



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI MESSINA
DIPARTIMENTO DI
SCIENZE CHIMICHE, BIOLOGICHE, FARMACEUTICHE ED AMBIENTALI
DOTTORATO IN SCIENZE CHIMICHE
XXXVIII CICLO

**Sviluppo, caratterizzazione e studio delle proprietà
strutturali e funzionali di membrane polimeriche per
applicazioni in celle a combustibile.
Dal materiale al dispositivo.**

Tesi di Dottorato di: **Adriano Sorrenti**

Supervisor:
Prof.ssa Maria Castriciano

Co-Supervisor:
Dott.ssa Irene Gatto

Tutor Aziendale
Dott.ssa Alessandra Carbone

Coordinatore:
Prof.ssa Concetta De Stefano

Settore Scientifico Disciplinare CHEM-03/A

Contenuti

Prefazione

1. Introduzione

1.1 Energia, economia e ambiente: sfide per uno sviluppo sostenibile	6
1.2 L'idrogeno come pilastro per l'evoluzione dell'energia	7
1.3 Origini, peculiarità e tipologie di celle a combustibile	9
1.4 Celle a combustibile ad elettrolita polimerico (PEFC)	14
1.4.1 Principio di funzionamento delle PEFC	16
1.4.2 Caratteristiche elettriche e rendimento	17
1.4.3 Stato dell'arte	19
1.4.4 Ottimizzazione delle prestazioni di una cella: gestione dell'acqua e temperature	23
1.5 Membrane elettrolitiche polimeriche	
1.5.1 Funzione e importanza nelle PEFC	27
1.5.2 Membrane perfluorosolfoniche acide (PFSA)	32
1.5.3 Membrane elettrolitiche polimeriche parzialmente non fluorurate e polimeri idrocarburici solfonati	36
1.5.4 Complessi acido-base e membrane composite	37
1.6 Le porfirine come materiali funzionali	
1.6.1 Struttura chimica e proprietà elettroniche delle porfirine	42
1.6.2 Aggregazione supramolecolare delle porfirine in soluzione	48
1.6.3 Applicazioni delle porfirine in elettrocatalisi e in dispositivi energetici	56
1.6.4 Porfirine come componenti supramolecolari funzionali in matrici polimeriche	60
1.7 Celle a combustibile a scambio anionico (AEMFC)	
1.7.1 Principio di funzionamento delle AEMFC	61
1.7.2 Vantaggi e sfide rispetto alle PEMFC	63
1.7.3 Materiali per membrane a scambio anionico (AEM): caratteristiche e requisiti	65
1.7.4 Porfirine nelle AEM: strategie di integrazione e design funzionale	72
1.8 Finalità della tesi	73

2. Sezione sperimentale

2.1 Materiali e metodi	74
2.2 Tecniche e strumentazione	78

3. Interazioni porfirine – polielettroliti

3.1 Introduzione	92
3.2 Risultati e discussione	94
3.2.1 Aggregati di porfirine con polistirene solfonato (PSS): influenza della struttura della porfirina e dell'ambiente acido	94
3.2.2 Etero-aggregati su PSS	112
3.2.3 Caratterizzazione spettroscopica dei sistemi s-PEEK/porfirine in DMAc	118
3.4 Conclusioni	130

4. Membrane Composite s-PEEK\porfirine

4.1 Introduzione	135
4.2 Risultati e discussione	
1344.2.1 Preparazione dei materiali polimerici e delle membrane composite	140
4.2.2 Misure IEC, assorbimento d'acqua, parametro λ e variazione dimensionale	142
4.2.3 Analisi ai raggi X (SAXS)	148
4.2.4 Caratterizzazioni spettroscopiche (UV-Vis, fluorescenza statica)	151
4.2.5 Analisi termiche DSC	157
4.2.6 Analisi di stabilità meccanica (prove di trazione e dinamo-meccaniche)	163
4.2.7 Conducibilità protonica	179
4.2.8 Caratterizzazione elettrochimica e prestazioni in celle a combustibile PEMFC	186
4.3 Conclusioni	189

5. Membrane a scambio anionico per applicazioni nelle AEMFC

5.1 Introduzione	193
5.2 Risultati e discussioni	194
5.2.1 Preparazione di membrane a scambio anionico (AEM)	194
5.2.2 Analisi chimico-fisiche, di conducibilità e termogravimetriche delle membrane	196
5.2.3 Caratterizzazione strutturale SAXS	201
5.2.4 Caratterizzazione elettrochimica	203
5.3 Conclusioni	205

6. Riferimenti bibliografici	207
-------------------------------------	-----

Prefazione

Il progetto di tesi qui presentato si inserisce nel più ampio contesto della transizione verso un'economia "verde", in linea con i principi dello sviluppo sostenibile delineati nei piani strategici nazionali ed europei, e coerentemente declinati nelle Strategie Nazionali e Regionali di Ricerca e Innovazione. In tale quadro, un aspetto fondamentale riguarda il miglioramento dell'impiego di fonti energetiche pulite e rinnovabili (come l'idrogeno verde) attraverso l'utilizzo di celle a combustibile a elettrolita polimerico a scambio protonico (PEMFC) e anionico (AEMFC). Questi dispositivi trovano applicazione in diversi settori — stazionario, portatile e dei trasporti — e rappresentano una tecnologia che, negli ultimi anni, ha raggiunto un elevato livello di maturità e competitività. Malgrado i significativi progressi ottenuti, la ricerca di nuovi materiali ad alte prestazioni costituisce una sfida ancora aperta. In tale prospettiva, il presente lavoro di tesi è dedicato allo sviluppo di materiali innovativi finalizzati al superamento di alcune delle limitazioni dei materiali attualmente impiegati, che influenzano in modo determinante le prestazioni, la durabilità, l'efficienza e i costi complessivi dei dispositivi. In particolare, nell'ambito di questo progetto di tesi, l'obiettivo principale è stato quello di sviluppare membrane polimeriche protoniche ed anioniche che in virtù della tipologia di matrice polimerica siano in grado di interagire con filler versatili e funzionali quali porfirine e/o metallo porfirine con opportuni gruppi funzionali nella periferia dell'anello. Adottando un approccio semplice ma efficace è stato possibile realizzare, in modo controllato ed efficiente, una nuova classe di membrane composite per applicazioni in celle PEMFC e/o AEMFC. Nello specifico, nel Capitolo 3 viene presentato uno studio preliminare sull'interazione delle porfirine impiegate nell'ambito del presente progetto di tesi con un polimero modello quale il polistirensolfonato (PSS) e il polietereeterchetone solfonato (s-PEEK). Lo studio è stato condotto in soluzione mediante indagine spettroscopica dettagliata che ha integrato diverse tecniche, tra cui spettroscopia UV-Vis, emissione di fluorescenza e *Resonance Light Scattering* (RLS). Uno studio sistematico ha consentito di identificare le condizioni ottimali in soluzione e di prevedere le fasi di *casting*, in particolare quelle di tipo *sol* a 80–90 °C che precedono la formazione delle membrane cationiche. Inoltre, sono state individuate le condizioni sperimentali favorevoli alla formazione di etero-aggregati porfirinici, ottenuti in soluzioni a pH e forza ionica controllati grazie all'azione dei polielettroliti ad alta densità di carica. Nel Capitolo 4 viene presentato lo sviluppo, la caratterizzazione e la correlazione struttura proprietà di una classe di membrane composite a scambio protonico (*Proton Exchange Membrane*, PEM) basate su s-PEEK e porfirine con diversa struttura chimica impiegate come filler funzionali. Il metodo proposto per ottenere le membrane composite sfrutta le interazioni elettrostatiche che si instaurano tra i gruppi funzionali del polimero s-PEEK e le porfirine selezionate. L'impiego della tecnica di casting Doctor-Blade ha consentito la realizzazione delle membrane in modo rapido ed efficiente, garantendo uno spessore controllato e una riproducibilità elevata anche su scala estesa. La caratterizzazione chimico-fisica, termica, meccanica e strutturale delle membrane così ottenute è stata condotta al fine di indagare la relazione tra struttura e funzionalità, con particolare attenzione alle prestazioni elettrochimiche e alla durabilità dei materiali. Le membrane più promettenti sono state successivamente testate all'interno di *membrane-electrode assembly* (MEA) operanti in condizioni reali di funzionamento dei dispositivi elettrochimici. Nel Capitolo 5 è riportata la realizzazione e caratterizzazione di

membrane a scambio anionico (AEM) basate su polisulfone quaternarizzato (q-PSU). Anche in questo caso le membrane sono state ottenute tramite una tecnica standard di casting studiando gli effetti del solvente e della temperatura in relazione alle proprietà elettrochimiche e chimico-fisiche delle stesse.

Capitolo 1

Introduzione

1.1 Energia, economia e ambiente: sfide per uno sviluppo sostenibile

La crescente pressione derivante dalla crisi climatica e dalle sfide geopolitiche sta innescando una trasformazione radicale nei sistemi energetici globali, sempre più orientati verso soluzioni sostenibili. Negli ultimi decenni, l'evoluzione economica e l'aumento della popolazione mondiale hanno incrementato notevolmente la richiesta di energia e il consumo di risorse naturali, rendendo sempre più urgente la necessità di ridurre l'impiego dei combustibili fossili¹. Le attività umane, in particolare l'utilizzo di combustibili fossili per la produzione energetica, sono le principali responsabili delle emissioni di gas serra (GHG), come l'anidride carbonica, che sono responsabili di impatti ambientali devastanti, tra cui il riscaldamento globale e l'inquinamento atmosferico, che minacciano la salute del pianeta e la stabilità delle società. Il riscaldamento globale, in particolare, sta provocando danni irreversibili alla biodiversità, agli ecosistemi e alle economie mondiali, con effetti gravi sulla sicurezza alimentare, sull'approvvigionamento idrico e sulla stabilità sociale². Di fronte a questo scenario, è fondamentale adottare politiche che favoriscano una drastica riduzione delle GHG e una rapida transizione verso fonti di energia rinnovabile. La decarbonizzazione del settore energetico è, infatti, una delle sfide più urgenti per contenere l'aumento delle temperature globali. Tuttavia, questa transizione comporta anche nuove sfide legate alla sicurezza energetica³. Con l'adozione crescente di fonti rinnovabili, si rende necessario garantire un approvvigionamento stabile e affidabile di energia, soprattutto in un contesto segnato dalle incertezze geopolitiche, dalle fluttuazioni dei mercati globali e dal progressivo esaurimento delle risorse fossili, tutti fattori che minano la sicurezza energetica a livello mondiale⁴. Nel 2015, l'Accordo di Parigi, sottoscritto durante la Conferenza delle Parti della Convenzione Quadro delle Nazioni Unite sui Cambiamenti Climatici (UNFCCC), ha sancito un impegno globale volto a limitare l'aumento della temperatura media globale al di sotto dei 2 °C rispetto ai livelli pre-industriali, con l'obiettivo ambizioso di raggiungere 1.5°C⁵. In questo quadro, sono stati definiti i Piani d'Azione Nazionali (NDCs, *Nationally Determined Contributions*), che riflettono un impegno collettivo verso la transizione graduale e continua verso la neutralità climatica entro il 2050⁶. Questi piani stabiliscono obiettivi strategici per i Paesi firmatari, che si sono impegnati ad intraprendere azioni concrete per costruire un sistema socio-economico ed energetico che sia sostenibile, resiliente ai cambiamenti climatici, competitivo, sicuro ed efficiente. Secondo il Comitato Economico e Sociale Europeo (CESE), un approccio collaborativo tra i Paesi membri è essenziale, che promuove l'integrazione di un mercato unico dell'energia, lo sviluppo di infrastrutture adeguate e il miglioramento dell'efficienza energetica, con particolare attenzione alla decarbonizzazione. Le energie rinnovabili, come il solare, l'eolico e l'idroelettrico,

rappresentano il cuore della transizione verso un sistema energetico sostenibile, offrendo soluzioni ecologiche e virtualmente inesauribili. L'impiego di fonti rinnovabili locali favorisce l'autosufficienza energetica, riducendo la dipendenza da fattori geopolitici ed economici esterni. Tuttavia, la diffusione su larga scala di queste tecnologie comporta sfide significative sia sul piano tecnologico sia su quello economico. Numerose soluzioni energetiche pulite sono state sviluppate in parallelo, ma al momento non esiste una tecnologia singola in grado di soddisfare completamente la domanda globale di energia. È quindi probabile che il futuro approvvigionamento sostenibile derivi dalla combinazione di più fonti rispettose dell'ambiente, ciascuna con vantaggi e limiti specifici. Molte delle fonti energetiche rinnovabili sono prevalentemente destinate ad applicazioni stazionarie collegate alla rete elettrica, limitandone l'uso diretto in altre applicazioni come quelle portatili. Le fonti rinnovabili richiedono quindi sistemi più flessibili in grado di adattarsi alle fluttuazioni di produzione e garantire una fornitura costante. In questo scenario, si rendono necessarie soluzioni di accumulo energetico, l'integrazione con altre fonti o l'utilizzo di sistemi energetici più intelligenti.

1.2 L'idrogeno come pilastro per l'evoluzione del sistema energetico

L'idrogeno si sta affermando come un vettore energetico strategico nella transizione verso un sistema energetico più flessibile e decarbonizzato. La sua capacità di immagazzinare l'energia in eccesso prodotta da fonti rinnovabili non programmabili, come il solare e l'eolico, lo rende una soluzione efficace per gestire l'intermittenza di queste fonti. Questi concetti hanno favorito l'emergere dell'"economia dell'idrogeno", un modello in cui l'idrogeno assume un ruolo centrale nell'accumulo e nella distribuzione energetica^{7,8}. Oltre alla funzione di vettore energetico, l'idrogeno può essere impiegato direttamente come combustibile o come materia prima in diversi processi industriali, ampliandone le potenzialità applicative nel contesto della transizione energetica. La Commissione Europea ha individuato tra i suoi obiettivi principali la produzione e l'adozione su larga scala dell'idrogeno, come evidenziato nella "Strategia per l'idrogeno" pubblicata nel luglio 2020, parte integrante del Green Deal europeo. Tale strategia mira a promuovere l'idrogeno come fonte energetica pulita e sostenibile, favorendone l'integrazione in settori chiave come la mobilità, l'industria e la produzione di energia. L'obiettivo centrale è creare un mercato europeo dell'idrogeno, ridurre le emissioni e accelerare la transizione verso un futuro a zero emissioni di carbonio. Anche l'Agenzia Internazionale dell'Energia (IEA) considera l'idrogeno come "l'anello mancante" per la decarbonizzazione di settori ad alta intensità energetica, quali l'industria chimica, siderurgica e i trasporti pesanti, dove la riduzione delle emissioni risulta particolarmente complessa. In questi contesti, l'elettrificazione non rappresenta sempre una soluzione praticabile, a causa della limitata capacità energetica delle batterie, incapaci di soddisfare esigenze di energia elevate e di lunga durata. L'idrogeno emerge quindi come un valido sostituto dei combustibili fossili. La sua combustione con l'ossigeno produce esclusivamente acqua ed energia, senza emissioni di CO₂, rendendolo un vettore energetico meno impattante. Pur avendo una densità energetica volumetrica relativamente bassa, che richiede volumi maggiori rispetto ad altri combustibili per immagazzinare la stessa quantità di energia, l'idrogeno si distingue per l'elevata densità energetica gravimetrica: la quantità di energia immagazzinabile per unità di peso è circa tre

volte superiore a quella della benzina, uno dei combustibili più comunemente utilizzati. È importante chiarire che l'idrogeno non si trova facilmente allo stato libero. L'idrogeno può essere prodotto da diverse fonti, e il metodo di estrazione per il suo utilizzo può essere "verde" e sostenibile, oppure comportare la produzione di sottoprodotti inquinanti. In funzione del processo di produzione e del relativo impatto ambientale, l'idrogeno viene pertanto classificato in diverse categorie, permettendo di distinguere tra soluzioni a basso impatto ambientale e altre a maggiore impronta carbonica:

- **Idrogeno grigio:** Il più comune, si ottiene tramite i processi di reforming (SMR, *Steam Methane Reforming*) o ossidazione parziale dei combustibili convenzionali (gas naturale, petrolio, metanolo). Sebbene economicamente conveniente, questo processo produce ingenti quantità di CO₂, contribuendo ai cambiamenti climatici;
- **Idrogeno blu:** Prodotto con la stessa tecnologia del grigio, ma con l'aggiunta di un sistema di cattura e stoccaggio del carbonio (CCS). Questo processo riduce significativamente le emissioni di CO₂, anche se non le elimina del tutto, fungendo da soluzione ponte verso la decarbonizzazione completa;
- **Idrogeno verde:** Prodotto mediante elettrolisi dell'acqua alimentata da fonti rinnovabili, come il solare e l'eolico. L'idrogeno verde non genera emissioni dirette di gas serra, rendendolo la scelta ideale per alimentare la transizione energetica;
- **Idrogeno viola:** Prodotto sempre tramite elettrolisi dell'acqua, ma utilizzando energia nucleare. Pur privo di emissioni dirette, il suo impatto ambientale è legato alle problematiche sulla gestione dei rifiuti nucleari, limitandone l'accettazione rispetto alle fonti rinnovabili;
- **Idrogeno turchese:** Ottenuto dalla pirolisi del metano, che produce idrogeno e carbonio solido. Sebbene promettente, questa tecnologia è ancora in fase di sviluppo e non ha raggiunto la maturità commerciale.

Questa classificazione costituisce un riferimento fondamentale per valutare l'effettiva sostenibilità delle tecnologie basate sull'idrogeno e orientare lo sviluppo di sistemi energetici più puliti ed efficienti. Tuttavia, non è da escludere la possibilità di depositi naturali di idrogeno molecolare, soprattutto in particolari contesti geologici. In questo caso si parla di idrogeno "bianco", che potrebbe essere estratto per usi energetici. Sebbene l'idrogeno verde rappresenti la soluzione ottimale per un futuro sostenibile, il suo impiego è ancora limitato dalla disponibilità e dai costi dell'energia rinnovabile, nonché dalla capacità delle tecnologie di elettrolisi di scalare in modo competitivo rispetto alle alternative tradizionali⁹. Le tecnologie per l'elettrolisi dell'acqua stanno progredendo rapidamente abbassando i costi e avvicinando sempre di più l'idrogeno verde a una soluzione energetica praticabile su vasta scala. Tra le innovazioni più promettenti, gli elettrolizzatori a membrana a scambio protonico (PEM), che utilizzano una membrana solida per condurre i protoni, stanno diventando sempre più efficienti. Recenti sviluppi nei materiali dei catalizzatori, come l'uso di leghe più economiche e abbondanti al posto dei metalli nobili e rari come il platino e l'iridio, stanno riducendo i costi di produzione dell'idrogeno¹⁰. Inoltre, gli elettrolizzatori ad alta temperatura (SOEC) sono un'altra area di ricerca significativa. Questi elettrolizzatori operano a temperature elevate, riducendo la

quantità di energia elettrica necessaria per separare l'acqua e aumentando l'efficienza complessiva. La combinazione di calore e elettricità, come proposto nei sistemi integrati con impianti nucleari o solari termici, sta mostrando un grande potenziale per abbattere i costi di produzione¹¹. Infine, gli elettrolizzatori alcalini stanno guadagnando attenzione, grazie ai recenti miglioramenti nelle membrane ioniche e nei catalizzatori, che ne aumentano l'efficienza e la durata operativa, rendendoli più competitivi rispetto alle soluzioni tradizionali¹².

1.3 Origini, peculiarità e tipologie di celle a combustibile

Le celle a combustibile (*Fuel Cells*, FC) rappresentano una delle principali applicazioni dell'idrogeno come vettore energetico. Questi dispositivi convertono direttamente l'energia chimica dell'idrogeno in energia elettrica attraverso una combustione più pulita con l'ossigeno, offrendo efficienze superiori (tipicamente 40-60 %) rispetto ai motori a combustione tradizionali, anche con prestazioni costanti al variare del carico e presentano dinamiche rapide, simili a quelle degli accumulatori tradizionali^{13,14}. Per anni trascurata, la tecnologia FC sta conoscendo oggi una rapida evoluzione, anche grazie agli investimenti provenienti dal settore dei combustibili tradizionali. In questo scenario, è fondamentale che governi, industrie e comunità scientifiche collaborino per sviluppare soluzioni tecnologiche e politiche che ottimizzino i benefici dell'idrogeno, il quale non è solo una risorsa rinnovabile, ma una leva cruciale per il raggiungimento degli obiettivi di decarbonizzazione sanciti dagli Accordi di Parigi. Le FC a idrogeno sono particolarmente promettenti nel settore dei trasporti, in particolare per veicoli pesanti e per il trasporto a lunga distanza, grazie alle elevate autonomie e ai rapidi tempi di rifornimento, a differenza dei veicoli elettrici a batteria. Il livello di maturità tecnologica (*Technology Readiness Level*, TRL) dei veicoli elettrici a celle a combustibile alimentati a idrogeno è ormai molto elevato, con case automobilistiche che hanno già lanciato sul mercato i primi prodotti dimostrando l'affidabilità della tecnologia nel lungo termine. Oltre ai sistemi di trasporto, le FC a idrogeno sono cruciali per alimentare dispositivi portatili¹⁵ e per la produzione di energia stazionaria, come nei sistemi di backup energetico e nelle soluzioni per aree remote. In termini pratici, le FC sono generatori elettrochimici nei quali il combustibile (come l'idrogeno) e un comburente (solitamente aria o ossigeno) reagiscono tra loro in condizioni controllate, producendo corrente continua, acqua e calore come prodotti principali. Il principio di funzionamento delle FC è simile a quello delle batterie, in quanto entrambe si basano su reazioni elettrochimiche. Tuttavia, a differenza delle batterie tradizionali, che immagazzinano l'energia internamente e necessitano di un processo di ricarica, le FC sono in grado di funzionare in maniera continua (come i comuni motori a combustione), erogando corrente elettrica senza interruzioni finché si alimentano con combustibile e ossigeno. In realtà, l'usura, la degradazione o il malfunzionamento dei vari componenti ne limita la durata¹⁶. Un'altra differenza significativa riguarda la natura dei reagenti: mentre le batterie impiegano metalli pesanti come piombo o cadmio nei loro elettrodi, nonché litio nelle moderne batterie, le FC utilizzano idrogeno (come combustibile) e ossigeno (come ossidante). Tuttavia, è importante sottolineare che molte tecnologie di FC fanno uso di catalizzatori a base di metalli preziosi come il platino, materiali critici e costosi, la cui disponibilità e riciclabilità pongono sfide economiche e ambientali. Di conseguenza, sebbene le emissioni gassose dirette delle FC siano generalmente trascurabili — inferiori a 10 ppm e riconducibili unicamente agli impianti

ausiliari quali reformer o bruciatori — la sostenibilità complessiva della tecnologia dipende anche dalla gestione responsabile delle materie prime critiche impiegate nei catalizzatori e nei materiali costitutivi delle celle. Nonostante queste sfide, le FC rappresentano una soluzione promettente per la produzione di energia a basse emissioni di inquinanti. Rispetto a un motore a combustione interna di pari potenza, con un rendimento medio del 30%, e considerando che l'energia elettrica e il calore prodotti siano equivalenti (come illustrato in Figura 1.1), l'impiego delle FC consente una significativa riduzione delle emissioni di CO₂. In particolare, si stima che l'uso continuativo di FC possa portare a una diminuzione di circa 1.000 tonnellate annue di CO₂, ipotizzando un funzionamento di 7.000 ore l'anno¹⁷.

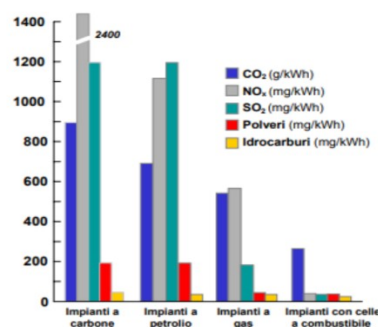


Figura 1.1. Confronto tra le emissioni prodotte da impianti a celle a combustibile e quelle di impianti tradizionali per la generazione di energia elettrica. Adattata da Rif.¹⁷

Le FC sono diventate oggetto di intensa ricerca e sviluppo nel corso dell'ultimo secolo, con un interesse crescente soprattutto negli ultimi cinquant'anni. Tuttavia, la loro storia è iniziata molto prima che l'emissione di gas inquinanti diventasse un problema noto, precisamente nel 1839, grazie alla curiosità dell'avvocato gallese William R. Grove. Grove realizzò una "batteria a gas", costituita da una serie di tubi attraversati da elettrodi di platino, sigillati in alto e aperti in basso, disposti a coppie in contenitori contenenti acido solforico H₂SO₄ diluito. Per ogni coppia, riempiva un tubo con ossigeno e un altro con idrogeno, in quantità tali da garantire che gli elettrodi fossero a contatto con l'acido diluito. Successivamente, collegò con un conduttore metallico l'elettrodo del tubo contenente ossigeno con quello del tubo contenente idrogeno della coppia adiacente, formando una serie di cinquanta coppie (Figura 1.2 A). Con questo primo prototipo, nel 1842 riuscì a generare una corrente elettrica per alimentare un arco elettrico. Molti anni dopo, nel 1889, Ludwig Mond e Charles Langer portarono avanti l'attività pionieristica di Grove ed a loro si deve la diffusione del nome "cella a combustibile" ancora oggi in uso. Le FC di Ludwig Mond e Charles Langer utilizzavano elettrodi di platino con una barriera a base di argilla imbevuta in acido solforico come elettrolita. Solo nel 1896, Friedrich W. Ostwald comprese che il funzionamento della cella di Grove era dovuto alla reazione di ossido-riduzione tra idrogeno e ossigeno^{18,19}.

Bisognò attendere ancora qualche decennio prima che le FC trovassero un'applicazione pratica. Alla fine degli anni Trenta del secolo scorso l'ingegnere Francis T. Bacon iniziò a studiare le FC utilizzando un elettrolita a base di KOH, invece di acidi, in quanto meno corrosivo per gli elettrodi. Inoltre, sostituì gli elettrodi solidi di Grove con elettrodi a diffusione gassosa a base di nichel, che avevano il vantaggio di offrire una superficie di reazione più ampia. Per evitare che

l'elettrolita "allagasse" i piccoli pori degli elettrodi, impiegò gas pressurizzati. Nei primi anni Sessanta, le celle di Bacon furono scelte dalla NASA per il programma Apollo, principalmente per la loro efficienza, vicina al 70%, e per la possibilità di produrre acqua potabile per gli astronauti. Da allora, gli studi sulle FC si intensificarono e, dopo il primo trattore a idrogeno, costruito dallo stesso Bacon nel 1959, arrivarono il primo autobus (1993) e il primo taxi (1998). Negli anni '80 e '90 lo sviluppo delle FC ha avuto un grande impulso, con la costruzione di numerose piccole centrali. Oggi, le FC sono utilizzate nello Space Shuttle della NASA, oltre che in applicazioni terrestri sia stazionarie che portatili, con numerosi sviluppi in corso.

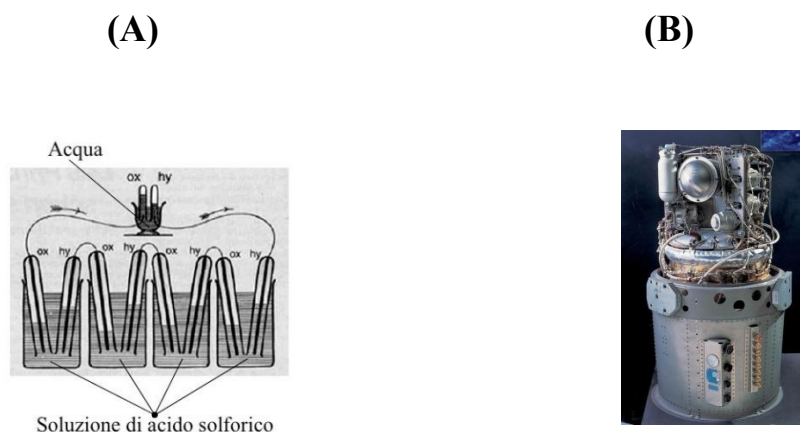


Figura 1.2. (A) Rappresentazione schematica della batteria a gas di Grove e (B) una FC utilizzata nel programma Apollo per la produzione di energia elettrica a bordo delle navette spaziali, esposta al National Air and Space Museum, Washington, D.C., USA. Riprodotta da Rif.²⁰

Lo sviluppo delle FC ha dovuto affrontare diverse difficoltà, sia di tipo tecnico che economico, che ne hanno ostacolato la loro diffusione commerciale. La tecnologia non è ancora completamente sviluppata e necessita di ulteriori perfezionamenti. Inoltre, oggi i costi di realizzazione dei dispositivi rimangono elevati, soprattutto se paragonati a quelli delle soluzioni tradizionali di produzione energetica. Si auspica un ulteriore progresso sia tecnologico che commerciale in quanto le FC offrono notevoli potenzialità nella riduzione dell'inquinamento, grazie alle loro eccellenti caratteristiche. Queste, infatti, non emettono ossidi di azoto (NO_x), tipici dei motori a combustione interna e degli impianti di produzione energetica tradizionali, non generano ossidi di zolfo (SO_x) o particolato e producono emissioni sonore molto basse, decisamente inferiori rispetto ai motori a combustione o alle turbine a gas. In termini di efficienza, le FC sono in grado di convertire l'energia in elettricità in modo diretto raggiungendo rendimenti elevati, anche fino al 60%, che si mantengono stabili su un ampio intervallo di funzionamento. Inoltre, le FC sono ideali per impianti di cogenerazione. In particolare, quelle a media e alta temperatura permettono la produzione simultanea di energia elettrica e calore. Il calore in eccesso prodotto durante il funzionamento può essere recuperato e riutilizzato per riscaldare ambienti o alimentare altri processi industriali, ottimizzando l'efficienza complessiva del sistema e riducendo gli sprechi. Infine, gli impianti a FC sono estremamente versatili e possono adattarsi rapidamente a variazioni nel carico di lavoro, rendendoli ideali per coprire i picchi di domanda energetica. Sulla base di questi principi fondamentali e grazie ai numerosi contributi della ricerca nel corso del XX secolo, sono emerse cinque principali tipologie di sistemi a FC, tuttora oggetto di studio e sviluppo. Le FC possono

essere classificate in funzione della temperatura di esercizio e del tipo di elettrolita utilizzato. L'elettrolita influisce sulle caratteristiche di operatività delle FC e sulle applicazioni a cui sono destinate. In Tabella 1.1 è riportata la classificazione delle FC e loro principali caratteristiche. Ogni tipo di elettrolita impone limiti alle temperature di esercizio e determina le caratteristiche chimico-fisiche e termo-meccaniche dei materiali utilizzati nei componenti. In base alla temperatura, possiamo distinguere tra celle che operano a basse e medie temperature e celle ad alte e altissime temperature. Le FC che operano a basse e medie temperature (rispettivamente 25 – 100 °C e 100 – 500 °C), come le celle a combustibile con membrane a scambio protonico (PEMFC), quelle alcaline (AFC) e ad acido fosforico PAFC hanno meno problemi tecnologici, consentono l'uso di materiali strutturali non particolarmente pregiati (ad eccezione del Pt per le PEMFC e le PAFC) e hanno rese del 40-50%, arrivando al 60% per le AFC. Le celle operanti ad alte e altissime temperature (rispettivamente 500 – 1000 °C e oltre 1000 °C), come le a carbonati fusi (MCFC) e quelle ad ossidi solidi (SOFC) sono più flessibili in termini di combustibili utilizzabili, che possono includere anche metano o CO. Queste celle possono raggiungere efficienze superiori al 65%, ma richiedono materiali più resistenti e una gestione più complessa a causa delle alte temperature operative.

In base alla tipologia di elettrolita impiegato, le FC possono essere classificate come segue:

- Le celle PEMFC operano generalmente a temperature comprese tra 70°C e 80°C e utilizzano come elettrolita una membrana polimerica sottile, semiporosa e conduttrice di protoni, realizzata solitamente in un polimero acido perfluorosolfonato. Tali celle trovano ampia applicazione in ambiti portatili, stazionari e, in particolare, nel settore automobilistico e dei trasporti. Come catalizzatori elettrochimici vengono impiegati prevalentemente platino (Pt) e leghe a base di Pt. Per applicazioni automobilistiche, si è osservato che un funzionamento a temperature più elevate, tra 120°C e 150°C, consente un miglioramento dell'efficienza complessiva del sistema. Ciò ha condotto allo sviluppo di una sottoclasse emergente di celle, le cosiddette PEMFC a temperatura intermedia (IT-PEMFC, *Intermediate Temperature PEMFC*). Della stessa famiglia fanno parte anche le FC a metanolo diretto (DMFC, *Direct Methanol Fuel Cells*), che mantengono un'architettura analoga ma impiegano metanolo come sorgente di idrogeno.
- Le FC alcaline (AFC, *Alkaline Fuel Cells*) possono operare in un ampio intervallo di temperatura, da circa 65 °C fino a 250 °C, in funzione della concentrazione dell'idrossido di potassio (KOH) utilizzato come elettrolita. Quest'ultimo è in forma liquida e viene immobilizzato all'interno di una matrice porosa. Come catalizzatori, le AFC impiegano metalli nobili, metalli di transizione e ossidi metallici. Storicamente, tali celle hanno rappresentato una delle prime tecnologie adottate nei programmi spaziali statunitensi e sovietici.
- Le FC ad acido fosforico (PAFC, *Phosphoric Acid Fuel Cells*) utilizzano come elettrolita acido fosforico concentrato e operano a temperature comprese tra 150°C e 220°C. Il platino è comunemente impiegato come catalizzatore sia all'anodo sia al catodo.

- Le FC ai carbonati fusi (MCFC, *Molten Carbonate Fuel Cells*) operano a temperature elevate, tipicamente comprese tra 600°C e 700°C. L'elettrolita è formato da carbonati alcalini fusi, trattenuti in una matrice ceramica a base di α -LiAlO₂. Queste celle sono impiegate principalmente nella produzione di energia stazionaria e nei sistemi di cogenerazione di calore ed elettricità (CHP).
- Le FC a ossidi solidi (SOFC, *Solid Oxide Fuel Cells*) operano in un intervallo di temperatura compreso tra 650°C e 1000°C e impiegano un elettrolita solido ceramico. Tali sistemi trovano applicazione in impianti stazionari di cogenerazione di calore ed energia, grazie all'elevata efficienza energetica e alla possibilità di utilizzare diversi combustibili. Recentemente, l'attenzione della ricerca si è concentrata sulle SOFC a bassa temperatura, operative al di sotto di 600°C (per esempio quelle che utilizzano ceria drogata con samario) con l'obiettivo di ridurre i costi dei materiali e aumentare la durabilità del sistema.

	Celle a bassa temperatura			Celle ad alta temperatura	
	AFC	PEFC	PAFC	MCFC	SOFC
Elettrolita	Iodrossido di potassio	Membrana polimerica	Acido fosforico	Carbonato di litio e potassio	Ossido di zirconio drogato
Ione che promuove la reazione di cella	OH^-	H^+ o OH^-	H^+	CO_3^{2-}	O^-
Temperatura, °C	60-120	70-100	160-220	600-650	800-1000
Catalizzatore	Pt, Pd, Ni	Platino	Platino	Nichel	Non richiesto
Materiali costruttivi	Plastica, grafite, Inconel	Materiali grafitici, metalli	Materiali grafitici	Nichel, acciaio inossidabile	Materiali ceramici, metalli
Combustibile impianti	H_2 puro (99,99 %)	H_2 / gas riformati (MeOH, GN)	H_2 /gas riformati (GN, MeOH, idrocarburi leggeri)	H_2 / gas riformati	H_2 / gas riformati, gas da carbone
Ossidante	Ossigeno (puro)	O_2 /aria	O_2 /aria	O_2 /aria	O_2 /aria
Efficienza elettrica (PCI, %)	60	40-60	40-50	45-55	45-60
Densità di potenza mW/cm^2	300-500	300-900	150-300	150	150-270
Stato della tecnologia	Sistemi 5-80 kW	Sistemi 5-250 kW	Impianti dimostrativi fino a 11 MW	Impianti dimostrativi fino a 2 MW	Stack 25 kW Impianto 100 kW
Tempo di avviamento	Minuti	Minuti	1-4 h	5-10 h	5-10 h
Applicazioni	Spazio, generatori portatili, trasporto	Piccoli generatori per cogenerazione e usi residenziali, trasporto	Cogenerazione, potenza distribuita	Cogenerazione industriale, potenza distribuita	Cogenerazione industriale, potenza distribuita
Vantaggi	Densità di potenza elevata	Elettrolita non volatile, minimi problemi di materiali e corrosione, alta densità di potenza, resistenza a CO_2 , bassi tempi di avviamento	Resistenza a CO_2 , alta efficienza globale in applicazioni cogenerative tecnologia matura	Disponibilità di calore ad alta temperatura, CO_2 è un combustibile, rendimento elevato, possibilità di reforming interno	Disponibilità di calore ad alta temperatura, non necessario uso di catalizzatori, rendimento elevato, possibilità di reforming interno
Svantaggi	Nessuna resistenza a CO, scarsa a CO_2 , estrema purezza gas di alimentazione	Bassa tolleranza a CO, problemi di gestione dell' H_2O	Bassa tolleranza a CO	Problemi di vita e stabilità dei materiali, richiesto un ricircolo di CO_2 , alti tempi di avviamento	Sollecitazioni termiche elevate nei materiali, alti tempi di avviamento

Tabella 1.1. Classificazione delle celle a combustibile e loro principali caratteristiche.

1.4 Celle a Combustibile ad elettrolita polimerico (PEFC)

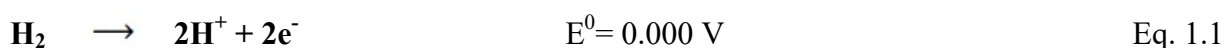
Tra i vari tipi di FC, che si distinguono per caratteristiche operative, materiali utilizzati e grado di maturità tecnologica, le FC ad elettrolita polimerico (*polymer electrolyte fuel cell*, PEFC), alimentate con idrogeno di origine rinnovabile, rappresentano oggi una delle soluzioni più promettenti per la produzione di energia elettrica pulita^{21,22}. Questi dispositivi trovano applicazione sia in sistemi stazionari che portatili, grazie alla loro versatilità in termini di potenza (da milliwatt fino a circa 100 kW), alla semplicità costruttiva, alle condizioni operative relativamente moderate e alla capacità di rispondere rapidamente a variazioni del carico elettrico^{22,23}. Le PEFC si suddividono principalmente in due tipologie, in base alla natura della membrana elettrolitica utilizzata: le PEMFC (*Proton Exchange Membrane Fuel Cells*) e le AEMFC (*Anion Exchange Membrane Fuel Cells*). Le prime impiegano membrane a scambio protonico (*Proton Exchange Membrane*, PEM), generalmente a base fluorurata, che consentono il trasporto selettivo di protoni dall'anodo al catodo. Al contrario, le AEMFC utilizzano membrane a scambio anionico (*Anion Exchange Membrane*, AEM), che permettono la migrazione degli ioni idrossido (OH^-) dal catodo verso l'anodo. Le PEMFC rappresentano la tecnologia PEFC più matura e attualmente più diffusa, impiegata in numerose applicazioni, tra cui impianti cogenerativi residenziali, dispositivi portatili (smartphones, laptops, tablets), sistemi di backup energetico e veicoli elettrici a celle a combustibile^{15,24,25}. Tuttavia, nonostante i notevoli progressi tecnologici, la tecnologia PEMFC non è ancora pronta per una commercializzazione su larga scala. I costi elevati, dovuti principalmente all'impiego di materiali come il platino come catalizzatore, i processi di produzione delle membrane, le prestazioni ancora limitate in termini di efficienza, e una durata operativa non ottimale continuano a rappresentare ostacoli significativi. Le criticità principali riguardano, in particolare, il design del catodo, la distribuzione dello ionomero e la gestione del trasporto di ossigeno e acqua nei componenti interni della cella, aspetti fondamentali per migliorare le prestazioni e l'affidabilità del sistema nel tempo²⁶. Negli ultimi anni si sono registrati importanti progressi sia nella ricerca sui materiali sia nell'ingegneria delle PEMFC. Questi sviluppi hanno portato a miglioramenti significativi nelle prestazioni complessive e nell'adattabilità della tecnologia a una varietà di contesti applicativi. In particolare, le innovazioni recenti hanno consentito un aumento rilevante della densità di potenza, rendendo possibile il raggiungimento di elevate prestazioni anche in configurazioni compatte. Tale caratteristica risulta particolarmente vantaggiosa in applicazioni dove dimensioni ridotte e peso contenuto sono requisiti fondamentali. Inoltre, le moderne PEMFC di piccola taglia sono in grado di operare con un'elevata efficienza energetica anche in presenza di fluttuazioni del carico elettrico, rendendole idonee per l'integrazione in impianti di potenza contenuta senza compromettere le prestazioni. Parallelamente, si sta sviluppando con crescente interesse la tecnologia delle celle alcaline AEMFC, che condivide con le PEMFC molte caratteristiche strutturali ma si differenzia per l'impiego di AEM. Questa configurazione consente l'utilizzo di catalizzatori a base di metalli diversi da quelli del gruppo del platino (no-PGM), come il nichel o il cobalto, con un conseguente potenziale abbattimento dei costi. Inoltre, l'ambiente alcalino delle AEMFC riduce la corrosività del sistema e può migliorare la stabilità di alcuni componenti. Tuttavia, la tecnologia AEMFC è ancora in una fase di sviluppo meno avanzata rispetto alle PEMFC e presenta sfide significative, tra cui la limitata conducibilità delle

membrane anioniche, la gestione dell'acqua e la stabilità chimica a lungo termine. Nonostante ciò, i continui progressi nella progettazione delle membrane e dei materiali elettro-catalitici stanno aprendo nuove prospettive per applicazioni a basso costo e ad alta efficienza, rendendo le AEMFC una promettente alternativa nel panorama delle PEMFC di nuova generazione.

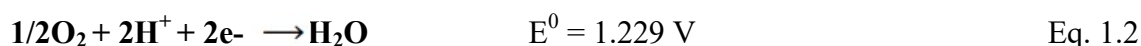
1.4.1 Principio di funzionamento delle PEMFC

Il principio di funzionamento di una PEMFC si basa su due semireazioni fondamentali: la reazione di ossidazione dell'idrogeno (*HydrogenOxidation Reaction*, HOR) e la reazione di riduzione di ossigeno (*OxygenReduction Reaction*, ORR). Le semireazioni e la reazione elettrochimica complessiva che si realizza all'interno della cella sono quindi:

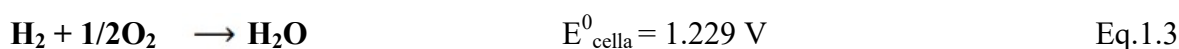
Anodo:



Catodo:



Reazione di cella:



In Figura 1.3 è schematizzata il principio di funzionamento di una PEMFC. Durante il funzionamento della cella, il flusso di idrogeno viene immesso all'anodo, dove, secondo l'HOR (Eq.1.1) l'idrogeno molecolare viene ossidato, producendo protoni e liberando due elettroni grazie all'azione dell'elettrocatalizzatore. I protoni ottenuti permeano attraverso la membrana ad elettrolita polimerico, raggiungendo il catodo, mentre gli elettroni si muovono lungo il circuito esterno generando corrente elettrica. Contemporaneamente l'ossigeno pre-umidificato fornito al catodo, diffonde attraverso lo strato di diffusione del gas catodico e raggiunge l'elettrocatalizzatore dove reagisce con i protoni e gli elettroni secondo la ORR (Eq.1.2), formando acqua. La differenza fra l'energia di reazione (reazione chimica esotermica) e l'energia elettrica prodotta viene liberata sotto forma di calore alla temperatura operativa della cella. Questa temperatura, per un funzionamento isotermico della cella, deve essere mantenuta costante tramite un sistema di raffreddamento. Il calore può essere utilizzato per scopi cogenerativi²⁵.

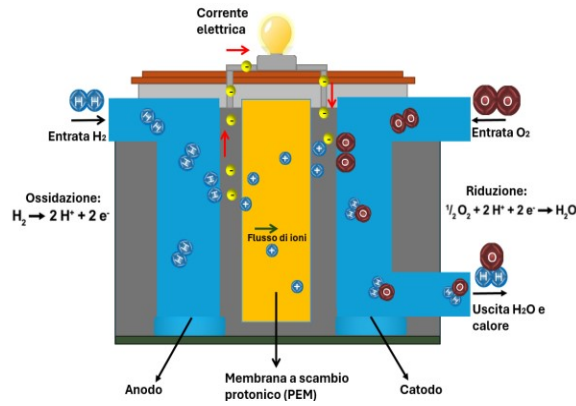


Figura 1.3. Principio di funzionamento di una cella PEMFC.

1.4.2. Caratteristiche elettriche e rendimento

È possibile caratterizzare le FC di diversa composizione e struttura a seconda di determinati andamenti della tensione in funzione della densità di corrente. Per valutare il lavoro ottenibile dalla cella, si prende in considerazione l'energia libera di Gibbs. Durante la reazione di cella la variazione di energia libera si trasforma in lavoro elettrico. Quindi:

$$L_{el} = nFE_{rev} = -\Delta G \quad \text{Eq. 1.4}$$

Dove n è il numero di moli di elettroni trasferiti per moli di combustibile consumato, F è la costante di Faraday (96485 C/mol) ed E_{rev} è il potenziale standard termodinamico. Il lavoro elettrico in uscita è quindi uguale a:

$$W_{el} = \Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{Eq. 1.5}$$

Dove G è l'energia libera di Gibbs, H è il contenuto termico della reazione di formazione di H_2O , T è la temperatura assoluta, e S è l'entropia. L'equazione è valida a qualsiasi valore costante di temperatura e pressione per la maggior parte dei sistemi di FC. Dalla seconda legge della termodinamica, la variazione di energia libera, ovvero la massima quantità di energia del sistema che è convertibile in lavoro, può essere ottenuta quando una FC opera reversibilmente in condizioni "ideali" indipendentemente dalla temperatura operativa. Alla pressione di 1 atm, a 25 °C e con concentrazioni unitarie dei reagenti, imponendo la condizione di reversibilità otteniamo per una PEMFC alimentata a idrogeno e ossigeno che produce acqua in forma liquida:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -285800 \frac{J}{mol} - (298K) \left(-163.2 \frac{J}{mol K} \right) = 237200 \frac{J}{mol} \quad \text{Eq. 1.6}$$

$$E_{H_2/O_2} = \frac{-237.3 \frac{kJ}{mol}}{2 mol * 96485 C/mol} = 1.229 V \quad \text{Eq. 1.7}$$

A temperatura e pressione standard, questo è il valore di tensione più alto ottenibile (potenziale di cella reversibile) da una cella alimentata ad H_2/O_2 . Tuttavia, questo è solo un valore teorico, valido quando non si ha alcun carico, ossia per una corrente nulla (potenziale a circuito aperto,

OCV). Quando è presente una circolazione di corrente insorgono dei fenomeni di polarizzazione che inducono una diminuzione dell'energia elettrica ottenibile. Quando la cella è in funzione, presenta una tensione OCV inferiore rispetto al valore teorico. Con l'aumentare della densità di corrente, la tensione della cella continua a diminuire seguendo una curva caratteristica, detta curva di polarizzazione. Le curve di polarizzazione, ottenute dai test *in situ*, rappresentano uno dei principali strumenti per valutare le prestazioni di una PEMFC. Esse mostrano il comportamento elettrochimico della cella in un intervallo specifico di corrente e tensione. Tuttavia, attraverso la sola curva di polarizzazione, anche detta curva corrente-tensione (I-V), non è sempre semplice distinguere con precisione le cause della perdita di corrente. La Figura 1.4 mostra una tipica curva di polarizzazione. La linea indicata con la lettera *A* rappresenta il valore teorico della tensione, che dipende dalla natura del combustibile e dalla temperatura operativa della cella. Il rapporto tra la tensione OCV, che corrisponde alla linea tratteggiata *B*, e questo valore teorico definisce il rendimento elettrochimico o di tensione η_V della cella (Eq. 1.8):

$$\eta_V = \frac{V}{E_{rev}} \quad \text{Eq. 1.8}$$

La differenza tra il valore teorico e l'OCV è dovuta principalmente a fenomeni come il *fuel crossover* e la presenza di correnti interne parassite. Successivamente all'OCV, la regione tra *B* e *C* rappresenta le perdite di attivazione. Queste perdite sono associate alla cinetica delle reazioni redox che avvengono agli elettrodi, e in particolare alla cinetica lenta della ORR. Gli elettrodi e i catalizzatori giocano un ruolo fondamentale nella determinazione di tali perdite. La regione *D* è caratterizzata dalle perdite ohmiche, le quali sono di natura lineare e possono essere descritte dalla legge di Ohm:

$$V = I \cdot R \quad \text{Eq. 1.9}$$

dove *V* è la tensione, *I* la corrente e *R* la resistenza complessiva. Questa resistenza è la somma di tutte le resistenze elettriche e ioniche presenti nei materiali e nelle interfacce del MEA, in particolare nella membrana elettrolitica. Infine, la regione *E* rappresenta le perdite per trasporto di massa. Queste si verificano quando la velocità di diffusione dei gas reagenti ai siti attivi degli elettrodi non è più sufficiente a sostenere la reazione elettrochimica, causando un calo significativo della tensione. Le polarizzazioni possono riguardare sia l'anodo che il catodo. Poiché queste polarizzazioni influenzano sempre il potenziale degli elettrodi in modo diverso, esse tendono ad aumentare il potenziale dell'elettrodo dove avviene la reazione di ossidazione (anodo) e a ridurre il potenziale dell'elettrodo dove si svolge la reazione di riduzione (catodo). Di conseguenza, si osserva, un allontanamento dalla condizione ideale di funzionamento, come evidenziato anche in Figura 1.4. Dalla curva di polarizzazione è inoltre possibile ricavare la curva di potenza, ottenuta moltiplicando la tensione per la corrente a ciascun punto della curva I-V (Figura 1.4 B). Questa curva viene generalmente rappresentata in funzione della densità di corrente e consente di identificare il punto di massima potenza erogabile dalla cella. Il test I-V costituisce una prova sperimentale semplice ma efficace per valutare le prestazioni complessive della PEMFC e dei suoi componenti, in particolare del MEA. Nei sistemi di questo tipo, si tende a operare nella parte centrale della caratteristica tensione-corrente, ossia nella regione in cui la cella presenta un comportamento resistivo (lineare). In pratica, la potenza massima si

ottiene quando la tensione è pari alla metà della tensione a vuoto. In questo punto, il prodotto tra la tensione e la corrente è massimo, e quindi si raggiunge il valore massimo di potenza erogata dal sistema. Il rendimento termodinamico η_T , nell'ipotesi di trasformare tutta l'energia elettrochimica in energia elettrica, è dato dal rapporto tra la variazione di energia libera di Gibbs e la variazione di entalpia. Questo rapporto riflette l'efficienza della trasformazione energetica, considerando la differenza tra l'energia disponibile per poter essere convertita in lavoro (energia libera) e il contenuto termico (entalpia) associato alla reazione chimica. La formula per calcolare il rendimento termodinamico è quindi:

$$\eta_T = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad \text{Eq. 1.10}$$

Il valore di η_T dipende dalle reazioni che avvengono all'interno della cella e dalla temperatura. Nel caso ideale, in cui idrogeno puro reagisce con ossigeno puro in condizioni standard (25 °C, 1 atm), il rendimento è dell'83%. Tuttavia, questo valore diminuisce con l'aumento della temperatura, stabilizzandosi attorno al 78% a 100 °C, a causa dell'aumento del ΔS .

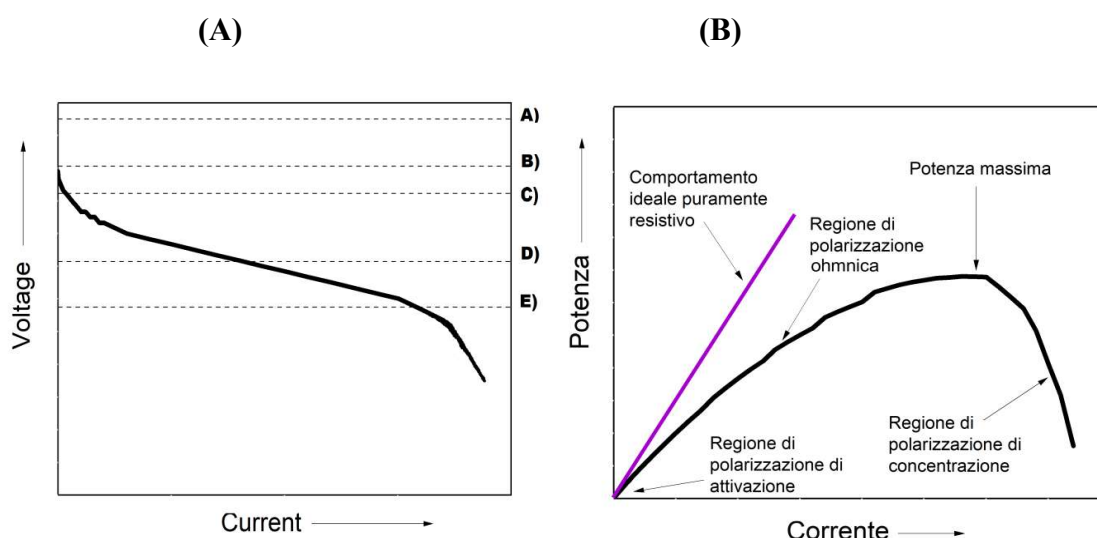


Figura 1.4. (A) Curva di polarizzazione tipica e (B) curva di potenza che mostrano le prestazioni di una cella a H_2/O_2 in condizioni di equilibrio.

1.4.3 Stato dell'arte

Il cuore di una PEFC è costituito dall'assemblaggio membrana-elettrodo (*Membrane Electrode Assembly*, MEA), all'interno del quale avviene la conversione elettrochimica dell'energia chimica del combustibile in energia elettrica. La Figura 1.5 mostra una vista in sezione di una PEMFC, evidenziandone i principali componenti costruttivi. Il MEA include una membrana polimerica a scambio ionico (*Ion Exchange Membrane*, IEM), impermeabile ai gas reagenti che funge da elettrolita conduttore di protoni nel caso delle PEM e di anioni nel caso delle AEM, disposta a sandwich tra i due elettrodi: anodo e catodo. Entrambi gli elettrodi presentano una configurazione multistrato. Tra gli strati funzionali che li compongono, lo strato catalitico

attivo (Catalyst Layer, CL) riveste un ruolo fondamentale, poiché favorisce le reazioni elettrochimiche di ossidazione dell'idrogeno all'anodo e di riduzione dell'ossigeno al catodo. A supporto del corretto funzionamento della cella sono presenti anche lo strato di diffusione del gas (*Gas Diffusion Layer*, GDL) e lo strato microporoso (*Microporous Layer*, MPL). Questi garantiscono una distribuzione omogenea dei reagenti sulle superfici attive e facilitano il trasporto di massa all'interno degli elettrodi. Generalmente, l'elettrodo è costituito da un tessuto di fibre di carbonio (*carbon-paper* o *carbon-cloth*) che funge da GDL, sulla cui superficie viene depositato uno strato di inchiostro contenente il catalizzatore a base di platino o di leghe di platino nanostrutturate. L'idrogeno, introdotto all'anodo attraverso il lato non ricoperto del GDL, diffonde fino allo strato catalitico situato all'interfaccia tra l'elettrodo e la membrana. In corrispondenza dell'interfaccia a tre fasi (*triple-phaseboundary*), si ha il rilascio di protoni ed elettroni. L'ossigeno, fornito al catodo, attraversa a sua volta il GDL catodico e raggiunge l'interfaccia elettrodo-membrana. Analogamente a quanto avviene all'anodo, all'interfaccia i protoni, gli elettroni e l'ossigeno reagiscono elettrochimicamente, generando acqua come prodotto finale. In un sistema reale, l'ossigeno molecolare deve essere preliminarmente ridotto prima che le reazioni elettrochimiche possano aver luogo in modo efficiente. Il MEA è racchiuso tra due piastre bipolari (*Bipolar Plates*, BPP), le quali contengono al loro interno i canali di flusso destinati alla distribuzione dei gas reagenti, alla gestione dell'acqua liquida e alla sua rimozione dalla cella. Le BPP hanno inoltre la funzione di collegare elettricamente l'anodo o il catodo delle celle adiacenti all'interno di uno stack di PEMFC, motivo per cui devono presentare un'elevata conducibilità elettrica. Poiché il MEA non possiede una struttura rigida, le BPP forniscono anche la necessaria stabilità meccanica all'insieme della cella. Questi componenti devono essere resistenti alla corrosione per poter operare in condizioni di temperatura elevata, alta umidità e presenza di gas reattivi, condizioni tipiche del funzionamento di una PEMFC. In passato, le BPP erano realizzate principalmente in grafite o in compositi a base di grafite e polimeri. Tuttavia, negli ultimi anni si è diffuso l'impiego di materiali metallici, più leggeri e sottili rispetto alla grafite, che consentono una maggiore densità di potenza e una migliore integrazione meccanica nello stack. Le BPP metalliche, tuttavia, presentano una maggiore suscettibilità alla corrosione (ad esempio nel caso del rame) e richiedono quindi l'applicazione di rivestimenti protettivi per garantire la durabilità²⁷.

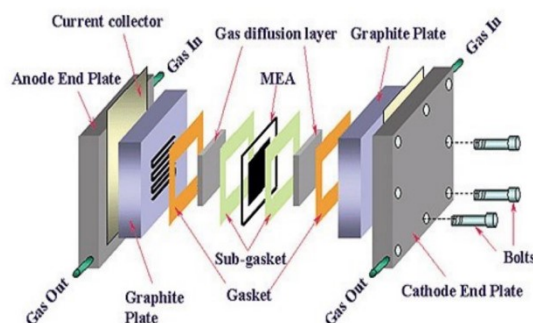


Figura 1.5. Schema dei componenti principali di una singola cella PEMFC. Adattato da Rif.²⁸

In dettaglio, la struttura dei MEA (al centro della Figura 1.5) è composta in sequenza da:

- GDL anodico, che distribuisce uniformemente l'idrogeno sulla superficie del catalizzatore anodico;
- CL anodico, che promuove la reazione di ossidazione dell'idrogeno (HOR), dove l'idrogeno si scinde in protoni ed elettroni;
- PEM, che consente il trasporto dei protoni;
- CL catodico, dove avviene la reazione di riduzione dell'ossigeno (ORR), che implica la combinazione di ossigeno, protoni ed elettroni per formare acqua;
- GDL catodico, che distribuisce uniformemente l'ossigeno o l'aria sulla superficie del catalizzatore catodico.

Entrambi i GDL (anodico e catodico) sono costituiti da due strati distinti:

- Strato di supporto (BL - *Bipolar Layer*): realizzato in carta o tessuto di carbonio, questo strato poroso fornisce il necessario supporto meccanico al catalizzatore e contribuisce a una distribuzione uniforme dei gas reagenti sull'intera superficie elettrodica, fino a raggiungere i siti catalitici attivi. Inoltre, assicura un'elevata conducibilità elettrica, consentendo il trasferimento efficiente degli elettroni tra l'elettrodo e la BPP;
- Strato microporoso (MPL - *Microporous Layer*): costituito da polveri di carbonio miscelate con un polimero idrofobico, generalmente politetrafluoroetilene (PTFE). Questo strato ha la funzione di facilitare la distribuzione dei gas reagenti e di favorire la rimozione dell'acqua in eccesso generata al catodo, convogliando verso la BPP per evitare fenomeni di allagamento (*flooding*).

Le celle PEMFC presentano una struttura modulare che permette di assemblare più celle singole in un'unica pila (stack) per soddisfare i requisiti di tensione e potenza dell'applicazione. In genere, ciascuna cella produce una tensione di circa 0.7 V e una densità di corrente tra 300 e 800 mA/cm². In uno stack a piatti bipolari (Figura 1.6), ogni singola cella è separata da due piastre terminali che svolgono un ruolo fondamentale: da un lato, queste piastre collegano elettricamente le celle, trasferendo la corrente dall'anodo di una cella al catodo della successiva, mentre, allo stesso tempo, cedono calore all'ambiente circostante. Dall'altro lato, le piastre bipolari agiscono come separatori tra il combustibile e l'ossidante, impedendo che entrino in contatto tra celle adiacenti. Questi piatti sono generalmente realizzati in grafite, un materiale che offre eccellenti proprietà di conduzione elettrica e resistenza termica. Per garantire il massimo rendimento, i piatti bipolari sono progettati con canali di flusso che permettono una distribuzione uniforme dei gas all'interno della cella, ottimizzando così l'efficienza della reazione elettrochimica. Questa architettura modulare permette inoltre di raggiungere densità di corrente elevate, fino a circa 4 A/cm², combinando i contributi di ogni singola unità alla produzione totale di energia elettrica¹⁷. Anche se le PEMFC a piatti bipolari sono tra le più comuni, esistono anche celle tubolari, che sono più resistenti a temperature elevate e presentano una migliore integrità strutturale, particolarmente adatte per applicazioni ad alte temperature. Tuttavia, la loro configurazione geometrica rende più complessa la gestione e l'organizzazione degli stack, rappresentando pertanto una sfida ingegneristica.

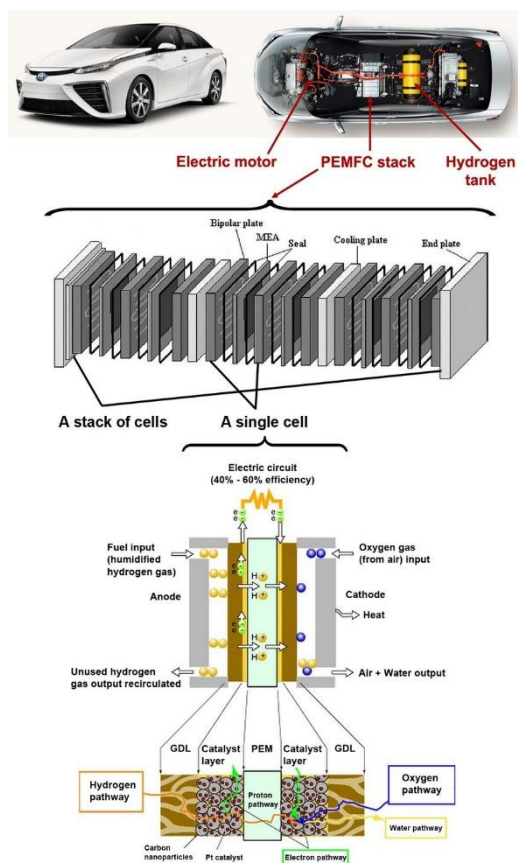


Figura 1.6. Schema rappresentativo di uno stack di celle PEMFC, con dettaglio di una singola cella e della struttura di un MEA. Adattato da Rif²⁹.

Lo stack è ulteriormente integrato da un sistema denominato "balance of plant" (BOP), che è un impianto ausiliario, fondamentale per il corretto funzionamento del sistema. Nel caso delle PEMFC, il BOP gestisce l'approvvigionamento e la distribuzione del combustibile, la temperatura operativa, l'afflusso di aria, la regolazione dell'acqua e la potenza elettrica erogata. La progettazione di questo impianto dipende dal tipo di cella, dal combustibile utilizzato e dalle esigenze specifiche dell'applicazione, che può variare da veicoli elettrici a impianti di produzione energetica stazionaria. Attualmente, gli stack di PEMFC impiegati nei veicoli a FC sono progettati per fornire potenze superiori ai 100 kW, così da soddisfare le elevate esigenze energetiche del motore elettrico e garantire prestazioni adeguate. Tuttavia, la durabilità e l'efficienza delle PEMFC sono ancora fortemente influenzate dai processi di degradazione che interessano il MEA. Numerosi studi si sono concentrati sull'analisi dei meccanismi di degradazione che colpiscono i diversi componenti del MEA, con particolare attenzione alla degradazione chimico-fisica della membrana, degli elettrocatalizzatori e dell'interfaccia tra catalizzatore e ionomero. In uno studio condotto da Branco et al.³⁰, è stato analizzato il comportamento a lungo termine di uno stack PEMFC sottoposto a 18.500 ore di funzionamento e oltre 900 cicli operativi. L'energia complessivamente prodotta è stata pari a 3.39 kWh/cm², ma il sistema ha mostrato una perdita prestazionale dell'87% rispetto alle condizioni iniziali. L'analisi ha identificato vari meccanismi di degradazione, tra cui quello a carico dei elettrocatalizzatori, la perdita di funzionalità degli strati di diffusione e una significativa compromissione dell'interfaccia catalizzatore-ionomero. Un ruolo particolarmente critico è

stato attribuito alla degradazione della membrana elettrolitica in Nafion, evidenziata dalla riduzione dei gruppi $-\text{SO}_3$ responsabili della conduzione protonica. Questi risultati indicano come la degradazione degli ionomeri sia uno dei principali fattori limitanti la durabilità delle PEMFC, e che la sua mitigazione rappresenti una strategia chiave per il miglioramentocomplessivo del sistema. Per affrontare tali criticità, la ricerca si sta orientando verso lo sviluppo e l'ottimizzazione dei materiali che compongono il MEA, con l'obiettivo di migliorare le proprietà chimiche, meccaniche e funzionali in condizioni operative reali. L'adozione di materiali più economici, resistenti, performanti e allo stesso tempo compatibili con l'ambiente rappresenta una delle principali direttrici per estendere la vita utile e la commercializzazione delle PEMFC aumentando l'affidabilità, soprattutto in applicazioni automotive. Questi sviluppi costituiscono la base per una più ampia diffusione della tecnologia PEMFC, rendendola una soluzione energetica sempre più competitiva ed efficiente. Le principali innovazioni in corso saranno analizzate nei paragrafi successivi, con l'obiettivo di fornire una panoramica delle strategie più promettenti per il miglioramento delle prestazioni e della durabilità dei PEMFC.

1.4.4 Ottimizzazione delle prestazioni di una PEMFC: gestione dell'acqua e delle temperature

Le prestazioni delle PEMFC dipendono in modo critico dalla temperatura operativa e dalla gestione dell'acqua all'interno del MEA, poiché questi parametri influenzano direttamente fenomeni fondamentali quali la cinetica delle reazioni elettrochimiche e il trasporto protonico^{31,32}. Questi fattori risultano strettamente interconnessi nella progettazione e preparazione di membrane ad alte prestazioni, le quali devono garantire un equilibrio ottimale tra resistenza idrolitica e conducibilità protonica. Quest'ultima è fortemente influenzata dal contenuto d'acqua nella membrana, poiché il trasporto protonico avviene principalmente attraverso meccanismi che richiedono la presenza di molecole d'acqua, come il meccanismo di Grotthuss e quello veicolare³³. Nel meccanismo veicolare, il trasporto avviene attraverso la diffusione degli ioni idronio (H_3O^+) lungo i canali acquosi presenti nella membrana. Questo processo dipende fortemente dal volume libero disponibile, tipicamente elevato nei materiali polimerici di cui sono costituite le PEM. In presenza di un gradiente elettrochimico, gli ioni idronio migrano attraverso il mezzo acquoso e, durante il loro movimento, tendono anche a trascinare con sé molecole d'acqua, fenomeno noto come trascinamento elettrosmotico (*electro-osmotic drag*). Il meccanismo di Grotthuss, invece, prevede un trasporto protonico per "salto" tra molecole d'acqua adiacenti. In questo caso, il protone generato all'anodo si lega inizialmente a una molecola d'acqua formando uno ione idronio. Successivamente, un altro protone da questo ione si trasferisce a una molecola d'acqua vicina, in un processo continuo che non implica lo spostamento fisico dell'intero ione, ma solo del protone stesso. La Figura 1.7 illustra schematicamente entrambi i meccanismi. Pertanto, l'idratazione della membrana assume un ruolo cruciale nel determinare la sua capacità di conduzione protonica, specialmente in condizioni operative variabili in temperatura e umidità. La capacità della PEM di assorbire e trattenere acqua, sia in fase liquida che in fase vapore, incide direttamente sull'efficienza

complessiva della cella e sulla sua stabilità a lungo termine. La quantità d'acqua e la temperatura all'interno della cella sono regolate mediante appositi sistemi ausiliari, tra cui scambiatori di calore, umidificatori e condensatori. Questi dispositivi sono fondamentali per mantenere condizioni operative stabili, evitando fenomeni indesiderati come la disidratazione della membrana o l'allagamento degli elettrodi (il cosiddetto *flooding*).

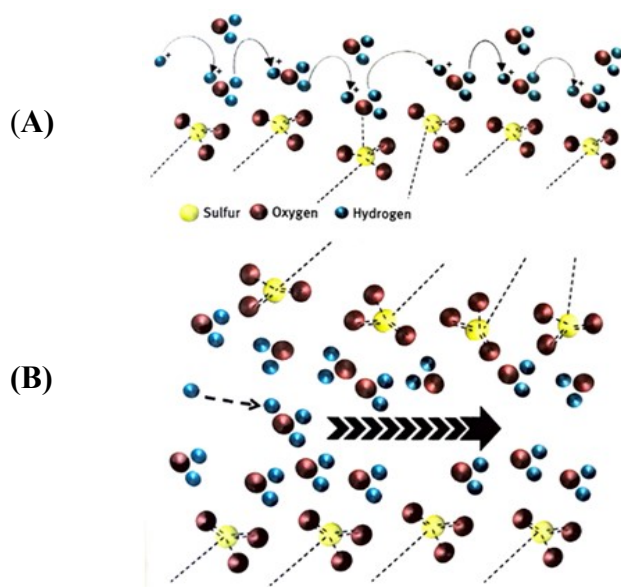


Figura 1.7. Schematizzazione dei due principali meccanismi di conduzione protonica nelle membrane A) Grotthus e B) veicolare. Adattata da Rif³³³³.

Il contenuto d'acqua nella membrana è infatti il risultato di un equilibrio dinamico tra diversi contributi: l'acqua generata durante la reazione elettrochimica al catodo, la retrodiffusione verso l'anodo e l'acqua introdotta con il flusso di combustibile umidificato. In base alla temperatura di esercizio, le PEMFC possono essere classificate in due principali categorie: celle a bassa temperatura (LT-PEMFC) e celle ad alta temperatura (HT-PEMFC). Le LT-PEMFC sono attualmente le più diffuse e operano tipicamente in un intervallo di temperatura compreso tra 60 e 80 °C. Questo range permette di ottenere tempi di avviamento rapidi e alte densità di potenza, rendendo tali celle particolarmente adatte ad applicazioni portatili e nei veicoli a FC. Nelle LT-PEMFC, l'umidificazione della membrana è garantita dall'impiego di gas di alimentazione (idrogeno e ossigeno o aria) preventivamente umidificati. Di conseguenza, all'interno del sistema PEMFC, la capacità della membrana di assorbire acqua sia in fase vapore che liquida diventa un parametro critico. L'assorbimento dell'acqua da parte della membrana, infatti, incide direttamente sulla sua capacità di mantenere una conducibilità protonica elevata e stabile nel tempo, specialmente in presenza di fluttuazioni nelle condizioni di RH. La disidratazione comporta una diminuzione significativa della conducibilità protonica, con conseguente aumento delle resistenze ohmiche, riduzione della densità di potenza e abbassamento della tensione operativa della cella. Nei casi più critici, può causare anche il distacco della membrana dagli elettrodi, compromettendo l'integrità del MEA e portando a un deterioramento irreversibile delle prestazioni. Nel contesto delle LT-PEMFC a bassa temperatura, vengono impiegati principalmente membrane perfluorosolfoniche, tra cui il Nafion®, considerato lo standard industriale grazie alla sua elevata conducibilità protonica e

alla buona stabilità chimica. Nelle membrane a base di Nafion®, è generalmente accettato che il meccanismo veicolare avviene nel caso di bassi livelli di idratazione e contenuto di acqua, mentre il meccanismo di Grotthuss domina in condizioni di totale umidificazione³⁴. Il sistema di umidificazione rappresenta una delle componenti più complesse e costose dell'intero sistema PEFC, sia in termini di progettazione che di gestione durante l'esercizio. Di conseguenza, lo sviluppo di membrane in grado di operare in condizioni di bassa RH rappresenta una delle principali sfide tecnologiche attuali. Superare questa limitazione consentirebbe non solo di semplificare l'architettura del sistema, ma anche di ridurre significativamente i costi complessivi, migliorando al contempo l'affidabilità e la portabilità delle PEMFC. Un ulteriore aspetto critico da considerare è lo *swelling* della membrana in condizioni di elevati livelli di idratazione. Questo fenomeno, che può comportare variazioni dimensionali fino al 10%, deve essere preso in considerazione nella fase di progettazione e installazione degli stacks, al fine di evitare stress meccanici o perdite di contatto tra membrana ed elettrodi. Le celle HT-PEMFC operano in un intervallo di temperature compreso tra 100°C e 200°C, offrendo numerosi vantaggi, tra cui una maggiore tolleranza alle impurità nei combustibili e una dissipazione del calore più efficace, che può essere sfruttata in configurazioni cogenerative. La gestione dell'acqua in queste configurazioni è più semplice ed efficiente. A queste temperature, l'acqua presente nel sistema è esclusivamente in fase vapore, eliminando i problemi legati alla condensazione e all'allagamento del MEA. Ciò porta a una significativa riduzione del volume e della complessità del sistema³⁵. Tuttavia, la tecnologia HT-PEMFC pone sfide significative, principalmente per la necessità di sviluppare nuovi materiali per le membrane che possano operare efficacemente a temperature elevate e con bassa RH, condizioni incompatibili con l'uso del tradizionale Nafion®^{36,37}. Recentemente, sono stati compiuti progressi rilevanti nello sviluppo di membrane adatte al funzionamento in celle HT-PEMFC. In particolare, un gruppo di ricerca del Los Alamos National Laboratory ha progettato una nuova configurazione di PEMFC in grado di operare stabilmente a temperature fino a 160 °C, raggiungendo densità di potenza superiori rispetto a quelle delle celle tradizionali. Il miglioramento delle prestazioni è stato ottenuto mediante l'utilizzo di un innovativo sistema elettrodoico basato su un polimero contenente gruppi fosfonici, combinato con un acido perfluorosolfonico³⁸. Questa configurazione ha permesso di incrementare significativamente la conducibilità protonica della membrana in condizioni di elevata temperatura operativa e bassa RH, rendendo possibile un funzionamento efficiente senza il supporto di complessi sistemi di umidificazione esterna. Nonostante i notevoli progressi nella ricerca e nello sviluppo delle PEM, permangono ancora alcune problematiche, tra cui: i) la necessità di ridurre al minimo il passaggio (crossover) di idrogeno (o metanolo nelle DMFC); ii) l'aumento della durabilità attraverso un ulteriore miglioramento della stabilità chimica e meccanica; iii) lo sviluppo di membrane autoidratanti o che richiedano una minima idratazione, al fine di ridurre la necessità di umidificazione esterna; iv) la progettazione di membrane per celle IT-PEMFC, idonee a funzionare a temperature inferiori a 120 °C con umidificazione minima. In generale per le PEM impiegate nelle PEMFC, lo spessore della membrana rappresenta un parametro determinante per le prestazioni del sistema. Membrane più sottili favoriscono una maggiore conduzione protonica, migliorando l'efficienza elettrochimica complessiva, ma offrono una minore barriera al crossover dei gas e risultano più vulnerabili alla degradazione chimica. Dal punto di vista della gestione dell'acqua, lo spessore incide direttamente sul bilancio idrico interno. Membrane sottili agevolano il

trasporto d'acqua per elettrosmosi, con il rischio di disidratazione dell'anodo o di accumulo eccessivo al catodo, mentre membrane più spesse garantiscono una migliore ritenzione d'acqua e stabilità, a scapito però della conducibilità protonica e con un aumento della resistenza ohmica. La definizione dello spessore ottimale richiede quindi un compromesso tra efficienza di conduzione e corretta gestione dell'acqua all'interno della cella. Le membrane sono costantemente soggette ad attacchi chimici durante il funzionamento delle celle PEMFC. Dopo centinaia di ore di operazione, le nanoparticelle metalliche provenienti dallo strato catalitico possono degradarsi e migrare all'interno della membrana. Queste particelle "erranti" possono reagire con le molecole di gas che attraversano la membrana, accelerando i processi di degradazione e riducendo la durata complessiva del sistema³⁹. Negli studi più recenti, tali problematiche vengono affrontate attraverso l'introduzione di membrane composite, multistrato o caratterizzate da gradienti di idratazione⁴⁰⁻⁴². Queste soluzioni consentono di mantenere un'elevata conducibilità protonica, limitando al contempo il crossover dei gas e migliorando la distribuzione dell'acqua, con l'obiettivo di ottimizzare sia l'efficienza sia la durabilità operativa delle celle. Come accennato nel paragrafo precedente, anche il GDL gioca un ruolo fondamentale nelle prestazioni della cella. Esso contribuisce all'evacuazione del calore di scarto e dell'acqua generati durante le reazioni redox all'interno della cella, migliorando l'efficienza complessiva del sistema. Studi recenti hanno evidenziato che l'utilizzo di fibre naturali, come il cotone, nella produzione di GDL può portare a soluzioni più sostenibili e a costi inferiori, senza compromettere le prestazioni rispetto ai materiali tradizionali come il carbonio⁴³. Le fibre di cotone, infatti, mostrano una buona capacità di ritenzione dell'umidità e di trasporto dei gas, pur mantenendo un buon bilanciamento tra conducibilità elettrica e proprietà meccaniche. La capacità del GDL di favorire la diffusione dei reagenti è strettamente legata alle sue caratteristiche strutturali, come spessore, porosità e distribuzione dei pori. La comprensione dei fenomeni di trasporto dei gas e dell'acqua all'interno di questi strati porosi è fondamentale per ottimizzarne il design e migliorare le prestazioni complessive della PEMFC^{44,45}. È noto che un GDL con spessore ridotto e porosità elevata migliora la diffusione dei reagenti e la gestione dell'acqua, favorendo quindi le prestazioni della cella. Tuttavia, la scelta dello spessore ottimale dipende dalle condizioni operative e dal design dei canali di flusso. I GDL più spessi tendono a trattenere maggiormente l'acqua, risultando vantaggiosi in ambienti secchi poiché aiutano a mantenere l'idratazione della membrana. Al contrario, i GDL più sottili facilitano la rimozione dell'acqua in condizioni di elevata umidità e alte densità di corrente, risultando particolarmente efficaci in configurazioni con canali di flusso paralleli. Tuttavia, in condizioni di ridotta RH, i GDL sottili possono favorire la disidratazione della membrana, compromettendo la conducibilità protonica e quindi le prestazioni della cella^{46,47}. La gestione termica e la cogenerazione del calore generato durante la reazione elettrochimica rivestono un ruolo cruciale sia nelle LT-PEMFC che nelle HT-PEMFC. È fondamentale rimuovere efficacemente questo calore per mantenere una temperatura operativa stabile, condizione essenziale per preservare le prestazioni della cella. La quantità di calore generato è proporzionale alla potenza della cella: per celle di piccole dimensioni, il raffreddamento può avvenire tramite l'aria immessa, sfruttando la convezione naturale e l'irraggiamento. Per celle di potenza maggiore, si ricorre a ventilatori dedicati, mentre nelle celle da 100 a 1000 W si integrano canali d'aria supplementari all'interno delle BPP. Il design del *flow-field* riveste un'importanza fondamentale, poiché influenza non solo il bilancio idrico e la distribuzione dei

reagenti, ma anche il trasporto degli stessi, parametri chiave per incrementare la densità energetica e ridurre i costi^{48,49}. A oggi, numerose configurazioni di campo di flusso sono state sviluppate e ottimizzate per specifici regimi operativi e applicazioni. La configurazione a serpentina, che impone un percorso a zig-zag ai gas reagenti, è la più diffusa negli stack di medie e grandi dimensioni, grazie alla sua efficacia nel rimuovere l'acqua prodotta e prevenire l'allagamento del MEA. Al contrario, le configurazioni cross-flow e co-flow possono presentare punti di accumulo di acqua, con conseguenti effetti negativi sulle prestazioni^{48,49}. Per migliorare ulteriormente l'efficienza delle PEMFC, la scelta dei materiali delle BPP è determinante. Le BPP devono infatti possedere elevata conducibilità termica ed elettrica, resistenza alla corrosione, impermeabilità ai gas H₂ e O₂, oltre a caratteristiche meccaniche di rilievo. Sebbene la grafite sia storicamente il materiale preferito, essa presenta limiti produttivi su scala industriale. Pertanto, si sono esplorate alternative basate su materiali carboniosi (con leganti polimerici e riempitivi come nerofumo, grafite, fibre di carbonio o nanotubi), così come soluzioni metalliche, come le piastre in acciaio inossidabile rivestite in oro, che garantiscono prestazioni comparabili a quelle in grafite⁵⁰⁻⁵². In definitiva, solo un'ottimizzazione congiunta dei vari componenti della cella, a cominciare dalla membrana, può assicurare un incremento significativo delle prestazioni, della stabilità operativa e della durabilità delle PEMFC.

1.5 Membrane elettrolitiche polimeriche

1.5.1 Funzione e importanza nelle PEFC

Questo progetto di tesi è stato focalizzato sullo studio di membrane a scambio ionico (IEM) e sul loro ruolo cruciale nel garantire l'efficienza, la durata e la stabilità operativa della PEFC. Una IEM è costituita da un polimero funzionalizzato con gruppi ionici carichi e legati covalentemente alla catena principale. Secondo la definizione IUPAC, tali polimeri carichi vengono classificati come ionomeri o polielettroliti, in funzione della quantità di gruppi ionici presenti. Gli ionomeri sono definiti come "polimeri costituiti da macromolecole in cui una piccola ma significativa porzione delle unità costitutive presenta gruppi ionici o ionizzabili", mentre i polielettroliti contengono "una porzione sostanziale di unità con gruppi ionici o ionizzabili" (Figura 1.8). Sebbene il confine tra le due definizioni non sia sempre netto, le membrane ioniche utilizzate nelle PEFC ricadono più propriamente nella categoria degli ionomeri, poiché i polielettroliti, a causa dell'elevata densità di carica, tendono a dissolversi nei solventi.

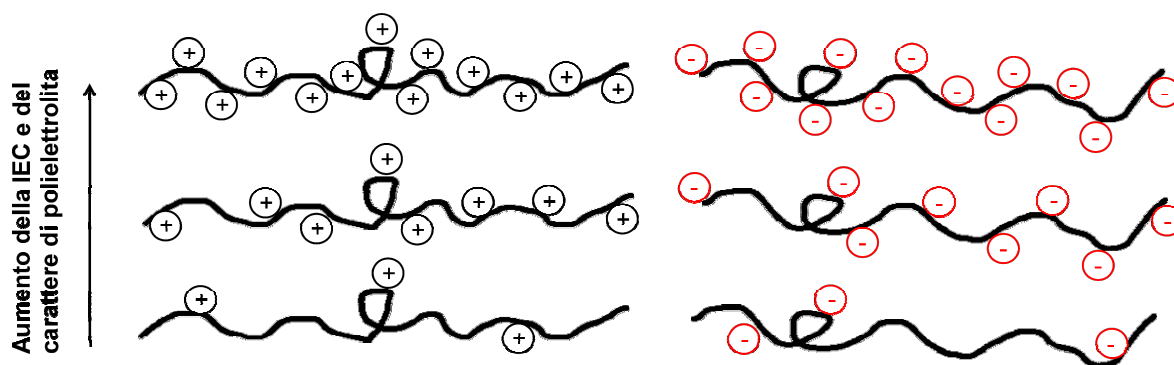


Figura 1.8. Rappresentazione schematica di policationi e polianioni in assenza di controioni e solvente. Il carattere polielettrolitico aumenta all'aumentare della IEC (capacità di scambio ionico), cioè con un numero maggiore di gruppi carichi per unità di massa del polimero.

