

DESCRIZIONE DELL'ATTIVITA' SCIENTIFICA

Introduzione

La tesi di laurea sperimentale della Dr.ssa Monica Pica, svolta presso il Dipartimento di Chimica dell'Università di Perugia, ha riguardato lo studio cinetico della reazione di sostituzione nucleofila su benzensolfonati meta e para sostituiti utilizzando due diversi sali cloruri. In solventi di bassa costante dielettrica, i sali possono esistere come ioni liberi e coppie ioniche in equilibrio tra loro. Da dati spettrofotometrici è stato possibile calcolare le costanti di velocità per lo ione e la coppia ionica nella reazione con i substrati ed avere informazioni sull'entità della carica sviluppata sul gruppo uscente nel complesso attivato durante la reazione di sostituzione nucleofila.

A partire dal 2000, l'attività scientifica della Dr.ssa Monica Pica è svolta presso la Sezione di Chimica Inorganica (Dipartimento di Chimica, Università degli Studi di Perugia) che vanta un contributo significativo alla sintesi dei materiali lamellari quali fosfati e fosfonati di metalli tetravalenti e idrossidi doppi di tipo idrotalcitico, alla conoscenza delle loro proprietà di scambio ionico e di intercalazione, nonché alla loro caratterizzazione chimico-fisica e strutturale. La costante ricerca nel campo della sintesi inorganica ha portato allo sviluppo sia di nuovi composti funzionali che di nuove strategie sintetiche dei materiali già conosciuti che hanno permesso di controllarne efficacemente le proprietà e di ampliarne di conseguenza il campo di applicabilità. In particolare, il lavoro scientifico della Dr.ssa Monica Pica ha avuto come filo conduttore nell'ultimo triennio, l'uso di fosfati e fosfonati di zirconio per lo sviluppo di nanocompositi a matrice polimerica.

Un nanocomposito polimerico è un materiale in cui un additivo, *filler*, avente almeno una dimensione dell'ordine dei nanometri, è disperso all'interno di una matrice polimerica. L'interesse verso i nanocompositi polimerici deriva innanzitutto dalla capacità del filler di modificare le proprietà strutturali e funzionali della matrice; inoltre, l'effetto sinergico che si viene a creare tra polimero e carica inorganica, grazie all'elevata area di contatto fra le catene polimeriche della matrice e la superficie delle particelle, è responsabile delle peculiari e in alcuni casi profondamente diverse proprietà del composito rispetto a quelle dei singoli componenti. I materiali inorganici lamellari, grazie alle esclusive proprietà derivanti dalla elevata anisotropia strutturale, hanno raccolto un largo consenso nel settore dei nanocompositi polimerici sin dagli anni '80, periodo a cui risalgono i primi esempi di compositi a matrice polimerica, ad opera di ricercatori Toyota. Tra le classi di solidi lamellari che hanno trovato impiego nel settore dei nanocompositi c'è quella dei fosfati e fosfonati di zirconio e, in generale, dei metalli tetravalenti; questi possono considerarsi derivanti dalla combinazione (building block chemistry), tramite i vertici, di ottaedri MO_6 ($M=Zr, Ti, Ce$ ecc.) e tetraedri PO_4 . Il diverso assemblaggio di tali building blocks origina diversi tipi di strutture lamellari, tra le quali la più studiata è sicuramente quella di tipo α ($Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$, α -ZrP). I fosfonati di zirconio possono idealmente essere ottenuti da α -ZrP, per sostituzione parziale o totale degli ossidrili dei gruppi fosfato con gruppi organici ($-COOH$, $-NH_3^+$, $-SO_3H$, ecc), senza alterare la struttura degli strati.

Le proprietà di α -ZrP sono principalmente legate alla presenza, sulla superficie delle lamelle, di gruppi monoidrogeno fosfato HPO_4 che rendono il solido lamellare capace di intercalare specie cationiche e molecole basiche, di dare dispersioni colloidali in seguito a reazioni di esfoliazione e di comportarsi da conduttore protonico allo stato solido. Per tali ragioni, α -ZrP è stato ritenuto un candidato idoneo alla preparazione di compositi polimerici. I compositi oggetto di studio possono essere classificati, in base alla natura del polimero utilizzato, in compositi a matrice ionomerica e compositi a matrice neutra.

