso percentuale maggiore per i campioni sui quali è stato depositato lo ionomero rispetto al campione di solo Celgard (Figura 13).

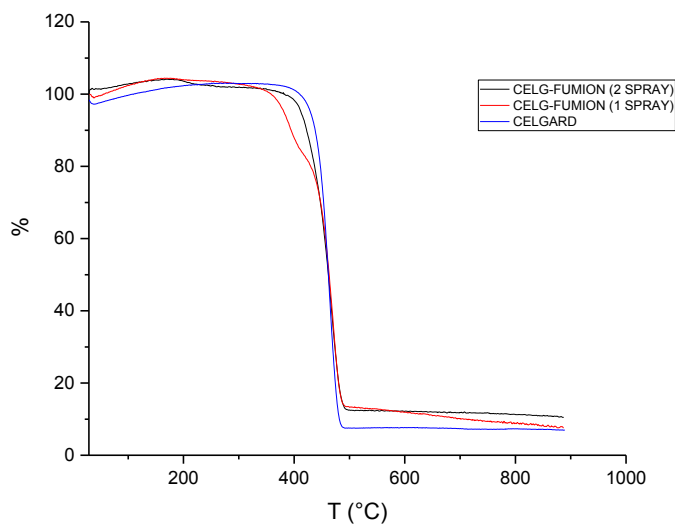


Figura 13: Analisi termogravimetrica di entrambi i campioni ottenuti per spray-coating a confronto con quella del solo Celgard.

Il quantitativo inferiore rispetto agli altri metodi di deposizione era prevedibile visto lo scopo di questa metodologia solo quello di riempire i pori del Celgard senza andare a ricoprire la matrice continua che non contribuisce in modo determinante alla proprietà elettrochimiche della membrana.

Anche questi campioni sono stati analizzati tramite microscopia elettronica a scansione e tramite microanalisi a raggi X (EDS) per ricercare la presenza del Br, controione del polimero utilizzato come ionomero (Fumion).

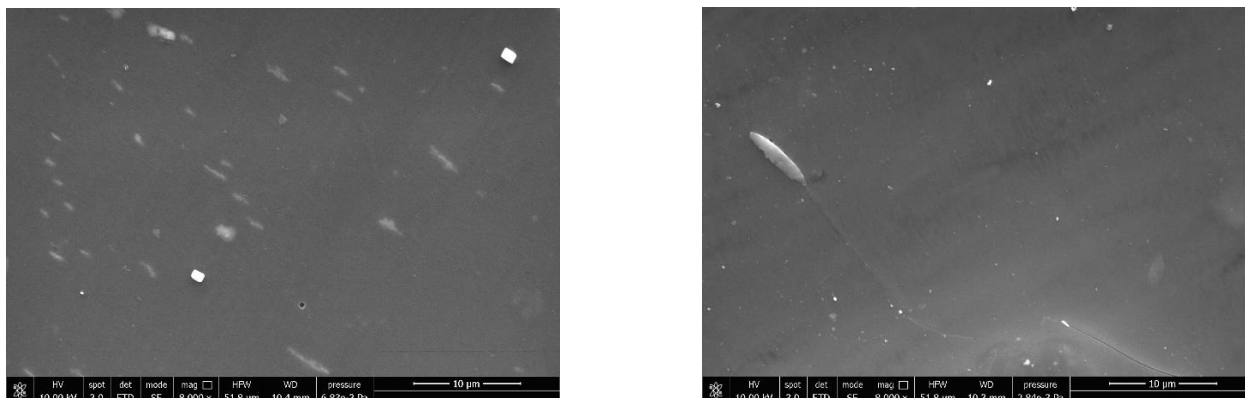


Figura 14: Microscopia a scansione elettronica per i campioni di Celg-Fumion (1 passata) (a sinistra) e Celg-Fumion (2 passate) (a destra).

Dall'analisi EDS, sono state ricavate percentuali di Br pari a 6.2 e 10.8% per i campioni preparati tramite una sola passata e due passate di spray-coating rispettivamente.

Al termine della caratterizzazione, entrambi i campioni sono stati consegnati al personale ENEA per la valutazione delle proprietà elettrochimiche e di scambio anionico.

2.4 Preparazione delle membrane a scambio anionico del tipo LDPE-g-VIM di Celgard.

Sulla base dell'esperienza del gruppo di ricerca presso il Dipartimento di Chimica e Chimica industriale, è stato studiato un ulteriore approccio per la preparazione delle membrane a scambio anionico, ovvero l'aggraffaggio di un monomero di tipo imidazolico su un supporto di polietilene per mezzo di una reazione radicalica foto-indotta mediante l'utilizzo di una lampada UV ad alta potenza (400W).

I film di polietilene a bassa densità (LDPE) da utilizzare come matrice sono stati preparati per pressofusione a 180 °C, a partire da circa 300 mg di polimero, ottenendo film di 80 µm di spessore.