Le IEM, dette anche membrane cariche, vengono generalmente classificate in base al tipo di carica dei gruppi funzionali presenti nella loro struttura. Si distinguono principalmente in membrane a scambio cationico (*cationexchange membrane*, CEM), membrane a scambio anionico (*anionexchange membrane*, AEM) e, più raramente, membrane anfotere. Le CEMs presentano gruppi funzionali con carica negativa, come SO_3^- , COO^- o PO_3^{2-} , che consentono il trasporto selettivo dei cationi, come il protone nelle PEMFC. Per questo motivo, le CEM impiegate in tali dispositivi sono comunemente denominate membrane a scambio protonico (PEM). Al contrario, le AEM contengono gruppi con carica positiva, come NR_3^+ , PR_3^+ o SR_2^+ , e permettono il passaggio selettivo degli anioni, come l'idrossido nelle celle alcaline. Le IEM maggiormente utilizzate in ambito elettrochimico sono le membrane omogenee, costituite da polimeri organici a base idrocarburica o fluorocarburica. Tra questi, i polimeri aromatici rappresentano una delle classi più diffuse, grazie alla loro disponibilità commerciale, al costo relativamente contenuto e alla buona resistenza chimica. In particolare, la loro stabilità all'ossidazione è attribuibile all'elevata energia del legame C-H in posizione aromatica (circa 435 kJ/mol), superiore a quella dei legami C-H alifatici (circa 350 kJ/mol). Il trasporto e il movimento delle cariche rappresentano elementi fondamentali nel processo elettrochimico di generazione dell'energia nelle FC. Per chiudere il circuito elettrico, è necessario che le specie cariche generate all'elettrodo di partenza raggiungano l'elettrodo di destinazione (catodo nelle PEMFC), dove vengono consumate per formare H_2O . Nelle PEMFC, le principali specie coinvolte nel trasporto di carica sono gli elettroni e i protoni. Mentre gli elettroni vengono condotti tramite un circuito esterno che include materiali ad alta conducibilità elettronica, come i GDL, le BP e i cavi a bassa resistenza, il trasporto ionico all'interno della cella è un fenomeno ben più complesso. A differenza degli elettroni, i protoni presentano una massa notevolmente maggiore e richiedono un meccanismo di trasporto completamente diverso, influenzato non solo da gradienti elettrici e chimici, ma anche da forze meccaniche legate alla formazione di acqua, sia in fase liquida che in vapore, all'interno del sistema durante il funzionamento. Oltre a condurre gli ioni tra gli elettrodi, le membrane svolgono anche la funzione essenziale di separare fisicamente le due semireazioni, impedendo il mescolamento diretto dei gas reagenti. Tuttavia, nonostante l'elevata selettività delle membrane attualmente in uso nelle PEMFC, una certa permeabilità al gas idrogeno persiste, a causa delle dimensioni estremamente ridotte della molecola di H_2 . Negli ultimi anni, sono stati compiuti significativi progressi per limitare fenomeni indesiderati come il "crossover" di H_2 o metanolo, soprattutto

mediante l'inserimento di fillers nella struttura della membrana, con lo scopo di aumentarne la tortuosità e ridurre la diffusione dei gas. Come evidenziato in Figura 1.9, le caratteristiche ideali di una PEM ad alte prestazioni per applicazioni in celle PEMFC includono i seguenti aspetti fondamentali:

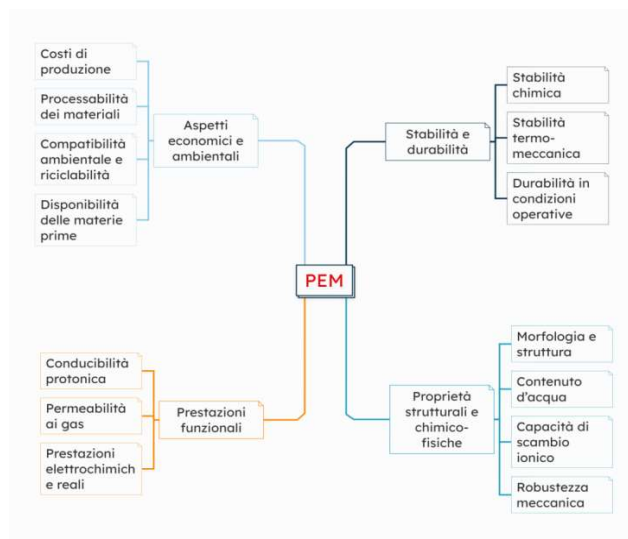


Figura 1.9. Schema delle principali considerazioni per la progettazione di PEM per applicazioni nelle PEMFC.

1. **Elevata conducibilità protonica:** Garantita dalla presenza di gruppi funzionali con carica fissa opposta a quella degli ioni in movimento che agiscono come siti temporanei di attrazione e rilascio. Tali siti facilitano il passaggio ordinato delle specie ioniche, contribuendo al mantenimento dell'equilibrio elettrostatico e assicurando la continuità del flusso ionico attraverso la membrana. Un altro elemento cruciale è il volume libero presente nella matrice polimerica, ovvero gli spazi vuoti derivanti dalla configurazione tridimensionale del materiale. Tali pori favoriscono la diffusione dei protoni e, allo stesso tempo, permettono l'attivazione di vibrazioni su scala molecolare che facilitano ulteriormente il trasferimento degli ioni da un sito all'altro. Questo è uno dei motivi per cui i materiali polimerici risultano generalmente più adatti al trasporto ionico rispetto ai materiali ceramici, noti per la loro struttura più rigida e meno permeabile⁵³. Dal punto di vista tecnico, per essere considerata idonea all'impiego in una PEMFC, la membrana deve possedere una conducibilità protonica compresa tra 50 e 200 mS/cm, e una resistenza specifica di area inferiore a $0.15 \Omega \cdot \text{cm}^{54}$. Inoltre, la conducibilità deve rimanere stabile anche in presenza di condizioni operative variabili, come differenti umidità e temperature, che possono influenzare la mobilità degli ioni. Una conducibilità protonica elevata e stabile consente non solo di massimizzare l'efficienza energetica delle PEMFC, ma anche di limitarne l'usura, contribuendo così ad allungarne la durata operativa e a migliorarne la resistenza ai cicli di carico e alle fluttuazioni delle condizioni ambientali.
2. **Elevata resistenza meccanica:** Durante il funzionamento, le membrane PEM sono sottoposte a sollecitazioni fisiche significative, derivanti da cicli ripetuti di espansione e contrazione termica, variazioni di pressione interna e fluttuazioni nel contenuto d'acqua

all'interno della cella. Questi fattori generano stress meccanici che possono, nel tempo, compromettere l'integrità strutturale della membrana. Una membrana dotata di buona resistenza meccanica è in grado di tollerare tali sollecitazioni senza deformarsi, rompersi o degradarsi, mantenendo così le proprie funzionalità essenziali. Questa proprietà è particolarmente cruciale in condizioni operative severe, come quelle presenti in applicazioni automobilistiche o industriali, dove le FC sono soggette a pressioni elevate e a cicli di carico dinamici.

3. **Elevata stabilità chimica:** In qualità di unico elemento separatore tra anodo e catodo, la membrana PEM deve essere in grado di resistere a condizioni chimiche fortemente ossidanti e riducenti che si sviluppano durante il funzionamento della FC. Le reazioni elettrochimiche tra idrogeno e ossigeno generano infatti ambienti altamente reattivi, in cui possono formarsi specie chimiche aggressive come radicali liberi, perossidi e altri agenti ossidanti. L'attacco di queste specie può compromettere irreversibilmente l'integrità chimica del polimero, determinando una progressiva perdita sia delle proprietà meccaniche che della conducibilità protonica, con un conseguente peggioramento delle prestazioni elettrochimiche del sistema. La capacità della PEM di mantenere la propria struttura e funzionalità in presenza di ripetuti cicli redox, tipici dell'ambiente operativo di una PEMFC, rappresenta quindi un fattore determinante per la durabilità e l'affidabilità a lungo termine della cella. Storicamente, la scarsa stabilità chimica è stata una delle principali cause di malfunzionamento nelle prime generazioni di celle PEMFC, soprattutto prima dell'introduzione delle membrane a base di PFSA, che hanno rappresentato un notevole avanzamento in termini di resistenza alla degradazione chimica. Attualmente, lo sviluppo di membrane con una migliore tolleranza agli ambienti reattivi è ancora un aspetto centrale nella ricerca.
4. **Bassa permeabilità ai reagenti:** Una proprietà fondamentale delle membrane PEM è la capacità di limitare il passaggio indesiderato dei gas reagenti, in particolare idrogeno e ossigeno, tra i due compartimenti elettrodi. Una bassa permeabilità contribuisce a prevenire fenomeni di *crossover* che, oltre a causare perdite di reagenti, possono innescare reazioni parassite al catodo, con conseguente riduzione dell'efficienza elettrochimica complessiva e possibile danneggiamento degli elettrodi. Il fenomeno del *crossover* dell'idrogeno è particolarmente problematico a causa delle ridotte dimensioni molecolari del gas, che ne rendono difficile la completa esclusione dai fenomeni di migrazione attraverso la membrana, soprattutto quando si impiegano membrane sottili. La diminuzione dello spessore della PEM, sebbene vantaggiosa per ridurre la resistenza ionica, può infatti accentuare il passaggio dei gas reagenti, compromettendo il bilancio tra prestazioni e stabilità. Nelle celle DMFC, si aggiunge un'ulteriore criticità legata alla permeazione del metanolo attraverso la membrana. Il metanolo, essendo altamente solubile in acqua, può migrare facilmente verso il lato catodico tramite i canali acquosi della PEM, dando luogo a una reazione secondaria competitiva al catodo, con impatti negativi sulla tensione di cella e sull'efficienza globale. Ridurre l'assorbimento d'acqua della membrana non rappresenta una soluzione praticabile, poiché ciò comprometterebbe anche la sua conducibilità protonica, che dipende fortemente dallo stato di idratazione⁵⁵. Per minimizzare questi fenomeni, sono state progettate membrane

rinforzate che hanno mostrato maggiore stabilità meccanica e tolleranza al crossover del MeOH ma compromettono la conducibilità protonica³⁰. L'adozione di membrane a maggiore spessore — come nel caso della Nafion® 117, ampiamente utilizzata nei sistemi DMFC di ultima generazione — così come l'integrazione di filler inorganici o organici all'interno della matrice polimerica, rappresentano strategie efficaci per incrementare la tortuosità dei canali di trasporto. Un aumento della tortuosità contribuisce a mitigare la diffusione indesiderata dei reagenti attraverso la membrana, limitando fenomeni di crossover senza penalizzare in modo sostanziale la conducibilità protonica. Le diverse tipologie di filler e il loro impatto sulle proprietà strutturali e funzionali delle membrane saranno approfonditi nel paragrafo 1.5.4.

5. **Elevata stabilità termica:** La stabilità termica rappresenta un requisito essenziale, in quanto determina la capacità del materiale di mantenere inalterate le proprie proprietà chimico-fisiche in presenza di variazioni di temperatura. Una PEM termicamente stabile è in grado di conservare la propria integrità strutturale, la conducibilità protonica e la resistenza meccanica anche in un ampio intervallo di temperature operative, evitando fenomeni di degradazione come la perdita di funzionalità dei gruppi ionici, la formazione di microfessure o la deformazione permanente. Attualmente, le membrane a base di acido perfluorosolfonico (PFSA), come il Nafion®, impongono delle limitazioni operative legate alla loro temperatura di transizione vetrosa (T_g), inferiore ai 120 °C. A temperature superiori agli 80 °C, queste membrane possono manifestare fenomeni di *creep*, rammollimento e perdita di coesione, con conseguente compromissione delle prestazioni elettrochimiche. Tali restrizioni richiedono il mantenimento della temperatura della cella entro limiti relativamente bassi (circa 60–80 °C), condizione che comporta la necessità di sistemi ausiliari di raffreddamento e umidificazione, soprattutto nelle applicazioni automobilistiche e stazionarie, incidendo negativamente sui costi e sulla complessità impiantistica. Inoltre, rispetto ai motori a combustione interna, che operano a temperature più elevate (fino a circa 120 °C), le FC mostrano un'efficienza termica inferiore in termini di dispersione del calore, rendendo più difficoltosa l'espulsione dell'energia termica residua. Per questi motivi, vi è un crescente interesse verso lo sviluppo di membrane in grado di operare in condizioni più severe, ovvero a temperature superiori ai 100 °C e con bassa o nulla umidità relativa ($RH < 50\%$). L'introduzione di PEM termicamente stabili, capaci di operare fino a 120–200 °C, permetterebbe una gestione termica più semplice ed efficiente, riducendo la dipendenza da sistemi esterni di raffreddamento e umidificazione, e migliorando al contempo la competitività delle PEFC nei confronti delle tecnologie tradizionali.
6. **Bassi costi e facilità di produzione:** oltre alle prestazioni tecniche, anche gli aspetti economici e produttivi delle membrane rivestono un ruolo cruciale per la diffusione su larga scala delle FC. Attualmente, le membrane più comunemente utilizzate, come quelle a base di polimeri PFSA, presentano costi di produzione elevati, principalmente a causa della complessità dei processi di sintesi dei monomeri e della necessità di gestire sostanze chimiche pericolose in condizioni controllate. In particolare, il monomero perfluorosulfonil fluoruro-etil-propil-vinil etere, impiegato nella sintesi del Nafion, è difficile da reperire, e la sua produzione è limitata a volumi ridotti destinati quasi

esclusivamente all'industria delle FC. Secondo un'analisi di mercato, la produzione di membrane PFSA comporta costi elevati dovuti alla complessità dei processi di sintesi e all'uso di sostanze chimiche pericolose. Il costo di produzione di 1 kg di resina PFSA è compreso tra 700 e 1.200 dollari, rappresentando oltre il 60% dei costi totali di fabbricazione della membrana. Inoltre, la disponibilità limitata di impianti specializzati in fluorurazione ostacola la produzione su larga scala, con meno di 15 linee operative a livello globale in grado di soddisfare gli standard di purezza richiesti per le FC⁵⁶. A queste problematiche economiche si aggiungono crescenti pressioni normative. I polimeri PFSA appartengono infatti alla più ampia classe delle sostanze perfluoroalchiliche (PFAS), oggi oggetto di una crescente attenzione per la loro persistenza ambientale e potenziale impatto sulla salute umana. Per affrontare tali criticità, la Commissione Europea ha adottato nel 2020 una strategia per le sostanze chimiche sostenibili, con l'obiettivo di ridurre progressivamente e infine eliminare l'utilizzo dei PFAS in numerosi settori industriali e tecnologici⁵⁷. Alla luce di queste considerazioni, diventa fondamentale la ricerca e lo sviluppo di alternative più economiche, sostenibili e facilmente processabili, che possano garantire prestazioni comparabili alle attuali membrane fluorurate, ma con un minore impatto ambientale e una maggiore accessibilità industriale.

1.5.2 Membrane perfluorosolfoniche acide (PFSA)

Le prime CEM sviluppate per applicazioni nelle PEMFC appartenevano alla classe del polistirene solfonato (*sulfonated poly-styrene*, sPS). Tuttavia, questo materiale mostrò rapidamente limiti significativi in termini di stabilità chimica, a causa della presenza di legami C-H facilmente suscettibili all'azione ossidante di specie reattive generate in cella (come specie radicaliche e il perossido di idrogeno). Ciò portò alla sua sostituzione con materiali più resistenti, tra cui il Nafion®, un fluoropolimero sviluppato negli anni Sessanta da Walther Grot presso DuPont, inizialmente per applicazioni nell'industria cloro-soda. Il Nafion® rappresenta la prima generazione di membrane perfluorosolfoniche ed è oggi considerato il riferimento industriale per le PEM. È costituito da uno scheletro idrofobico di PTFE, lo stesso polimero base del Teflon®, con catene laterali contenenti gruppi acidi solfonici. Questa particolare architettura conferisce al Nafion® un'eccellente stabilità chimica e termica, nonché un'elevata conducibilità protonica, grazie alla sua struttura a separazione di fase su scala nanometrica⁵⁸. Lo scheletro idrofobico, costituito da catene fluorurate di PTFE, garantisce l'integrità chimica e meccanica della membrana anche in condizioni operative particolarmente aggressive. Al contrario, le catene laterali flessibili contenenti gruppi acidi solfonici (-SO₃H) determinano le proprietà idrofile del materiale, promuovendo l'assorbimento d'acqua e la formazione di percorsi ionici strutturati per il trasporto protonico. La struttura della membrana Nafion e la sua evoluzione in funzione del grado di idratazione rimangono tuttora temi di studio approfondito. Già negli anni '70, Eisenberg propose un modello che descriveva una separazione nanofasica tra la matrice polimerica idrofobica e i gruppi ionici idrofili, attribuendo tale segregazione all'incompatibilità chimica tra queste due regioni⁵⁹. In seguito, Hsu e Gierke ampliarono questa visione introducendo il modello a *cluster-network*, secondo cui i gruppi solfonici idratati si

organizzano in aggregati micellari sferici di circa 4 nm di diametro, connessi tra loro tramite canali stretti e corti (circa 1 nm), inseriti nella matrice di PTFE⁶⁰. Analisi più recenti, basate su tecniche avanzate di scattering a piccolo angolo (SAXS) con alta risoluzione spaziale e temporale, hanno però suggerito una morfologia più complessa, dove i domini idrofili assumono una forma allungata simile a lamelle organizzate in fasci. Questi cluster presentano un nucleo idrofilo ricco di acqua e ioni, avvolto da una guaina idrofobica, e facilitano la formazione di una rete di canali acquosi connessi essenziali per il trasporto protonico (Figura 1.10).

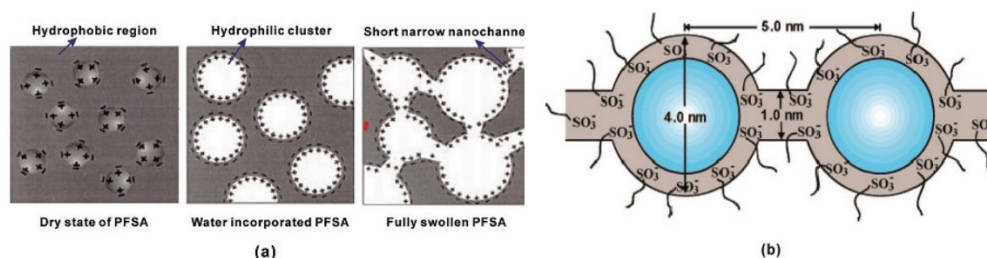


Figura 1.10 A) Schema di riorganizzazione morfologica e continuità dei domini ionici negli ionomeri di Nafion in funzione della concentrazione dell'acqua. B) Il modello di cluster-network per Nafion idratato. Adattata da Rif.⁶⁰.

Con l'aumentare dell'idratazione, i gruppi solfonici si aggregano in microdomini che si espandono e si collegano in una rete tridimensionale continua. Inizialmente, il trasporto protonico avviene per diffusione veicolare, con protoni che si spostano insieme alle molecole d'acqua; a saturazione, prevale il meccanismo di Grotthuss, più efficiente, basato sul trasferimento sequenziale di protoni tra gruppi funzionali. Al contrario, a bassi livelli di umidità, i microdomini rimangono isolati, impedendo la formazione di percorsi continui e riducendo la conducibilità^{60,61}. Nonostante alcune differenze tra i modelli, esiste consenso su alcuni aspetti fondamentali: la fase idrofobica è costituita da domini amorfi e cristallini che conferiscono robustezza meccanica, stabilità dimensionale e bassa permeabilità ai gas; la fase idrofila, invece, regola il trasporto ionico, che dipende fortemente dal grado di idratazione. In condizioni di bassi livelli di RH, i domini idrofili sono piccoli e separati; con l'aumentare del contenuto d'acqua si connettono formando una rete continua che, a elevata umidità, evolve in una fase acquosa quasi percolante, garantendo un'efficiente conduzione protonica^{34,60}. Dal punto di vista sintetico, il Nafion è ottenuto tramite la copolimerizzazione del tetrafluoroetilene (TFE) con l'etere vinilico perfluorurato contenente gruppi sulfonil fluoruro, seguita da una successiva idrolisi di tali gruppi sulfonilici. DuPont ha inoltre sviluppato un metodo generale per sintetizzare eteri vinilici perfluorurati a partire da fluoruri di acidi perfluorurati, ottenendo così i monomeri vinilici necessari per la produzione di Nafion. Nel caso specifico di Nafion, il monomero utilizzato è il perfluorosulfonil fluoruro etil-propil-etere vinilico (PSEPVE), sebbene esistano anche altre vie di sintesi per polimeri commerciali innovativi. Studi di Banerjee e Curtin forniscono dettagli interessanti riguardo ai metodi di sintesi e alle motivazioni del successo di Nafion⁶². Oggi, le membrane di Nafion sono disponibili in diversi spessori, come Nafion 117 e Nafion NR-212. Le differenze nello spessore delle membrane e nella lunghezza delle catene laterali influenzano direttamente le proprietà fisico-chimiche del materiale, quali la capacità di scambio ionico (IEC), la resistenza meccanica e la permeabilità. Ciò permette di personalizzare le prestazioni della membrana in funzione delle condizioni

operative specifiche e dei requisiti applicativi. La numerazione delle membrane segue una convenzione ben definita: le prime due cifre dopo la lettera “N” indicano il peso equivalente (EW) della membrana diviso per 100, mentre le ultime cifre rappresentano lo spessore della membrana in mils (1 mil = 1/1000 di pollice $\approx$ 0.0254 mm). Il peso equivalente (EW) corrisponde alla quantità di polimero necessaria per fornire 1 mole di protoni scambiabili ed è inversamente proporzionale alla capacità di scambio ionico; in altre parole, rappresenta la concentrazione ionica all’interno dello ionomero. Il peso equivalente di una membrana polimerica, espresso in g eq⁻¹, può essere calcolato tramite la relazione:

$$E_w = 100n + 446 \quad \text{Eq. 1.11}$$

ove “n” rappresenta il numero medio di unità TFE per ogni monomero PSEPVE^{62,63}.

Nonostante le ottime prestazioni elettrochimiche in condizioni di elevata umidità e temperature moderate (circa 0.1 S/cm a 80 °C e 100% RH per il Nafion®), le membrane PFSA presentano alcune limitazioni operative. La loro conducibilità protonica dipende fortemente dalla presenza di acqua, rendendo difficoltoso il funzionamento in ambienti a bassi livelli di RH o ad elevate temperature (>100 °C). In particolare, la Tg del Nafion® è inferiore a 120 °C, e già oltre gli 80–90 °C si possono osservare fenomeni di deformazione meccanica e perdita dell’integrità strutturale. Inoltre, a temperature elevate, oppure in presenza combinata di perossido di idrogeno e tracce di ioni metallici estranei, si può verificare una degradazione accelerata della catena polimerica, in particolare nelle regioni terminali contenenti i gruppi funzionali ionici. Questo fenomeno mette in evidenza la necessità di potenziare la resistenza chimica delle membrane, soprattutto in condizioni operative aggressive, come quelle tipiche delle HT-PEMFC. Al fine di superare le limitazioni intrinseche del Nafion®, in particolare la forte dipendenza dall’umidità per mantenere un’elevata conducibilità protonica e la ridotta stabilità alle alte temperature, nel corso degli anni sono stati sviluppati numerosi altri materiali. Tra questi, numerosi appartengono alla classe dei polimeri PFSA, come Asiplex S® (Asahi Chemical Industry), Gore-Select® (W.L Gore & Associates), Aquivion® (Solvay), Neosepta-F® e Dyneon™ della 3M. Le piccole differenze tra queste membrane derivano dal numero di unità dei diversi monomeri che si ripetono nella struttura finale del copolimero, come illustrato in Figura 1.11.

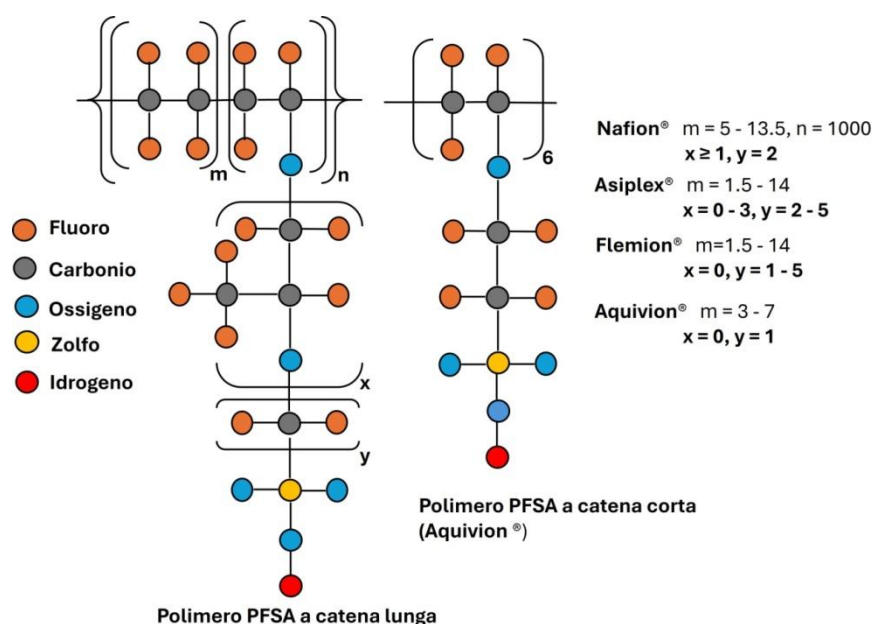


Figura 1.11. Schematizzazione strutturale per ionomeri di tipo PFSA commerciali a catena lunga e a catena corta.

Come schematizzato in Figura 1.11, le differenze strutturali tra i polimeri sono generalmente descritte mediante i parametri chimici x , y e z , che definiscono rispettivamente la struttura della catena laterale e il numero di gruppi funzionali acidi presenti nel polimero. La lunghezza della catena laterale e il EW influenzano significativamente le prestazioni globali della membrana, agendo su proprietà fondamentali quali la conducibilità protonica, la stabilità chimica e meccanica, la capacità di idratazione e la resistenza alla degradazione durante il funzionamento in PEMFC. Queste caratteristiche rendono ciascuna membrana PFSA più o meno adatta a specifiche applicazioni: ad esempio, le PEMFC per la trazione elettrica richiedono materiali con elevata stabilità e durabilità, mentre le DMFC necessitano di membrane con bassa permeabilità al metanolo e buona gestione dell'acqua. La Tabella 1.2 presenta un confronto tra le principali membrane PFSA attualmente disponibili sul mercato, riportandone alcune caratteristiche principali. Tuttavia, nonostante i numerosi vantaggi offerti dalle membrane PFSA – in particolare l'eccellente stabilità chimica, meccanica e termica – sono emerse alcune criticità rilevanti, tra cui gli elevati costi di produzione e la forte dipendenza dall'umidità per garantire un'adeguata conducibilità protonica. La necessità di mantenere elevati livelli di idratazione, infatti, complica la gestione termica del sistema e impone l'utilizzo di componenti ausiliari, aumentando la complessità e i costi dell'intero impianto. Queste limitazioni hanno progressivamente incentivato la ricerca e lo sviluppo di membrane alternative non-PFSA, con l'obiettivo di superare i vincoli legati alla dipendenza dalla gestione dell'acqua, alla stabilità a temperature elevate e ai costi di produzione. Le sezioni seguenti approfondiscono le principali tipologie di membrane alternative attualmente allo studio, mettendo in evidenza i materiali più promettenti emersi negli ultimi decenni.

Membrana	Spessore secco (μm)	IEC (meq g^{-1})	Rinforzo	Costo unitario ($\text{€}/10\times10\text{ cm}^2$)	Produttore
Nafion® 117	183	0.91–1.00	Nessuno	33	DuPont / Chemours
Nafion® 115	127	0.91–1.00	Nessuno	28	DuPont / Chemours
Nafion® 212	51	0.91–1.00	Nessuno	22	DuPont / Chemours
Nafion® 211	25	0.91–1.00	Nessuno	22	DuPont / Chemours
Nafion® XL	27,5	0.91–1.00	PTFE	34	DuPont / Chemours
Aquivion® E98-03S / E87-03S / E79-03S	30	1.02–1.26	Nessuno	68	Solvay
Aquivion® E98-05S / E87-05S / E79-05S	50	1.02–1.26	Nessuno	69	Solvay
Aquivion® E98-09S / E87-09S / E79-09S	90	1.02–1.26	Nessuno	70	Solvay
Dyneon™ PFSA 725 EW	Granuli	1.38	Nessuno	N/A	3M Company
Dyneon™ PFSA 800 EW	Granuli	1.25	Nessuno	N/A	3M Company
Xion™ Nafion® 1100/05–30	5–30	0.91	PTFE	159	Xergy Inc.
Xion™ Nafion® 800/05–30	5–30	1.25	PTFE	159	Xergy Inc.
Xion™ Aquivion® 720/05–30	5–30	1.39	PTFE	159	Xergy Inc.

Tabella 1.2. Membrane a scambio protonico (PEM) commerciali comunemente utilizzate nelle PEMFC, con indicazione dello spessore a secco, della IEC, dell'eventuale rinforzo, del costo unitario e del produttore principale. Il costo è riferito a un campione di dimensioni $10 \times 10\text{ cm}^2$ ed è espresso in euro (€).

1.5.3 Membrane elettrolitiche polimeriche parzialmente non fluorurate e polimeri idrocarburici solfonati

Le PEM con struttura parzialmente fluorurata rappresentano un'interessante alternativa ai tradizionali materiali PFSA, come il Nafion®. Questi materiali compositi che combinano polimeri fluorurati, come il PTFE o il polivinilidene fluoruro (PVDF), con vari polimeri aromatici, vengono prodotti mediante tecniche diverse, tra cui il rinforzo, il *grafting* e la miscelazione (*blending*). Grazie a questa composizione ibrida, le membrane offrono un

interessante compromesso tra stabilità meccanica e chimica. Esistono in commercio membrane parzialmente fluorurate come ad esempio, la serie FKH di FuMa-Tech e le membrane della serie Bam1G (basate sul poli-(2,6-difenil-1,4-fenilene ossido solfonato), o la serie BAM3G di Ballard, costituita da membrane sulfonate derivate da monomeri trifluorostirene e co-monomeri trifluoro-sostituiti, rappresentano esempi significativi di queste tecnologie^{64,65}. Tra i polimeri parzialmente fluorurati più studiati si trovano anche copolimeri di-sulfonati di poliarilene-etere-benzonitrile, che in studi *ex situ* hanno dimostrato una permeabilità al metanolo ridotta e una durabilità superiore rispetto al Nafion⁶⁶. Il processo di sintesi delle membrane avviene tramite *grafting* a radiazione e prevede l'utilizzo di fasci di elettroni o altre forme di irraggiamento, che generano siti reattivi sul polimero base (sia PFSA, fluorurato parziale o non fluorurato). Successivamente, sui siti attivati vengono *graftati* segmenti polimerici selezionati. A seguire, le membrane vengono impregnate con soluzioni polimeriche contenenti composti in grado di formare una rete reticolata, realizzando così una struttura a rete polimerica interpenetrante mediante un successivo trattamento termico. L'ultimo passaggio consiste nella solfonazione della membrana. Questo metodo è apprezzato per il basso costo, la semplicità delle reazioni e la possibilità di ottenere materiali reticolati con elevate prestazioni finali. Le membrane realizzate con polimeri idrocarburici solfonati comprendono sia idrocarburi alifatici che aromatici non fluorurati, modificati tramite solfonazione per introdurre gruppi idrofili che ne consentono la conducibilità protonica^{67,68}. L'utilizzo di polimeri idrocarburici come scheletro polimerico offre numerosi vantaggi rispetto alle membrane fluorurate più comuni, tra cui costi inferiori, facilità di riciclo e la possibilità di aggiungere gruppi funzionali pendenti in siti polari. Tali gruppi polari favoriscono inoltre una buona idratazione anche a temperature elevate, grazie a un elevato assorbimento d'acqua su un ampio intervallo termico. Tuttavia, questi polimeri idrocarburici mostrano una conducibilità ionica inferiore rispetto ai polimeri perfluorurati a temperature inferiori a 100 °C. È interessante notare come, invece, a temperature superiori a 150 °C le prestazioni possano risultare comparabili con quelle di Nafion⁶⁸. Un parametro cruciale, oltre al metodo di solfonazione, al tipo di agente chimico utilizzato e alla scelta della combinazione di polimeri, è il grado di solfonazione. Con l'aumento del grado di solfonazione si osserva infatti un compromesso tra conducibilità protonica e stabilità chimica e meccanica della membrana. Un'eccessiva solfonazione, infatti, può aumentare troppo l'idrofilicità, causando la possibile dissoluzione del polimero solfonato in acqua. A seconda delle proprietà intrinseche dello scheletro idrocarburico utilizzato, è possibile ottenere un grado di solfonazione ottimale che bilanci in modo efficace conducibilità protonica, stabilità chimica e robustezza meccanica.

1.5.4 Complessi acido-base e membrane composite

I sistemi basati su complessi acido-base rappresentano una strategia promettente ed economicamente sostenibile per ottenere membrane con elevata conducibilità protonica che non dipendono strettamente dal grado di idratazione. Come indica il termine, questi materiali sono costituiti da un componente acido incorporato in una matrice polimerica basica. Durante la sintesi, la polimerizzazione o il trattamento le interazioni di reticolazione ionica e i legami a

idrogeno tra la base e l'acido svolgono un ruolo chiave nel limitare *swelling* della membrana, pur mantenendo un adeguato grado di flessibilità. Tra i complessi acido-base più studiati nel campo delle PEM si trova il polibenzimidazolo (PBI) dopato con acido fosforico (H_3PO_4). Il PBI è un polimero aromatico noto per la sua elevata stabilità termica e meccanica, con una T_g intorno ai 430 °C. Queste proprietà lo rendono un materiale idoneo per applicazioni in celle HT-PEMFC e in condizioni di umidità relativa ridotta^{69,70}. La conduzione protonica in queste membrane avviene principalmente tramite un meccanismo di tipo Grotthuss, in cui l'acido fosforico agisce come veicolo per il trasporto protonico attraverso una rete dinamica di legami a idrogeno. In condizioni ottimali, membrane a base di PBI dopate con H_3PO_4 hanno mostrato prestazioni comparabili a quelle del Nafion. In particolare, uno studio di He et al.⁷² ha riportato una conducibilità protonica fino a 0.2 S/cm a 80 °C e 40% di umidità relativa, sottolineando il potenziale di questi materiali in ambienti a bassa RH. Recenti sviluppi hanno portato all'integrazione di materiali porosi come i *zeoliticimidazolate frameworks* (ZIFs) – una sottoclasse dei *metal-organic frameworks* (MOF) – all'interno della matrice polimerica del PBI dopato con H_3PO_4 . I MOF sono polimeri di coordinazione costituiti da centri metallici legati a ligandi organici. Offrono vantaggi quali la modulabilità della dimensione dei pori della membrana, la facilità di funzionalizzazione, elevata area superficiale (>3000 m²/g), e buona stabilità termica, chimica e meccanica. In particolare, membrane composite PBI/ H_3PO_4 dopate con tipologie diverse di ZIFs, hanno mostrato conducibilità protonica fino a circa 0.09–0.1 S/cm a 200 °C, anche in condizioni di basso contenuto di acido libero. L'inserimento dei *filler* ZIF migliora infatti, l'interazione acido-polimero, contribuendo a limitare il fenomeno del *leaching* dell'acido e a migliorare la stabilità a lungo termine della membrana⁶⁹. Altri sistemi basati su complessi acido-base considerano materiali ibridi a base di poli etereterchetone sulfonato (s-PEEK), ovvero s-PEEK/PBI, tramite interazione acido base tra i gruppi imidazolici del PBI che fungono da base e i gruppi sulfonici acidi del s-PEEK⁷¹. Un fattore determinante in tali sistemi è il grado di *doping* con acido H_3PO_4 , generalmente espresso come moli di H_3PO_4 per unità ripetuta del polimero. All'aumentare del grado di *doping*, i siti acidi si avvicinano tra loro, favorendo la conducibilità protonica, ma al contempo si compromette la robustezza meccanica. Un eccessivo carico di acido può render la membrana troppo idrofila, con conseguente rischio di dissoluzione o perdite di acido (*leaching*). È pertanto comprensibile quanto sia cruciale trovare un equilibrio tra conducibilità protonica, stabilità chimica e integrità meccanica, in relazione alla struttura del polimero di base. Negli ultimi anni, per migliorare la stabilità e mitigare il fenomeno del *leaching*, sono ottenute miscele polimeriche in cui la struttura base è progettata con micro- o nanoporosità. Ad esempio, è stato riportato che Hazarika e Jana⁷² hanno sviluppato membrane miste costituite da PBI e poli(1-vinil-1,2,4-triazolo) (PVT) mediante tecniche in soluzione, ottenendo materiali stabili fino a 300 °C con capacità di incorporare elevate quantità di H_3PO_4 . Nell'ottica di ottenere dei sistemi che possano rispondere alle esigenze applicative delle FC, vasta letteratura è riportata sul possibile impiego di membrane composite. Queste sono costituite da matrici polimeriche arricchite con agenti di riempimento (*fillers*) di natura organica o inorganica, con lo scopo di migliorarne le proprietà funzionali. La selezione dei *fillers* viene effettuata strategicamente per ottenere benefici specifici, quali l'aumento della tortuosità strutturale – utile a mitigare il fenomeno di *crossover* del combustibile attraverso la membrana (si veda ad esempio la rappresentazione

grafica in Figura 1.12) – oltre a promuovere fenomeni di auto-idratazione, rafforzare la resistenza meccanica del materiale e incrementarne la conducibilità protonica⁴⁰.

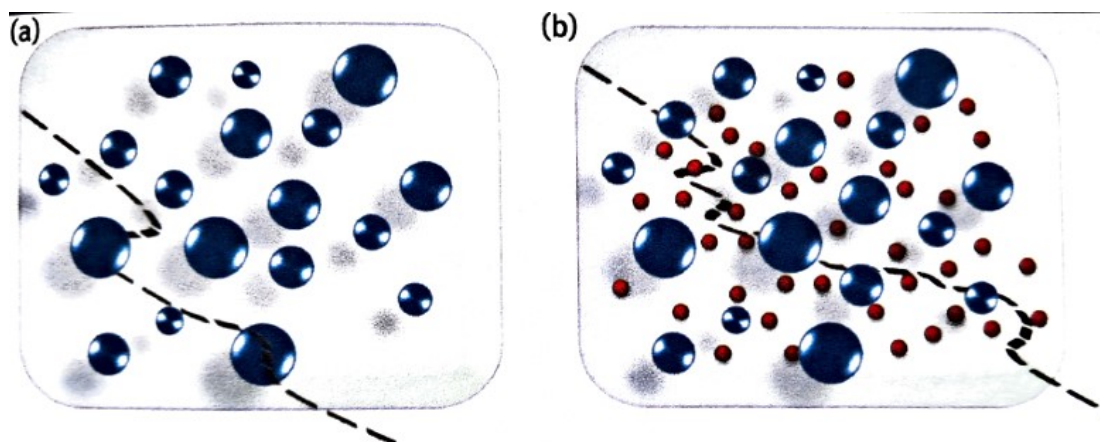


Figura 1.12 Schema illustrativo membrana composita: a) membrana priva di *filler*; b) membrana composita contenente particelle di *filler* (palline rosse). Riprodotto da Rif.³³.

In base alla loro composizione chimica, i *fillers* possono essere classificati in diverse categorie, tra cui: composti polimerici, ossidi metallici (come TiO_2 , SiO_2 , ZrO_2 , e materiali misti come il fosfato di zirconio e titanio, materiali carboniosi a struttura nanometrica (quali nanotubi di carbonio – CNT, grafene e ossido di grafene – GO), oltre alle loro versioni chimicamente modificate tramite gruppi solfonici, fosfonici o carbossilici⁷⁵⁻⁷⁷. Tra i materiali polimerici utilizzati come *fillers* rientrano, ad esempio, membrane a base di idrocarburi solfonati³⁰. Un'ampia varietà di membrane composite è stata realizzata combinando polimeri – sia di origine sintetica che naturale – con differenti ossidi metallici. Tra i vari *filler* inorganici, la silice (SiO_2) è particolarmente degna di nota, essendo uno dei materiali più studiati per l'impiego in membrane composite⁷³. Essa può essere introdotta sia sotto forma di particelle che di nanotubi, grazie alle sue proprietà fortemente idrofile. La capacità della silice di trattenere l'acqua risulta vantaggiosa soprattutto per applicazioni in PEMFC operanti in condizioni di bassa RH e a temperature operative intermedie (100–120 °C), favorendo il mantenimento della conducibilità protonica in ambienti meno umidi⁷⁴. L'impiego di materiali a base di silicati si è dimostrato particolarmente efficace nelle membrane utilizzate sia per celle a DMFC che PEMFC. Tali *fillers*, infatti, portano ad una significativa riduzione del fenomeno di crossover. Negli ultimi anni, si è osservato un crescente interesse per l'impiego di ossidi metallici nanostrutturati, tra cui TiO_2 , ZrO_x e CeO_x , nel campo delle PEM. Ketpange e collaboratori⁷⁵ hanno sviluppato membrane composite a base di Nafion incorporando nanotubi mesoporosi di ossidi metallici (Ti, Zr e Ce), ottenuti attraverso la calcinazione di nanofibre di poliacrilonitrile prodotte mediante elettrospinning, con precursori metallici incorporati nella fase di sintesi. Questo approccio ha favorito una distribuzione più omogenea dell'acqua e una sua ritenzione efficiente all'interno della membrana, migliorando significativamente le prestazioni elettrochimiche in condizioni di bassa RH⁷⁵. Rispetto alla membrana commerciale Nafion NR-212, i materiali ottenuti hanno mostrato un incremento della densità di potenza fino a quattro volte, in condizioni operative di 80 °C e RH=18%. Sia i nanotubi di carbonio (CNT) *single* che *multi walled* (MWCNT) che l'ossido di grafene (GO), insieme alle loro varianti chimicamente modificate, sono stati incorporati in membrane e testati in sistemi PEMFC e DMFC. In

particolare, i CNT sono stati ampiamente utilizzati come *fillers* per migliorare le proprietà dinamo-meccaniche delle membrane e per aumentare la complessità del percorso di diffusione, con l'obiettivo di ridurre il *crossover* del combustibile. CNT funzionalizzati con gruppi solfonati, carbossilati o fosfonati sono stati impiegati per ottenere membrane composite a base di Nafion, PBI e poliarilene-eter-nitrile⁷⁶⁻⁷⁸. Queste membrane composite vengono solitamente preparate mediante metodi di casting. L'introduzione dei CNTs funzionalizzati ha permesso di ottenere membrane composite con una migliore conducibilità protonica, riduzione del *crossover* del combustibile rispetto alla membrana polimerica in assenza del *filler*, senza compromissione delle proprietà meccaniche. Anche l'impegno dell'ossido di grafene (GO) tal quale o funzionalizzato con gruppi solfonato o azotati ha ricevuto notevole attenzione⁷⁹. Un contributo rilevante in questo ambito è quello di Shukla e collaboratori⁸⁰, i quali hanno ottenuto "nanonastri di grafene solfonati" attraverso un processo combinato di apertura e solfonazione dei CNT. Questi nanomateriali, impiegati come *fillers* funzionali in membrane a base di s-PEEK, si sono dimostrati efficaci a concentrazioni dello 0.1% in peso. In queste condizioni le membrane composite hanno evidenziato una notevole stabilità operativa e un *crossover* di combustibile trascurabile durante un test di lunga durata (175 ore). Tuttavia, i risultati ottenuti con grafene e GO sono spesso incoerenti tra diversi studi, verosimilmente a causa delle variazioni nelle caratteristiche strutturali dei materiali impiegati. Nel caso del grafene, la purezza, le dimensioni e il numero di strati molecolari possono influenzare le proprietà osservate. Per quanto riguarda il GO, le differenze dello stato di ossidazione, nella composizione dei gruppi funzionali (ossidrilici, carbossilici, carbonilici, epossidici) e nel processo di sintesi – strettamente legato alla qualità della grafite di partenza – determinano una notevole eterogeneità dei risultati. Inoltre, l'assenza di protocolli standardizzati e la diversità tra prove *ex situ* e *in situ* contribuiscono ulteriormente alla variabilità dei dati sperimentali. Un'altra classe di *fillers* rilevante è rappresentata dalle argille, ossia composti a base di silicati metallici (sodio, potassio o alluminio) organizzati in strutture stratificate di tetraedri di silice e ottaedri di allumina. L'integrazione delle argille nelle membrane protoniche è finalizzata a migliorare la resistenza meccanica, a ridurre la permeabilità ai gas combustibili e a stabilizzare dimensionalmente la membrana, prevenendo lo *swelling* in condizioni operative critiche. Tra queste, la montmorillonite (MMT) ha attirato particolare interesse. Recenti studi hanno dimostrato che l'uso di montmorillonite funzionalizzata come *filler* in membrane composite a base di polimeri protonici consente di incrementare la conducibilità protonica e la stabilità termomeccanica, migliorando le prestazioni complessive delle PEMFC^{81,82}. I cationi interlamellari della montmorillonite possono infatti essere sostituiti con protoni, conferendo al materiale una conducibilità ionica dell'ordine di 10^{-4} S/cm. Anche le zeoliti, in virtù della loro capacità di resistere a cicli ripetuti di idratazione e disidratazione, sono state studiate come promettenti *fillers* per membrane composite per applicazioni in FC. Questi materiali cristallini microporosi, appartenenti alla famiglia dei silicati idrati di alluminio, sono noti per la loro struttura regolare e la presenza di cationi mobili (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+}). Zeoliti quali mordenite, chabazite, clinoptilolite, 3A, 4A, 13X e H-ZSM-5 sono tra le più investigate per applicazioni PEMFC e DMFC^{83,84}.

Oltre all'utilizzo come fillers in membrane, le zeoliti trovano applicazione anche in processi ausiliari delle celle a combustibile, come il *reforming*, la purificazione e lo stoccaggio del combustibile. Recenti studi hanno evidenziato la possibilità di utilizzare alcune tipologie di

zeoliti, come titanosilicati, faujasite e sepiolite, al fine di potenziare la ritenzione idrica e la resistenza meccanica delle membrane a base di Nafion^{85,86}. Una nuova e promettente classe di materiali mesoporosi utilizzati nelle membrane PEM è rappresentata dai *Metal–Organic Frameworks* (MOF), la cui rilevanza scientifica è stata recentemente riconosciuta con l’assegnazione del Premio Nobel per la Chimica 2025 a Susumu Kitagawa, Richard Robson e Omar M. Yaghi, per “lo sviluppo di architetture molecolari con grandi cavità – i MOF”. Questi materiali cristallini, costituiti da nodi metallici coordinati a leganti organici, offrono un’ampia superficie specifica, una elevata porosità e una struttura modulabile, che li rendono particolarmente adatti per applicazioni nelle FC. Tra gli studi più significativi, Jeff A. Hurd e collaboratori hanno progettato un MOF a base di $\text{Na}_3(2,4,6\text{-triidrossi-1,3,5-benzene trisulfonato})$ ($\beta\text{-PCMOF}_2$), in cui i pori unidimensionali sono funzionalizzati con gruppi solfonici in grado di favorire la conduzione protonica. Il materiale ha mostrato una conducibilità dell’ordine di $5 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ a 150°C in condizioni anidre⁸⁷. Le ZIF costituiscono una sottoclasse dei MOF caratterizzati da una topologia cristallina simile a quella delle zeoliti. Esse sono formate da cationi metallici — comunemente Zn^{2+} o Co^{2+} — coordinati con ligandi imidazolici, dando origine a strutture reticolari tridimensionali altamente porose e chimicamente stabili. Grazie alla loro elevata area superficiale, stabilità termica e possibilità di funzionalizzazione, le ZIF si sono rivelate candidate ideali per l’integrazione in matrici polimeriche destinate ad applicazioni in FC⁸⁸. L’integrazione di una specifica ZIF (ZIF-67) nella matrice s-PEEK ha permesso di ottenere una membrana composita con microstruttura più compatta e porosa, portando ad un miglioramento della stabilità meccanica e ad una riduzione della permeabilità al combustibile, confermando l’efficacia sinergica tra la fase inorganica ZIF-67 e la matrice polimerica. La ZIF-67 è un MOF a base di cobalto (Figura 1.13) con ampia area superficiale, pori modulabili e stabilità chimica.

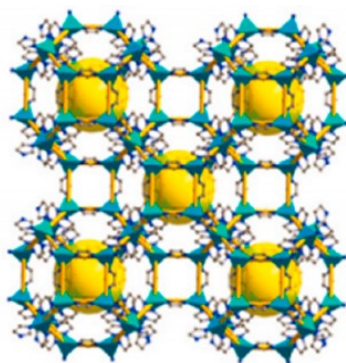


Figure 1.13. Schema strutturale della ZIF-67. Adattata da Rif.⁸⁹.

Gli autori hanno dimostrato che la presenza di ZIF-67 migliora la ritenzione idrica della membrana anche in condizioni di bassa RH, grazie alla natura idrofila dei canali interni del framework alla sua capacità di interagire con i gruppi solfonici del polimero. Dal punto di vista operativo, la membrana s-PEEK/ZIF-67 ha mostrato una conducibilità protonica significativamente superiore rispetto a s-PEEK puro, soprattutto nella fascia di temperatura intermedia ($80\text{--}120^\circ\text{C}$), rendendola particolarmente adatta per applicazioni in PEMFC operative in ambienti non saturi⁸⁸. Tuttavia, è importante sottolineare che sebbene le prestazioni

delle membrane composite ottenute utilizzando ZIF e altre MOF siano promettenti, rimangono ancora numerose incognite riguardanti i meccanismi di trasporto protonico all'interno dei MOF, in particolare in condizioni operative dinamiche, nonché la durabilità a lungo termine e la resistenza ai cicli ripetuti termici. Anche i liquidi ionici (IL) hanno ricevuto notevole attenzione, grazie alla loro ampia finestra elettrochimica e termica. Si tratta di sali organici fusi con punto di fusione vicino alla temperatura ambiente. Questi materiali, poiché esenti da solvente, presentano bassa volatilità, alta stabilità termica ed elettrochimica, non sono infiammabili, e mostrano buona conducibilità anche in condizioni anidre. Le conducibilità ioniche degli IL si collocano generalmente tra 1.0×10^{-4} e 1.8×10^{-2} S/cm⁹⁰. In base alla loro composizione, gli IL possono essere classificati in aprotici, protici e zwitterionici. Gli IL protici, contenenti un protone mobile sul catione, risultano promettenti come elettroliti protonici per FC⁹¹. L'uso di elettroliti IL permette operazioni a temperature superiori ai 100 °C sia in PEMFC che AEMFC. Un limite attuale degli IL è la difficoltà di formare elettroliti solidi. Diverse strategie sono state esplorate, tra cui l'immobilizzazione, la polimerizzazione dei componenti, o la gelificazione tramite macromolecole neutre con polimeri come PVDF, PVA, s-PEEK, PBI^{92,93}. Tuttavia, tali approcci possono comportare compromessi sulla resistenza meccanica e sulle proprietà degli IL. Pur avendo fornito una panoramica estesa dei materiali impiegati nelle membrane composite, questa sezione non può considerarsi esaustiva come dimostrato dalle innumerevoli *reviews* presenti in letteratura sull'argomento a dimostrazione del notevole interesse verso questo ambito di ricerca sia dal punto di vista prettamente scientifico che per le ricadute economiche che la ricerca potrebbe portare⁹⁴. In questo contesto però, al meglio delle ricerche bibliografiche effettuate, ad oggi molto poco è riportato sull'impiego di porfirine, molecole organiche utilizzate in questo progetto di tesi, come *fillers* per PEMFC⁹⁵⁻⁹⁸.

1.6 Le porfirine come materiali funzionali

1.6.1 Struttura chimica e proprietà elettroniche delle porfirine

Le porfirine sono macrocicli organici sia naturali che di sintesi. La loro importanza in natura non si limita alle loro proprietà spettroscopiche, che ne giustificano l'impiego come agenti fotosensibilizzanti, ma si estende anche alla loro funzione cruciale nel trasporto di molecole, in quanto componenti non proteici (gruppi prostetici, eme) presenti nel sito attivo di numerosi sistemi biologici, come nel caso dell'emoglobina e della mioglobina⁹⁹. Composti porfirinici e i loro complessi metallici sono ampiamente distribuiti in natura: si ritrovano nei citocromi, in diverse forme di clorofilla, in enzimi fondamentali e nella vitamina B12 (Figura 1.14). Tale ubiquità e versatilità funzionale rendono modelli ideali per la progettazione di sistemi molecolari artificiali con applicazioni in molteplici ambiti della ricerca scientifica. Oltre al loro ruolo biologico, porfirine e derivati sintetici si distinguono per l'elevata reattività fotoindotta e la capacità di partecipare a processi di trasferimento elettronico, qualità che ne ampliano le potenzialità applicative in campo tecnologico. Sono impiegate come sonde analitiche per studiare la struttura e le dinamiche di polipeptidi e acidi nucleici,¹⁰⁰ e trovano impiego in

dispositivi optoelettronici avanzati, quali celle solari di terza generazione (DSSC)¹⁰¹ e come sensori chimici¹⁰². In quest'ultimo ambito, la loro sensibilità alle variazioni chimiche dell'ambiente consente la realizzazione di sensori selettivi con applicazioni sia in fase liquida che gassosa. Inoltre, grazie alle proprietà ottiche non lineari¹⁰³ e alla capacità di modificare reversibilmente il colore in risposta a stimoli elettrici (elettrocromismo), sono oggetto di studi in settori quali la fotonica e l'elettronica molecolare¹⁰⁴. Il loro utilizzo si estende anche alla chimica ambientale, dove vengono sfruttate per la fotodegradazione di inquinanti¹⁰⁵. Un campo di crescente interesse è infine quello medico: i derivati porfirinici sono fondamentali nella terapia fotodinamica (PDT), grazie alla loro capacità di generare ossigeno di singoletto, una specie altamente reattiva e citotossica nei confronti delle cellule tumorali^{106,112}. Trovano, inoltre, applicazione in terapia a cattura neutronica del boro (BNCT) per il trattamento di tumori resistenti^{107,108}.

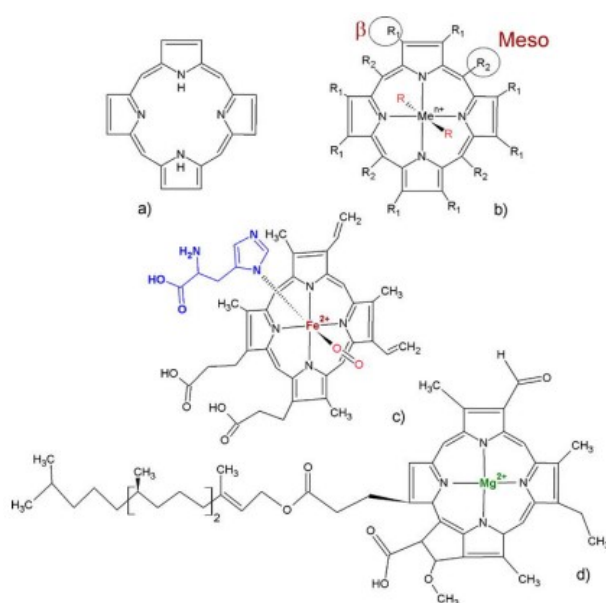


Figura 1.14. Struttura della porfirina (a), metallo-porfirina con indicazione delle posizioni meso e beta (b), struttura della ferro-protoporfirina IX, con residuo di istidina e molecola di ossigeno coordinati al centro metallico (c), struttura della clorofilla (d). Adattata da Rif.¹⁰⁹

Dal punto di vista strutturale, le porfirine appartengono alla classe dei composti organici etero-macrociclici e sono costituite da un anello contenente quattro unità pirroliche collegate tra loro attraverso ponti metinici (=CH-) nelle posizioni α dei pirroli. Il nucleo fondamentale di questa struttura ciclica è rappresentato dalla porfina la cui struttura e relativo spettro di assorbimento sono riportati in Figura 1.15.

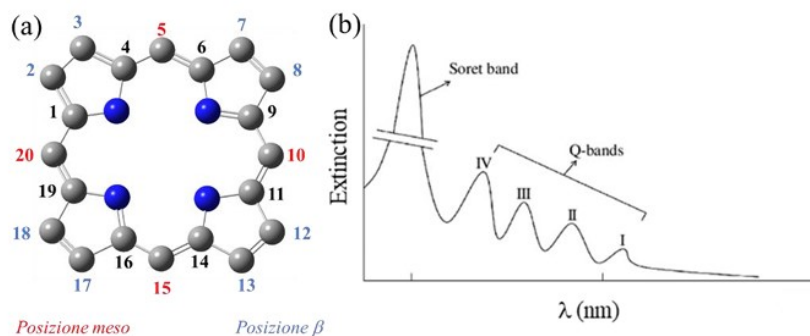


Figura 1.15. (a) Struttura chimica della porfina; (b) spettro UV/Vis generico della stessa molecola, illustrante le principali bande di assorbimento.

Le porfirine si prestano a numerose modificazioni strutturali grazie alla possibilità di introdurre gruppi funzionali sia nelle posizioni meso (5, 10, 15, 20) dell'anello porfirinico sia lungo le posizioni β degli anelli pirrolici. Inoltre, la cavità centrale del macrociclo consente la coordinazione di ioni metallici, ampliando ulteriormente la varietà di composti derivabili. Queste caratteristiche rendono il sistema porfirinico estremamente versatile e adatto a molteplici strategie di sintesi organica. Nel corso degli anni, sono stati sviluppati diversi protocolli per ottenere porfirine simmetriche e funzionalizzate, sfruttando una vasta gamma di sostituenti. La prima sintesi diretta, di tipo “one-pot”, fu introdotta da Rothmund negli anni '30, attraverso una reazione tra pirrolo e aldeidi in metanolo o piridina a diverse temperature¹¹⁰. Successivamente, negli anni '60, Adler e Longo migliorarono questo approccio proponendo una metodologia più efficace, basata sulla condensazione tra pirrolo e aldeidi aromatiche in ambiente acido arilfluoro e in presenza di aria¹¹¹. Questa strategia sintetica, pur fornendo rese moderate (intorno al 20% nel caso delle porfirine tetra-ariliche), è ancora oggi largamente utilizzata per la sua semplicità operativa (Figura 1.16).

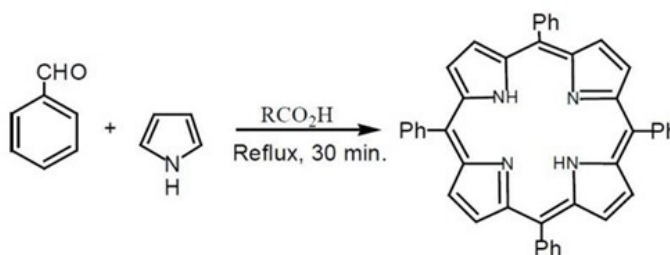


Figura 1.16. Rappresentazione schematica della sintesi di una porfirina meso-sostituita (tetrafenilporfirina) realizzata seguendo il metodo di Adler¹¹¹.

Un'alternativa più recente è rappresentata dal metodo Lindsey¹¹², sviluppato negli anni '80, che si distingue per condizioni di reazione più blande e rese significativamente superiori (Figura 1.17). In questo caso, la condensazione tra pirrolo e aldeidi avviene in presenza di catalizzatori acidi come l'acido trifluoroacetico (TFA) o il boro trifluoruro eterato ($\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$), producendo un intermedio porfirinogenico. La successiva ossidazione, solitamente condotta con 2,3-dicloro-5,6-diciano-1,4-benzochinone (DDQ), consente di ottenere la porfirina desiderata. Un vantaggio significativo di questa metodologia è la possibilità di impiegare aldeidi sensibili alle condizioni acide, il cui utilizzo risulta invece limitato nella sintesi Adler–Longo^{111,112}.

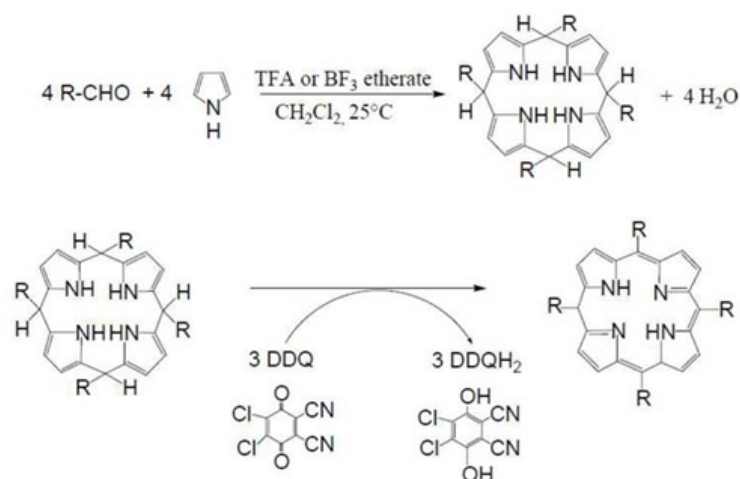


Figura 1.17. Rappresentazione schematica della sintesi in due fasi a temperatura ambiente di una porfirina meso-sostituita generica, realizzata secondo il metodo di Lindsey¹¹².

In generale, l'introduzione di gruppi sostituenti sul sistema porfirinico porta ad una funzionalizzazione del sistema con conseguente aumento dell'ingombro sterico, che può compromettere parzialmente la planarità del macrociclo. Analisi cristallografiche hanno evidenziato come la presenza e la natura dei sostituenti influenzino significativamente la geometria del core porfirinico, determinando alterazioni dimensionali nella struttura centrale dell'anello^{113,114}. Nella sua forma di base libera, la porfirina possiede, al centro del macrociclo, quattro atomi di azoto di tipo pirrolico, i quali risultano reattivi nei confronti di specie elettrofile e possono essere protonati, generando forme mono- o dicationiche¹¹⁵⁻¹¹⁷. I protoni associati ai gruppi N–H, sebbene debolmente acidi, possono essere rimossi in presenza di basi forti, dando luogo a forme deprotonate. Inoltre, il sistema presenta un equilibrio tautomerico a RT, che coinvolge il trasferimento dei protoni interni tra i quattro atomi di azoto^{118,119}. Questi due protoni centrali possono occupare differenti combinazioni di posizioni: nella configurazione trans(1) si trovano su pirroli diametralmente opposti, mentre nella forma cis(1a) sono localizzati su anelli adiacenti (Figura 1.18). A livello energetico, le forme trans risultano più stabili per via della minore repulsione sterica tra i protoni¹²⁰.

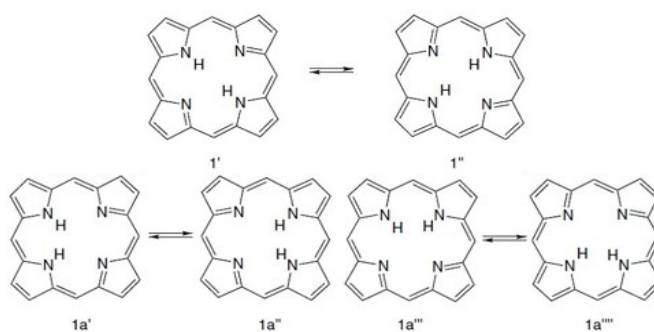


Figura 1.18. Isomeri trans (in alto) e cis (in basso) della molecola di porfina. L'immagine è stata adattata da Rif.¹²⁰

L'acidificazione del core porfirinico avviene attraverso la protonazione sequenziale dei due atomi di azoto non legati presenti al centro del macrociclo, dando origine a specie mono- e diacide (Figura 1.18). Questo processo, governato da due equilibri acido-base distinti (pK_{a1} e pK_{a2}), comporta effetti significativi sulla geometria della molecola. In particolare, la protonazione provoca un aumento delle repulsioni elettrostatiche e dell'ingombro sterico all'interno della cavità centrale, inducendo perdita della planarità caratteristica della forma neutra¹¹⁶. Di conseguenza, gli anelli pirrolici si inclinano rispetto al piano del macrociclo, assumendo una geometria distorta che contribuisce a ridurre le interazioni repulsive tra gli atomi interni, in particolare quelle di tipo van der Waals. La forma monoacida delle porfirine risulta difficilmente isolabile a causa della tendenza del sistema a protonarsi rapidamente anche al secondo sito disponibile¹¹⁶. Questo comportamento, piuttosto anomalo rispetto a quanto atteso per specie basiche, è attribuito a una ridotta aromaticità della forma monoacida rispetto alla base libera, e a una maggiore stabilizzazione per delocalizzazione di carica nella specie diacida. Dal punto di vista sterico, l'aggiunta del primo protone è sfavorita poiché i gruppi –NH sono orientati verso il centro del macrociclo, creando una disposizione impedita stericamente.

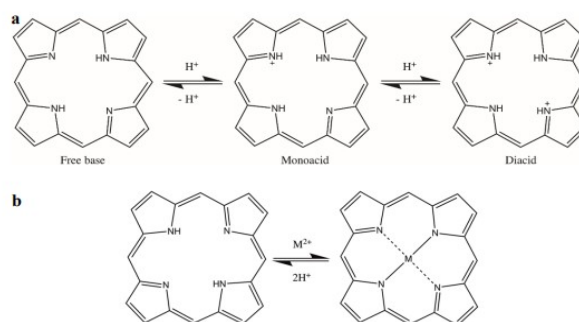
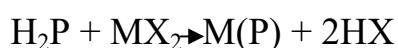


Figura 1.19. Equilibri della porfirina. **a** Protonazione/Deprotonazione. **b** Metallazione/Demetallazione

Tuttavia, la distorsione strutturale introdotta dalla prima protonazione rende più accessibile il secondo sito, facilitando la formazione della specie diacida. Studi pionieristici, come quelli di Aronoff e Calvin¹²¹, evidenziarono l'impossibilità di osservare direttamente la forma monoacida in condizioni standard di pH. Solo in tempi successivi si è riusciti a stabilizzarla, ad esempio nel caso della tetrafenilporfirina (TPP), mediante l'uso di anioni ingombranti e debolmente coordinanti o attraverso modificazioni strutturali che schermano parzialmente il core porfirinico^{122,123}. Le porfirine, in quanto leganti macrociclici, possiedono un'elevata affinità per numerosi ioni metallici, con cui possono formare complessi stabili (Figura 1.19 b). La reazione tra la forma neutra della porfirina (H_2P) e un sale metallico, generalmente di tipo MX_2 , dà luogo alla formazione di una metallo-porfirina (MP), secondo un processo noto come metallazione:



Il processo opposto alla metallazione, ossia la rimozione dello ione metallico dal centro della porfirina, è noto come demetallazione. La capacità del macrociclo porfirinico di coordinare selettivamente diversi cationi metallici è alla base della sua rilevanza nei sistemi biologici, oltre a renderlo un elemento chiave nella progettazione di materiali avanzati e dispositivi molecolari.

Un aspetto cruciale nella formazione delle metalloporfirine è rappresentato dalla configurazione elettronica del metallo, la quale influenza in modo determinante la geometria finale del complesso. Le geometrie più comuni includono: la struttura planare quadrata nei complessi tetra-coordinati, quella piramidale quadrata per i penta-coordinati e la configurazione ottaedrica per i sistemi esa-coordinati (Figura 1.20). Il macrociclo porfirinico è un sistema fortemente coniugato che comprende 22 elettroni π , dei quali 18 risultano delocalizzati sul sistema tetrapirrolico. Questa estesa delocalizzazione elettronica è responsabile delle intense colorazioni che caratterizzano le soluzioni di porfirine e conferisce a questi composti proprietà spettroscopiche peculiari.

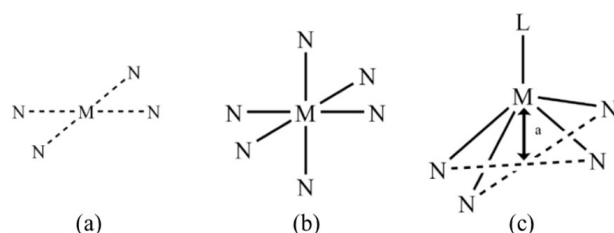


Figura 1.20. Rappresentazione schematica delle geometrie più comuni per le metallo porfirine: a) planare quadrata; b) ottaedrica; c) piramidale quadrata.

In particolare, lo spettro di assorbimento UV-vis di una porfirina mostra due principali regioni di assorbimento: una banda molto intensa tra 400 e 500 nm, nota come banda di Soret (o banda B), associata alla transizione dallo stato fondamentale al secondo stato elettronico eccitato ($S_0 \rightarrow S_2$), con coefficienti di estinzione molare dell'ordine di $\epsilon \approx 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; e una serie di bande meno intense nell'intervallo 600–700 nm, dette bande Q, dovute alla transizione $S_0 \rightarrow S_1$, con intensità almeno dieci volte inferiori ($\epsilon \approx 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) (Figura 1.21). Il numero e l'intensità delle bande Q nello spettro UV-vis delle porfirine sono estremamente diagnostici per rilevare modifiche strutturali del macrociclo. La protonazione o la coordinazione con ioni metallici determinano un incremento della simmetria molecolare, che può passare dalla forma D_{2h} , tipica della base libera, alla D_{4h} , con conseguente riduzione delle bande Q da quattro a due. Le bande B (o di Soret) e Q derivano da transizioni elettroniche di tipo $\pi-\pi^*$ e la loro origine è ben descritta dal modello dei quattro orbitali proposto da Gouterman nel 1963¹²⁴.

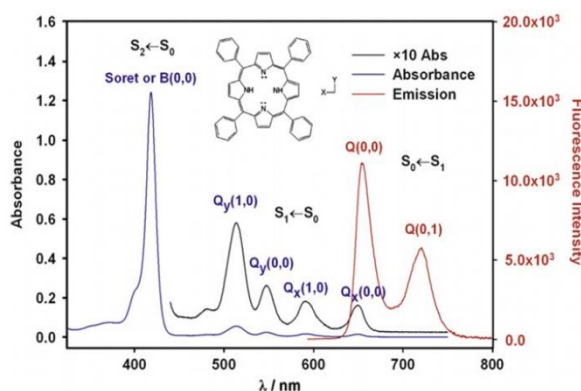


Figura 1.21. Spettro di assorbimento (blu e nero) e di emissione di fluorescenza ($\lambda_{\text{ex}} = 418 \text{ nm}$; rosso) della porfirina TPP in toluene. Adattata da Rif.¹²⁵

Le porfirine si comportano come efficaci agenti fotosensibilizzanti, poiché sono in grado di assorbire energia luminosa e impiegare per promuovere reazioni chimiche. Le trasformazioni fotochimiche in cui sono coinvolte avvengono esclusivamente a partire dai loro stati eccitati, la cui formazione e dinamica possono essere descritti mediante il diagramma di Jablonski (Figura 1.22). In particolare, una molecola di porfirina, inizialmente nel suo stato fondamentale di singoletto, può assorbire un fotone e passare a uno stato eccitato di singoletto. Da qui, può tornare allo stato fondamentale attraverso un'emissione radiativa nota come fluorescenza, oppure subire un processo di interconversione chiamato *intersystem crossing*, che la porta in uno stato eccitato di tripletto. Quest'ultimo, a sua volta, può decadere emettendo energia sotto forma di fosforescenza. La fluorescenza delle porfirine si manifesta tipicamente con una doppia emissione localizzata nella regione 600–700 nm, attribuibile alle transizioni Q (0,0) e Q (0,1)¹²⁵.

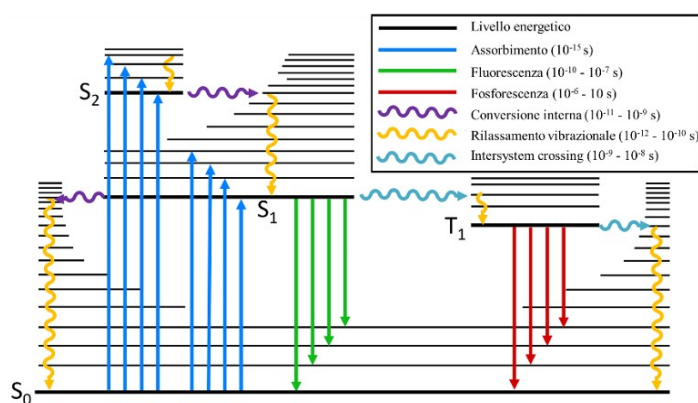


Figura 1.22. Diagramma di Jablonski.

1.6.2 Aggregazione delle porfirine in soluzione

Il fenomeno dell'aggregazione è largamente osservato all'interno di questa classe di molecole, le quali mostrano una naturale tendenza ad associarsi in strutture ordinate. La formazione di *array* porfirinici può essere ottenuta seguendo strategie di tipo covalente, non covalente o attraverso approcci ibridi che combinano entrambi i meccanismi.

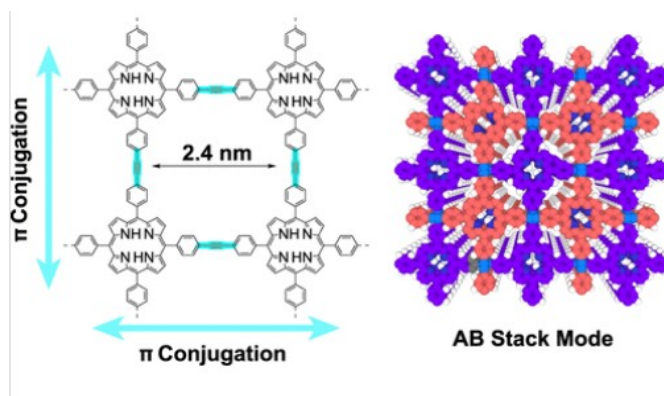


Figura 1.23. Sintesi templata di un *nano-ring* a 18 porfirine mediante approccio covalente. Adattata da Rif.¹²⁶

A titolo di esempio un approccio covalente mirato alla costruzione di architetture porfiriniche è rappresentato dal recente ed interessante lavoro di Yang et al.¹²⁶, che descrive la sintesi di un *covalentorganic framework* (COF) ottenuto tramite reazioni di *Sonogashira cross-coupling* basato su unità porfiriniche collegate mediante legami etinilici (Figura 1.23). Il sistema ottenuto è caratterizzato da una rete planare completamente coniugata, capace di assorbire luce su un ampio intervallo di lunghezze d'onda, esteso dall'intera regione visibile fino all'infrarosso (oltre 1400 nm), con una banda ottica proibita a circa 1.32 eV. Oltre alle proprietà fotoniche, questo COF mostra fotoconduttività e genera una fotocorrente significativa, mentre la sua struttura microporosa, dovuta all'impacchettamento di tipo AB, favorisce fenomeni di adsorbimento e confinamento, come la cattura di CO₂, l'assorbimento di iodio e l'inclusione selettiva di ioni litio. Tali caratteristiche ne fanno un sistema modello per lo sviluppo di materiali multifunzionali destinati ad applicazioni nell'ambito dell'energia e dell'optoelettronica molecolare. In alternativa, l'impiego di legami non covalenti consente di costruire strutture supramolecolari mediante legami a idrogeno o interazioni di coordinazione metallo-ligando che coinvolgono l'atomo metallico nel core porfirinico. Il macrociclo planare e aromatico della porfirina favorisce naturalmente le interazioni di stacking π - π ed offre una piattaforma versatile per la funzionalizzazione periferica. La presenza di gruppi sostituenti opportunamente scelti può introdurre ulteriori interazioni, quali la coordinazione con ioni metallici, i legami a idrogeno o le attrazioni elettrostatiche. Per tali motivi, le porfirine rappresentano eccellenti *building blocks* per la realizzazione di architetture supramolecolari e nanostrutture complesse, tra cui nanoprismi, nanodischi, nanotubi, nanonastri e nanosfere¹²⁷⁻¹³². A titolo di esempio in Figura 1.24 sono riportate le strutture supramolecolari ottenute dall'aggregazione di una porfirina solubile in acqua avente in periferia gruppi benzensulfonati carichi negativamente. Queste strutture mostrano che la morfologia del sistema e le dimensioni possono opportunamente essere modulate dalle condizioni sperimentali di crescita degli aggregati¹³²⁻¹³⁵.

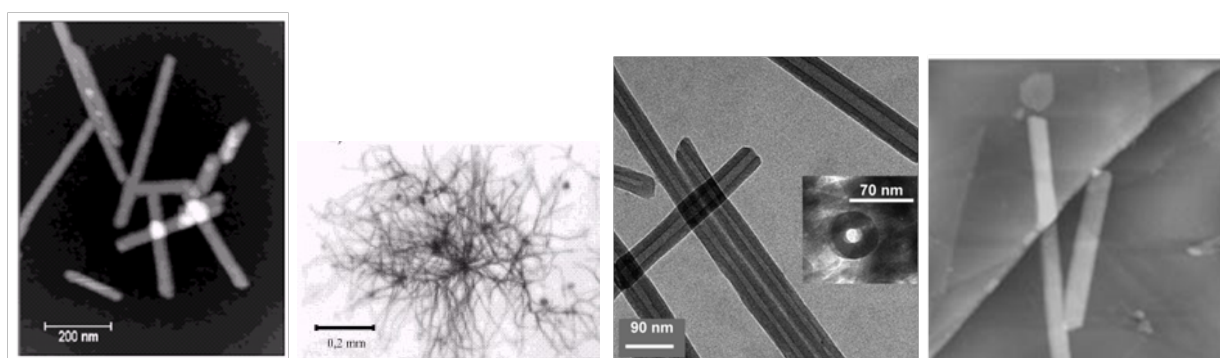


Figura 1.24 Immagini di diverse morfologie di aggregati porfirinici ottenuti mediante tecniche di microscopia (SEM, TEM e AFM) : a) Nanorods; b) strutture frattali; c) nanotubi; d) nanonastri¹³³⁻¹³⁶.

L'autoassemblaggio supramolecolare (*self-assembly*, SA) influenza in modo significativo molte delle loro proprietà chimico-fisiche. Inoltre, la possibilità di modulare la struttura mesoscopica delle specie aggregate mediante una selezione mirata dei componenti molecolari consente di

progettare materiali con proprietà e funzioni specifiche. Dopo aver subito un processo di aggregazione, le caratteristiche spettroscopiche delle porfirine cambiano drammaticamente, subendo spostamenti batocromici o ipsocromici ma anche deviazioni dalla legge di Lambert-Beer. Le variazioni delle proprietà fotofisiche nei sistemi aggregati derivano principalmente dall'interazione tra i momenti di dipolo di transizione dei cromofori coinvolti nella formazione della struttura. Da un punto di vista teorico, tali fenomeni vengono descritti attraverso il modello di accoppiamento eccitonico proposto da Kasha negli anni 60¹³⁷ che rimane ancora oggi un punto di riferimento fondamentale nello studio dei fenomeni di autoassemblaggio e delle interazioni eccitoniche nei sistemi molecolari ordinati. La formazione di aggregati molecolari, come dimeri o strutture supramolecolari più complesse, modifica gli stati elettronici di transizione del monomero isolato. Tale perturbazione energetica deriva dall'interazione tra i momenti di dipolo di transizione dei cromofori e comporta una stabilizzazione dello stato eccitato dell'aggregato, con conseguente scissione eccitonica dei livelli energetici, la cui entità dipende dalla geometria reciproca assunta dai monomeri durante il processo di aggregazione. Sebbene la descrizione accurata di questo fenomeno richieda un trattamento di tipo meccanico-quantistico, esso può essere efficacemente approssimato considerando l'interazione elettrostatica tra i momenti di dipolo di transizione dei monomeri che compongono l'aggregato (Figura 1.25). L'accoppiamento dei dipoli di transizione nello stato eccitato genera due configurazioni limite, note come *face-to-face* e *head-to-tail*, che corrispondono rispettivamente a un orientamento parallelo e a uno allineato ma sfalsato dei dipoli.

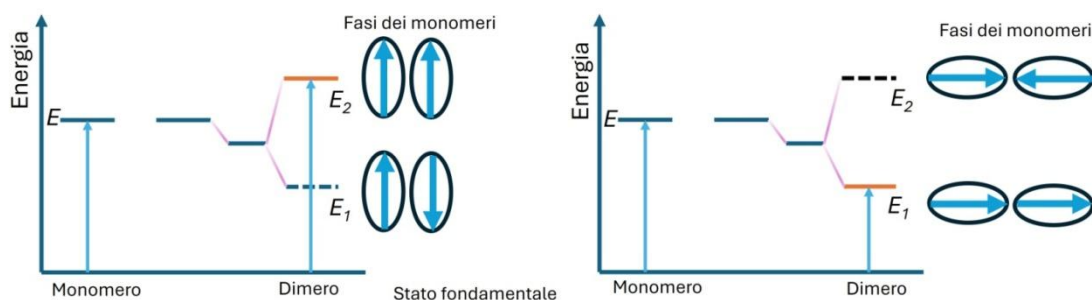


Figura 1.25. Diagramma dei livelli energetici dello stato eccitato del monomero e degli aggregati per due disposizioni dei dipoli di transizione: parallela *face-to-face* (a sinistra) e *head-to-tail* (a destra). La freccia blu indica le transizioni consentite dalle regole di simmetria, mentre le frecce blu nei cerchi mostrano l'orientamento dei dipoli di transizione.

Nel caso *face-to-face*, in cui i dipoli sono paralleli e disposti uno sopra l'altro, l'interazione può avvenire in due modalità: in fase o fuori fase. La disposizione fuori fase produce un abbassamento dell'energia dello stato eccitato dell'aggregato ($E_1 < E$, dove E rappresenta l'energia dello stato eccitato del monomero), mentre l'interazione in fase comporta una repulsione dipolare e un aumento dell'energia ($E_2 > E$). Secondo le regole di selezione quantomeccaniche, poiché il momento di transizione totale è dato dalla somma vettoriale dei singoli momenti dipolari, la transizione dallo stato fondamentale allo stato E_1 risulta proibita, mentre quella verso lo stato E_2 è consentita. Di conseguenza, lo spettro di assorbimento mostra uno spostamento verso energie più elevate (*blue-shift* o effetto ipsocromico) rispetto al monomero isolato. Gli aggregati che presentano tale disposizione sono noti come aggregati di tipo H (dal termine *hypsochromic*). Nel secondo caso, detto *head-to-tail*, i dipoli di transizione risultano allineati lungo la stessa direzione ma con orientamento alternato. In questa

configurazione, l'interazione in fase genera un'attrazione elettrostatica che abbassa l'energia dello stato eccitato ($E_1 < E$), mentre la disposizione fuori fase produce una repulsione che porta a un aumento dell'energia ($E_2 > E$). In accordo con le regole di selezione quantomeccaniche, solo la transizione verso lo stato di energia più bassa (E_1) è permessa, mentre quella verso E_2 risulta proibita. Dal punto di vista spettroscopico, ciò si traduce in uno spostamento della banda di assorbimento verso energie minori (*red-shift* o effetto batocromico). Gli aggregati che mostrano tale comportamento sono comunemente denominati aggregati di tipo J, dal nome di Jelly (Scheibe), tra i primi studiosi ad averne descritto la natura e le proprietà ottiche caratteristiche. La formazione di aggregati molecolari influenza non solo gli spettri di assorbimento, ma si riflette anche in maniera significativa nelle proprietà di fotoluminescenza (Figura 1.26). Negli aggregati di tipo H, dove lo stato eccitato accessibile possiede energia maggiore (E_2), la fluorescenza risulta generalmente spenta. Questo fenomeno è dovuto a una rapida conversione interna verso lo stato eccitonico a energia più bassa (E_1). Poiché la transizione da E_1 allo stato fondamentale è proibita, l'energia dello stato eccitato si dissipa prevalentemente attraverso decadimento non radiativo o tramite *intersystem crossing*, portando allo stato tripletto. Di conseguenza, l'emissione di fluorescenza osservata è spostata verso il rosso, con uno spostamento di Stokes marcato e una resa quantica relativamente bassa. Al contrario, negli aggregati di tipo J, l'emissione ha origine dallo stato eccitonico a minore energia (E_1), permettendo transizioni radiative più efficaci. Questi sistemi mostrano quindi spostamenti di Stokes ridotti e da una resa quantica, seppur debole, maggiore rispetto agli aggregati di tipo H.

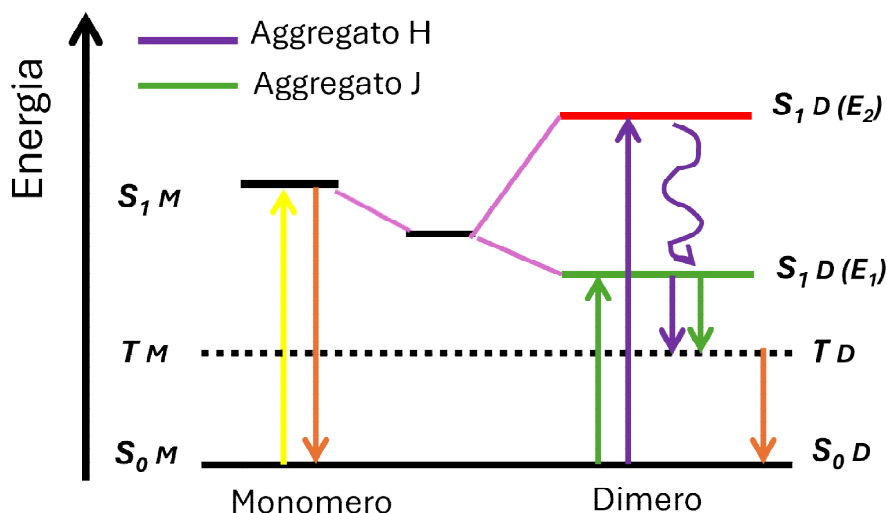


Figura 1.26: Diagramma di Jablonski per aggregati H (linea viola) e J (linea verde). Le frecce arancioni e verdi indicano i percorsi comuni.