Nanocompositi a matrice ionomerica a base di fosfati e fosfonati di zirconio

I compositi polimerici a conduzione protonica trovano un' importante applicazione in dispositivi elettrochimici, quali le celle a combustibile a elettrolita polimerico (di seguito indicate con l'acronimo PEM FC). I polimeri generalmente utilizzati sono ionomeri (polimeri dotati da cariche fisse), il cui principale rappresentante è il Nafion. Il Nafion è un polimero perfluorosolfonico: i gruppi solfonici, organizzati, in presenza di acqua, in cluster idrofilici collegati da canali, sono responsabili della sua elevata conducibilità protonica ($\approx 10^{-1} \text{ Scm}^{-1}$ a $T \leq 100^\circ\text{C}$ e 90% di umidità relativa, RH), mentre lo scheletro perfluorurato garantisce stabilità meccanica, chimica e termica. Al fine di migliorare le prestazioni del Nafion in cella a combustibile (ridurre la permeabilità nei confronti del combustibile e del comburente, e/o migliorarne le proprietà meccaniche, e/o permettere un aumento della massima temperatura di esercizio della FC, senza diminuire, o addirittura aumentando, la conducibilità protonica della membrana) nanoparticelle di un opportuno filler possono essere disperse nella matrice polimerica. A tale fine sono state sviluppate procedure sintetiche originali, tra cui quella basata sull'uso di soluzioni di un precursore del *filler* nello stesso solvente del polimero. Le soluzioni di precursore di ZrP (ZrP_{prec}) si ottengono mescolando una soluzione di Zr(IV), in un solvente organico, che abbia una certa capacità complessante nei confronti dello zirconio (ad es. DMF, NMP, DMSO), con una soluzione di acido fosforico nello stesso solvente. Il mescolamento delle due soluzioni non porta alla formazione di un precipitato se la temperatura è inferiore a 40°C ; la precipitazione di nanoparticelle di α -ZrP è ottenuta a seguito dell'eliminazione del solvente. Questa caratteristica delle soluzioni di precursore di ZrP ha permesso di formare il *filler* all'interno del Nafion per evaporazione del solvente da una soluzione contenente sia il polimero che il precursore. È stato dimostrato che l'inserzione nella matrice polimerica di Nafion di nanoparticelle di fosfato di zirconio preparato da una soluzione di precursore, aumenta significativamente la stabilità della conducibilità in termini di temperatura e umidità relativa, grazie ad un aumento della stabilità dimensionale della membrana, come confermato dall'aumentato modulo elastico dei compositi rispetto al polimero puro.

Tuttavia, a causa del basso rapporto di forma delle particelle di ZrP ottenute da soluzione di precursore, non è stato osservato, nel caso dei compositi Nafion/ ZrP_{prec} , una diminuzione della permeabilità al metanolo, combustibile utilizzato nelle PEM FC a metanolo diretto. È noto che la permeabilità di un polimero a specie liquide o gassose può essere ridotta in presenza di particelle di filler di elevato rapporto di forma, disperse nella matrice polimerica, in grado di aumentare la tortuosità del percorso di diffusione. A conferma di ciò, una sensibile diminuzione, fino a un ordine di grandezza, della permeabilità del Nafion al metanolo è stata osservata nel caso di membrane composite contenenti particelle di ZrP di spessore nanometrico e di

dimensioni planari micrometriche. Particelle di ZrP con una tale morfologia possono essere ottenute per esfoliazione dell' α -ZrP microcristallino in seguito ad intercalazione-deintercalazione di propilammina: si ottengono in tal modo gel contenenti particelle di ZrP costituite da pacchetti di pochi strati (ZrP_{gel}). La sostituzione dell'acqua nel gel con solventi organici miscibili con acqua ha permesso di ottenere gels di α -ZrP in una grande varietà di solventi ed ha reso possibile il loro utilizzo per la preparazione di compositi a base di Nafion. La riduzione di permeabilità al metanolo delle membrane Nafion/ ZrP_{gel} è stata osservata anche nei test eseguiti in celle a combustibile attive a metanolo diretto; tale riduzione provoca anche un aumento dell'efficienza di Faraday delle celle a combustibile passive a metanolo diretto .

Le proprietà di scambio ionico del Nafion possono essere utilizzate per precipitare nanoparticelle di ZrP in una matrice polimerica preformata (metodo dello scambio); questa procedura consiste di due stadi: nel primo i protoni dei gruppi solfonici del Nafion vengono scambiati con cationi Zr; nel secondo si ottiene la precipitazione del filler ($ZrP_{scambio}$) per trattamento della membrana scambiata con acido fosforico. Con questa procedura è stato possibile preparare compositi di Nafion contenenti fino al 40 % in peso di $ZrP_{scambio}$. Come osservato per i compositi Nafion/ ZrP_{prec} ad un aumento del carico di filler corrisponde un aumento del modulo elastico che provoca un allargamento del dominio di stabilità della conducibilità protonica verso valori più alti di temperatura e umidità relativa; tuttavia, essendo la conducibilità di ZrP inferiore a quella del Nafion, nelle stesse condizioni di temperatura e RH, l'aumento di stabilità dimensionale dei compositi è associato ad una significativa riduzione del valore della conducibilità protonica al crescere del contenuto di filler, rispetto al polimero puro.