Il polietilene è stato scelto visto il basso costo, la stabilità in ambienti elettrochimici severi, le buone proprietà meccaniche e la facilità con cui può essere funzionalizzato tramite processi di grafting radicalico¹³.

Lo scopo di questo processo è far penetrare il raggio lungo tutto lo spessore del film e fare in modo che la miscela monomero funzionalizzante-fotoiniziatore sia distribuita anche all'interno del bulk polimerico in modo da avere la reazione di innesto del vinilimidazolo non soltanto in superficie ma anche negli strati più interni, fondamentale per garantire il passaggio di carica lungo tutto lo spessore.

Come agente rigonfiante del polimero è stato utilizzato il difenilettere e come fotoiniziatore il benzofenone. Un film di LDPE di circa 0.300 g è stato posto in una piastra Petri di 8 cm di diametro contenente 3 mL di difenilettere, 2 mL di vinilimidazolo e 0,7 %mol di benzofenone a 80 °C per 30 min. Trascorso questo tempo, la piastra Petri è stata messa a una distanza di 15 cm dal punto focale della lampada UV e irradiata per 30 min a temperatura di 70 °C. Il film è stato quindi lasciato raffreddare fino a temperatura ambiente e quindi lavato con abbondanti quantità di cloroformio e acetone per rimuovere il vinilimidazolo che non ha reagito e gli oligomeri formati durante la reazione. Il film ottenuto è stato quindi caratterizzato tramite spettroscopia IR e in seguito quaternizzato immergendolo in una soluzione all'1% di ioduro di etile in cloroformio a 55 °C per 24 h.

Allo scopo di confermare l'avvenuto innesto delle unità di vinilimidazolo sul film di polietilene, i campioni di LDPE-g-VIM sono stati analizzati tramite spettroscopia FTIR-ATR (Figura 15).

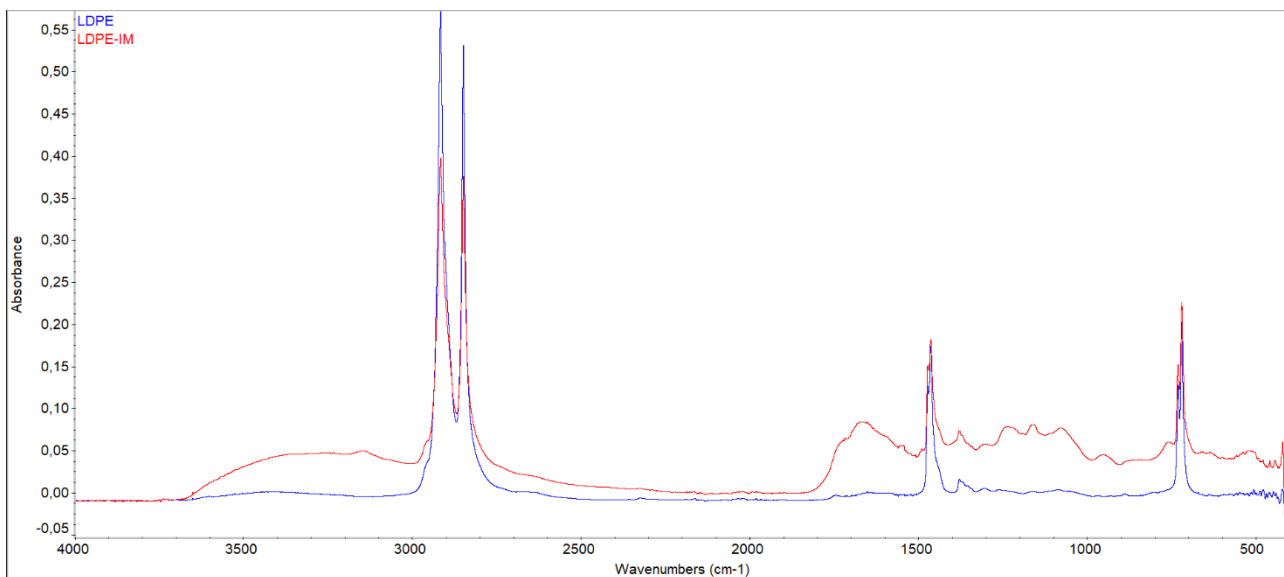


Figura 3: Confronto tra gli spettri FTIR-ATR del campione trattato con vinilimidazolo e del campione costituito soltanto da LDPE.

Se dal confronto tra gli spettri si può notare la comparsa di nuovi picchi a seguito della reazione, riconducibili alla presenza di gruppi riconducibili a insaturazioni e eteroatomi attorno a 1600 cm^{-1} e tra 1400 e 1000 cm^{-1} , l'analisi termogravimetrica e la spettroscopia EDS associata al SEM non hanno confermato questo risultato (Figure 16 e 17).