La scoperta degli aggregati J negli anni '30 ha segnato una tappa fondamentale nello studio dei coloranti e ha aperto la strada allo sviluppo della chimica supramolecolare. Questi aggregati si distinguono per le loro peculiari proprietà ottiche: le bande di assorbimento sono notevolmente strette e spostate verso il rosso rispetto a quelle dei monomeri, e gli eccitoni possono delocalizzarsi e migrare lungo l'aggregato. Tali caratteristiche hanno suscitato grande interesse nella comunità scientifica. L'importanza pratica degli aggregati J è emersa già con l'impiego

dei derivati di cianina come sensibilizzanti nella fotografia con alogenuri d'argento¹³⁸. Da quel momento, lo studio di questi sistemi ha conosciuto una crescita costante: un'ampia varietà di aggregati di coloranti è stata sintetizzata e le loro proprietà ottiche, fotofisiche e strutturali sono state approfonditamente caratterizzate. Indagini più recenti sulle caratteristiche elettroniche degli aggregati J hanno mostrato che gli stati eccitati derivano da domini estesi di dipoli di transizione molecolari accoppiati in maniera coerente¹³⁹. Questo comportamento conferma come l'aggregazione J rappresenti un esempio paradigmatico di fenomeno emergente, tipico dei sistemi supramolecolari e dei materiali su nanoscala^{140,141}. Negli ultimi decenni, aggregati J sono stati ottenuti da una vasta gamma di coloranti, tra cui cianine, merocianine, squaraine, clorofille, porfirine, ftalocianine e perilenibisimmide¹⁴⁵. Tra questi, un'attenzione particolare è stata rivolta agli aggregati J di porfirine, in particolare della meso-tetrakis(4-solfonatofenil)porfirina (TPPS). La TPPS è probabilmente la porfirina di sintesi più studiata. Grazie alla sua elevata solubilità in acqua, dovuta ai gruppi funzionali presenti nelle posizioni meso dell'anello è in grado, in opportune condizioni sperimentali di dare origine a fenomeni di auto aggregazione in soluzione acquosa¹⁴²⁻¹⁴⁴. In Figura 1.27 è riportata la struttura chimica della porfirina TPPS, mentre in Figura 1.28 sono mostrate le diverse specie presenti in soluzione al variare del pH, insieme alla corrispondente posizione della banda di Soret. A pH neutro, la TPPS si presenta nella sua forma tetra-anionica grazie ai quattro gruppi solfonatofenilici carichi negativamente, e il suo equilibrio tra monomero, dimeri e aggregati dipende dalla concentrazione della porfirina e dalla forza ionica della soluzione. A pH inferiore a 5 la molecola diventa un dianione ($(H_2TPPS_4)^{2-}$) in seguito alla protonazione degli atomi di azoto pirrolici ($pK_a \approx 4.9$)^{115,145}. A pH minore di 3 si genera uno zwitterione neutro per protonazione di due dei gruppi sulfonato (H_4TPPS_4). Quest'ultima è in grado di auto-aggregare in aggregati di tipo J, a seconda delle condizioni di forza ionica e pH (Figura 1.28). Ad elevate concentrazioni di acido, la molecola, per protonazione dei gruppi sulfonati diventa un catione divalente presente in soluzione acquosa in forma monomerica^{129,142,146}.

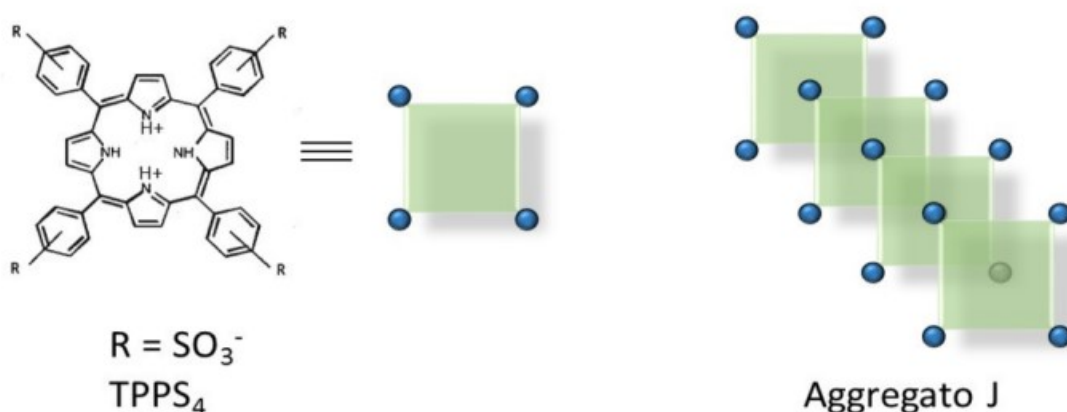


Figura 1.27. Modello per la disposizione delle molecole di TPPS in un aggregato di tipo J.

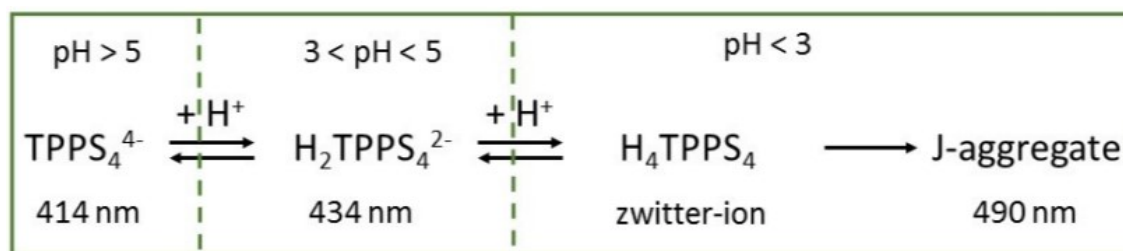


Figura 1.28. Distribuzione delle varie specie della porfirina TPPS presenti in soluzione in funzione del pH e relativa posizione della banda di Soret.

Gli aggregati di TPPS formati in condizioni di acidità moderata risultano stabilizzati da un insieme di interazioni complementari. Le interazioni principali sono di tipo elettrostatico e coinvolgono i gruppi anionici benzensulfonato nelle posizioni meso del macrociclo e il centro carico positivamente, affiancate da una fitta rete di legami a idrogeno, interazioni dispersive e di stacking π - π , che garantiscono ulteriore stabilità agli aggregati. Nonostante l'ampio numero di studi sugli aggregati J e H della TPPS, permane ancora in letteratura una certa incertezza riguardo alla disposizione esatta dei monomeri all'interno di queste architetture supramolecolari. Per la caratterizzazione degli aggregati J, la spettroscopia UV-Vis si è confermata uno strumento versatile, in grado di monitorare sia la cinetica di aggregazione sia le modificazioni delle proprietà elettroniche. Ulteriori informazioni sulla morfologia degli aggregati sono state ottenute mediante tecniche di diffusione della luce. In particolare, studi combinati di diffusione elastica (ELS) e dinamica (DLS) hanno mostrato in opportune condizioni sperimentali la formazione di strutture cilindriche di tipo "rod-like" con diametro di circa 70 nm e lunghezza fino a 0.6 μm ¹⁴⁷. Gli studi strutturali condotti negli ultimi decenni hanno permesso di delineare con maggiore chiarezza la complessa architettura supramolecolare degli aggregati J della TPPS. I modelli proposti da Gandini et al., Vlaming et al.¹³³ e Hollingsworth et al.¹⁴⁸ convergono nell'indicare che le unità monomeriche di porfirina si auto-organizzano in strutture cilindriche altamente ordinate. Le analisi di scattering di raggi X a piccolo angolo (SAXS) hanno fornito un contributo fondamentale alla comprensione di tali sistemi. In particolare, lo studio di Gandini e collaboratori¹⁴⁹ ha evidenziato che gli aggregati J possono assumere una morfologia a cilindro cavo, costituito da circa ventisei unità monomeriche di TPPS. Nella sezione trasversale, le molecole risultano disposte in configurazione ad anello, mantenute in posizione da deboli interazioni elettrostatiche tra i gruppi sulfonato e i centri protonati. Lungo l'asse del cilindro, invece, la stabilità complessiva della struttura è assicurata da una rete cooperativa di legami a idrogeno, interazioni di van der Waals e interazioni π - π di stacking, che favoriscono un impacchettamento regolare delle molecole. Le evidenze sperimentali più recenti, in particolare quelle riportate da El-Hachemi e collaboratori¹⁵⁰, hanno fornito un quadro ancora più dettagliato della struttura tridimensionale degli aggregati J. Attraverso l'utilizzo combinato di tecniche di SAXS, microscopia elettronica e simulazioni molecolari, è stato proposto un modello strutturale di tipo gerarchico, in cui le unità di TPPS si dispongono in colonne di porfirine organizzate secondo configurazioni elicoidali o paracrystalline. Queste colonne interagiscono lateralmente dando origine a domini supramolecolari ordinati e stabili. Le analisi morfologiche condotte su campioni di TPPS/HCl in soluzione acquosa, mediante criomicroscopia elettronica a trasmissione (crio-TEM) e microscopia a forza atomica (AFM) sia alle interfacce solido-liquido sia solido-aria, hanno

mostrato che gli aggregati J assumono prevalentemente la forma di nanotubi cavi. Queste strutture presentano lunghezze di alcuni micrometri e diametri compresi tra 15 e 30 nm, con acqua di bulk intrappolata all'interno della cavità tubolare. Nonostante numerosi studi abbiano proposto differenti modelli spaziali per descrivere la disposizione interna degli aggregati di TPPS, rimane ancora oggi una certa variabilità nei dati riportati in letteratura. Questa apparente discrepanza è comprensibile considerando la forte dipendenza della struttura e delle dimensioni degli aggregati dalle condizioni del mezzo, quali concentrazione, forza ionica, pH, temperatura, oltre che dal metodo di preparazione e dalla "storia" del campione, che può determinare la formazione di nuclei preformati in grado di influenzare drasticamente il processo di crescita. Numerose evidenze sperimentali confermano che gli aspetti cinetici e meccanicistici giocano un ruolo determinante nella formazione degli aggregati J, con particolare attenzione all'espressione della chiralità su scala nanoscopica e mesoscopica¹⁵¹. In accordo con la correlazione tra struttura e funzionalità, ampiamente documentata in letteratura, è stato osservato che la velocità di aggregazione — modulabile, ad esempio, variando la concentrazione iniziale di porfirina — incide direttamente sulla forma e sulle dimensioni degli aggregati ottenuti. All'aumentare della concentrazione di partenza, la formazione di un maggior numero di nuclei primari accelera il processo di crescita, dando origine a strutture più piccole ma numericamente più abbondanti. Gli studi cinetici, condotti mediante spettroscopia UV-Vis analizzando la diminuzione della concentrazione di monomeri nel tempo e la crescita degli aggregati monitorata tramite la loro banda specifica batocromicamente spostata rispetto a quella del monomero, hanno fornito importanti indicazioni sui meccanismi di crescita dei cluster¹⁵¹. Una bassa forza ionica associata a un'elevata concentrazione di porfirina favorisce la formazione di aggregati cilindrici (rod-like), mentre condizioni opposte — bassa concentrazione e alta forza ionica — promuovono la comparsa di strutture frattali, a causa della maggiore schermatura delle repulsioni elettrostatiche^{129,152}. Attraverso un controllo mirato dei parametri sperimentali e della cinetica di aggregazione è quindi possibile modulare in modo razionale la struttura del sistema finale. È stato inoltre dimostrata una possibile transizione strutturale da frattale a nanorod indotta agendo sul potenziale di interazione intermolecolare. Anche la natura del controione esercita un ruolo determinante nel processo di autoassemblaggio della porfirina TPPS. Studi sistematici riportati in letteratura hanno dimostrato che caratteristiche quali la carica, il raggio ionico e il grado di idratazione dei controioni influenzano in modo diretto la velocità di nucleazione e la morfologia finale degli aggregati. È stato osservato che la velocità di aggregazione diminuisce secondo la sequenza $\text{HSO}_4^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{ClO}_4^-$, in accordo con la serie di Hofmeister, che descrive l'effetto specifico degli ioni sulla struttura del solvente e sulle interazioni elettrostatiche in soluzione¹⁵³. I profili cinetici di molti sistemi supramolecolari, come gli aggregati J mostrano tipicamente un andamento sigmoidale, caratterizzato da una fase iniziale di induzione (*lag time*) in cui la concentrazione di aggregati rimane quasi costante, seguita da una fase di crescita rapida che porta alla formazione delle strutture stabili. Fenomeni di questo tipo sono stati osservati in numerosi contesti biologici e chimici. Per interpretare questi dati, sono stati sviluppati diversi modelli matematici che consentono di stimare alcuni parametri cinetici. Tuttavia, la descrizione completa dell'intera curva rimane spesso incompleta: molti modelli si adattano bene solo alle prime fasi o a specifici intervalli della cinetica. Un metodo più generale per comprendere la dinamica dell'autoassemblaggio supramolecolare fu proposto da R. F. Pasternack, che studiò la

formazione di strutture ordinate della porfirina cationica t-H₂Pagg in interazione con DNA a doppia elica¹⁵⁴. Tale approccio si basa sul principio che la dimensione media dei cluster, indicata come $r(t)$, cresca nel tempo secondo una legge di potenza¹⁵⁵. Poiché la formazione degli aggregati avviene attraverso la crescita progressiva di nuclei primari, la velocità del processo mostra una chiara dipendenza temporale, riflettendo l'evoluzione continua del sistema durante le fasi di nucleazione e accrescimento. Quando nel processo di aggregazione è presente una chiara fase di induzione, il modello di Pasternack interpreta questa regione iniziale come il momento in cui avviene la formazione di un nucleo critico, costituito da m monomeri, che rappresenta il *ratedetermining step* della velocità complessiva. Una volta che tale nucleo si è formato, il sistema entra in una fase di crescita autocatalitica, caratterizzata da una costante cinetica k_c . In parallelo, può verificarsi anche un percorso di crescita indipendente dal meccanismo autocatalitico, descritto da una costante di velocità k_o . Nel modello, il processo autocatalitico viene considerato come una reazione favorita dalla superficie. La formazione dei cluster può quindi essere considerata come una progressiva generazione di nuove superfici che nel corso del tempo determina un incremento della velocità complessiva di aggregazione. Tale comportamento è espresso matematicamente attraverso l'esponente n , che quantifica la dipendenza temporale del processo. A partire da queste ipotesi, Pasternack ha elaborato un set di equazioni generali in grado di descrivere l'evoluzione temporale della concentrazione del monomero $[M]$, distinguendo tra due tipi principali di comportamento: uno ad andamento esponenziale di tipo *stretched* (Eq. 1.12) e uno a profilo sigmoidale (Eq. 1.13)¹⁵⁶.

$$([M]-[M]_{\text{inf}}) = ([M]_0 - [M]_{\text{inf}}) \exp(-(kt)^n) \quad \text{Eq.1.12}$$

$$([M]-[M]_{\text{inf}}) = ([M]_0 - [M]_{\text{inf}}) (1 + (m-1) \times (k_0 t + (n+1)^{-1} (k_c t)^{n+1})^{-1/(m-1)}) \quad \text{Eq.1.13}$$

In queste relazioni, $[M]_0$ e $[M]_{\text{inf}}$ rappresentano rispettivamente la concentrazione iniziale e quella finale del monomero, corrispondenti ai limiti del processo di aggregazione. Nella Eq. (1.12), i parametri k e n indicano rispettivamente la costante di velocità (espressa in s⁻¹) e l'esponente temporale. Nella Eq. (1.13), invece, k_o e k_c sono le costanti associate ai meccanismi non autocatalitico e autocatalitico, mentre m e n rappresentano rispettivamente il numero di monomeri che compongono il nucleo critico e l'esponente che descrive la dipendenza della velocità di crescita dal tempo. La cinetica di formazione risulta inoltre fortemente dipendente dall'ordine di miscelazione dei reagenti, coerentemente con la natura gerarchica del processo di autoassemblaggio. Quando una piccola quantità di soluzione di porfirina viene aggiunta a una soluzione acida, la variazione nel tempo dell'assorbanza segue un andamento esponenziale *stretched* (Figura. 1.29 A); questo approccio è noto come protocollo *porphyrin last* (PL). Al contrario, se la soluzione acida viene versata in una soluzione diluita di porfirina, i profili cinetici assumono un andamento sigmoidale con una fase iniziale di induzione (Figura. 1.30B), caratteristica del protocollo *porphyrin first* (PF). In entrambi i casi, i dati sperimentali sono stati descritti con successo mediante le equazioni cinetiche proposte da Pasternack, confermando la coerenza del modello con i risultati osservati^{151,157}.

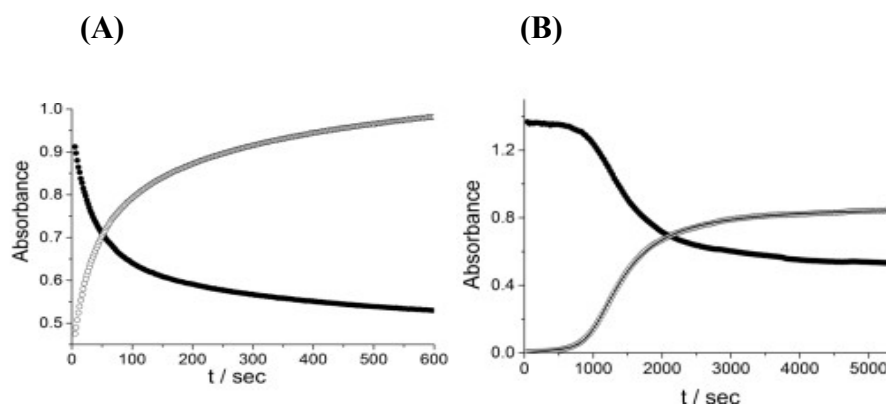


Figura 1.29. A) tipica traccia “stretched” corrispondente ad un protocollo “porphyrin last” (PL) e B) profilo cinetico tipico di tipo sigmoidale corrispondente al protocollo di mescolamento “porphyrin first” (PF). Condizioni sperimentali: $[TPPS] = 3 \mu\text{M}$; $[\text{HCl}] = 0.5 \text{ M}$; per gli andamenti cinetici, $\lambda = 434 \text{ nm}$ (cerchi pieni) o 491 nm (cerchi vuoti); $T = 298 \text{ K}$. Adattata da rif.¹⁵¹

1.6.3 Applicazioni delle porfirine in catalisi e in dispositivi energetici

Per la loro struttura e per le proprietà discusse, le porfirine rappresentano piattaforme molecolari estremamente versatili per applicazioni in catalisi elettrochimica, fotocatalisi e dispositivi energetici avanzati. Negli ultimi anni, inoltre, derivati porfirinici di Fe, Co, Mn e Ni sono stati proposti come catalizzatori non basati su platino (no-PGM) per la ORR, di evoluzione dell’ossigeno (OER) e di evoluzione dell’idrogeno (HER). Le porfirine di ferro e cobalto, in particolare, mostrano elevata selettività per la riduzione a H_2O , grazie a meccanismi a quattro elettroni simili a quelli osservati nelle metalloproteine naturali (citocromi e perossidasi). Nemykin e Kadish hanno studiato una serie di complessi di cobalto porfirinici contenenti gruppi meso-ferrocenilici, con formula generale $(\text{Fc})_n(\text{p-CH}_3\text{Ph})_{4-n}\text{PorCo}$ (con $n = 0-4$), al fine di indagare il loro comportamento come elettrocatalizzatori per la riduzione dell’ossigeno molecolare. Tali specie sono state adsorbite su un elettrodo a disco di grafite pirolitica orientata (EPPG) rotante, nonché su un elettrodo combinato anello-disco rotante (RRDE), utilizzando come solvente la N,N-dimetilformammide (DMF)¹⁵⁸.

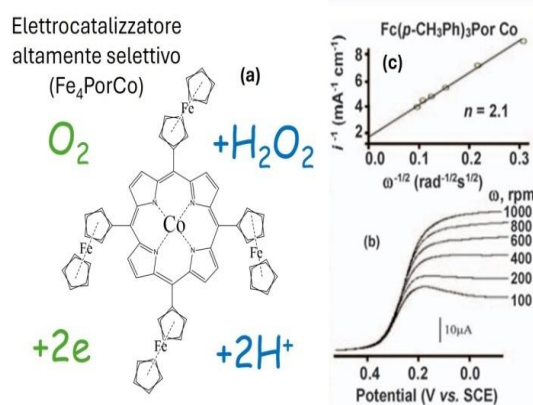


Figura 1.30. (a) La porfirina cobalto-ferrocenilica Fc_4PorCo catalizza selettivamente la riduzione di O_2 a H_2O_2 . (b) Curve correnti-tensione a elettrodo a disco rotante rivestito con $\text{Fc}(\text{p-CH}_3\text{Ph})_3\text{PorCo}$ in soluzione 1,0 M HClO_4 saturata con aria, misurate a diverse velocità di rotazione indicate (ω); velocità di scansione del potenziale: 50 mV/s. (c) Rappresentazione di Koutecky-Levich della riduzione elettrocatalitica di O_2 mediata da $\text{Fc}(\text{p-CH}_3\text{Ph})_3\text{PorCo}$. Riprodotto da Rif.¹⁵⁸

Il processo elettrocatalitico sfrutta la coppia redox Co(II)/Co(III) , che fornisce gli elettroni necessari per la riduzione dell'ossigeno molecolare (O_2) a perossido di idrogeno (H_2O_2) attraverso un meccanismo a due elettroni, particolarmente efficiente in ambiente acido (Figura 1.30). Il perossido di idrogeno rappresenta oggi un promettente vettore energetico sostenibile, grazie alla sua elevata densità energetica e alla produzione che non comporta emissioni dirette di CO_2 , rendendolo un ossidante ecocompatibile. Recenti studi hanno mostrato come sia possibile massimizzare l'utilizzo dell' H_2O_2 in elettrolizzatori a membrana a scambio protonico, migliorando l'efficienza nella conversione energia-elettricità/idrogeno¹⁵⁹. Inoltre, recenti pubblicazioni mostrano come elettrocatalizzatori a base di carbonio svolgano un ruolo cruciale nella produzione elettrochimica di H_2O_2 a partire dalla riduzione dell' O_2 , con potenziali applicazioni sia energetiche sia ambientali¹⁶⁰. Le FC basate sull'impiego di H_2O_2 come ossidante costituiscono una promettente alternativa ai sistemi convenzionali, poiché generano unicamente acqua e ossigeno come sottoprodotti. Recentemente, sono stati ottenuti significativi miglioramenti in termini di efficienza e stabilità grazie allo sviluppo di nuovi materiali fotoattivi e catalitici. In particolare, studi emergenti hanno dimostrato l'efficacia delle foto-fuelcells basate su H_2O_2 , in cui la fotogenerazione di specie redox consente una conversione energetica pulita e sostenibile¹⁶¹. Nel lavoro di Nemykin¹⁵⁸, l'introduzione dei gruppi ferrocenilici – fortemente elettrone-donatori – ha determinato uno spostamento del potenziale di riduzione dell'ossigeno verso valori meno negativi, pur non partecipando direttamente al trasferimento di elettroni verso la molecola di O_2 . La presenza ingombrante del sostituito Fc impedisce inoltre la dimerizzazione degli intermedi catalitici, limitando la formazione dei prodotti derivanti da riduzioni a quattro elettroni e favorendo selettivamente la riduzione a due elettroni con produzione prevalente di H_2O_2 ¹⁶². L'analisi voltammetrica condotta con elettrodo a disco rotante (RDE) ha mostrato curve con andamento sigmoidale caratteristiche (Figura 1.31 b). Dalla rappresentazione di $1/i$ in funzione di $1/\sqrt{\omega}$ (Figura 1.31 c), è stato possibile stimare il numero medio di elettroni coinvolti nel processo elettrocatalitico, risultando prossimo a 2,0. Ciò è coerente con una selettività di circa il 95% verso la formazione di H_2O_2 , nonostante il centro Co(III/II) partecipi a un solo scambio elettronico per ciclo catalitico. Utilizzando l'elettrodo a disco rotante, la selettività si è leggermente ridotta, con una resa in H_2O_2 pari

all'88% circa¹⁵⁸. Parlare di elettrocatalisi senza considerare reazioni fondamentali come la riduzione di CO₂ e O₂, o la produzione di O₂ e H₂ dall'acqua, significa trascurare aspetti centrali per la generazione e lo stoccaggio di energia. Questi processi sono infatti alla base di numerose tecnologie per la produzione di combustibili e costituiscono da anni un settore di intensa ricerca scientifica. Incrementare l'efficienza dei catalizzatori in queste reazioni potrebbe rivoluzionare industrie chiave, come ad esempio la sintesi di Fischer-Tropsch, che permette di ottenere paraffine (alcani, inclusi combustibili e cere), alfa-olefine (alcheni) e acqua. Il monossido di carbonio, ad esempio, può essere prodotto attraverso la riduzione elettrochimica della CO₂ e successivamente combinato con idrogeno per generare composti chimici di interesse industriale. L'utilizzo di energia rinnovabile, in particolare quella solare, offre inoltre la possibilità di alimentare questi processi in maniera sostenibile, contribuendo a soddisfare la crescente domanda globale di energia senza incrementare le emissioni di gas serra. Grazie alla loro capacità di assorbire la luce nel visibile e all'elevata efficienza nella separazione di cariche fotoindotte, le porfirine sono ampiamente utilizzate come sensibilizzatori in celle solari *dye-sensitized* (DSSC) e in fotocatalizzatori ibridi per la produzione di idrogeno e la riduzione della CO₂¹⁶³. In questi sistemi, la porfirina può svolgere più ruoli simultanei:

- agire come fotoassorbitore, trasferendo elettroni a semiconduttori come TiO₂, ZnO o g-C₃N₄;
- funzionare come centro redox attivo, facilitando la riduzione o l'ossidazione di specie chimiche in soluzione;
- costituire un ponte elettronico tra componenti organici e inorganici in sistemi a eterogiunzione.

Particolarmente interessanti sono le strutture MOF metallo-porfiriniche, che organizzano le unità porfiriniche in una rete tridimensionale altamente ordinata. Questi MOF consentono di aumentare la densità dei siti catalitici attivi, migliorare il trasporto elettronico e ridurre la ricombinazione delle cariche generate dalla luce. In particolare, MOF porfirinici funzionalizzati con acido octadecylfosfonico (OPA) (Figura 1.31) hanno mostrato un ampio assorbimento della luce visibile e una risposta fotocorrente rapida e stabile. Questi materiali hanno dimostrato un'elevata efficienza nella riduzione del CO₂ a formiato sotto irraggiamento visibile, con tassi medi di reazione pari a 330, 260 e 258 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ rispettivamente per OPA@PCN-222, OPA@PCN-223 e OPA@PCN-224, confermando il potenziale dei MOF porfirinici come piattaforme fotocatalitiche avanzate^{160,164}.

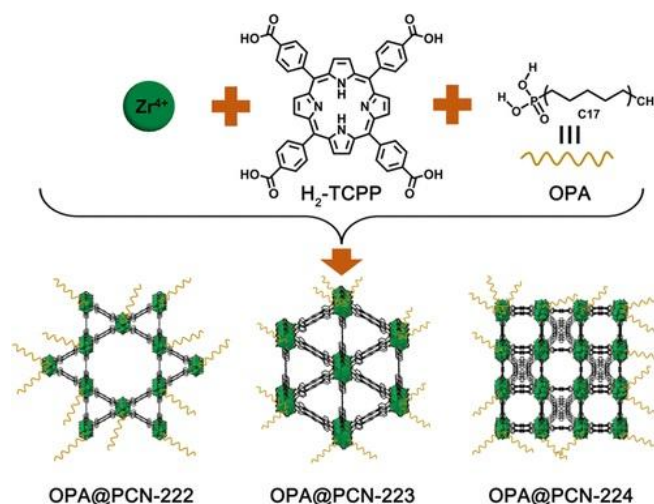


Figure 1.31. Schema strutturale dei MOF porfirinici OPA@PCN-222, OPA@PCN-223 e OPA@PCN-224. Le unità porfiriniche coordinano cluster di zirconio (Zr_6) e sono funzionalizzate con acido octadecylfosfonico (OPA), conferendo idrofobicità, maggiore assorbimento della luce visibile e elevata densità di siti catalitici per la fotocatalisi della riduzione del CO_2 a formiato. Adattata da rif.¹⁶⁴

Diversi studi hanno evidenziato come i fotocatalizzatori basati su porfirine promuovano efficacemente lo splitting dell'acqua sotto irraggiamento visibile, favorendo l'evoluzione dell'idrogeno grazie alla sinergia tra il centro porfirinico e lo scheletro metallico del MOF. In questo contesto, lavori recenti hanno dimostrato che la scelta della porfirina e la progettazione della struttura del framework sono determinanti per l'efficienza fotocatalitica. Ad esempio, Zhou e collaboratori¹⁶⁵ hanno confrontato diverse porfirine meso-sostituite all'interno di MOF, evidenziando che H_2TCFP (tetrakis[4-(trifluoromethyl)fenil]porfirina) e H_2TCTP (tetrakis[4-(trichloro-phenil)porfirina]) raggiungono tassi di evoluzione dell'idrogeno superiori a H_2TmCPP (tetrakis[4-metossifenil]porfirina), rispettivamente 10.8 e $9.7 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ contro $8.0 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, grazie a una migliore separazione delle cariche fotogenerate e all'ottimizzazione dell'assorbimento della luce visibile. In parallelo, un altro studio dello stesso anno ha mostrato che framework organici covalenti bidimensionali (COF) (Figura 1.32) basati su porfirine possono funzionare come efficaci fotocatalizzatori per la produzione di idrogeno, combinando buona attività fotocatalitica e stabilità chimica¹⁶⁶. L'integrazione di unità porfiriniche in strutture porose e materiali ibridi apre scenari promettenti per lo sviluppo di dispositivi energetici avanzati. L'approccio bottom-up permette un controllo preciso sulla disposizione dei centri metallici e sul microambiente circostante, ottimizzando così la selettività delle reazioni e la stabilità dei materiali.

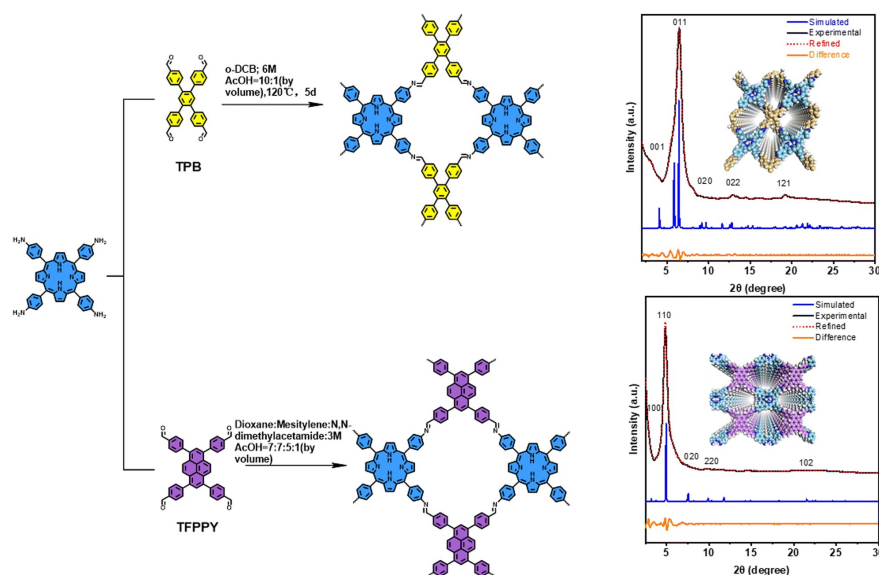


Figure 1.32. Sintesi e struttura di due COF porfirinici bidimensionali: TPB-TAPP-COF (in alto) e TFPPY-TAPP-COF (in basso). Le reti sono formate dall'assemblaggio tra linker porfirinici (TAPP, blu) e unità aldeidiche (TPB, giallo; TFPPY, viola). Gli spettri a raggi X a destra mostrano un buon accordo tra dati sperimentali e simulati, confermando l'ordine cristallino delle strutture. Le immagini inset illustrano le configurazioni tridimensionali dei framework, evidenziando la differente topologia dei COF sintetizzati. Adattata da Rif.¹⁶⁶

Grazie alla combinazione di assorbimento ottico, capacità di separazione delle cariche e attività catalitica, le porfirine si confermano piattaforme molecolari versatili per l'energia pulita, capaci di fondere le proprietà fotofisiche dei sistemi organici con l'efficienza della catalisi eterogenea in un unico materiale. Questi progressi suggeriscono che MOF e COF porfirinici possano giocare un ruolo centrale nella produzione sostenibile e nell'utilizzo di idrogeno, nella riduzione della CO₂ e nella progettazione di celle fotovoltaiche e fotocatalitiche di nuova generazione.

1.6.4 Porfirine come componenti supramolecolari funzionali in matrici polimeriche

Oltre alle loro ben note proprietà spettroscopiche ed elettroniche, le porfirine presentano caratteristiche strutturali che le rendono particolarmente interessanti come componenti funzionali all'interno di materiali polimerici. Il macroanello tetrapirrolico, facilmente funzionalizzabile e capace di coordinare numerosi ioni metallici, può partecipare a diverse interazioni non covalenti, tra cui stacking, legami a idrogeno e interazioni elettrostatiche. Questa versatilità ha reso le porfirine sistemi modello ampiamente studiati nella chimica supramolecolare, dove è stato dimostrato che tali molecole possono autoassemblarsi in architetture ordinate e dinamiche attraverso interazioni intermolecolari reversibili^{167,168}. In matrici polimeriche o polielettrolitiche, queste proprietà possono influenzare l'organizzazione locale del materiale, contribuendo alla modulazione della morfologia dei domini idrofili e alla stabilizzazione delle reti di trasporto protonico. In questo contesto, l'introduzione di unità porfiriniche in membrane polimeriche a scambio protonico rappresenta una strategia promettente per la progettazione di materiali funzionali avanzati. La tendenza delle porfirine a formare aggregati supramolecolari di tipo H e J, guidati principalmente da interazioni

elettrostatiche e di stacking tra i macroanelli aromatici, è ben documentata in letteratura ed è associata alla formazione di strutture supramolecolari con geometrie e proprietà elettroniche distinte^{167,169}. Quando tali unità sono incorporate in matrici polimeriche, i processi di aggregazione possono favorire la formazione di domini parzialmente ordinati all'interno della membrana, contribuendo alla stabilizzazione della nanostruttura del materiale e facilitando l'organizzazione dei percorsi di conduzione protonica. In questa prospettiva, l'autoassemblaggio delle porfirine assume un ruolo che va oltre la semplice formazione di strutture aggregate, diventando uno strumento di progettazione razionale dei materiali. La possibilità di modulare la funzionalizzazione periferica delle porfirine, la natura dei centri metallici coordinati e le interazioni supramolecolari coinvolte consente infatti di controllare l'organizzazione nanostrutturale della matrice polimerica e di ottimizzare le proprietà di conduzione protonica e stabilità operativa delle membrane. Studi recenti hanno dimostrato che l'integrazione di sistemi porfirinici in materiali polimerici può migliorare la stabilità morfologica e le prestazioni elettrochimiche delle membrane destinate alle celle PEMFC^{96,170}. Alla luce di queste considerazioni, l'approccio sviluppato in questo lavoro si basa sull'impiego delle porfirine come unità supramolecolari funzionali, progettate per interagire con la matrice polimerica e contribuire alla formazione di strutture organizzate su scala nanometrica. In tale strategia, i fenomeni di autoassemblaggio vengono sfruttati come strumenti di ingegnerizzazione dei materiali, con l'obiettivo di modulare la morfologia della membrana e promuovere percorsi di trasporto protonico più efficienti nelle membrane destinate alle celle PEMFC.

1.7 Celle a Combustibile a Scambio Anionico (AEMFC)

1.7.1 Principio di funzionamento delle AEMFC

Le AEMFC sono dispositivi che utilizzano una AEM per il trasporto di ioni di OH⁻, contrariamente alle PEMFC che conducono ioni H⁺. La Figura 1.33 mostra una rappresentazione schematica di una cella AEMFC con alimentazione a idrogeno. L'idrogeno umidificato che arriva all'anodo attraversa il GDL anodico e raggiunge il CL, dove reagisce con gli ioni OH⁻ nella membrana, generando acqua e liberando elettroni. La reazione anodica è:



Gli elettroni percorrono il circuito esterno, compiendo lavoro elettrico, e giungono infine al catodo. Qui, viene fornita una fonte di ossigeno gassoso umidificato che viene ridotto al CL catodico per formare nuovi ioni OH⁻, che vengono quindi trasportati di nuovo all'anodo attraverso la AEM per partecipare alla HOR anodica. La reazione ORR è mostrata nell'Eq. (1.15):



La reazione globale che combina la HOR data dall'Eq. (1.14) e la ORR data dall'Eq. (1.15) è la seguente:

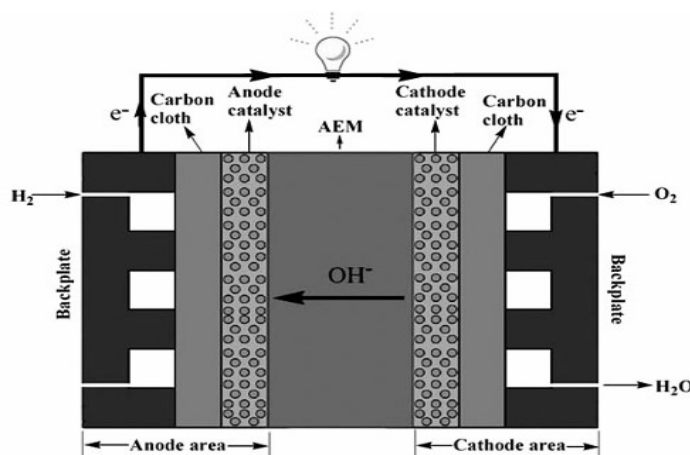


Figura 1.33. Schema illustrativo di una cella AEMFC, alimentata con idrogeno. Adattata da Rif.¹⁷¹

L'umidificazione dei gas reagenti, con particolare riferimento all'aria alimentata al catodo, riveste un'importanza cruciale per il corretto funzionamento delle AEMFC. In ambiente alcalino, la ORR richiede la presenza di acqua come reagente, come riportato nell'Eq. 1.16. L'acqua è quindi essenziale per la formazione degli ioni OH^- al catodo, i quali rappresentano le specie ioniche conduttrici nel sistema. La presenza di molecole d'acqua facilita la mobilità degli ioni idrossido, che, pur essendo specie "hard" di piccole dimensioni, mostra un'elevata mobilità. Questa caratteristica è attribuibile non solo al trasporto veicolare idrodinamico (ossia lo spostamento dell'ione accompagnato dal proprio guscio di solvatazione), ma anche a un meccanismo di diffusione strutturale più complesso. Quest'ultimo differisce dal tradizionale meccanismo di Grotthuss, basato su trasferimenti protonici lungo una catena lineare di molecole d'acqua, e prevede un processo tridimensionale di riorganizzazione dinamica della rete di legami a idrogeno che coinvolge numerose molecole d'acqua nel primo strato di idratazione dello ione. Questo tipo di diffusione strutturale risulta efficace solo in presenza di un'elevata disponibilità di acqua, confermando l'importanza di un'accurata gestione dell'umidificazione per garantire un'efficiente conduzione ionica. Una rappresentazione schematica dei meccanismi di trasporto ionico descritti è riportata in Figura 1.34. A differenza delle PEMFC, nelle AEMFC il flusso ionico è orientato dal catodo verso l'anodo. Questo comporta un fenomeno di elettro-osmosi inversa, che determina il trascinamento di molecole d'acqua dalla zona catodica a quella anodica. Tale effetto può indurre la disidratazione del catodo e, al contempo, causare un accumulo eccessivo di acqua nell'area anodica, con possibili conseguenze negative sul bilancio complessivo dell'acqua e sulla distribuzione dei reagenti. Analogamente a quanto osservato nelle PEMFC, un'insufficiente idratazione della membrana conduce a un aumento della resistenza al trasporto ionico, con conseguente peggioramento delle prestazioni elettrochimiche della cella. Pertanto, la gestione dell'acqua nelle AEMFC rappresenta un aspetto critico per garantire sia un'adeguata disponibilità di acqua per la

reazione catodica, sia un livello di idratazione sufficiente a sostenere la conduzione ionica all'interno della membrana.

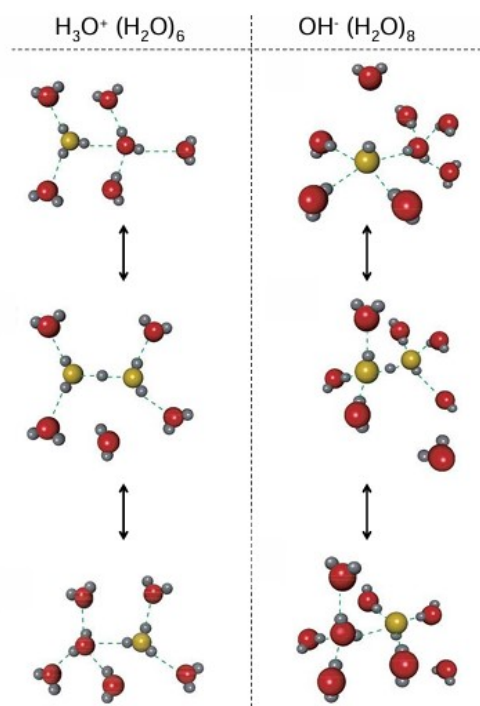


Figura 1.34. Rappresentazione del meccanismo di diffusione strutturale degli ioni ossonio e idrossido all'interno dell'acqua, evidenziando il riassetto delle molecole di acqua immediatamente coinvolte nel processo. Non sono mostrati gli ulteriori riarrangiamenti delle molecole di solvente nei gusci di idratazione più esterni. Immagine adattata da rif.¹⁷²

1.7.2 Vantaggi e sfide rispetto alle PEMFC

L'ambiente alcalino tipico delle celle AEMFC offre notevoli vantaggi dal punto di vista catalitico, permettendo l'impiego di materiali alternativi al platino. In particolare, la ORR in mezzo alcalino presenta un sovrapotenziale inferiore rispetto all'ambiente acido delle PEMFC, facilitando così una cinetica di reazione più favorevole. Ciò consente l'utilizzo di elettrocatalizzatori a base di metalli non appartenenti al gruppo del platino (*non-PGM*), contribuendo alla significativa riduzione dei costi complessivi del sistema e alla diminuzione della dipendenza da risorse critiche. Nel contesto delle AEMFC, sono stati studiati diversi catalizzatori a base di metalli meno nobili come oro e argento per la reazione catodica, e cobalto, nichel e ferro per la reazione anodica. Questi materiali, che in ambiente acido tendono a mostrare scarsa stabilità elettrochimica e bassa attività catalitica, si comportano in modo molto più promettente in condizioni alcaline¹⁷³⁻¹⁷⁵. Negli ultimi anni sono stati proposti nuovi materiali per elettrocatalizzatori in AEMFC, tra cui il grafene drogato con iodio, utilizzato come supporto elettrocatalitico a basso costo. Questo approccio ha dimostrato buone prestazioni in ambiente alcalino, grazie al miglioramento della conducibilità elettrica e a una più favorevole distribuzione dei siti attivi per la reazione ORR. L'introduzione di atomi di iodio nella struttura del grafene contribuisce infatti a modulare le proprietà elettroniche del materiale, favorendo l'interazione con l'ossigeno e migliorando l'attività elettrocatalitica complessiva¹⁷⁶. Un'altra

classe di materiali recentemente esplorata è rappresentata dagli elettrocatalizzatori derivati da strutture di tipo MOF. Questi materiali, grazie alla loro elevata versatilità chimica e alla possibilità di modulare composizione e microstruttura, rappresentano promettenti candidati come elettrocatalizzatori no-PGM per il catodo delle AEMFC, contribuendo alla riduzione dei costi e al superamento di barriere tecnologiche. A seguito di trattamenti termici controllati, alcune MOF danno origine a strutture nanoporose a base carboniosa, contenenti metalli di transizione (come cobalto, ferro o nichel) distribuiti in matrici eterodopate, generalmente con azoto. Tali materiali mostrano un'elevata attività per la reazione ORR in ambiente alcalino, unitamente a una buona stabilità operativa e a un'ampia superficie specifica, tutte caratteristiche essenziali per l'impiego in dispositivi AEMFC^{177,178}. Tuttavia, tale approccio presenta anche alcune limitazioni intrinseche, tra cui processi di sintesi complessi e poco riproducibili, che ne limitano la scalabilità. La gestione e la stabilità dei siti attivi (es. Fe–Nx) in condizioni operative restano sfide aperte, così come la possibile presenza di specie metalliche residue non attive. Inoltre, l'elevata porosità, se non opportunamente controllata, può compromettere la gestione dei flussi di reagenti e prodotti negli elettrodi, influenzando negativamente le prestazioni in cella. Un ulteriore aspetto rilevante riguarda, come anticipato nella sezione precedente, la gestione dell'acqua all'interno delle AEMFC. Per un'opportuna idratazione è di fondamentale importanza un design accurato del sistema, che includa strategie di umidificazione differenziata dei reagenti, materiali con elevata ritenzione idrica e architetture ottimizzate degli elettrodi e dei canali di flusso. L'integrazione di membrane con elevata capacità di idratazione e l'adozione di configurazioni di flusso adeguate consentono un controllo più efficace della distribuzione dell'acqua, migliorando l'affidabilità del sistema nel tempo. Tuttavia, il bilanciamento tra evaporazione, trasporto ionico e rimozione dell'acqua in eccesso resta una delle principali sfide progettuali rispetto alle PEMFC, richiedendo un approccio ingegneristico più sofisticato per garantire prestazioni ottimali in diverse condizioni operative. Inoltre, l'ambiente alcalino consente di evitare l'utilizzo di materiali costosi e sensibili alla corrosione, come acciai rivestiti o titanio, richiesti invece nelle PEMFC per resistere all'ambiente acido. Questo si traduce in una maggiore flessibilità nella scelta dei materiali per piastre bipolari, guarnizioni e componenti strutturali, con conseguente riduzione dei costi di sistema. La minore aggressività chimica dell'ambiente alcalino consente anche una più lunga vita operativa dei componenti, contribuendo alla durabilità complessiva della cella. In aggiunta, la possibilità di operare a temperature moderate (generalmente 60–80 °C) semplifica il bilancio termico e l'integrazione con sistemi ausiliari più compatti, favorendo l'impiego delle AEMFC in applicazioni stazionarie e mobili¹⁷⁹. Le AEM rappresentano uno dei componenti più critici delle AEMFC, influenzandone significativamente i costi, le prestazioni e la durata operativa. Uno dei principali vantaggi rispetto alle PEM è la possibilità di utilizzare polimeri a base non fluorurata, evitando materiali costosi e difficilmente smaltibili come i fluoropolimeri (es. Nafion). Questo consente una maggiore flessibilità nella selezione dei materiali e una significativa riduzione dei costi di produzione, rendendo le AEMFC una soluzione potenzialmente più economica e sostenibile¹⁸⁰. Tuttavia, nonostante questi benefici, la commercializzazione su larga scala delle AEMFC è ancora limitata. A differenza delle PEMFC, dove il Nafion è ampiamente accettato come *benchmark* tecnologico per via delle sue prestazioni consolidate, nel caso delle AEM manca ancora uno standard industriale universalmente riconosciuto. Le AEM attualmente in fase di sviluppo presentano ancora

diverse criticità, tra cui la complessità dei processi di sintesi, la limitata stabilità chimica e termica in ambiente alcalino e una conducibilità ionica generalmente inferiore rispetto alle PEM. In particolare, la degradazione a lungo termine dei gruppi cationici funzionali e la bassa efficienza nel trasporto degli ioni OH^- costituiscono alcune delle principali sfide tecnologiche che ne limitano l'applicazione¹⁸¹. Per affrontare queste problematiche, è fondamentale sviluppare membrane AEM avanzate che siano in grado di combinare un'elevata conducibilità, una buona stabilità operativa nel tempo e una sintesi compatibile con la produzione su scala industriale. Il superamento di queste sfide rappresenta una condizione essenziale per consentire alle AEMFC di competere efficacemente con le più mature tecnologie PEMFC in ambito commerciale.

1.7.3 Materiali per membrane AEM: caratteristiche e requisiti

Le AEM sono state impiegate storicamente come membrane di separazione in numerosi ambiti, tra cui la dissalazione dell'acqua di mare, il recupero di ioni metallici da acque reflue, l'elettrodialisi e diversi processi di bio-separazione¹⁸². Tuttavia, le membrane utilizzate in questi contesti presentano spesso limitazioni in termini di stabilità chimica e conducibilità ionica, risultando inadeguate a soddisfare i requisiti più stringenti richiesti nelle celle AEMFC¹⁸³. In generale, tra i vari componenti che costituiscono un'unità di MEA, le AEM e gli ionomeri a scambio anionico rappresentano elementi critici, poiché influenzano in modo diretto sia le prestazioni che la durabilità del dispositivo. Un'AEM ideale dovrebbe garantire, simultaneamente, un'elevata conducibilità degli ioni idrossido durante le reazioni elettrochimiche che si verificano nel funzionamento delle AEMFC, un'eccellente tolleranza agli ambienti fortemente alcalini, un basso grado di *swelling* e una buona stabilità meccanica¹⁷⁹. Inoltre, in un'ottica di trasferimento tecnologico e potenziale applicazione commerciale, risulta fondamentale che sia i monomeri sia i polimeri utilizzati per la sintesi delle AEM possano essere ottenuti attraverso percorsi sintetici semplici, economicamente sostenibili e facilmente scalabili. I recenti progressi nella progettazione di materiali polimerici hanno permesso di migliorare la stabilità chimica e termica delle AEM, estendendo la finestra operativa delle celle AEMFC e contribuendo al miglioramento delle prestazioni e della durabilità. In particolare, i polimeri aromatici funzionalizzati offrono una combinazione favorevole di conducibilità anionica, resistenza termo-meccanica e stabilità in ambiente alcalino. La scelta del polimero di base riveste un ruolo centrale nello sviluppo di AEM ad alte prestazioni. Tra i materiali più comunemente impiegati si annoverano i poliarileni eterei, una famiglia di polimeri aromatici caratterizzati da elevata stabilità termica e chimica. I principali rappresentanti di questa classe includono i polisolfoni (PSF), i poli(eter chetoni), i poli(eterimmidi), i poli(eterossadiazoli), i poli(fenileni ossidi) e i polifenileni. Tali polimeri, grazie alla loro struttura rigida e alla possibilità di essere facilmente funzionalizzati con gruppi ionici, costituiscono una base ideale per la realizzazione di IEM ad alte prestazioni¹⁸⁴⁻¹⁸⁶. Le proprietà chimico-fisiche ed elettrochimiche di una AEM dipendono fortemente dalla struttura molecolare del polimero selezionato, dalla sua conformazione tridimensionale, dalla libertà di rotazione dei legami chimici e, in particolare, dal tipo e dal grado di funzionalizzazione ionica. In questo contesto, la IEC rappresenta uno dei parametri chiave: essa determina la densità dei siti attivi per il trasporto degli ioni idrossido e, di conseguenza, incide direttamente sulla conducibilità della

membrana. Tuttavia, un'elevata IEC comporta anche un eccessivo assorbimento di acqua ed effetti di diluizione e *swelling*, fenomeni che possono compromettere l'integrità meccanica del materiale e la conducibilità. È pertanto necessario individuare un punto di equilibrio ottimale tra un'adeguata capacità di trasporto ionico e la stabilità strutturale della membrana. La conducibilità anionica di una membrana AEM è influenzata dalla natura chimica, dalla disposizione spaziale e dalla densità dei gruppi funzionali presenti lungo la catena polimerica. Tra questi, la scelta del gruppo cationico riveste un ruolo centrale, poiché ne determina sia la stabilità in ambiente fortemente alcalino sia la capacità di favorire il trasporto efficiente degli ioni idrossido. In particolare, i gruppi a base di ammonio quaternario (QA) rappresentano una delle soluzioni più comunemente adottate grazie alla loro relativa facilità di sintesi e compatibilità con numerosi polimeri di supporto. Attualmente, la maggior parte delle AEM è realizzata a partire da polimeri idrocarburici funzionalizzati con gruppi QA, scelti per la loro maggiore stabilità termica e chimica rispetto ai gruppi ammonio terziari o primari. Tuttavia, le AEM polimeriche funzionalizzate con QA mostrano una limitata stabilità in ambiente alcalino, dove sono soggetti a meccanismi di degradazione in presenza di OH^- come la sostituzione nucleofila e la β -eliminazione che comportano la rottura dei gruppi funzionali e una conseguente diminuzione della conducibilità¹⁸⁷ (Figura 1.35).

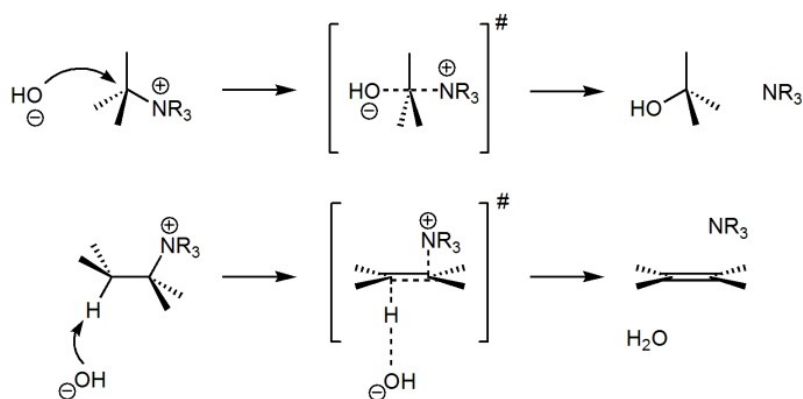


Figura 1.35. Meccanismi di degradazione di un ammonio quaternario in presenza di ioni idrossido: reazione di sostituzione nucleofila bimolecolare ($\text{S}_{\text{N}}2$) in alto e eliminazione di Hofmann in basso, con i rispettivi stati di transizione. L'attacco dell'idrossido avviene sul carbonio α nella reazione $\text{S}_{\text{N}}2$ e sul protone β nel meccanismo di eliminazione.

Nella reazione di sostituzione l'idrossido attacca un carbonio α , quindi la molecola procede attraverso uno stato di transizione a bipyramidale trigonale che produce una ammina e alcol come prodotti di reazione. La β -eliminazione (nota anche come eliminazione di Hofmann) richiede la presenza di un protone in posizione β che viene poi estratto dall'idrossido, procedendo attraverso uno stato di transizione simile sia ai prodotti che ai materiali di partenza, con formazione di un alchene, un'ammina e acqua. I percorsi di degradazione delle AEM tendono a competere tra loro, con reazioni di sostituzione ed eliminazione che si influenzano reciprocamente. La reazione predominante può variare in base alla struttura cationica, al solvente e alla temperatura. La modifica della velocità di un percorso di reazione può accelerarne un altro, creando una relazione complessa tra la struttura molecolare e la stabilità alcalina della membrana¹⁸⁸. Ad esempio, la β -eliminazione diventa più favorevole a temperature più elevate e procede più rapidamente quando il nucleofilo e il gruppo uscente si

trovano in una posizione anti-periplanare (con un angolo di 180° tra i due gruppi). Al contrario, la sostituzione nucleofila (S_N2) è ostacolata da grandi sostituenti legati all'azoto, che impediscono l'avvicinamento dell'anione OH^- ai carboni α . Qualunque sia il meccanismo di degradazione che si verifica, la conseguenza principale è una perdita significativa di conducibilità ionica e funzionalità della membrana. Questi processi di degradazione limitano la durata e l'efficienza delle AEM, compromettendo quindi le loro prestazioni nelle AEMFC, in condizioni operative severe, soprattutto a temperature superiori ai $60^\circ C$. Oltre alla natura dei gruppi cationici presenti nella membrana, anche altri aspetti strutturali influenzano in modo significativo le prestazioni delle AEM. Uno dei parametri più importanti è il grado di reticolazione chimica (*cross-linking*), che definisce il livello di connessione tra le catene polimeriche (Figura 1.36). Una reticolazione moderata può migliorare la stabilità meccanica e ridurre lo *swelling*. Tuttavia, un'eccessiva reticolazione può compromettere la flessibilità del materiale e limitarne la mobilità ionica, con conseguente riduzione della conducibilità. Anche il peso molecolare del polimero base influisce sulle proprietà della membrana: catene più lunghe conferiscono maggiore robustezza meccanica e migliore resistenza alla degradazione, migliorando la durabilità complessiva del materiale¹⁸⁹. Oltre alla stabilità chimica, nella progettazione degli ionomeri è necessario considerare anche la geometria dello scheletro polimerico, in particolare la curvatura e la capacità di adsorbimento sulla superficie del catalizzatore. Questi aspetti influenzano direttamente la dispersione dell'ionomero nella fase elettrodica e la formazione di interfacce efficienti per il trasporto ionico, elementi fondamentali per garantire elevate prestazioni elettrochimiche¹⁸¹.

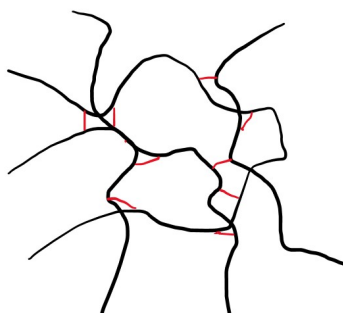


Figura 1.36. Schema delle catene polimeriche con reticolazioni chimiche (evidenziate in rosso).

Come per le PEM, anche per le AEM è necessario raggiungere un bilanciamento efficace tra tutte queste proprietà e ciò rappresenta una sfida progettuale complessa, dovuta alla natura intrinsecamente eterogenea delle membrane ionomeriche. Questi materiali presentano una struttura nanometrica disomogenea, caratterizzata da una distribuzione irregolare dei domini idrofili e idrofobi (Figura 1.37). In particolare, la presenza di gruppi cationici idrofili e di uno scheletro polimerico prevalentemente idrofobico favorisce la separazione di fase. Tale processo porta alla formazione di una morfologia percolante caratterizzata da canali contenenti acqua, i quali costituiscono i canali ionici per il trasporto degli ioni OH^- ¹⁹⁰. Le proprietà risultanti, come la composizione locale (in particolare il contenuto e la distribuzione dell'acqua) e la morfologia interna, possono variare sensibilmente in risposta a fattori ambientali esterni quali temperatura, umidità relativa e tempo di esposizione. Ad esempio, la formazione e la continuità dei canali

ionici dipendono strettamente dalla quantità di acqua assorbita, che a sua volta influisce direttamente sulla conducibilità anionica e sulla stabilità meccanica del materiale¹⁹¹.

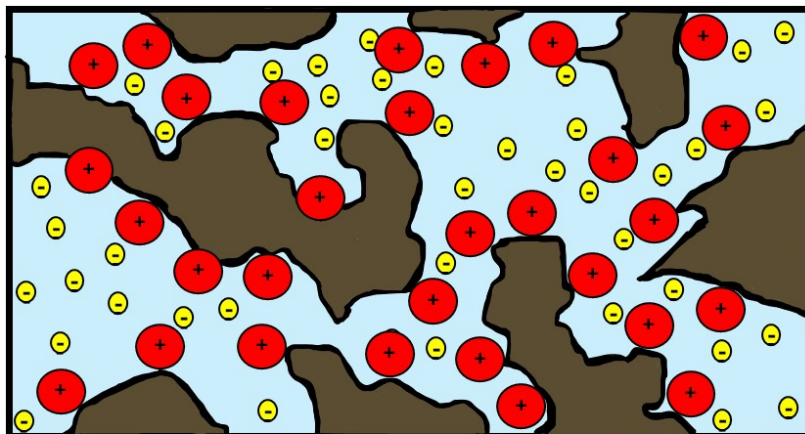


Figura 1.37. Rappresentazione schematica della nanomorfologia di una membrana polimerica a scambio anionico in stato idratato. Il trasporto ionico avviene principalmente all'interno delle regioni idrofile (in blu), ricche d'acqua, mentre le aree idrofobe (in grigio) garantiscono la stabilità meccanica della membrana. Per semplicità, nella figura non sono mostrati i complessi ione-acqua né i dettagli della struttura polimerica.

La stabilità del polimero di supporto rappresenta un parametro progettuale fondamentale nella sintesi di nuove AEM. Oltre alla degradazione dei gruppi funzionali cationici, anche lo scheletro polimerico della membrana può essere soggetto a instabilità in condizioni alcaline, rappresentando un ulteriore limite alla durabilità dei materiali AEM. Alcuni polimeri comunemente impiegati, come i polisolfoni standard o i poli(fenileni ossidi), contengono unità strutturali vulnerabili all'ambiente fortemente basico, in particolare legami eterei e atomi di carbonio quaternari. Questi gruppi chimici sono suscettibili all'attacco nucleofilo di OH^- che può portare alla scissione delle catene polimeriche, con conseguente perdita di integrità meccanica e diminuzione delle prestazioni elettrochimiche della membrana nel tempo (Figura 1.38)^{192,193}.

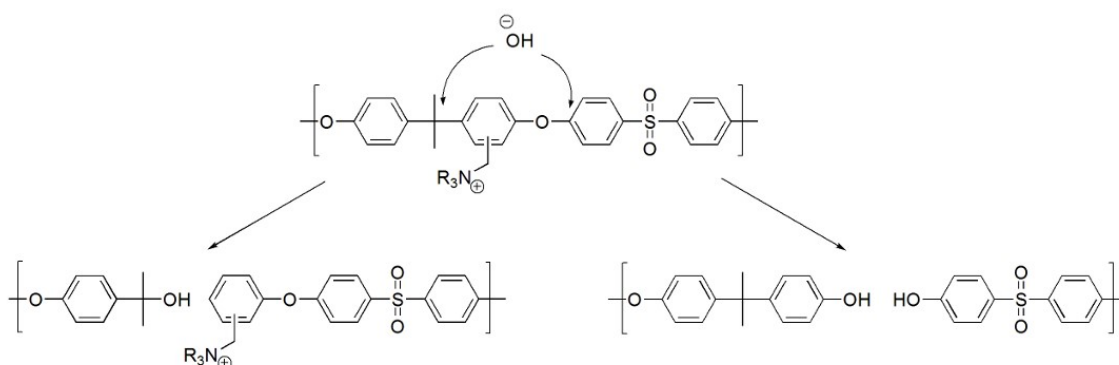


Figura 1.38. Scissione del polimero indotta da ioni idrossido in un poli(eter-solfone), localizzata principalmente in corrispondenza degli atomi di carbonio quaternari e dei legami etere.

Architetture polimeriche progettate per escludere gruppi elettron-donatori flessibili e intrinsecamente vulnerabili ad attacchi nucleofili – come i legami eterei – hanno dimostrato una maggiore resistenza chimica in ambienti fortemente alcalini, migliorando la durabilità operativa

dei dispositivi. In particolare, sono stati sviluppati ionomeri alternativi basati sul policarbazolo, un'architettura coniugata in grado di facilitare il trasporto anionico mantenendo al contempo una buona stabilità chimica in ambiente alcalino. Inoltre, la presenza di anelli carbazolici permette una funzionalizzazione mirata per migliorare la conducibilità anionica, rendendo questi materiali polimerici adatti per la preparazione di AEM ad elevate prestazioni¹⁹⁴. Studi recenti hanno inoltre evidenziato che l'ottimizzazione della sintesi di membrane AEM basate su Aquivion® – mediante un attento controllo degli agenti disperdenti e dei tempi di reazione – consentendo così di ottenere materiali con un buon bilanciamento tra proprietà meccaniche, conducibilità e stabilità chimica in condizioni alcaline prolungate¹⁹⁵. Un recente avanzamento nella progettazione delle AEM per celle AEMFC è rappresentato dall'impiego di polimeri a base di poli(arilenepiperidinio) con backbone aromatico privo di legami eterei. In alcuni casi, i materiali sono stati reticolati o modificati con agenti inorganici per migliorarne la microstruttura e le proprietà chimico-fisiche, rendendoli candidati altamente promettenti per applicazioni elettrochimiche in ambiente alcalino, incluse AEMFC e sistemi di elettrolisi¹⁹⁶. Inoltre, una strategia riportata in letteratura ha dimostrato che è possibile ottenere un bilanciamento efficace tra conduzione ionica e contenimento dello *swelling* anche senza ricorrere a valori elevati di IEC. Tale approccio prevede l'introduzione di legami trasversali (*cross-linking*) mediante *spacers* eterei tra due unità di 1,4-diazabicyclo[2,2,2]ottano (DABCO), applicate su un backbone di policlorometil-polisulfone. Le membrane sviluppate secondo questo metodo hanno mostrato una conducibilità ionica di circa 31 mS cm⁻¹ a 25 °C con un valore di IEC relativamente basso (1.08 mmol g⁻¹), un assorbimento d'acqua del 95 % e un indice di *swelling* del 27 %, oltre a una buona stabilità in NaOH 1 M a 80 °C per 150 ore¹⁹⁷. Un approccio efficace per ridurre i processi di degradazione basati su eliminazione E2 consiste nell'introdurre vincoli strutturali che forzino i protoni in posizione β in una configurazione eclittica, meno favorevole alla reazione rispetto alla più comune conformazione anti-periplanare. Ciò può essere ottenuto mediante l'impiego di strutture cicliche rigide o a gabbia, in grado di limitare la libertà conformazionale del gruppo QA. Esempi rilevanti includono i gruppi basati su DABCO o su pirrolidina, che impongono una geometria spaziale tale da impedire l'allineamento necessario per l'attacco base-indotto e la conseguente eliminazione (Figura 1.39).

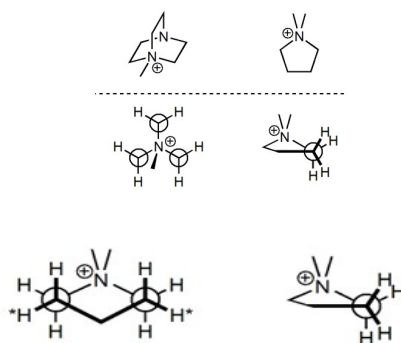


Figura 1.39. Strutture e proiezioni di Newman dei cationi: N,N-dimetilpirrolidinio (DMPyP) e DABCO. I protoni in posizione beta e in conformazione anti-periplanare sono marcati con un asterisco.

In questo contesto, studi recenti hanno evidenziato, in modo inaspettato, un'elevata resistenza alla degradazione da parte dei cationi QA basati su piperidina, una struttura ciclica a sei termini precedentemente poco esplorata. Tale stabilità sembra derivare dalla geometria dell'anello piperidinico, che impone angoli e lunghezze di legame distorti rispetto ai valori ideali, ostacolando così la formazione degli stati di transizione necessari per le reazioni di eliminazione o di sostituzione. Questo effetto geometrico comporta un aumento dell'energia di attivazione, migliorando la resistenza chimica del gruppo ionico¹⁸⁸. Cationi derivati da anelli a cinque termini, come quelli basati su pirrolidina, hanno mostrato anch'essi una stabilità relativamente buona. Tuttavia, la tensione conformazionale associata a queste strutture può rappresentare un fattore di instabilità. L'energia interna necessaria per mantenere la geometria vincolata può ridurre la barriera energetica verso altri potenziali meccanismi di degradazione. Una versione benzilata della molecola DABCO, ovvero la 1-benzil-4-aza-1-azoniobiciclo[2.2.2]ottano (BAABCO), è stata identificata da Bauer et al. come la più stabile tra diversi gruppi QA analizzati, suggerendo che l'impiego di strutture cicliche rigide rappresenti una strategia efficace per migliorare la durabilità delle membrane AEM in condizioni operative severe^{188,198,199}. La Tabella 1.3 presenta un confronto tra diverse membrane AEM attualmente disponibili in commercio, classificate in base alla struttura dello scheletro polimerico e ai gruppi QA presenti. La tabella include la IEC, la conducibilità ionica, la resistenza specifica per unità di area (ASR), la resistenza meccanica (*tensile strength*) e lo spessore della membrana. Le proprietà riportate provengono da dati tecnici dei produttori o da letteratura scientifica.

Azienda	Membrana	IEC (mmol g ⁻¹)	Conducibilità (mS cm ⁻¹)	Resistenza meccanica (MPa)	Spessore (μm)	ASR (area-specific resistance) (Ω·cm ²)	Note
DioxideMaterials / Versogen	Sustainion X37-50	1.67 – 2.04	80 (1 M KOH)	>5	50	0.045 (1 M KOH)	Fragile a secco; disponibile versione PTFE-rinforzata
Fumatech	FAA-3-30	1.2– 1.4	3–8	25–40	26–34	<2.0	Stabilità moderata
	FAA-3-50	1.4– 1.7	4.5–6.5	30–60	45–55	0.6–1.5	Buon compromesso IEC/proprietà meccaniche
	FAA-3-PK-75	2.1– 2.5	56±1	60	70–80	1.2–2.0	Versione ad alta IEC
IonomerInnovations	Aemion™ A201	1.7	42	50	25	0.21–0.33	Eccellente stabilità chimica; backbone aromatico
	Aemion™ A901	1.7	28	50	50	0.42–0.67	Alta durabilità in AEMFC e AEMWE
Tokuyama	AF1-HNN5-25	1.4– 1.7	56±1	60	25	0.063	Ottima conducibilità anionica
	AF1-HNN5-50	1.4– 1.7	40±2	60	50	0.13	Migliore resistenza meccanica vs 25 μm
	AF1-HNN8-25	2.1– 2.5	131±1	60	25	–	IEC elevata; elevato swelling
	AF1-HNN8-50	2.1– 2.5	102±3	60	50	–	Versione ispessita per mitigare lo swelling
Orion Polymer / Orion™	PiperION-A-20	~2.3 5	38	>30	20	>0.06	Elevata stabilità a lungo termine
	PiperION-A-80	~2.3 5	~150	>50	80	–	Membrana ad alta IEC per AEMFC e AEMWE
TM1 (lab-scale)	—	2.19	150	—	80	—	Prestazioni elevate, non commerciale

Tabella 1.3. Riepilogo delle proprietà riportate di alcune AEM per celle a combustibile ad idrogeno disponibili commercialmente.

1.7.4 Porfirine nelle AEM: strategie di integrazione e design funzionale

Le porfirine recentemente utilizzate come sistemi funzionali in membrane a scambio protonico e già note in letteratura per l'impiego in dispositivi elettrocatalitici, non sono state, al meglio delle nostre conoscenze, ancora ampiamente indagate come materiali funzionali per l'ingegnerizzazione di membrane a scambio anionico (AEM) destinate a celle a combustibile (AEMFC). Tuttavia, la loro capacità di autoassemblaggio controllato su scala nanometrica le rende promettenti anche per l'organizzazione di domini idrofilici, cruciale per l'efficienza del trasporto degli ioni OH^- . La presenza di porfirine in forma monomerica o aggregata potrebbe contribuire alla gestione della morfologia dei domini ionici e la creazione di percorsi continui per il trasporto degli ioni OH^- in condizioni fortemente alcaline, limitando al contempo lo swelling e la degradazione chimica della matrice polimerica. Le AEM sono tipicamente funzionalizzate con siti cationici, come gruppi ammonio quaternari (QA), che favoriscono la dissociazione dell' OH^- e la conduzione ionica attraverso reti idrofile ben organizzate. In questo contesto, l'integrazione di porfirine come unità autoassemblanti potrebbe modulare la microstruttura della membrana, promuovendo la formazione di canali ionici ordinati e stabili mediante reti supramolecolari. Tra le porfirine cationiche, la TMPyP rappresenta un esempio emblematico. I gruppi piridinio quaternari conferiscono alla molecola una carica positiva stabile, permettendo di agire come centri organizzativi dei domini idrofilici. Inserita come side-chain o unità laterale nella matrice polimerica, la TMPyP può guidare la disposizione dei cluster idrofili e influenzare la microfase separazione, favorendo la continuità dei percorsi di conduzione OH^- . La combinazione di interazione di tipo stacking potrebbe facilitare la formazione di canali ionici ordinati, aumentando l'efficienza di trasporto. Studi recenti riportano che membrane AEM contenenti porfirine quaternarie autorganizzate raggiungono conduttività di OH^- superiori a $150 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ a 80°C , mantenendo stabilità in ambiente alcalino, confermando la validità di questa strategia supramolecolare per il design di percorsi ionici efficienti²⁰⁰. Le porfirine anioniche, come la TPPS, offrono ulteriori possibilità di controllo strutturale. TPPS è nota per la formazione di aggregati ordinati, in particolare J-aggregati, in matrici polimeriche confinate. In membrane composite come Nafion o sPEEK, l'incorporazione di TPPS nei domini ionici induce una riorganizzazione delle catene polimeriche, generando pattern più regolari che favoriscono l'idratazione locale e il trasporto ionico²⁰¹. Sebbene questi studi riguardino membrane a scambio protonico, il principio può essere traslato alle AEM: le porfirine anioniche possono interagire elettrostaticamente con i gruppi cationici della matrice, stabilizzare i cluster idrofilici e modulare la morfologia dei canali OH^- , migliorando l'efficienza della conduzione ionica. Nonostante questi vantaggi, l'impiego di porfirine nelle AEM presenta alcune criticità. La stabilità chimica dei macroanelli e dei gruppi funzionali in ambiente fortemente alcalino e ad alte temperature può essere limitata, determinando possibili degradazioni del filler o perdita di carica. Porphirine non covalentemente legate possono migrare o aggregarsi in modo non controllato, compromettendo l'omogeneità dei domini ionici. Inoltre, molti macroanelli porfirinici sono cromofori sensibili alla luce, esponendoli a fotodegradazione. L'inserimento di porfirine può anche influire sulla compatibilità con la matrice polimerica, modificandone le proprietà meccaniche e la processabilità, mentre il controllo dell'autoassemblaggio e degli aggregati supramolecolari

dipende fortemente dalle condizioni di concentrazione, idratazione e polarità locale. Infine, un eccesso di filler può aumentare la rigidità della membrana o favorire microfessurazioni. L'adozione di porfirine progettate come filler o come elementi organizzativi nanometrici offre quindi un bilanciamento tra potenziali vantaggi – stabilizzazione dei cluster idrofilici, miglioramento della conduzione OH^- , formazione di percorsi ionici continui e controllo morfologico – e limitazioni intrinseche legate a stabilità chimica, fotodegradazione e compatibilità polimerica. Strategie di ancoraggio chimico, confinamento nei domini polimerici e ottimizzazione delle condizioni di autoassemblaggio risultano pertanto essenziali per garantire prestazioni affidabili e durature delle membrane AEM basate su porfirine.

1.8. Finalità della tesi

Il presente lavoro è stato finanziato da Borsa D.M. 351 PNRR. In accordo con le schede di programma e criteri di ammissibilità, il progetto è stato sviluppato in collaborazione fra l'Università di Messina, il CNR-ITAE come partner industriale e l'Università di Groningen come ente estero ospitante. Il progetto di tesi si propone di sviluppare e ottimizzare nuovi materiali funzionali per celle a combustibile a membrana polimerica, sia a scambio protonico (PEMFC) sia anionico (AEMFC), con l'obiettivo di superare alcune delle limitazioni dei materiali attualmente impiegati in termini di prestazioni, durabilità, efficienza e costi. L'attenzione è rivolta alla realizzazione di membrane composite che combinano polimeri aromatici ad alta stabilità con filler funzionali quali porfirine opportunamente selezionate al fine di favorire interazioni controllate con la matrice polimerica. Lo studio ha incluso una fase preliminare volta a investigare l'interazione delle porfirine in soluzione con polimeri aromatici quali il polistirensolfonato (PSS) e polietereeterchetone solfonato (s-PEEK), al fine di identificare le condizioni ottimali in soluzione e prevedere le fasi di casting, in particolare quelle di tipo sol a 80–90 °C che precedono la formazione delle membrane cationiche. Sono state inoltre determinate le condizioni sperimentali favorevoli alla formazione di etero-aggregati porfirinici, in soluzioni a pH e forza ionica controllati grazie all'azione di polielettroliti ad alta densità di carica, come il PSS utilizzato come sistema modello. Il lavoro ha previsto la preparazione, la caratterizzazione chimico-fisica, meccanica, termica e strutturale, nonché la valutazione delle prestazioni elettrochimiche delle membrane sviluppate — sia le composite s-PEEK/porfirine sia le AEM — testate nelle condizioni operative tipiche dei dispositivi reali. L'analisi dei dati ha permesso di correlare formulazione, struttura e proprietà funzionali, fornendo indicazioni fondamentali per la progettazione e l'ottimizzazione di membrane innovative, stabili ed efficienti, idonee all'integrazione nei MEA di stacks di PEMFC e AEMFC.

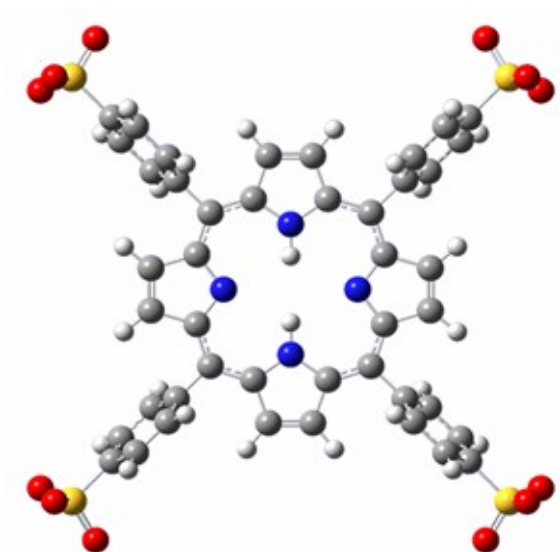
Capitolo 2

Sezione sperimentale

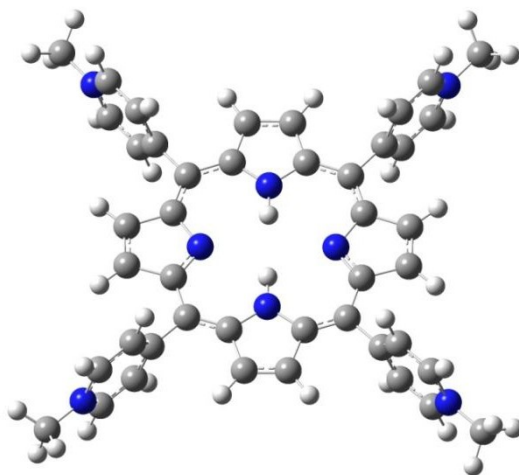
2.1 Materiali e metodi

La porfirina cationica *meso*-tetrakis(N-metilpiridinio-4-il)porfirina (TMPyP) è stata acquistata dalla Mid-Century Chemicals come sale tosilato. La *meso*-tetrakis(4-sulfonatofenil)porfirina (TPPS), in forma di sale sodico, e la 5,10,15,20-tetrakis(4-piridil)-porfirina (TPyP) sono state fornite dalla Aldrich Chemical Co. La porfirina cationica *meso*-tetrakis(4-trimetilanilinio)porfirina (TMAPP) è stata acquistata dalla Frontierscientific come sale cloruro. Le soluzioni stock di porfirina sono state preparate sciogliendo i composti solidi in opportuno solvente, conservate al riparo dalla luce e utilizzate entro una settimana dalla loro preparazione. Tutti i composti sono stati utilizzati senza ulteriori purificazioni. Il PEEK (polietere etere chetone) è stato acquistato dalla Victrex sotto forma di polvere fine (grado 450PF). I polimeri s-PEEK sono stati ottenuti mediante una reazione di solfonazione eterogenea riportata in letteratura²⁰². La membrana a scambio anionico FAA3-50, lo ionomero solido di FAA3 *shredded film*, lo ionomero in N-metil-2-pirrolidone (wt 10% FAA3) sono stati acquistati dalla ditta FUMATECH. Le strutture delle porfirine e dei polimeri impiegati per questa indagine sono illustrate in Figura 2.1 e gli ionomeri anionici con le relative specifiche tecniche sono riportate in Figura 2.2. L'acido solforico (H₂SO₄, 96%) è stato acquistato dalla Carlo Erba, mentre il solvente N,N-dimetilacetammide (DMAc, 99%), l'acido cloridrico (HCl, 37%), NaOH, i sali, gli altri acidi impiegati, nonché i polimeri polivinilsolfonato di sodio (PVS) e polistirensolfonato di sodio (PSS), sono stati acquistati dalla Sigma-Aldrich e utilizzati come ricevuti. Il PVS presenta una massa molecolare media di circa 5000 g/mol, corrispondente a circa 38 unità monomeriche (massa del monomero: 130.1 g/mol), con una lunghezza media di catena di circa 10 nm. Il PSS, con massa molecolare media di circa 70000 g/mol e massa monomerica di 206.2 g/mol, presenta invece una media di 340 unità monomeriche per catena. Le concentrazioni delle soluzioni polimeriche sono espresse in moli di gruppi solfonici per litro. In generale, tutte le soluzioni utilizzate durante gli esperimenti sono state preparate solubilizzando il polimero in acqua in fiale per preparazioni iniettabili, acquistata dalla Galenica Senese o DMAc come solvente organico. Le condizioni di pH delle soluzioni sono state regolate mediante l'aggiunta di acido cloridrico o acido solforico a concentrazione opportuna. Nel caso delle titolazioni condotte in presenza di PSS, la soluzione titolante di HCl conteneva anche la porfirina, al fine di evitare fenomeni di diluizione del sistema. Le misure di pH sono state effettuate utilizzando un pH-metro Metrohm 744, dotato di elettrodo a vetro combinato e microelettrodo per piccoli volumi.

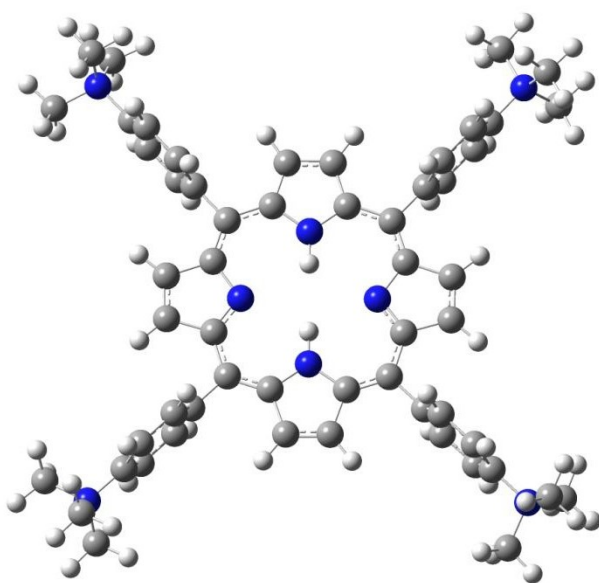
(A)



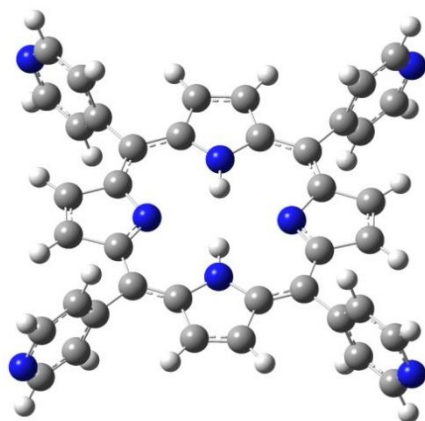
(B)



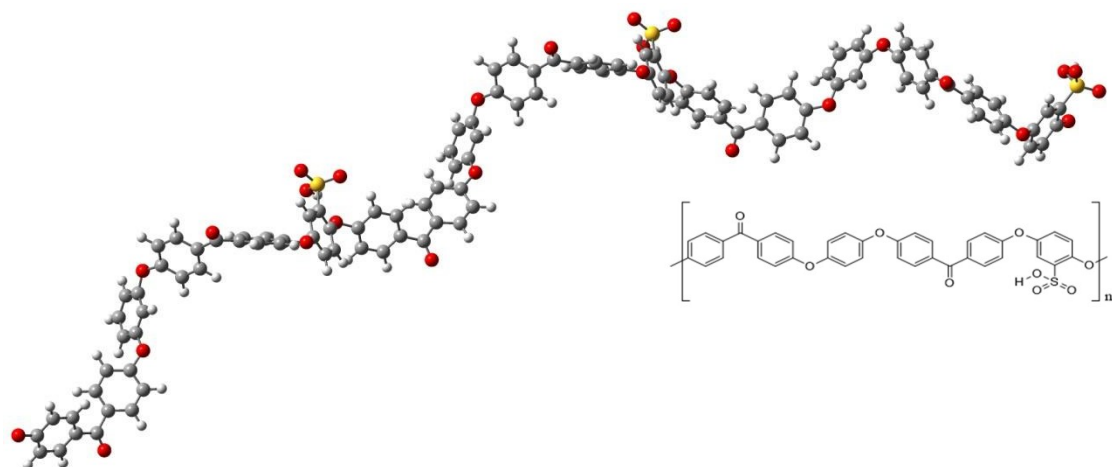
(C)



(D)



(E)



(F)

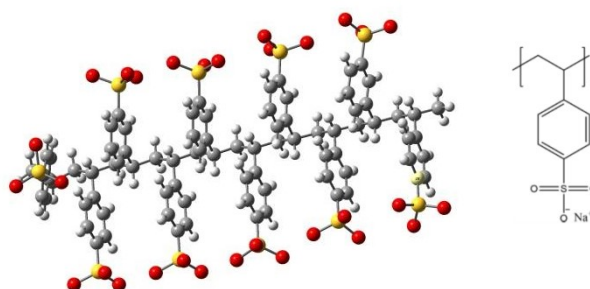
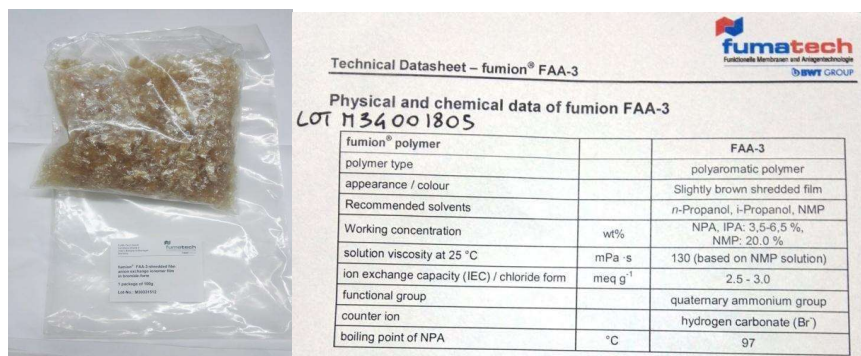
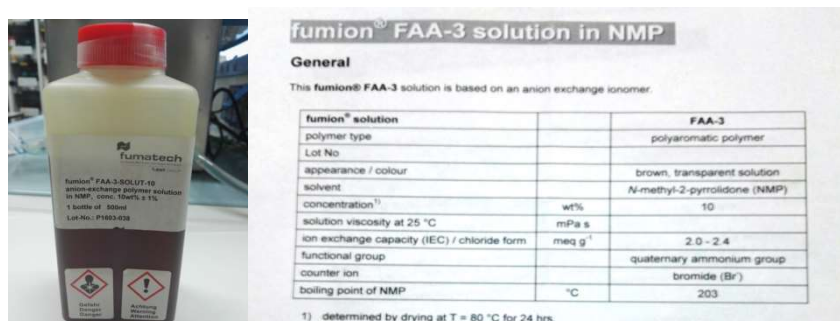


Figura 2.1. Strutture molecolari 3D delle porfirine e dei polimeri utilizzati in questa indagine, ottimizzate a livello semi-empirico PM6: (A) TPPS⁴⁻ con simmetria C_{2v} (vista dall'alto); (B) TMPyP⁴⁺ con simmetria C_{2v} (vista dall'alto); (C) TMAPP⁴⁺ con simmetria C_{2v}; (D) TPyP, neutra; (E) frammento di sPEEK contenente tre unità monomeriche; (F) catena di polistirene solfonato costituita da dieci residui. In basso: unità ripetitiva base. Legenda colori: C grigio, H bianco, N blu, O rosso, S giallo.