E' stato possibile migliorare le proprietà di trasporto protonico dei compositi a base di Nafion funzionalizzando le particelle di filler con gruppi superacidi. A tale proposito, è noto che i fosfati solfofenilfosfonati di zirconio ($Zr(HPO_4)_{2-x}(SPP)_x \cdot nH_2O$, $SPP = -O_3PC_6H_4SO_3H$, di seguito indicati con $ZrSPP_x$) hanno conducibilità protonica paragonabile a quella del Nafion, nelle stesse condizioni di temperatura e RH. Alla luce di questa premessa, le membrane composite Nafion/ $ZrP_{scambio}$ sono state trattate con soluzioni contenenti acido solfofenilfosfonico. E' stato osservato che la funzionalizzazione del filler, oltre a migliorare la stabilità dimensionale della matrice, impedisce anche la perdita in conducibilità osservata in presenza di particelle di ZrP cresciute all'interno della matrice; nei casi più favorevoli, i compositi Nafion/ $ZrSPP_x$ sono risultati persino più conduttivi rispetto alla membrana di Nafion di partenza.

Nanocompositi a matrice neutra a base di fosfati e fosfonati di zirconio

Membrane composite a conduzione protonica sono state ottenute anche utilizzando una matrice polimerica neutra, non ionomerica: il polivinilidenefluoruro, PVDF. Questo polimero è noto per essere un materiale ad elevate prestazioni, caratterizzato da buone caratteristiche di resistenza chimica, stabilità dimensionale al calore, con campo di applicabilità termico compreso tra $-40^\circ C$ e $150^\circ C$. Inoltre, la fase cristallina β del PVDF, caratterizzata da una conformazione trans delle catene polimeriche (TTT) mostra importanti proprietà piezo- e piro-elettriche. Il PVDF può essere reso conduttivo incorporando particelle

inorganiche dotate di elevata conducibilità protonica e in grado di creare percorsi conduttivi continui da una faccia all'altra della membrana.

Membrane composite a conduzione protonica a base di PVDF sono state ottenute precipitando, all'interno della matrice, nanoparticelle di ZrSPP. La formazione del filler è stata ottenuta da soluzioni, in solvente organico, di un suo precursore, preparate a partire da un sale organico di zirconio, acido fosforico e H₂SPP. Lo studio dei compositi PVDF/ZrSPP ha mostrato che la presenza del filler, oltre ad aumentare il modulo elastico della matrice, determina anche una modificazione della conformazione delle catene polimeriche della fase cristallina: in particolare in presenza di ZrSPP si osserva un aumento della percentuale di catene in conformazione trans, rispetto al polimero puro.

La capacità di ZrP di modificare le proprietà chimico-fisiche del polimero ospite, ne ha suggerito l'uso anche in altre matrici neutre, di elevato interesse applicativo, quali polistirene e polipropilene. In quest'ultimo caso, al fine di aumentare l'affinità chimica tra filler e polimero, le particelle di ZrP devono essere funzionalizzate con gruppi funzionali organofilici.

A tale proposito, è stato recentemente trovato che le particelle di fosfato di zirconio possono essere organicamente funzionalizzate per reazione di gel di ZrP in THF con soluzioni di 1,2-epossidodecano nello stesso solvente. La reazione porta alla formazione di legami P-O-C, come confermato da esperimenti "two dimensional correlation solid state NMR" per i nuclei ¹H-¹³C and ¹H-³¹P. Da studi preliminari è emerso che i campioni di ZrP con basso grado di funzionalizzazione, oltre a risultare termicamente stabili fino a 200°C, sono in grado di intercalare polietilene fuso.

Un'altra recente applicazione di ZrP quale filler di matrici polimeriche neutre è quella riguardante la preparazione di compositi polimerici a base di amido. Questa ricerca trae ispirazione dalla collaborazione con Novamont, azienda leader nello sviluppo della nuova generazione di prodotti derivati da materie prime rinnovabili di origine agricola. L'amido è il più abbondante biopolimero di origine naturale che ha generato un sempre crescente interesse come componente nelle formulazioni di plastiche biodegradabili, grazie alla sua abbondanza e al suo basso costo. L'uso di formulazioni di amido plasticizzato, ottenute per destrutturazione dell'organizzazione cristallina dei granuli di amido mediante l'uso di acqua e polioli a basso peso molecolare (es. glicerolo) è attualmente limitato dalla forte dipendenza delle loro proprietà meccaniche e barriera dall'umidità: essi diventano fragili in assenza di umidità mentre si riduce sensibilmente la resistenza e le proprietà barriera in presenza di elevata umidità.