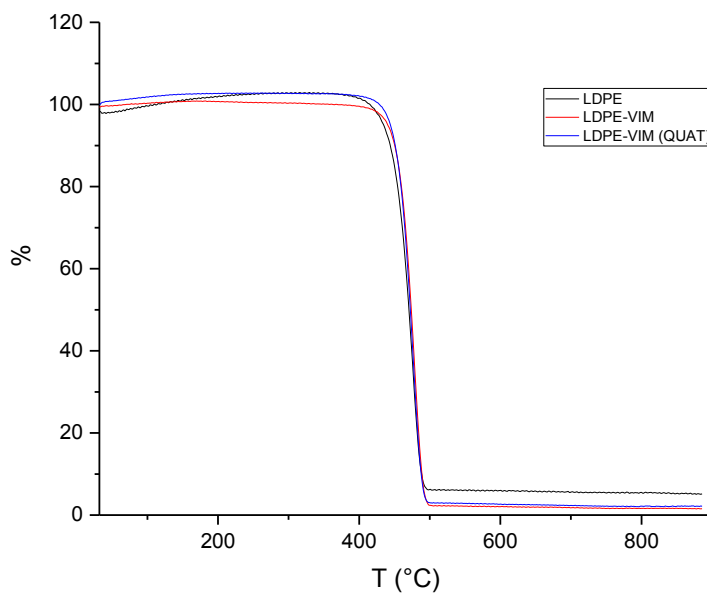


Figura 16: Termogramma relativo ai campioni di LDPE, LDPE-g-VIM e LDPE-g-VIM in seguito a quaternizzazione con ioduro di metile.

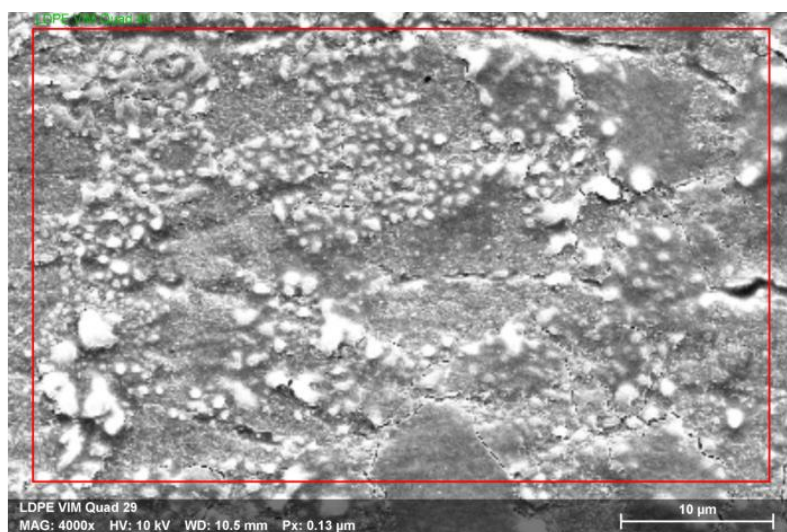


Figura 17: Microscopia SEM e analisi EDS relativa al campione di LDPE-g-VIM QUAT.

Dall'analisi EDS del campione riportato in Figura 16 si ricava un contenuto di iodio, controione dell'agente quaternizzante, pari allo 0.02%. Questo risultato sta quindi ad indicare la non avvenuta quaternizzazione delle funzionalità imidazoliche del campione a causa probabilmente di una non buona funzionalizzazione del film di LDPE. Infatti, la maggior difficoltà riscontrata durante il processo, è il mantenere completamente immerso nella soluzione funzionalizzante il film polimerico. L'analisi della morfologia, inoltre, evidenzia la formazione di una superficie disomogenea e di fessure micrometriche riconducibili anche a fenomeni di degradazione. E' possibile infatti che l'irraggiamento UV in presenza del monomero funzionalizzante non abbia prodotto alcun innesto ma una più probabile degradazione chimica del LDPE.

In seguito, sono state condotte diverse prove variando alcuni parametri sperimentali:

- Piastra Petri con diametro minore;
- Diverse quantità di reagenti;
- Diversi tempi di reazione.

Nessuna di queste prove ha fornito i risultati sperati perciò questo approccio per la preparazione delle membrane a scambio anionico ancora necessita di uno studio più approfondito che per motivi temporali è stato scartato dalla presente ricerca.