(A)



(B)



(C)

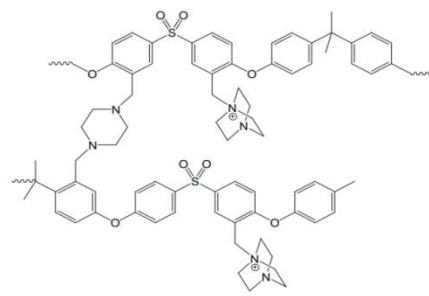


Figura 2.2 (A) Aspetto fisico del polimero tritato (shredded film) a sinistra e relativa scheda tecnica a destra. (B) Immagine della soluzione commerciale di ionomero FAA3 in NMP e relative specifiche tecniche fornite dal produttore. (C) Struttura del polimero di base poli(eter-sulfone) funzionalizzato con 4,4'-diazabicyclo-[2.2.2]ottano (DABCO). Immagine adattata da: Bernd Bauer, FuMA-Tech GmbH, *Anion-Exchange Membranes with Improved Stability for Energy Applications*, disponibile su www.ias.surrey.ac.uk/workshops/membranes/.

2.2 Tecniche e strumentazione

2.2.1 Misure spettroscopiche

Gli spettri di assorbimento UV-Vis sono stati registrati utilizzando uno spettrofotometro a matrice di diodi Agilent, modello 8453, con cuvette di quarzo da 1 cm di cammino ottico (Hellma, Mühlheim, Germania). Per prevenire fenomeni di fotodegradazione delle porfirine, tra il fascio incidente e la cuvetta è stato interposto un filtro UV (Hoya Glass, tipo UV-34, cut-off: 340 nm, Milano). Le concentrazioni delle soluzioni di porfirina sono state determinate per via spettrofotometrica, utilizzando i coefficienti di assorbività molare alla lunghezza d'onda della banda Soret, secondo la legge di Lambert-Beer (Eq.2.1):

$$A = \varepsilon \cdot C \cdot l \quad \text{Eq.2.1}$$

dove:

- A è l'assorbanza del campione;
- ε ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) è il coefficiente di estinzione molare;
- C (M) è la concentrazione della soluzione;
- l (cm) è il cammino ottico della cuvetta.

L'acquisizione degli spettri UV-Vis delle membrane polimeriche a diverse temperature (ambiente, 60 °C e 90 °C) è stata effettuata mediante uno spettrofotometro multicella Cary UV (Agilent), equipaggiato con sistema di controllo termico Peltier ad aria. Gli spettri sono stati registrati direttamente su sezioni di membrane composite utilizzando il vano termostato dello strumento. Per le membrane a base di s-PEEK\porfirine, al fine di garantire un'umidità relativa del 100% (RH = 100%) durante l'acquisizione, all'interno della cuvetta è stata inserita una piccola quantità d'acqua, in modo da generare un'atmosfera satura di vapore acqueo. Le membrane sono state mantenute in tali condizioni per almeno 5–10 minuti prima della registrazione degli spettri, così da consentire il completo raggiungimento dell'equilibrio di idratazione dopo la stabilizzazione termica. Una sonda di temperatura è stata posizionata all'interno della cuvetta per monitorare le condizioni termiche durante la misura. La temperatura è stata mantenuta con un'accuratezza di ± 0.1 K. Le misure di emissione di fluorescenza e *resonance light scattering* (RLS) sono state effettuate mediante spettrofluorimetro Jasco FP-750, equipaggiato con una lampada xenon da 150 W e un fotomoltiplicatore Hamamatsu R928. Le misure RLS sono state effettuate in geometria a 90°, secondo la metodologia descritta da Pasternack e Collings²⁰³, mediante scansione sincrona dei monocromatori di eccitazione e di emissione nell'intervallo 300–700 nm. Gli spettri RLS sono normalizzati rispetto all'intensità di luce diffusa del solvente di riferimento. Gli spettri di fluorescenza e RLS non sono stati corretti per l'assorbimento della matrice campione. La determinazione dei tempi di vita della fluorescenza è stata eseguita con uno spettrofluorimetro

Jobin Yvon-Spex Fluoromax-4 dotato di modulo TCSPC (*Time-Correlated Single-Photon Counting*), permettendo la misura diretta di decadimenti nel range dei nano-secondi.

2.2.2 Misure di spessore

Lo spessore delle membrane composite è stato misurato utilizzando uno spessimetro digitale Mitutoyo (modello Absolute). Prima della misurazione, i campioni sono stati equilibrati a temperatura e umidità ambiente. Lo spessore è stato determinato come valore medio di almeno 20 misurazioni effettuate in punti diversi sulla superficie di ciascuna membrana.

2.2.3 Analisi termiche (DSC e TGA)

L'analisi mediante Calorimetria a Scansione Differenziale (DSC) è stata condotta utilizzando un calorimetro TA Instruments Q1000. Lo strumento ha consentito misure ad alta sensibilità e risoluzione, ed è dotato della modalità DSC modulata (MDSC), che permette di distinguere tra i contributi reversibili (legati alla capacità termica) e irreversibili (di natura cinetica) del flusso di calore, migliorando l'interpretazione degli eventi termici osservati. Il sistema è inoltre provvisto di un modulo di auto-campionamento e di controllo digitale del flusso di gas. In Figura 2.3 è mostrata una fotografia del setup sperimentale utilizzato. Per l'analisi delle membrane composite a base di s-PEEK e porfirine, sono stati utilizzati campioni di circa 3–5 mg, inseriti in crogioli di alluminio. Le misure sono state effettuate con una velocità di riscaldamento di $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e una velocità di raffreddamento di $-20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, in un intervallo di temperatura compreso tra 25 e $230\text{ }^{\circ}\text{C}$. Il processo endotermico associato all'evaporazione dell'acqua è stato studiato mediante l'analisi delle curve DSC, determinando la temperatura al massimo del picco endotermico e calcolando l'entalpia associata all'evaporazione dell'acqua (ΔH_{ev}) tramite integrazione dell'area sottesa al picco. Le curve DSC riportano i valori di flusso di calore normalizzati rispetto alla massa del campione, per consentire un confronto quantitativo tra diversi campioni di membrana. Le curve DSC sono state elaborate utilizzando il software Trios v4.3.038388, versione disponibile online, dedicato all'analisi DSC e termogravimetriche. Il software impiegato supporta nativamente funzioni di analisi dei picchi, integrazione e normalizzazione dei dati relativi a transizioni termiche. La Tg delle membrane è stata individuata come *midpoint*, corrispondente alla temperatura per cui la capacità termica raggiunge metà del salto totale osservato nel segnale DSC durante la transizione vetrosa ($1/2 \Delta C_p$). L'analisi termogravimetrica è stata condotta con una termobilancia Netzsch (mod. STA 409) in aria statica, monitorando la variazione di percentuale di perdita di massa nel range di temperatura $30\text{--}1100^{\circ}\text{C}$, con una velocità di riscaldamento di $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. I campioni di membrana sono stati scambiati in KOH 1M per 24 ore, lavati con acqua per rimuovere l'eccesso di soluzione alcalina, tamponati con carta da filtro, pesati e montati nell'apposito crogiolo per effettuare la misura.



Figura 2.3. Fotografia del calorimetro Q1000 (TA Instruments) durante il posizionamento del campione all'interno della fornace, insieme al riferimento. Accanto alla fornace è visibile la camera nera contenente un auto-sampler a 50 posizioni, utilizzato per la gestione automatica dei campioni. L'analisi termica è invece eseguita dalla fornace interna del sistema DSC.

2.2.4 Prove di trazione e creep test

Le prove di trazione uniassiale sono state condotte utilizzando una macchina di prova servo idraulica Instron 8821S, dotata di una cella di carico statica e di morsetti appositamente progettati per il tipo di campione analizzato. Gli esperimenti sono stati eseguiti a una temperatura controllata di 20 °C e un'umidità relativa del 50%, monitorate tramite sensori dedicati. Le misurazioni sono state effettuate applicando una velocità costante di spostamento della testa di carico pari a 5 mm/min. Per le membrane a base di s-PEEK e per quelle composite, è stata impiegata una cella di carico da 100 N, selezionata per garantire un'adeguata sensibilità e precisione in relazione al carico massimo atteso. I campioni sono stati ricavati ritagliando le membrane in rettangoli di 25 mm di lunghezza e 5 mm di larghezza, con le estremità fissate mediante nastro adesivo per migliorarne la stabilità durante la prova. I singoli campioni sono stati posizionati tra le morse della macchina di trazione e sottoposti ad allungamento secondo i parametri prestabiliti. In Fig. 2.4 è riportata una fotografia di un campione di membrana posizionato tra le morse dell'apparecchiatura per le prove di trazione. Prima dell'avvio del test, ciascun campione è stato lasciato in condizionamento per 5 minuti nell'ambiente di prova, già fissato tra i grips, al fine di garantire il raggiungimento dell'equilibrio termico e igrometrico.

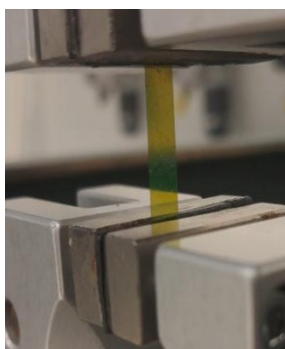


Figura 2.4. Campione di membrana polimerica a base di s-PEEK\TPPS posizionato tra le morse dell'apparecchiatura per le prove di trazione, utilizzata nell'analisi stress-strain.

Durante i test, sono stati estratti i seguenti parametri meccanici:

- Modulo elastico apparente (*Young's modulus, E*);
- Resistenza a trazione (*Tensile strenght, TS*);
- Tensione di snervamento (*Yield stress*);
- Deformazione di snervamento (*Yield strain*);
- Tensione a rottura (*Stress at break*);
- Deformazione a rottura (*Total elongation at ropture, TEL%*);
- Deformazione al massimo stress (*Elongation at maximum stress, TS%*).

Il modulo elastico apparente E è stato calcolato come rapporto tra tensione e deformazione nella fase iniziale della curva tensione–deformazione. Poiché alcune curve hanno mostrato assenza di un tratto lineare ben definito, è stato impiegato il modulo secante, ottenuto come pendenza della retta che unisce l'origine della curva con il punto corrispondente a una deformazione del 1%. La resistenza a trazione (*tensile strength*) e la tensione a rottura (*stress at break*) sono state calcolate utilizzando, rispettivamente, il carico massimo raggiunto dal campione e il carico al quale la membrana si rompe, rapportati alla sezione trasversale del provino (*cross-section*). Il calcolo è stato effettuato secondo la seguente equazione:

$$\sigma = \frac{L}{width(G) \cdot thickness} \quad \text{Eq 2.2}$$

dove:

- σ è la resistenza a trazione o la tensione a rottura (in MPa);
- L è il carico applicato (in Newton), corrispondente al massimo valore registrato o al carico al momento della rottura;
- $Width(G)$ è la larghezza utile (in mm), ovvero la larghezza effettiva della sezione centrale del provino (tra i punti di misura), escludendo le estremità serrate nei morsetti;
- $Thickness$ è lo spessore della membrana (in mm).

Questa formulazione consente di determinare lo sforzo nominale applicato al materiale, tenendo conto della reale area sottoposta a trazione. Le curve carico–allungamento ottenute sperimentalmente sono state utilizzate per la determinazione dei parametri meccanici sopra elencati. I dati sono stati convertiti in diagrammi sforzo–deformazione (*stress-strain plots*), al fine di rendere i risultati indipendenti dalla geometria del campione e quindi indipendenti da forma o dimensione. Le relative deformazioni sono espresse come *elongation at max stress*

(TS%). La duttilità del materiale è stata quantificata attraverso il TS% e l'allungamento totale a rottura (*total elongation at rupture*, TEL%). Per ciascuna tipologia di membrana sono state effettuate 3 misure di cui si riportano i valori medi dei parametri ottenuti. È stata inoltre calcolata la deviazione standard percentuale media per ogni parametro considerato, al fine di valutare la riproducibilità delle misure. Le curve sperimentali riportate rappresentano l'andamento generale osservato durante le prove. Di conseguenza, piccole discrepanze possono essere presenti tra i dati grafici e i valori medi riportati nelle tabelle riassuntive. I creep test sono stati effettuati utilizzando un Analizzatore Meccanico Dinamico modello DMA1 (Mettler Toledo, Columbus, OH, USA) su campioni con diverse composizioni porfirina/polimero. La misurazione è stata eseguita su un campione a umidità ambiente lasciato in equilibrio a 30°C per 30 minuti. È stata applicata una forza iniziale di 0.5 N per 10 minuti, poi la forza è stata improvvisamente aumentata a 5 N per 60 minuti e successivamente riportata a 0.5 N per altri 10 minuti. Alla risposta elastica quasi immediata segue un lento rilassamento viscoelastico. La deformazione residua mostra la misura in cui il campione è stato permanentemente deformato attraverso flusso viscoso.

2.2.5 Capacità di scambio ionico (IEC)

La IEC rappresenta un parametro fondamentale nella valutazione delle membrane a scambio ionico, poiché influisce in maniera significativa su numerose altre proprietà chiave, tra cui la conducibilità ionica, l'assorbimento di acqua e le prestazioni in cella. Essa è definita come il numero di moli di gruppi ionici attivi per unità di massa di membrana secca ed è espressa in milliequivalenti per grammo ($\text{meq} \cdot \text{g}^{-1}$). La IEC è stata determinata mediante titolazione acido-base della membrana, condotta con un titolatore automatico (Metrohm, modello Titrando). Sono stati seguiti metodi descritti in letteratura^{40,202}. Per le PEM la determinazione delle moli di H^+ coordinati ai gruppi solfonici viene determinato mediante titolazione diretta sulla membrana. Un campione di membrana di massa approssimativa pari a 0.1 g è stato essiccato in stufa a 80 °C sottovuoto per 2 ore, quindi pesato per determinare la massa secca. Successivamente, il campione è stato immerso in una soluzione di NaCl, nella quale gli ioni H^+ presenti nella membrana sono stati scambiati con ioni Na^+ . Al termine dello scambio ionico, è stata effettuata la titolazione della soluzione contenente la membrana, monitorando la variazione del pH in funzione del volume di titolante aggiunto. Il punto equivalente è stato individuato graficamente come il punto in cui il pH raggiunge il valore di 7. Il volume di titolante corrispondente a tale punto è stato utilizzato per calcolare la IEC utilizzando la seguente equazione:

$$\text{IEC} = \frac{V \cdot M}{m_{dry}} \quad \text{Eq 2.3}$$

dove:

- V è il volume del titolante impiegato (mL);
- M è la concentrazione del titolante ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$);
- m_{dry} è la massa secca del campione (in grammi).

Per quanto riguarda le AEM, la determinazione delle moli di OH^- coordinati ai gruppi di ammonio quaternario, viene effettuata mediante retro-titolazione acido-base basata sulla neutralizzazione degli ioni OH^- rilasciati dalla membrana in una soluzione acidasecondo la seguente procedura:

La procedura sperimentale è schematizzata come segue:

1. Scambio ionico in KOH: un campione di membrana in forma Cl^- viene immerso in una soluzione di KOH 1 M per 24 h, al fine di convertire completamente i gruppi funzionali dalla forma Cl^- alla forma OH^- .
2. Determinazione della massa secca: il campione viene rimosso dalla soluzione, accuratamente sciacquato per eliminare l'eccesso di KOH e posto in stufa a 50 °C sottovuoto per 2 h. Successivamente viene pesato per determinarne la massa secca.
3. Immersione in eccesso noto di acido: il campione secco viene immerso in 40 mL di HCl 0.01 M per 24 h, durante le quali gli ioni OH^- rilasciati dalla membrana vengono neutralizzati dall'acido presente in soluzione.

Al termine delle 24 ore, la membrana viene rimossa e la soluzione acida residua viene titolata con NaOH 0.01 M, monitorando la variazione del pH in funzione del volume di titolante aggiunto. Il punto equivalente ($\text{pH} = 7$) viene determinato graficamente come per una titolazione acido forte-base forte. Il volume di NaOH al punto equivalente permette di determinare la quantità di HCl rimasta in soluzione e, per differenza rispetto alla quantità iniziale, la quantità di ioni OH^- scambiati dalla membrana.

La IEC viene quindi calcolata mediante la formula:

$$IEC = \frac{(V_{\text{HCl}} - V_{\text{eq}}) \cdot [\text{NaOH}]}{m_{\text{dry}}} \quad \text{Eq 2.4}$$

in cui:

IEC = capacità di scambio ionico espressa in meq/g della membrana titolata;

V_{HCl} = volume di HCl utilizzato per scambiare i controioni della membrana (40 mL di HCl 0.01 M);

V_{EQ} = volume di NaOH al punto equivalente utilizzato per titolare la soluzione incognita;

m_{dry} = massa secca del campione, espressa in g.

Nel caso della determinazione degli ioni Cl^- , è stata utilizzata una retro-titolazione secondo il metodo di Volhard. L'approccio sperimentale consiste in una titolazione indiretta degli ioni Cl^- scambiati dalla membrana, tramite l'impiego di una soluzione standard di AgNO_3 e successiva retro-titolazione dell'argento in eccesso con KSCN in presenza dell'indicatore $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. I campioni di membrana secca vengono immersi in 20 mL di NaNO_3 0.1 M per 48 h, al fine di scambiare gli ioni Cl^- con NO_3^- . Terminato lo scambio ionico, i campioni vengono rimossi dalla soluzione, alla quale vengono aggiunti 10 mL di AgNO_3 0.1 M, ottenendo la precipitazione del corrispondente sale di argento (AgCl per le membrane inizialmente in forma cloruro). A questa soluzione vengono aggiunte inoltre 5 gocce di $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ all'11 wt% come indicatore. Si procede quindi con la retro-titolazione degli ioni Ag^+ in eccesso, non reagiti, mediante una soluzione standard di KSCN 0.1 M. L'aggiunta dello ione SCN^- porta alla formazione del precipitato bianco AgSCN secondo la seguente reazione chimica:



Una volta raggiunto il punto equivalente, gli ioni Ag^+ risultano completamente consumati. Ulteriori aggiunte di SCN^- determinano la formazione del complesso colorato $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ per reazione con l'indicatore Fe^{3+} , secondo:



La comparsa della colorazione arancione, caratteristica del complesso, indica il punto finale della titolazione. Quindi la IEC è stata calcolata mediante la seguente equazione:

$$IEC = \frac{V(\text{AgNO}_3) - V(\text{KSCN})}{m_{\text{dry}}} \cdot [\text{KSCN}] \quad \text{Eq. 2.7}$$

dove:

IEC = capacità di scambio ionico espressa in meq/g della membrana titolata;

V_{AgNO_3} = volume di AgNO_3 espresso in mL;

V_{KSCN} = volume di KSCN al punto equivalente utilizzato per titolare la soluzione incognita;

$[\text{KSCN}]$ = concentrazione nota della soluzione di tiocianato di potassio;

m_{dry} = massa secca del campione espressa in g.

2.2.6 Water Uptake, parametro λ , concentrazione protonica e misure di *swelling*

L'assorbimento d'acqua (*Water Uptake*, W_{up} %) è stato determinato come percentuale, calcolando la differenza di peso tra il campione bagnato e quello secco, secondo l'Eq.2.8:

$$W_{up}\% = \frac{(m_{wet} - m_{dry})}{m_{dry}} \cdot 100 \quad \text{Eq 2.8}$$

dove m_{wet} e m_{dry} rappresentano rispettivamente la massa bagnata e la massa secca del campione di membrana (in grammi). La massa secca è stata ottenuta pesando il campione dopo essiccamento in stufa a 80 °C (a 50 °C per le AEM) per 2 ore sottovuoto (1000 mbar). La massa bagnata è stata invece determinata alle temperature di 30 °C, 80 °C e 95 °C, pesando il campione dopo immersione in H₂O per 24 ore a 30 °C, per 2 ore a 80 °C e per 2 ore a 95 °C. Dai valori misurati di IEC e di $W_{up}\%$ è possibile calcolare il parametro λ , che rappresenta il numero di molecole di H₂O coordinate a ciascun gruppo funzionale (Eq. 2.9):

$$\lambda = \frac{n(H_2O)}{n(FG)} = \frac{W_{up}\% \cdot 1000}{100\% \cdot (18 \text{ g mol}^{-1}) \cdot IEC} \quad \text{Eq 2.9}$$

dove:

$n(H_2O)$ è il numero di moli di H₂O;

$n(FG)$ è il numero di moli di gruppi funzionali.

La concentrazione protonica, espressa in molarità (M), è stata determinata mediante la seguente equazione:

$$[H^+] = IEC \cdot \frac{m_{dry}}{V_{wet}} \quad \text{Eq 2.10}$$

Dove V_{wet} è il volume bagnato della membrana, espresso in cm³.

La variazione dimensionale (A%) è stata calcolata come variazione percentuale dell'area geometrica della membrana, secondo l'Eq. (2.11):

$$A\% = \frac{(A_{wet} - A_{dry})}{A_{dry}} \cdot 100 \quad \text{Eq 2.11}$$

Lo *swelling* delle membrane indica il loro aumento di volume in seguito all'assorbimento di acqua. Viene calcolato con l'Eq. 2.12:

$$SW = \frac{V_{wet}}{V_{dry}} \quad \text{Eq 2.12}$$

dove:

- V_{wet} è il volume del campione bagnato (cm³);
- V_{dry} è il volume del campione secco (cm³).

Il volume delle membrane è calcolato secondo l'Eq. 2.13:

$$V = T \cdot L \cdot W \quad \text{Eq 2.13}$$

Dove:

- T è lo spessore del campione (cm);
- L è la lunghezza del campione (cm);
- W è la larghezza del campione (cm).

T, L e V sono stati misurati per campioni di membrana rettangolari sottoposti agli stessi trattamenti che sono stati eseguiti per effettuare le misure per il calcolo del $W_{up}\%$.

2.2.7 Analisi strutturali SAXS

Le misure SAXS (*Small Angle X-ray Scattering*) sono state effettuate durante il periodo di dottorato svolto all'estero (Novembre 2024 – Maggio 2025), presso i laboratori del Prof. Giuseppe Portale, Dipartimento di Fisica dei Polimeri dell'Università di Groningen, Paesi Bassi. Gli esperimenti sono stati condotti a temperatura ambiente e in condizioni secche (sottovuoto), utilizzando un fascio di raggi X monocromatico con energia pari a 1.15 keV ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$), generato da una sorgente a tubo con anodo rotante al rame. Le misure sono state eseguite con distanza campione-rivelatore di 24 cm. I campioni analizzati consistevano in tre strisce di membrana, delle dimensioni di $5 \text{ mm} \times 2 \text{ cm}$, alloggiate in capillari di vetro con pareti dello spessore di $10 \text{ }\mu\text{m}$. In questa configurazione è stato utilizzato un rivelatore 2D Bruker Vantec 500, caratterizzato da maggiore risoluzione (pixel da $68 \times 68 \text{ }\mu\text{m}$) e una matrice di 2048×2048 pixel. La calibrazione angolare per le misure SAXS è stata eseguita utilizzando una polvere standard di behenato d'argento, scelta per i suoi anelli di diffrazione ben definiti. Sono state applicate le correzioni necessarie per tenere conto dell'intensità del fascio incidente, dell'assorbimento da parte del campione e del *background*. Le immagini bidimensionali ottenute rappresentano l'intensità della radiazione X diffusa in funzione dell'angolo di scattering. Per ottenere i corrispondenti profili monodimensionali (intensità in funzione del vettore d'onda q), è stata eseguita l'integrazione azimutale mediante il software pyFAI, una libreria Python dedicata all'analisi di immagini di diffrazione. Gli intervalli del vettore di scattering q esplorati durante le misure SAXS sono stati $0.5 - 8 \text{ nm}^{-1}$ per la configurazione a 24 cm. Il vettore di scattering q , che rappresenta la quantità di moto trasferita durante l'interazione tra la radiazione X e la materia, è definito dalla relazione:

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot \sin(\theta) \quad \text{Eq 2.14}$$

dove:

- λ è la lunghezza d'onda della radiazione incidente (in nm),
- θ è la metà dell'angolo di scattering.

Le curve SAXS sono riportate come intensità diffusa in funzione del vettore di scattering q (in nm^{-1}), che dipende dall'angolo di scattering secondo la relazione introdotta in Eq. 2.14. La Figura 2.5 mostra uno schema di un tipico setup SAXS, insieme a un esempio di pattern di scattering ottenuto da una membrana ionomerica.

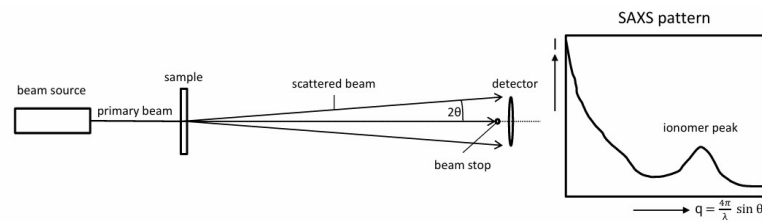


Figura 2.5. Schema di un setup SAXS e una curva SAXS tipica di una membrana polimerica a scambio ionico.

La tecnica SAXS permette di studiare la struttura su scala nanometrica delle membrane a scambio ionico, sfruttando lo scattering elastico che avviene ai confini tra regioni con diversa densità elettronica all'interno del campione. In Figura 2.5 si può osservare il caratteristico picco ionomerico, indicativo della separazione di fase a livello nanometrico. Nel caso delle membrane s-PEEK analizzate, questa struttura deriva dalla separazione spontanea a microfase tra le catene polimeriche idrofobiche e i gruppi solfonici idrofili. Il contrasto di densità elettronica tra queste due fasi genera il picco ionomerico osservato nel segnale SAXS. L'analisi SAXS si basa concettualmente sulla legge di Bragg, espressa dall' Eq. 2.15:

$$n \lambda = 2d \sin(\theta) \quad \text{Eq 2.15}$$

dove λ è la lunghezza d'onda della radiazione incidente, θ l'angolo di scattering, d la distanza tra i piani di diffrazione (ovvero la periodicità strutturale), e n l'ordine del massimo di diffrazione. A differenza dei composti cristallini, i massimi di scattering in materiali amorfi e disomogenei come le membrane a scambio ionico risultano relativamente ampi, a causa del disordine introdotto dalle variazioni nelle distanze di separazione tra i domini. Assumendo $n=1$ e combinando l'Eq 2.15 con la definizione del vettore di scattering q (Eq. 2.14), si ottiene una relazione diretta che collega la posizione del picco q_{max} alla distanza caratteristica d (Eq. 2.16):

$$d = \frac{2\pi}{q_{\text{max}}} \quad \text{Eq 2.16}$$

Questa distanza d , definita come lunghezza di correlazione, è stata utilizzata in questo lavoro di tesi per quantificare la periodicità media associata all'alternanza tra domini idrofili e idrofobici all'interno delle membrane.

2.2.8 Conducibilità protonica e anionica

La conducibilità ionica (σ , $S \cdot cm^{-1}$), sia protonica che anionica, è stata misurata nella direzione longitudinale della membrana mediante il metodo a quattro elettrodi in corrente continua, utilizzando una cella commerciale per conducibilità (Bekktech) (Figura 2.6) e un potenziostato-galvanostato (Autolab, modello PGSTAT 204).

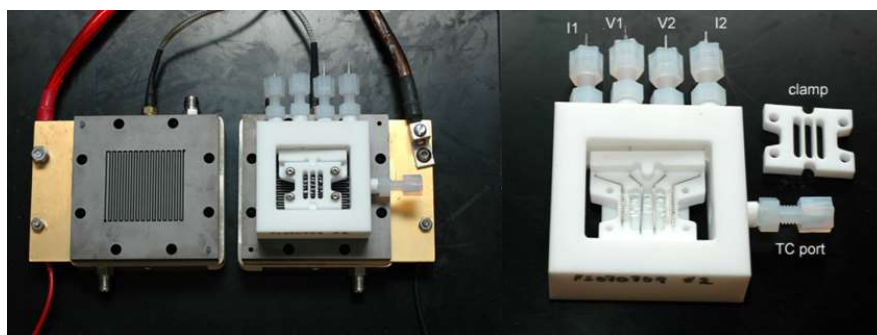


Figura 2.6. Cella commerciale per la misura della conducibilità ionica (Bekktech) utilizzata nelle analisi. Sono visibili i due elettrodi fissi in platino, posti a diretto contatto con la membrana, attraverso cui viene effettuata la misura della conducibilità nella direzione longitudinale.

Per la determinazione della conducibilità protonica, la metodologia adottata è conforme a quanto riportato in letteratura⁴⁰. Il campione di membrana, con dimensioni pari a 2.5×0.5 cm, è stato collocato all'interno della cella di misura in contatto con due elettrodi fissi in platino. Durante la misura è stata applicata una corrente attraverso gli elettrodi esterni, mentre la differenza di potenziale è stata rilevata tra i due elettrodi interni, secondo la configurazione a quattro elettrodi. La resistenza elettrica della membrana è stata determinata dalla pendenza della retta ottenuta applicando la prima legge di Ohm ($V = IR$), riportando la variazione del potenziale in funzione della corrente applicata.

La conducibilità ionica è stata quindi calcolata mediante la seguente espressione:

$$\sigma = \frac{L}{R \cdot W \cdot T} \quad \text{Eq 2.17}$$

dove:

- σ è la conducibilità protonica ($S \cdot cm^{-1}$);
- R è la resistenza elettrica della membrana (Ω);
- $L=0.425$ cm è la distanza tra i due elettrodi;
- W è la larghezza del campione (cm);
- T è lo spessore del campione (cm).

Le misure di conducibilità protonica sono state effettuate in un intervallo di temperatura compreso tra 40 e 110 °C, mantenendo un'umidità relativa del 75%. Ulteriori misure sono state condotte a 30 °C con umidità relativa del 100%. Non sono state eseguite misure a 30 °C con umidità relativa del 75% a causa di limitazioni strumentali legate al controllo e mantenimento preciso di tale condizione di umidità a temperatura ambiente.

La conducibilità anionica è stata misurata mediante spettroscopia di impedenza elettrochimica (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*, EIS). Il sistema è stato perturbato applicando una piccola corrente alternata (AC) a frequenza variabile e la risposta elettrochimica risultante è stata analizzata sotto forma di diagrammi di Nyquist, in cui la componente reale dell'impedenza è riportata in funzione della componente immaginaria. La frequenza del segnale AC è stata variata all'interno di un intervallo prestabilito e la risposta del sistema è stata interpretata mediante l'utilizzo di un circuito equivalente (Figura 2.7), rappresentativo dei vari elementi elettrici presenti, quali resistori e condensatori. L'impedenza di un circuito elettrico rappresenta l'opposizione complessiva che il circuito offre al passaggio di una corrente alternata, risultante dalla combinazione di resistenze, capacità e induttanze. Il valore della resistenza attribuibile esclusivamente alla membrana — e quindi alla sua conducibilità anionica — è stato determinato dai diagrammi di Nyquist tramite il *fitting* del circuito equivalente adottato. La misura fornisce l'impedenza complessa del campione in funzione della frequenza. A basse frequenze, quando la componente immaginaria dell'impedenza tende a zero ($Z'' \rightarrow 0$), la risposta del sistema è dominata dalla componente resistiva, permettendo così di ricavare la resistenza effettiva della membrana²⁰⁴.

I parametri utilizzati per l'acquisizione EIS sono stati:

- intervallo di frequenza: 100 kHz – 1 Hz
- ampiezza del segnale AC: 50 mV
- numero di punti: 50

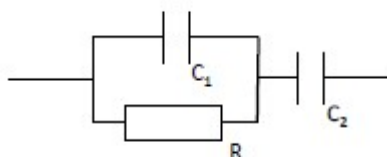


Figura 2.7. Circuito equivalente contenente un condensatore e una resistenza in parallelo che rappresenta un campione e un ulteriore elemento capacitivo che rappresenta gli elettrodi di bloccaggio.

La conducibilità anionica è stata misurata nell'intervallo di temperature tra 30 e 120 °C, facendo fluire N₂ umidificato al 100% RH. La misura è stata effettuata montando il campione di membrana, in forma Cl⁻, tra due elettrodi fissi in platino e determinandone la resistenza elettrica attraverso il piano di misura. La conducibilità è stata quindi calcolata utilizzando l'Eq. 2.17.

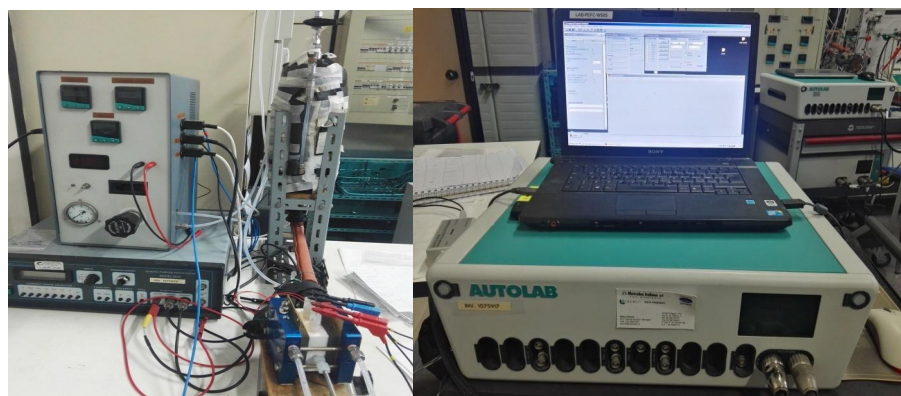


Figura 2.8. Stazione di prova per misura di conducibilità.

2.2.9 Preparazione degli elettrodi e dei MEA

Gli elettrodi per le celle PEMFC sono stati preparati in laboratorio mediante la tecnica di deposizione spray-coating di un inchiostro catalitico su un Gas Diffusion Layer (GDL) commerciale Sigracet-24BC (SGL Group), seguendo una procedura standardizzata²⁰⁵. Come elettrocatalizzatore è stato utilizzato un Pt/carbonio al 40% (HiSpec 4000, Johnson Matthey), come ionomero è stata impiegata una dispersione di Nafion al 5 wt%, pari al 33 wt% rispetto al catalizzatore, mentre come agente formatore di pori è stata utilizzata una soluzione 1 M di carbonato di ammonio. Per le celle AEMFC, l'inchiostro catalitico è stato ottenuto miscelando il catalizzatore commerciale Pt/C al 40 wt% (Alfa Aesar) con la dispersione ionomerica al 5 wt% a base di polimero FAA3 (20 wt% rispetto al catalizzatore). Per ottenere un inchiostro omogeneo, la miscela è stata sottoposta a trattamento in bagno ad ultrasuoni in ghiaccio per 30 minuti. Il carico di platino impiegato è stato pari a $0.5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ sia per l'anodo sia per il catodo. L'inchiostro catalitico è stato quindi spruzzato sul GDL Sigracet 25-BC (SGL Group) per ottenere gli elettrodi a diffusione di gas (GDE). Gli elettrodi preparati sono stati mantenuti a 60°C per 30 minuti per consentire l'evaporazione del solvente. Membrana ed elettrodi sono stati assemblati direttamente (cold-assembly) in una cella singola con area attiva di 25 cm^2 . Nel caso dei test su AEMFC, prima dell'assemblaggio sia i GDE sia la membrana sono stati immersi in soluzione 1 M di KOH per 24 ore per consentire lo scambio ionico.

2.2.10 Caratterizzazione elettrochimica

Per quanto riguarda le membrane a scambio protonico, i diversi MEA sono stati caratterizzati alimentando l'anodo con idrogeno e il catodo con aria, in un intervallo di temperatura compreso tra 80 e 110°C , a una pressione assoluta dei gas di 3.0 o 1.5 bar e con umidità relativa del 75%. Per quanto riguarda le membrane a scambio anionico, le misure sono state condotte analogamente a quelle effettuate per le membrane a scambio protonico ma alimentando il catodo con ossigeno invece dell'aria. I test sono stati condotti a 60°C e 80°C con umidità relativa del 100%. In entrambe le configurazioni PEMFC e AEMFC, i flussi gassosi sono stati regolati rispettivamente a 1.5 e 2 volte la stechiometria rispetto alla corrente di lavoro, per idrogeno e aria. Le curve di polarizzazione e le densità di potenza sono state

registrate in condizioni stazionarie, in modalità galvanostatica, per ciascuna condizione operativa. La cella è stata collegata a una stazione di test Fuel Cell Technologies Inc. dotata di un carico elettronico HP6051A. La resistenza della cella è stata misurata a tensione a circuito aperto (OCV) mediante un milliohmetro (Agilent), utilizzando il metodo statico a frequenza di 1 kHz. Per quanto riguarda le membrane a base di s-PEEK contenenti porfirina, una volta effettuati test elettrochimici, è stata selezionata la membrana più promettente per effettuare il passaggio di scala dalla dimensione di monocella da 25 cm² a quella di monocella di stack da 250 cm². In Figura 2.9 è riportata un'immagine della stazione di prova, il MEA e un esempio di membrana composita S-PEEK/TMPyP assemblata.

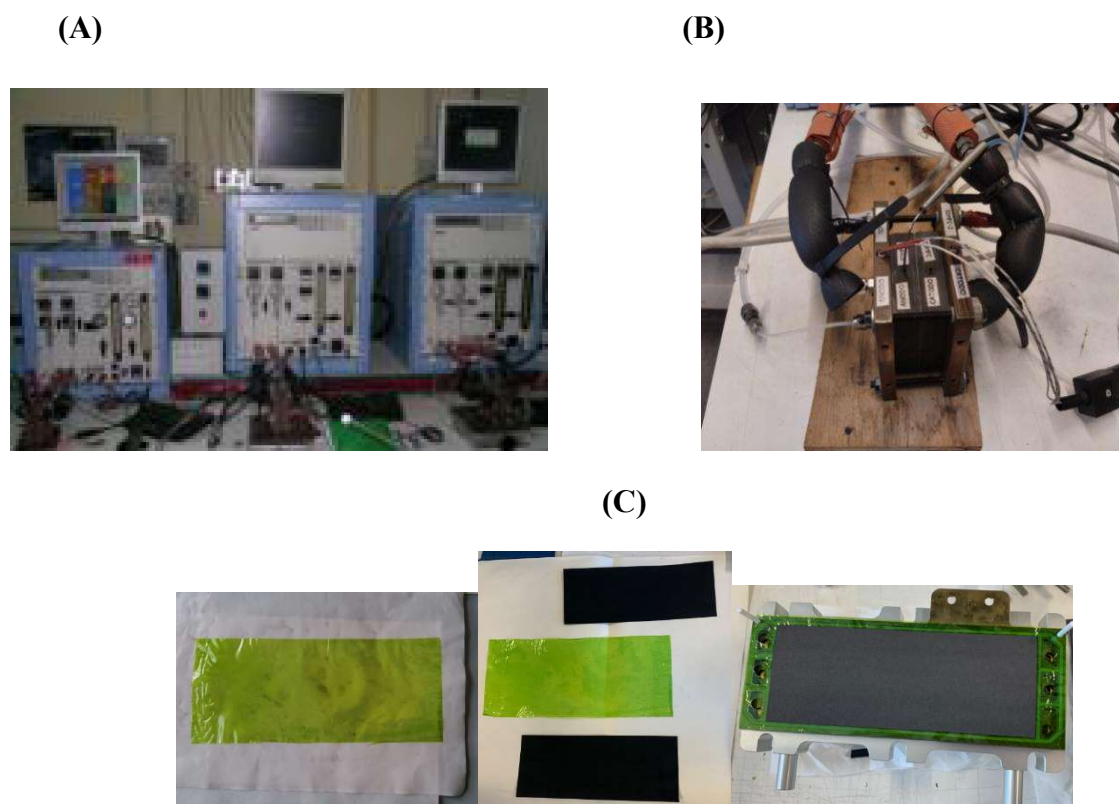


Figura 2.9. (A) stazione di prova elettrochimica utilizzata per le misure di performance in cella; (B) la cella singola in funzione, con l'ingresso dei flussi gassosi di idrogeno e aria disponibile presso i laboratori del CNR-ITAE, Messina. (C): preparazione e assemblaggio del MEA in una configurazione a monocella per stack. Le immagini mostrano la realizzazione della membrana composita e del MEA, nonché il loro inserimento all'interno della cella di prova. Il test è stato condotto su una membrana composita s-PEEK/TMPyP (0.77 wt%) in condizioni operative rappresentative di uno stack reale.

Capitolo 3

Interazioni porfirine-polielettroliti

3.1 Introduzione

I processi di auto-assemblaggio che possono avvenire spontaneamente tra unità porfiriniche conducono alla formazione di architetture ordinate su diverse scale, di interesse per applicazioni che spaziano dalla conversione dell'energia solare alla fotocatalisi, fino alla realizzazione di dispositivi optoelettronici e sensori chimici²⁰⁶⁻²⁰⁹. Tra le strategie più efficaci proposte per promuovere l'auto-assemblaggio controllato di porfirine, l'impiego di polielettroliti anionici quali il polivinil-sulfonato (PVS), il polifosfato (PPO) e il polistiren-sulfonato (PSS), oltre ad altri polimeri aromatici, si è dimostrato particolarmente promettente^{210,211}. Ad esempio, il PVS è stato ampiamente utilizzato per indurre l'aggregazione controllata di specie cationiche, tra cui coloranti pseudo-cianinici e complessi metallici come $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ ^{212,213}. Questi polimeri, grazie all'elevata densità di carica negativa, interagiscono elettrostaticamente con cromofori carichi positivamente, facilitandone l'aggregazione e stabilizzando in soluzione strutture con proprietà spettroscopiche e fotofisiche definite. Strutture ben definite sono gli aggregati di tipo H e J, la cui morfologia e dimensioni variabili dipendono fortemente dalle condizioni sperimentali adottate. Come noto in letteratura, un'attenta scelta della matrice polimerica di supporto riveste un ruolo fondamentale, poiché determina la tipologia e la stabilità delle interazioni intermolecolari coinvolte nel processo di aggregazione dei cromofori. Tali interazioni, che includono forze di van der Waals, legami a idrogeno, interazioni idrofobiche ed elettrostatiche, possono essere sensibilmente influenzate da variabili chimico-fisiche dell'ambiente, come il pH, la forza ionica, la polarità del solvente o il rapporto tra le cariche dei componenti. Inoltre, le matrici polimeriche forniscono un microambiente confinato e polarizzato, in grado di modificare in maniera rilevante il comportamento chimico e fotochimico del cromoforo ospitato. Secondo la teoria della condensazione dei controioni proposta da Manning²¹⁴, polielettroliti come il PSS e il PVS possono generare domini localizzati con elevata concentrazione di ioni H^+ rispetto alla soluzione bulk. Questo fenomeno, nel caso di interazione con porfirine, favorisce la protonazione del core del cromoforo anche in condizioni di pH apparentemente troppo alti, modificandone l'equilibrio acido-base²¹⁵. Uno studio particolarmente rilevante ha dimostrato come il PVS, in condizioni di pH specifiche, sia in grado non solo di promuovere la formazione di aggregati J, ma anche di stabilizzare forme protonate di porfirine cationiche come la meso-tetrakis(N-metilpiridinio-4-il)porfirina (TMPyP), anche in condizioni di pH inusuali. Questo comportamento evidenzia come il polimero non agisca semplicemente da supporto inerte, ma partecipi attivamente all'interazione, influenzando la speciazione e lo stato elettronico della porfirina²¹⁵. Agendo sui parametri sperimentali quali la concentrazione di porfirina, il pH o la forza ionica è possibile modulare la distribuzione delle porfirine tra specie monomeriche e aggregate in soluzione. Sulla base di tali osservazioni, il presente lavoro sperimentale si focalizza sull'interazione tra porfirine cationiche – in particolare la TMPyP e la TMAPP – e polimeri solfonati come il polistirene solfonato (PSS) e il poli(etereter chetone) solfonato (s-PEEK). In questo contesto, il PSS è stato impiegato come polielettrolita modello solubile, scelto per mimare in soluzione acquosa il comportamento dei domini idrofili presenti nelle membrane polimeriche solfonate a base di s-PEEK investigate nei capitoli successivi. L'utilizzo di questo sistema modello consente di analizzare in condizioni controllate i processi

fondamentali di interazione elettrostatica, protonazione e aggregazione delle porfirine, isolando parametri difficilmente accessibili nei materiali polimerici semicristallini. I risultati ottenuti dallo studio del sistema PSS/porfirina forniscono pertanto un riferimento utile per interpretare e razionalizzare il comportamento delle stesse specie cromoforiche nelle membrane composite a base di s-PEEK. Lo studio è inoltre esteso alla TPyP neutra e alla TPPS anionica, al fine di ampliare il panorama delle possibili interazioni cromoforo/polimero in soluzione e come indagine preliminare alle potenziali interazioni delle stesse specie in membrane composite. Le strutture delle porfirine e dei polimeri impiegati per questa indagine sono illustrate in Figura 3.1. I risultati ottenuti dalle indagini spettroscopiche condotte su questi sistemi hanno permesso di delineare i meccanismi alla base delle interazioni supramolecolari, con particolare attenzione ai processi di protonazione, aggregazione e trasferimento di fase, fornendo così una chiave interpretativa utile per comprendere le logiche molecolari che regolano l'auto-organizzazione. È stata inoltre esplorata la formazione di etero-aggregati mediante processi di self-assembly elettrostatico tra due specie porfiriniche con cariche opposte nella periferia dell'anello. Sebbene la formazione di etero-aggregati di TMPyP e TPPS in matrici polimeriche solfonate come il PSS— non risulti documentata in letteratura, numerosi studi evidenziano la propensione delle porfirine a formare etero-aggregati e/o aggregati stabili in presenza di matrici polielettrolitiche o agenti templanti^{210,216}. Il PSS è stato selezionato come sistema template modello per esplorare, in soluzione acquosa, la possibile insorgenza di eventuali effetti sinergici nei fenomeni di aggregazione derivanti dall'interazione cooperativa tra le due porfirine. Per questo motivo in questo lavoro di tesi è stata studiata la possibile influenza della matrice polimerica nell'eventuale stabilizzazione di sistemi etero-aggregati. La possibile interazione tra le porfirine e il polimero s-PEEK è, invece, investigata in soluzione di DMAc, un solvente organico aprotico selezionato in quanto impiegato come mezzo di casting per la preparazione delle membrane polimeriche descritte nel capitolo successivo. L'indagine condotta in fase omogenea ha permesso di caratterizzare il comportamento del sistema supramolecolare in condizioni controllate, offrendo un riferimento utile per l'interpretazione delle proprietà osservate nei materiali plastici compositi a base di s-PEEK e porfirine. Tali studi preliminari in soluzione rappresentano un passaggio essenziale per la comprensione e la previsione delle fasi che precedono la formazione delle membrane composite. Le informazioni ricavate da queste analisi sono infatti fondamentali per l'ottimizzazione delle condizioni di preparazione dei materiali e per il controllo delle interazioni supramolecolari nei sistemi porfirina/polimero. Inoltre, i sistemi oggetto di studio sono interessanti per uno studio di base che per le loro potenziali applicazioni in settori chiave quali la conversione e l'immagazzinamento dell'energia, la sensoristica molecolare e la catalisi ambientale. In particolare, materiali in grado di modulare la risposta di assorbimento o di emissione fluorescente in funzione delle interazioni con il microambiente o con matrici polimeriche funzionalizzate possono essere impiegati come sensori molecolari o ionici, componenti attivi in materiali intelligenti e responsivi, oppure come sonde ambientali per l'analisi della polarità locale e delle caratteristiche del microambiente confinato.

3.2 Risultati e discussioni

3.2.1 Aggregati di porfirine con polistirene solfonato (PSS)

- Effetto della concentrazione di polimero

Un aspetto cruciale nello studio dell'interazione tra cromofori e matrici polielettrolitiche ad alta densità di carica risiede nella capacità del polimero di modulare localmente l'ambiente chimico, influenzando in modo significativo le proprietà fotochimiche e di equilibrio delle specie ospitate. In quest'ottica, al fine di esplorare in che misura il PSS sia in grado di alterare i processi di aggregazione e protonazione delle porfirine, sono state condotte titolazioni spettrofotometriche UV-Vis in funzione della concentrazione del polimero. L'analisi dei dati ha permesso di delineare le diverse modalità di interazione tra la porfirina e il PSS lineare, in relazione al rapporto in carica λ (Eq. 3.1), parametro che descrive la quantità relativa di cariche opposte tra i due componenti in soluzione. λ è definito come il rapporto molare tra la concentrazione di cariche positive fornite dalla porfirina e quella di cariche negative associate ai gruppi solfonici del polielettrolita.

In formula:

$$\lambda = \frac{[P] \times n^+}{[sP] \times DS} \quad \text{Eq. 3.1}$$

dove:

- n^+ = numero di cariche positive presenti per molecola di porfirina;
- DS = *degree of sulfonation* (grado di solfonazione) del polimero;
- $[P]$ = concentrazione molare della porfirina;
- $[sP]$ = concentrazione molare del polimero solfonato.

Questo parametro consente di descrivere quantitativamente l'equilibrio tra i due componenti del sistema e rappresenta una variabile fondamentale per interpretare i fenomeni osservati, stimando l'interazione elettrostatica e la stechiometria del sistema. I sistemi TMAPP/PSS e TMPyP/PSS mostrano un comportamento spettroscopico complessivamente simile, riconducibile alla natura cationica delle due porfirine e alla loro capacità di interagire elettrostaticamente con il polielettrolita anionico. Tuttavia, emergono anche differenze significative, attribuibili alla diversa struttura chimica dei due cromofori e alla loro distinta acidità. Come illustrato dagli spettri elettronici riportati in Figura 3.1 e Figura 3.3 (curve in nero), in assenza di PSS entrambe le porfirine, disciolte in soluzione acquosa a pH 4, mostrano una banda di Soret intorno a 400 nm e quattro bande Q centrate tra i 500 e i 700 nm, indicative della simmetria D_{2h} delle molecole. La TMPyP presenta una banda di Soret centrata a 424 nm, tipica della sua forma neutra non protonata (Figura 3.3). Al contrario, la TMAPP mostra un profilo di assorbimento differente, con un massimo di intensità a 412 nm accompagnato da una

seconda banda a 434 nm, quest'ultima attribuibile alla forma protonata (diacida) della porfirina nelle condizioni di pH considerate. Queste caratteristiche spettrali trovano conferma negli spettri di emissione di fluorescenza mostrati in Figura 3.1 C e Figura 3.3 C, che evidenziano il tipico profilo a doppia banda delle porfirine in forma monomerica²¹⁷. Le osservazioni sperimentali iniziali a queste condizioni di pH sono coerenti con un valore di pK_a significativamente più basso per la TMPyP rispetto alla TMAPP. In particolare, per la TMPyP è stato riportato in letteratura un valore di $pK_a \approx 1.3$ in soluzione acquosa, relativo alla protonazione del core porfirinico^{115,218}. Per quanto riguarda la TMAPP, i valori di pK_a di protonazione risultano più elevati di quasi una unità. Uno studio sui processi di protonazione e sulla competizione con il processo di aggregazione in miscele acqua-metanolo. In particolare, è stato osservato che la protonazione avviene più facilmente in solventi più polari, caratterizzati da un maggior contenuto di acqua, mentre in solventi meno polari si favorisce l'aggregazione delle porfirine²¹⁹. La variazione spettrale UV-Vis della TMAPP dovuta a differenti rapporti porfirina polimero è riportata in Figura 3.1 A. L'aggiunta di basse concentrazioni di polielettrolita (per valori di rapporto in carica $0.3 < \lambda < 4$) determina una marcata ipocromicità della banda di Soret, accompagnata dalla comparsa di un evidente allargamento della banda probabilmente imputabile a *splitting* eccitonico dovuto a interazioni intermolecolari tra porfirine. (linea azzurra in Figura 3.1 A). Nell'intervallo di concentrazioni corrispondente a $0.4 < \lambda < 1.6$, inclusa la TMAPP libera in soluzione, si osserva la presenza di un punto isosbestico ben definito, indicativo di un equilibrio tra la forma monomerica della porfirina e una seconda specie spettralmente distinta, compatibile con la formazione di aggregati di tipo H. In tali strutture, le molecole di TMAPP sembrano essere coinvolte in strutture *stack* stabilizzate dalla combinazione di interazioni π - π ed elettrostatiche con i gruppi funzionali del polielettrolita. L'autoassemblaggio risulta pertanto favorito da interazioni cooperative tra cromofori, verosimilmente mediate da più catene di PSS²²⁰. Tali osservazioni risultano coerenti con quanto riportato da Ruthard e collaboratori^{210,220}, i quali hanno studiato l'autoassemblaggio di porfirine cationiche in presenza di PSS lineare di diverse masse molecolari, confrontando anche l'effetto di polimeri a struttura tipo *brush*. In particolare, è stato osservato che l'associazione tra porfirina e polielettrolita dipende in modo critico dal rapporto di carica λ , e che per PSS a più elevata massa molecolare (PSS-43k) e per PSS a struttura *brush*, le condizioni di massima aggregazione — individuate attraverso un minimo nell'assorbanza UV-Vis — si raggiungono per valori di λ prossimi a 1. Dal confronto qualitativo degli spettri, l'andamento osservato risulta in linea con quanto descritto per PSS di massa molecolare più elevata; tuttavia, da un punto di vista quantitativo emergono differenze rilevanti: l'entità dello *splitting* spettrale risulta minore e il rapporto di carica corrispondente al massimo grado di ipocromicità è spostato verso valori più bassi. Va tuttavia sottolineato che, come riportato dagli stessi autori, la somiglianza spettrale osservata tra i sistemi TMAPP/PSS-43k e TMAPP/PSS-*brush* indica che, oltre una certa soglia di peso molecolare del polielettrolita (circa 210 unità ripetitive), la morfologia del polimero (lineare o *brush*) non influisce significativamente sull'orientamento locale dei dipoli di transizione della porfirina²²⁰. Questo suggerisce che l'effetto del peso molecolare del PSS sull'aggregazione è principalmente legato all'estensione e flessibilità complessiva della catena polimerica, mentre l'organizzazione locale dei cromofori, una volta instaurata l'interazione, risulta relativamente indipendente dalla topologia del polimero.

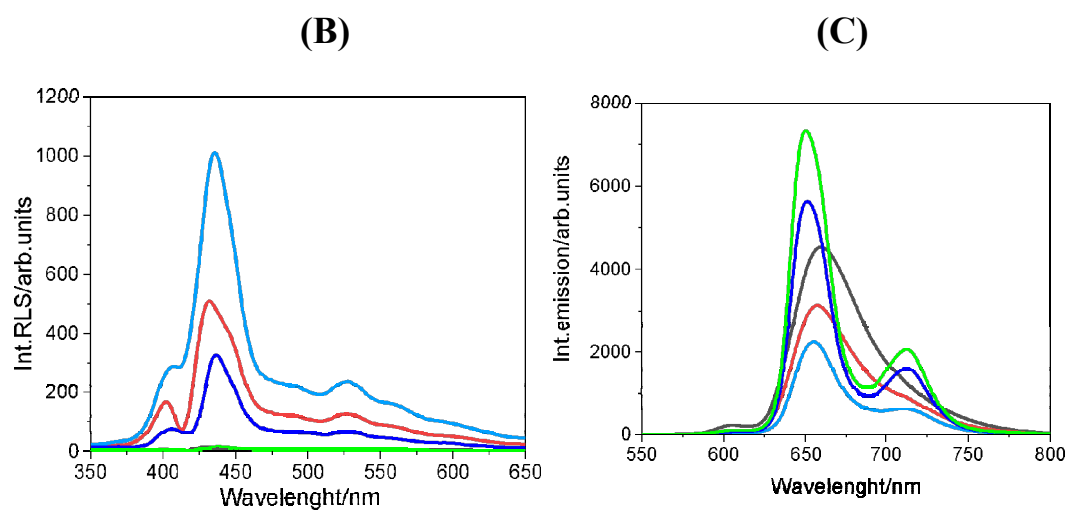
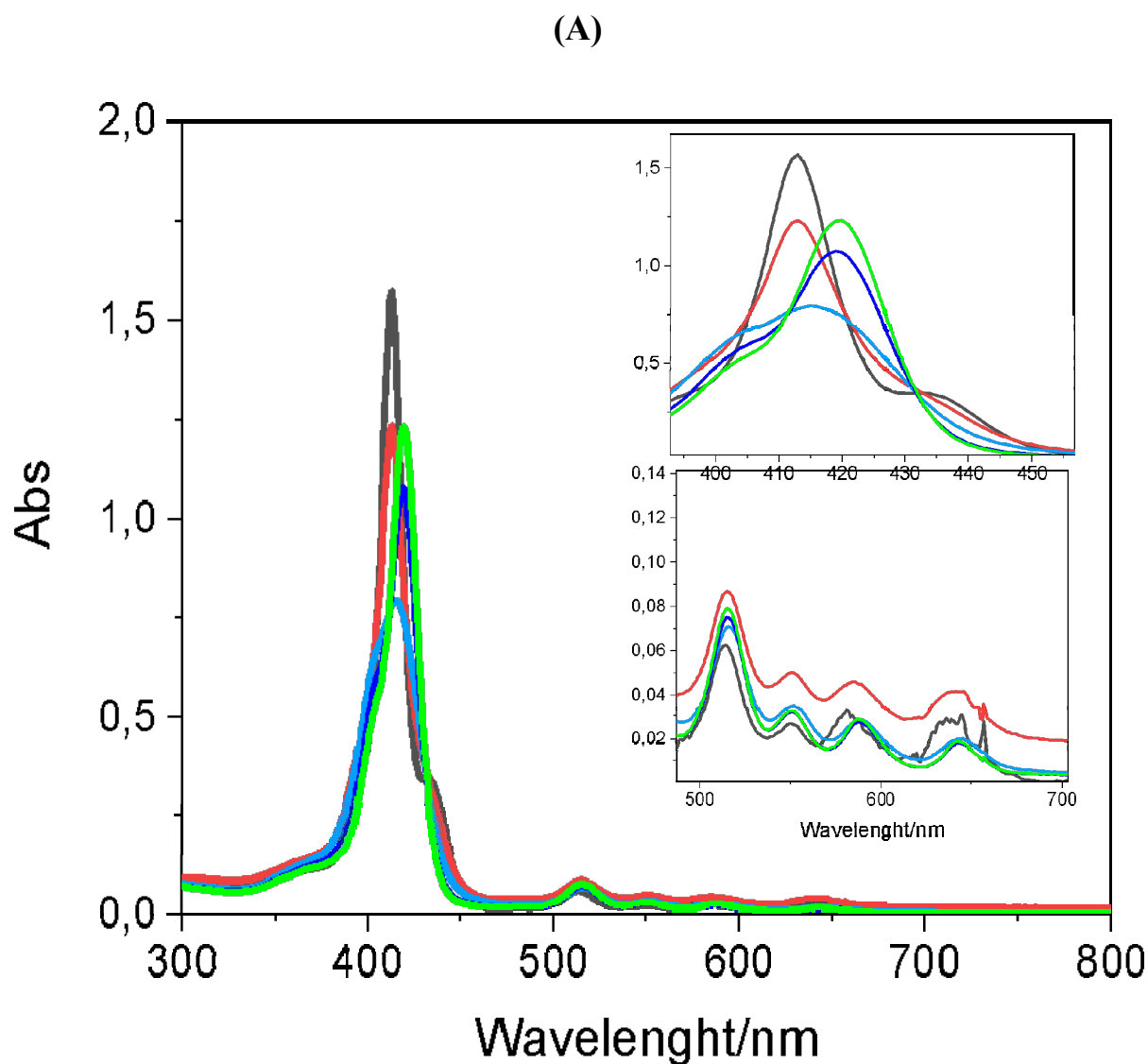


Figura 3.1. A) Spettri UV/Vis, B) di emissione di fluorescenza e C) di RLS della porfirina TMAPP (linea nera) e del sistema TMAPP / PSS a varia concentrazione di polimero: $\lambda = 1.6$ (linea rossa); $\lambda = 0.8$ (linea azzurra); $\lambda = 0.4$ (linea blu), $\lambda = 0.04$ (linea verde). Condizioni sperimentali: [TMAPP] = 6 μ M, tampone acetato 100 mM a pH= 4, λ_{exc} = 404 nm. T = 298 K.

Il comportamento osservato è supportato dai dati di fluorescenza. Lo spettro di emissione di fluorescenza della TMAPP a pH 4 (Figura 3.1 C, curva nera) mostra, nell'intervallo di λ considerato, un profilo coerente con la porfirina in forma monomerica. All'aumentare della concentrazione di PSS, si nota una parziale estinzione dell'emissione di fluorescenza, indicativa del coinvolgimento della TMAPP in fenomeni aggregativi. Ad alti rapporti in carica, invece il corrispondente spettro di emissione di fluorescenza presenta sempre un profilo a doppia banda ma il rapporto relativo in intensità delle stesse risulta ampiamente modificato (Figura 3.1 C, curva rossa). A conferma di quanto osservato, negli spettri RLS è presente un piccorisonantecentrato a 442 nm (Figura 3.1 B), coerente con la formazione di aggregati supramolecolari. Gli aggregati iniziano a formarsi per $\lambda \approx 1.6$, raggiungendo la massima intensità del segnale RLS (e il massimo quenching della fluorescenza) intorno a $\lambda \approx 0.8$, per poi disperdersi al di sotto di $\lambda \approx 0.3$. Questo andamento suggerisce l'esistenza di un equilibrio dinamico tra specie monomeriche e aggregate, modulato dal rapporto in carica porfirina/polimero. In Figura 3.2 è riportata una rappresentazione schematica del sistema PSS/TMAPP ai diversi rapporti in carica. Il valore di λ corrispondente alla massima aggregazione ($\lambda \approx 0.8$) nel sistema TMAPP/PSS risulta leggermente più basso rispetto a quanto riportato da Ruthard e collaboratori²¹⁰, che hanno osservato l'aggregazione a $\lambda \approx 1$, sulla base di variazioni spettroscopiche UV-Vis. Tale discrepanza è verosimilmente attribuibile alla diversa massa molecolare del polielettrolita impiegato: nel presente studio è stato utilizzato un PSS a basso peso molecolare (~ 206 g/mol), mentre nel lavoro di Ruthard sono stati impiegati polimeri lineari con peso molecolare superiore a 8 kDa. Inoltre, nelle condizioni sperimentali adottate, la TMAPP è presente anche in forma protonata (carica 6+), seppur in quantità minore, il che comporta un rapporto in carica effettivo leggermente superiore. Di conseguenza, è necessario un quantitativo maggiore di PSS a basso peso molecolare per raggiungere lo stesso grado di auto-aggregazione della TMAPP osservato nei sistemi contenenti PSS a catena più lunga. Questo comportamento conferma il ruolo cruciale della lunghezza della catena polimerica nel modulare l'efficienza dell'impilamento supramolecolare della TMAPP. In particolare, è riportato che tale effetto risulta particolarmente evidente per gradi di polimerizzazione compresi tra $42 < P_w < 210$ ²¹⁰. Per interpretare correttamente tali osservazioni, è fondamentale considerare che sia il legame ionico tra TMAPP e PSS, sia le interazioni π - π tra le porfirine, sono fenomeni di natura locale. Questo implica che la lunghezza della catena del polielettrolita non incide direttamente sul legame primario, ma gioca un ruolo essenziale nel promuovere la cooperatività tra molecole adiacenti e l'estensione spaziale dell'aggregazione. In presenza di polimeri più lunghi con un maggior numero di siti consecutivi, infatti, le molecole di porfirina possono disporsi in sequenza lungo la stessa catena, favorendo un'organizzazione più estesa e stabile. Al contrario, catene polimeriche più corte offrono un numero limitato di siti di legame consecutivi, ostacolando le interazioni cooperative e riducendo l'efficienza complessiva dell'aggregazione. Il sistema contenente la TMPyP, analizzato nelle stesse condizioni sperimentali della TMAPP, mostra un comportamento simile in presenza di PSS. Nell'intervallo $0.3 < \lambda < 4$, la variazione spettrale UV-Vis per aggiunta di polimero (Figura 3.3 A) evidenzia una marcata ipocromicità sia della banda di Soret sia delle bande Q, accompagnata da un modesto spostamento batocromico (~ 3 nm). Tuttavia, gli spettri RLS (Figura 3.3 B) acquisiti nello stesso intervallo non mostrano segnali risonanti riconducibili all'accoppiamento dei dipoli di transizione dei cromofori dovuti alla formazione di strutture

aggregate ordinate. Inoltre, gli spettri di emissione (Figura 3.3 C) non mostrano effetti di quenching della fluorescenza. La diminuzione di intensità osservata nei profili è attribuibile esclusivamente alla mancata correzione per l'assorbimento dei campioni, e non a processi di spegnimento statico dell'emissione.

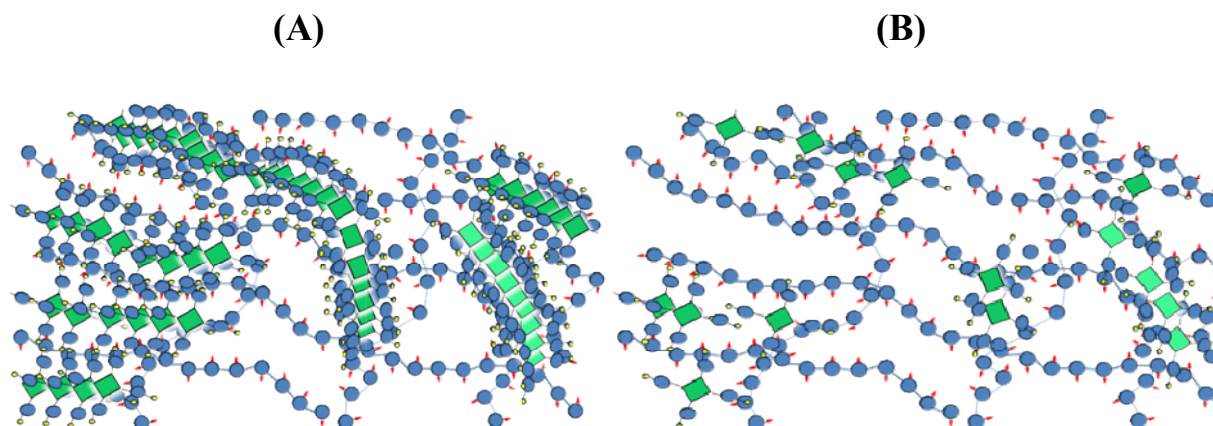


Figura 3.2. Rappresentazioni schematiche del sistema PSS/TMAPP. A) configurazione del sistema a rapporti in carica elevati ($\lambda = 2-1$); B) configurazione del sistema a rapporti in carica più bassi ($\lambda = 0.3$).

Queste evidenze sperimentali suggeriscono che, pur instaurandosi interazioni tra la porfirina e il polielettrolita, esse non risultano sufficientemente forti, cooperative o direzionali da promuovere un'organizzazione supramolecolare definita, come invece osservato nel caso della TMAPP. All'aumentare della concentrazione di PSS, e conseguentemente al diminuire del rapporto di carica, entrambi i sistemi analizzati (TMAPP/PSS e TMPyP/PSS) mostrano un ulteriore spostamento batocromico progressivo della banda di Soret e delle bande Q ($\Delta\lambda = 3-5$ nm; Figure 3.1 A e 3.3 A, curve verdi), accompagnato da un aumento dell'intensità di assorbimento. Questo comportamento indica una riorganizzazione del sistema in presenza di un eccesso di polielettrolita. In particolare, nel caso del sistema TMAPP/PSS, si osserva un'evoluzione da strutture aggregate verso una forma più dispersa e stabilmente ancorata al polimero. L'aumento della concentrazione di PSS promuove una redistribuzione delle molecole di TMAPP lungo le catene polimeriche, portando alla formazione di complessi in cui le porfirine risultano monodisperse e localmente organizzate sulla matrice polimerica ma non più associate in aggregati estesi. Questo comportamento può essere interpretato come la transizione da una interazione di tipo cooperativo a un'interazione di legame sito-specifica: le molecole di porfirina si legano inizialmente con i gruppi solfonici del PSS per attrazione elettrostatica, e successivamente interagiscono con la matrice attraverso interazioni $\pi-\pi$, favorendone l'ancoraggio. Tuttavia, una volta che tutte le molecole di porfirina risultano legate al polielettrolita, l'ulteriore aggiunta di PSS non induce cambiamenti sostanziali nello spettro UV-Vis, suggerendo che l'organizzazione supramolecolare abbia raggiunto uno stato di equilibrio. Questo comportamento è stato descritto anche da Ruthard e collaboratori²¹⁰, i quali riportano che, al di sotto della stechiometria di carica ($\lambda < 1$), si osservano variazioni spettrali differenti, attribuibili a un processo distinto rispetto all'auto-assemblaggio cooperativo che avviene in prossimità del punto stechiometrico. La configurazione schematica del sistema PSS/TMPyP è mostrata in Figura 3.4. In regime di eccesso di PSS, sebbene l'interazione $\pi-\pi$ tra le porfirine resti termodinamicamente favorita, le molecole di TMAPP tendono a redistribuirsi

omogeneamente lungo le catene del PSS per fattori prevalentemente entropici. Questa redistribuzione promuove la separazione dei cromofori su catene distinte e riduce le interazioni porfirina-porfirina, favorendo invece la distribuzione dei cromofori sul polimero in maniera sito-specifica. Inoltre, come evidenziato dalle quattro Q-bands negli spettri elettronici, gli spostamenti batocromici osservati all'aumentare del PSS si accompagnano a una forma spettrale sostanzialmente invariata lungo tutto l'intervallo di rapporti in carica investigati. Queste caratteristiche spettrali sono riconducibili alla simmetria D_{4h} della TMAPP tetracationica sottoforma di base libera, come oltremodo sostanziate dal corrispondente spettro di emissione di fluorescenza (Figura 3.1 C, in nero), che mostra uno spostamento di 4 nm delle due bande tipiche e un aumento dell'intensità di emissione all'aumentare della concentrazione di PSS, suggerendo una modifica del microambiente attorno ai cromofori dovuta alle interazioni supramolecolari. I dati sperimentali indicano dunque che le porfirine rimangono nella loro forma tetracationica, non protonata al centro del macrociclo, sia quando organizzate in stack a bassi rapporti in carica, sia quando risultano monodisperse lungo lo scaffold polimerico in condizioni di eccesso di PSS. Questo insieme di evidenze suggerisce che, oltre un certo punto, l'organizzazione molecolare raggiunta corrisponde a uno stato localmente definito, non soggetto a ulteriori modificazioni strutturali o spettroscopiche significative, coerente con un'interazione prevalentemente elettrostatica e non più cooperativa. Nel sistema TMPyP/PSS, in presenza di un eccesso di polielettrolita, si osserva un comportamento spettrale qualitativamente simile a quello rilevato per il sistema TMAPP/PSS. Come mostrato negli spettri in Figura 3.3 A, l'interazione tra TMPyP e PSS si sviluppa gradualmente fino a raggiungere, a un rapporto di carica $\lambda = 0.03$, una condizione in cui l'intera popolazione di porfirine risulta legata al polielettrolita. Solo a questo eccesso di PSS, la concentrazione della forma monomerica — dispersa ordinatamente lungo lo scaffold polimerico — raggiunge il suo massimo, mentre le interazioni π - π tra cromofori diventano trascurabili. Questo comportamento evidenzia la natura locale e non cooperativa dell'interazione tra TMPyP e PSS, caratterizzata da un semplice legame elettrostatico sito-specifico, senza la formazione di aggregati supramolecolari estesi in tutto l'intervallo di rapporti in carica investigati. In netto contrasto, come discusso precedentemente al sistema TMAPP/PSS. La differenza osservata sottolinea il ruolo chiave della struttura molecolare della porfirina nel determinare la modalità e l'estensione dell'auto-assemblaggio indotto dal PSS. Gli spettri di emissione di fluorescenza (riportati in Figura 3.1 C e 3.3 C, curve verdi) ottenuti utilizzando 404 nm come lunghezza d'onda di eccitazione, mostrano per entrambi i sistemi, in assenza di PSS un tipico profilo a doppia banda con massimi centrati a 670 e 718 nm. L'aggiunta di PSS in eccesso ad una soluzione acquosa contenente TMPyP porta ad un profilo spettrale che presenta sempre il tipico pattern a due bande caratteristico delle porfirine, seppur lievemente diverso da quello osservato per la porfirina parentale, il cui rapporto relativo delle stesse bande risulta ampiamente modificato (Figura 3.3 C, curva verde). Questo ulteriore elemento conferma l'assenza di interazioni supramolecolari cooperative e la prevalenza della specie monomerica dispersa lungo lo scaffold polimerico offerto dal PSS. Esperimenti di RLS sostanziano questa ipotesi. In accordo con l'assenza di aggregati porfirinici estesi, gli spettri di RLS riportati in Figura 3.1 Be Figura 3.3 B (in verde) per i sistemi in presenza di un eccesso di PSS non mostrano un'amplificazione significativa della luce diffusa nella regione della banda di Soret.

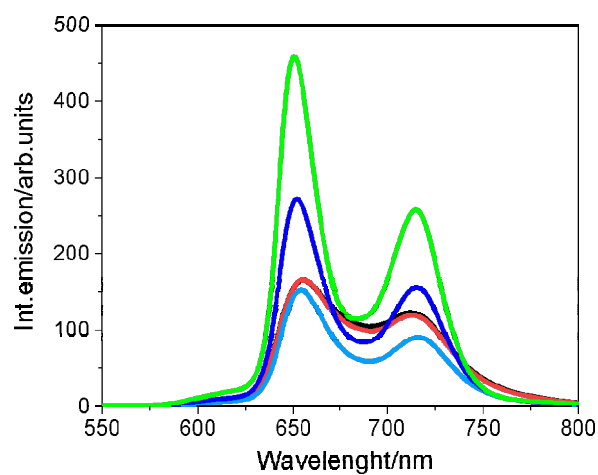
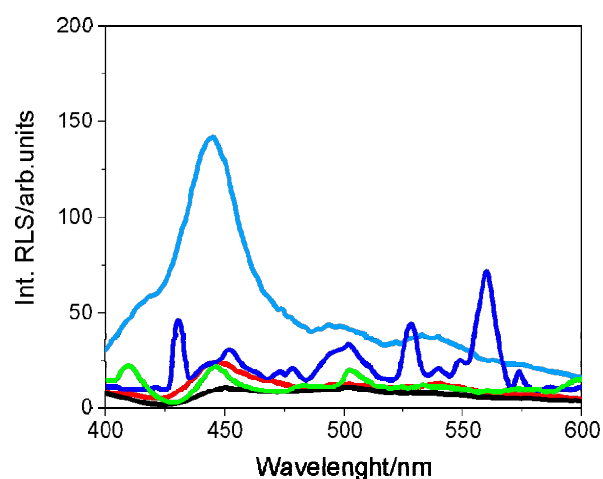
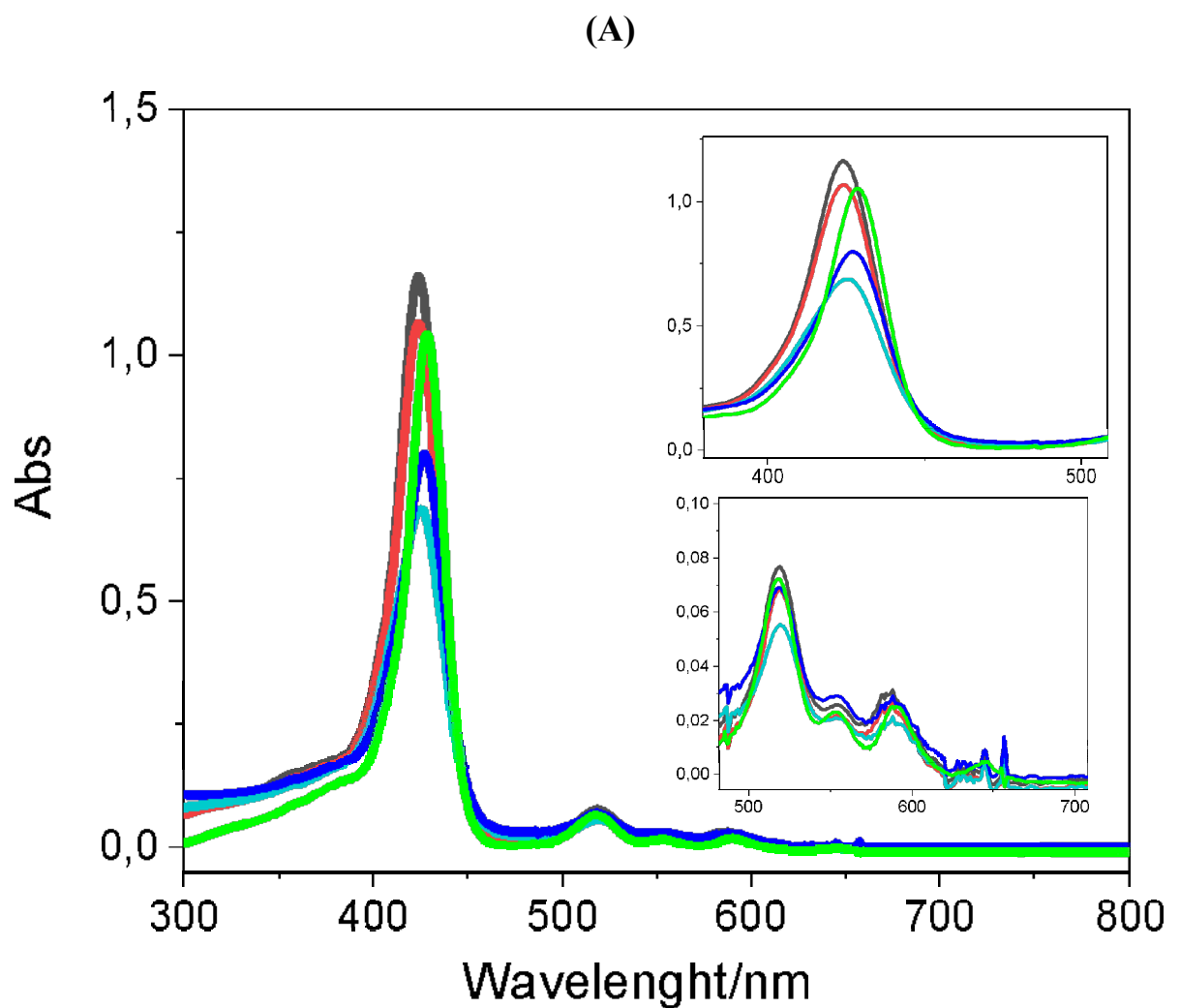


Figura 3.3. A) Spettri UV/Vis e B) RLS e C) di emissione di fluorescenza della porfirina TMPyP (curva nera) e del sistema TMPyP / PSS a varia concentrazione di polimero: $\lambda = 4$ (curva rossa); $\lambda = 0.5$ (linea azzurra); $\lambda = 0.3$ (linea blu); $\lambda = 0.03$ (linea verde). Condizioni sperimentali: [TMPyP] = 5 μ M, tampone acetato 100 mM, a pH 4; λ_{exc} = 404 nm. T = 298 K.

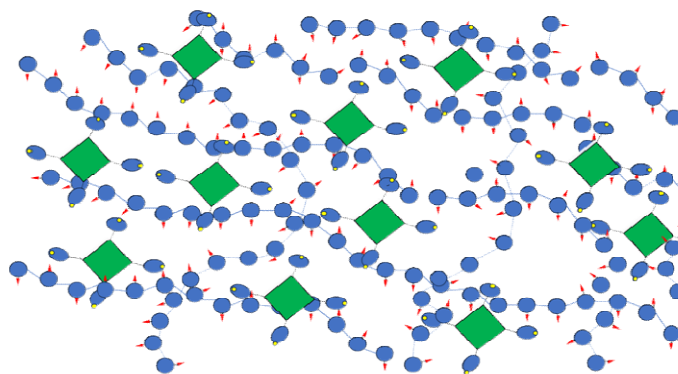


Figura 3.4.Rappresentazione schematica del sistema PSS/TMPyP.

L'intensità del segnale risulta solo lievemente superiore a quella del solvente puro e mostra una buona corrispondenza spettrale con la banda B, un comportamento attribuibile alla perdita di fotoni per effetto dell'auto-assorbimento del campione. In ultima analisi, l'insieme dei risultati ottenuti evidenzia come l'interazione tra porfirine cationiche e polielettroliti anionici non sia governata esclusivamente da forze coulombiane, ma derivi da un delicato equilibrio tra fattori strutturali, elettronici e sterici. Questo dato conferma il ruolo cruciale giocato dai sostituenti periferici nel modulare le proprietà di auto-organizzazione di sistemi basati su cromofori cationici. Il comportamento differenziato osservato per TMPyP e TMAPP, nonostante entrambe siano porfirine tetracationiche, dimostra infatti che anche variazioni minime nella struttura molecolare possono influenzare profondamente la tendenza all'auto-assemblaggio e la stabilità degli aggregati supramolecolari formati in presenza di PSS. A differenza della TMPyP, la TMAPP possiede quattro gruppi ammonio direttamente legati agli anelli fenilici para-sostituiti, che conferiscono una maggiore rigidità strutturale, planarità e una più marcata propensione all'accoppiamento π - π tra cromofori. Tali caratteristiche si rivelano determinanti nel promuovere l'interazione cooperativa tra più unità cromoforiche e la formazione di aggregati supramolecolari stabili in condizioni definite di rapporti in carica dei componenti. In aggiunta, la diversa distribuzione della densità elettronica e la maggiore estensione del sistema π -coniugato della TMAPP sembrano favorire un'interazione più efficace con la catena polimerica del PSS, anche grazie a una possibile migliore complementarità sterica. In questa prospettiva, il polielettrolita non si limita a svolgere il ruolo di semplice supporto elettrostatico, ma si configura come un vero e proprio microambiente regolatore, capace di influenzare attivamente l'architettura finale del sistema. Tali considerazioni assumono una rilevanza strategica nella progettazione razionale di materiali funzionali a base di porfirine, suggerendo che il controllo fine della struttura molecolare dei componenti e delle condizioni sperimentali possa essere sfruttato per ottenere architetture supramolecolari con proprietà ottiche, elettroniche o di riconoscimento modulabili in modo preciso e predittivo. Lo studio del sistema costituito da TPPS e PSS è stato intrapreso per analogia con dati riportati in letteratura riguardanti la formazione in soluzione acquosa di coppie ionichestabili tra la TPPS diacida e controioni organici. In questo contesto è stato infatti dimostrato che acidi come il canforsolfonico(CSA) e il p-toluenesolfonico (p-TsOH) favoriscono la formazione di aggregati J di TPPS. Tuttavia, è stata riportata una diminuzione generale della velocità di aggregazione in funzione dell'aumento della concentrazione dell'acido fino ad inibizione totale del processo aggregativo ad alte concentrazioni di acido. In queste condizioni sperimentali si è osservata la

formazione di una coppia ionica stabile tra la forma acida della porfirina e il contro-anione organico²²¹. Sulla base di questi dati di letteratura, è stato quindi esplorato se condizioni sperimentali adeguate potessero favorire un'interazione analoga tra la TPPS anionica e il PSS, nonostante la prevedibile difficoltà dovuta alla carica negativa condivisa da entrambe le specie. A tale scopo sono state variate sia le condizioni di pH sia il rapporto stechiometrico TPPS/PSS, al fine di verificare la possibilità di formazione di coppie ioniche isolate o aggregati elettrostaticamente stabilizzati. Tuttavia, nel sistema costituito da porfirina TPPS e il PSS, si osserva un comportamento spettrale marcatamente diverso rispetto a quanto riscontrato nei sistemi basati su porfirine cationiche interagenti con polielettroliti anionici. Come evidenziato dagli spettri UV-Vis riportati in Figura 3.5 A, l'aggiunta di PSS non induce alcuna variazione significativa nelle bande di assorbimento della TPPS. L'interazione tra le due specie risulta pertanto trascurabile, anche in presenza di ampie variazioni nel rapporto stechiometrico al variare del pH.