Nell'ultimo anno sono state preparate e studiate, da un punto di vista strutturale, meccanico e termico, le proprietà di compositi polimerici a base di amido plasticizzato con glicerolo, contenenti particelle di ZrP, in quantità compresa tra 1 e 6 wt%, preparati utilizzando gel di ZrP parzialmente esfoliato in acqua. La presenza del filler ha ridotto sensibilmente la presa d'acqua (fino a un 30% di riduzione), migliora le proprietà meccaniche e la stabilità termica della matrice di amido.

E' degno di nota che al 100% di umidità relativa si è osservata una drastica riduzione dello *swelling di volume*, che decresce dal 110 % (amido) al 35 % per l'1% di carico di filler. I dati finora raccolti mostrano che i compositi amido/ZrP costituiscono un importante punto di partenza per lo sviluppo di compositi

altamente biodegradabili, competitivi in termini di proprietà chimico fisiche con quelli tradizionali e, quindi, di elevato interesse applicativo.

Elenco delle Pubblicazioni

Lavori:

1) S. Alunni, M. Pica, G. Reichenbach

“The Hammett equation applied to the nucleophilic displacement of ions and ion pairs on substituted benzenesulphonates”

J. Phys. Org. Chem. 2001 ;14 :265-270

2) G. Alberti, M. Casciola, M. Pica, G. Di Cesare

“Preparation of nano-structured proton conducting membranes for use in fuel cells”.

Ann. N.Y. Acad. Sci. 984 (2003) 208-225

3) P. Armento, M. Casciola, F. Marmottini, R. Palombari, M. Pica, F. Ziarelli

“Silica - zirconium phosphate - phosphoric acid composites: preparation, proton conductivity and use in gas sensors”

Solid State Ionics, 4 (2004) 19-25

4) G. Alberti, M. Casciola, E. D'Alessandro, M. Pica

Preparation and proton conductivity of composite ionomeric membranes obtained from gels of amorphous zirconium phosphate sulfophenylphosphonates in organic solvents

J. Mater. Chemistry, 14 (2004) 1910-1914

5) Alberti, M. Casciola, M. Pica, T. Tarpanelli, M. Sganappa

“New preparation methods of composite membranes for medium temperature fuel cells based on precursors solutions of insoluble inorganic compounds”

Fuel Cells, 2005, 5, N° 3, 366-374

6) Casciola, G. Alberti, A. Donnadio, P. Piaggio, M. Pica, M. Sisani

Preparation and characterisation of α -layered zirconium phosphate sulfophenylphosphonates with variable concentration of sulfonic groups.

Solid State Ionics, 176 (2005) 2893-2898

7) M. Casciola, G. Alberti, A. Ciarletta, A. Cruccolini, P. Piaggio, M. Pica

Nano-composite membranes made of zirconium phosphate sulfophenylphosphonate dispersed in polyvinylidene fluoride: preparation and proton conductivity

Solid State Ionics, 176 (2005) 2985-2989

8) M. Casciola, G. Alberti, A. Donnadio, M. Pica, F. Marmottini, P. Piaggio, A. Bottino

“Gels of zirconium phosphate in organic solvents and their use for the preparation of polymeric nanocomposites”. **J. Mater. Chem.**, 2005, 15, 4262-4267

9) M. Casciola, A. Donnadio, V. Valentini e P. Piaggio, M. Pica

Characterization of Zr phosphate/PVDF nanocomposites by vibrational spectroscopy

Macromolecular Symposia, 230 (2005) 95 -104

10) Paciaroni, A.; Casciola, M.; Cornicchi, E.; Marconi, M.; Onori, G.; Pica, M.; Narducci, R.