2.5 Preparazione delle membrane a scambio anionico a base di PK30₅₇IM₄₃ e 1,4-diiodio butano.

Quest'ultima parte del lavoro sperimentale è stata condotta nell'ottica di sganciarsi dalle membrane/ionometri/supporti disponibili commercialmente e di preparare e consegnare a ENEA un *know-how* totalmente nuovo. Per questo, il polichetone funzionalizzato mediante reazione di Paal-Knorr con 1-(3-amminopropil)-imidazolo durante il primo anno di sperimentazione e la cui sintesi è stata descritta all'interno dell'attività di ricerca WP3 - LA3.48 dal titolo "Studio e sviluppo di membrane a scambio anionico", è stato filmato per solution-casting e il film ottenuto reticolato con diiodobutano (Figura 18). Tale reticolazione non ha solo consentito l'ottenimento di una membrana plastica ma anche convertito i gruppi imidazolici in gruppi scambiatori di anioni.

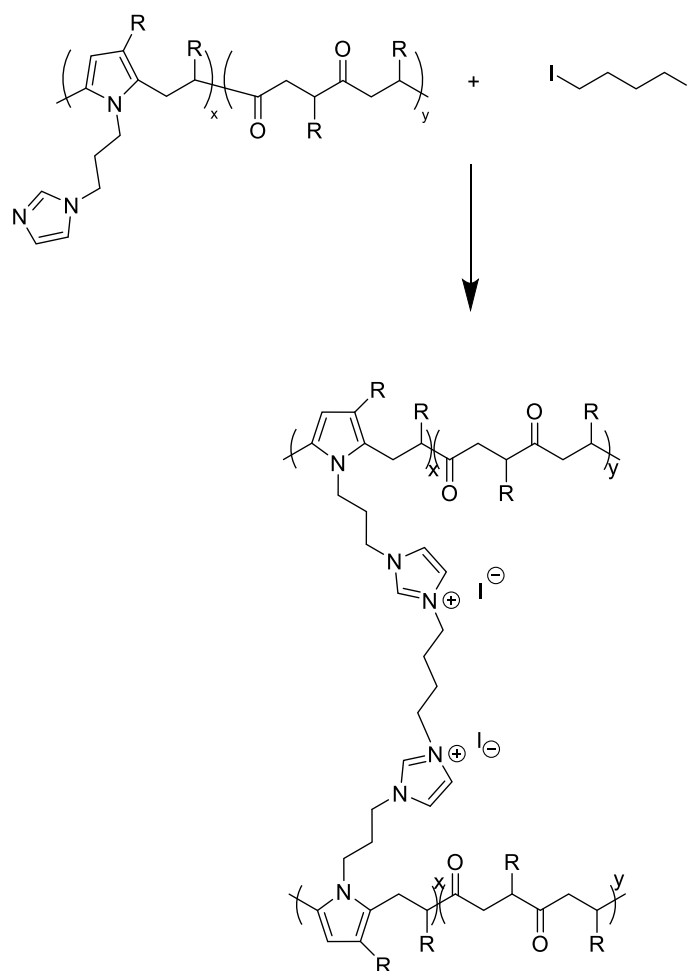


Figura 18: Schema di reticolazione e quaternizzazione del PK3057IM43.

In particolare, Sono stati disciolti in 20 mL di CHCl₃ circa 500 mg di polimero. Ottenuta una soluzione omogenea, l'1,4-diiodio butano è stato aggiunto in quantità tale da avere una soluzione contenente funzionalità imidazoliche e diiodio alchiliche equimolari. Il solvente è stato fatto evaporare a temperatura ambiente sotto cappa aspirante e poi la piastra Petri collocata su una piastra riscaldata a 55 °C per 24 h per fare avvenire contemporaneamente reticolazione e quaternizzazione dell'anello imidazolico.

Già visivamente (Figura 19) è possibile notare l'avvenuta reazione, confermata anche tramite spettroscopia FTIR (Figura 20).

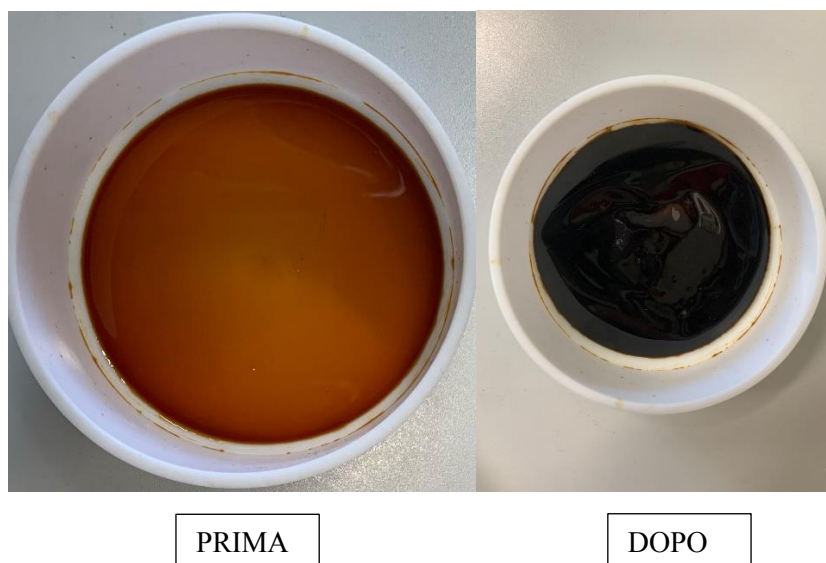


Figura 19: Film polimerico di PK3057IM43 prima e dopo la reazione di quaternizzazione con diiodobutano.