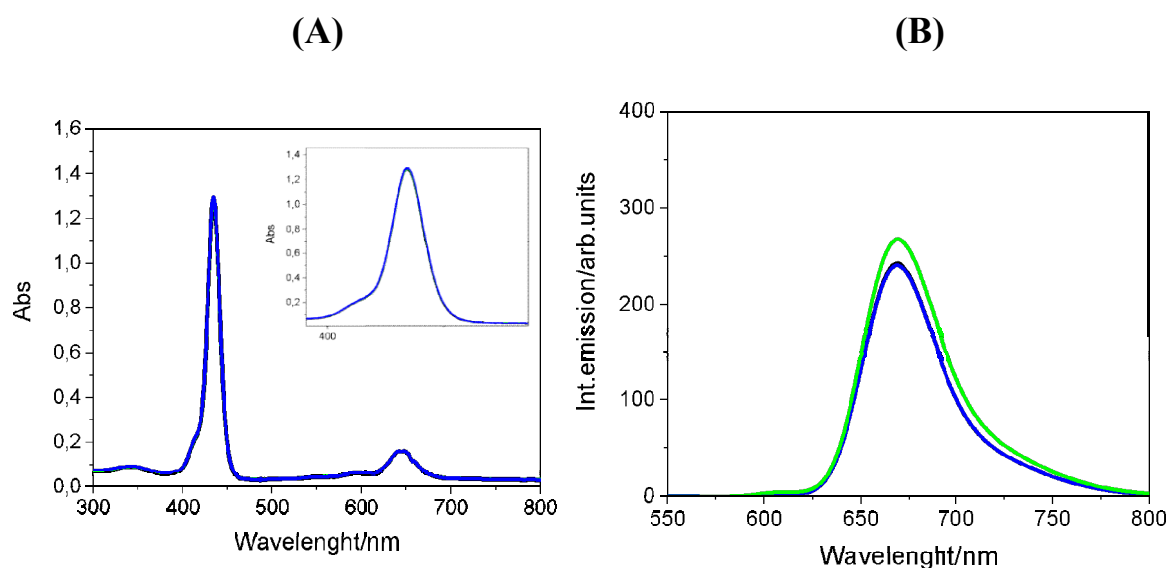


Figura 3.5. A) Spettri UV/Vis, B) di emissione di fluorescenza della porfirina TPPS (curva nera) e del sistema TPPS / PSS a varia concentrazione di polimero: [PSS] = 600 μ M (curva verde); [PSS] = 6000 μ M (curva blu); [PSS] = 60 μ M (curva blu), [PSS] = 600 μ M (curva verde). Condizioni sperimentali: [TPPS] = 3 μ M, tampone acetato 100 mM; pH= 4.7; λ_{exc} = 404 nm. T = 298 K.

Questo comportamento è pienamente coerente con la natura anionica di entrambe le specie. A pH moderatamente acido (pH 4), la TPPS è presente prevalentemente nella sua forma diprotonata, H_2TPPS^{4-} (Figura 3.5 A, spettro nero), come confermato dalla posizione e intensità della banda di assorbimento Soret e delle bande Q nel visibile. A supporto di ciò, gli spettri di fluorescenza (Figura 3.5 B) mostrano un profilo caratteristico della specie diprotonata, in accordo con quanto riportato in letteratura^{146,149}. La totale assenza di interazione tra TPPS e PSS è attribuibile alla forte repulsione elettrostatica tra i gruppi solfonato presenti sia sulla porfirina sia lungo la catena del polielettrolita. Questa repulsione elettrostatica impedisce qualsiasi tipo di aggregazione o co-assemblaggio supramolecolare mediato da interazioni attrattive, in netto contrasto con quanto avviene nei sistemi costituiti da porfirine cationiche e polielettroliti anionici. In tali sistemi, come ampiamente documentato in letteratura e discusso nei paragrafi precedenti, l'interazione elettrostatica favorevole promuove la formazione di

complessi supramolecolari, accompagnata da modificazioni significative nel comportamento spettrale (es. spostamenti batocromici, ipocromaticità, e variazioni nel profilo delle bande), che dipendono dal rapporto in carica tra i costituenti del sistema. Nel caso specifico del sistema TPPS/PSS, al contrario di quanto osservato nei sistemi cationici, non si rilevano variazioni apprezzabili né negli spettri di assorbimento né in quelli di emissione, lungo l'intero intervallo di rapporti stechiometrici in carica esplorati. Inoltre, non si evidenziano effetti secondari riconducibili a fenomeni di confinamento, schermatura elettrostatica, o interazioni non covalenti di natura diversa, quali forze idrofobiche o interazioni π - π . Eventuali contributi di tali forze risultano verosimilmente annullati dal forte campo repulsivo generato dalla distribuzione omogenea di cariche negative, che costituisce una barriera energetica significativa non solo alla formazione di strutture ordinate, ma anche alla semplice dispersione o ancoraggio della porfirina sulla matrice polimerica. Nel complesso, i dati sperimentali confermano l'elevata specificità e selettività delle interazioni elettrostatiche nei sistemi PSS/porfirina. La compatibilità di carica tra i componenti si configura come un fattore determinante per l'insorgenza di fenomeni di autoassemblaggio supramolecolare. Il sistema TPPS/PSS rappresenta quindi un esempio paradigmatico di incompatibilità elettrostatica tra specie anioniche, in cui l'assenza di attrazione elettrostatica impedisce la formazione di architetture supramolecolari, anche in condizioni chimico-fisiche ottimizzate per favorire possibili interazioni cooperative.

- Effetto del pH

In Figura 3.6 sono riportate le variazioni spettrali del sistema TMPyP/PSS al variare del pH, in presenza di elevate concentrazioni di PSS (600 μ M). In assenza di polimero, lo spettro elettronico di TMPyP in soluzione acquosa mostra, alle condizioni sperimentali impiegate, una banda di Soret centrata a 424 nm e quattro bande Q nell'intervallo tra 500 e 700 nm. L'interazione con il PSS induce tuttavia la formazione di nuove specie la cui distribuzione dipende fortemente dal grado di acidità del mezzo. Da un confronto dei dati presenti in letteratura e da ulteriori importanti osservazioni sperimentali, è possibile fare un'attribuzione precisa delle due specie. In condizioni debolmente acide (pH 4-5) e con un eccesso marcato di PSS, si osserva un leggero spostamento batocromico della banda di Soret ($\Delta\lambda \approx 3$ nm) e delle bande Q ($\Delta\lambda \approx 2$ -4 nm), accompagnato da cambiamenti nei profili di emissione di fluorescenza (Figura 3.7, curva rossa). Le evidenze spettroscopiche indicano che TMPyP permane nella forma di base libera tetracationica, dispersa sul supporto polimerico tramite interazioni elettrostatiche con i gruppi solfonato del PSS e con contributi di interazioni π - π stacking tra gli anelli aromatici del polimero e il sistema coniugato della porfirina, coerentemente con quanto riportato in letteratura^{207,210}. Abbassando ulteriormente il pH della soluzione contenente TMPyP e PSS, si osserva un netto cambiamento del colore della soluzione, che passa da giallo a verde, indicativo della formazione di una nuova specie porfirinica. Tale transizione cromatica è accompagnata dalla comparsa di una banda di Soret a 446 nm e da due bande Q a 592 e 614 nm. Questi valori sono diversi rispetto a quelli della specie H_2TMPyP^{2+} presente in bulk e il comportamento è del tutto analogo a quello riportato in letteratura per la formazione della specie diacida mediata da PVS a pH inusuali²¹⁵. Questa nuova specie, indicata convenzionalmente come S446, è attribuibile alla forma diacida della porfirina, in cui il core

tetrapirrolico della TMPyP risulta diprotonato, in interazione con lo scaffold polimerico. Il medesimo discorso vale per gli spettri di emissione di fluorescenza (Figura 3.6 B), che mostrano il classico profilo a due bande delle porfirine in ambiente acquoso.

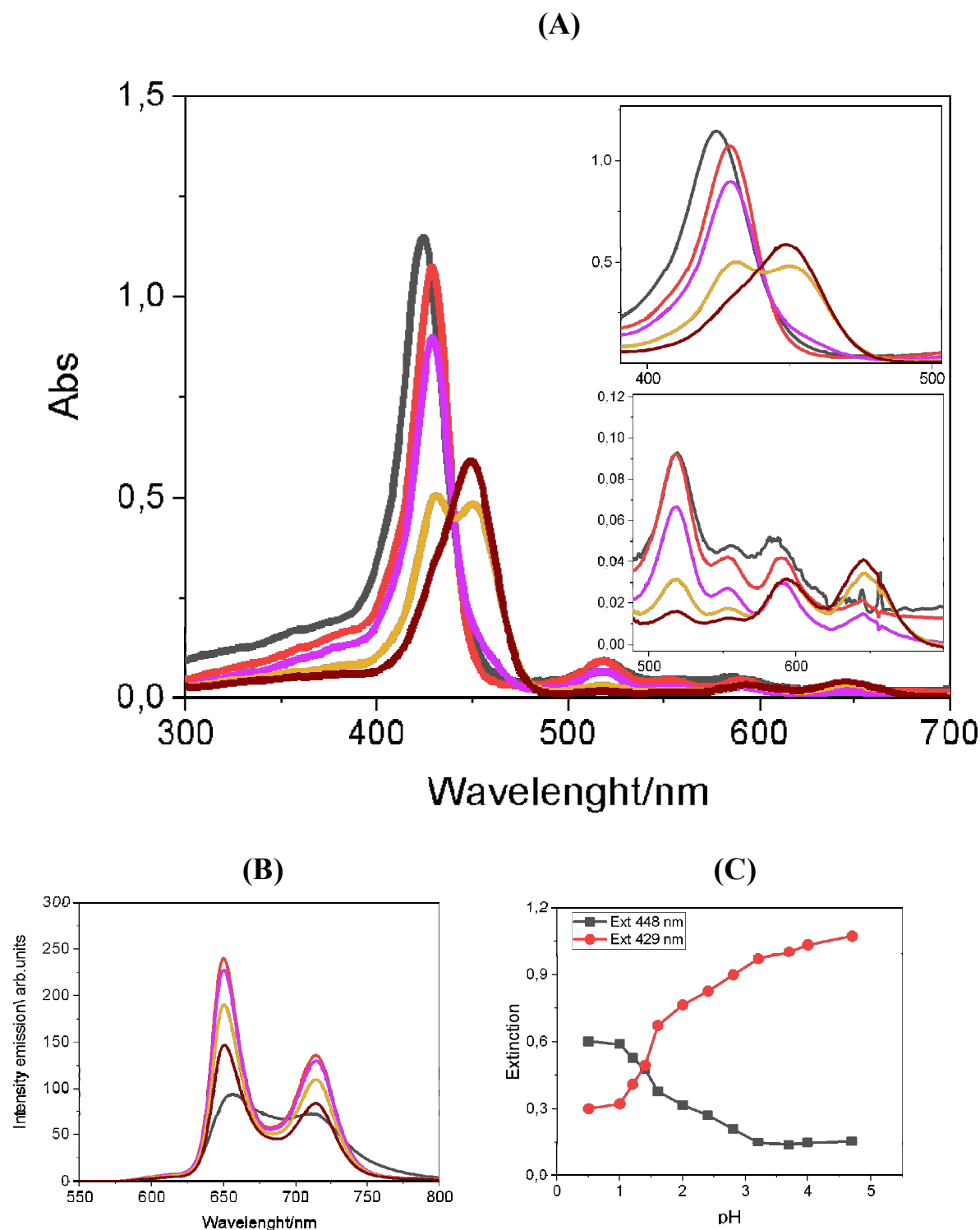


Figura 3.6. Variazioni spettrali UV-VIS (A) e spettri di emissione (B) in funzione del pH per l'addotto tra la TMPyP e il PSS ad alte concentrazioni di polimero. TMPyP (S422, curva grigia), TMPyP/PSS a pH 4.7 (S424, curva rossa), TMPyP/PSS a pH 2.8 (curva viola), TMPyP/PSS a pH 1.4 (curva senape), TMPyP/PSS a pH 1 (S448, curva marrone). Condizioni sperimentali: ([TMPyP]= 6 μ M, [PSS-SO₃]= 600 μ M; pH iniziale mantenuto in tampone acetato a pH 4.7 (100 mM); λ_{exc} = 404 nm, T=298 K; C) valori di estinzione della banda di Soret in funzione del pH per S429 e S448.

L'assegnazione è in accordo con quanto riportato in letteratura per la specie $\text{H}_2\text{TMPyP}^{2+}$, la cui formazione è favorita in ambiente fortemente acido^{222,223}. Più nel dettaglio, come evidenziato in Figura 3.6 B, si osservano due bande centrate a 660 nm e 710 nm, in analogia con quanto riportato per la formazione della specie $\text{H}_2\text{TMPyP}^{2+}$ sul polimero PVS, confermando così la presenza della forma diprotonata. Rispetto alla forma di base libera, il segnale appare lievemente spostato, con bande più ampie e di maggiore intensità al diminuire del pH, in accordo con la formazione della specie $\text{H}_2\text{TMPyP}^{2+}$, ampiamente documentata in letteratura in condizioni che favoriscono la protonazione del core porfirinico. L'analisi degli spettri RLS, non riportati in figura, relativi alle due specie osservate (S427 e S446), mostra intensità appena superiori a quelle del solvente, senza evidenze di amplificazione significativa. Questo comportamento suggerisce l'assenza di un accoppiamento efficace tra i dipoli di transizione dei cromofori, ovvero l'assenza di aggregazione supramolecolare coerente o organizzazione gerarchica. Tali risultati sono compatibili con l'ipotesi di una distribuzione della specie $\text{H}_2\text{TMPyP}^{2+}$, monomerica e con carica complessiva +6, presumibilmente dispersa e solo debolmente associata alla matrice polimerica, senza che si osservino fenomeni di autoassemblaggio strutturato. In Figura 3.6 C è inoltre riportato l'andamento dell'intensità delle bande di Soret associate alle due specie della TMPyP in funzione del pH, in condizioni di elevato rapporto di carica ($\lambda = 0.033$). L'equilibrio tra la forma di base libera tetracationica e quella diacidaesacationica della porfirina si dimostra reversibile, con una distribuzione equimolare delle due specie attorno a pH 1.5. Il valore di pKa apparente così determinato risulta solo leggermente superiore a quello riportato per la TMPyP in soluzione acquosa (pKa $\approx$ 1.3), indicando che l'interazione con il PSS esercita un'influenza modesta sulla tendenza del core porfirinico alla protonazione. Questo comportamento è coerente con quanto osservato per altri sistemi porfirina/polielettrolita in cui si evidenzia come la presenza di polianioni può modulare in modo significativo il pKa della porfirina attraverso effetti elettrostatici locali²¹⁵. Tuttavia, nel caso presente del PSS, l'effetto osservato è significativamente meno marcato rispetto a quello riportato per il PVS²¹⁵. Tale differenza può essere razionalizzata considerando le specifiche caratteristiche strutturali dei due polimeri. Il PSS possiede una catena polimerica più lunga e un numero significativamente maggiore di gruppi solfonici (circa 340 per catena, contro i circa 38 del PVS), il che conferisce al sistema una maggiore densità di carica complessiva. Tuttavia, la presenza di gruppi benzensolfonici voluminosi e la rigidità conformazionale della catena del PSS possono ridurre l'efficienza della condensazione protonica nelle immediate vicinanze del core porfirinico, ostacolando la formazione della specie diacida anche in presenza di una forte concentrazione di polielettrolita. Al contrario, il PVS, grazie alla sua minore lunghezza, maggiore flessibilità e alla distribuzione più regolare dei gruppi solfonici lungo la catena, favorisce un'interazione più ravvicinata ed efficace con la porfirina. Questa configurazione consente la creazione di microambienti localmente più acidi e una maggiore stabilizzazione della specie esacationica $\text{H}_2\text{TMPyP}^{2+}$, anche a valori di pH relativamente elevati. Di conseguenza, sebbene presenti un numero inferiore di gruppi solfonici rispetto al PSS, il PVS si dimostra più efficiente nella modulazione del pKa della TMPyP, grazie alla migliore accessibilità e mobilità dei siti solfonati, che risultano meno stericamente schermati. In Figura 3.7 A sono riportate le variazioni spettrali del sistema TMAPP/PSS al variare del pH, in presenza di una concentrazione elevata di polielettrolita (600 μM) e di un rapporto in carica $\lambda=0.04$.

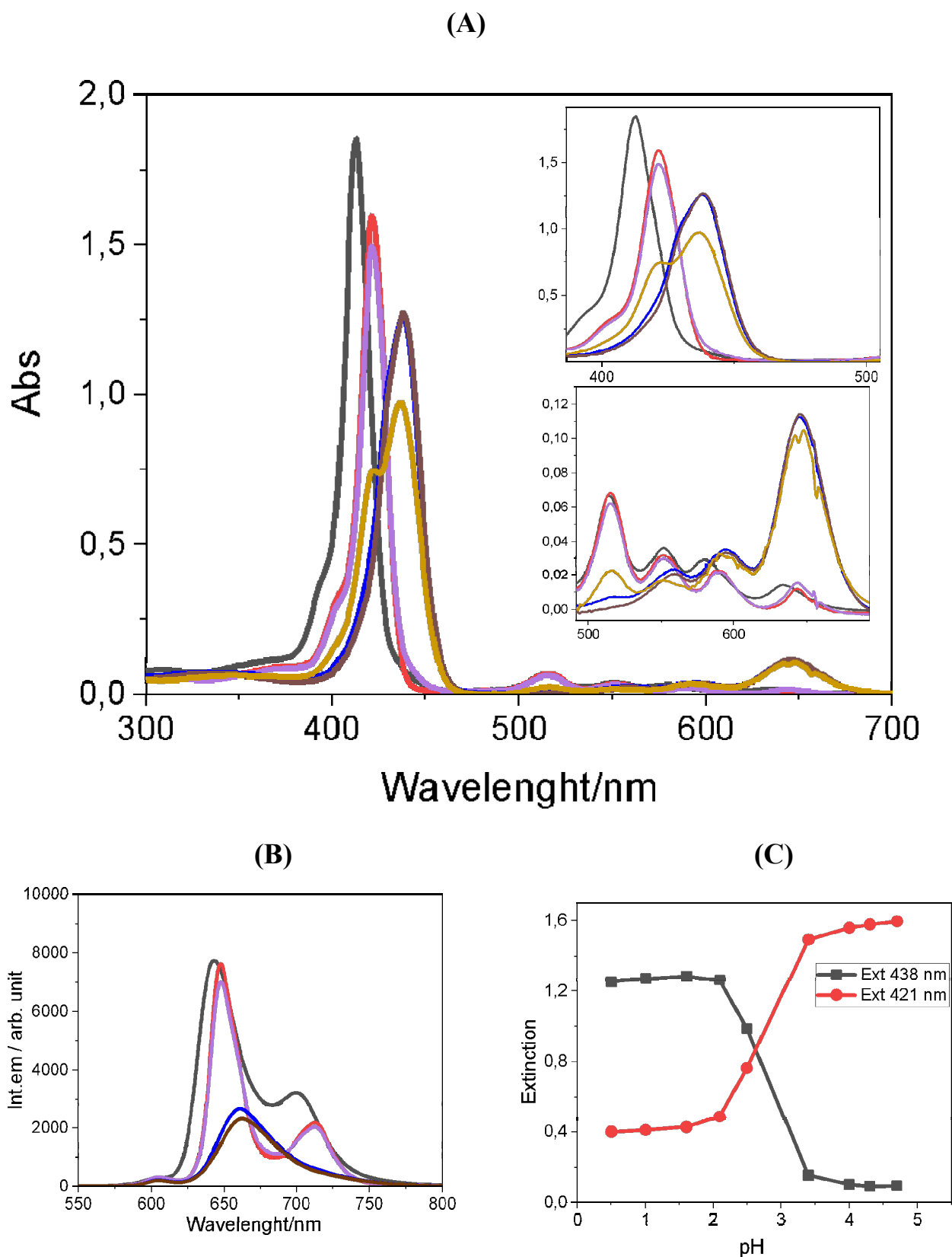


Figura 3.7. Variazioni spetttrale A) UV-Vis e B) di emissione di fluorescenza in funzione del pH per l'addotto TMAPP/PSS. TMAPP in soluzione acquosa (S412, curva nera), TMAPP/PSS pH 4.7 (S424, curva rossa), TMAPP/PSS a pH 3.4 (curva viola), TMAPP/PSS a pH 2.5 (curva senape), TMAPP/PSS a pH 2.1 (curva blu), TMAPP/PSS a pH 1 (curva marrone). Condizioni sperimentali: ([TMAPP]= 6 μ M, [PSS-SO₃]=600 μ M ($\lambda=0.04$). pH iniziale mantenuto in tampone acetato a pH 4.7 (100 mM); λ_{exc} = 404 nm, T=298 K. C) Valori di estinzione della banda di Soret in funzione del pH per S421 e S438.

In assenza di PSS, lo spettro elettronico della TMAPP in soluzione acquosa mostra una banda di Soret centrata a 412 nm, accompagnata dalle quattro bande Q centrate a 514, 551, 580 e a 634 nm. L'aggiunta del PSS in condizioni debolmente acide (pH 4.7), e in presenza di un eccesso marcato di gruppi solfonato ($R = 0.01$), induce uno spostamento batocromico di 9 nm della banda di Soret (S 421) e di 2 nm delle bande Q, analogo a quanto osservato per TMPyP (Figura 3.7 A, curva rossa). Le evidenze spettroscopiche indicano che la porfirina rimane prevalentemente nella sua forma tetracationica, stabilizzata attraverso interazioni elettrostatiche con le unità solfonate del PSS, nonché possibili interazioni π - π stacking tra l'anello aromatico della porfirina e lo scheletro polimerico. Questo comportamento è coerente con quanto riportato in letteratura per sistemi analoghi²⁰⁷. Al diminuire del pH, si osserva la comparsa di una nuova banda di Soret centrata a 438 nm, mentre la banda originaria a 421 nm si riduce progressivamente, fino a manifestarsi come una spalla (Figura 3.7 A). Contestualmente, si osserva la comparsa di due nuove bande Q centrate rispettivamente a 595 nm e a 645 nm. La riduzione delle bande Q da quattro a due è indicativa dell'aumento di simmetria della TMAPP che passa da forma di base libera (D_{2h}) a forma diacida (D_{4h}). In ambiente acquoso acido, il sistema mostra dunque il tipico profilo spettrale associato alla forma monomerica della TMAPP diprotonata, in accordo con i dati di letteratura²²⁴. Il comportamento spettroscopico è coerente con una transizione acido-base tra due specie molecolari distinte, come evidenziato dalla variazione opposta dell'assorbanza alle due lunghezze d'onda principali a 421 nm e 438 nm (Figura 3.7 C) e dalla presenza di un chiaro punto isobestico a 428 nm, compatibile con un equilibrio diretto tra la forma di base libera e quella diacida della porfirina. Tali caratteristiche sono attribuibili alla formazione della specie H_2TMAPP^{2+} , in interazione con il supporto polimerico del PSS. Convenzionalmente, questa nuova specie viene indicata come S438. Come riscontrato anche in altri sistemi affini, la presenza del PSS — un polielettrolita ad alta densità di carica determina uno spostamento del pKa apparente verso valori più elevati rispetto a quelli della soluzione tampone, determinando un'estensione della stabilità della specie diacida verso intervalli di pH meno acidi. Questo effetto è attribuibile al campo elettrostatico generato dalla matrice polimerica, che favorisce la localizzazione di ioni H^+ nelle sue prossimità, incrementando così la probabilità di protonazione della porfirina. L'assegnazione della specie S438 è ulteriormente supportata dai dati di fluorescenza (Figura 3.7 B). La TMAPP a pH 4.7 si presenta sottoforma di base libera (S412) e mostra il profilo tipico a due bande centrato a circa 660 nm e 710 nm. Rispetto alla forma di base libera, il profilo di emissione della specie S421 presenta bande più strette e lievemente *red-shiftate* (Figura 3.7 B, in rosso). Lo spettro di emissione della S438 risulta in accordo con quanto riportato per la TMAPP diprotonata in ambiente fortemente acido. Analogamente a quanto osservato per la TMPyP, l'analisi degli spettri RLS relativi alle specie identificate (S412, S421 e S438), non riportati in figura, non evidenzia segnali amplificati nella regione della banda di Soret. L'assenza di tali segnali suggerisce che non si verifichi un accoppiamento coerente tra i dipoli di transizione dei cromofori, né la formazione di aggregati supramolecolari ordinati. Questo comportamento è compatibile con l'ipotesi che la specie H_2TMAPP^{2+} esacationica sia prevalentemente monomerica, distribuita in modo disperso lungo la catena del PSS e soltanto debolmente associata alla matrice polimerica. L'aggiunta di PSS a più bassa concentrazione (60 μM) induce evidenti modifiche negli spettri di assorbimento, che mostrano un marcato allargamento della banda B e una significativa ipocromaticità (Figura 3.8 A, linea rossa). Anche gli spettri di

fluorescenza (Figura 3.8 B, curva rossa) evidenziano un comportamento coerente, con un profilo spettrale paragonabile, per forma e posizione delle bande, a quello tipico della porfirina tetra cationica *free-base* in interazione con i gruppi solfonici del polielettrolita, osservato in presenza di rapporti in carica più elevati. Anche in queste condizioni, l'assenza di un picco risonante nei segnali RLS (Figura 3.8 C) conferma l'assenza di aggregati strutturati. Abbassando il pH, la formazione della specie S446 non risulta completata in modo quantitativo nell'intervallo di pH 1–2, come evidenziato dagli spettri di assorbimento (Figura 3.8 A, linea marrone). In parallelo, lo spettro di fluorescenza corrispondente (Figura 3.8 B), mostra uno spegnimento dell'emissione con variazione della simmetria delle bande. Inoltre, gli spettri RLS rivelano la presenza di un segnale di luce diffusa su un ampio intervallo di lunghezze d'onda (Figura 3.8 C). La presenza di questo segnale intenso ma non risonante suggerisce l'instaurarsi, a pH 2 e in condizioni di $\lambda=0.33$, di aggregati porfirinici non ben strutturati. Un segnale risonante ovvero aumento di intensità di luce diffusa in prossimità della banda di assorbimento è infatti data da un forte accoppiamento elettronico fra i cromofori che presentino valori elevati di coefficiente di estinzione molare, nonché alle dimensioni e alla geometria dell'aggregato supramolecolare risultante. Una conferma inequivocabile di tale processo si ottiene abbassando ulteriormente il pH fino a circa 1. In queste condizioni, si osservano variazioni spettroscopiche significative: gli spettri di assorbimento mostrano una lieve diminuzione della componente associata alla specie S446 e l'emergere di una spalla ben definita, spostata verso il rosso rispetto alla banda B fino a circa 480 nm. La presenza di aggregati di porfirine è ulteriormente confermata dalla presenza di un segnale RLS non fortemente risonante centrato anch'esso a 480 nm (Figura 3.8 C). In seguito a un'ulteriore diminuzione del pH fino a valori prossimi a 1, gli spettri di estinzione mostrano una lieve diminuzione della componente associata alla specie S446 e l'aumento della specie spostata batocromicamente spostata a 480 nm (Figura 3.8 A, linea marrone). Anche in questo caso, la presenza di aggregati di grandi dimensioni è confermata dall'intensità di luce diffusa estesa su un ampio intervallo di lunghezze d'onda con un massimo in prossimità della banda di assorbimento a 480 nm (Figura 3.8 C, linea marrone). L'insieme delle evidenze sperimentali supporta la formazione di aggregati di tipo J della specie $\text{H}_2\text{TMPyP}^{2+}$, che in tali condizioni risulta formalmente con carica complessiva pari a +6. Le caratteristiche di emissione di fluorescenza osservate (Figura 3.8 B, curva marrone), sia in termini di posizione delle bande che di rapporto in intensità, sono attribuibili alle molecole residue di $\text{H}_2\text{TMPyP}^{2+}$ ancora incorporate nella matrice polimerica, ma non coinvolte direttamente nella formazione degli aggregati. È importante sottolineare che tali aggregati non presentano alcuna emissione di fluorescenza. Indagini precedenti condotte utilizzando PVS come matrice polimerica, hanno fornito un importante riferimento per l'interpretazione dei dati ottenuti nel presente studio. È stato infatti dimostrato che il comportamento di protonazione “*stepwise*” accompagnato dalla tendenza all'aggregazione J-type è modulata in modo critico dal rapporto tra le cariche e dalla concentrazione del polimero. A concentrazioni elevate, l'interazione con PVS tende a sfavorire la formazione di aggregati strutturati, favorendo la presenza di specie monomeriche o aggregati non ben strutturati²¹⁵. Un comportamento peculiare è stato osservato nel sistema basato su PSS, rispetto a quello contenente PVS: l'ulteriore aggiunta di acido non determina la disaggregazione completa degli aggregati, né favorisce la formazione della specie diacida libera della porfirina in soluzione (S444), come evidenziato dalla stabilità delle caratteristiche spettroscopiche. Dal punto di vista strutturale è

possibile proporre un modello supramolecolare che tenga conto delle caratteristiche dei polimeri impiegati. Il PVS presenta una massa molecolare media di circa 5000 g/mol; considerando la massa di un singolo residuo (130.1 g/mol), si può stimare una lunghezza media di circa 38 unità ripetitive per catena, corrispondenti a un'estensione approssimativa di 10 nm. Il PSS utilizzato in questo studio mostra invece una massa molecolare media di circa 70 000 g/mol e una massa monomerica di 206.2 g/mol, per cui ogni catena risulta composta da circa 340 residui. Sulla base di modelli molecolari, la distanza tra gli atomi di azoto delle due unità piridiniche in posizione *trans* nella porfirina è di circa 18 Å. Secondo la teoria del Rayleigh Light Scattering (RLS), la sezione d'urto di scattering è proporzionale al numero di cromofori coinvolti: per piccoli aggregati essa rimane bassa e quasi costante, mentre aumenta in modo marcato quando si supera una soglia critica di circa 25 monomeri. Nel nostro caso, l'elevata intensità dei segnali RLS osservati rende poco plausibile un modello in cui i monomeri siano semplicemente adsorbiti in configurazione "*face-on*" su una singola catena polimerica. Tale comportamento suggerisce invece la formazione di aggregati supramolecolari più estesi, caratterizzati da una maggiore dimensionalità e complessità strutturale. L'interazione tra la porfirina TMAPP e il polielettrolita PSS induce modifiche significative negli spettri elettronici (Figura 3.9 A, linea rossa), caratterizzate da un marcato splitting della banda B e da una evidente ipocromicità. In analogia a quanto osservato per la porfirina TMPyP, la variazione del pH porta alla formazione di due specie distinte. Queste possono essere attribuite alla formazione di strutture aggregate estese, stabilizzate da interazioni cooperative con i gruppi funzionali dello scaffold polimerico. In queste condizioni sperimentali, caratterizzate da specifici rapporti in carica, l'aggiunta di protoni induce non solo la protonazione della TMAPP (assorbimento a 437 nm), ma anche la sua aggregazione sulla matrice polimerica. A conferma di ciò, gli spettri di fluorescenza mostrano un marcato spegnimento del segnale, accompagnato da modificazioni delle bande di emissione, compatibili con la presenza della TMAPP in forma diprotonata, ma distinta dalla sua controparte in bulk. Gli spettri RLS evidenziano la presenza di deboli segnali risonanti in prossimità della banda di assorbimento dell'aggregato già a pH debolmente acidi. Il segnale tende ad intensificarsi al diminuire del pH. In stretta analogia con sistemi simili in cui è stata riportata in letteratura la formazione di aggregati J della porfirina TPPS e aggregati per il sistema t-H₂Pagg – DPD e TMPyP-PSS^{225,226} possiamo attribuire il dato sperimentale alla formazione di aggregati della porfirina TMAPP strutturati sulle catene solfonate del PSS, che agiscono da impalcatura per l'assemblaggio supramolecolare. A pH 3.8, l'intensità RLS risulta superiore di un ordine di grandezza rispetto a quella della TMAPP monomerica, mentre a pH 1 si osserva un ulteriore red shift del massimo e un incremento dell'intensità di un ulteriore ordine di grandezza, a indicare una maggiore estensione e organizzazione degli aggregati. Un comportamento analogo è stato osservato anche per la TMPyP, la quale tuttavia, nelle medesime condizioni sperimentali di pH e λ , mostra una minore propensione all'autoaggregazione. In effetti, numerosi studi, inclusi esperimenti di risonanza magnetica nucleare, hanno evidenziato che la TMPyP non forma dimeri fino a concentrazioni dell'ordine di 10^{-3} M²³¹, confermando la diversa tendenza all'aggregazione rispetto alla TMAPP.

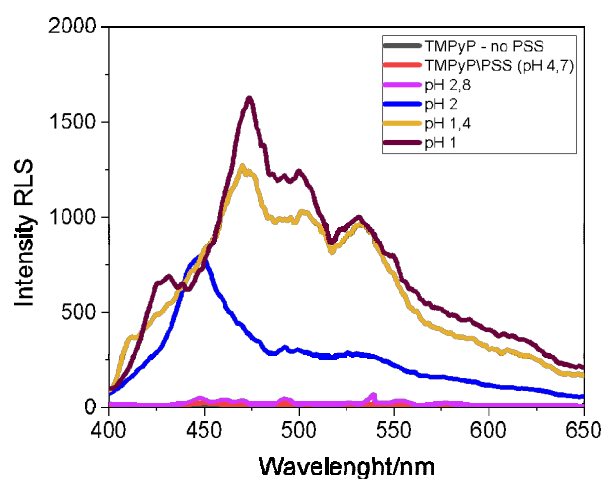
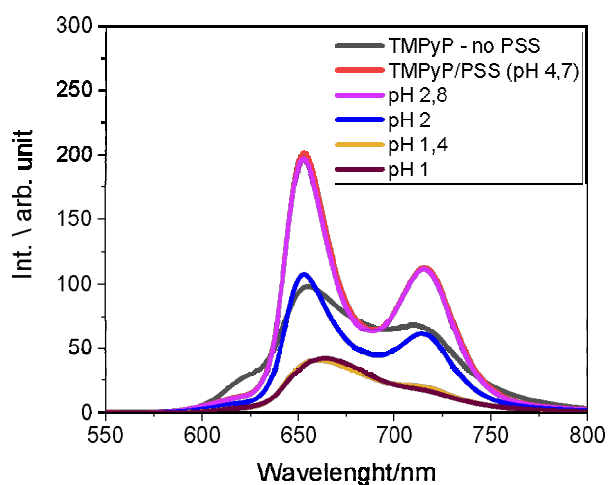
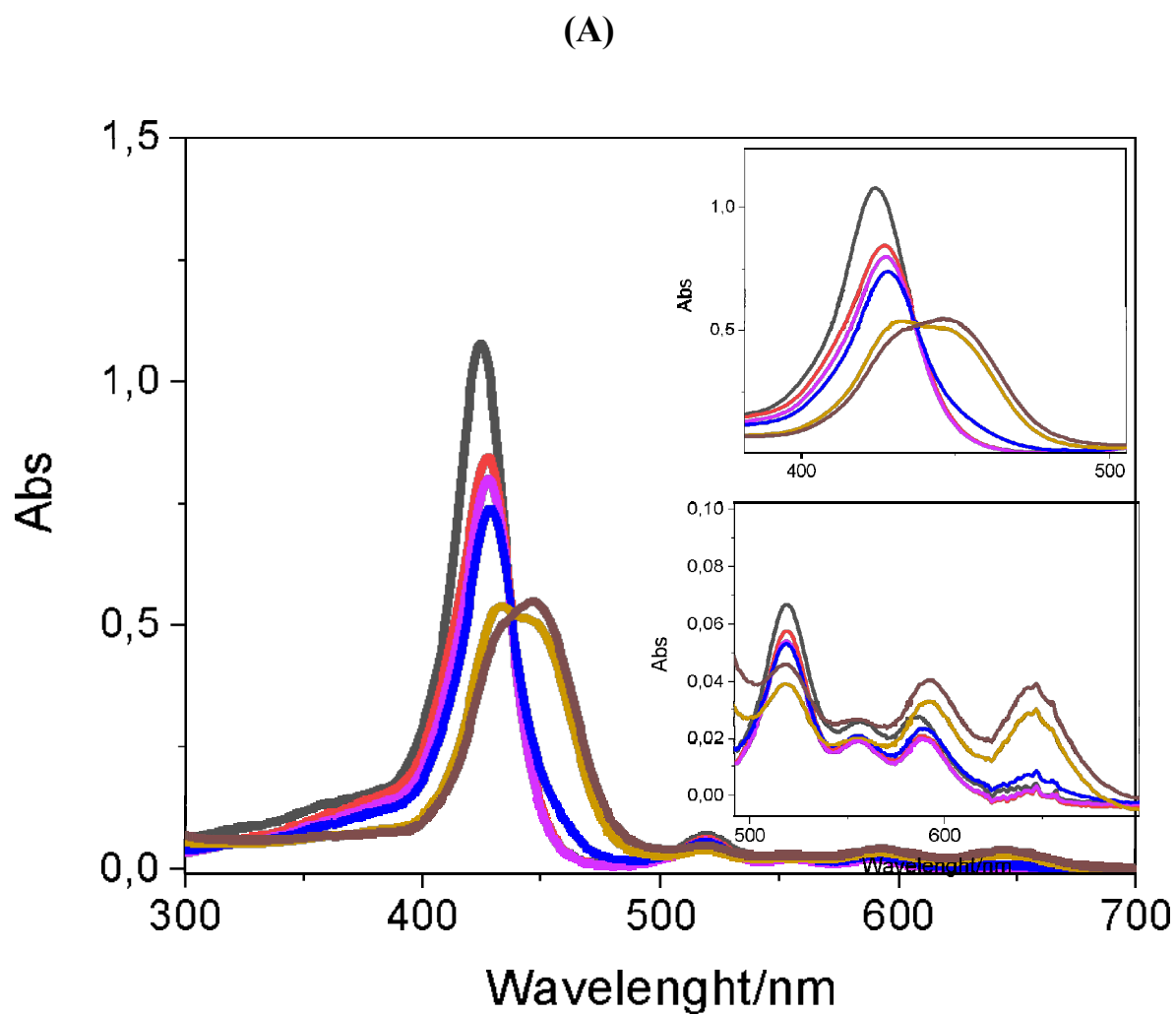


Figura 3.8. Variazioni negli spettri A) UV-Vis e B) di emissione di fluorescenza e C) RLS in funzione del pH per l'addotto tra la TMPyP e il PSS .TMPyP (S424, linea nera), TMPyP/PSS a pH 4.7 (S429, linea rossa), TMPyP/PSS a pH 2.8 (linea viola), TMPyP/PSS a pH 2 (linea blu), TMPyP/PSS a pH 1.4 (S448, linea senape), TMPyP/PSS a pH 1 (linea marrone). Condizioni sperimentali: $[TMPyP] = 5 \mu M$, $[PSS-SO_3] = 60 \mu M$ ($\lambda = 0.33$). pH iniziale mantenuto in tampone acetato a pH 4.7 (100 mM); $\lambda_{exc} = 439 \text{ nm}$, $T = 298 \text{ K}$.

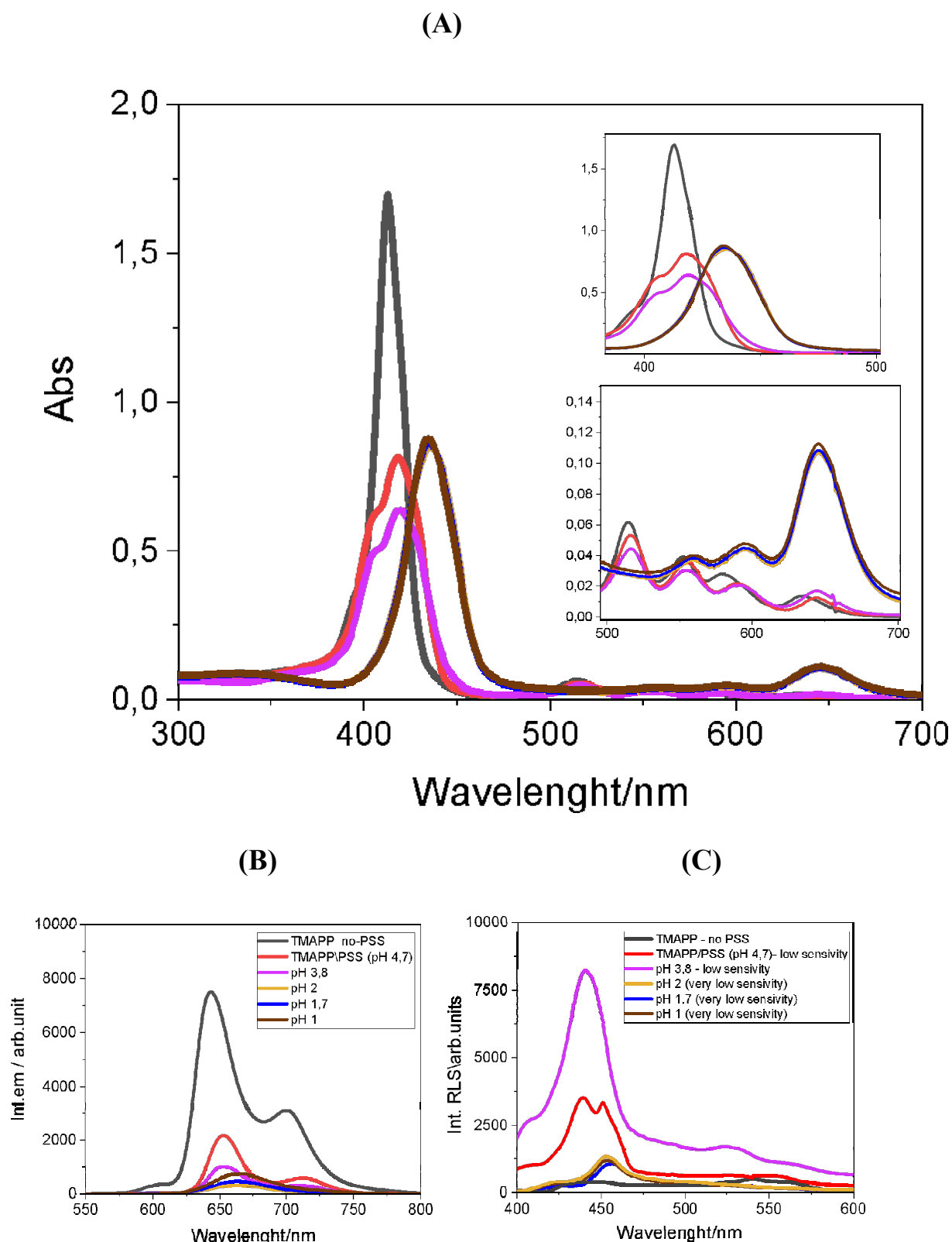


Figura 3.9. Variazioni negli spettri A) UV-Vis, B) di emissione di fluorescenza e C) RLS in funzione del pH per l'addotto tra la TMAPP e il PSS. TMAPP (S412, linea nera), TMAPP/PSS a pH 4.7 (S429, linea rossa), TMAPP/PSS a pH 3.8 (linea viola), TMAPP/PSS a pH 2 (linea senape), TMAPP/PSS a pH 1.7 (linea blu, TMAPP/PSS a pH 1 (S438, linea marrone). Condizioni sperimentali: ($[TMAPP] = 6 \mu M$, $[PSS-SO_3] = 60 \mu M$, ($\lambda = 0.4$). pH iniziale mantenuto in tampone acetato a pH 4.7 (100 mM), $\lambda_{exc} = 439 \text{ nm}$, $T = 298 \text{ K}$.

3.2.2 Etero-aggregati su PSS

La metodologia impiegata per la formazione degli etero-aggregati descritti in precedenza rappresenta un approccio di notevole interesse scientifico, configurandosi come una strategia innovativa per l'assemblaggio controllato di componenti molecolari differenti all'interno di architetture supramolecolari complesse. Tali sistemi multicomponenti risultano di particolare rilevanza in quanto, grazie all'interazione cooperativa tra i costituenti, possono manifestare proprietà emergenti non osservabili nei singoli elementi isolati. L'indagine delle caratteristiche strutturali, spettroscopiche e funzionali di questi etero-aggregati costituisce pertanto un ambito di ricerca altamente promettente, che negli ultimi anni ha suscitato un crescente interesse volto alla progettazione, sintesi e caratterizzazione di nuove specie supramolecolari. In questo lavoro, le porfirine cationiche 5,10,15,20-tetrakis(1-metil-4-piridil)porfirina (TMPyP) e 5,10,15,20-tetrakis(1-metil-3-ammoniopropil)porfirina (TMAPP), insieme alla porfirina anionica 5,10,15,20-tetrakis(4-sulfonatofenil)porfirina (TPPS), sono state selezionate come *building blocks* per lo studio della formazione di etero-aggregati mediati da una matrice polimerica di PSS. Tale sistema è stato scelto come sistema modello che può essere studiato in acqua, al fine di investigare le condizioni di microconfinamento tipiche delle strutture organizzate nelle membrane solide, fornendo così un ambiente controllato per la formazione e la stabilizzazione delle specie aggregate. La formazione degli etero-aggregati avviene attraverso un processo di autoassemblaggio ionico (*ionic self-assembly*), guidato prevalentemente da interazioni elettrostatiche e, in misura minore, da interazioni π - π e forze di van der Waals tra le porfirine e il polielettrolita. In particolare, è stata investigata la possibilità di favorire l'aggregazione della TPPS su una matrice anch'essa anionica (PSS) sfruttando il ruolo di "ponte elettrostatico" svolto da una porfirina cationica (TMPyP o TMAPP), capace di mediare le interazioni tra le specie cariche di segno opposto. Note le condizioni sperimentali per le quali possiamo ottenere aggregati delle porfirine cationiche sul polielettrolita anionico PSS, lo step successivo è stato quello di utilizzare questi come sistema di partenza su cui successivamente ancorare la porfirina anionica. L'introduzione della porfirina TPPS e l'ambiente acido hanno permesso di promuovere la formazione del complesso ternario desiderato, in cui le tre componenti risultano associate in una rete supramolecolare stabilizzata da legami non covalenti. A pH 4.7, la porfirina cationica TMAPP forma spontaneamente aggregati supramolecolari sulla matrice polimerica anionica di PSS ($\lambda=0.5$). Come riportato nel precedente paragrafo, in queste condizioni, si osserva la formazione di un sistema binario stabile TMAPP/PSS, caratterizzato da una mobilità molecolare ridotta e da un'organizzazione ordinata dei cromofori sulla superficie del polielettrolita. Gli spettri UV-Vis, di emissione di fluorescenza e RLS confermano in modo univoco la formazione di omo-aggregati come mostrato in Figura 3.10 (linea rossa), attraverso l'emergere di caratteristiche spettrali tipiche di specie aggregate. Come discusso in precedenza, un aumento della concentrazione del polimero comporta una dispersione più efficace della porfirina sul supporto, riducendo la probabilità di interazioni π - π e, di conseguenza, inibendo la formazione di domini aggregati estesi. Per favorire la successiva etero-aggregazione e poter studiare l'evoluzione del processo, si è quindi scelto di operare a bassa concentrazione di PSS e valutare l'effetto del pH in condizioni di differenti rapporti stechiometrici tra le porfirine impiegate. In Figura 3.10 A sono mostrate le variazioni negli

spettri UV-Vis in differenti condizioni di pH relativi al sistema con rapporto equimolare fra le porfirine.

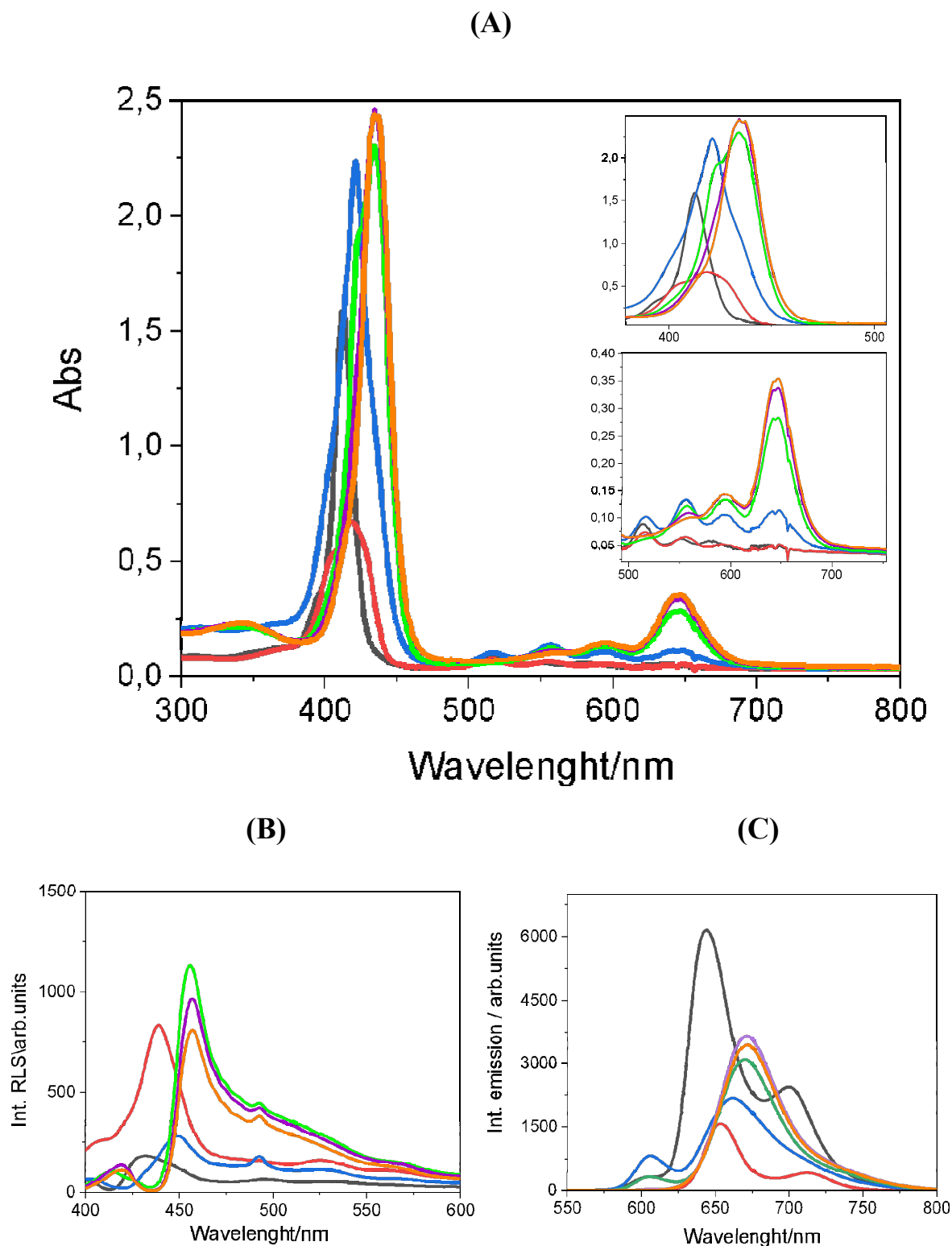


Figura 3.10.Variazioni negli spettri A) UV-Vis, B) di emissione di fluorescenza e C) RLS in funzione del pH per l'addotto ternario tra PSS/TMAPP/TPPS. TMAPP (S412, linea nera), TMAPP/PSS a pH 4.7 (S429, linea rossa), PSS/ TMAPP/TPPS a pH 4.2 (linea blu), PSS/ TMAPP/TPPS a pH 2.2 (linea verde), PSS/ TMAPP/TPPS a pH 1.7 (linea viola), PSS/ TMAPP/TPPS a pH 1 (S438, linea arancione). Condizioni sperimentali: ([TMAPP]= 3 μ M, [TPPS] = 3 μ M) [PSS-SO₃]=60 μ M. pH iniziale mantenuto in tampone acetato a pH 4.7, λ_{exc} = 439 nm, T=298 K.

L'introduzione della porfirina anionica TPPS a bassa concentrazione (1-3 μM) in ambiente ad acidità controllata (pH 4.2) con tampone citrato, è evidente nello spettro UV/Vis con banda tipica della formadiacida della TPPS (Figura 3.10 A, curva blu). È noto in letteratura che la porfirina in questione avendo un pK_a di protonazione dei gruppi pirrolici pari a 4.9, in tali condizioni di pH, si presenta come un tetraanione, condizione che le consente di interagire con la TMAPP cationica, instaurando un'interazione supramolecolare specifica mediata da forze elettrostatiche attrattive e da interazioni π - π parzialmente coassiali tra i macroanelli porfirinici. Le evidenze spettroscopiche ottenute confermano la presenza contemporanea delle due specie in soluzione: gli spettri UV-Vis mostrano la coesistenza della banda Soret centrata a 421 nm, tipica della TMAPP monomerica dispersa sulla superficie del PSS, e delle transizioni caratteristiche della TPPS nella sua forma diacida. La comparsa simultanea di tali segnali suggerisce che, in queste condizioni, le cariche negative della TPPS competono direttamente con i gruppi solfonici del PSS per l'interazione con la TMAPP cationica. Tale competizione elettrostatica si traduce in una parziale destabilizzazione degli aggregati di TMAPP precedentemente formati sulla matrice, impedendo un'organizzazione supramolecolare estesa e favorendo invece la distribuzione omogenea delle molecole cationiche sullo scaffold polimerico. I dati di fluorescenza corroborano tale interpretazione, mostrando uno spettro dominato dalle emissioni caratteristiche della forma diacida di TPPS, coerente con la prevalenza di questa specie in soluzione (Figura 3.10 C, linea blu). Parallelamente, gli spettri RLS evidenziano, all'aggiunta della TPPS, la scomparsa del segnale centrato a 442 nm, tipico delle specie aggregate di TMAPP, e la comparsa di un "buco" spettrale dovuto all'autoassorbimento del campione, ulteriore indicazione della dispersione delle porfirine sulla matrice polimerica e dell'assenza di aggregazione supramolecolare estesa (Figura 3.10 C). Nel complesso, i risultati indicano che l'introduzione controllata della TPPS nelle condizioni descritte non promuove la formazione di etero-aggregati ordinati, ma genera un sistema dominato da interazioni competitive tra la porfirina anionica e il polielettrolita, che determinano la disgregazione parziale degli aggregati della TMAPP e la formazione di un assemblaggio non strutturato. Al diminuire del pH, nell'intervallo compreso tra 4 e 2, il sistema evolve progressivamente verso la formazione di un etero-aggregato ternario PSS/TMAPP/TPPS. L'aggiunta di H^+ sposta l'equilibrio verso la formazione delle specie porfiriniche protonate che auto-assemblano mediate dalle catene di PSS. Tali specie etero-aggregate sono caratterizzate da una banda di assorbimento a 460 nm. Come riportato in Figura 3.11, che mostra la variazione dell'intensità della banda a 460 nm in funzione del pH, la formazione degli etero-aggregati risulta particolarmente favorita sia in presenza di un eccesso di porfirina cationica TMAPP (rapporto 3:1), sia in condizioni stechiometriche (3:3). In entrambi i casi, i dati spettroscopici evidenziano spegnimento della fluorescenza e la comparsa di un picco di luce diffusa risonante centrato a 470 nm, indicativo dell'interazione supramolecolare tra le due porfirine e dei conseguenti fenomeni di aggregazione. Le misure di RLS mostrano all'aumentare della concentrazione protonica, la comparsa di un segnale intenso e ben definito in prossimità della banda di assorbimento dell'aggregato, dovuto all'accoppiamento dei dipoli di transizione dei cromofori (Figura 3.10 B). La presenza del polielettrolita stabilizza l'aggregato in soluzione. In assenza del PSS si ha infatti formazione di aggregato tra le porfirine con carica opposta non stabile in soluzione acquosa. Il complesso ternario mostra, invece, un'elevata stabilità, analoga a quella del sistema binario TMAPP/PSS,

senza segni di dissociazione spontanea in soluzione. Test di variazione controllata del pH confermano che, anche in ambiente fortemente acido (pH 1–2), l'etero-aggregato mantiene la propria integrità strutturale, evidenziando una forte coesione tra le porfirine mediata dalle catene di PSS. Al contrario, in condizioni di eccesso di TPPS (rapporto 1:3), non si osservano variazioni spettroscopiche riconducibili alla formazione di etero-aggregati, suggerendo che l'elevata carica negativa complessiva del sistema ostacoli la formazione di domini stabili e impedisca un efficace accoppiamento supramolecolare tra i cromofori.

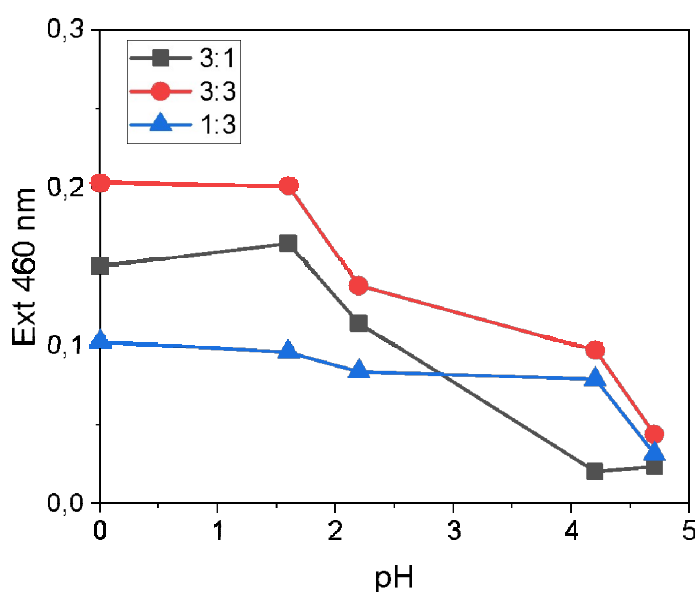
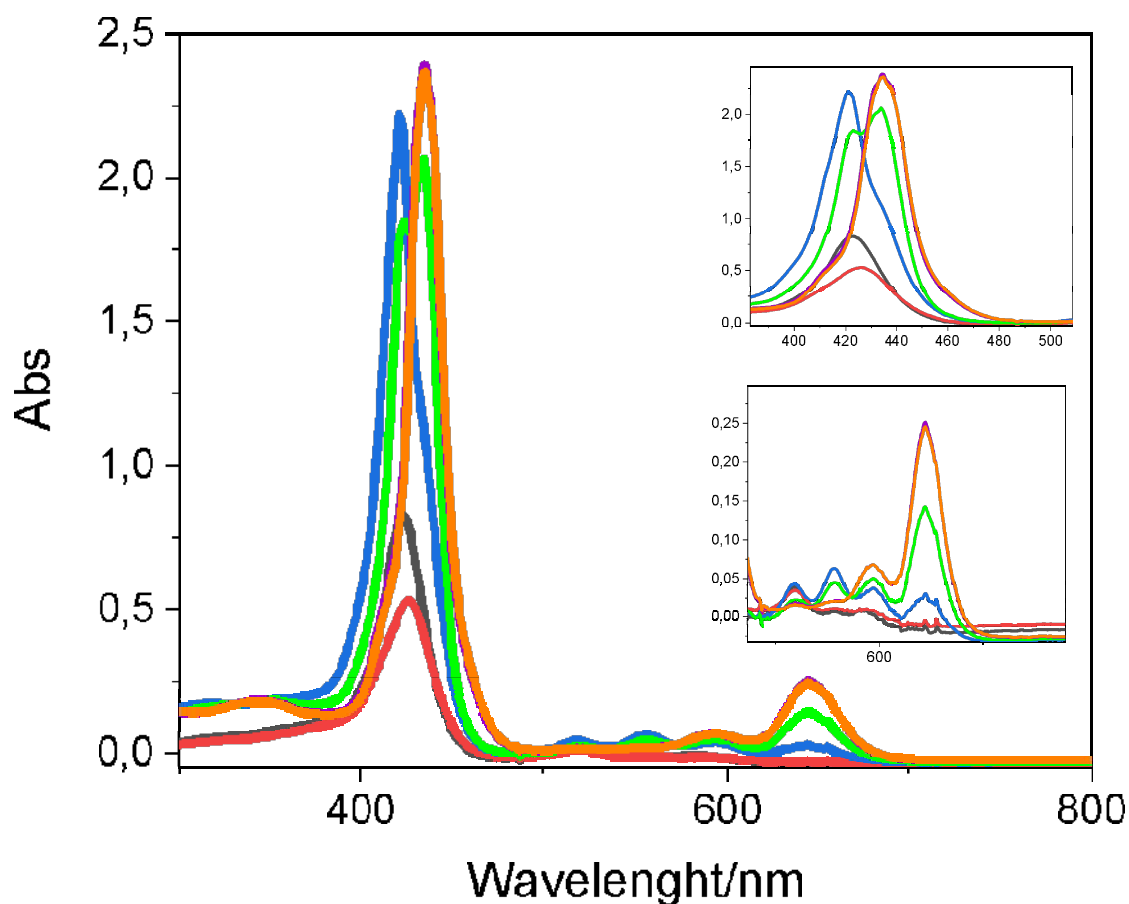


Figura 3.11. Intensità della banda a 460 nm in funzione del pH per la formazione degli etero-aggregati tra TMAPP e TPPS in presenza di PSS a differenti rapporti stechiometrici. Sono riportati i valori ottenuti per i sistemi 3 μ M TMAPP / 3 μ M TPPS (rapporto 1:1, linea rossa), 3 μ M TMAPP / 1 μ M TPPS (rapporto 3:1, linea nera) e 1 μ M TMAPP / 3 μ M TPPS (rapporto 1:3, linea blu). Condizioni sperimentali: [PSS]=60 μ M. Tampone acetato 100 mM a pH iniziale 4.7, T = 298 K.

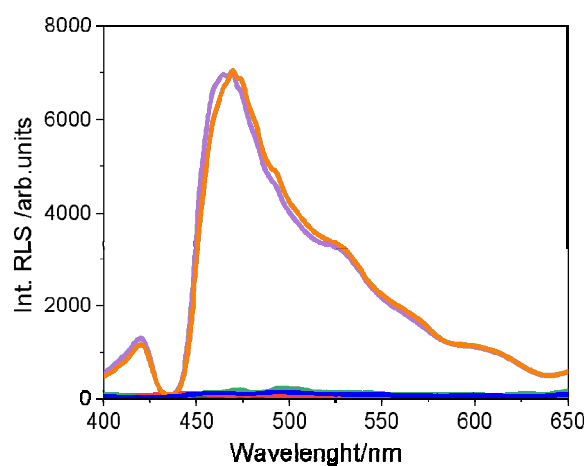
In analogia con quanto effettuato con la TMAPP l'indagine è stata estesa anche alla TMPyP. Come evidenziato nel paragrafo precedente, a pH 4.7 la porfirina cationica TMPyP mostra un comportamento sostanzialmente differente rispetto alla TMAPP in presenza della matrice polimerica PSS, pur operando nelle medesime condizioni di rapporto in carica tra le due specie. In tali condizioni, la TMPyP non dà luogo alla formazione spontanea di aggregati supramolecolari estesi sulla superficie del PSS e non si osservano caratteristiche spettroscopiche riconducibili alla formazione di aggregati. Gli spettri UV-Vis rivelano la presenza predominante della porfirina nella sua forma monomerica di base libera, interagente debolmente con le catene solfonate del polimero. Le analisi degli spettri di emissione di fluorescenza e RLS mostrano infatti segnali coerenti con la presenza di specie isolate, prive di accoppiamento eccitonico significativo, come discusso in precedenza e riportato per comparazione con il sistema ternario in Figura 3.12 (linee rosse). La mancata tendenza della TMPyP ad aggregare in presenza del PSS può essere interpretata in termini di bilancio tra repulsioni elettrostatiche e fattori sterici, che impediscono un impacchettamento efficace dei macroanelli. A differenza della TMAPP, la TMPyP presenta sostituenti metilpiridilici più rigidi

e simmetricamente distribuiti, i quali determinano una maggiore solvatazione e una ridotta capacità di accostamento coassiale tra i cromofori.

(A)



(B)



(C)

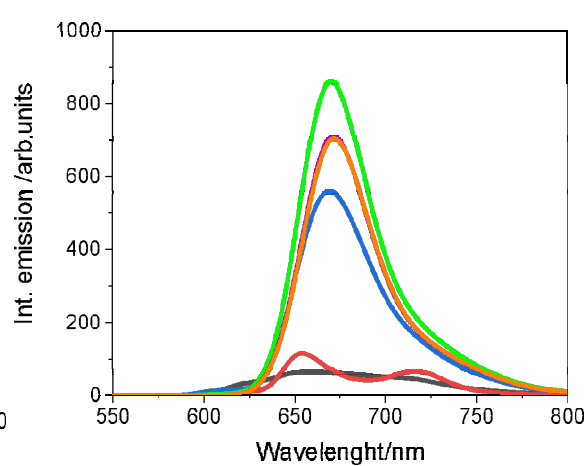


Figura 3.12. Variazioni negli spettri A) UV-Vis, B) di emissione di fluorescenza e C) RLS in funzione del pH per l'addotto ternario tra PSS/TMPyP/TPPS. TMPyP (S412, linea nera), TMPyP/PSS a pH 4.7 (S429, linea rossa), PSS/TMPyP/TPPS a pH 4.2 linea blu), PSS/TMPyP/TPPS a pH 2.2 linea verde), PSS/TMPyP/TPPS a pH 1.7 (linea viola), PSS/TMPyP/TPPS a pH 1 (S438, linea arancione). Condizioni sperimentali: ([TMPyP] = 3 μ M, [TPPS] = 3 μ M), [PSS-SO₃⁻] = 60 μ M. Tampone acetato 100 mM a pH iniziale 4.7, λ_{exc} = 439 nm, T = 298 K.

Questa configurazione strutturale, unita alla minore flessibilità conformazionale del sistema, ostacola la formazione di domini organizzati sulla superficie polimerica, limitando l'interazione al semplice adsorbimento elettrostatico. Alla luce di queste considerazioni, per promuovere l'etero-aggregazione con la porfirina anionica TPPS e monitorarne l'evoluzione, si è scelto di operare in condizioni di bassa concentrazione di PSS, variando i rapporti stechiometrici tra le porfirine. Tale approccio consente di favorire interazioni dirette tra i cromofori di carica opposta, riducendo al minimo l'effetto schermante del polielettrolita e creando le premesse per la formazione di complessi ternari cooperativi mediati dalla matrice polimerica. L'aggiunta di TPPS al sistema PSS/TMPyP (spettri riportati in Figura 3.12 A) evidenzia la presenza della porfirina anionica nella sua forma diacida. Lo spettro elettronico mostra infatti la tipica banda di Soret a 434 nm e due bande Q attribuibili alla specie diacida della porfirina con contributi riconducibili a entrambe le porfirine disperse sulla matrice polimerica. Analogamente a quanto osservato per il sistema ternario PSS/TMAPP/TPPS, l'introduzione della TPPS non induce la formazione di etero-aggregati, come confermato anche dai dati di fluorescenza, che mostrano il caratteristico profilo di emissione della TPPS nella forma diacida. Al diminuire del pH, nell'intervallo 2–1, il sistema evolve verso la formazione di un etero-aggregato ternario PSS/TMPyP/TPPS, analogamente a quanto osservato per il complesso contenente la TMAPP a pH leggermente più alti e a parità di λ . L'aggregazione dei cromofori risulta più estesa sulla matrice polimerica, come indicato dall'aumento dell'intensità della banda a 460 nm nei rapporti molari 3:1 e 3:3 tra le porfirine cationica e anionica (Figura 3.13). Analogamente al sistema PSS/TMAPP/TPPS, in condizioni di eccesso di TPPS (rapporto 1:3), non si evidenziano variazioni spettroscopiche riconducibili alla formazione di etero-aggregati, suggerendo che l'elevata carica negativa complessiva del sistema ostacoli la formazione di domini stabili e l'accoppiamento supramolecolare tra i cromofori.

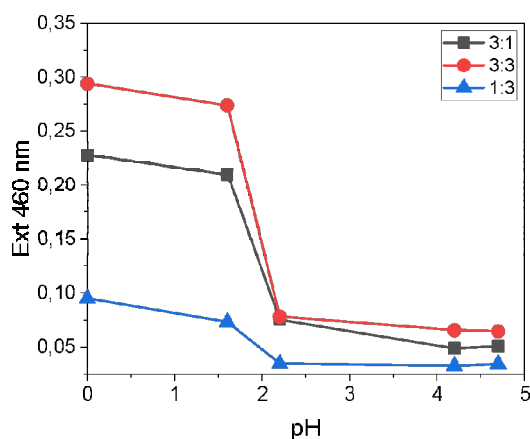


Figura 3.13. Intensità della banda a 460 nm in funzione del pH per la formazione degli etero-aggregati tra TMPyP e TPPS in presenza di PSS a differenti rapporti stechiometrici. Sono riportati i valori ottenuti per i sistemi 3 μ M TMPyP / 3 μ M TPPS (rapporto 1:1, linea rossa), 3 μ M TMPyP / 1 μ M TPPS (rapporto 3:1, linea nera) e 1 μ M TMPyP / 3 μ M TPPS (rapporto 1:3, linea blu). Condizioni sperimentali: [PSS] = 60 μ M. Tampone acetato 100 mM a pH iniziale uguale a 4.7, T = 298 K.

Gli spettri RLS supportano ulteriormente tali osservazioni, mostrando la comparsa di un segnale intenso, ben definito e batocromicamente shiftato rispetto alla banda di assorbimento caratteristico di strutture aggregate (Figura 3.12 B). Analogamente a quanto riscontrato per il

sistema ternario PSS/TMAPP/TPPS nelle stesse condizioni sperimentali, anche il complesso ternario PSS/TMPyP/TPPS risulta estremamente stabile, non mostrando alcun segnale di dissociazione spontanea in soluzione.

3.2.3 Caratterizzazione spettroscopica dei sistemi porfirine\s-PEEK in DMAc

Poiché uno degli obiettivi di questo progetto di tesi è quello di ottenere membrane polimeriche composite di polietereeterechetone solfonato (s-PEEK) e porfirine per applicazioni energetiche nelle celle a combustibile a scambio protonico, è stato effettuato uno studio preliminare in soluzione al fine di verificare la possibile interazione tra porfirine e s-PEEK in soluzione di dimetilacetammide, (DMAc) e in solvente misto DMAc/Acqua. Poiché le porfirine sono delle ottime sonde spettroscopiche, è stato possibile investigare il sistema attraverso l'uso combinato di assorbimento UV-Vis, fluorescenza e diffusione di luce risonante (RLS). La scelta del solvente è dovuta all'impiego della DMAc come solvente di casting per la preparazione delle membrane composite. L'obiettivo principale di questa indagine spettroscopica è stato quello di comprendere le modalità di interazione tra la porfirina e il polimero s-PEEK, sintetizzato e utilizzato come ionomero nella formulazione delle membrane, in funzione di diversi rapporti in concentrazione dei due componenti. La solfonazione del PEEK è stata effettuata seguendo una procedura standardizzata e nota, come riportato nella sezione sperimentale. Il grado di solfonazione del PEEK utilizzato è 65% ed è stata utilizzata una dispersione in DMAc. La concentrazione del polimero s-PEEK è stata calcolata da una soluzione madre a concentrazione nota, come riportato nella sezione sperimentale. In soluzione può essere stimata tramite l'intensità di assorbimento nell'UV attorno ai 300 nm, dove il polimero mostra un contributo spettrale distintivo. Come mostrato dallo spettro di assorbimento elettronico riportato in Figura 3.14 A (linea viola), la porfirina tetra cationica TMPyP risulta stabile in DMAc. In queste condizioni, la molecola presenta uno spettro caratteristico dominato da una banda di Soret centrata a 423 nm, accompagnata da quattro bande Q ben definite tra i 500 e i 700 nm, riportate in Figura 3.14 A. Lo spettro di emissione riportato in Figura 3.15 B mostra un profilo a due bande tipico della porfirina in forma monomerica in accordo con quanto già riportato in letteratura per TMPyP in solvente acquoso a pH neutro e in altri solventi organici aprotici. All'aumentare della concentrazione del polimero s-PEEK in soluzione – e quindi al diminuire del parametro di carica λ – si osserva un lieve spostamento ipsocromico della banda di Soret, che raggiunge un massimo di circa 3 nm al rapporto molare porfirina:polimero pari a 1:1000 ($\lambda = 0.00615$) (Figura 3.14 A, linea blu). Lo spostamento batocromico osservato per la banda di Soret e per le bande Q, seppur modesto, potrebbe indicare un cambiamento del microambiente elettronico della porfirina, verosimilmente dovuto all'interazione elettrostatica tra il macroanello e i gruppi funzionali del polimero. Oltre alle interazioni elettrostatiche, è plausibile la presenza di deboli interazioni di stacking tra l'anello aromatico porfirinico e le unità aromatiche del polimero.

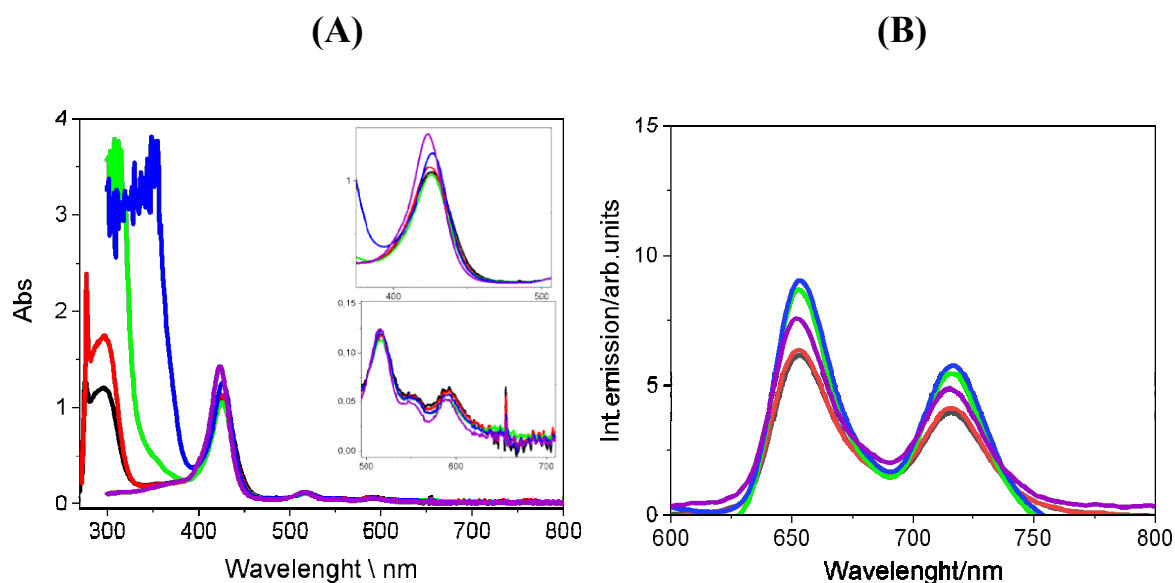


Figura 3.14. A) Spettri UV-Visibile del sistema TMPyP/sPEEK. B) Spettri di emissione di fluorescenza; Condizioni sperimentali: [TMPyP]= 6 μ M (curva viola); λ =6.15 (linea nera), λ =0.615 (linea rossa), λ =0.0615 (linea verde), λ =0.00615 (linea blu); T=298 K, λ_{exc} = 400 nm; inDMAc.

Gli spettri di emissione di fluorescenza riportati in Figura 3.14 B mostrano la presenza delle due bande di emissione caratteristiche della porfirina e mostrano un lieve spostamento (2 nm) all'aumentare della concentrazione di s-PEEK, suggerendo una variazione del microambiente elettronico locale attorno al cromoforo attribuibile all'interazione tra la TMPyP e il polimero. Parallelamente, si osserva un incremento dell'intensità di fluorescenza con l'aumentare della concentrazione del polimero. Tuttavia, tale aumento è attribuibile principalmente all'assenza di una correzione per l'assorbimento totale del campione (*inner filter effect*), piuttosto che a una reale variazione del rendimento quantico di emissione della porfirina. Non si rileva tuttavia la comparsa di picchi risonanti negli spettri RLS (dati non mostrati) suggerendo l'assenza di accoppiamento dei momenti di dipolo di transizione dei cromofori e di fenomeni di self-assembly su larga scala. In aggiunta, l'introduzione di piccole quantità di acqua nel sistema ad alta concentrazione di polimero (λ = 0.00615) non porta particolari effetti sia in assorbimento (Figura 3.15 A, curva rossa), che in emissione (Figura 3.15 B). È importante sottolineare che lo stesso comportamento è stato osservato sistematicamente lungo l'intera finestra di concentrazioni di s-PEEK analizzate.

Indagine analoga è stata condotta sulla porfirina tetra-cationica TMAPP, al fine di confrontarne il comportamento spettroscopico con quello della porfirina strutturalmente analoga TMPyP. La presentazione dei dati relativi alla TMAPP è motivata dal fatto che, pur appartenendo entrambe alla stessa classe di porfirine cationiche, le differenti sostituzioni periferiche (gruppi tetrametilammonio per la TMAPP vs gruppi metil-piridinio per la TMPyP) possono influenzare in modo significativo sia le proprietà elettroniche sia la tendenza all'aggregazione. Tali differenze strutturali possono quindi modificare il modo in cui le due porfirine interagiscono con il polimero, sia in soluzione sia all'interno della matrice della membrana polimerica. Dal punto di vista spettroscopico, la porfirina TMAPP in soluzione di DMAc mostra una tipica banda di Soret centrata a 418 nm, accompagnata da quattro bande Q localizzate rispettivamente a 519, 559, 581 e 641 nm (Figura 3.16 A).

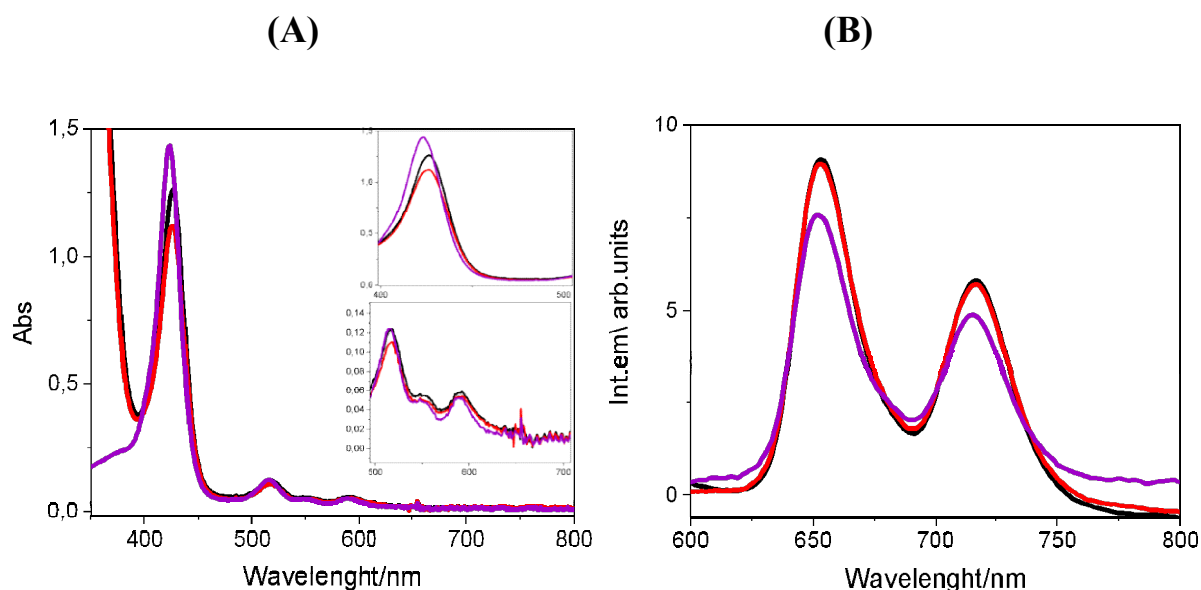
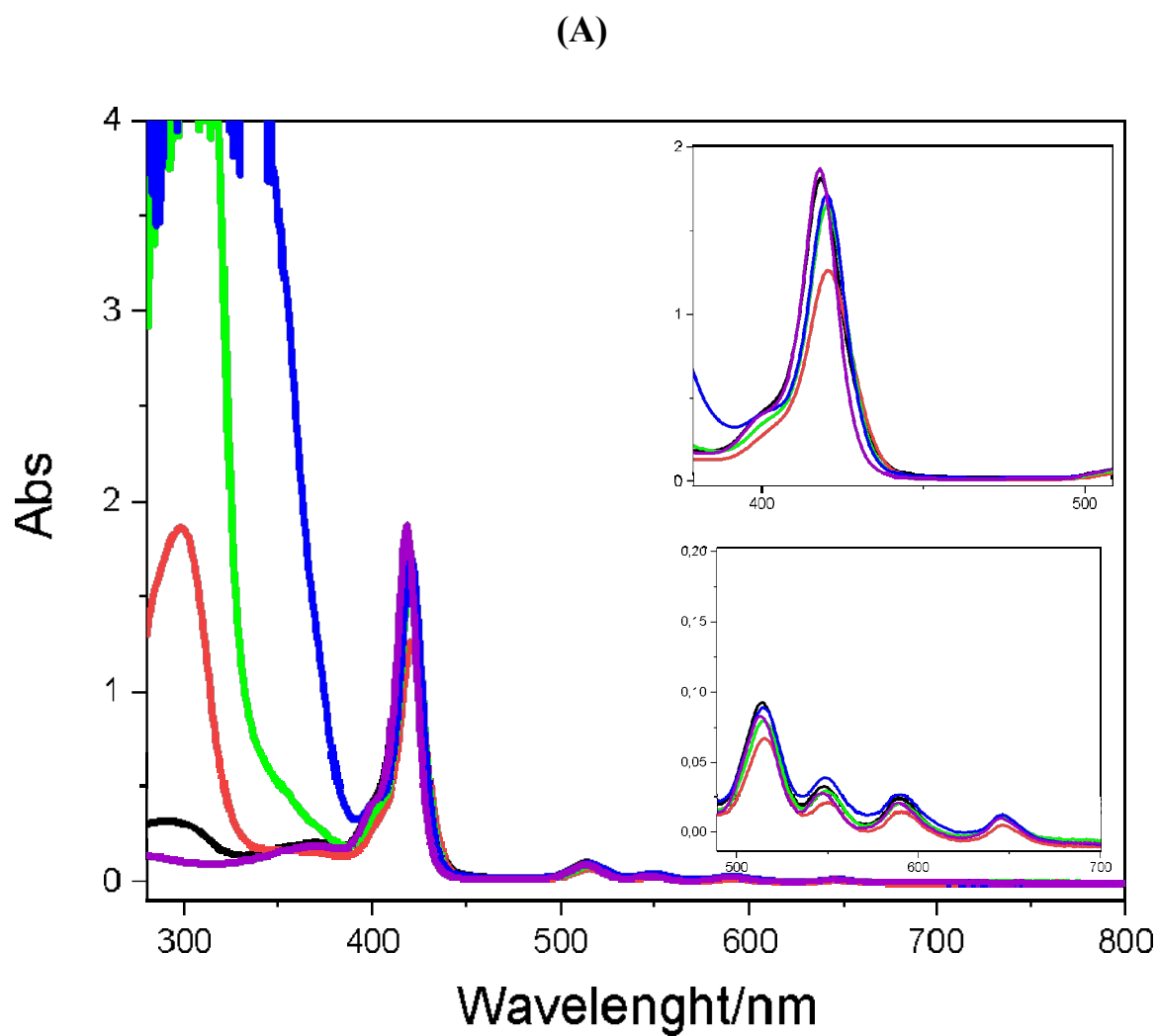
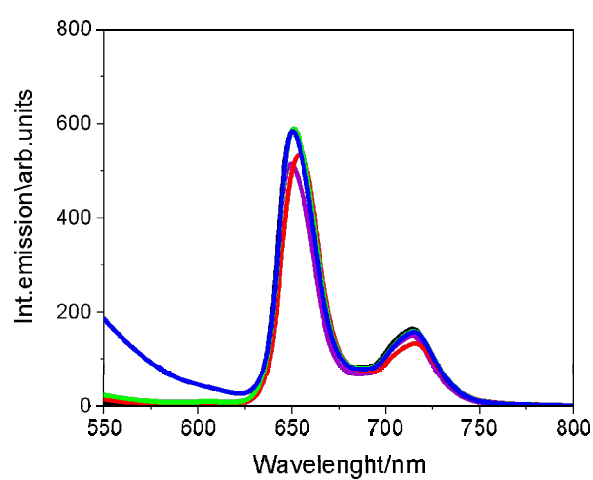


Figura 3.15. A) spettri UV-Vis e B) di emissione di fluorescenza; del sistema TMPyP/sPEEK. Condizioni sperimentali: [TMPyP]= 6 μ M (linea viola), sPEEK/TMPyP ($\lambda = 0.00615$) (linea nera), sPEEK/TMPyP ($\lambda = 0.00615$) inDMAc/H₂O (10:1) (linea rossa); T=298 K, $\lambda_{exc} = 400$ nm.