Temperature-Dependent Dynamics of Water Confined in Nafion Membranes

The Journal of Physical Chemistry B, 110 (2006) 13769-13776

- 11) Paciaroni, A; Casciola, M; Cornicchi, E; Marconi, M; Onori, G; Pica, M; Narducci, R; Francesco, A De; et. al. Dynamics of water confined in fuel cell Nafion membranes containing zirconium phosphate nanofiller **Journal of Physics: Condensed Matter** 18 (2006) S2029-S2038
- 12) Alberti, Giulio; Casciola, Mario; Donnadio, Anna; Narducci, Ricardio; Pica, Monica; Sganappa, Manolo Preparation and properties of nafion membranes containing nanoparticles of zirconium phosphate **Desalination** , 199 (2006), 280-282
- 13) Alberti, G.; Casciola, M.; Costantino, U.; Narducci, R.; Pica, M.; Sganappa, M. Proton conducting membranes for medium temperature fuel cells: recent advances and new strategies **Desalination** 199 (2006) 4-5
- 14) Alberti, G.; Casciola, M.; Capitani, D.; Donnadio, A.; Narducci, R.; Pica, M.; Sganappa, M. Novel Nafion–zirconium phosphate nanocomposite membranes with enhanced stability of proton conductivity at medium temperature and high relative humidity **Electrochimica Acta** 52(2007) 8125-8132
- 15) M. Casciola, D. Capitani, A. Comite, A. Donnadio, V. Frittella, M. Pica, M. Sganappa, A. Varzi Nafion-Zirconium Phosphate Nanocomposite Membranes with High Filler Loadings: Conductivity and Mechanical Properties, **Fuel Cells** Volume 8 Issue 3-4, 217-224, 2008
- 16) M. Casciola, D. Capitani, A. Donnadio, V. Diosono, P. Piaggio, M. Pica Polyvinylidene fluoride/zirconium phosphate sulfophenylphosphonate nanocomposite films: microstructure and mechanical properties. **J. Mater. Chem.** vol. 18, pp. 4291-4296 (2008).
- 17) M. Casciola, D. Capitani, A. Donnadio, V. Frittella, M. Pica, M. Sganappa, Preparation, proton conductivity and mechanical properties of Nafion 117-zirconium phosphate sulfophenylphosphonate composite membranes, **FUEL CELLS**, 2009, No. 4, 381–386
- 18) M. Casciola, G. Bagnasco, A. Donnadio, L. Micoli, M. Pica, M. Sganappa, M. Turco Conductivity and Methanol Permeability of Nafion-Zirconium Phosphate Composite Membranes Containing High Aspect Ratio Filler Particles, **FUEL CELLS**, 2009, No. 4, 394–400
- 19) C. Arbizzani, A. Donnadio, M. Pica, M. Sganappa, A. Varzi, M. Casciola, M. Mastragostino Methanol permeability and performance of Nafion-zirconium phosphate composite membranes in active and passive direct methanol fuel cells, **Journal of Power Sources**, 2010 ,195, 7751–7756
- 20) Casciola M, Capitani D, Donnadio A, Munari G, Pica M, Organically Modified Zirconium Phosphate by Reaction with 1,2-Epoxydodecane as Host Material for Polymer Intercalation: Synthesis and Physicochemical Characterization, **Inorganic Chemistry**, 2010, 3329-3336
- 21) M. Pica, A. Donnadio, D. Capitani, R. Vivani, E. Troni, M. Casciola, Advances in the Chemistry of Nanosized Zirconium Phosphates: A New Mild and Quick Route to the Synthesis of Nanocrystals, **Inorganic Chemistry**, 2011, 50, 11623–11630
- 22) A. Donnadio, M. Pica, M. Taddei, R. Vivani, Design and synthesis of plasticizing fillers based on zirconium phosphonates for glycerol-free composite starch films, **J. Mater. Chem.**, 2012, 22, 5098
- 23) M. Pica, A. Donnadio, M. Casciola Starch – zirconium phosphate composite membranes with reduced water uptake and enhanced mechanical and thermal properties, **Starch-Starke** 2012, 64, 237–245, 2010

Brevetti:

1b) Brevetto Internazionale Patent WO 03/077340 A3:

”Ion conducting composite membrane materials containing an optionally modified zirconium phosphate dispersed in a polymeric matrix, method for the preparation of the membrane material and its use”

(in coll. con G. Alberti, M. Casciola, D.J. Jones, J. Rozière, B. Bauer)

data di pubblicazione: 18/09/2003.

2b) Brevetto Internazionale Patent WO 03/081691 A3:

“An innovative method for the preparation of proton conducting nanopolymeric membranes for use in fuel cells or in catalytic reactors”

(in coll. con G. Alberti, M. Casciola).

data di pubblicazione: 02/10/2003.

3b) Brevetto Internazionale Patent WO2005105667 A1

“Presursor Organic of Tetravalent Metal Phosphates and Pyrophosphates and Their Use for Electrode Modification and for the Preparation of Composite Membrane for Fuel Cells Working at Temperatures >90c and / or at Low Relative Humidity”

(in coll. con G. Alberti, M.Pica, T. Tarpanelli)

data di pubblicazione: 27/09/2007