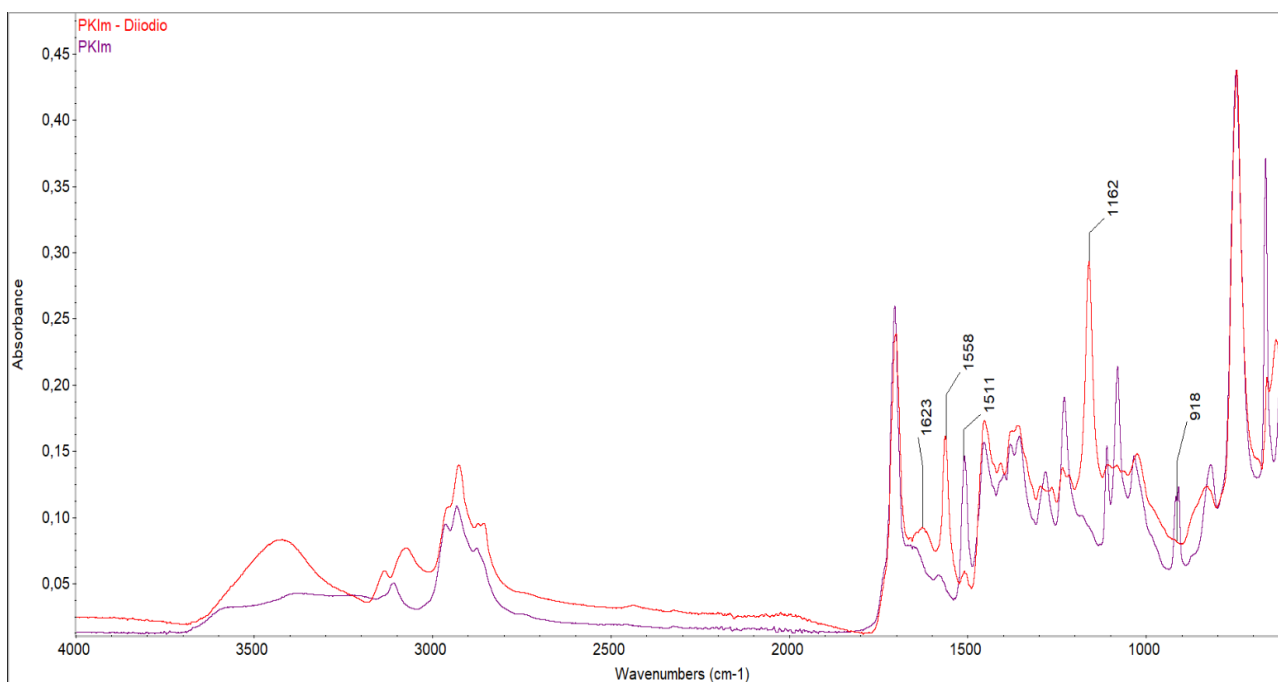


Figura 4: Confronto tra gli spettri FTIR-ATR del PK3057IM43 prima e dopo la reazione con 1,4-diiodio butano.

In particolare, è possibile osservare a 917 cm^{-1} e 1511 cm^{-1} , nel caso del PK30₅₇IM₄₃, le bande di stretching caratteristiche dell'anello imidazolico, riconducibili al legame C=N. La notevole diminuzione di esse a seguito della reazione con 1,4-diiodio butano permette di confermare l'avvenuta quaternizzazione dell'anello. Inoltre, la conferma della quaternizzazione si ha grazie alla comparsa a 1623 cm^{-1} della banda relativa al legame C=N⁺ e della banda a 1558 cm^{-1} , caratteristica dell'imidazolo quaternizzato.

A 1162 cm^{-1} si osserva invece la comparsa della banda relativa al legame C-N (-CH₂ della catena alchilica e N dell'anello).

Le analisi termiche hanno dato ulteriore conferma dell'efficacia del processo, dove l'1,4-diiodio butano agisce sia da agente reticolante che quaternizzante. Infatti, tramite analisi termogravimetrica (Figura 21), si può notare come a seguito della reazione il profilo di degradazione del polichetone (curva rossa) si modifichi, avvicinandosi a quello tipico del polimero quaternizzato (curva blu, ottenuta durante la sperimentazione condotta nella precedente attività di ricerca) ad indicare quindi che effettivamente l'1,4-diiodio butano non agisce soltanto da reticolante ma allo stesso tempo consente la quaternizzazione dell'anello imidazolico.