Questo profilo è coerente con quello atteso per porfirine monomeriche in soluzione nella loro forma di base libera. L'emissione di fluorescenza, ottenuta eccitando a 400 nm, presenta un profilo caratteristico a doppia banda con massimi a 649 nm e 714 nm (Figura 3.16 B), coerente con lo stato elettronico della TMAPP monomerica in soluzione diluita. Anche gli spettri RLS (Figura 3.16 C) confermano l'assenza di aggregazione: il segnale è di bassa intensità e sovrapponibile a quello del solvente puro, con un minimo ben marcato a 418 nm, attribuibile alla perdita di intensità per auto-assorbimento del campione in corrispondenza della banda di Soret. L'aggiunta alla soluzione contenente TMAPP del polimero s-PEEK con concentrazione via via crescente induce modifiche spettroscopiche rilevanti. Già a un rapporto in carica $\lambda = 0.4$, lo spettro UV-vis (Figura 3.16 A, linea rossa) mostra una forte ipocromicità sia della banda di Soret che delle bande Q, accompagnata da un lieve spostamento batocromico (~ 3 nm). Queste variazioni, seppur contenute, segnalano un primo stadio di perturbazione dell'ambiente elettronico della porfirina. Ulteriori informazioni sono fornite dall'analisi degli spettri di emissione di fluorescenza (Figura 3.16 B), che mostrano uno spostamento di 4 nm delle bande di emissione verso il rosso per un rapporto in carica $\lambda = 0.4$. L'integrità del profilo spettrale e l'assenza di quenching evidenziano che la TMAPP resta in uno stato elettronicamente ben definito.



(B)



(C)

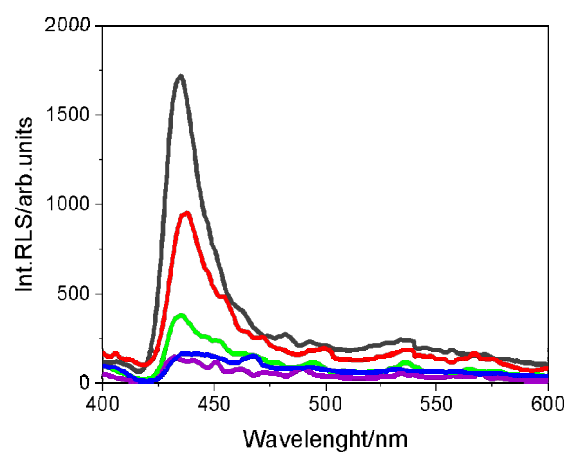


Figura 3.16. A) Spettri UV-Visibile, B) Spettri di emissione di fluorescenza e C) RLS del sistema TMAPP\s-PEEK. Condizioni sperimentali: [TMAPP]= 7 μ M (lineaviola); $\lambda=4$ (linea nera), $\lambda=0.4$ (linea rossa), $\lambda=0.04$ (linea verde), $\lambda=0.004$ linea blu); T=298 K, λ_{exc} = 400 nm; in DMAc.

Variando i rapporti in carica in un intervallo di λ tra 0.4 e 4, si osserva nei corrispondenti spettri RLS (Figura 3.16 C) la comparsa di un segnale ben definito nella regione della banda di Soret, interpretabile come manifestazione di accoppiamenti tra dipoli di transizione dei cromofori in domini ordinati. Questo comportamento è indicativo della formazione di aggregati supramolecolari organizzati. Poiché la struttura della porfirina, in quanto specie tetracationica, non potrebbe giustificare la formazione di tali strutture aggregate, l'interazione con il polimero e quindi la crescita controllata sul supporto può essere la risposta. Le interazioni di tipo elettrostatico tra i gruppi quaternari della TMAPP e le unità solfonate del s-PEEK, nonché le interazioni stacking tra i piani porfirinici e i gruppi aromatici del s-PEEK possono infatti indurre la formazione di strutture organizzate. La presenza di un picco RLS definito a 434 nm (Figura 3.16 C) rafforza l'ipotesi di una interazione specifica e stabile tra le unità di TMAPP mediata dai domini del polielettrolita. A rapporti in carica più bassi ($\lambda = 0.04 - 0.004$), corrispondenti a un marcato eccesso di polimero rispetto alla porfirina, lo spettro UV-vis (Figura 3.16 A) mostra l'emergere della banda a 420 nm. La specie S420 è attribuita alla TMAPP tetracationica dispersa lungo le catene solfonate del s-PEEK. Il ritorno delle bande di emissione della TMAPP a un profilo spettrale simile a quello osservato per la porfirina libera in DMAc (Figura 3.16 B, linea blu) fornisce ulteriori indicazioni sull'aumento delle interazioni specifiche con la matrice polimerica e la riduzione delle interazioni porfirina-porfirina. In parallelo, al diminuire del rapporto in carica λ , l'intensità del segnale RLS (Figura 3.16 C) decresce progressivamente fino a scomparire sotto il segnale del solvente, suggerendo una redistribuzione delle molecole di TMAPP lungo le catene del polimero s-PEEK e quindi la disgregazione delle strutture supramolecolari precedentemente formatesi. Questo processo appare favorito da fattori entropici e da una ridotta densità locale di cromofori, che contribuisce a diminuire le interazioni π - π cooperative tra porfirine adiacenti. Il quadro complessivo è compatibile con un processo di riorganizzazione supramolecolare, in cui gli aggregati iniziali si disassemblano parzialmente e le molecole di TMAPP si legano al supporto polimerico, grazie alle interazioni non covalenti, verosimilmente di natura elettrostatica e idrofobica, tra la porfirina e i gruppi solfonici del polielettrolita. L'elevata concentrazione di s-PEEK, in questo regime, agisce da fattore stabilizzante, promuovendo per via entropica la formazione di specie monomeriche o di piccoli cluster distribuiti lungo la matrice polimerica, piuttosto che strutture supramolecolari estese in cui le molecole di TMAPP risultano organizzate. L'introduzione di acqua nel sistema TMAPP/s-PEEK altera significativamente l'equilibrio delle interazioni supramolecolari tra la TMAPP e il polimero solfonato. L'entità e la natura di tale perturbazione risultano fortemente dipendenti dal rapporto in carica tra i due componenti, suggerendo un comportamento sensibile alla densità di siti interattivi disponibili. Questo comportamento presenta analogie con quanto precedentemente osservato per la TMPyP, sebbene emergano alcune differenze nella risposta spettroscopica, riconducibili alle diverse architetture molecolari delle due porfirine tetra-cationiche. L'aggiunta di H₂O al sistema in condizioni di bassa concentrazione polimerica (rapporto molare porfirina:polimero 1:10, equivalente a un rapporto in carica pari a 0.4), in cui è stata documentata la formazione di aggregati supramolecolari, lo spettro UV-Vis (Figura 3.17 A, linea rossa) provoca una riduzione dell'assorbanza nell'intervallo intorno ai 300 nm, coerente con una diluizione della componente polimerica nel sistema.

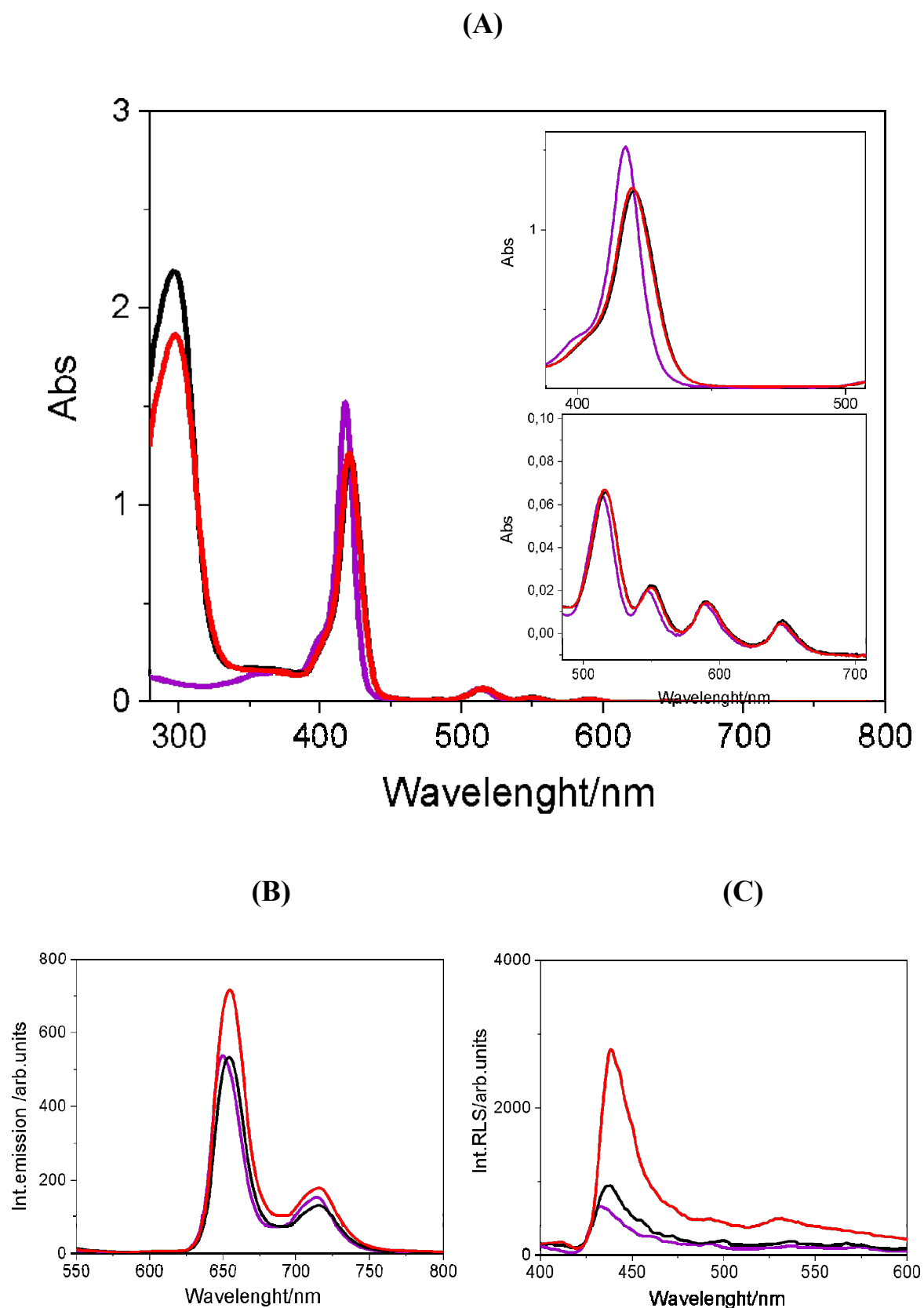


Figura 3.17. A) spettri UV-Vis , B) di emissione di fluorescenza e C) RLS del sistema TMAPP\sPEEK. Condizioni sperimentali: [TMAPP]= 7 μ M (linea viola), sPEEK/TMAPP ($\lambda = 0.4$) (linea nera), sPEEK/TMAPP ($\lambda = 0.4$) (linea rossa) inDMAc/H₂O (10:1); T=298 K, λ_{exc} = 400 nm.

Tuttavia, la banda di Soret della TMAPP non segue un semplice comportamento di attenuazione proporzionale, ma mantiene un'intensità relativamente costante, suggerendo che le condizioni locali di solvatazione della porfirina non subiscono modifiche significative. Questo comportamento esclude un'ipotesi di diluizione omogenea del sistema e indica una stabilità delle interazioni specifiche tra i cromofori e la matrice polimerica anche in ambiente misto. Lo spettro RLS (Figura 3.17 C, linea rossa) all'aggiunta di acqua mostra un aumento dell'intensità del segnale risonante, indicativo della presenza di accoppiamenti tra i dipoli di transizione delle porfirine, compatibili con la persistenza di strutture aggregate ordinate. Gli spettri di emissione di fluorescenza (Figura 3.18 B) dopo l'aggiunta di acqua mostrano che l'intensità di emissione rimane pressoché invariata, indice che la struttura fine delle bande è conservata. Questo aspetto potrebbe essere imputato al microambiente polimerico che strutturalmente può essere in grado di preservare l'architettura elettronica della porfirina. Nel complesso, tali risultati indicano che, in questo regime di concentrazione, l'aggiunta di acqua non promuove la dissociazione della porfirina dalla matrice polimerica, né induce una maggiore mobilità del cromoforo in soluzione. Al contrario, il sistema mantiene una stabilità rilevante, preservando le caratteristiche spettroscopiche e l'organizzazione supramolecolare della TMAPP in presenza di s-PEEK. A concentrazioni elevate di s-PEEK ($\lambda = 0.004$), la risposta del sistema TMAPP/polimero all'aggiunta di acqua mostra un comportamento sostanzialmente diverso rispetto a quanto osservato a concentrazioni polimeriche inferiori. In questo regime, lo spettro UV-Vis (Figura 3.18 A, linea rossa) acquisito dopo l'introduzione dell'aggiunta di acqua evidenzia una riduzione generalizzata dell'assorbanza e un leggero spostamento ipso Cromico della banda di Soret, in assenza tuttavia di modifiche sostanziali nel profilo spettrale complessivo. Tali variazioni sono compatibili con un duplice effetto: da un lato una semplice diluizione del sistema, dall'altro una parziale aggregazione indotta dal solvente misto DMAc/H₂O. Se lo spettro di emissione di fluorescenza pressoché imperturbato per aggiunta di acqua al sistema (Figura 3.18 B, lascia ipotizzare la presenza di porfirina in forma monomerica, nel corrispondente spettro RLS (Figura 3.18 C) si osserva la presenza di un segnale leggermente risonante nella regione della banda di Soret. Il profilo lascerebbe pensare ad aggregati supramolecolari o strutture cooperative in interazione sulla matrice polimerica. Nel complesso, i risultati sperimentali suggeriscono che, in condizioni di elevata concentrazione polimerica, l'aggiunta di acqua al sistema innesci un riequilibrio competitivo tra le interazioni supramolecolari stabilite tra la TMAPP e le catene solfonate del s-PEEK ed una possibile parziale aggregazione del sistema.

Per completare il confronto con le porfirine cationiche precedentemente analizzate, è stata considerata anche la porfirina neutra TPyP, priva di sostituenti carichi, al fine di valutare l'influenza della carica complessiva della molecola sull'interazione con il polimero s-PEEK. Come mostrato dallo spettro UV-Vis in Figura 3.19 A (linea viola), la TPyP in soluzione di DMAc (6 μ M) presenta una banda di Soret ben definita, centrata a 416 nm e stabile nel tempo. Il profilo spettrale è inoltre caratterizzato da quattro bande Q distinte, localizzate rispettivamente a 512, 545, 590 e 643 nm.

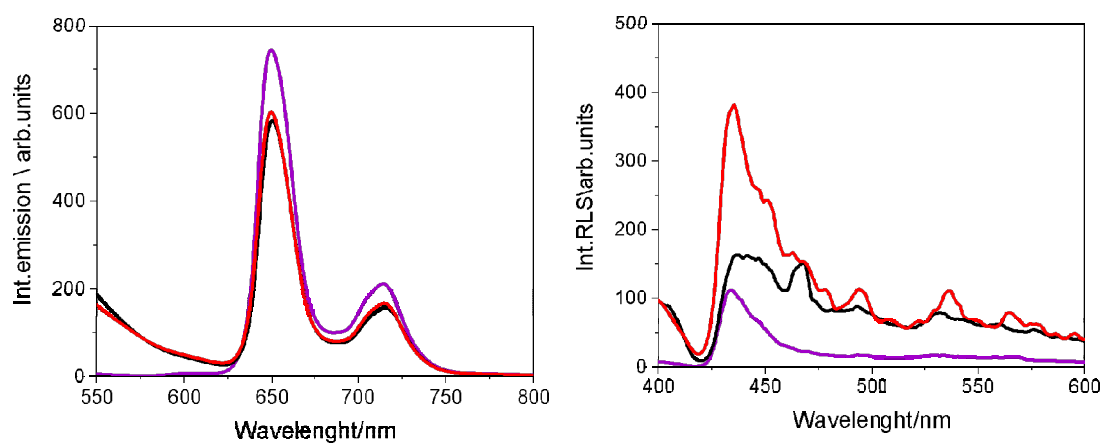
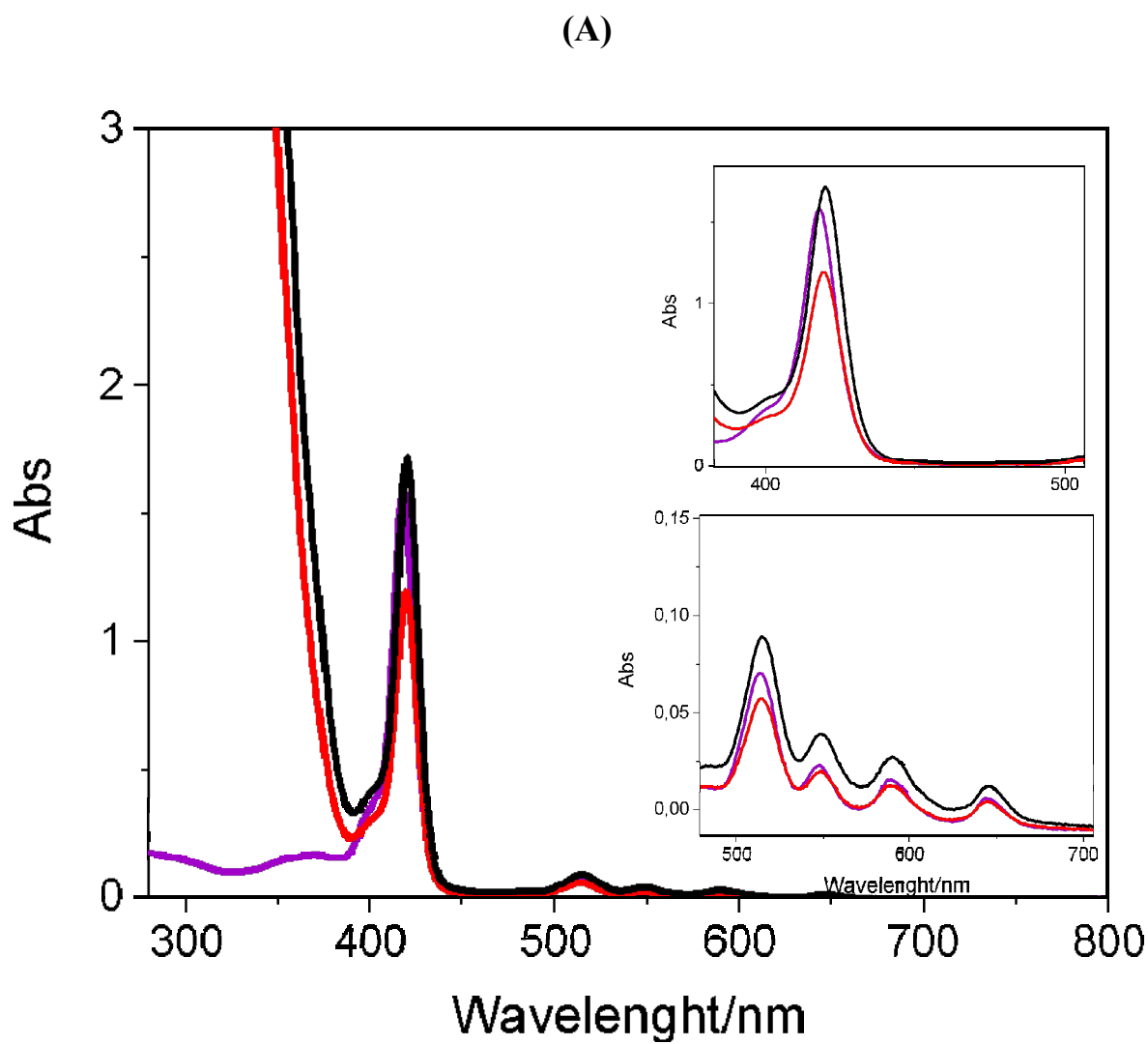


Figura 3.18. A) spettri UV-Vis , B) di emissione di fluorescenza e C) RLS del sistema TMAPP\s-PEEK. Condizioni sperimentali: [TMAPP]= 7 μ M (lineaviola),s-PEEK/TMAPP (lineanera) ($\lambda = 0.004$), s-PEEK/TMAPP ($\lambda = 0.004$) (linea rossa) inDMAc/H₂O (10:1); T=298 K, $\lambda_{exc} = 400$ nm.

Le caratteristiche spettroscopiche osservate, sia nell'assorbimento elettronico che nell'emissione di fluorescenza (Figura 3.19), sono pienamente compatibili con la forma monomerica della TPyP neutra nella sua base libera completamente deprotonata. Essendo la TPyP presente in soluzione di DMAc non carica nella sua forma di base libera, per descrivere le condizioni sperimentali è stato adottato il rapporto molare R , definito come il rapporto tra la concentrazione della porfirina e quella del polimero, in alternativa al rapporto in carica utilizzato per le porfirine cationiche. Per aggiunta alla soluzione di TPyP in DMAc di basse concentrazioni di polimero (intervallo $R = 0.01 - 1$), lo spettro UV-Vis del cromoforo non evidenzia variazioni significative: la banda di Soret rimane centrata a 416 nm, mentre le quattro bande Q risultano ben definite e stabili in posizione (vedi insert in Figura 3.19 A). L'invarianza degli spettri elettronici è accompagnata da invarianza in emissione di fluorescenza e da un profilo RLS paragonabile a quello del solvente (Figura 3.19 B e Figura 3.19 C). Queste osservazioni sperimentali confermano che, in tali condizioni, non si osservano fenomeni di protonazione, né si rilevano processi di aggregazione o interazioni specifiche tra la porfirina e il polimero. Tali evidenze sono pienamente coerenti con la presenza della TPyP nella sua forma monomerica di base libera, non perturbata dalle condizioni sperimentali del sistema. Tuttavia, come evidenziato dagli spettri di assorbimento riportati in Figura 3.19 A, un ulteriore aumento della concentrazione di s-PEEK provoca ipocromicità sia della banda di Soret che delle bande Q (vedi inserto in Figura 3.19 A), accompagnata da spostamenti batocromici delle bande di assorbimento, particolarmente marcati per concentrazioni più elevate di polimero ($R = 0.001$). In questa condizione, la banda di Soret subisce uno spostamento batocromico di circa 7 nm, mentre le bande Q si spostano di circa 4 nm, in particolare le prime due che passano rispettivamente da 512 a 516 nm e da 545 a 550 nm (Figura 3.19 A, curva blu). Ulteriori informazioni sull'interazione tra la TPyP e il polimero derivano dagli spettri di fluorescenza (Figura 3.19 B), la cui evoluzione in presenza di quantità crescenti di s-PEEK risulta coerente con i dati di assorbimento, ma apporta ulteriori elementi interpretativi. La TPyP presenta, in soluzione di DMAc, il caratteristico profilo di emissione con due bande centrate rispettivamente a 651 e a 715 nm. In particolare, si osserva un lieve spostamento di 2 nm verso il rosso delle bande all'aumentare della concentrazione del polimero. Sebbene la forma spettrale rimanga sostanzialmente inalterata, tale tendenza suggerisce una moderata interazione della porfirina con l'ambiente polimerico circostante, compatibile con deboli forze di natura supramolecolare. Il mantenimento della struttura fine delle bande, senza la comparsa di nuove emissioni o spegnimenti della fluorescenza conferma che la TPyP non va incontro a fenomeni di protonazione né a modifiche strutturali apprezzabili in queste condizioni. Le evidenze sperimentali osservate negli spettri UV-Vis e in quelli di emissione si verificano in assenza di aggregazione su larga scala o della formazione di strutture supramolecolari ordinate, come confermato dagli spettri RLS (Figura 3.19 C), che non mostrano la comparsa di segnali risonanti dovuti alla presenza di aggregati di cromofori in soluzione.

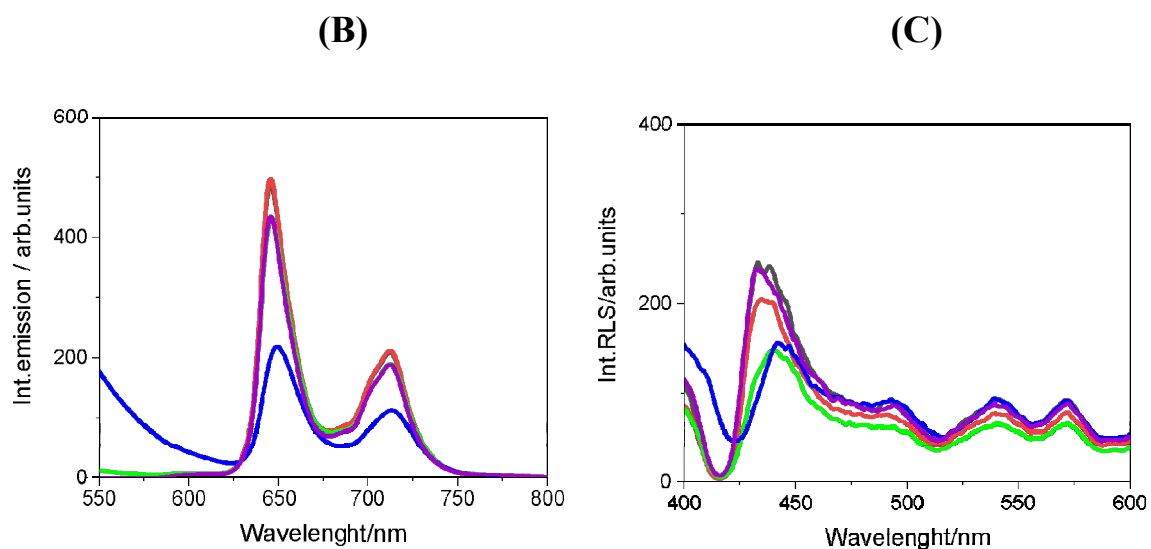
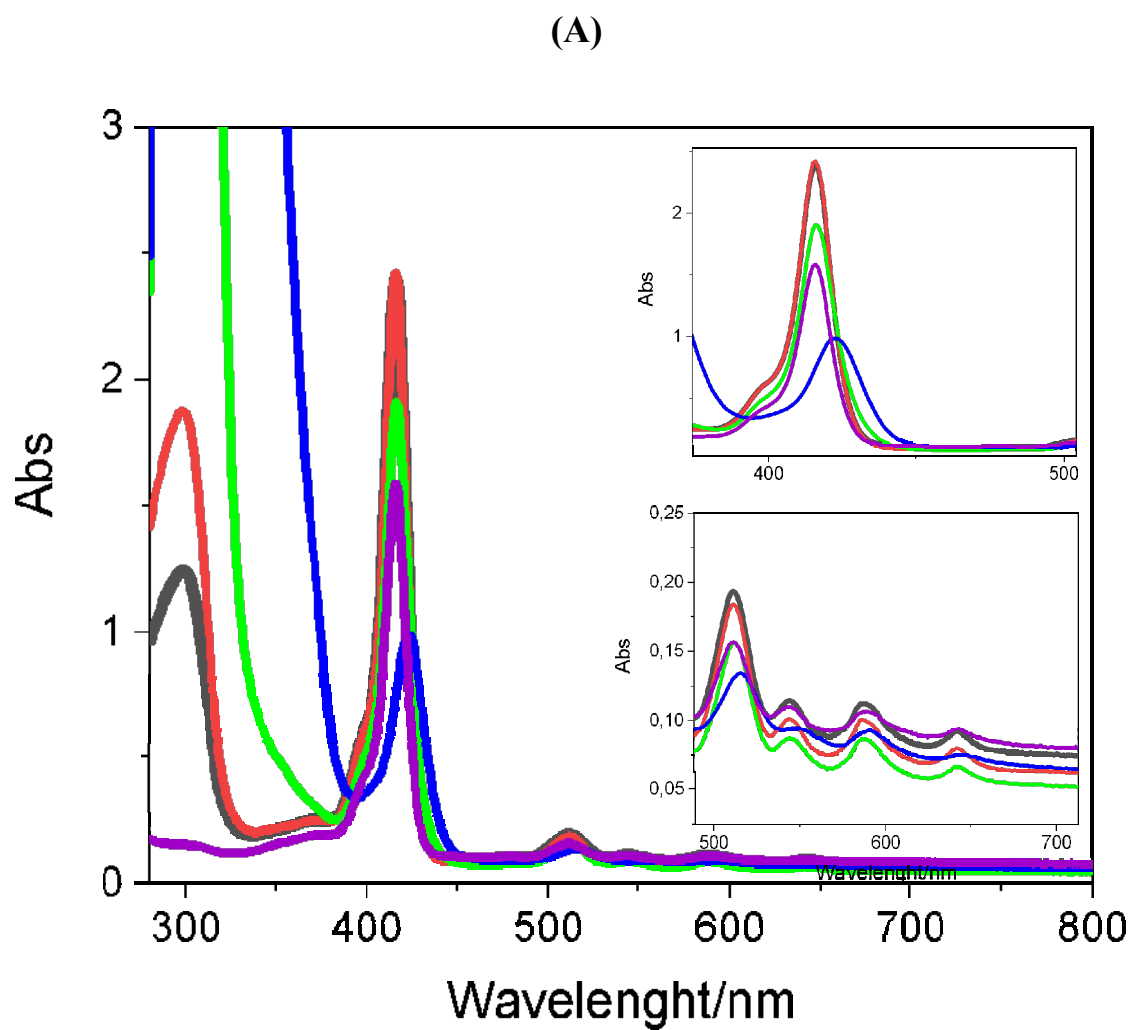


Figura 3.19. A) Spettri UV-Visibile, B) Spettri di emissione di fluorescenza e C) RLS del sistema TPYP\PEEK. Condizioni sperimentali: [TPYP]= 6 μ M (lineaviola); λ =1 (linea nera), R =0.1 (linea rossa), R =0.01 (linea verde), R =0.001 (linea blu); T=298 K, λ_{exc} = 400 nm; solvente DMAc.

Le variazioni osservate negli spettri UV-Vis, che si accentuano progressivamente con l'aumento della concentrazione di polimero, sono attribuibili all'effetto del microambiente generato dal s-PEEK, il quale modifica le condizioni al contorno alla porfirina e può influenzarne in modo sensibile la distribuzione elettronica. Pur non essendo protonata a livello del core centrale (ossia sugli atomi di azoto pirrolici), la TPyP risulta coinvolta in deboli interazioni supramolecolari con lo ionomero, che si traducono in lievi perturbazioni dello spettro elettronico. La natura di tali interazioni può essere ricondotta a un insieme di fattori locali, tra cui variazioni di polarità e viscosità del mezzo, oltre alla possibile insorgenza di interazioni non covalenti tra i gruppi funzionali del polimero e i sostituenti piridinici periferici della TPyP. In particolare, i gruppi solfonici $\text{--SO}_3\text{H}$ del s-PEEK, fortemente acidi in ambiente acquoso ($\text{pK}_a \sim -1 \div -2$), possono esistere almeno parzialmente in forma protonata anche in un mezzo aprotico come la DMAc. In condizioni di elevata concentrazione polimerica, dove la densità locale di gruppi $\text{--SO}_3\text{H}$ è considerevole, è plausibile che si instaurino interazioni acido-base deboli, oppure fenomeni di polarizzazione, tra i gruppi solfonati acidi del polimero e gli atomi di azoto basici dei gruppi piridinici della TPyP.

In conclusione, i risultati sperimentali confermano che, lungo tutto il range di concentrazioni di s-PEEK analizzate, la TPyP mantiene la sua simmetria molecolare e rimane nella forma monomerica di base libera. L'assenza di splitting nelle bande, la stabilità delle transizioni UV-Vis, la mancanza di segnali risonanti negli spettri RLS e la conservazione delle caratteristiche di fluorescenza indicano chiaramente l'assenza di protonazione del core centrale e di aggregazione supramolecolare, sia di tipo H che J. Sebbene il microambiente polimerico influenzi moderatamente la distribuzione elettronica della porfirina, come suggerito dai lievi spostamenti spettrali osservati, tali effetti sono attribuibili a interazioni supramolecolari deboli e non alterano significativamente la struttura elettronica del cromoforo. L'aggiunta di piccole quantità di acqua al sistema influisce sull'equilibrio delle interazioni tra TPyP e s-PEEK in modo dipendente dalla concentrazione del polimero. A basse concentrazioni di s-PEEK ($R = 0.1$), l'introduzione di H_2O non determina variazioni significative negli spettri UV-Vis, di fluorescenza e RLS, suggerendo che l'effetto principale sia una semplice diluizione del sistema e che l'ambiente di solvatazione della porfirina non venga significativamente alterato. Come si può notare in Figura 3.20, a concentrazioni polimeriche molto più elevate (fino a 1000 volte superiori), l'aggiunta di acqua provoca invece modifiche più evidenti. Lo spettro elettronico risultante (linea rossa in Figura 3.20 A) mostra la coesistenza di segnali riconducibili sia alla forma della TPyP in interazione con il polimero, sia a una seconda popolazione di porfirina. Tuttavia, data l'insolubilità sia della TPyP che del s-PEEK in acqua a pH neutro e a RT, è improbabile che la porfirina migri in una fase acquosa. È più verosimile che l'aggiunta di acqua modifichi il microambiente del sistema, alterando l'equilibrio delle interazioni non covalenti tra i due componenti. In particolare, l'acqua potrebbe interferire con la rete di legami a idrogeno o modificare la polarità locale attorno al complesso porfirina/ionomero, riducendo la stabilità delle interazioni supramolecolari preesistenti. Questo porterebbe ad una parziale dissociazione della TPyP dal polimero e a una maggiore mobilità della porfirina all'interno della fase organica. Le alterazioni spettrali osservate sono dunque riconducibili a un cambiamento nell'equilibrio di fase e di interazione all'interno della stessa fase, piuttosto che a un vero trasferimento in una fase acquosa separata.

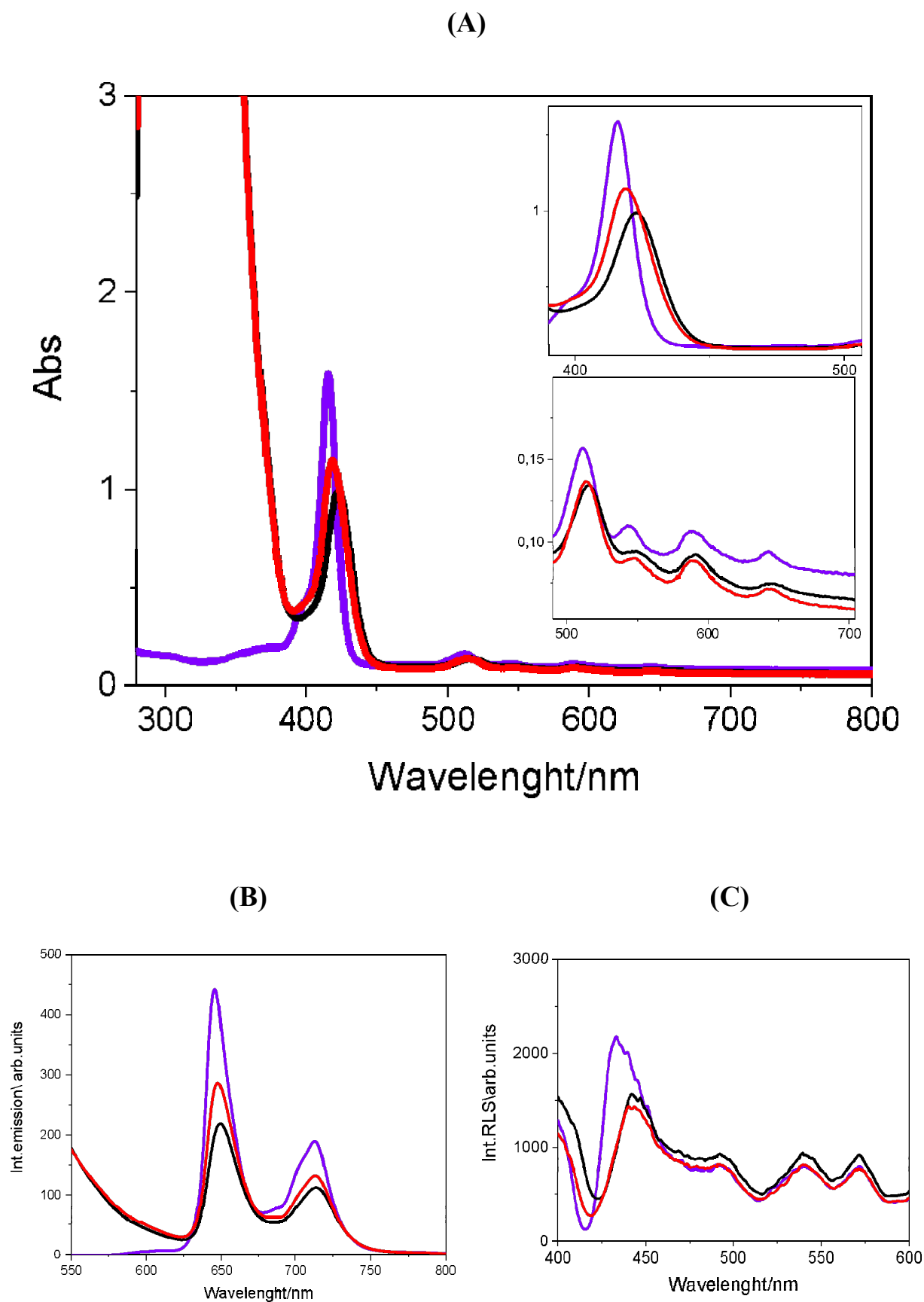


Figura 3.20. A) spettri UV-Vis , B) di emissione di fluorescenza e C) RLS del sistema TPyP/s-PEEK. Condizioni sperimentali: [TPyP]= 6 μ M (lineaviola), s-PEEK/TPyP (R= 0.1) (linea nera), s-PEEK/TPyP (R= 0.1) inDMAc/H₂O (10:1) (linea rossa); T=298 K, λ_{exc} = 400 nm.

Per quel che riguarda la possibile interazione fra la porfirina TPPS che reca quattro gruppi benzensolfonato carichi negativamente in periferia e il polimero s-PEEK indagini spettroscopiche erano state precedentemente effettuate ed in parte già riportate in letteratura⁹⁶ dal gruppo di ricerca presso cui è stato sviluppato questo progetto di tesi. In particolare, è riportata la variazione spettrale in DMAc per aggiunta di quantità crescenti di acqua per la TPPS (Figura 3.21 A) e per la porfirina in interazione con il polimero s-PEEK nelle stesse condizioni sperimentali (Figura 3.21 B).

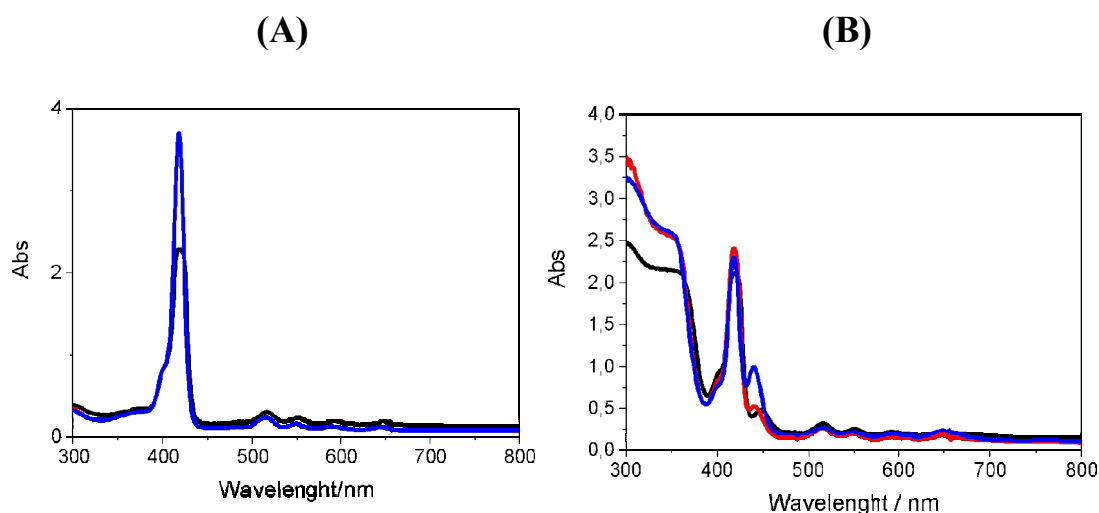


Figura 3.21. (A) Spettri UV-Vis per TPPS in DMAc (in nero) e in DMAc/H₂O (1:1) e (B) TPPS/s-PEEK in DMAc. Condizioni sperimentali: [TPPS]= 5 μ M in DMAc (linea nera), in DMAc/H₂O (20:1) (linea rossa), in DMAc/H₂O (10:1) linea blu; T=298 K.

E' possibile osservare che in DMAc la porfirina si presenta in forma monomerica mentre all'aumentare della polarità del solvente si osserva ipocromicità ed allargamento della banda di Soret dovuto al solvente misto. In presenza di s-PEEK si osserva la presenza di una specie centrata, a 445 nm è attribuibile alla forma diacida della porfirina in questione dovuta al microambiente acido generato dal polimero⁹⁶. L'aggiunta di acqua porta induce la crescita di tale banda ed uno spostamento verso il blu per effetto solvato Cromico.

3.4 Conclusioni

Lo studio dell'effetto della concentrazione di PSS sull'organizzazione supramolecolare delle porfirine ha evidenziato come il rapporto di carica λ rappresenti il parametro chiave nel determinare la natura e l'estensione delle interazioni porfirina-polielettrolita. I risultati dimostrano che il PSS non agisce come un semplice controione, ma come un microambiente attivo in grado di modulare l'equilibrio tra specie monomeriche, aggregate e polimero-ancorate. Nel sistema TMAPP/PSS, l'interazione elettrostatica favorevole, combinata a una marcata propensione intrinseca della TMAPP all'accoppiamento π - π , porta alla formazione di aggregati supramolecolari di tipo Hin prossimità del rapporto stechiometrico di carica ($\lambda \approx 0.8$). L'evidenza sperimentale di ipocromicità, splitting eccitonico, quenching della fluorescenza e segnali RLS risonanti indica un processo di autoassemblaggio cooperativo, fortemente dipendente dalla lunghezza della catena polimerica. L'uso di PSS a basso peso molecolare limita l'estensione dell'aggregazione rispetto a polimeri più lunghi, confermando che la

cooperatività del processo è legata alla possibilità di disporre più cromofori consecutivamente lungo la stessa catena. In condizioni di eccesso di PSS ($\lambda \ll 1$), per entrambi i sistemi cationici (TMAPP e TMPyP) si osserva una transizione verso una configurazione in cui le porfirine risultano monodisperse e ancorate sito-specificamente allo scaffold polimerico. In questo regime, l'interazione perde il carattere cooperativo e diventa prevalentemente locale, con scomparsa delle firme spettroscopiche tipiche degli aggregati estesi e raggiungimento di uno stato di equilibrio strutturale stabile. Il sistema TMPyP/PSS, pur mostrando interazioni elettrostatiche con il polielettrolita, non dà luogo alla formazione di aggregati ordinati in alcun intervallo di λ investigato. L'assenza di segnali RLS e di quenching della fluorescenza indica che l'interazione è di tipo non cooperativo, dominata da un semplice legame elettrostatico sito-specifico. Questo comportamento evidenzia come differenze relativamente sottili nella struttura molecolare delle porfirine — in particolare nella rigidità, planarità e distribuzione dei sostituenti periferici — possano determinare profonde variazioni nella capacità di auto-organizzazione indotta dal PSS. Il confronto con il sistema TPPS/PSS rafforza ulteriormente il ruolo determinante della compatibilità di carica: la totale assenza di variazioni spettroscopiche conferma che la repulsione elettrostatica tra specie anioniche impedisce qualsiasi forma di associazione o co-assemblaggio, anche in condizioni sperimentali favorevoli. Lo studio dell'effetto del pH sull'interazione tra porfirine cationiche e PSS evidenzia come l'acidità del mezzo rappresenti un ulteriore parametro cruciale nel modulare sia lo stato di protonazione del core porfirinico sia l'organizzazione supramolecolare del sistema. In presenza di elevate concentrazioni di PSS, il polielettrolita agisce da microambiente elettrostatico capace di influenzare in modo selettivo gli equilibri acido-base e i processi di aggregazione delle porfirine. Nel sistema TMPyP/PSS, a pH debolmente acido ($\text{pH} \approx 4-5$), la porfirina permane prevalentemente nella forma di base libera tetracationica, dispersa lungo lo scaffold polimerico tramite interazioni elettrostatiche sito-specifiche e contributi di interazioni $\pi-\pi$ con gli anelli aromatici del PSS. La diminuzione del pH induce la formazione della specie diacida $\text{H}_2\text{TMPyP}^{2+}$, identificata dalla comparsa della banda di Soret a 446 nm (specie S446) e da modifiche coerenti negli spettri di fluorescenza. L'analisi quantitativa dell'equilibrio tra le due specie mostra un pK_a apparente solo lievemente superiore a quello della TMPyP in soluzione acquosa, indicando che il PSS esercita un effetto moderato sulla protonazione del core porfirinico. Tale comportamento, meno marcato rispetto a quanto osservato con PVS, è attribuibile alle caratteristiche strutturali del PSS, la cui maggiore rigidità e l'ingombro sterico dei gruppi benzensolfonici limitano la condensazione protonica locale. In condizioni di elevato rapporto di carica e forte acidità, la TMPyP diprotonata rimane prevalentemente monomerica e non aggregata, come confermato dall'assenza di segnali RLS risonanti. Tuttavia, a rapporti di carica intermedi ($\lambda \approx 0.3$) e a pH fortemente acidi, emergono segnali RLS intensi e non risonanti, associati alla formazione di aggregati porfirinici estesi. L'ulteriore abbassamento del pH porta alla comparsa di una nuova banda batocromicamente spostata (~ 480 nm) e di segnali RLS intensi, compatibili con la formazione di aggregati di tipo J della specie $\text{H}_2\text{TMPyP}^{2+}$, stabilizzati dalla matrice polimerica del PSS. Questi aggregati risultano non emissivi, mentre la fluorescenza residua è attribuibile alle molecole non coinvolte direttamente nell'aggregazione. Nel sistema TMAPP/PSS, l'effetto del pH risulta ancora più pronunciato. Anche in questo caso, a pH debolmente acido la porfirina è stabilizzata nella forma tetracationica dispersa sul polimero. La diminuzione del pH induce la protonazione del core con formazione della specie

H₂TMAPP²⁺ (S438), come evidenziato dalla riduzione delle bande Q da quattro a due, dalla presenza di un punto isosbestico e dalle variazioni coerenti negli spettri di fluorescenza. A differenza della TMPyP, la TMAPP mostra una maggiore propensione all'autoaggregazione: già a pH moderatamente acidi compaiono segnali RLS risonanti, che aumentano drasticamente di intensità al diminuire del pH, indicando la formazione di aggregati supramolecolari sempre più estesi e organizzati. L'insieme dei risultati ottenuti dimostra che il PSS può essere efficacemente impiegato come impalcatura polielettrolitica per la costruzione controllata di etero-aggregati porfirinici, consentendo l'organizzazione cooperativa di cromofori di carica opposta in architetture supramolecolari ternarie stabili in ambiente acquoso. La formazione di tali sistemi multicomponenti risulta governata da un delicato equilibrio tra interazioni elettrostatiche, stato di protonazione delle porfirine, rapporto stechiometrico tra i componenti e concentrazione del polimero. Nel sistema PSS/TMAPP/TPPS, la TMAPP funge da vero e proprio ponte elettrostatico, capace di mediare l'associazione tra la porfirina anionica TPPS e la matrice polimerica anch'essa anionica. A pH debolmente acido (≈ 4), l'introduzione della TPPS porta inizialmente a una competizione elettrostatica con i gruppi solfonato del PSS, determinando la parziale disgregazione degli omo-aggregati di TMAPP e impedendo la formazione di strutture etero-aggregate ordinate. In questo regime, il sistema risulta dominato da specie monomeriche disperse e da interazioni non cooperative. La diminuzione del pH induce invece una profonda riorganizzazione del sistema. La protonazione progressiva delle porfirine favorisce l'autoassemblaggio cooperativo mediato dal PSS, portando alla formazione di etero-aggregati ternari TMAPP/TPPS/PSS caratterizzati da marcata ipocromicità, spegnimento della fluorescenza e segnali RLS risonanti intensi. Tali evidenze indicano un efficace accoppiamento eccitonico tra i cromofori e la formazione di domini supramolecolari estesi, stabilizzati dalla matrice polimerica. La formazione degli etero-aggregati risulta particolarmente favorita in condizioni stechiometriche o in presenza di un eccesso di porfirina cationica, mentre viene inibita in caso di eccesso di TPPS, a causa dell'elevata carica negativa complessiva del sistema. Un comportamento qualitativamente analogo, seppur con differenze significative, è stato osservato nel sistema PSS/TMPyP/TPPS. A differenza della TMAPP, la TMPyP non forma spontaneamente omo-aggregati sulla matrice di PSS a pH moderato, a causa della sua minore propensione all'auto-impilamento π - π . Di conseguenza, anche in presenza della TPPS, la formazione di etero-aggregati risulta inizialmente sfavorita. Tuttavia, in condizioni di basso rapporto in carica e forte acidità, anche il sistema TMPyP/TPPS/PSS evolve verso la formazione di etero-aggregati ternari stabili, come dimostrato dall'insorgenza di segnali RLS intensi e dalla comparsa di bande di assorbimento caratteristiche delle specie aggregate. Rispetto alla TMAPP, la TMPyP mostra una ridotta tendenza all'auto-aggregazione, coerente con le sue caratteristiche strutturali e con quanto riportato in letteratura. Nel complesso, questi risultati evidenziano che la formazione di etero-aggregati su PSS non è un processo puramente elettrostatico, ma richiede una combinazione sinergica di compatibilità di carica, flessibilità strutturale dei cromofori e condizioni acido-base adeguate. Il PSS emerge come un elemento chiave non solo nel fornire stabilità colloidale agli aggregati, ma anche nel dirigere l'organizzazione gerarchica dei cromofori, consentendo la realizzazione di sistemi ternari altamente stabili e riproducibili. Tali evidenze rafforzano il potenziale di questa strategia di *ionic self-assembly* per la progettazione razionale di materiali supramolecolari funzionali basati su porfirine, con possibili applicazioni in ambito fotonico, optoelettronico e di

conversione energetica. Lo studio spettroscopico preliminare dei sistemi porfirina/s-PEEK in soluzione di DMAc e in solvente misto DMAc/H₂O ha fornito indicazioni fondamentali sulle modalità di interazione non covalente tra i cromofori porfirinici e lo ionomero solfonato, consentendo di valutare la compatibilità chimico-fisica dei componenti in vista della preparazione di membrane composite per applicazioni in celle PEMFC. I risultati ottenuti mostrano come l'interazione tra porfirine e s-PEEK sia fortemente dipendente dalla carica complessiva della porfirina, dalla struttura dei sostituenti periferici e dal rapporto in carica tra cromoforo e polimero. La combinazione delle tecniche di assorbimento UV-Vis, fluorescenza e RLS ha permesso di discriminare in modo chiaro tra semplici fenomeni di solvatazione, interazioni elettrostatiche localizzate e processi di autoassemblaggio supramolecolare mediati dal polimero. Nel caso della TMPyP, la porfirina risulta stabile e prevalentemente monomerica (*free-base*) in DMAc lungo l'intero intervallo di concentrazioni di s-PEEK investigato. Le lievi variazioni spettrali osservate (modesti spostamenti batocromici delle bande di assorbimento ed emissione) indicano un'interazione debole tra il cromoforo e la matrice polimerica, attribuibile principalmente a contributi elettrostatici e a interazioni π - π di bassa entità con le unità aromatiche del s-PEEK. L'assenza di segnali RLS risonanti conferma che, per la TMPyP, il polimero non induce fenomeni di aggregazione cooperativa su larga scala. L'aggiunta di acqua non porta variazioni degne di nota. Un comportamento simile è stato osservato per la TMAPP, che permane sotto forma di base libera e mostra una marcata propensione all'organizzazione supramolecolare sulla matrice polimerica. A rapporti in carica intermedi ($\lambda \approx 0.4-4$), l'interazione con il s-PEEK induce la formazione di domini aggregati ordinati, come evidenziato dalla forte ipocromicità delle bande elettroniche e dalla comparsa di segnali RLS risonanti nella regione della Soret. Tali aggregati risultano stabilizzati da una combinazione di interazioni elettrostatiche tra i gruppi ammonio quaternari e i gruppi solfonati del polimero, nonché da interazioni π - π tra i macroanelli porfirinici e le unità aromatiche del *backbone* del s-PEEK. In condizioni di eccesso di polimero ($\lambda \ll 1$), il sistema evolve verso una configurazione in cui la TMAPP è prevalentemente dispersa lungo le catene solfonate, con progressiva disgregazione delle strutture aggregate. La TPyP non presenta carica complessiva e non mostra alcuna tendenza all'aggregazione o alla protonazione del core centrale in presenza di s-PEEK, come confermato dall'invarianza degli spettri UV-Vis, di fluorescenza e dall'assenza di segnali RLS risonanti. Le lievi perturbazioni spettrali osservate a elevate concentrazioni di polimero sono attribuibili a effetti di microambiente e a deboli interazioni supramolecolari locali, probabilmente legate alla polarità e alla densità di gruppi -SO₃H del s-PEEK, senza alterazioni significative della struttura elettronica del cromoforo. Per quanto riguarda la TPPS anionica, i dati di letteratura confermano che in DMAc la porfirina è monomerica, mentre in presenza del s-PEEK emerge una specie diacida stabilizzata dal microambiente acido generato dal polimero, con ulteriori modifiche indotte dall'aggiunta di acqua. Questo comportamento sottolinea come il s-PEEK possa agire non solo come supporto strutturale, ma anche come modulatore locale di acidità, influenzando lo stato di protonazione delle porfirine anioniche. Nel complesso, i risultati dimostrano che il s-PEEK è una matrice attiva, capace di modulare in modo selettivo l'organizzazione e lo stato elettronico delle porfirine in soluzione. La TMAPP emerge come il cromoforo più idoneo a formare domini supramolecolari stabili sul polimero, mentre la TMPyP e la TPyP mostrano interazioni più deboli e prevalentemente localizzate. Queste evidenze forniscono una base solida per la

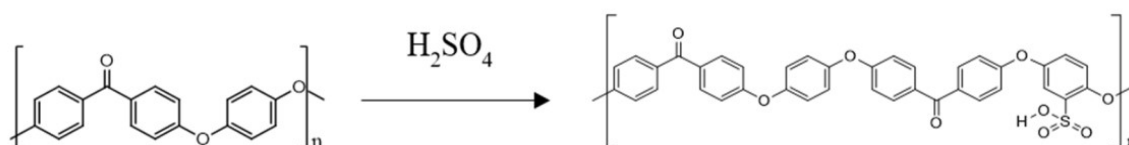
progettazione razionale di membrane composite porfirina/s-PEEK, in cui l'interazione controllata tra cromoforo e ionomero può essere sfruttata per modulare proprietà ottiche, di trasporto protonico e di stabilità strutturale, rilevanti per applicazioni energetiche avanzate.

Capitolo 4

Membrane composite s-PEEK e porfirine

4.1 Introduzione

Il polietereeterchetone (PEEK) è un polimero termoplastico e termostabile appartenente alla famiglia dei poliarileterchetoni (PAEK), caratterizzato da una struttura macromolecolare contenente anelli aromatici 1,4-disostituiti, separati da gruppi etere (-O-) e carbonilici (-CO-). Questa architettura conferisce al materiale un'eccellente stabilità termica, elevata resistenza meccanica e notevole inerzia chimica, anche in ambienti aggressivi. La scelta di impiegare il PEEK nel presente studio deriva dalla sua consolidata considerazione come uno dei tecnopolimeri più performanti disponibili sul mercato. È largamente impiegato nei settori aerospaziale, automobilistico e chimico, oltre che in ambito biomedicale, dove trova applicazione nella realizzazione di impianti protesici grazie alla sua biocompatibilità, resistenza all'usura, alla sterilizzazione e alla degradazione chimica²²⁷⁻²²⁹. Grazie alla loro facilità di preparazione, elevata stabilità termica e meccanica, oltre al basso costo, questi materiali sono inoltre utilizzati come elettroliti in dispositivi per lo stoccaggio energetico, come ad esempio batterie a flusso vanadio, celle elettrolitiche e sistemi di compressione dell'idrogeno²³⁰⁻²³². Il PEEK si è dimostrato essere estremamente versatile anche nel campo della conversione elettrochimica dell'energia. In particolare, le membrane a base di PEEK funzionalizzato con gruppi solfonici (s-PEEK) si sono rivelate materiali promettenti per l'impiego in celle PEMFC anche a media-alta temperatura e in celle DMFC²³³⁻²³⁵. Le membrane di s-PEEK offrono un'interessante combinazione di elevata conducibilità protonica, buone proprietà meccaniche, ridotto *crossover* dell'idrogeno e costi inferiori rispetto alle membrane perfluorosolfoniche tradizionali. Rispetto ai polimeri fluorurati come il Nafion®, s-PEEK mostra inoltre una maggiore resistenza all'ossidazione radicalica – una delle principali cause di degradazione in condizioni operative di cella a combustibile – oltre a una superiore sostenibilità economica e ambientale^{202,236-239}. La funzionalizzazione del PEEK si ottiene tramite una reazione di solfonazione, un classico esempio di sostituzione elettrofila aromatica (Schema 4.1). In questo processo, l'agente solfonante – tipicamente acido solforico concentrato o oleum – introduce gruppi solfonici (-SO₃H) sugli anelli aromatici della catena polimerica. La sostituzione avviene preferenzialmente in posizione orto rispetto ai gruppi eteri, grazie all'effetto attivante dell'ossigeno, che stabilizza l'intermedio carbocationico della reazione.



Schema 4.1. Funzionalizzazione del PEEK tramite la reazione di solfonazione.

La modifica chimica così ottenuta conferisce al materiale caratteristiche iono-conduttive, grazie alla presenza di gruppi acidi forti ($-\text{SO}_3\text{H}$) lungo la catena polimerica, che in ambiente idratato sono dissociati e facilitano il trasporto protonico all'interno dei domini ionici. Uno degli aspetti più rilevanti di questo materiale risiede nella possibilità di modulare il grado di solfonazione (DS, *degree of sulfonation*), parametro cruciale per regolare le proprietà chimico-fisiche della membrana, come la conducibilità protonica, il *water up-take* e la stabilità meccanica. La reazione di solfonazione è stata ampiamente studiata e standardizzata nella letteratura scientifica, sia per quanto riguarda le condizioni operative sia per la correlazione tra DS e proprietà finali del materiale^{202,240-242}. Un DS elevato migliora la conducibilità grazie a una maggiore densità di gruppi acidi ma può compromettere sia la robustezza meccanica del polimeroper effetto di un eccessivo *swelling* che la stabilità chimica. Infatti, se il numero dei gruppi solfonici è elevato, la membrana diventa altamente idrofilica e potrebbe perdere la sua resistenza meccanica o addirittura dissolversi in acqua in uno scenario estremo. Al contrario, DS più contenuti garantiscono maggiore resistenza meccanica e stabilità idrolitica, sebbene a discapito della conducibilità protonica. In particolare, membrane a base di s-PEEK con DS elevato (>60%) sono impiegate in dispositivi portatili operanti a condizione ambiente e con un'umidità relativa (RH) intorno al 50%, mentre membrane con DS medio o basso (30–50%) risultano più adatte ad applicazioni automobilistiche, in cui la temperatura di esercizio varia tra 60 °C e 95 °C, con RH nel range 25–50%. Un ulteriore vantaggio delle applicazioni ad alta temperatura è la possibilità di ridurre il carico di catalizzatore a base di platino, grazie alla minore sensibilità all'avvelenamento da CO e a una migliore cinetica di reazione^{243,244}. Nel presente lavoro di tesi, la sintesi controllata dei polimeri di s-PEEK con un DS pari al 65% ha rappresentato il punto di partenza per la preparazione delle membrane composite con porfirine. Questo valore di DS è stato selezionato con l'obiettivo di ottenere un compromesso ottimale tra conducibilità protonica e integrità strutturale delle membrane finali. Tuttavia, le membrane così ottenute presentano alcune limitazioni. Tra queste si evidenziano:

- una durata operativa limitata;
- una bassa conducibilità protonica in condizioni di bassa umidità relativa ($\text{RH} < 40\%$);
- e un marcato fenomeno di *swelling* a temperature e livelli di umidità elevati ($\text{RH} 75\text{--}100\%$).

In particolare, a bassa umidità relativa, la membrana tende a disidratarsi, con una conseguente e drastica riduzione della conducibilità protonica. Questo effetto è attribuibile al fatto che il meccanismo di conduzione protonica è strettamente dipendente dalla presenza di acqua, la quale interagisce con i gruppi solfonici presenti lungo la catena polimerica, facilitando il trasporto dei protoni. Sia in condizioni di disidratazione che di eccessivo *swelling*, il materiale tende a diventare meccanicamente fragile, con un impatto negativo sulle prestazioni elettrochimiche complessive del sistema^{202,245}. Negli ultimi anni, numerosi studi si sono concentrati sullo sviluppo di membrane composite o ibride a base di s-PEEK, con l'intento di superare i limiti delle membrane polimeriche tradizionali, soprattutto in termini di prestazioni elettrochimiche e durabilità. Una delle strategie più promettenti consiste nell'introduzione di filler inorganici o organici nella matrice polimerica, al fine di migliorare in modo mirato le

proprietà fisico-chimiche come la stabilità ossidativa, la conducibilità e la gestione dell'acqua. Tali effetti sono ottenuti grazie alla formazione di interazioni covalenti forti o di interazioni supramolecolari deboli specificamente progettate tra la matrice polimerica e i filler funzionali²⁴⁶⁻²⁴⁸. Accanto ai sistemi compositi, sono stati inoltre esplorati anche approcci alternativi, tra cui la miscela con altri polimeri o la funzionalizzazione chimica del s-PEEK con gruppi organici quali benzimidazolo, imidazolo, triazolo o coloranti a base di ftalocianine. Queste modifiche migliorano ulteriormente la microstruttura, la stabilità termica, meccanica e chimica nonché la conducibilità protonica e la gestione dell'acqua, con risultati complessivamente superiori rispetto al polimero non modificato^{249,250}. In questo lavoro di tesi, sono state utilizzate porfirine come filler organici^{97,98,251}. Precedenti studi sull'impegno di porfirine per la funzionalizzazione di matrici ionomeriche a base di s-PEEK o Nafion hanno evidenziato come l'introduzione dei cromofori organici ha un impatto significativo sulle prestazioni delle membrane, contribuendo a migliorarne stabilità e durabilità in condizioni operative. In particolare, la presenza di porfirine e i fenomeni di autoaggregazione ad esse associati influenzano l'organizzazione nanometrica dei domini ionici, cruciali per il trasporto protonico nei dispositivi PEMFC. Ad esempio, porfirine di tipo TPyP all'interno di membrane s-PEEK hanno mostrato una buona affinità tra i gruppi solfonici del polimero e i siti azotati della molecola, con effetti tangibili sulle proprietà chimico-fisiche, tra cui una migliore conducibilità protonica e migliori prestazioni elettrochimiche^{96,97,201,252}. Come riportato in letteratura, la presenza di TPPS favorisce, invece, una riorganizzazione delle catene polimeriche in strutture simil-lamellari, promuovendo una maggiore cristallinità e un'organizzazione interna più ordinata. Questa ristrutturazione conferisce alla membrana una matrice più compatta e resistente dal punto di vista meccanico, capace di mantenere la stabilità morfologica e funzionale anche in condizioni di stress prolungato, come quelle simulate nei test di degradazione accelerata ADT⁹⁶. Questi miglioramenti si allineano con i requisiti tecnici stabiliti dal Dipartimento dell'Energia degli Stati Uniti (DoE), che identifica la durabilità e la riduzione dei costi come criteri fondamentali per favorire la diffusione commerciale delle celle a combustibile portatili²⁵³. Per affrontare efficacemente questi obiettivi, è fondamentale un approccio sistematico e quantitativo nello sviluppo dei materiali. Sulla base di questi risultati, nel presente lavoro è stata quindi realizzata una serie di membrane composite contenenti tre diverse porfirine come filler funzionali: la meso-tetrakis(4-N-metilpiridinio)porfirina (TMPyP), la meso-tetrakis-4-piridyl-porfirina (TPyP) e la meso-tetrakis-4-solfonatofenil-porfirina (TPPS). Le strutture chimiche delle porfirine sono riportate in Figura 2.1 della sezione sperimentale. Queste tre porfirine sono tra le più studiate nella letteratura scientifica, grazie alle loro note proprietà fotofisiche, ampiamente caratterizzate in fase liquida, e alla loro capacità di modulare il comportamento di protonazione e i fenomeni di autoaggregazione^{97,115,144,254,255}. L'utilizzo di derivati porfirinici con differenti sostituenti periferici è stato intrapreso al fine di comprendere l'effetto della struttura chimica sulla microstruttura e sul comportamento funzionale del materiale composito. A nostra conoscenza, solo un lavoro in letteratura ha precedentemente descritto l'impiego della porfirina cationica TMPyP, o dei suoi complessi metallici, come filler funzionale di membrane a base s-PEEK con il medesimo DS per applicazioni in batterie a flusso di ioni Vanadio⁹⁸. Il metodo Doctor-Blade è stato selezionato come metodologia efficiente per ottenere membrane con elevata dispersione di porfirina, omogeneità e riproducibilità di spessore su larga scala^{97,201,252}. Il procedimento, semplice,

efficiente e a basso impatto ambientale, sfrutta le interazioni elettrostatiche tra i gruppi solfonati anionici presenti nella matrice di s-PEEK e gli atomi di azoto protonati o protonabilidelle porfirine, supportate da interazioni π - π tra i sistemi aromatici del polimero e dei cromofori. Nel presente studio, è stata modulata la composizione del sistema, variando il contenuto di porfirina in un intervallo compreso tra 0 e 5% in peso rispetto al polimero, con l'obiettivo di identificare le formulazioni ottimali per la realizzazione di membrane ad alte prestazioni. L'obiettivo è quello di verificare se, agendo sul contenuto di porfirina, è possibile modulare la distribuzione delle porfirine tra specie monomeriche e aggregate nei canali ionici della membrana, influenzando in modo diretto proprietà fondamentali quali la microstruttura, la stabilità chimica e meccanica, la conducibilità protonica e le prestazioni in cella PEMFC. Un'accurata procedura di caratterizzazione è stata implementata, poiché riveste un ruolo fondamentale nella comprensione dei meccanismi di conduzione ionica all'interno delle membrane e consente di correlare le prestazioni funzionali con i parametri strutturali, chimico-fisici ed elettrochimici del materiale. La conoscenza approfondita di tali aspetti è cruciale per prevedere il comportamento delle membrane in condizioni operative reali e per valutarne l'effettiva applicabilità in dispositivi elettrochimici. L'insieme delle caratterizzazioni effettuate ha incluso sia test *ex situ*, volti a indagare le proprietà fondamentali delle membrane in condizioni controllate, sia test *in situ*, eseguiti all'interno di celle PEMFC, per valutare le prestazioni in condizioni reali. Le analisi *ex situ* hanno permesso di ottenere informazioni dettagliate sulle proprietà chimico-fisiche (IEC, assorbimento d'acqua, variazioni dimensionali e grado di *swelling*), termiche, meccaniche e strutturali delle membrane. Tali analisi sono state fondamentali per valutare in modo sistematico l'interazione tra la matrice s-PEEK e le porfirine impiegate, nonché per approfondire aspetti legati all'uniformità, alla distribuzione dei filler, alla composizione chimica e ad altre caratteristiche microstrutturali. Queste indagini sono risultate particolarmente utili nello sviluppo e nella comprensione del comportamento delle membrane in condizioni semplificate, dove le variabili sperimentali sono più facilmente controllabili rispetto agli ambienti complessi dei test *in situ*. In particolare, la spettroscopia UV-Vis e di emissione di fluorescenza si è rivelata uno strumento estremamente efficace e a basso costo per la caratterizzazione delle membrane, grazie alle peculiari proprietà fotofisiche delle porfirine, che risultano altamente sensibili all'ambiente chimico locale nella matrice polimerica. Tuttavia, per comprendere meglio fenomeni legati alla riorganizzazione della struttura polimerica, alla nanostruttura interna e alla distribuzione spaziale dei filler, è stato necessario ricorrere a tecniche strutturali avanzate, ovvero la diffrazione di raggi X a bassi angoli (SAXS). La correlazione tra struttura e proprietà funzionali è stata ulteriormente approfondita attraverso un'accurata caratterizzazione meccanica, condotta mediante prove di trazione uniaxiale e analisi dinamo meccaniche (DMA). Queste tecniche hanno consentito di valutare l'influenza dei filler porfirinici sul comportamento elastico delle membrane, sulla loro resistenza alla trazione e sulla capacità di deformarsi senza rottura. Comprendere tali aspetti è essenziale per prevedere la risposta del materiale in condizioni operative realistiche, in cui le membrane polimeriche sono soggette a sollecitazioni sia chimiche che meccaniche. Queste ultime si manifestano già durante la fase di assemblaggio dello stack — quando la membrana viene compressa tra le piastre bipolari — e si intensificano durante il funzionamento quando le membrane sono esposte a cicli termici, rapide variazioni igrometriche, vibrazioni e transitori dinamici del carico. Parallelamente, l'analisi termica mediante DSC ha fornito informazioni

essenziali non solo in merito alla stabilità termica delle membrane analizzate, ma anche sull'interazione e compatibilità tra la matrice polimerica e il filler. In particolare, la T_g rappresenta un parametro chiave per definire l'intervallo termico di utilizzo dei materiali polimerici, in quanto associata al passaggio dalla fase vetrosa a quella più flessibile e gommosa. Un limite ben noto delle membrane a base di polimeri PFSA, come il Nafion®, è proprio la bassa T_g , tipicamente attorno ai 110–120 °C⁵⁸. Questo valore relativamente basso compromette la stabilità meccanica e la conduzione protonica alle temperature operative superiori a 80–90 °C, condizioni che sono invece desiderabili per migliorare l'efficienza delle PEMFC. Al contrario, il s-PEEK mostra una T_g significativamente più elevata, compresa tra 140 °C e 215 °C a seconda del DS, rendendolo un materiale promettente per applicazioni in PEMFC che operano a temperature intermedie (fino a 120–140 °C) e in condizioni di bassa umidità^{256,257}. Le variazioni nella concentrazione delle porfirine introdotte nella matrice s-PEEK influenzano significativamente la nanostruttura interna, modulando parametri come il grado di ordine dei domini ionici e l'interconnessione delle fasi idrofile. Queste modifiche strutturali, evidenziate dalle analisi SAXS, si riflettono direttamente sulla T_g , sul comportamento meccanico e sulle prestazioni elettrochimiche delle membrane, confermando la stretta interdipendenza tra composizione, organizzazione su scala nanometrica e funzionalità del sistema. Prima di valutare le prestazioni delle membrane in dispositivi PEMFC reali, sono state effettuate misure di conducibilità protonica *in-plane* in diverse condizioni di temperatura e RH, utilizzando il metodo a quattro elettrodi. Tali misure hanno evidenziato la capacità delle membrane di trasportare protoni lungo il piano della superficie. È tuttavia importante sottolineare che la conducibilità *in-plane* non riflette pienamente la direzione del trasporto protonico che si verifica durante il funzionamento reale delle PEMFC, dove il flusso avviene *through-plane*, cioè perpendicolarmente alla superficie della membrana, in particolare se la membrana presenta una anisotropia dell'arrangiamento strutturale. Se la conducibilità protonica è alta non significa necessariamente che le prestazioni nelle PEMFC saranno eccellenti a causa dei diversi parametri operativi all'interno della cella in funzione, come discusso nelle sezioni precedenti. Nonostante queste limitazioni, le misure *in-plane* risultano comunque utili per una valutazione preliminare, poiché una bassa conducibilità protonica misurata in queste condizioni è generalmente indicativa di prestazioni insufficienti anche in configurazione operativa³³. A completamento della caratterizzazione, sono stati eseguiti test elettrochimici *in situ* in configurazione *single-cell*, il sistema di prova più semplice su scala di laboratorio, che fornisce informazioni sulle prestazioni specifiche relative a qualsiasi stack di celle in funzione di un ambiente e di un'applicazione definiti. Sono stati realizzati e testati i MEA in celle singole PEMFC, valutandone le prestazioni e la durabilità sotto diverse condizioni operative, quali temperatura e umidità. I risultati hanno evidenziato una correlazione tra il contenuto e la natura delle porfirine e le prestazioni della cella, sottolineando il potenziale delle membrane a base di s-PEEK arricchite con porfirine per applicazioni avanzate in PEMFC. Complessivamente, i dati ottenuti hanno permesso di stabilire correlazioni significative tra formulazione, struttura e attività funzionale, fornendo importanti indicazioni sui meccanismi di conduzione protonica. Tali risultati risultano particolarmente rilevanti in vista di applicazioni in dispositivi portatili operanti a temperatura intermedia (80–110 °C) e con umidità relativa compresa tra il 75 e il 100%.

4.2 Risultati e discussioni

4.2.1 Preparazione dei materiali polimerici e delle membrane composite

Il polimero PEEK (Victrex 450PF) è stato sottoposto a una reazione di solfonazione eterogenea al fine di ottenere il PEEK solfonato (s-PEEK) con un DS pari al 65%, secondo una metodologia precedentemente ottimizzata e qui riportata. Inizialmente, 10 g di PEEK sono stati pesati e trasferiti in un cristallizzatore da 80 mL. Il campione è stato quindi essiccato in stufa sottovuoto a 80 °C per 2 ore, allo scopo di eliminare l'umidità residua. Successivamente, il cristallizzatore è stato lasciato in essiccatore a temperatura ambiente per 30 minuti per consentire un raffreddamento in ambiente di umidità controllata. Al termine della fase di essiccazione, il polimero è stato trasferito in un pallone da 1 L contenente 200 mL di H₂SO₄ concentrato. La miscela è stata sottoposta ad agitazione meccanica continua per 24 ore a 35 °C, mantenendo condizioni controllate per favorire la solfonazione delle unità aromatiche del polimero. Trascorso il tempo di reazione, il contenuto del pallone è stato lentamente versato in un bagno di acqua e ghiaccio per precipitare il prodotto di reazione. La dispersione risultante è stata mantenuta sotto agitazione a temperatura ambiente per ulteriori 24 ore, al fine di favorire una completa sedimentazione e stabilizzazione del polimero solfonato. Il materiale precipitato è stato poi filtrato e ripetutamente lavato con acqua distillata fino al raggiungimento della neutralità del pH delle acque di lavaggio, condizione necessaria per garantire l'eliminazione completa dell'acido solforico residuo. Infine, il polimero s-PEEK è stato sottoposto a un'ultima fase di essiccazione in stufa a 70 °C per una notte e a 120 °C per 2 ore, al fine di ottenere il prodotto finale in forma secca e stabile. La sequenza delle operazioni sperimentali è illustrata in modo schematicizzato nella Figura 4.1.



Solubilizzazione e reazione



Precipitazione



Filtrazione/lavaggio



Essiccamento/ tritatura

Figura 4.1. I diversi passaggi del processo descritto.

È stata eseguita un'analisi elementare CHNS-O su tutti i polimeri sintetizzati, con l'obiettivo di determinare la percentuale in peso degli elementi considerati, basandosi sui rispettivi tempi di ritenzione. In tutti i campioni analizzati è stata confermata la presenza di zolfo, riconducibile all'introduzione del gruppo solfonico ($-\text{SO}_3\text{H}$) all'interno dell'unità monomerica. Per valutare il grado di solfonazione, è stato calcolato il rapporto teorico tra la massa atomica dello zolfo e quella del carbonio, corrispondente alla condizione in cui ogni unità monomerica risulti completamente solfonata:

$$S/C \text{ (th.)} = (A_s / A_c) \times (n_s / n_c) \quad \text{Eq. 4.1}$$

Dove:

- A_s = massa atomica dello zolfo = 32.06 g/mol;
- A_c = massa atomica del carbonio = 12.00 g/mol;
- n_s = numero di atomi di zolfo (o gruppi SO_3H) per unità monomerica = 1;
- n_c = numero di atomi di carbonio per unità monomerica = 19 (valore standard per PEEK).

Da questo calcolo si ottiene un valore teorico del rapporto S/C pari a 0,1403. Tale valore rappresenta la massima percentuale teorica di zolfo rispetto al carbonio in un'unità monomerica completamente solfonata. Il confronto tra il valore sperimentale ottenuto dall'analisi elementare e quello teorico ha quindi permesso di stimare il grado effettivo di solfonazione dei polimeri. In Tabella 4.1 vengono riportati i risultati ottenuti durante l'analisi CHNS-O e il risultante grado di solfonazione calcolato secondo l'Eq. 4.1.

	MW	PEEK	PEEK teo %	PEEK sp	SPEEK71-1	SPEEK71-2
Ossigeno	16.0000	48.0000	16.6611			
Idrogeno	1.0080	12.0960	4.1986	4.4241	4.024	3.937
Zolfo	32.0600	0.0000	0.0000	0.0000	5.361	5.601
Carbonio	12.0000	228.0000	79.1403	78.4291	60.594	63.070
Azoto(aria)	14.0067	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.000
	Totale	288.0960	100.0000	82.8532	74.1130	74.1130
	S/C	0	0	0	0.0884753	0.0888106
Grado di solfonazione(% SO_3H per unità di PEEK)					63.06	63.30

Tabella 4.1. Analisi CHNS-O dei campioni di polimero s-PEEK sintetizzati.

Il polimero s-PEEK ottenuto è stato impiegato come matrice per l'incorporazione di porfirine, con l'obiettivo di realizzare le membrane composite. La preparazione è stata eseguita mediante la tecnica di Doctor-Blade casting, scelta come metodo di riferimento. I principali passaggi del protocollo sperimentale adottato, incluse le condizioni operative e i trattamenti post-casting, sono riportati nella Figura 4.2, che fornisce una rappresentazione schematica del processo di preparazione delle membrane composite. Inizialmente, il polimero è stato disperso in DMAc al 10% in peso, con agitazione magnetica a temperatura ambiente. Successivamente, la temperatura è stata aumentata fino a 85 °C per 1 ora per favorire la solubilizzazione del polimero. Ottenuta la completa solubilizzazione, si dà avvio a una fase di riconcentrazione mediante evaporazione parziale del solvente, fino al raggiungimento di una viscosità adeguata al casting. L'aggiunta della porfirina opportunamente selezionata è stata effettuata aggiungendo il filler, precedentemente solubilizzato in DMAc, alla dispersione polimerica in concentrazioni variabili (0.77%, 1.5% e 5% in peso) prima della fase di riconcentrazione a 90°C, mantenendo l'agitazione per garantire una buona omogeneità. La miscela è stata quindi stratificata su un supporto in vetro mediante doctor-blade e sottoposta a un essiccamento termico graduale, prima a 50 °C per 1 ora e poi a 80 °C per 3 ore, al fine di favorire l'evaporazione completa del solvente. Successivamente, le membrane sono state trattate a 120 °C per 16 ore per migliorarne la stabilità meccanica e strutturale. A questo è seguito un trattamento acido mediante

immersione in una soluzione di acido solforico 1 M a 60 °C per 2 ore, seguito da un lavaggio in acqua distillata per 1 ora alla stessa temperatura. Tale trattamento consente di attivare i gruppi solfonici, migliorando lo scambio protonico, la coordinazione con molecole d'acqua e garantendo l'eliminazione di eventuali residui di solvente. Le membrane composite ottenute presentano uno spessore uniforme compreso tra 50 e 70 μm .

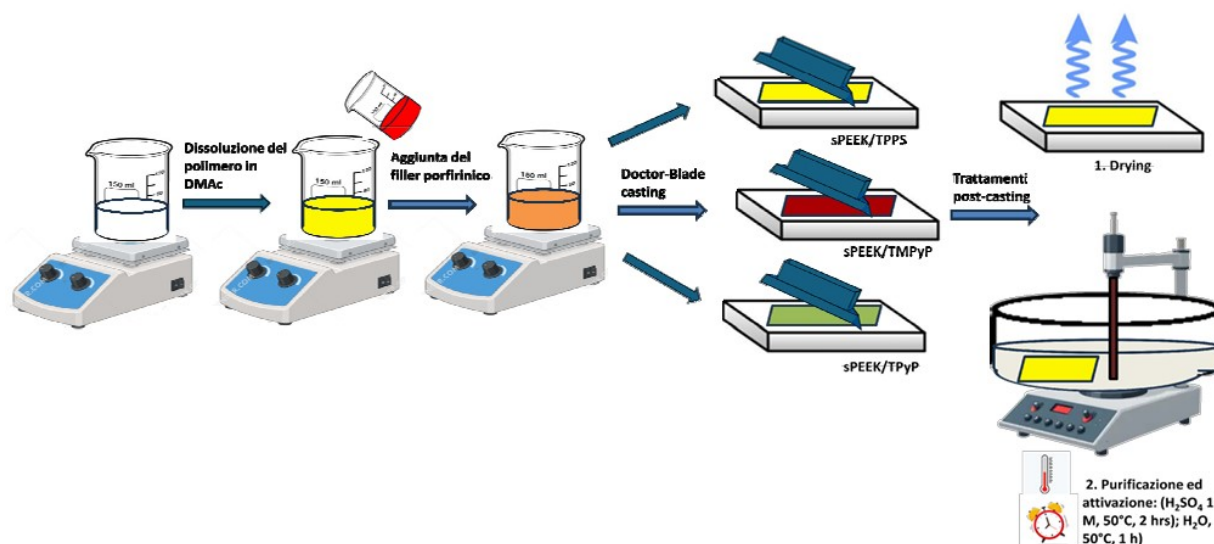


Figura 4.2. Schema riassuntivo del procedimento di preparazione delle membrane composite a base di s-PEEK e porfirine. La figura illustra le principali fasi sperimentali, inclusa la dissoluzione del polimero, l'incorporazione delle porfirine, la stratificazione mediante Doctor-Blade casting, il trattamento termico e il successivo trattamento acido per l'attivazione funzionale delle membrane.

4.2.2 Misure IEC, assorbimento d'acqua (*water up-take*), parametro λ e variazione dimensionale

Nella Tabella 4.2 sono riportati i principali parametri chimico-fisici della membrana s-PEEK di riferimento e delle relative membrane composite ottenute con l'aggiunta dello 0.77 wt% delle tre diverse porfirine utilizzate: TPPS, TMPyP e TPyP. Il confronto evidenzia come l'introduzione delle porfirine influenzi in modo differente la IEC, il Wup, il parametro λ e la concentrazione protonica nei canali ionici dove avviene il trasporto protonico.

Membrana (0.77 wt%)	IEC, meq/g	Wu, % r.T.	λ , mol H ₂ O/mol SO ₃ H	[H ⁺], M
s-PEEK	1.90	46	13	1.6
s-PEEK/TPPS	1.97	51	14	1.7
s-PEEK/TMPyP	1.90	38	11	1.9
s-PEEK/TPyP	1.90	44	13	1.4

Tabella 4.2. Proprietà chimico-fisiche delle membrane studiate: capacità di scambio ionico (IEC), assorbimento d'acqua a temperatura ambiente (Wu), numero di moli di acqua per gruppo acido solfonico (λ) e concentrazione protonica ([H⁺]).

Dal punto di vista della IEC, le membrane contenenti la TPyP e la TMPyP mostrano valori pressoché invariati rispetto alla membrana s-PEEK pura (1.90 meq/g), mentre un lieve incremento si osserva per la membrana contenente TPPS (1.97 meq/g). Questo aumento è attribuibile alla presenza di gruppi $\text{--SO}_3\text{H}$ nella periferia della porfirina, che contribuiscono al numero complessivo di siti attivi allo scambio ionico. Tuttavia, l'effetto complessivo dell'aggiunta delle porfirine sull'IEC risulta limitato, in ragione del basso contenuto di filler utilizzato (0.77% in peso). Nell'ambito del *Wup* del parametro λ , emergono differenze significative tra le membrane composite. In particolare, l'introduzione della TPPS determina un aumento del *Wup*, che passa dal 46% (membrana di s-PEEK pura) al 51%, comportamento coerente con l'incremento dell'IEC e attribuibile alla presenza dei gruppi solfonici supplementari capaci di coordinare un maggior numero di molecole d'acqua. Al contrario, l'incorporazione della TPyP e, in misura ancora più evidente, della TMPyP, comporta una riduzione del *Wup*, che scende rispettivamente al 44% e al 38%. Questa tendenza è riconducibile alla diversa natura strutturale delle due porfirine, caratterizzate dalla presenza di gruppi piridilici periferici. I gruppi azotati, protonabili nel caso della TPyP o quaternari nella TMPyP, possono instaurare forti interazioni elettrostatiche e legami a idrogeno con i gruppi solfonati della matrice s-PEEK. Tali interazioni competono con il legame delle molecole d'acqua, riducendo la capacità complessiva della membrana di trattenere acqua. Di conseguenza, si osserva l'assenza di *swelling* significativo nelle membrane contenenti TPyP e TMPyP, coerente con il basso contenuto di acqua, accompagnata, come vedremo a breve, da una maggiore stabilità meccanica, un aspetto particolarmente rilevante per applicazioni in condizioni operative critiche. L'andamento del parametro λ conferma le tendenze osservate nel *Wup*. Nelle membrane contenenti TMPyP e TPyP, λ si riduce rispettivamente a 11 e 13, indicando una minore quantità di molecole d'acqua coordinate per sito acido. Al contrario, la membrana contenente TPPS mostra un leggero incremento di λ (14), in accordo con la maggiore disponibilità di gruppi $\text{--SO}_3\text{H}$ liberi e attivi nel coordinamento delle molecole di acqua. Tali risultati suggeriscono che, nelle membrane contenenti porfirine TPyP e TMPyP, i gruppi acidi solfonici risultano parzialmente "inibiti" in seguito a interazioni con i gruppi azotati della porfirina, di tipo elettrostatico e tramite legami idrogeno. Questo fenomeno limita la loro capacità di trattenere acqua e ostacola la formazione di una rete percolante di trasporto protonico efficiente. Anche l'andamento della concentrazione protonica $[\text{H}^+]$ nei canali ionici evidenzia un comportamento dipendente dal tipo di filler porfirinico: essa aumenta in presenza di TPPS (1.7 M) e in modo più marcato con TMPyP (1.9 M), mentre si riduce nel caso della TPyP (1.4 M). Questa variazione è riconducibile all'effetto combinato tra il contenuto d'acqua e la densità effettiva di gruppi acidi attivi, ossia disponibili a dissociarsi e contribuire alla formazione dei canali protonici. È già noto in letteratura che le interazioni tra gli atomi di azoto delle porfirine e i gruppi solfonici del s-PEEK possono ridurre la disponibilità di protoni scambiabili, determinando così una diminuzione dell'IEC e del *Wup* nelle membrane composite^{98,252}. In questo lavoro di tesi, un'analisi più dettagliata dei sistemi s-PEEK/porfirina, condotta al variare del contenuto di porfirina, evidenzia tendenze coerenti con quanto osservato nei sistemi a basso contenuto di fillers.

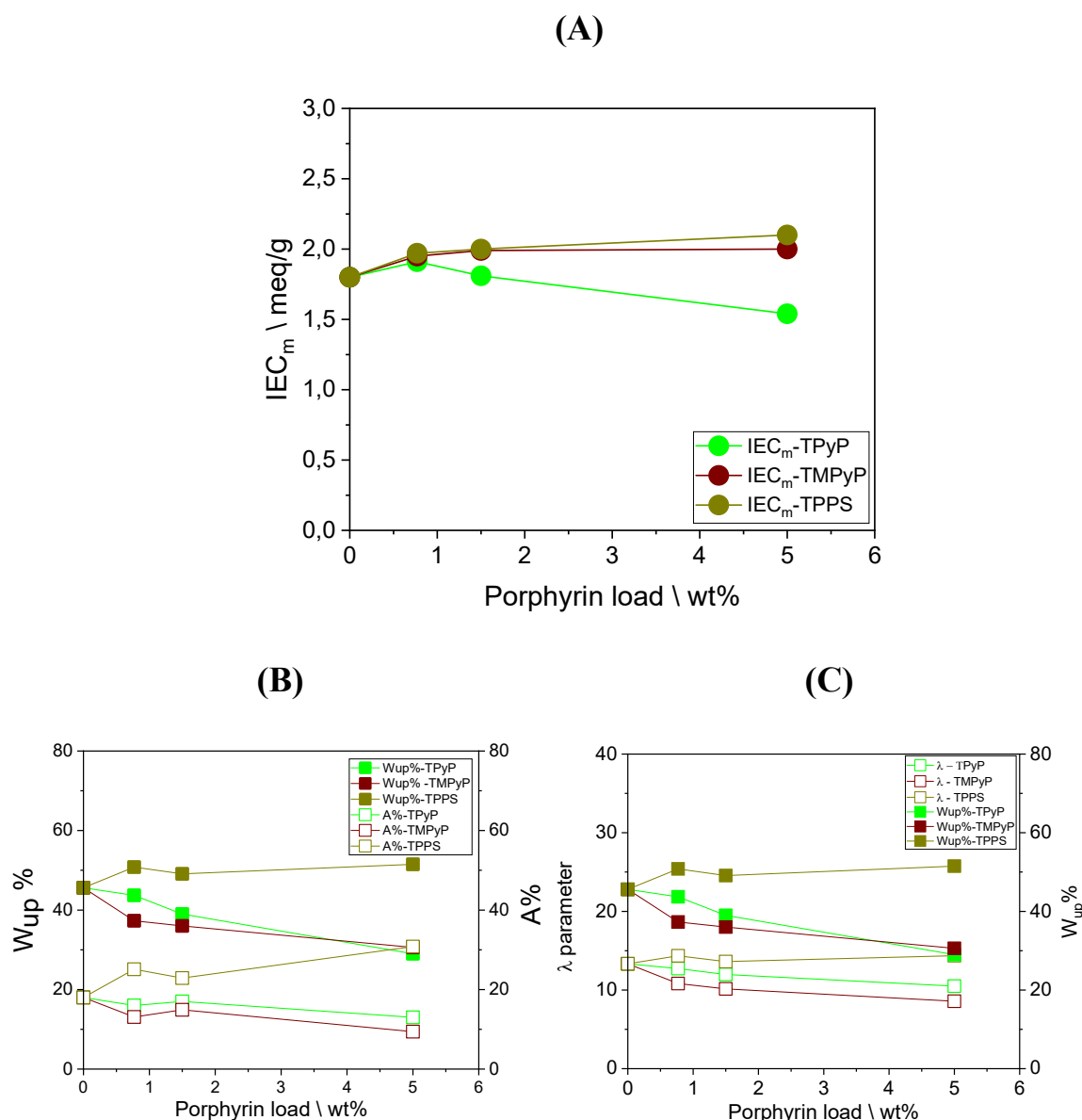


Figura 4.3. Andamento di: (A) capacità di scambio ionico normalizzata (IEC_m), (B) assorbimento d'acqua a temperatura ambiente e variazione di area dimensionale ($A\%$) e (C) parametro λ (rapporto molare H_2O/SO_3H), in funzione del contenuto di porfirine nelle membrane.

In particolare, come illustrato nelle Figure 4.3 (A) e (B) (in rosso), l'incremento del contenuto di TMPyP comporta un lieve aumento dell' IEC (fino a circa 2 meq/g), seguito da una stabilizzazione del valore anche a concentrazioni più elevate. Parallelamente, si osserva una progressiva diminuzione del W_{up} lungo tutto l'intervallo di concentrazioni analizzato. Questo comportamento è attribuibile alle intense interazioni elettrostatiche tra le cariche positive della TMPyP (carica complessiva +6), localizzate sia sul core protonato sia sui gruppi piridilici periferici quaternizzati, e i gruppi solfonici carichi negativamente della matrice polimerica. L'aumento della concentrazione della TMPyP determina una crescente saturazione o schermatura dei gruppi solfonici, limitando così la capacità della membrana di assorbire acqua. Tale comportamento può essere interpretato considerando che l'aumento del contenuto di TMPyP intensifica il reticolo ionico tra le catene polimeriche, riducendo il volume libero disponibile per l'acqua e ostacolando la formazione di ampi domini idrofili. Di conseguenza,

sebbene vi siano gruppi funzionali potenzialmente in grado di legare acqua, lo spazio confinato e l'impedimento sterico ne ostacolano l'accumulo. E' presumibile che l'elevata densità di carica del filler e la sua distribuzione omogenea all'interno della matrice polimerica possa favorire una riorganizzazione dei domini ionici promuovendo una forte interazione con le catene solfonate del s-PEEK. Ciò potrebbe condurre alla formazione di membrane strutturalmente più coese e meccanicamente più robuste. La riduzione dello *swelling* della membrana, indotta da tali interazioni filler-polimero, comporta infatti un miglioramento delle proprietà meccaniche e della stabilità dimensionale del materiale. Un irrigidimento della matrice di questo tipo si traduce naturalmente in un aumento della Tg, come confermato dai risultati delle analisi DSC presentati nel paragrafo successivo. L'incremento della Tg osservato all'aumentare del contenuto di filler è quindi pienamente compatibile con un'interazione significativa tra il filler stesso e le catene polimeriche del s-PEEK. Tale aumento rappresenta un indicatore diretto della riduzione della mobilità segmentale delle catene, in linea con l'ipotesi di una forte interazione tra la fase polimerica del s-PEEK e le molecole cationiche di TPyP. Nel caso delle membrane s-PEEK contenenti TPyP, come si può notare in Figura 4.3 (in verde), l'aumento del contenuto di porfirina comporta anche una diminuzione sia dell'IEC sia del *Wup*. Questo comportamento è riconducibile al fatto che la TPyP non possiede protoni scambiabili e si protona nei domini ionici della membrana sia sul core macrociclico sia sui gruppi piridilici periferici e, dunque si instaura una competizione con i gruppi solfonici del s-PEEK per i protoni presenti nella matrice. Tale competizione riduce il numero di gruppi solfonici effettivamente disponibili per il trasporto protonico, diminuendo la densità di siti acidi liberi. Ciò compromette sia la formazione di strutture idratate all'interno dei domini ionici sia la capacità complessiva di condurre protoni. La riduzione progressiva dell'IEC e del *Wup* con l'aumentare della concentrazione di TPyP è un andamento simile, per certi aspetti, a quello rilevato per il sistema s-PEEK/TMPyP, sebbene determinato da un diverso meccanismo di interazione tra filler e matrice. Per quanto riguarda i dati relativi alle membrane composite contenenti TPPS (Figura 4.3, in giallo scuro), l'aggiunta di TPPS alla matrice di s-PEEK è teoricamente associata a un aumento della IEC, grazie alla presenza di gruppi solfonici come sostituenti sulla struttura della porfirina. Nel presente lavoro, l'incremento del contenuto di TPPS nelle membrane composite a base di s-PEEK determina un andamento non lineare della IEC: essa aumenta inizialmente, per poi tendere a stabilizzarsi alle concentrazioni più elevate. Il comportamento osservato nelle membrane sviluppate, realizzate utilizzando s-PEEK con un DS pari al 65%, risulta coerente con quanto riportato in letteratura. In particolare, l'introduzione di TPPS a basse concentrazioni (0.35% in peso) in matrici con DS $\approx$ 50% comporta un aumento dell'IEC, attribuito alla predominanza della forma diacida monomerica della porfirina, che contribuisce ad aumentare la disponibilità di protoni mobili nella matrice. Tuttavia, con l'aumentare del contenuto di TPPS, si osserva la formazione di una rete di interazioni tra i gruppi $-\text{SO}_3\text{H}$ del s-PEEK e i siti azotati protonati della porfirina, che limita il numero di protoni effettivamente disponibili per lo scambio ionico. Inoltre, la tendenza del TPPS ad autoassemblarsi in aggregati di tipo J all'interno dei domini idrofili del polimero comporta un ulteriore intrappolamento dei protoni. In questi aggregati supramolecolari, il centro del macrociclo porfirinico protonato partecipa a interazioni intermolecolari elettrostatiche, in strutture stabilizzate da una combinazione di legami a idrogeno, forze dispersive e interazioni π - π stacking. I valori misurati di IEC riflettono quindi una condizione

di equilibrio tra protoni liberi, protoni coinvolti in interazioni intermolecolari e protoni impegnati nei legami all'interno degli aggregati ordinati. Nel caso delle membrane sviluppate in questo lavoro, il campione contenente lo 0.77% in peso di TPPS mostra un valore di IEC superiore rispetto alla membrana s-PEEK recast, confermando il contributo della TPPS tetrasolfonata all'incremento del numero complessivo di siti attivi per lo scambio protonico. Tuttavia, un'ulteriore aggiunta di TPPS fino al 5% in peso comporta solo un incremento marginale dell'IEC, che si attesta su valori prossimi a 2 meq/g. Anche in questo caso, analogamente a quanto riportato in letteratura per matrici con DS inferiore, l'andamento dell'IEC mostra una tendenza alla saturazione, suggerendo il raggiungimento di un equilibrio tra il contenuto di TPPS e la capacità della matrice di sostenere valori più elevati di IEC_m . Come evidenziato in Figura 4.3 (C), l'andamento del parametro λ a 30 °C in funzione del contenuto delle porfirine segue un andamento coerente con i valori di W_{up} misurati alle stesse condizioni e riflette come la struttura chimica, la natura delle porfirine e la loro concentrazione influenzino significativamente la capacità di idratazione delle membrane composite, con potenziali ricadute sul meccanismo di trasporto protonico. La membrana s-PEEK non modificata presenta un valore iniziale di λ pari a circa 13.3, corrispondente allo stato di idratazione dei gruppi solfonici nel materiale di riferimento. Al crescere della concentrazione di TMPyP e TPyP, si osserva una diminuzione più o meno marcata del parametro λ , in accordo con la riduzione del contenuto d'acqua. Questa variazione suggerisce che la maggior parte delle molecole d'acqua sia presente sotto forma di acqua debolmente legata, come indicato dal fatto che λ raggiunge valori inferiori a 10. In particolare, le membrane contenenti TMPyP mostrano il decremento più significativo, con valori di λ che si riducono fino a circa 8.6 alla massima concentrazione (5wt%), evidenziando una marcata riduzione della capacità di trattenere acqua. Questo comportamento suggerisce un'interazione più forte tra la TMPyP e i gruppi solfonici della matrice polimerica, che potrebbe limitare l'accesso dell'acqua ai siti idrofili. Un andamento simile, sebbene meno accentuato, si riscontra anche per le membrane con TPyP, dove λ diminuisce in modo più graduale, raggiungendo valori intorno a 10.5. Il decremento progressivo del parametro suggerisce una crescente saturazione o schermatura dei gruppi solfonici, con conseguente limitazione dell'accesso alle molecole di acqua e riduzione della frazione di acqua libera. I meccanismi di conduzione protonica sono assistiti dall'acqua e tale comportamento può portare, di conseguenza, a un possibile peggioramento della capacità di trasporto protonico. Nel caso delle membrane s-PEEK/TMPyP, sebbene il contenuto di acqua sia inferiore rispetto al sistema privo di porfirina, l'acqua presente risulta sufficiente a garantire un'efficace conduzione protonica, grazie alla formazione di cammini ionici ben definiti e localmente confinati. Al contrario, le membrane contenenti TPPS mostrano un comportamento significativamente diverso. Dopo un leggero calo iniziale, si osserva un incremento del parametro λ alle concentrazioni più elevate, fino a superare il valore della membrana s-PEEK recast. Questo andamento risulta pienamente coerente con i dati di W_{up} , che per le membrane s-PEEK/TPPS rimangono elevati e addirittura aumentano all'aumentare del carico di porfirina. Ciò suggerisce che la presenza dei gruppi solfonici già nella struttura della TPPS e la presenza degli aggregati J favorisca la ritenzione d'acqua, anziché ostacolarla. Questo risultato è in accordo con quanto riportato in letteratura²⁰¹ per sistemi analoghi s-PEEK/TPPS (con un DS, pari al 50%): a temperature più elevate (ad esempio 80 °C), sono stati osservati valori di λ significativamente più alti, fino a 22 e 14 per le concentrazioni di porfirina pari rispettivamente

a 0.77wt% e 1.5wt%. Tali osservazioni sono state interpretate come indice della presenza di acqua in una seconda fase, ovvero non rigidamente legata ai gruppi solfonici della matrice polimerica, ma presente sotto forma di acqua libera o debolmente legata. Questo tipo di acqua contribuisce in maniera sostanziale al meccanismo di conduzione protonica, agendo da mezzo continuo per il trasporto dei protoni. Anche nei dati ottenuti in questo studio, l'andamento del parametro λ a RT per le membrane s-PEEK/TPPS suggerisce la possibile formazione di domini acquosi, simili a quelli osservati a temperature più elevate. Questo comportamento potrebbe essere favorito non solo dall'impiego di una matrice polimerica con un DS superiore, ma anche dalla quantità di TPPS introdotta e dalla dimensione e stabilità degli aggregati di tipo J. Tali aggregati supramolecolari contribuiscono a creare un ambiente altamente idrofilo, favorendo la formazione di microdomini acquosi all'interno della matrice e facilitando, di conseguenza, il trasporto protonico. I valori del parametro λ sono stati confrontati con quelli di conducibilità per mettere in evidenza l'importanza dell'interazione tra protoni, acqua e gruppi funzionali; tali risultati saranno presentati nel capitolo successivo. È stato osservato un andamento analogo per conducibilità e λ alla stessa temperatura, confermando che il rapporto tra acqua e gruppi solfonici riveste un ruolo cruciale nel meccanismo di conduzione.

- Proprietà di swelling delle membrane composite

Il comportamento di swelling delle membrane rappresenta un parametro di primaria importanza nello studio delle membrane polimeriche per FC, poiché influenza direttamente la stabilità dimensionale del materiale e l'organizzazione dei domini ionici responsabili del trasporto protonico. L'assorbimento di acqua da parte della matrice polimerica induce infatti un'espansione della struttura, che può manifestarsi sia come variazione di area sia come variazione di spessore. Sebbene la presenza di acqua sia fondamentale per favorire la dissociazione dei gruppi acidi e la formazione di canali protonici percolanti, un eccessivo rigonfiamento della membrana può compromettere la coesione strutturale del materiale, riducendone la stabilità meccanica e la durabilità in condizioni operative. L'analisi dello swelling è stata effettuata correlando i dati di assorbimento d'acqua con la variazione dimensionale in area (A%) della membrana a RT. Nel caso delle membrane composite a base di s-PEEK sviluppate in questo lavoro di tesi, l'introduzione delle diverse porfirine determina comportamenti di swelling significativamente differenti, in funzione della loro struttura chimica, della distribuzione di carica e delle interazioni che esse instaurano con i gruppi solfonici della matrice polimerica. Come mostrato in Figura 4.3 (B), che riporta l'andamento del Wup e della variazione di area in funzione del contenuto di porfirina, la membrana di s-PEEK pura, assunta come riferimento, presenta una variazione di area pari al 18%. L'aggiunta di porfirine allo 0.77 wt% in peso influisce in modo differente su questo parametro: la TMPyP determina una marcata riduzione di A% (13.1%), la TPyP produce un effetto più contenuto (16%), mentre la TPPS induce un aumento significativo fino al 25.1%. Questi risultati riflettono le diverse modalità di interazione tra le porfirine e la matrice polimerica. In particolare, in accordo con i valori di IEC, sia il Wup sia l'A% diminuiscono nel caso della membrana s-PEEK/TMPyP (0.77 wt%), grazie all'elevata carica positiva del filler che stabilisce interazioni elettrostatiche con i gruppi $-SO_3H$ del s-PEEK, limitando il fenomeno di swelling e conferendo maggiore stabilità dimensionale. Questo effetto si accentua con l'aumento della concentrazione, fino a raggiungere una variazione di area A% pari al 9.4% a 5

wt%. Un comportamento analogo, sebbene meno marcato, si osserva anche per la TPyP ($A\% = 13\%$ a $5\text{ wt}\%$). Al contrario, l'introduzione della TPPS favorisce un maggiore assorbimento d'acqua, portando a un'espansione dimensionale che raggiunge il 30.8% a $5\text{ wt}\%$. La correlazione tra la variazione dimensionale ($A\%$) e le proprietà meccaniche è evidente: la maggiore rigidità delle membrane contenenti TMPyP e TPyP porta a una riduzione dello swelling e a un miglioramento delle prestazioni meccaniche complessive. Al contrario, l'elevata variazione di $A\%$ indotta dalla TPPS riflette una minore coesione strutturale e una maggiore mobilità segmentale, che indeboliscono la stabilità meccanica della membrana. Ciò si traduce in una diminuzione della resistenza a trazione e della capacità di sopportare elevate deformazioni, come mostrato dai test di trazione e dalle analisi dinamico-meccaniche riportati nei paragrafi successivi. I risultati ottenuti nel presente studio si collocano in continuità con quanto riportato in letteratura riguardo all'influenza della TPPS sull'assorbimento d'acqua e sulla stabilità dimensionale delle membrane.⁹⁶ In particolare, studi precedenti hanno mostrato che l'introduzione di basse concentrazioni di TPPS ($0.35\text{ wt}\%$) in matrici s-PEEK con analogo grado di solfonazione determina un aumento del Wup% senza indurre variazioni dimensionali significative, suggerendo una distribuzione dell'acqua principalmente confinata nei canali idrofili della matrice. In questo contesto, la variazione di spessore ($\Delta t\%$) fornisce un'indicazione diretta dello swelling nella direzione fuori piano. Valori elevati di $\Delta t\%$ sono generalmente associati a una minore coesione strutturale e possono compromettere la resistenza meccanica e l'integrità della membrana in condizioni operative. Nel nostro caso, al crescere del contenuto di TPPS fino a $0.77\text{ wt}\%$, il Wup aumenta ulteriormente, mentre $\Delta t\%$ diminuisce e la variazione di area ($\Delta A\%$) non cresce in modo proporzionale. Ciò indica che l'acqua continua a localizzarsi principalmente nei domini idrofili, senza determinare un'espansione significativa dell'intera matrice polimerica. In linea con i dati di fluorescenza risolti nel tempo e i dati SAXS, questo comportamento è attribuito alla formazione di aggregati, che per le caratteristiche spettroscopiche a breve riportate, presentano una distribuzione spaziale dei monomeri di tipo edge to edge, ovvero aggregati di tipo J. Questi, come riportato in letteratura presentano in soluzione acquosa una struttura di tipo nanotubo cavo, in grado di incorporare molecole di solvente. Ipotizzando l'invarianza strutturale quando presenti all'interno della membrana, la possibilità di avere acqua all'interno della struttura senza generare una variazione macroscopica significativa della membrana spiegherebbe i risultati ottenuti. Si avrebbe quindi una quasi completa occupazione dei canali idrofilici inducendo così una distribuzione di acqua tra loro e l'intera matrice polimerica e confermano il ruolo cruciale degli aggregati J della TPPS non solo nella modulazione della distribuzione dell'acqua, ma anche nell'influenzare direttamente le proprietà meccaniche e dimensionali delle membrane. Nel complesso, i dati fin qui ottenuti evidenziano come l'introduzione delle porfirine, la loro struttura, quantità e capacità di riorganizzarsi nei canali ionici modifica in modo sostanziale il bilancio tra trasporto protonico e stabilità meccanica delle membrane, modulando parametri chiave come IEC, Wup, λ e la $[H^+]$. La TMPyP si conferma la più efficace nel contenere lo swelling e rafforzare la coesione strutturale della matrice s-PEEK, grazie alla sua capacità di instaurare interazioni elettrostatiche stabili con i gruppi funzionali del polimero, limitando la mobilità segmentale. Al contrario, la TPPS, pur contribuendo all'incremento di IEC e Wup, induce una modifica dimensionale significativa, che può compromettere la stabilità meccanica della membrana. Questo effetto deve essere attentamente considerato soprattutto per applicazioni in PEMFC

operanti ad alte temperature e alta umidità relativa, dove il controllo dello swelling è cruciale per garantire durabilità e prestazioni a lungo termine.

4.2.3 Analisi strutturali SAXS

Al fine di studiare l'effetto dell'aggiunta delle diverse porfirine sulla nanostruttura del s-PEEK, sono state condotte misure di *small-angle X-ray scattering* (SAXS) su tutte le membrane composite preparate. Gli spettri SAXS di materiali ionomerici, quali s-PEEK o Nafion, sono tipicamente dominati da un picco ionomerico situato nel range $1\text{--}4\text{ nm}^{-1}$ ³⁴. Questo segnale è associato alla separazione di fase su nanoscala tra i domini idrofili contenenti i gruppi solfonici, i rispettivi cationi (H^+ , nel presente caso) e i domini idrofobici presenti nel materiale polimerico. La posizione e l'intensità del picco ionomerico forniscono informazioni sulla distanza media tra i domini idrofili e sul grado di organizzazione della fase ionica. Per valutare l'interazione tra il s-PEEK e le tre porfirine considerate — la porfirina cationica TMPyP, la TPyP e la TPPS anionica — e per analizzare l'eventuale effetto della loro presenza sulla nanostruttura del polimero, le misure SAXS sono state effettuate sottovuoto. Questa condizione sperimentale permette di rimuovere la maggior parte dell'acqua residua nelle membrane, minimizzando il contributo della solvatazione e rendendo più evidente l'effetto intrinseco delle porfirine sulla struttura ionomerica. La Figura 4.4 riporta gli spettri SAXS per tutte le membrane ibride ottenute, mostrando l'evoluzione del picco ionomerico al variare della quantità delle tre porfirine.

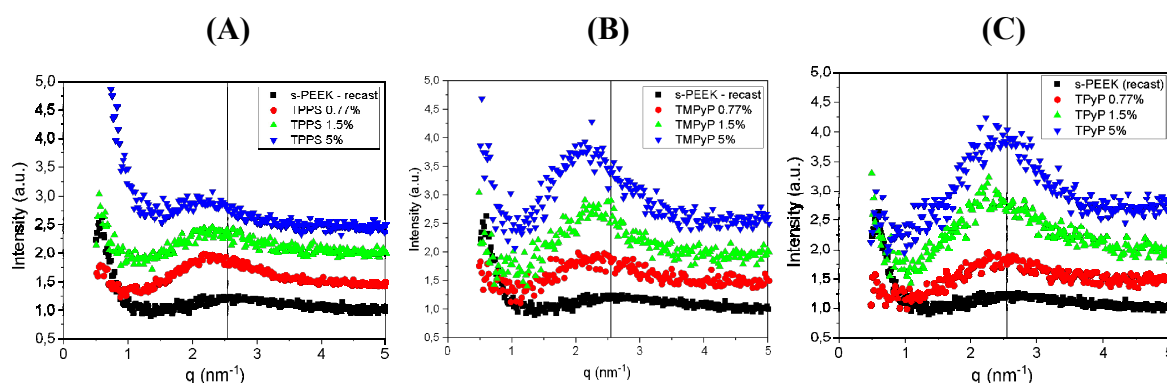


Figura 4.4. Spettri SAXS delle membrane ibride a base di s-PEEK contenenti: (A) TPyP; (B) TMPyP; (C) TPPS. La linea verticale continua indica la posizione del picco ionomerico della membrana di s-PEEK pura e funge da guida visiva per valutare l'eventuale spostamento del picco nelle membrane ibride rispetto al materiale di riferimento. Per una migliore leggibilità, le curve sono state riscalate verticalmente mediante un fattore moltiplicativo pari a $1.5\times$, $2\times$ e $2.5\times$ per le membrane contenenti lo 0.77wt%, 1.5wt% e 5wt% in peso di porfirina, rispettivamente.

La membrana di s-PEEK presenta un chiaro picco ionomerico localizzato a $q_{\text{max}} = 2.55\text{ nm}^{-1}$, corrispondente a una distanza caratteristica tra i domini ionici pari a $d = 2\pi/q_{\text{max}} = 2.46\text{ nm}^{-1}$, in ottimo accordo con i valori riportati in letteratura per membrane con simili gradi di solfonazione^{258,259}. L'introduzione delle porfirine modifica il picco ionomerico in misura variabile a seconda della natura chimica e della carica della porfirina incorporata. Come evidenziato in Figura 4.4, l'aggiunta di TMPyP e TPPS provoca uno spostamento del picco ionomerico verso valori di q più bassi, indicando un aumento della distanza tra i domini

idrofilici. Al contrario, le membrane contenenti TPyP mostrano uno spostamento molto più contenuto. La separazione dei domini ionici ($d_{ionomer}$) e l'evoluzione dell'intensità del picco in funzione del contenuto di porfirina, calcolate a partire dai profili SAXS riportati in Figura 4.4, sono riassunte in Figura 4.5. In accordo con quanto riportato da Carbone et al.^{96,201} per il sistema s-PEEK/TPPS e da Wang et al.⁹⁵ per membrane Nafion contenenti TPPS, l'intensità del picco ionomerico nelle membrane composite diminuisce progressivamente all'aumentare del contenuto di porfirina. Questa riduzione, combinata con il netto spostamento del picco verso valori di q più bassi, indica chiaramente che le molecole di TPPS si localizzano preferenzialmente all'interno dei domini ionici del s-PEEK, sia come specie monomeriche sia sotto forma di aggregati di tipo J. All'aumentare della quantità di TPPS incorporata, i domini idrofili risultano progressivamente più "riempiti" dalla porfirina. Ciò comporta una diminuzione del contrasto elettronico tra la fase ionica e la matrice polimerica, traducendosi in una riduzione dell'intensità del picco ionomerico. Parallelamente, il profilo SAXS della membrana contenente il 5% in peso di TPPS presenta un marcato aumento della diffusione a bassi angoli, attribuibile alla formazione di numerosi aggregati anisotropi di tipo J. Tali aggregati, come già osservato in precedenti studi¹⁰⁴, alterano significativamente l'organizzazione nanometrica della fase ionica, contribuendo significativamente alla modifica della nanostruttura del s-PEEK⁹⁶.

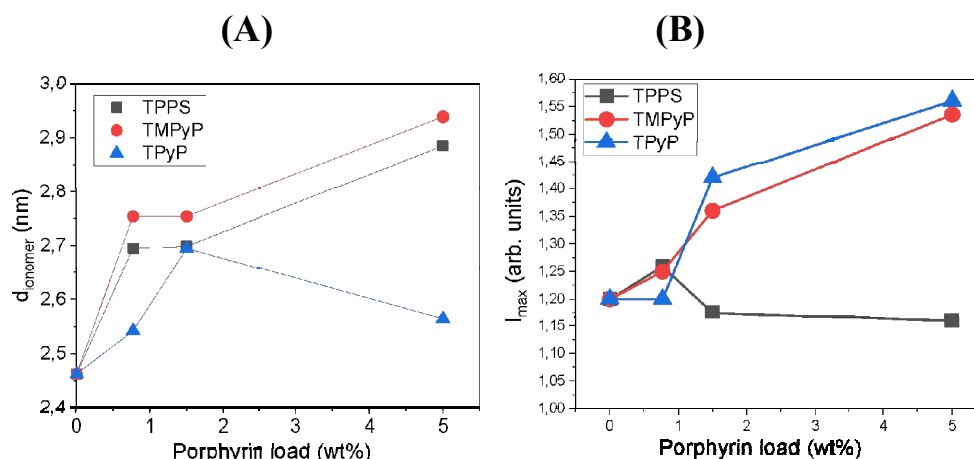


Figura 4.5. (A) Andamento della distanza caratteristica tra i domini ionici ($d_{ionomer}$) in nm; (B) andamento dell'intensità del picco ionomerico in funzione del contenuto di porfirina, calcolati a partire dai profili SAXS mostrati in Figura 4.4.

Per il sistema s-PEEK/TMPyP, lo spostamento del picco ionomerico e l'aumento della distanza tra i domini ionici seguono un andamento simile a quello osservato per s-PEEK/TPPS. Tuttavia, a differenza del TPPS, l'intensità del picco ionomerico aumenta con il contenuto di TMPyP, indicando una più netta separazione di fase tra i domini idrofili e la matrice polimerica. Questo comportamento è attribuibile alle interazioni ioniche tra le cariche positive della TMPyP e i gruppi solfonici del s-PEEK, che favoriscono una maggiore organizzazione della fase ionica. Tale effetto si riflette anche sulle proprietà macroscopiche: l'aumento della temperatura di transizione vetrosa e l'incremento della rigidità misurato nelle prove meccaniche confermano che l'introduzione della TMPyP rafforza la strutturazione interna della matrice polimerica, collegando direttamente la modifica della nanostruttura alla performance

del materiale. Infine, in analogia con quanto osservato per la TMPyP, ma con un effetto ancora più marcato, l'analisi SAXS evidenzia una forte interazione ionica nel sistema s-PEEK/TPyP. In questo caso, i protoni dei gruppi solfonici del s-PEEK interagiscono direttamente con gli azoti degli anelli piridinici della porfirina, generando un complesso ionico stabile. Come per la TMPyP, l'intensità del picco ionomerico aumenta con l'incremento del contenuto di porfirina; tuttavia, a differenza di quest'ultima, lo spostamento del picco verso valori di q più bassi è solo marginale. Questo comportamento suggerisce che la forte interazione ionica tende a rendere i domini ionici più compatti. A conferma, il picco ionomerico della membrana contenente il 5% di TPyP risulta non solo il più intenso di tutti, ma anche il più stretto, indice di una separazione di fase particolarmente marcata. Queste osservazioni sono coerenti con quanto riportato per sistemi Nafion/P2VP²⁶⁰ e supportano, dal punto di vista nanoscopico, l'aumento significativo della T_g e della rigidità della matrice polimerica rilevati mediante DSC e prove meccaniche a breve riportate.

4.2.4 Caratterizzazioni spettroscopiche (UV-Vis ed emissione di fluorescenza)

Sfruttando le proprietà ottiche intrinseche dei cromofori porfirinici, sono state condotte analisi spettroscopiche UV-Vis e di emissione di fluorescenza in situ sulle membrane composite s-PEEK/porfirine, dopo i trattamenti termici e chimici. Queste indagini sono state eseguite per approfondire il ruolo delle diverse porfirine all'interno della matrice polimerica e risultano particolarmente efficaci nel monitorare lo stato di protonazione, l'aggregazione molecolare e le interazioni tra i cromofori e la matrice. Le porfirine, grazie alla loro struttura planare e al sistema π -coniugato esteso, agiscono come sonde ottiche sensibili, capaci di fornire informazioni dettagliate sul loro stato elettronico e sull'ambiente circostante. Per caratterizzare le fasi di *re-casting*, sono stati registrati spettri di estinzione sulla dispersione delle porfirine e s-PEEK in DMAc, immediatamente dopo l'aggiunta del filler e nella fase sol (80 °C, 90 minuti), prima della stratificazione delle membrane mediante la tecnica del Doctor-Blade. La Figura 4.6 mostra gli spettri di estinzione relativi al campione con 0.77% in peso di TPPS, preso come riferimento. Nella dispersione iniziale (Figura 4.6 linea nera) sono chiaramente rilevabili due bande Soret distinte, centrate a 420 nm e 445 nm, attribuibili rispettivamente alla porfirina in forma libera (free base) e alla sua forma diacida in DMAc. Inoltre, si osserva un elevato segnale di fondo dovuto allo scattering della dispersione, accompagnato da una banda ampia intorno a 500 nm. Questa ultima è riconducibile, secondo la letteratura, alla formazione di aggregati di tipo J della porfirina in presenza del polimero s-PEEK^{96,201}.

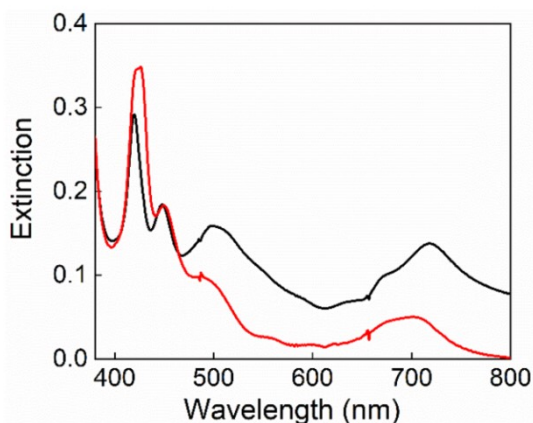


Figura 4.6. Spettri di estinzione della membrana s-PEEK\TPPS (0,77wt%) in DMAc. Istantaneamente dopo l'aggiunta del filler (linea nera) e in fase sol dopo 90 min a 80°C.

Il trattamento termico applicato alla dispersione, necessario per la preparazione delle membrane, induce la solubilizzazione del filler, come evidenziato dalla diminuzione del segnale di fondo nello spettro di estinzione (Figura 4.6, linea rossa) e dalla quasi completa scomparsa della banda associata agli aggregati J. Contestualmente, si osserva un incremento di intensità e uno spostamento batocromico di circa 4 nm della banda Soret della TPPS in forma libera. Questo comportamento indica che il trattamento a temperatura elevata provoca la disaggregazione degli aggregati preformati e favorisce l'inclusione della porfirina in forma monomerica all'interno della matrice polimerica. Lo spostamento della banda Soret è attribuibile alla modificazione dell'ambiente microstrutturale circostante, rispetto al campione iniziale. Tale fenomeno, coerente con quanto riportato in letteratura, risulta cruciale per la formazione di aggregati guidata da deboli interazioni intermolecolari durante l'evaporazione del solvente e per la successiva riorganizzazione a livello nanoscopico dei domini ionici del polimero. La caratterizzazione spettroscopica durante le fasi di re-casting è stata effettuata anche nei sistemi contenenti TMPyP e TPyP, mediante l'acquisizione degli spettri di estinzione delle dispersioni s-PEEK/porfirina in DMAc, mantenendo le stesse condizioni operative adottate per il sistema s-PEEK/TPPS nelle fasi preliminari alla formazione della membrana. Nel caso della TMPyP, gli spettri elettronici della dispersione rivelano esclusivamente la presenza della forma monomerica di base libera, sia a RT che in fase sol a 90°C, senza alcuna evidenza di protonazione del centro del macrociclo. Tali risultati sono pienamente coerenti con quanto osservato negli studi preliminari condotti in soluzione di DMAc a RT in presenza di s-PEEK (cfr. Capitolo precedente), confermando la stabilità della specie non protonata anche in presenza di un significativo eccesso di polimero. A supporto di ciò, prima della stratificazione della membrana, la dispersione conserva una colorazione rosso-bruna, tipica della TMPyP nella sua forma neutra (Figura 3.5). Diversamente, per la TPyP – analogo strutturale della TMPyP, priva tuttavia dei gruppi metilati sui nuclei piridilici e pertanto complessivamente neutra – si osserva una marcata tendenza alla protonazione sia del centro del macrociclo che dei gruppi piridilici presenti nella periferia, favorita dall'ambiente acido generato dai gruppi solfonici della matrice in DMAc. Questo comportamento è confermato sia dallo spettro di estinzione, che mostra le caratteristiche spettroscopiche della forma diacida, sia da un evidente viraggio cromatico della dispersione verso il verde già all'aggiunta del filler, indicativo dell'avvenuta protonazione. Tale comportamento risulta coerente con quanto osservato in soluzione di DMAc

a temperatura ambiente e si intensifica all'aumentare della concentrazione di s-PEEK. Le differenze riscontrate nel comportamento spettroscopico delle due porfirine in presenza di s-PEEK possono essere attribuite alle rispettive proprietà acido-base intrinseche, fortemente influenzate dalla natura elettronica e dalla carica dei gruppi sostituenti periferici. In particolare, i quattro gruppi metilpiridinio carichi positivamente presenti nella struttura della TMPyP esercitano un effetto elettrone-attrattore di tipo sia induttivo che mesomerico, che modifica la densità elettronica distribuita sul macrociclo porfirinico e riduce la basicità del centro tetrapirrolico, limitandoci la tendenza alla protonazione²⁰⁷. Inoltre, è stato osservato che la protonazione della TMPyP può indurre una distorsione non-planare del sistema coniugato, oltre alla rotazione dei gruppi meso-sostituiti, fenomeni che riflettono ulteriormente l'influenza dei sostituenti elettrone-donatori o -attrattori sulla stabilità conformazionale della porfirina²⁶¹. Tali modifiche strutturali influenzano direttamente le proprietà spettroscopiche e fotofisiche della molecola, nonché la sua possibile interazione con matrici polimeriche come s-PEEK. La TPyP, al contrario, è priva di gruppi carichi o fortemente elettrone-donatori alla periferia dell'anello ed è pertanto neutra. Essa mostra una maggiore basicità sia a livello del core porfirinico che nei nuclei piridilici laterali. In ambiente acquoso, sono stati riportati valori di pK_a compresi tra 4.8 e 5.5 per la protonazione dei gruppi piridilici e tra 0.5 e 1 per la protonazione del core centrale (specie diacida). Sebbene tali valori si riferiscano a un sistema acquoso e non possano essere trasferiti direttamente all'ambiente organico del sistema DMAc/s-PEEK, il confronto con la TMPyP indica che la TPyP possiede una maggiore predisposizione alla protonazione anche in condizioni debolmente acide in presenza di DMAc. Nel sistema membrana s-PEEK/TMPyP, un viraggio cromatico da rosso a verde si osserva esclusivamente dopo i lavaggi con acqua, a seguito della rimozione del solvente residuo (DMAc) e della completa dissociazione dei gruppi solfonici, che induce un'ulteriore acidificazione dell'ambiente e la conseguente protonazione del centro porfirinico. Al contrario, nel sistema s-PEEK/TPyP, la dispersione assume e mantiene una colorazione verde sin dalla fase sol e durante il processo di casting, a indicare che la protonazione del core è stabile e persiste durante tutte le fasi di preparazione. Queste evidenze sperimentali dimostrano come la protonazione della porfirina sia fortemente modulata dal microambiente locale e dalle specifiche interazioni con la matrice polimerica, spiegando in maniera coerente le differenze comportamentali osservate durante la preparazione ed i successivi trattamenti delle membrane. Inoltre, i gruppi piridilici della TPyP possono partecipare a interazioni acido-base e a legami a idrogeno con i gruppi solfonici ($-SO_3H$) del s-PEEK, nonché a interazioni idrofobiche di tipo π - π stacking con le catene aromatiche del polimero, contribuendo allo sviluppo di una complessa rete di interazioni non covalenti con la matrice. Anche nel caso della TMPyP i gruppi metilpiridinio possono stabilire interazioni elettrostatiche con i gruppi solfonici del s-PEEK parzialmente dissociati, contribuendo ulteriormente alla stabilizzazione della forma non protonata, sia in soluzione di DMAc a RT (anche in condizioni di elevata concentrazione di s-PEEK, come discusso nel capitolo precedente), sia durante la fase sol a 80 °C.

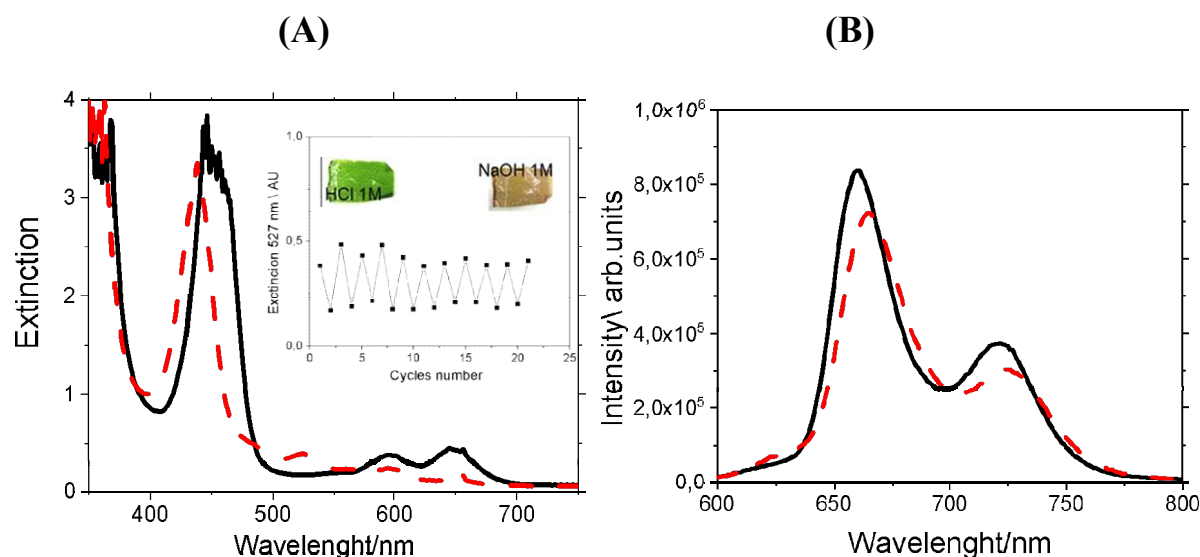


Figura 4.7. Spettri di estinzione (A) ed emissione di fluorescenza (B) della membrana s-PEEK/TMPyP tal quale (linea nera) e dopo immersione in soluzione acquosa di NaOH 1 (linee rossa). Contenuto totale di porfirina pari allo 0.77% in peso. Condizioni sperimentali: campione di membrana composita 1cm x 1 cm, spessore= 40 μ m. T = 298 K, λ_{ex} = 454 nm.

La caratterizzazione spettroscopica delle membrane composite risultanti contenenti le tre porfirine selezionate (TPPS, TMPyP e TPyP), introdotte a concentrazioni variabili (0.77%, 1.5% e 5% in peso) è stata effettuata registrando gli spettri di estinzione e di emissione di fluorescenza. Va sottolineato che, trattandosi di campioni solidi di natura plastica, il segnale rilevato va interpretato come estinzione e non come semplice assorbimento, poiché riflette la combinazione dell'assorbimento elettronico e della diffusione (*scattering*) della luce, entrambi responsabili della riduzione di intensità del fascio incidente. Gli spettri di estinzione delle membrane con TMPyP sono simili a quelle contenenti TPyP e presentano una banda di Soret intensa intorno ai 450 nm, accompagnata da due bande Q localizzate rispettivamente a 595 e 645 nm (Figura 4.7 A, curva nera). La posizione sia delle bande di assorbimento sia di quelle di emissione rimane pressoché invariata in tutti i campioni nell'intervallo di concentrazione analizzato. La quantificazione della porfirina effettivamente incorporata nelle membrane è stata effettuata mediante trattamento in metanolo. Questo solvente, noto in letteratura per la sua capacità di indurre *swelling* in materiali polimerici di questo tipo, consente il rilascio completo del colorante nella fase liquida nell'arco di circa due giorni²⁵⁸. L'analisi UV-Vis della soluzione così ottenuta ha permesso di stimare con buona approssimazione la concentrazione del cromoforo originariamente presente nel materiale composito. Gli spettri di emissione mostrano due bande principali: una a 660 nm e una a 730 nm per la TMPyP, e rispettivamente a 662 nm e 718 nm per la TPyP (Figura 4.7 B). Le lievi differenze nella posizione delle bande, sia negli spettri di estinzione che in quelli di emissione, riflettono le diverse strutture molecolari delle porfirine utilizzate. In entrambi i casi, tuttavia, le caratteristiche spettroscopiche osservate sono compatibili con la presenza della forma monomerica protonata, come riportato in letteratura^{115,252}. In particolare, la presenza di una geometria del nucleo porfirinico riconducibile a una simmetria D_{4h} e indicativa della protonazione del core porfirinico. Questi risultati suggeriscono la stabilizzazione della forma diacida del cromoforo all'interno della matrice polimerica, in accordo con quanto osservato in sistemi analoghi²⁵². Nel caso delle membrane composite s-PEEK/TPPS, come precedentemente riportato in letteratura, si osserva

la presenza di bande attribuibili a processi di autoassemblaggio delle porfirine all'interno del microambiente confinato offerto dal s-PEEK con formazione di aggregati di tipo J. È stato infatti dimostrato che, in questo microambiente, le molecole di TPPS possono interagire tra loro attraverso il centro protonato, carico positivamente, e i gruppi solfonici periferici carichi negativamente, formando aggregati di tipo J⁹⁶. È noto che in soluzione acquosa aggregati di tipo J della porfirina TPPS sono stati ottenuti in diverse condizioni sperimentali e che sono stabilizzati, da una combinazione di legami a idrogeno, forze di Van der Waals, interazioni di stacking π - π e forze elettrostatiche⁹⁷. Nel caso della crescita in membrana composita, è stata proposta una possibile interazione elettrostatica tra i gruppi solfonici della matrice e il centro porfirinico carico positivamente. Questo favorirebbe l'ancoraggio delle molecole alla rete polimerica facilitando, di conseguenza, la nucleazione e la crescita degli aggregati. È stato, inoltre, riportato che la distribuzione relativa tra le diverse specie chimiche presenti — la forma libera (free base), la forma diacida protonata e gli aggregati di tipo J — dipenda fortemente sia dal contenuto di porfirina sia dalle condizioni sperimentali^{97,201}. Tale distribuzione è stata studiata attraverso l'analisi delle bande caratteristiche negli spettri di estinzione, di fluorescenza e dai valori dei tempi di vita della fluorescenza. Un carico di porfirina pari allo 0,77% in peso rispetto al polimero ha rappresentato la condizione ottimale in cui gli aggregati di tipo J costituiscono la specie prevalente. Come atteso, l'emissione di fluorescenza delle membrane in queste condizioni risulta fortemente attenuata o addirittura assente, effetto attribuibile al quenching indotto dalla formazione degli aggregati. Inoltre, è stato riportato un'intensa componente di *scattering* risonante in prossimità della banda di assorbimento, che conferma la presenza di aggregati nei quali le porfirine sono fortemente accoppiate elettronicamente all'interno dei domini ionici della matrice polimerica. Indipendentemente dallo spessore della membrana o dal contenuto di porfirina, i cromofori incorporati mostrano una buona stabilità e resistenza ai trattamenti termici e acidi, mantenendo pressoché invariate le caratteristiche spettroscopiche dopo tali processi. Sia la TPyP che la TMPyP, essendo totalmente protonate all'interno dei domini ionici della matrice acida, sono specie cariche formalmente 6+. I gruppi carichi positivamente presenti sulle strutture porfiriniche in presenza del polielettrolita solfonatopermettono di formare intense interazioni acido-base con i gruppi solfonici della matrice, come già evidenziato nelle analisi in soluzione di DMAc ad alta concentrazione di s-PEEK, descritte nel capitolo precedente. Questo doppio meccanismo d'interazione — che nel caso della TMPyP combina la stabilizzazione del centro porfirinico protonato con interazioni elettrostatiche tra i gruppi metilpiridilici periferici e i gruppi solfonici del polimero, e nel caso della TPyP associa la protonazione del centro con interazioni acido-base tra i gruppi piridilici periferici protonati e i gruppi solfonici della matrice acida. Questo favorisce un ancoraggio solido e cooperativo delle porfirine all'interno della rete polimerica. Tale organizzazione molecolare porta una notevole stabilità, anche in presenza di trattamenti chimici e stress termici. Inoltre, l'aumento della concentrazione di porfirina fino al 5% in peso non ha comportato variazioni significative nel profilo spettrale, suggerendo che la matrice polimerica è in grado di mantenere la forma monomerica diacida anche a carichi elevati. La posizione delle bande di assorbimento e di emissione rimane sostanzialmente invariata per tutti i campioni analizzati, confermando l'assenza di fenomeni aggregativi significativi anche alle concentrazioni più elevate. Per valutare la stabilità delle porfirine nella matrice polimerica e la resistenza chimica delle membrane composite, i campioni sono stati immersi in soluzione

alcalina (NaOH 1 M), osservando un immediato cambiamento cromatico da verde a rosso. Gli spettri di estinzione ed emissione di fluorescenza sono riportati in Figura 4.7. Negli spettri di estinzione si osservano spostamenti ipsocromici della banda B e quattro bande Q centrate tra 525 e 640 nm, indicative della deprotonazione del core della porfirina. I relativi spettri di emissione mostrano anch'essi uno spostamento ipsocromico delle bande. Secondo la letteratura, questo comportamento è attribuibile alla presenza della porfirina nella sua forma monomerica libera (free-base). La protonazione delle porfirine può essere ripristinata rapidamente e in modo reversibile mediante cicli ripetuti di immersione in soluzioni basiche e acide senza rilascio del colorante. In Figura 4.7(A, inset) è riportato il ciclo acido/base effettuato sulla membrana composita s-PEEK/TMPyP. Questo conferma ulteriormente l'inserimento delle specie porfiriniche all'interno dei domini ionici della matrice s-PEEK e del coinvolgimento nel processo di scambio protonico. Al fine di valutare la stabilità delle membrane in condizioni operative realistiche — in particolare in vista di un potenziale impiego in dispositivi funzionanti ad alte temperature e in presenza di elevata umidità — sono stati registrati spettri elettronici *in situ* a diverse temperature. Per i sistemi s-PEEK/TPPS è stata selezionata la membrana contenente lo 0.77 wt% di TPPS, poiché precedenti indagini ne avevano evidenziato le migliori prestazioni in cella rispetto alle altre composizioni. Le analisi spettroscopiche condotte tra 30 e 60 °C e a RH = 100% hanno confermato nella membrana la presenza di aggregati di tipo J, come mostrato in Figura 4.8 (curva nera e curva blu, rispettivamente). Tuttavia, l'aumento della temperatura fino a 90 °C ha provocato la disaggregazione della TPPS nella sua forma diacida, accompagnata da un rilascio parziale del cromoforo dalla matrice e da uno *swelling* irreversibile della membrana (Figura 4.8, curva rossa). Sebbene una parte delle molecole resti ancora inglobata nella matrice, gli aggregati J non risultano più osservabili negli spettri elettronici, indicando la perdita della loro funzionalità all'interno dei domini ionici polimerici. Inoltre, il rilascio di colorante rilevato durante le misure in condizioni di elevata umidità conferma la limitata stabilità della TPPS nella matrice s-PEEK quando sottoposta a sollecitazioni termiche e idrolitiche prolungate.

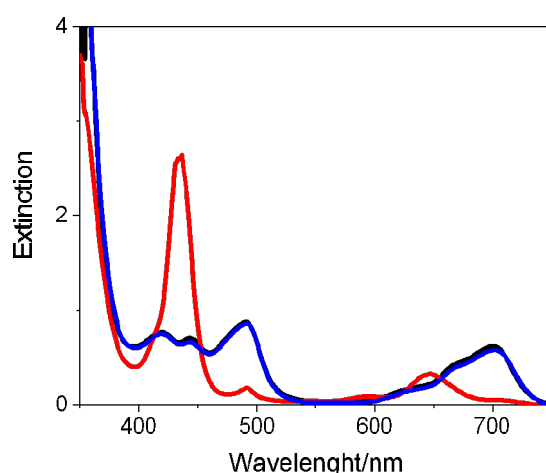


Figura 4.8. Spettri di estinzione della membrana composita sPEEK/TPPS registrati a 30 °C (linea nera) e a 60 °C (linea blu) e a 90°C (linea rossa); contenuto di TPPS pari allo 0.77% in peso; spessore = 40 μ m; RH=100%.

In confronto alle membrane s-PEEK/TPPS, quelle composite contenenti TMPyP e TPyP hanno mostrato una stabilità termica e idrolitica significativamente superiore. Gli spettri di estinzione

riportati in Figura 4.9 per le membrane s-PEEK/TMPyP (B) e s-PEEK/TPyP (A), acquisiti a 30 °C e 80 °C (RH = 100%), evidenziano una sostanziale invariabilità sulla posizione delle bande caratteristiche, indicando che le forme protonate dei cromofori risultano stabili all'interno della matrice anche a temperature elevate. Durante gli esperimenti spettroscopici, queste membrane hanno inoltre mostrato un comportamento di *swelling* significativamente ridotto rispetto a quello osservato nelle membrane native e alle composite contenenti TPPS. Tuttavia, anche per le membrane s-PEEK/TMPyP e s-PEEK/TPyP è stato osservato un parziale rilascio del colorante in condizioni di alta temperatura e RH in cui sono stati acquisiti gli spettri elettronici, come indicato dalla diminuzione dell'intensità delle bande caratteristiche delle porfirine a 80 °C e RH = 100% (Figura 4.9, curve rosse).

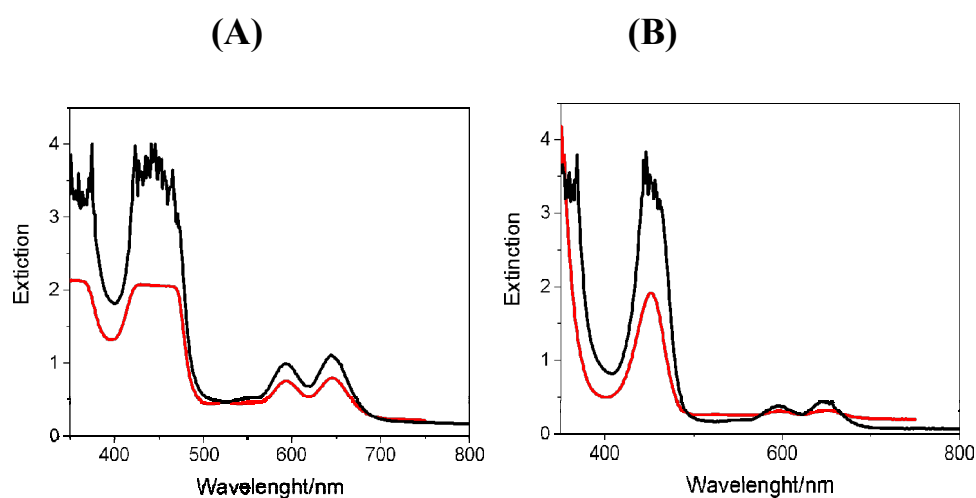


Figura 4.9. Spettri di estinzione delle membrane composite (A) s-PEEK/TPyP e (B) s-PEEK/TMPyP, registrati a 30 °C (curve nere) e 80 °C (curve rosse). Contenuto di porfirine: 0.77% in peso; spessore = 40-50 μm ; RH=100%.

A causa della saturazione del segnale di estinzione non è stato possibile effettuare indagini spettroscopiche su membrane con una percentuale in porfirina superiore, è possibile comunque anticipare che attraverso tecniche diverse i cui risultati verranno a breve discussi, è stata riscontrata una correlazione diretta tra il contenuto di TMPyP e TPyP (0 – 5wt%) e la stabilità idrotermica e meccanica delle membrane. Un maggiore carico di porfirina si traduce in una resistenza idrolitica superiore e in un miglioramento delle proprietà meccaniche compressive. Questo comportamento evidenzia l'effetto positivo delle interazioni tra il filler porfirinico e la matrice s-PEEK nel limitare le deformazioni strutturali alle alte temperature e nel mantenere attivi i canali ionici anche in condizioni termicamente stressanti.

4.2.5 Analisi termiche DSC

Al fine di valutare in modo più completo l'effetto del filler porfirinico sui processi termici caratteristici del materiale, è stata eseguita un'analisi calorimetrica DSC. Questa tecnica consente di quantificare direttamente la quantità di acqua legata alla matrice e di monitorare eventuali variazioni della transizione vetrosa (T_g), offrendo informazioni complementari rispetto alle indagini spettroscopiche e alle analisi strutturali sulle proprietà e sull'evoluzione termica del sistema polimerico.

Tutte le membrane analizzate presentano lo stesso andamento. Durante il primo riscaldamento si osserva un intenso picco endotermico centrato intorno a 70-90 °C, seguito da una transizione per temperature poco sopra i 200 °C. Quest'ultima ha l'andamento tipico atteso per la Tg di polimeri. Il picco endotermico non viene più rilevato durante il secondo riscaldamento, mentre la transizione vetrosa permane. La Figura 4.10 mostra i termogrammi ottenuti tramite analisi DSC delle membrane composite s-PEEK e porfirine (0.77wt%) e della membrana di s-PEEK non modificata, relativi al primo ciclo di riscaldamento (Figura 4.10A) ed al secondo (Figura 4.10 B). La Tabella 4.3 riporta i valori della Tg (punto medio dello scalino di transizione), della temperatura a cui si trova il picco endotermico dovuto e quelli relativi all'entalpia di evaporizzazione (ricavati dall'area del picco dopo opportuna conversione).

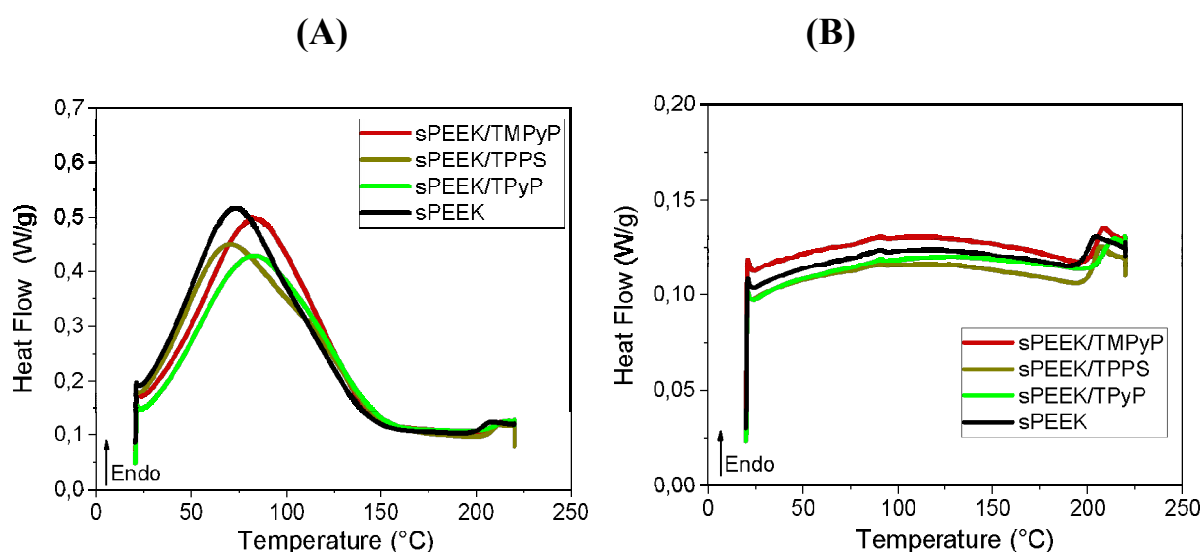


Figura 4.10. Termogrammi DSC relativi alla prima (A) e alla seconda (B) scansione di riscaldamento delle membrane sPEEK/porfirine preparate con un contenuto di porfirina pari allo 0.77% in peso e della membrana recast.

Nelle membrane a base di s-PEEK, l'ampia transizione endotermica è centrata intorno ai 73 °C, mentre la transizione vetrosa si trova a circa 201 °C. Il primo segnale, molto esteso, è il picco endotermico attribuibile alla rimozione dell'acqua assorbita dalla membrana, la cui presenza è strettamente correlata ai gruppi solfonici presenti nella struttura polimerica. Questa disidratazione ha inizio già a basse temperature e si protrae su un ampio intervallo termico, indicativamente compreso tra 40 °C e 170 °C. Transizioni endotermiche simili sono state osservate anche in altri materiali ionomerici^{58,262-264}. La posizione e l'intensità di questo evento termico dipende da diversi fattori: il tipo di ionomero ed in particolare del gruppo anionico (ad esempio $-\text{COO}^-$ o SO_3^-), la natura del catione presente (ad esempio H^+ , Na^+), il trattamento termico subito dal materiale e il contenuto d'acqua. Per esempio, in Nafion protonico (H-Nafion) questa transizione è riportata attorno ai 115 °C, mentre si manifesta già a circa 58 °C nei copolimeri acido etilene-metacrilico (EMAA). Nonostante numerosi studi, l'interpretazione della transizione endotermica osservata nei polimeri igroscopici rimane ancora dibattuta. Tradizionalmente, in funzione della sua dipendenza dalla natura del catione, questa transizione è stata identificata come "transizione dei cluster ionici", associata a domini ricchi di ioni. Tadano e collaboratori²⁶⁵ l'hanno descritta negli ionomeri a base di EMAA come una "transizione degli aggregati ionici" (*ionic crystallite transition*), collegandola a un fenomeno di

ordine–disordine all'interno dei domini ionici del polimero. Tuttavia, altri autori²⁶⁶ hanno messo in discussione questa interpretazione. Attraverso studi di assorbimento di raggi X (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*, EXAFS), hanno dimostrato che il picco endotermico presenta una struttura più complessa, non riconducibile unicamente a una transizione dei cluster ionici. Secondo i loro risultati, il picco rifletterebbe piuttosto la presenza di acqua distribuita in maniera eterogenea nella matrice ionomerica, sotto forma di molecole fortemente coordinate ai gruppi ionici, debolmente legate o “libere”. Nei sistemi polimerici fortemente igroscopici studiati in questa tesi, l'evaporazione dell'acqua libera risulta predominante e, pertanto, il picco endotermico osservato nei termogrammi DSC può essere principalmente attribuito ai diversi stati di interazione e alla distribuzione dell'acqua, più che a una semplice transizione ordine–disordine dei cluster ionici. In letteratura è riportato uno studio approfondito sul s-PEEK con un DS di circa il 50%²⁵⁸. Attraverso tecniche di SAXS e misure di conducibilità protonica, gli autori hanno evidenziato che l'acqua presente nella matrice polimerica è distribuita in stati differenti. Fino a un contenuto del 40%, l'acqua appare fortemente legata ai gruppi solfonici e non mostra capacità di congelamento; oltre tale soglia (40–50%), si osserva acqua meno associata, in grado di congelare. Questo cambiamento è correlato a un miglioramento della nanostruttura dei canali ionici e della conducibilità protonica del materiale. Eventi simili sono coerenti con quanto osservato anche in ionomeri derivati dalla solfonazione del PEEK e in altri polimeri idrofili, nei quali l'acqua può trovarsi in più stati fisici distinti, influenzando in modo significativo la risposta termica del materiale²⁶⁷. Studi condotti in letteratura sulla forma acida e salina del s-PEEK^{268,269} hanno mostrato che un aumento del DS determina uno spostamento della T_g verso temperature maggiori. Ciò è dovuto al fatto che l'introduzione dei gruppi –SO₃H negli anelli fenilici, posizionati tra gli ossigeni eteri della catena principale, contribuisce a irrigidire la struttura del polimero. Questi gruppi possono infatti formare ponti a idrogeno intra- e inter-catena, sia tra loro che con i gruppi carbonilici del backbone, agendo così da punti di reticolazione fisica. Tali interazioni ostacolano la rotazione interna degli anelli aromatici solfonati, rispetto a quelli non funzionalizzati nel PEEK, e di conseguenza il materiale presenta una maggiore rigidità e stabilità termica.

L'analisi rivela modifiche significative nei picchi endotermici associati all'evaporazione dell'acqua, indicando che le porfirine non si comportano come semplici filler inerti, ma interagiscono attivamente con la matrice polimerica, contribuendo alla strutturazione dei domini idrofili. Tali interazioni influenzano sia la microdistribuzione dell'acqua all'interno della membrana che la sua stabilità termica complessiva. In particolare, le membrane contenenti TPyP e TMPyP mostrano, rispetto alla membrana di riferimento e a quella contenente TPPS alla stessa concentrazione, un moderato spostamento verso temperature più elevate dei picchi endotermici. Questo comportamento suggerisce che l'acqua residua, sebbene presente in quantità inferiore, sia trattenuta con maggiore forza. La causa di ciò può essere attribuita a interazioni più forti tra le molecole d'acqua e i gruppi funzionali presenti nella porfirina o nella matrice s-PEEK. In accordo con la letteratura, è noto che nei materiali ionomerici come il Nafion la forza complessiva dei legami a idrogeno tra molecole d'acqua è inferiore rispetto all'acqua pura e tende a ridursi ulteriormente con la disidratazione²⁷⁰. In condizioni di bassa idratazione, infatti, i legami H₂O–H₂O vengono progressivamente sostituiti da interazioni più forti con i gruppi SO₃H della matrice o con i gruppi funzionali della porfirina,

che presentano un'energia di legame più elevata rispetto ai legami intermolecolari tra molecole d'acqua. Questo fenomeno giustifica l'aumento delle temperature di evaporazione osservato nei termogrammi. Tale effetto risulta particolarmente evidente nelle membrane contenenti TPyP, la cui struttura porta a una forte interazione elettrostatica tra le specie porfiriniche protonate (carica netta +6) e i gruppi solfonici negativi della matrice s-PEEK. Queste interazioni possono influenzare la disponibilità e l'accessibilità dei siti di legame per le molecole d'acqua, stabilizzandole o destabilizzandole all'interno della struttura polimerica. Dal confronto con i sistemi contenenti TMPyP emerge che, sebbene entrambe le porfirine determinino uno spostamento verso temperature più elevate dei picchi endotermici associati all'evaporazione dell'acqua, i valori di ΔH_{evap} risultano maggiori nelle membrane contenenti TMPyP e TPPS. Questo indica una maggiore quantità di acqua effettivamente trattenuta all'interno della matrice. Nel caso delle membrane s-PEEK/TPPS, tale comportamento suggerisce una capacità superiore di ritenzione idrica, probabilmente correlata alla presenza di aggregati di tipo J, la cui struttura ordinata consente di incorporare e trattenere acqua all'interno dei nanotubi. Questo comportamento, coerente con i dati chimico-fisici, in particolare i valori di $W_{\text{up}}\%$ e IEC, si associa a una riduzione delle proprietà meccaniche complessive. L'acqua in eccesso esercita infatti un effetto plastificante, indebolendo le interazioni tra le catene polimeriche e riducendo la coesione strutturale della matrice. Al fine di evincere l'impatto dell'incorporazione delle diverse porfirine sulla T_g e delle capacità termiche specifiche (c_p), è stata effettuata una seconda scansione DSC, successivamente a un raffreddamento controllato a 10 °C/min. I termogrammi relativi e riportati in Figura 4.10 (B), permettono di analizzare le transizioni termiche in assenza di acqua residua, aumentando l'affidabilità e la riproducibilità dei valori della T_g . Durante questa seconda scansione, il picco endotermico associato all'evaporazione dell'acqua scompare, lasciando emergere un nuovo segnale endotermico attorno ai 90 °C, identificato con la sigla TX.

Membrana	T _g (°C)	T _{max} del picco endotermico (°C)	Entalpia di evaporizzazione (J/g)
s-PEEK – recast	201.53	73.48	257.4
s-PEEK\TPPS (0.77wt%)	204.29	71.44	236.1
s-PEEK\TPPS (1.5wt%)	202.44	74.43	264.3
s-PEEK\TPPS (5wt%)	205.26	89.78	258.0
s-PEEK\TMPyP (0.77 wt%)	205.75	81.08	260.1
s-PEEK\TMPyP (1.5wt%)	209.19	73.54	220.9
s-PEEK\TMPyP (5 wt%)	212.53	90.36	238.8
s-PEEK\TPyP (0.77wt%)	208.5	84.18	236.8
s-PEEK\TPyP (1.5wt%)	210.7	80.63	209.5
s-PEEK\TPyP (5wt%)	220.0	73.12	205.1

Tabella 4.3. Parametri della transizione vetrosa delle membrane s-PEEK/porfirine a diversi contenuti di porfirina, estratti dall'analisi DSC, e dati chimico-fisici delle membrane sviluppate.

Questo segnale, non presente nel polimero non funzionalizzato (PEEK 450PF), è attribuibile alla presenza dei gruppi solfonici introdotti nella catena polimerica durante la solfonazione. La transizione TX, localizzata in prossimità della temperatura critica di *swelling* (~80 °C), suggerisce un possibile processo di rilassamento strutturale o di transizione ordine–disordine, probabilmente legato alla microstruttura ionomerica del s-PEEK. Sebbene la sua intensità possa essere mascherata nella prima scansione dalla transizione endotermica maggiore, la sua comparsa in seconda scansione la rende un parametro utile da monitorare per valutare la stabilità dimensionale e il comportamento igroscopico del materiale. È importante notare che la posizione e l'intensità della transizione TX risultano sostanzialmente invariate con l'introduzione delle porfirine nella matrice, suggerendo che queste ultime non influenzano direttamente questo tipo di transizione. Per quanto riguarda la T_g, i dati ottenuti evidenziano un leggero spostamento verso temperature più alte tra la prima e la seconda scansione anche nella membrana s-PEEK priva di porfirine, coerente con quanto riportato in letteratura²⁵⁹, e attribuito a un riassetto della struttura polimerica indotto dal primo ciclo termico. Nel primo ciclo di riscaldamento, l'arrangiamento delle catene rispecchia una conformazione che deriva dalle catene in precedenza idratate. Una volta superata la T_g, in polimero rilassa nello stato gommoso e si riorganizza, aumentando le interconnessioni tra catene. Inoltre, anche la distribuzione locale delle porfirine e la loro interazione con le catene di s-PEEK cambiano, poichè non più mediata dalla presenza delle molecole di acqua. Questo comporta un aumento del valore delle T_g misurato nel secondo riscaldamento. Il valore della T_g osservato varia in

base alla porfirina impiegata. Nelle membrane TMPyP/s-PEEK, la presenza della porfirina cationica determina un incremento della T_g , che supera i 205 °C rispetto ai 201 °C della membrana s-PEEK recast. Questo aumento è indicativo di una maggiore rigidità della matrice polimerica, attribuibile alla formazione di un reticolamento ionico, favorito da interazioni elettrostatiche e legami a idrogeno tra i gruppi $-SO_3H$ dissociati del polimero e i siti funzionali della porfirina. Sebbene tali interazioni riducano la capacità complessiva del materiale di assorbire acqua, l'acqua residua risulta più saldamente legata alla struttura, come suggerito dalla forma del segnale endotermico osservato. Inoltre, le stesse interazioni limitano la mobilità segmentale delle catene polimeriche, influenzando la formazione e la distribuzione dei cluster ionici, e suggerendo una maggiore coesione tra le catene. Questo comportamento si riflette anche in un incremento della rigidità meccanica della membrana come verrà commentato di seguito. Un effetto ancora più marcato, a parità di contenuto di porfirina, si osserva nella membrana s-PEEK/TPyP, in cui la T_g supera i 209 °C. Questo comportamento è attribuibile alla presenza dei gruppi piridinici della TPyP che vengono protonati nell'ambiente acido offerto dai gruppi solfonici di s-PEEK e favoriscono la formazione di una estesa rete tridimensionale di legami a idrogeno e interazioni ioniche tra la matrice polimerica e le porfirine. Nel campione contenente s-PEEK/TPPS (0.77 wt%), si osserva una T_g leggermente inferiore rispetto agli altri sistemi compositi analizzati, con un valore pari a 204 °C, sebbene leggermente superiore a quello della membrana s-PEEK di riferimento. La riduzione della T_g rispetto alle membrane contenenti porfirine cationiche indica una maggiore mobilità segmentale locale, verosimilmente associata alla presenza di aggregati J formati nei domini ionici della matrice polimerica. Tali aggregati, grazie alla loro struttura ordinata, possono trattenere molecole d'acqua al loro interno, generando un effetto plastificante. Inoltre, l'interazione meno intensa tra la TPPS e la matrice, rispetto a quella osservata nei sistemi con TMPyP e TPyP, sembra limitare la formazione di un reticolamento esteso, contribuendo a mantenere una struttura meno rigidamente organizzata.

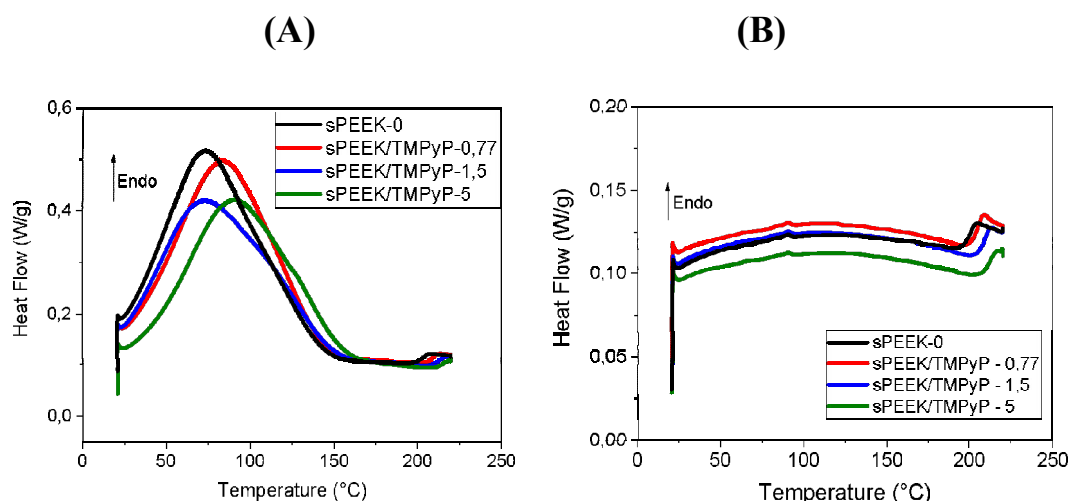


Figura 4.11. Termogrammi DSC relativi alla prima (A) e alla seconda (B) scansione di riscaldamento delle membrane sPEEK/TMPyP contenenti differenti percentuali in peso di porfirina (0–5 wt%).

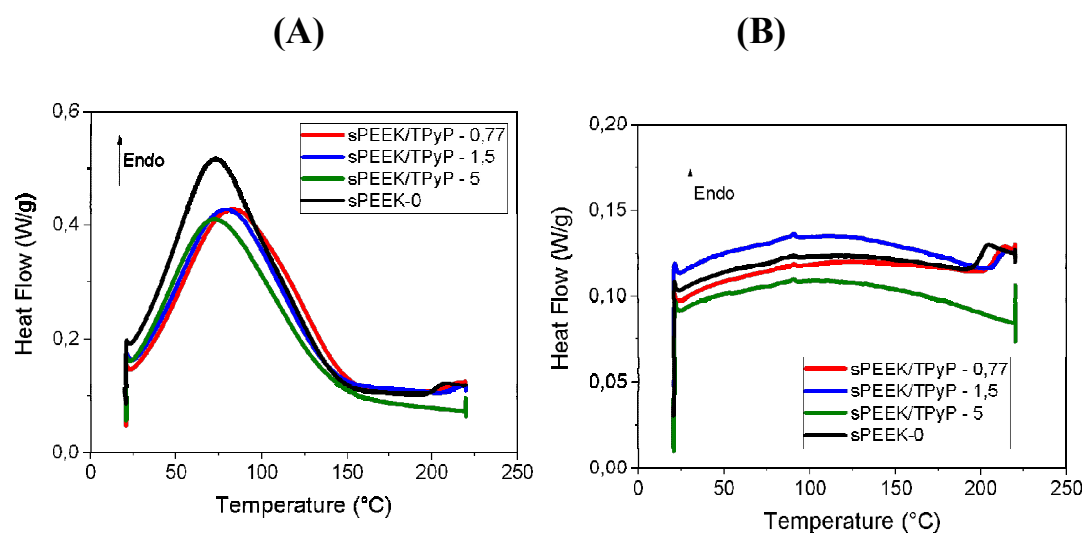


Figura 4.12. Termogrammi DSC relativi alla prima (A) e alla seconda (B) scansione di riscaldamento delle membrane sPEEK/TPyP contenenti differenti percentuali in peso di porfirina (0–5 wt%).

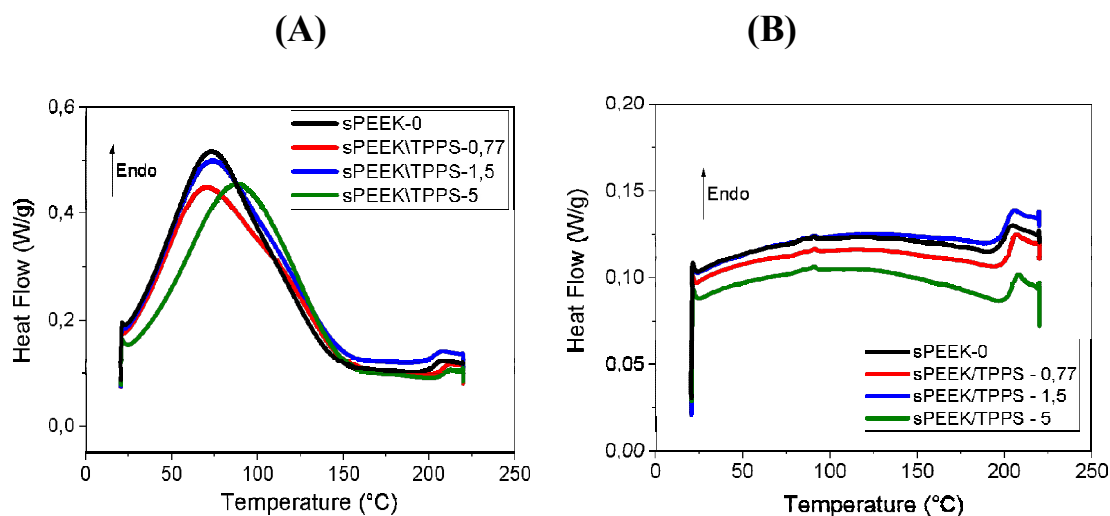


Figura 4.13. Termogrammi DSC relativi alla prima (A) e alla seconda (B) scansione di riscaldamento delle membrane sPEEK/TPPS contenenti differenti percentuali in peso di porfirina (0–5 wt%).

L'analisi termica mediante DSC è stata estesa anche alle membrane composite ottenute a diverso contenuto di porfirina rispetto al polimero (0-5wt%). Le curve DSC sono riportate nelle Figure 4.11-4.13 e i valori di T_g , T_{max} del picco endotermico e delle entalpie di vaporizzazione relative al primo riscaldamento sono riportate in Tabella 4.3. In generale, le membrane composite s-PEEK/porfirina ottenute mediante casting da DMAc mostrano, nella seconda scansione DSC (al netto dell'acqua), picchi endotermici compresi tra 71 °C e 90 °C e un ampliamento nell'intervallo 120–130 °C. Le T_g misurate nel secondo riscaldamento presentano un chiaro andamento in funzione della natura della porfirina utilizzata. Per le membrane contenenti TMPyP e TPyP, la T_g aumenta significativamente con la concentrazione di porfirina. L'incremento è graduale e lineare per la TMPyP, mentre risulta più marcato per la TPyP, la cui T_g nella membrana con il 5 wt% supera il limite di misura (>220 °C). Nel caso della TMPyP, l'aumento di T_g (fino a 212.5 °C per 5 wt%) è accompagnato da una riduzione dell'entalpia di evaporazione, indice di una minore quantità di acqua fortemente legata. Questo comportamento può essere attribuito a un maggiore impedimento sterico e a una diminuzione del volume libero nella matrice, che portano alla formazione di un reticolamento ionico parziale tra le cariche positive della porfirina e i gruppi solfonici del s-PEEK. Tale interazione rafforza la struttura polimerica, irrigidendola e riducendone la mobilità segmentale. La TPyP mostra un effetto rinforzante ancora più pronunciato: la T_g cresce da 201.5 °C (s-PEEK puro) a 208.5 °C per 0.77 wt% e fino a 220 °C per 5 wt%, mentre l'entalpia di evaporazione diminuisce da 239 a 205 J/g. A parità di concentrazione, la TPyP determina quindi una maggiore rigidità rispetto alla TMPyP, ma una minore capacità di trattenere acqua, evidenziando un diverso bilanciamento tra le interazioni strutturali e quelle idrofile. Questo effetto è coerente con la natura delle interazioni ioniche instaurate: l'inserimento della TPyP nel s-PEEK favorisce la protonazione dei gruppi piridinici da parte dei gruppi solfonici acidi, generando interazioni ioniche forti che causano un repentino irrigidimento della matrice, anche a basse concentrazioni di porfirina. Nel caso della TMPyP, i gruppi piridinici sono già carichi positivamente e presentano gruppi metilici, modulando l'interazione con i gruppi solfonici, mentre il paratoluen-solfonato è presente come controione. L'introduzione della TPPS produce un effetto differente. L'aumento della T_g è modesto (circa +4 °C per 5 wt%) e l'andamento risulta meno regolare rispetto agli altri sistemi. I picchi endotermici si spostano verso temperature più alte e l'entalpia di evaporazione cresce, segnalando una maggiore ritenzione d'acqua. Questo comportamento è attribuibile alla presenza di gruppi solfonici aggiuntivi e alla formazione di aggregati supramolecolari di tipo J, che estendono la rete idrofila interna senza però incrementare in modo significativo la rigidità della matrice. Nelle membrane contenenti TPPS, infatti, la compensazione ionica è assente: si instaurano interazioni polari ed elettrostatiche con le catene di s-PEEK, ma senza modificare sostanzialmente la mobilità locale del polimero. L'analisi dei termogrammi mostra inoltre che la diminuzione dell'area del picco endotermico segue un andamento inverso rispetto alla T_g : all'aumentare della rigidità della membrana, diminuisce il contributo endotermico associato all'evaporazione dell'acqua, indicando una progressiva riduzione del *water uptake*. Tale diminuzione è particolarmente evidente per la TPyP, che forma i complessi ionici più stabili con la matrice polimerica. Nel complesso, la TMPyP e la TPyP determinano un marcato irrigidimento e una maggiore stabilità termica delle membrane s-PEEK, mentre la TPPS favorisce l'idratazione e la stabilità dell'acqua trattenuta,

evidenziando un differente equilibrio tra interazioni ioniche e idrofile a seconda della natura della porfirina incorporata.