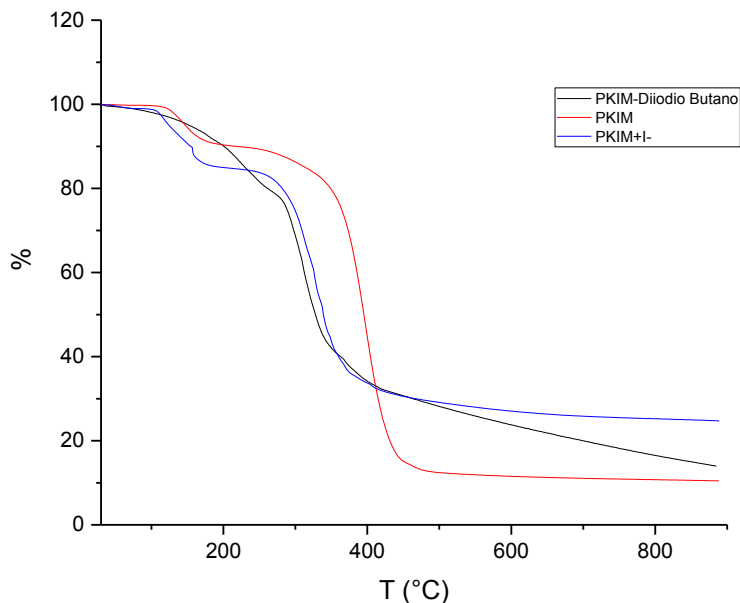


Figura 5: Analisi termogravimetrica del campione ottenuto per reazione tra PK30₅₇IM₄₃ e 1,4-diiodobutano (curva nera) a confronto con l'andamento ottenuto per PK30₅₇IM₄₃ (curva rossa) e PK30₅₇IM₄₃⁺I (curva blu).

Conferma della reticolazione si ha grazie ad analisi di calorimetria differenziale a scansione (Figura 22). Tramite quest'analisi è infatti possibile andare a valutare la T_g del campione polimerico in esame. Questo parametro è strettamente correlato alla libertà di movimento delle catene polimeriche, in un polimero reticolato i movimenti sono maggiormente limitati motivo per cui è logico aspettarsi un aumento della temperatura di transizione vetrosa.

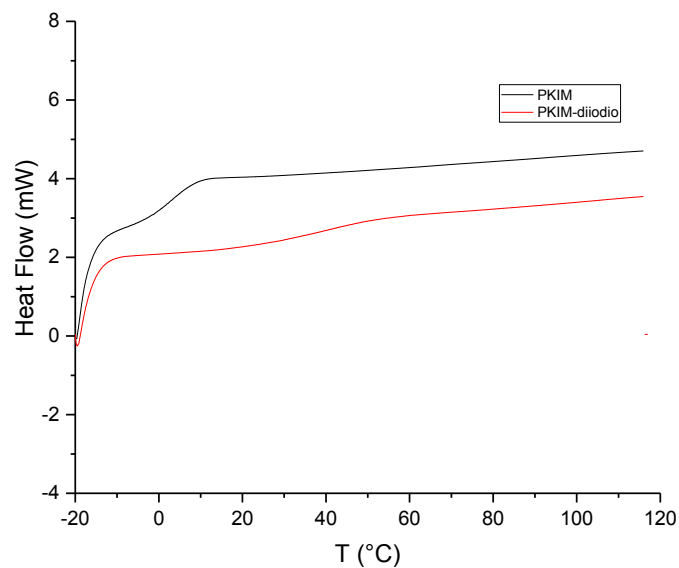


Figura 6: Termogramma (secondo riscaldamento) del solo PK30₅₇IM₄₃ (in nero) e del campione reticolato con 1,4-diiodio butano (in rosso).

Dall'analisi delle curve riportate si riscontra un effettivo aumento della T_g , che passa da 3,4 °C, per il campione costituito da PK30₅₇IM₄₃, a 38,1 °C, per il campione costituito da PK30₅₇IM₄₃ reticolato con 1,4-diiodio butano. La T_g inferiore a 40 °C ci suggerisce inoltre che il materiale risulta sì reticolato ma al tempo stesso non rigido, come dimostra una prima prova sperimentale riportata in figura 23.

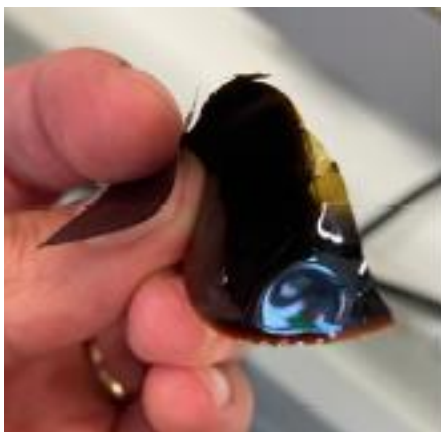


Figura 23. Test di flessibilità della membrana di PK30₅₇IM₄₃ reticolata con diodobutano

L'analisi tramite SEM e microanalisi a raggi X ha fornito ottimi risultati, riportati di seguito (Figura 24, Tabella 5). L'indagine morfologica superficiale indica una membrana omogenea e priva di difetti strutturali e rotture micrometriche.

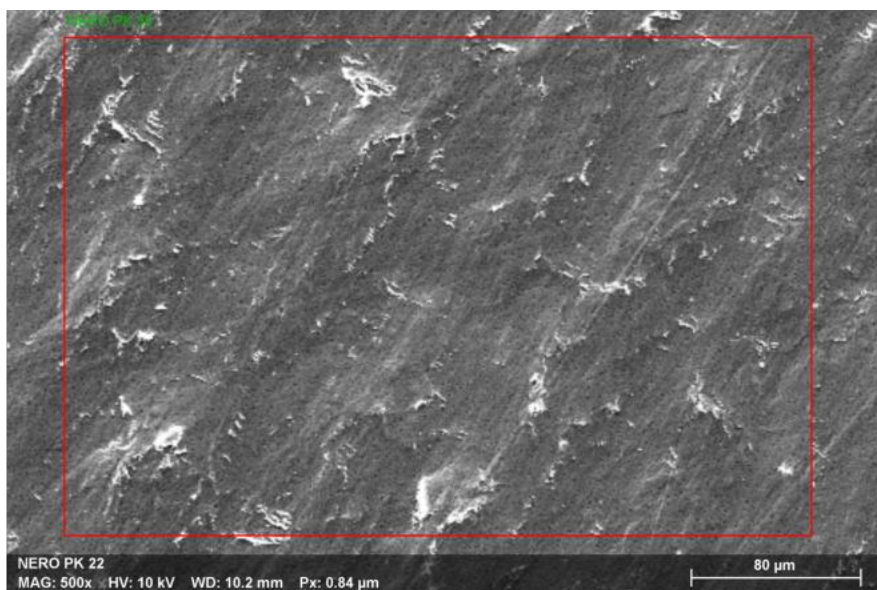


Figura 24: Microscopia a scansione elettronica della membrana ottenuta dalla reazione dell'1,4-diiodo butano con PK3057IM43.

Tabella 5: Risultati Analisi EDS del campione PK3057IM43 reticolato con diiodobutano.

Elemento	Numero atomico	Massa (%)	Massa norm. (%)	% atomi
Carbonio	6	29.52	40.31	83.27
Ossigeno	8	1.84	2.52	3.90
Cloro	17	2.40	3.28	2.30
Iodio	53	39.46	53.89	10.53

Si ottiene infatti una percentuale di iodio intorno al 40% in peso, ad indicare quindi che effettivamente l'agente utilizzato sia come reticolante che quaternizzante ha funzionato e che quindi questa strategia di preparazione delle membrane potrebbe offrire con molta probabilità risultati interessanti dal punto di vista delle prove elettrochimiche. A tal proposito una serie di membrane ottenute a partire da questa tipologia di approccio è stata consegnata al personale ENEA per verificare tutti i test di prestazioni in termini di conducibilità ionica e di resistenza chimica e meccanica nel tempo durante i test elettrochimici. Inoltre, test di riproducibilità dei risultati ottenuti sono stati programmati per verificare la riproducibilità del metodo messo a punto. Risultati preliminari evidenziano come tale approccio sia promettente e sulla base dei test completi il personale del dipartimento di chimica e chimica industriale saprà indirizzare le migliori se richieste.

3 Conclusioni

Nel corso di questo anno di ricerca il Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale dell'Università di Pisa ha preparato con successo differenti tipologie e set di membrane a scambio anionico basate sull'impiego di un supporto solido e chimicamente stabile a base di polipropilene denominato Celgard e di un copolimero a blocchi Stirene-etilene/butilene-stirene. Il Celgard è stato selezionato sulla base dei risultati ottenuti durante il primo anno di sperimentazione e l'esperienza acquisita ci ha fatto modificare il sistema di deposizione dello ionomero mediante Doctor-Blading o Spray-Coating, entrambe selezionate per incrementare la distribuzione omogenea dei gruppi carichi positivamente sul supporto polimerico. Come ionomero è stato confermato anche in questo secondo anno di attività il 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 del Doctor-Blading seguita da inversione di fase è stato depositato sul supporto di Celgard un quantitativo approssimativamente attorno al 40% in peso di ionomero. Percentuali minori sono state ottenute con la tecnica dello Spray-Coating ma in questo caso la procedura mirava soltanto a saturare i micropori della membrana di Celgard, responsabili della permeabilità degli ioni ossidrile e, quindi, della conducibilità anionica. Le membrane sono risultate inoltre stabili termicamente fino a temperature prossime ai 200 °C.

Un approccio decisamente innovativo è stato infine condotto a partire dal polichetone funzionalizzato mediante il processo Paal-Knorr impiegando l'1-(3-amminopropil)-imidazolo e reso conduttore anionico mediante reticolazione con diiodobutano. Questa procedura non solo consentiva al materiale di incorporare una % di gruppi carichi positivamente significativamente utile per le proprietà della membrana ma forniva anche sufficiente stabilità termica, chimica e dimensionale della membrana.

Tutte le membrane preparate sono state consegnate al personale ENEA per le caratterizzazioni elettrochimiche e per gli studi di conducibilità ionica. Risultati preliminari condotti da ENEA evidenziano prestazioni elettrochimiche prossime alle membrane dello stato dell'arte e disponibili commercialmente.

Riferimenti bibliografici

1. Brunengo, E. *et al.* Chemical modification of hemp fibres by plasma treatment for eco-composites based on biodegradable polyester. *J. Mater. Sci.* **54**, 14367–14377 (2019).
2. Ion-Ebrasu, D. *et al.* Graphene inclusion effect on anion-exchange membranes properties for alkaline water electrolyzers. *Int. J. Hydrogen Energy* **45**, 17057–17066 (2020).
3. Chae, J. E. *et al.* Polystyrene-Based Hydroxide-Ion-Conducting Ionomer: Binder Characteristics and Performance in Anion-Exchange Membrane Fuel Cells. (2021).
4. Araya-Hermosilla, R. *et al.* Intrinsic self-healing thermoset through covalent and hydrogen bonding interactions. *Eur. Polym. J.* **81**, 186–197 (2016).
5. Yang, Y., Wang, J., Zheng, J., Li, S. & Zhang, S. A stable anion exchange membrane based on imidazolium salt for alkaline fuel cell. *J. Memb. Sci.* **467**, 48–55 (2014).
6. Mondal, R., Pal, S. & Chatterjee, U. Alkylated Imidazole Moieties in a Cross-Linked Anion Exchange Membrane Facilitate Acid Recovery with High Purity. *ACS Appl. Polym. Mater.* **3**, 1544–1554 (2021).
7. Zuhail Kucukyavuz, Savas Kucukyavuz, and N. A. Electrically conductive polymers from poly(N-vinylimidazole). *Polymer* vol. 37 3215–3218 (1996).
8. Liu, G., Xia, Z., Jin, S., Guo, X. & Fang, J. Preparation and properties of polybenzimidazole/quaternized poly(1-vinylimidazole) cross-linked blend membranes for vanadium redox flow battery applications. *High Perform. Polym.* **30**, 612–623 (2018).
9. Hwang, S. Y., Kim, J. J., Park, E. J. & Hwang, T. S. Synthesis of Polyketone Anion Ion Exchange Fibers by Paal-Knorr Reaction and Its Physico-Chemical Properties. *Macromol. Res.* **28**, 465–471 (2020).
10. Guo, D. *et al.* Imidazolium-Functionalized Poly(arylene ether sulfone) Anion-Exchange Membranes Densely Grafted with Flexible Side Chains for Fuel Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 25279–25288 (2016).
11. Polgar, L. M., Van Duin, M., Broekhuis, A. A. & Picchioni, F. Use of Diels-Alder Chemistry for Thermoreversible Cross-Linking of Rubbers: The Next Step toward Recycling of Rubber Products? *Macromolecules* **48**, 7096–7105 (2015).
12. Faraj, M. *et al.* New LDPE based anion-exchange membranes for alkaline solid polymeric electrolyte water electrolysis. *Int. J. Hydrogen Energy* **37**, 14992–15002 (2012).
13. Zhang, M. *et al.* New polyethylene based anion exchange membranes (PE-AEMs) with high ionic conductivity. *Macromolecules* **44**, 5937–5946 (2011).

Abbreviazioni ed acronimi

Celgard: supporto di polipropilene commerciale

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

PK30₅₇IM₄₃: polichetone funzionalizzato con gruppi imidazolici al 43% di conversione

PK30₅₇IM₄₃^{+I}: polichetone funzionalizzato con gruppi imidazolici al 43% di conversione e quaternizzato con ioduro d'etile

FTIR: spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier

ATR: analisi FTIR in riflettanza totale attenuata

TGA: analisi termogravimetrica

WU: water uptake

SEM: microscopia elettronica a scansione

EDS: spettroscopia in dispersione di energia

SEBS: copolimero a blocchi stirene-etilene/butilene-stirene

SEBS-MA: copolimero a blocchi stirene-etilene/butilene-stirene funzionalizzato con anidride maleica

LDPE: polietilene a bassa densità

Breve curriculum dell'autore

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. E' 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.