4.2.6 Analisi di stabilità meccanica (prove di trazione e dinamo-meccaniche)

Le curve sforzo-deformazione dei campioni di s-PEEK *recast* in assenza di filler porfirinici (Figura 4.14 A) mostrano un comportamento tipico dei materiali polimerici: una fase elastica iniziale di tipo lineare, seguita da snervamento, softening (ammorbidimento) e strain hardening (indurimento da deformazione) prima della rottura finale. Il modulo elastico apparente è stato calcolato mediante interpolazione lineare della prima porzione lineare della curva, come illustrato a titolo di esempio nella Figura 4.14 (B). Nella Tabella 4.4 sono riportati i principali parametri meccanici, quali il modulo di Young e la *yield strength*, relativi ad alcune delle membrane discusse in letteratura, messi a confronto con i risultati ottenuti nel presente studio. Reyna e Valencia²⁷¹ hanno condotto uno studio sistematico volto alla caratterizzazione strutturale e meccanica di film di PEEK e s-PEEK, con particolare attenzione all'effetto del DS, della storia termica e delle condizioni di preparazione. I risultati sperimentali indicano che l'aumento del DS comporta una riduzione dell'impaccamento delle catene polimeriche, favorendo una maggiore mobilità e orientamento della fase amorfa durante la deformazione.

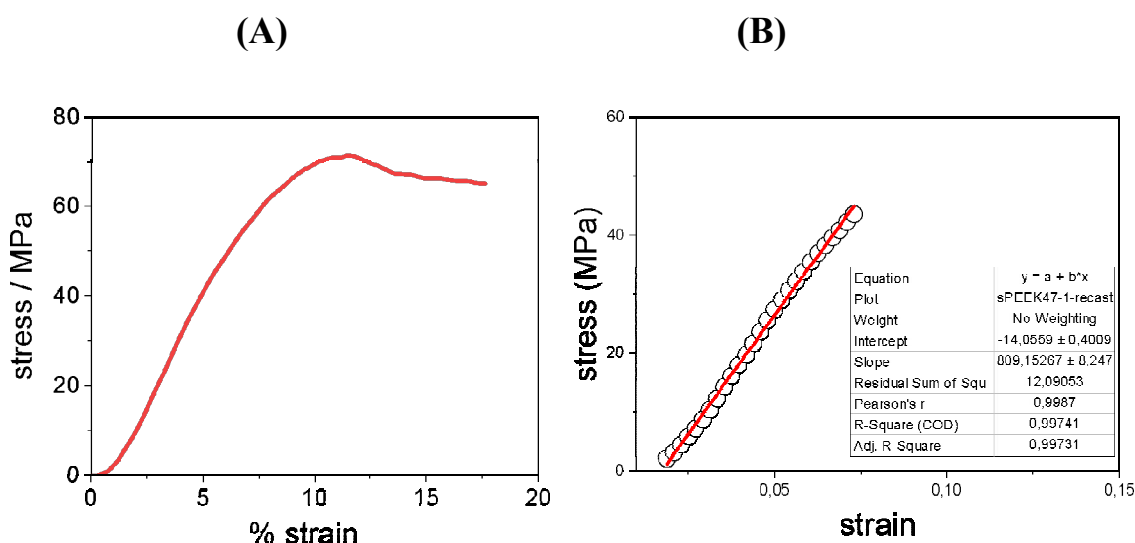


Figura 4.14. A) Curva sforzo-deformazione ottenuta dalla prova di trazione sulla membrana sPEEK di riferimento (spessore 40 μm). B) Fitting lineare della curva sforzo-deformazione nella regione elastica per il calcolo del modulo di Young.

Questo fenomeno si traduce in un incremento significativo dello *strain* a rottura, accompagnato da un evidente effetto di *strain hardening*, che migliora la capacità del materiale di sopportare deformazioni plastiche prima della frattura. Parallelamente, l'introduzione dei gruppi solfonici induce la formazione di legami a idrogeno tra le catene polimeriche, che contribuiscono ad aumentare la flessibilità del materiale, fornendo una resistenza maggiore alla deformazione elastica. Tuttavia, la deformabilità complessiva e la risposta meccanica risultano influenzate anche dalla presenza di difetti nei campioni, che possono limitare la resistenza a rottura

osservata. In un successivo studio dello stesso gruppo di ricerca²⁷², sono state sviluppate membrane composite a base di s-PEEK mediante l'introduzione di ortofosfato di boro (BPO_4) come filler inorganico, in tre differenti rapporti ponderali rispetto alla matrice polimerica (15:85, 30:70 e 50:50 BPO_4 :sPEEK). Le membrane sono state sottoposte a prove di trazione in un intervallo di temperatura compreso tra 23 °C e 40 °C, mantenendo un'umidità relativa costante del 30%. Le analisi sono state eseguite sia su campioni in condizioni asciutte, sia dopo immersione in acqua, al fine di valutare l'effetto dell'assorbimento di umidità sulle proprietà meccaniche. I risultati sperimentali hanno confermato che il modulo di Young diminuisce con l'aumentare del DS, evidenziando come l'incremento dell'idrofilia e la plasticizzazione indotta dai gruppi solfonici comportino una riduzione della rigidità strutturale. Inoltre, sebbene l'aggiunta del filler inorganico fosse finalizzata a migliorare la microstruttura, un incremento del rapporto BPO_4 :s-PEEK ha comportato un ulteriore peggioramento delle proprietà meccaniche, determinando un comportamento più fragile rispetto alle membrane di s-PEEK prive di filler. Le prove effettuate dopo immersione in acqua hanno inoltre evidenziato una marcata sensibilità ambientale del materiale, con una significativa diminuzione della resistenza meccanica dovuta all'effetto plasticizzante dell'acqua all'interno della matrice polimerica.

Le condizioni sperimentali adottate da Reyna-Valencia²⁷², in particolare riguardo alla cella di carico e alla velocità di trazione, risultano sostanzialmente confrontabili con quelle impiegate nel presente studio. Tuttavia, parametri specifici quali l'umidità relativa, la temperatura e la velocità del *crosshead* possono influenzare in modo significativo la risposta meccanica delle membrane, rendendo necessario un confronto critico tra differenti indagini sperimentali. È inoltre importante sottolineare che le prove meccaniche su membrane ionomeriche vengono generalmente condotte in condizioni umide — ovvero in stato di *swelling* — e raramente su campioni completamente secchi. Di conseguenza, la presenza di acqua deve essere sempre considerata nell'interpretazione dei risultati: essa contribuisce infatti a schermare parzialmente le interazioni elettrostatiche tra i gruppi solfonici e le specie cationiche presenti nella matrice. Questo aspetto è coerente con quanto emerso dalle analisi DSC e dalle misure di *Wup*, che hanno evidenziato sia differenze nella quantità di acqua trattenuta dalle diverse membrane sia variazioni nei relativi stati di legame dell'acqua. Un maggiore *water-uptake*, come osservato nei campioni contenenti TMPyP e soprattutto TPPS (allo 0.77wt%), può dunque promuovere una maggiore plasticizzazione della matrice e modificare la mobilità delle catene durante la sollecitazione meccanica. Un ulteriore elemento di rilievo è la marcata differenza di spessore tra le membrane analizzate: quelle studiate da Reyna-Valencia e collaboratori presentano spessori compresi tra 70 e 200 μm , mentre le membrane esaminate nel presente lavoro si collocano nell'intervallo 30–50 μm . Tale differenza può influenzare la risposta meccanica, in particolare in regime plastico, dove fenomeni come *strain localization*, *crazing* e scorrimento viscoelastico sono notoriamente sensibili allo spessore del campione.

Membrana	Condizioni del test	Modulo di Young (MPa)	Tensione di snervamento (MPa)	Ref.
s-PEEK (DS 65%)	23 °C, 50% RH, dry	1159 ± 199	42 ± 1.5	—
s-PEEK (DS 69%)	23 °C, 30% RH, dry	1000 ± n.r.	42 ± n.r.	272
s-PEEK + 30% BPO₄ (DS 69%)	23 °C, 30% RH, dry	1050 ± n.r.	45 ± n.r.	272
s-PEEK (DS 69%)	40 °C, 30% RH, dry	850 ± n.r.	35 ± n.r.	272
s-PEEK (DS 69%)	23 °C, dopo immersione in H ₂ O	700 ± n.r.	30 ± n.r.	272
s-PEEK (DS 40%)	25 °C, RH=50%; Strain rate: 10 mm/min	2045 ± n.r.	73 ± n.r.	273
Nafion® 117	25 °C, 100% RH Strain rate: 0.2 mm/mm	200 ± 20	~30	274
	25 °C, 90% RH	121 ± 20	—	274
	85 °C, 30% RH	121 ± 20	—	274
	85 °C, 90% RH	46 ± n.r.	—	274
Nafion® 212	25 °C, 100% RH; Strain rate: 50 mm/min	112.6 ± n.r.	9.0 ± n.r.	275
Nafion/CeO₂ (3 wt%)	23 °C, 44% RH; Strain rate: 5 mm/min	203 ± n.r.	—	276
Nafion/CeO₂ (5 wt%)	23 °C, 44% RH; Strain rate: 5 mm/min	207 ± n.r.	—	276
Nafion/CeO₂ (10 wt%)	23 °C, 44% RH; Strain rate: 5 mm/min	209 ± n.r.	—	276
Aquivion E87-05S	23 °C, 50% RH (ASTM D882)	—	30 ± n.r.	Solvay
Solvay Gore® (ePTFE-reinforced)	25 °C, 50% RH	560 ± n.r.	19 ± n.r.	277
s-PEEK/TPyP (0.77 wt%)	23 °C, 50% RH, dry	822 ± 240	—	—
s-PEEK/TPyP (1.50 wt%)	23 °C, 50% RH, dry	1080 ± 223	38 ± 9	—
s-PEEK/TPyP (5 wt%)	23 °C, 50% RH, dry	869 ± 52	40 ± 3	—
s-PEEK/TMPyP (0.77 wt%)	23 °C, 50% RH, dry	1082 ± 101	52 ± 1	—
s-PEEK/TMPyP (1.50 wt%)	23 °C, 50% RH, dry	964 ± 197	61 ± 4	—
s-PEEK/TMPyP (5 wt%)	23 °C, 50% RH, dry	860 ± 34	45 ± 3	—
s-PEEK/TPPS (0.77 wt%)	23 °C, 50% RH, dry	1089 ± 70	37 ± 3	—

s-PEEK/TPPS (1.50 wt%)	23 °C, 50% RH, dry	1193 ± 89	58 ± 4	—
s-PEEK/TPPS (5 wt%)	23 °C, 50% RH, dry	526 ± 54	30 ± 3	—
s-PEEK (DS 60–65%)	23 °C, 50% RH, dry Strain rate: 1 mm/min	—	47 ± n.r.	278
s-PEEK/Cloisite/TAP	23 °C, 50% RH, dry Strain rate: 1 mm/min	—	51 ± n.r.	278

Tabella 4.4. Riepilogo delle proprietà meccaniche a trazione riportate in letteratura per diverse membrane e per le membrane presentate in questo lavoro. n.r.=non riportato.

L'analisi delle curve *stress–strain* dei sistemi s-PEEK/porfirina (0.77 wt%), riportate in Figura 4.15, e i risultati DMA in Figura 4.16 mostrano come le proprietà meccaniche delle membrane siano direttamente influenzate dalle interazioni tra la matrice polimerica e le porfirine incorporate. Questi risultati trovano riscontro negli esiti delle analisi chimico-fisiche e nei valori di Tg, che aumentano all'aumentare del contenuto di porfirina, indicando una riduzione della mobilità segmentale delle catene del s-PEEK e una maggiore coesione della microstruttura. L'incremento della Tg osservato nei sistemi contenenti TMPyP e, in misura minore, TPPS è coerente con l'aumento del modulo elastico e della resistenza a trazione rilevati nelle prove meccaniche. Tale comportamento suggerisce che il filler porfirinico rafforzi la matrice attraverso interazioni elettrostatiche e stabilizzazione dei domini ionici, limitando le deformazioni interne anche nello stato idratato (RH=40%) in cui vengono effettuate le prove. A parità di DS del s-PEEK, l'incorporazione di differenti porfirine determina variazioni apprezzabili nel bilancio tra rigidità, resistenza e flessibilità, strettamente correlate alla natura chimica e strutturale dei cromofori incorporati. Le differenze osservate sono riconducibili non solo alla quantità di acqua assorbita, che modula la plasticizzazione del sistema, ma soprattutto alla diversa intensità delle interazioni filler–matrice e alla loro capacità di stabilizzare i domini ionici. L'analisi comparativa dei dati sperimentali consente di individuare le combinazioni più efficaci per l'ottimizzazione delle prestazioni meccaniche delle membrane, in funzione delle specifiche esigenze applicative. L'introduzione della porfirina cationica TMPyP comporta un evidente miglioramento delle proprietà meccaniche. La curva sperimentale *stress–strain* relativa al sistema s-PEEK/TMPyP (0.77wt%) riportata in Figura 4.15 (linea blu) mostra una resistenza a trazione (*tensile strength*) di 56.3 ± 1 MPa, significativamente superiore rispetto ai 44.7 ± 4 MPa della membrana pura. Lo stress a rottura raggiunge 55.6 ± 0.3 MPa, mentre la deformazione a rottura (*strain at break*) aumenta fino a $10.05 \pm 1.39\%$, segnalando una maggiore duttilità. Anche l'allungamento al massimo carico (TS%) risulta incrementato ($9.2 \pm 2\%$), confermando la buona elasticità del materiale prima del cedimento. I risultati delle prove di trazione trovano conferma nelle tendenze osservate nei *test di creep*, evidenziando una buona coerenza tra le diverse analisi meccaniche. Come riportato in Tabella 4.5, il sistema s-PEEK/TMPyP (0.77 wt%) mostra una deformazione elastica istantanea contenuta e un tratto viscoelastico inizialmente più rigido nella curva di *creep* (Figura 4.16, linea blu), segno di una maggiore resistenza alla deformazione sotto carico costante. Rispetto alla membrana s-PEEK pura (Figura 4.16, linea rossa), la deformazione residua risulta significativamente ridotta, indicando una minore componente irreversibile e, quindi, una migliore capacità di recupero

elastico. Al contrario, la membrana s-PEEK/TPyP 0.77wt% (Figura 4.16, linea viola) mostra le prestazioni meccaniche inferiori. La resistenza a trazione si riduce a 18.3 ± 11 MPa, lo strain at break si attesta su $4.6 \pm 2\%$, e il modulo di Young scende a 822.6 ± 239.7 MPa, con una diminuzione di circa il 29% rispetto alla membrana di riferimento. Il materiale evidenzia un comportamento fragile, privo di snervamento e caratterizzato da rottura immediata al raggiungimento del carico massimo, sintomo di una mobilità segmentale fortemente limitata che compromette la capacità di dissipare energia meccanica, in accordo con i risultati termici. Anche le prove dinamo-meccaniche confermano questo quadro. Come mostrato in Figura 4.19, la curva di creep del sistema TPyP/s-PEEK (0.77 wt%) presenta una pendenza viscoelastica più marcata rispetto al s-PEEK puro, a fronte di una deformazione elastica istantanea contenuta. Sebbene la deformazione residua risulti inferiore, questo non è indice di maggiore stabilità, bensì di una ridotta capacità del materiale di assorbire e redistribuire le sollecitazioni.

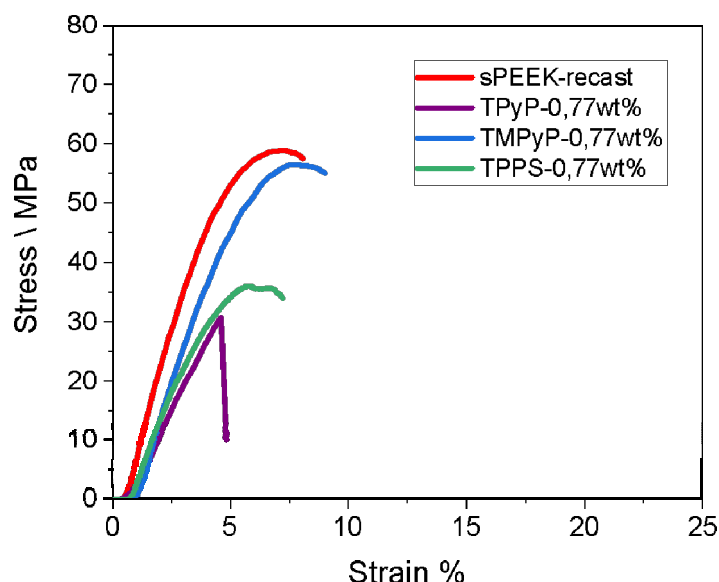


Figura 4.15. Curve sforzo-deformazione delle membrane composite s-PEEK/porfirine con carico totale di porfirina pari a 0.77 wt%. I colori rappresentano: membrana s-PEEKrecast (rosso), s-PEEK/TPyP (viola), s-PEEK/TPPS (verde) e s-PEEK/TMPyP (blu).

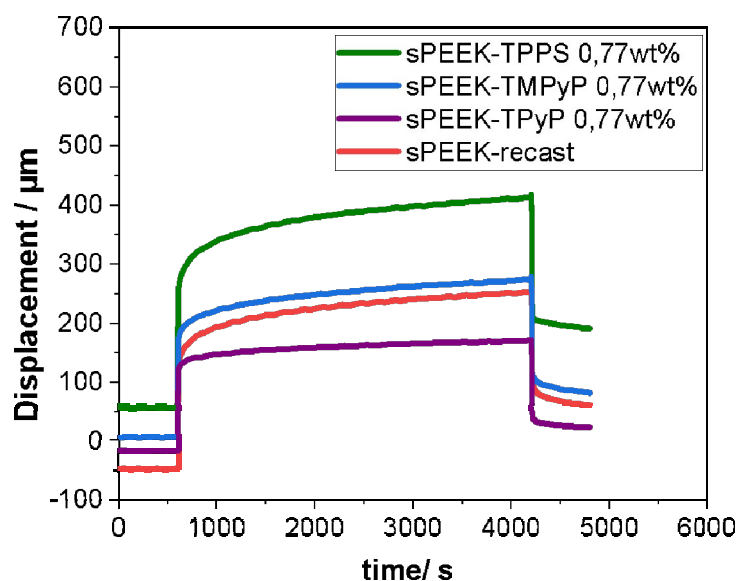


Figura 4.16. Curve ottenute dai test dicreep su membrane composite contenenti diverse strutture porfiriniche. Le membrane analizzate sono: s-PEEK recast (rossa), s-PEEK/TMPyP (blu), s-PEEK/TPPS (verde) e s-PEEK/TPyP (viola). Tutte le membrane contengono lo 0.77% in peso di porfirina.

Membrana	$\Delta\%$ deformazione elastica	$\Delta\%$ deformazione irreversibile
s-PEEK-recast	2.8	1.1
s-PEEK/TPPS	3.3	1.3
s-PEEK/TMPyP	2.5	0.8
s-PEEK/TPyP	1.8	0.4

Tabella 4.5 Valori di deformazione reversibile e irreversibile (in percentuale) delle membrane s-PEEK/porfirina ottenuti dai test di creep test. I dati si riferiscono alle stesse membrane rappresentate in Figura 4.16: s-PEEK-recast, s-PEEK/TPyP, s-PEEK/TPPS e s-PEEK/TMPyP tutte allo 0.77 wt%.

La minore dissipazione energetica, unita all'eccessiva rigidità del materiale conferita dalla TPyP e alla possibile formazione di domini rigidamente impaccati, porta a un comportamento meccanico più fragile. Anche la membrana s-PEEK/TPPS 0.77 wt% evidenzia un indebolimento complessivo delle proprietà meccaniche statiche (Figura 4.16, curva verde). I valori di resistenza a trazione (39.9 ± 3.5 MPa), stress a rottura (37.1 ± 1.5 MPa) e strain at break ($8.3 \pm 1.6\%$) risultano inferiori rispetto a quelli della membrana in s-PEEK pura, segnalando una ridotta coesione strutturale. Questo comportamento può essere attribuito all'effetto destabilizzante delle cariche negative della TPPS e alla presenza di aggregati J, che interferiscono con l'organizzazione della matrice polimerica, disturbando l'impacchettamento dei segmenti e compromettendo la rigidità complessiva. Gli stessi aggregati supramolecolari di tipo J di grandi dimensioni, già identificati tramite analisi UV-Vis, localizzati nei domini ionici,

possono generare microzone disorganizzate, maggiormente soggette a cedimento sotto sforzo. L'interazione tra il carattere anionico della porfirina, la tendenza all'aggregazione e l'assorbimento d'acqua compromette la stabilità meccanica del sistema, promuovendo un comportamento più vicino a quello di materiali gommosi e debolmente reticolati. In accordo con quanto osservato nei test di trazione, anche le analisi DMA hanno evidenziato un comportamento coerente con una ridotta rigidità strutturale della membrana di s-PEEK/TPPS. In particolare, come mostrato nella Figura 4.16 e riportato in Tabella 4.5, si osserva una significativa diminuzione dei valori di deformazione elastica rispetto alla membrana s-PEEK tal quale, indicativa di una minore rigidezza del materiale. Parallelamente, si registra un aumento della deformazione viscoelastica segno di una maggiore predisposizione alla deformazione permanente sotto sollecitazione dinamica, confermando una struttura polimerica meno coesa e più suscettibile alla mobilità segmentale. Tali effetti possono essere attribuiti all'elevata idrofilia della TPPS e alla formazione di aggregati J, che promuovono l'assorbimento di acqua all'interno della matrice. L'acqua, agendo da plastificante, indebolisce le interazioni intermolecolari tra le catene del s-PEEK, favorendo la riorganizzazione dei segmenti polimerici e determinando una riduzione complessiva della rigidità meccanica. Le osservazioni ottenute dai test meccanici risultano pienamente coerenti con i dati delle caratterizzazioni chimico-fisiche, in particolare con gli andamenti dei parametri $A\%$ e $Wup\%$, che indicano un marcato aumento dell'assorbimento d'acqua e una conseguente swelling della matrice polimerica, elementi che contribuiscono al deterioramento delle proprietà meccaniche complessive della membrana. Le prove di trazione effettuate sulle membrane composite s-PEEK/porfirina hanno messo in evidenza un comportamento meccanico fortemente dipendente dalla concentrazione di filler, come illustrato in Figura 4.17 che riporta il *trend* dei principali parametri meccanici delle membrane per le varie concentrazioni di filler. Di seguito si commentano in dettaglio i risultati ottenuti.

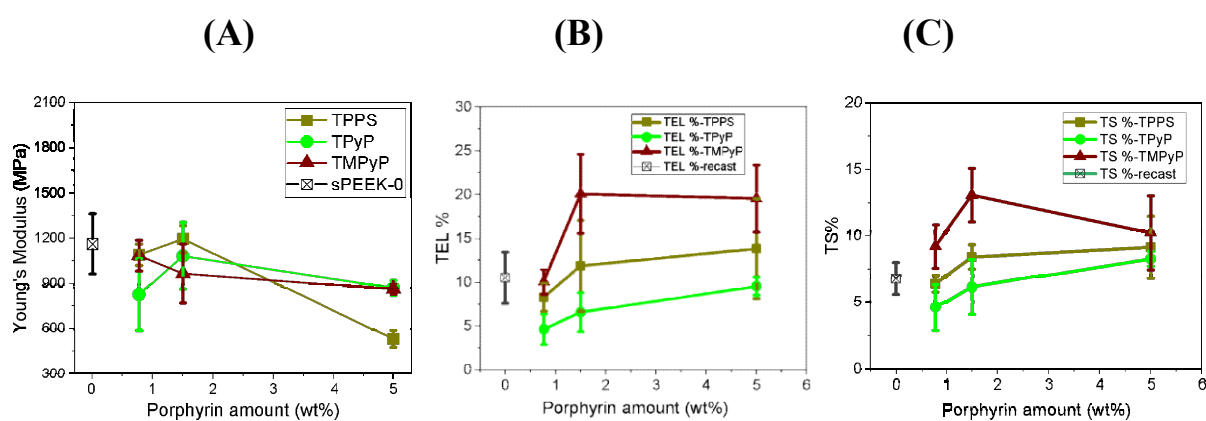


Figura 4.17. *Young's modulus* (A), elongazione totale alla rottura (B) e elongazione al massimo stress (C) delle membrane composite s-PEEK/porfirine in funzione della concentrazione di porfirina. I simboli rappresentano: triangoli rossi per le membrane s-PEEK/TMPyP, cerchi verdi per s-PEEK/TPyP e quadrati giallo scuro per s-PEEK/TPPS.

Lo studio è stato esteso anche a membrane composite a diverso carico di porfirine. Di seguito quanto osservato.

s-PEEK/TPyP

Come evidenziato dalle curve stress-strain mostrate in Figura 4.18, alle basse concentrazioni di TPyP (0.77 wt%), le membrane composite mostrano un comportamento meccanico fragile, caratterizzato da rottura improvvisa e assenza di una fase plastica ben sviluppata (curva rossa). Questa risposta è attribuibile alla rigida reticolazione indotta dalle molecole di TPyP, che agiscono come punti di cross-linking statici, limitando in maniera significativa la mobilità segmentale delle catene polimeriche. Ne deriva una ridotta capacità del materiale di redistribuire gli sforzi meccanici, con conseguente abbassamento del modulo elastico apparente rispetto alla membrana s-PEEK non modificata, e un'evidente diminuzione della deformazione a rottura e al massimo carico applicato. All'aumentare del contenuto di TPyP, il comportamento meccanico delle membrane evolve in modo marcato. In particolare, come mostrato dalla curva sforzo-deformazione in nero in Figura 4.18 e riportato in Tabella 4.4, alla concentrazione intermedia di 1.50 wt% la resistenza a trazione più che raddoppia (43.92 ± 10.37 MPa) e si osserva la comparsa di un chiaro punto di snervamento, accompagnato da un'estensione della fase plastica e da un incremento sia della resistenza a trazione sia della deformabilità complessiva. Anche il modulo elastico aumenta (1080.2 ± 222.5 MPa), indicando un materiale non solo più resistente ma anche più rigido rispetto al campione a 0.77 wt%, pur rimanendo inferiore rispetto alla membrana s-PEEK recast. Questo miglioramento suggerisce che, a queste concentrazioni, il filler non agisce più esclusivamente come elemento di irrigidimento strutturale, ma inizia a interagire più profondamente con la matrice polimerica, mediante la formazione di legami deboli – come legami a idrogeno e interazioni $\pi-\pi$ – che fungono da ponti dinamici tra le catene polimeriche. Tali collegamenti temporanei consentono una parziale dissipazione dell'energia durante la deformazione, favorendo un comportamento più duttile e resiliente. Nei campioni con il massimo contenuto di TPyP (5 wt%), il modulo elastico non mostra un ulteriore incremento significativo, ma si osserva un miglioramento della deformabilità e della tenacità complessiva. Il materiale mantiene una resistenza a trazione elevata (43.2 ± 2.8 MPa), accompagnata da un punto di snervamento ben definito (40.0 ± 3.4 MPa a $7.4 \pm 1\%$ di deformazione). Il valore di elongazione massima risulta leggermente inferiore alla deformazione a rottura, confermando la presenza di un regime plastico ben sviluppato.

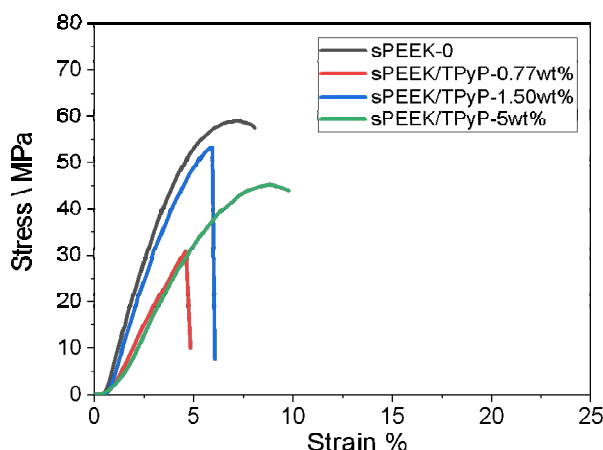


Figura 4.18. Curve sforzo-deformazione delle membrane composite s-PEEK/TPyP a diverse concentrazioni di filler: 0.77 wt% (rosso), 1.50wt% (blu) e 5 wt% (verde), s-PEEK recast (nero).

Questo comportamento è coerente con la formazione di una rete estesa di interazioni secondarie tra la porfirina e la matrice polimerica. In particolare, le interazioni elettrostatiche tra i gruppi solfonici del s-PEEK e i gruppi piridinici protonati della TPyP, unite a legami a idrogeno e interazioni idrofobiche, contribuiscono a un cross-linking fisico ionico. Questi “ponti” inter- e intra-catena aumentano la coesione strutturale senza irrigidire eccessivamente il materiale, permettendo un migliore assorbimento e una più efficace redistribuzione delle sollecitazioni meccaniche. Tali proprietà risultano particolarmente vantaggiose in vista di applicazioni soggette a cicli termomeccanici ripetuti, come nel caso delle PEMFC. I risultati dei *creep test* ottenuti tramite DMA supportano pienamente le osservazioni meccaniche statiche derivanti dai test di trazione. Come mostrato in Figura 4.19 e riportato in Tabella 4.6, alla più bassa concentrazione analizzata (0.77 wt%), la membrana mostra i valori più elevati sia di deformazione elastica (1.8%) sia di deformazione irreversibile (0.4%), indicando una struttura meccanicamente poco coesa e suscettibile al rilassamento viscoelastico. Questo comportamento è coerente con quanto osservato nelle curve stress-strain (Figura 4.18), dove il materiale si comporta in maniera fragile, con rottura improvvisa e assenza di una fase plastica ben sviluppata. La deformazione iniziale elevata evidenzia una certa fragilità del materiale sotto carico, mentre l’elevata deformazione residua suggerisce una scarsa capacità del sistema di recuperare elasticamente la forma dopo sollecitazione. Tale risposta può essere attribuita alla presenza di domini rigidi isolati di TPyP che limitano la mobilità segmentale locale senza fornire un’efficace rete di supporto meccanico, favorendo invece la localizzazione degli sforzi e la propagazione della frattura. Con l’aumento della concentrazione di TPyP, entrambe le componenti di deformazione si riducono progressivamente: a 1.50 wt% la deformazione elastica scende a 1.5% e quella irreversibile a 0.2%, mentre alla concentrazione massima (5 wt%) si osservano i valori minimi, pari rispettivamente a 1.1% e 0.1%. Questo comportamento è coerente con l’emergere di una fase plastica nei test di trazione e suggerisce un efficace rafforzamento della rete di interazioni tra la porfirina e la matrice polimerica, che incrementa la coesione del sistema, favorisce una più uniforme distribuzione degli sforzi meccanici e migliora la capacità di recupero elastico, riducendo così la deformazione permanente. L’interazione tra le molecole di TPyP e le catene polimeriche del s-PEEK sembra favorire una dissipazione più efficace e controllata degli sforzi meccanici, contribuendo a limitare la deformazione elastica, come evidenziato dall’aumento del modulo di Young rispetto alla membrana priva di filler e a quelle con concentrazioni inferiori di TPyP, nonché a ridurre la deformazione plastica permanente. Nel complesso, la risposta rilevata nei test meccanici conferma la presenza di una rete polimerica ben strutturata e stabilizzata dall’interazione diffusa con il filler porfirinico.

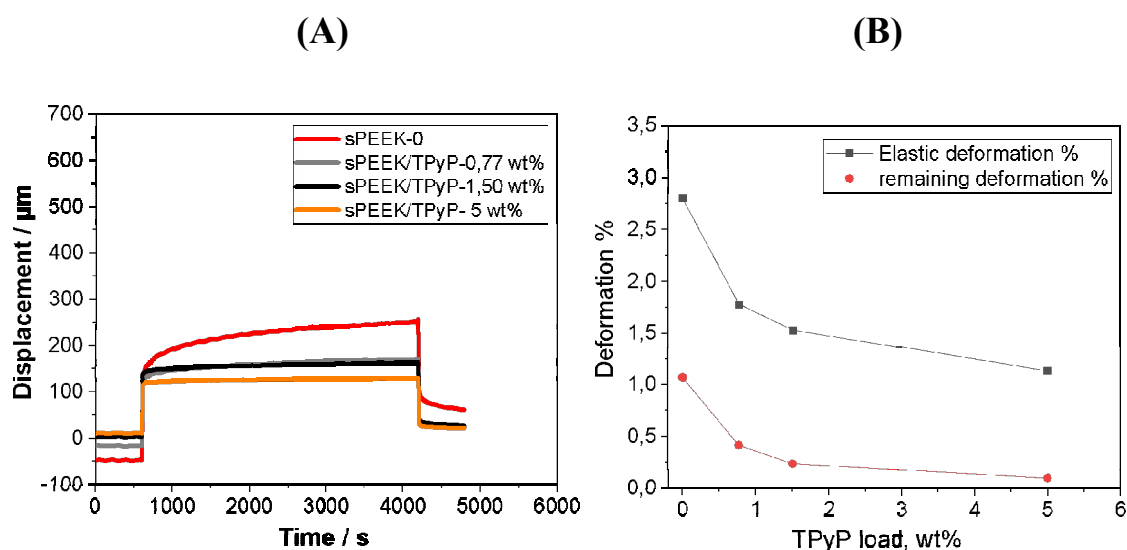


Figura 4.19. (A) Curve di creep di membrane composite contenenti diverse quantità di TPyP. Le membrane analizzate sono: s-PEEK pura (rossa), s-PEEK/TPyP (0.77wt%) (grigio), s-PEEK/TPyP (1.50 wt%) (nero) e s-PEEK/TPyP (5wt%) (arancione); le concentrazioni indicate si riferiscono al rapporto in peso tra filler e polimero. (B) valori di deformazione elastica (quadrati neri) e di deformazione irreversibile (cerchi rossi) in funzione del contenuto di porfirina.

Membrana	$\Delta\%$ deformazione elastica	$\Delta\%$ deformazione irreversibile
s-PEEK-recast	2.8	1.1
s-PEEK/TPyP 0.77 wt%	1.8	0.4
s-PEEK/TPyP 1.5 wt%	1.5	0.2
sPEEK/TPyP 5 wt%	1.1	0.1

Tabella 4.6. Valori di deformazione reversibile e irreversibile (in percentuale) delle membrane s-PEEK/TPyP ottenuti dai test di creep. I dati si riferiscono alle stesse membrane rappresentate in Figura 4.19.

s-PEEK/TMPyP

A differenza del sistema sPEEK/TPyP, il sistema sPEEK/TMPyP mostra, già a basse concentrazioni (0.77 wt%), prestazioni meccaniche superiori rispetto alla matrice in sPEEK pura. In particolare, si osserva un incremento della resistenza a trazione, accompagnato da un modulo elastico comparabile a quello del polimero non modificato. Questo comportamento suggerisce un effetto plastificante moderato, che non compromette la rigidità del materiale e riflette l'efficacia delle interazioni tra la porfirina cationica e i gruppi funzionali del sPEEK, anche in presenza di quantità limitate di filler. In tale configurazione, la matrice assume una struttura reticolare flessibile ma coesa, capace di assorbire e redistribuire le sollecitazioni

meccaniche senza attivare meccanismi di frattura localizzata. Alla concentrazione intermedia di 1.50 wt%, il sistema raggiunge le prestazioni meccaniche ottimali. Come mostrato in Figura 4.20 (curva blu) e riportato in Tabella 4.4, la membrana presenta un'elevata resistenza a trazione (63.7 MPa) accompagnata da un marcato incremento della deformazione a rottura (20.1%), pari a circa il doppio rispetto al campione di riferimento. Questo comportamento può essere attribuito alla formazione di una rete fisica flessibile e dinamica, stabilizzata da interazioni ioniche, legami a idrogeno e interazioni π - π tra i nuclei porfirinici metil-piridinici della TMPyP e i gruppi aromatici e solfonici del s-PEEK. In particolare, la presenza dei gruppi metilici nelle posizioni piridiniche introduce un ingombro sterico moderato attorno al centro cationico, riducendo la rigidità del complesso ionico formato con i gruppi $-\text{SO}_3^-$ del polimero. Ne risulta un'interazione elettrostatica sufficientemente forte da fungere da "ponte fisico" tra le catene, ma non così rigida da ostacolare la mobilità segmentale necessaria alla dissipazione dell'energia meccanica. In sostanza, la TMPyP promuove una rete supramolecolare cooperativa che rafforza la matrice mantenendola al contempo deformabile: l'equilibrio tra punti di ancoraggio non covalenti e mobilità locale consente di incrementare simultaneamente resistenza e duttilità, portando il sistema alle sue massime prestazioni meccaniche nella condizione intermedia di carico in porfirina. Anche alla concentrazione massima analizzata (5 wt%), le membrane contenenti TMPyP mostrano un'elevata deformabilità, sebbene si registri una lieve riduzione del modulo di Young rispetto alla membrana s-PEEK di riferimento. È importante sottolineare che questo comportamento non può essere interpretato come un effetto di plasticizzazione indotto da una maggiore quantità di acqua, poiché sia il water uptake sia il ΔH_{evap} diminuiscono all'aumentare del contenuto di porfirina. Inoltre, le analisi DSC evidenziano un aumento della T_g con la concentrazione di TMPyP, escludendo qualsiasi ipotesi di ammorbidimento della matrice in condizioni secche. La riduzione del modulo elastico osservata alle alte concentrazioni di filler è quindi più coerentemente attribuibile a cambiamenti strutturali nella microfase ionica.

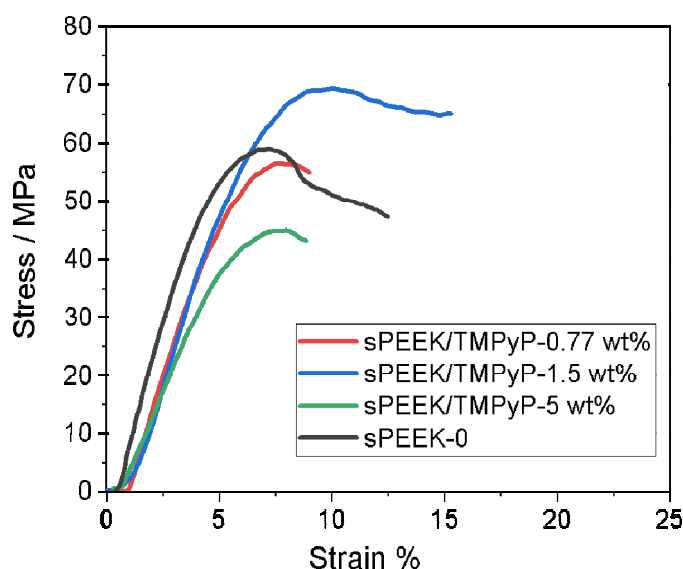


Figura 4.20. Curve sforzo-deformazione delle membrane composite s-PEEK/TMPyP a diverse concentrazioni di filler: 0.77 wt% (rosso), 1.50 wt% (blu) e 5 wt% (verde), sPEEKrecast (nero).

I risultati dei *creep* test in Figura 4.21 sul sistema s-PEEK/TMPyP confermano l'evoluzione strutturale già evidenziata nei test di trazione al variare della concentrazione del filler. Alla concentrazione più bassa (0.77 wt%), la membrana mostra sia una deformazione elastica che una deformazione irreversibile entrambe inferiori rispetto ai valori osservati per il campione di s-PEEK puro (Tabella 4.7). Questa riduzione suggerisce una maggiore stabilità viscoelastica, con un comportamento più controllato sia nella fase elastica che in quella plastica. Nonostante la ridotta rigidità evidenziata in creep, nei test di trazione questa formulazione mostra prestazioni meccaniche migliorate rispetto al s-PEEK di riferimento, indicando che la maggiore deformabilità osservata non deriva da un cedimento strutturale, bensì da un effetto plastificante moderato. La presenza della TMPyP (0.77wt%) nella matrice polimerica risulta sufficiente a incrementare l'adattabilità meccanica del sistema, permettendo di assorbire e redistribuire le sollecitazioni meccaniche senza innescare fenomeni di frattura localizzata. All'aumentare della concentrazione di TMPyP a 1.50 wt%, si osserva una netta riduzione della deformazione elastica e un leggero calo anche della deformazione irreversibile. Questi dati indicano un rafforzamento del *network* tra la porfirina e la matrice, in linea con l'eccellente risposta meccanica evidenziata nei test di trazione, dove la membrana mostra sia un'elevata resistenza a trazione sia un modulo elastico più elevato rispetto alla membrana recast. Il sistema appare quindi meccanicamente più stabile, grazie alla formazione di una rete dinamica di interazioni secondarie (ioniche, π - π e legami a idrogeno) che migliorano la coesione interna pur mantenendo una buona mobilità segmentale.

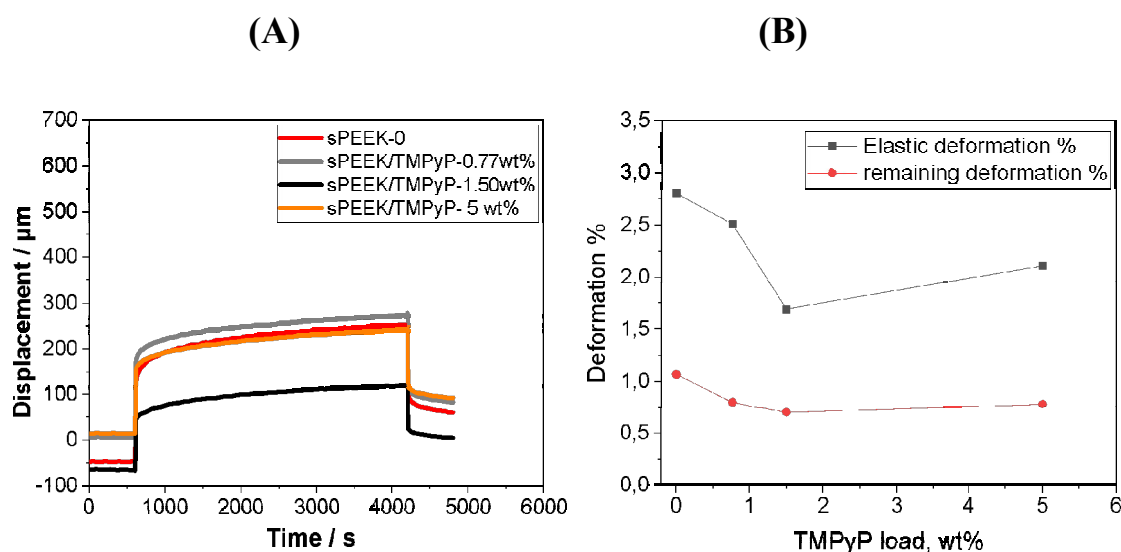


Figura 4.21. (A) Curve di creep di membrane composite contenenti diverse quantità di TMPyP. Le membrane analizzate sono: sPEEK pura (rossa), TMPyP/sPEEK (0.77wt%) (grigio), TMPyP/sPEEK (1.50wt%) (nero) e TMPyP/sPEEK (5wt%) (arancione); le concentrazioni indicate si riferiscono al rapporto in peso tra filler e polimero; (B) valori di deformazione elastica (quadrati neri) e di deformazione irreversibile (cerchi rossi) in funzione del contenuto di porfirina.

Membrana	$\Delta\%$ deformazione elastica	$\Delta\%$ deformazione irreversibile
sPEEK-recast	2.8	1.1
sPEEK-0.77-TMPyP	2.5	0.8
sPEEK-1.50-TMPyP	1.7	0.7
sPEEK-5-TMPyP	2.1	0.8

Tabella 4.7. Valori di deformazione reversibile e irreversibile (in percentuale) delle membrane sPEEK/TMPyP ottenuti dai test di creep. I dati si riferiscono alle stesse membrane rappresentate in Figura 4.21.

Questo equilibrio si riflette nella maggiore capacità del materiale di sopportare sollecitazioni prolungate con bassa deformazione permanente, suggerendo una viscoelasticità ben controllata. Alla concentrazione massima analizzata (5 wt%), si osserva un aumento sia della deformazione elastica sia di quella irreversibile nei test di creep rispetto al campione con 1.50 wt% di TMPyP (Tabella 4.7). Tuttavia, entrambi i valori rimangono inferiori rispetto a quelli misurati per il s-PEEK puro. Questo comportamento, solo in apparenza controintuitivo, va interpretato alla luce del fatto che TMPyP non esercita un effetto plasticizzante sulla matrice: le analisi DSC mostrano infatti un aumento della temperatura di transizione vetrosa con il contenuto di filler, indicando un irrigidimento intrinseco del polimero in condizioni secche. L'incremento della deformazione osservato nei creep test in condizioni umide può essere correlato principalmente all'azione dell'acqua assorbita, che schermando le interazioni ioniche tra la porfirina cationica e i gruppi solfonici del sPEEK rende tali legami più deboli e dinamici sotto carico prolungato. La rete polimerica, pur mantenendo la coesione conferita dalla TMPyP, diventa quindi più suscettibile alla deformazione, come confermato anche dal leggero calo del modulo di Young osservato nei test di trazione. Un ulteriore contributo può derivare dalla microstruttura del sistema ad alto contenuto di filler: l'aggregazione più marcata della TMPyP riduce l'efficienza delle interazioni filler-polimero, producendo zone localmente meno vincolate e quindi più deformabili. Ciò giustifica la maggiore mobilità segmentale rilevata nei creep test, pur in assenza di un aumento del contenuto di acqua totale. Nonostante ciò, la deformazione irreversibile rimane contenuta e risulta inferiore non solo rispetto al s-PEEK puro ma anche rispetto al campione con minore contenuto di TMPyP. Questo indica che la membrana, pur più flessibile, mantiene una struttura reticolare efficace, capace di limitare il flusso viscoso e di recuperare parzialmente la forma al termine del carico. Nel complesso, i dati DMA confermano quanto già osservato nei test di trazione: il sistema s-PEEK/TMPyP presenta un comportamento meccanico bilanciato, in cui l'aggiunta del filler cationico — in particolare a concentrazioni intermedie — permette di migliorare la resistenza meccanica senza compromettere deformabilità e stabilità viscoelastica.

s-PEEK/TPPS

Un comportamento meccanico più articolato è stato osservato nei sistemi s-PEEK/TPPS, dove la natura anionica e fortemente idrofilica della porfirina ha determinato una risposta duale, strettamente dipendente dalla concentrazione del filler. Come si può notare dalle curve sforzo-deformazione illustrate in Figura 4.22, all'aumentare della concentrazione di filler, il comportamento meccanico del sistema evolve in modo non lineare. Alla concentrazione intermedia di 1.50 wt% (Figura 4.22, curva blu), le curve *stress-strain* mostrano un miglioramento delle proprietà meccaniche: il modulo elastico aumenta fino a raggiungere valori comparabili a quelli del s-PEEK puro (1193 MPa), mentre la resistenza a trazione raggiunge un massimo di 63.3 MPa. Questi risultati sono accompagnati da un'elevata resistenza e da un'estensione marcata della fase plastica, indicando una maggiore capacità del materiale di assorbire energia meccanica senza fratturarsi. In questa condizione, la TPPS presente all'interno dei domini ionici polimerici sia come aggregati-J che nella forma monomerica, contribuisce a rendere le membrane composite meccanicamente più performanti. L'autoassemblaggio nel microambiente del s-PEEK dà origine ad aggregati supramolecolari di tipo J, la cui dimensione e quantità risultano più controllate, mentre le molecole non aggregate instaurano interazioni multiple e specifiche con la matrice, quali legami a idrogeno, stacking π - π e interazioni elettrostatiche tra il core protonato e i gruppi solfonici del polimero. L'insieme di queste interazioni dà luogo a un network più coeso, in cui le porfirine agiscono da nodi funzionali capaci di migliorare la connessione tra le catene polimeriche. Questo network dinamico consente una più efficace redistribuzione delle sollecitazioni meccaniche, migliorando al contempo la resistenza alla trazione e la capacità di deformarsi plasticamente senza compromettere l'integrità strutturale. Tuttavia, a concentrazioni più elevate (5 wt%), si assiste a un marcato degrado delle proprietà meccaniche. Il modulo elastico si riduce drasticamente (526 MPa), quasi dimezzandosi rispetto al campione di riferimento, mentre anche la resistenza a trazione cala sensibilmente (31.1 MPa). Pur registrandosi un'elongazione a rottura ancora elevata (13.8%), il comportamento globale della membrana tende verso quello di un materiale debolmente reticolato o gommoso, con caratteristiche viscoelastiche accentuate. Questo collasso strutturale è riconducibile all'eccessivo contenuto di TPPS, che disturba la continuità della rete polimerica e destabilizza le interazioni coesive. I risultati dei test di creep condotti sui sistemi s-PEEK/TPPS (Figura 4.23) mostrano un comportamento viscoelastico fortemente dipendente dalla concentrazione del filler anionico.

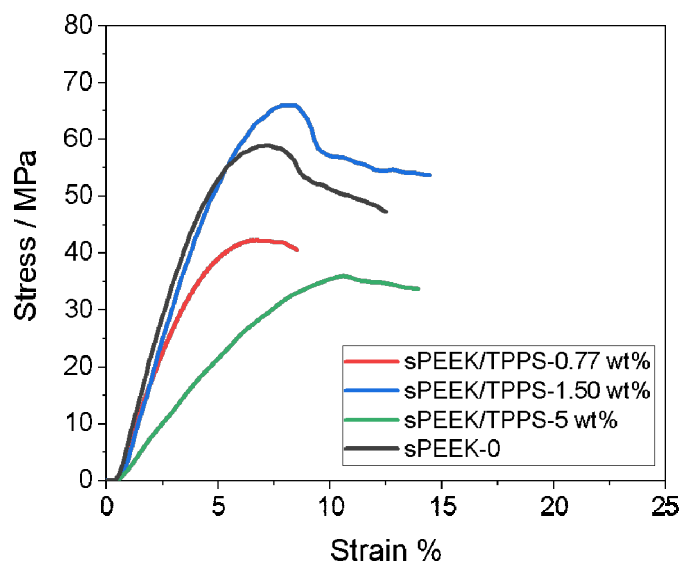


Figura 4.22. Curve sforzo-deformazione delle membrane composite sPEEK/TPPS a diverse concentrazioni di filler: 0.77 wt% (rosso), 1.50wt% (blu) e 5 wt% (verde), sPEEKrecast (nero).

Come riportato in Tabella 4.8, le variazioni percentuali della deformazione elastica e di quella irreversibile evidenziano un andamento non lineare, coerente con la natura duale della TPPS e con le tendenze già osservate nei test di trazione. Alla concentrazione più bassa (0.77 wt%), la membrana mostra un lieve incremento sia della deformazione elastica che di quella irreversibile rispetto al s-PEEK puro. Tale aumento suggerisce una moderata riduzione della rigidità viscoelastica del sistema, riconducibile all'elevata idrofilicità e alla carica anionica della TPPS, che può interferire con le interazioni ioniche interne alla matrice s-PEEK. In questa condizione, la porfirina agisce come un debole plastificante, incrementando la mobilità segmentale e favorendo un comportamento più flessibile, ma al contempo meno coeso. A concentrazioni intermedie (1.50 wt%), il comportamento si inverte: si osserva una riduzione marcata di entrambe le componenti di deformazione ($\Delta\%$ elastica = 1.6; $\Delta\%$ irreversibile = 0.3), indicativa di un sistema più rigido e meccanicamente stabile. L'evidente diminuzione della deformazione irreversibile, in particolare, suggerisce la formazione di una rete di interazioni più efficiente tra TPPS e la matrice polimerica. In questa formulazione, la TPPS risulta ben distribuita all'interno dei domini ionici e partecipa alla creazione di una struttura fisicamente reticolata tramite legami a idrogeno e interazioni elettrostatiche tra i gruppi solfonici del polimero e le cariche protonate della porfirina. Tale rete dinamica conferisce al materiale una viscoelasticità più controllata e una maggiore resistenza al flusso viscoso, in piena coerenza con l'aumento del modulo elastico e della resistenza a trazione osservati nei test statici. All'aumentare della concentrazione di TPPS fino a 5 wt%, il sistema mostra un parziale recupero della deformabilità: la deformazione elastica e quella irreversibile crescono leggermente rispetto al campione intermedio, pur restando inferiori ai valori del s-PEEK di riferimento. Questo andamento suggerisce un progressivo indebolimento delle interazioni coesive interne, probabilmente dovuto all'eccessiva presenza del filler anionico che, superata una soglia critica, disturba la continuità della rete polimerica e favorisce la formazione di aggregati supramolecolari meno integrati nella matrice. L'elevata idrofilicità della TPPS può inoltre favorire l'assorbimento di acqua, contribuendo a un comportamento più plastico e a un aumento della mobilità segmentale sotto carico prolungato. Nel complesso, i dati ottenuti dai

test meccanici confermano che il sistema s-PEEK/TPPS presenta una finestra ottimale di concentrazione in cui la porfirina anionica contribuisce a migliorare la stabilità viscoelastica e la resistenza meccanica del materiale.

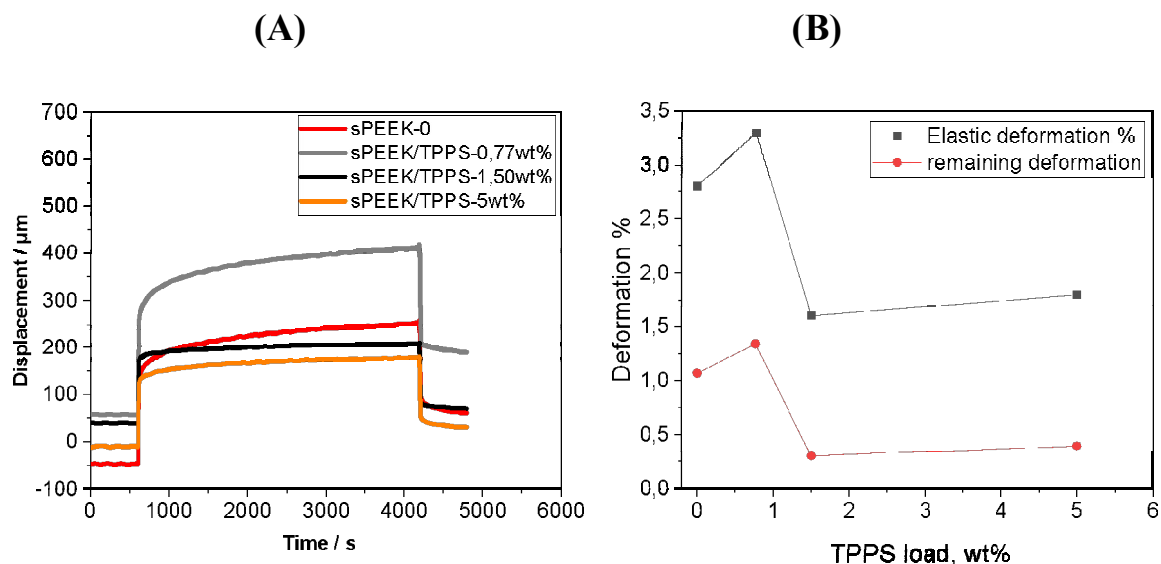


Figura 4.23. (A) curve di creep di membrane composite contenenti diverse quantità di TPPS. Le membrane analizzate sono: s-PEEK pura (rossa), TPPS/s-PEEK (0.77wt%) (grigio), TPPS/s-PEEK (1.50wt%) (nero) e TPPS/s-PEEK (5wt%) (arancione); le concentrazioni indicate si riferiscono al rapporto in peso tra filler e polimero; (B) valori di deformazione elastica (quadrati neri) e di deformazione irreversibile (cerchi rossi) in funzione del contenuto di porfirina.

Membrana	$\Delta\%$ deformazione elastica	$\Delta\%$ deformazione irreversibile
s-PEEK-recast	2.8	1.1
s-PEEK-0.77-TPPS	3.3	1.3
s-PEEK-1.50-TPPS	1.6	0.3
s-PEEK-5-TPPS	1.8	0.4

Tabella 4.8. Valori di deformazione reversibile e irreversibile (in percentuale) delle membrane sPEEK/TPPS ottenuti dai test di creep. I dati si riferiscono alle stesse membrane rappresentate in Figura 4.23.

Solo a concentrazioni intermedie la TPPS è in grado di rafforzare il materiale attraverso la formazione di una rete di interazioni specifiche e controllate. A dosaggi inferiori o superiori, prevalgono invece fenomeni di destabilizzazione, legati sia alla presenza degli aggregati-J all'interno dei domini ionici che all'eccessiva idrofilicità del filler, che compromettono la coesione strutturale e la stabilità meccanica del composito. Questi risultati evidenziano l'importanza di un controllo preciso della concentrazione e della distribuzione del filler, elementi chiave per l'ottimizzazione delle proprietà meccaniche nei sistemi a base s-PEEK/porfirina. In conclusione, l'analisi meccanica comparativa dei tre sistemi s-

PEEK/porfirina mette in evidenza come la natura chimica del filler, il suo stato di aggregazione e la sua interazione con la matrice influenzino profondamente il comportamento meccanico delle membrane. La possibilità di modulare parametri chiave come rigidità, resistenza e deformabilità attraverso una progettazione molecolare mirata – che tenga conto della carica, della funzionalizzazione periferica e della capacità di instaurare interazioni non covalenti – rappresenta un elemento strategico per l'ottimizzazione delle prestazioni dei materiali. Tra i sistemi studiati, quello basato su TMPyP si è distinto per l'equilibrio meccanico ottenuto in un ampio intervallo di concentrazioni, grazie alla formazione di una rete ionica efficace, flessibile e reversibile. Questi risultati aprono la strada allo sviluppo di membrane composite ingegnerizzate *ad hoc*, pensate per applicazioni elettrochimiche avanzate – come celle PEMFC, elettrolizzatori e sistemi di separazione ionica – in cui le proprietà meccaniche devono essere perfettamente integrate con quelle di conduzione e stabilità chimica, per garantire durabilità e performance a lungo termine.

4.2.7 Conducibilità protonica

Prima di procedere con i test in cella PEMFC in condizioni operative reali, sono state effettuate le misure di conducibilità protonica *in-plane* sulle membrane composite a base di s-PEEK/porfirine al fine di confrontare il loro comportamento anche a temperature elevate e in condizioni di ridotta umidificazione, contesto in cui si osserva una maggiore differenziazione in funzione della struttura della porfirina e del suo grado di organizzazione strutturale all'interno della matrice polimerica. L'analisi è stata condotta preliminarmente su membrane composite con un basso contenuto di porfirina, pari allo 0.77% in peso. I valori di conducibilità protonica, riportati in Figura 4.24, sono stati misurati a diverse temperature in condizioni di umidità relativa pari al 75%. A bassa temperatura (40 °C), l'andamento della conducibilità riflette principalmente le proprietà chimico-fisiche delle membrane, in particolare la concentrazione protonica disponibile nei canali ionici. La membrana contenente TMPyP, caratterizzata dalla più elevata concentrazione protonica $[H^+]$ (1.9 M), mostra infatti una delle conducibilità iniziali più alte, nonostante il contenuto d'acqua relativamente ridotto ($W_{up} = 38\%$). Analogamente, la membrana con TPPS, con una $[H^+]$ pari a 1.7 M, presenta valori di conducibilità comparabili. Al contrario, la membrana contenente TPYP, che possiede una concentrazione protonica inferiore (1.4 M), risulta meno conduttiva. Questo comportamento può essere ricondotto alle condizioni operative iniziali del test, che prevedeva una fase di condizionamento a 30 °C sotto umidificazione completa ($RH = 100\%$). Di conseguenza, i valori misurati a 40 °C risultano ancora parzialmente influenzati dalla presenza di acqua residua nella membrana, la quale a tale temperatura non subisce una significativa perdita di idratazione. Nel passaggio da 40 °C a 60 °C si osserva quindi una diminuzione della conducibilità protonica per tutte le membrane analizzate. Tale calo non può essere attribuito a un processo di disidratazione, poiché durante la misura viene mantenuta un'umidificazione costante ($RH = 75\%$), ma piuttosto è ipotizzabile che sia dovuto ad una ridistribuzione dell'acqua interna e al conseguente adattamento della membrana al nuovo equilibrio idrico imposto dalle condizioni operative successive al pre-condizionamento ad alta umidità. La membrana contenente TPPS rappresenta tuttavia un'eccezione, mostrando un comportamento difforme rispetto alle altre. A 80 °C essa presenta un incremento della conducibilità, attribuibile all'instabilità ad alte temperature degli aggregati

di tipo J all'interno dei canali di trasporto. L'innalzamento della temperatura fino a 100 °C determina un incremento della conducibilità protonica per tutte le membrane analizzate, ad eccezione della s-PEEK–TPPS (0.77% in peso). In quest'ultima, l'andamento anomalo è attribuibile alla limitata stabilità termica degli aggregati J. A 100 °C si osserva infatti un decremento della conducibilità e l'assenza del marcato *swelling* della matrice polimerica che tipicamente caratterizza i polimeri aromatici solfonati alle alte temperature. È noto che, in condizioni di completa umidificazione, lo *swelling* irreversibile di queste membrane insorge già intorno agli 80 °C²⁷⁹; a umidità intermedia (RH = 75%), come nel presente studio, tale fenomeno risulta fortemente attenuato e tende a manifestarsi solo a temperature più elevate. Questo comportamento, pur contribuendo a mantenere relativamente stabile la conducibilità fino a 100 °C, non impedisce la successiva disgregazione degli aggregati J, osservata a 110 °C per tutte le percentuali di TPPS.

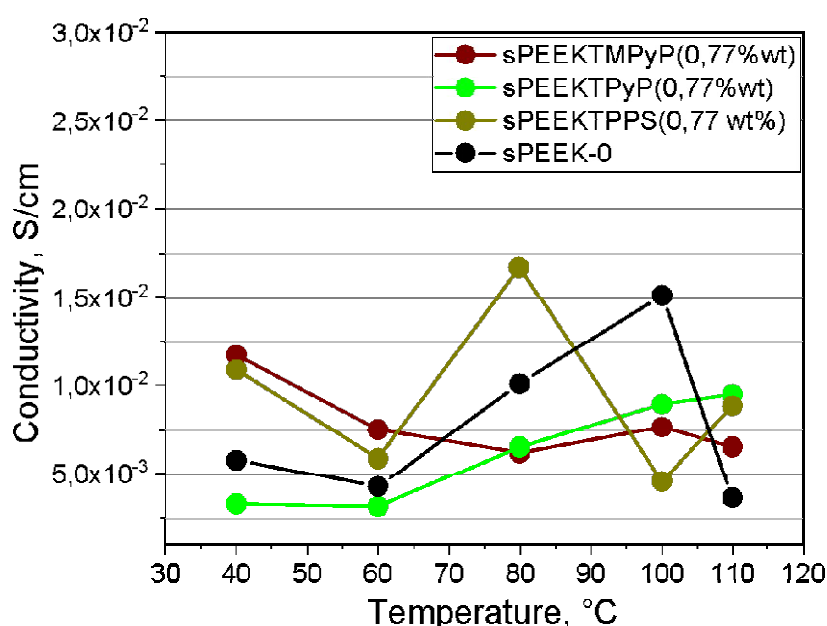


Figura 4.24. Andamento della conducibilità protonica delle membrane in funzione della temperatura, a umidità relativa costante (RH = 75%) e con un contenuto di porfirina pari a 0.77 wt%.

A tale temperatura, la membrana s-PEEK pura mostra un calo della conducibilità, attribuibile allo *swelling* della matrice e alla conseguente perdita delle proprietà meccaniche. Al contrario, nella membrana contenente TPPS (0.77wt%) si registra un aumento della conducibilità, imputabile a uno *swelling* controllato della matrice, innescato dalla disaggregazione degli aggregati J ed al rilascio di monomeri di TPPS in grado di interagire con la matrice polimerica contribuendo temporaneamente al mantenimento del trasporto protonico. L'andamento osservato potrebbe inoltre essere correlato ad una transizione termica in prossimità di tale intervallo di temperatura. Le evidenze spettroscopiche in situ, ottenute tra 60 e 90 °C e in condizioni di RH = 100%, confermano infatti che gli aggregati J, inizialmente presenti e funzionali al trasporto protonico, si disassemblano progressivamente con l'aumento della temperatura, riportando la TPPS nella sua forma diacida non aggregata. Questo processo è accompagnato da un parziale rilascio del cromoforo dalla matrice polimerica e dallo *swelling* irreversibile della membrana, con conseguente compromissione dell'integrità dei canali ionici e

riduzione dell'efficienza complessiva della conduzione protonica. In netto contrasto con quanto osservato per la membrana contenente TPPS, le membrane composite con TMPyP e TPyP mostrano una stabilità termica e idrolitica significativamente superiore, mantenendo valori di conducibilità elevati fino a 100 °C. Queste evidenze confermano che la resistenza della membrana a condizioni operative severe dipende in modo critico dalla struttura del filler porfirinico e dalle sue interazioni con la matrice s-PEEK. Un aspetto particolarmente interessante è che, nonostante il ridotto contenuto d'acqua (W_{up}) delle membrane contenenti TMPyP e TPyP, esse riescono a conservare – e nel caso della TMPyP addirittura a migliorare – le proprie prestazioni a 110 °C. Ciò suggerisce che, oltre alla quantità di acqua disponibile, rivestono un ruolo determinante la riorganizzazione dei domini idrofili e l'efficiente confinamento dei protoni nei canali ionici. È verosimile che, in queste condizioni, il trasporto protonico possa avvenire anche attraverso percorsi meno dipendenti dalla presenza di acqua libera, grazie alla formazione di domini ionici ben strutturati che facilitano la mobilità protonica in condizioni di parziale disidratazione. Nel complesso, questi risultati evidenziano come le membrane composite innovative contenenti basse percentuali di porfirina siano in grado di mantenere un adeguato livello di idratazione funzionale e di garantire una conducibilità protonica efficiente anche in condizioni operative severe, caratterizzate da alta temperatura e bassa umidità. Tale comportamento è attribuibile alla capacità delle porfirine di interagire in modo favorevole con la matrice s-PEEK, contribuendo alla stabilizzazione della microstruttura e preservando la continuità del *network* ionico responsabile del trasporto dei protoni. In Figura 4.25 è riportato l'andamento dei valori di conducibilità protonica delle membrane composite e del parametro λ misurati a 30 °C e con RH del 100% in funzione del contenuto di porfirine. L'introduzione della porfirina TPPS fino a una concentrazione ottimale di 0.77 wt% comporta un incremento significativo della conducibilità, con un valore massimo pari a 53 mS/cm, superiore a quanto comunemente riportato in letteratura per membrane a base di s-PEEK con DS analogo e misurate in condizioni operative simili, fatta eccezione per i casi in cui vengano impiegati conduttori protonici aggiuntivi^{280,281}. Questo miglioramento può essere attribuito alla presenza di aggregati J della TPPS all'interno dei domini idrofilici della membrana, come evidenziato dai dati di fluorescenza risolta nel tempo e dalle analisi SAXS⁹⁶. Tali aggregati contribuiscono ad aumentare significativamente la disponibilità d'acqua nella membrana e contribuiscono al meccanismo di trasporto protonico, come confermato anche dagli andamenti dei parametri IEC, W_{up} e λ riportati in Figura 4.3 e in Tabella 4.2. Al contrario, un ulteriore incremento del contenuto di TPPS, fino a 1.5 e 5 wt%, determina una netta diminuzione della conducibilità protonica. Questo comportamento è attribuibile alla maggiore presenza della forma monomerica o dimerica della porfirina, rispetto agli aggregati J, che si osserva alle concentrazioni più elevate. Tali specie tendono a interagire maggiormente con i gruppi funzionali della matrice, ostacolando la formazione di canali continui per il trasporto protonico. Dunque, sebbene i valori di IEC, W_{up} e λ rimangano pressoché costanti alle concentrazioni più elevate di TPPS, questo non garantisce una conducibilità elevata. Nel caso delle membrane s-PEEK\TPyP, si osserva un comportamento differente rispetto al sistema contenente TPPS. In particolare, la conducibilità protonica a RT e RH=100% tende a diminuire all'aumentare del contenuto di porfirina, effetto attribuibile alle interazioni tra i gruppi piridinici della TPyP e i gruppi solfonati della matrice s-PEEK, che possono ostacolare la mobilità dei protoni e compromettere la continuità dei canali di trasporto.

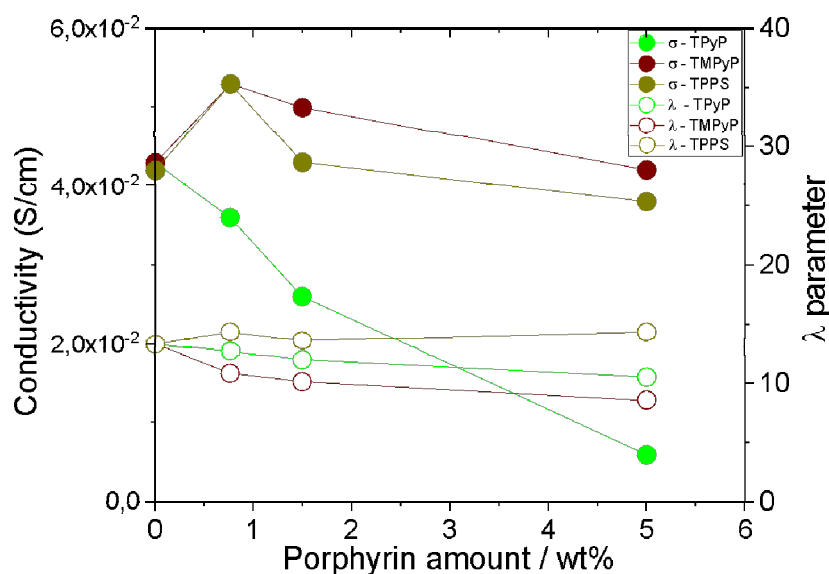


Figura 4.25. Andamento della conducibilità protonica e del parametro λ in funzione del contenuto di porfirina nelle membrane. Condizioni operative: $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\text{RH} = 100\%$.

Tuttavia, il campione contenente 0.77 wt% di TPyP rappresenta un'eccezione significativa: presenta un valore di conducibilità simile a quello della membrana s-PEEK pura, verosimilmente grazie a un valore analogo di λ ($\lambda = 13$) in condizioni di totale umidificazione a RT. Anche in condizioni di $\text{RH} = 75\%$ tale membrana possiede una minore sensibilità ai fenomeni di disidratazione rispetto agli altri campioni, probabilmente per via delle sue proprietà intrinseche che favoriscono la ritenzione di acqua. Al contrario, le membrane con carichi superiori di TPyP evidenziano un rapido calo della conducibilità, con valori inferiori a 0.01 mS/cm, al di sotto del limite di sensibilità dello strumento, dovuto a un marcato fenomeno di disidratazione. Per quanto riguarda le membrane composite contenenti TMPyP, l'andamento della conducibilità protonica è simile a quanto osservato per il sistema s-PEEK/TPPS. Si registra un massimo per il campione con 0.77 wt% di porfirina, seguito da una leggera diminuzione a 1.5 wt% e da un calo più marcato a 5 wt%, dove la conducibilità ritorna a valori comparabili a quelli della membrana priva di porfirina (42–43 mS/cm). Questo comportamento può essere interpretato in relazione ai dati chimico-fisici rilevati. In particolare, l'incremento iniziale della conducibilità a 0.77 wt% può essere attribuito a una distribuzione omogenea della TMPyP nella matrice s-PEEK e alla formazione di percorsi protonici ben organizzati. A questa concentrazione, nonostante il contenuto totale d'acqua e il parametro λ siano leggermente inferiori rispetto alla membrana pura, l'acqua presente risulta funzionalmente efficace per il trasporto protonico, grazie alla formazione di domini ionici ordinati. Con l'aumento della concentrazione di TMPyP a 1.5 e 5 wt%, la conducibilità protonica diminuisce, in accordo con la progressiva riduzione del parametro λ e del Wup a RT, che indicano una minore disponibilità di acqua libera nella membrana. Tale comportamento è da ricondurre alle intense interazioni elettrostatiche tra le cariche positive della TMPyP e i gruppi solfonici del polimero, che possono schermare i siti idrofili e limitare l'assorbimento dell'acqua. Sebbene la IEC aumenti lievemente con l'aggiunta di TMPyP fino al 5wt%, tale incremento non è sufficiente a compensare la ridotta capacità della membrana di trattenere acqua e la conseguente interruzione

dei percorsi di conduzione protonica. Di conseguenza, la combinazione tra minore contenuto di acqua libera e possibile saturazione dei siti acidi si traduce in una diminuzione della conducibilità protonica alle alte concentrazioni di porfirina. A 80 °C (Figura 4.26 A), le membrane s-PEEK/TPPS hanno mostrato le migliori prestazioni in tutto l'intervallo di concentrazioni investigato, seguite dalle membrane s-PEEK/TMPyP. Le prestazioni più basse sono state invece registrate per le membrane contenenti TPyP. L'aumento della temperatura fino a 100 °C (Figura 4.26 B) modifica l'andamento generale, sebbene si osservi un calo complessivo della conducibilità per tutti i sistemi rispetto alla membrana s-PEEK di riferimento, attribuibile alla combinazione di temperatura elevata e ridotta umidità. In queste condizioni, tuttavia, le membrane s-PEEK/TMPyP mantengono valori di conducibilità elevati, indicando che il fenomeno di *swelling* non compromette significativamente le proprietà meccaniche della matrice. Al contrario, le membrane s-PEEK/TPPS mostrano una riduzione contenuta della conducibilità, come confermato anche dalle curve di polarizzazione riportate nel paragrafo successivo. Le membrane contenenti TPyP continuano invece a presentare le prestazioni più basse. Portando la temperatura a 110 °C (Figura 4.26 C), si osserva un aumento delle prestazioni per tutte le membrane contenenti lo 0.77wt% di filler porfirinico rispetto alla membrana di s-PEEK, mantenendo un comportamento simile a quello osservato a 80 °C. In particolare, la membrana s-PEEK/TPPS (0.77 wt%) mostra un picco anomalo di conducibilità in queste condizioni, probabilmente riconducibile allo *swelling* irreversibile della membrana, alla disaggregazione degli aggregati J e al conseguente rilascio di monomeri di TPPS. Un comportamento analogo, seppur meno marcato, è stato osservato anche per la membrana s-PEEK/TPyP (0.77wt%), che sembra beneficiare delle sue peculiari proprietà di resistenza alla disidratazione, come già emerso nei test condotti a diverse temperature e a RH = 75%, descritti all'inizio di questo paragrafo (Figura 4.24). Come mostrato in Figura 4.26 (C), a 110°C l'aumento della concentrazione della TPPS o della TMPyP fino al 5 wt% mantiene valori di conducibilità superiori a quello della membrana s-PEEK recast e stabili in queste condizioni drastiche. Tale risultato può essere ricondotto all'effetto di rinforzo meccanico esercitato dai fillers all'interno della matrice, che aiuta a preservare le proprietà della matrice polimerica anche a temperature elevate. In particolare, per le membrane a base di s-PEEK/TPPS, grazie allo *swelling* della matrice dopo la decomposizione degli aggregati J nei domini ionici polimerici. In queste condizioni, il sistema s-PEEK/TPyP mostra invece una forte riduzione della conducibilità protonica, a causa dell'eccessivo *swelling* della matrice e la conseguente perdita delle proprietà meccaniche. Come sarà approfondito nel paragrafo successivo, l'andamento della conducibilità protonica in-plane alle alte temperature (80–110 °C) e in condizioni di RH pari al 75% risulta pienamente coerente con le evidenze sperimentali ottenute dalle prove condotte in cella PEMFC singola.

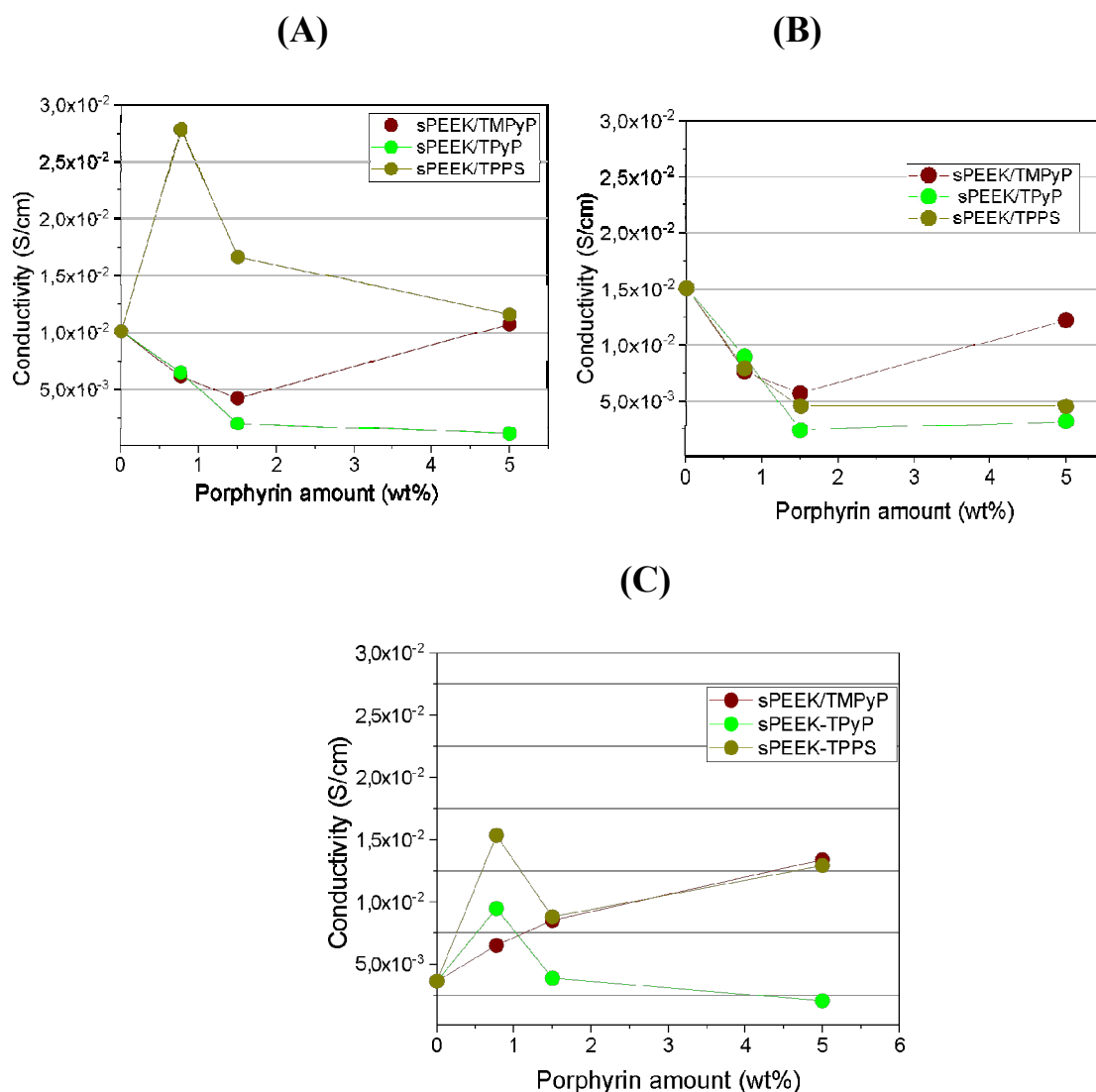


Figura 4.26. Andamento della conducibilità protonica in funzione del contenuto di porfirina, a RH ridotta (75%) e a diverse temperature: A) 80 °C, B) 100 °C, C) 110 °C.

4.2.8 Caratterizzazione elettrochimica e prestazioni in celle a combustibile PEMFC

Come fase conclusiva dello studio, tenendo conto dei risultati precedenti, le membrane composite con lo 0.77% wt % di porfirine sono state testate in configurazione reale di cella singola PEMFC da 25 cm², al fine di valutarne le prestazioni elettrochimiche in condizioni operative reali e confrontarle con quelle della membrana s-PEEK di riferimento. L'obiettivo finale è infatti quello di aumentare le performance delle PEM, con particolare attenzione alla riduzione della dipendenza dall'umidità e dal contenuto d'acqua, criticità ben note per le membrane polimeriche convenzionali. Le curve di polarizzazione riportate in Figura 4.27 A evidenziano come, a 80 °C e con RH = 75%, le prestazioni elettrochimiche delle membrane composite contenenti diverse porfirine allo 0.77% in peso risultino coerenti con i dati precedentemente ottenuti sulla conducibilità protonica in-plane.

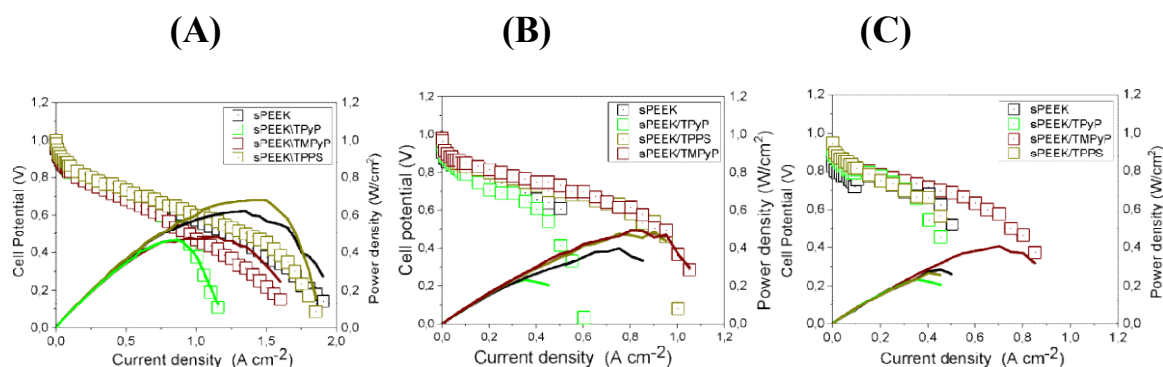


Figura 4.27. Curve di polarizzazione delle membrane composite sPEEK\porfirina, misurate a: A) 80 °C, B) 100 °C e C) 110 °C, in condizioni di RH = 75%. Il contenuto totale di porfirina è pari allo 0.77 wt%.

Membrana	80°C 75%RH			100°C 75%RH			110°C 75%RH		
	OCV (Volt)	CD@0.6V (A/cm ²)	Max PD (mW/ cm ²)	OCV (Volt)	CD@0.6V (A/cm ²)	Max PD (mW/ cm ²)	OCV (Volt)	CD@0.6V (A/cm ²)	Max PD (mW/ cm ²)
sPEEK	0.970	0.903	623	0.940	0.503	400	0.860	0.450	321
sPEEK-TPPS	0.900	1.051	680	0.982	0.802	487	0.950	0.491	266
sPEEK-TMPyP	0.990	0.802	502	0.982	0.802	495	0.950	0.651	406
sPEEK-TPyP	0.970	0.752	463	0.960	0.403	245	0.910	0.353	233

Tabella 4.9. Dati elettrochimici di OCV, densità di corrente a 0.6 V e densità di potenza massima per le membrane composite sPEEK/porfirina a 80-100-110°C e RH = 75-100 %. Contenuto totale di porfirina pari allo 0.77wt%.

In particolare, la membrana s-PEEK/TPPS mostra le migliori prestazioni elettrochimiche, seguita dalla membrana s-PEEK recast e dalla s-PEEK/TMPyP, mentre la membrana s-PEEK/TPyP evidenzia le performance più basse. Tali risultati sono in accordo con i dati chimico-fisici, strutturali e funzionali, in particolare nelle misure di IEC e conducibilità protonica. L'introduzione della TPPS all'interno della matrice s-PEEK comporta un aumento della densità di gruppi sulfonati, determinando un incremento dell'IEC e, di conseguenza, un miglioramento del trasporto protonico. Inoltre, si ritiene che la formazione di aggregati J della TPPS all'interno dei domini idrofilici della membrana contribuisca ulteriormente alla conduzione protonica: tali strutture, infatti, sono in grado di trattenere molecole d'acqua e di agire come canali protonici acidi, facilitando la migrazione dei protoni lungo percorsi preferenziali. L'effetto combinato dell'aumento della IEC e della formazione di strutture conduttive nei domini idrofili si traduce in un significativo miglioramento delle prestazioni elettrochimiche della membrana s-PEEK/TPPS, in termini sia di densità di corrente che di densità di potenza, rispetto sia alla membrana s-PEEK recast che a quella contenente TMPyP o la TPyP, testate alle medesime condizioni operative. Inoltre, la membrana s-PEEK/TPPS ha evidenziato una maggiore capacità di adsorbimento e ritenzione dell'acqua rispetto alle altre membrane composite analizzate. Questa proprietà si rivela particolarmente vantaggiosa per la stabilità operativa della cella: da un lato limita il fenomeno di *drying-out* in condizioni di basso RH, dall'altro contribuisce a mitigare il rischio di *flooding catodico* a elevate densità di corrente. Al contrario, nei sistemi contenenti TMPyP e TPyP, caratterizzati da un ridotto *water*

uptake, il limitato contenuto d'acqua può ostacolare i fenomeni di *back-diffusion* dell'acqua dal catodo, penalizzando le prestazioni della FC soprattutto in condizioni operative a bassa RH. Come riportato in Tabella 4.9, tutti i MEA testati hanno evidenziato valori soddisfacenti di OCV, generalmente superiori a 0.95 V, indicativi di una buona integrità strutturale delle membrane, di un'adeguata separazione tra i gas reagenti e dell'assenza di fenomeni significativi di crossover di H₂. Tali risultati confermano la struttura densa e compatta delle membrane, nonché l'omogeneità e la qualità dell'assemblaggio dei MEA. Inoltre, tutte le configurazioni hanno raggiunto densità di potenza massima superiori a 450 mW/cm², con la prestazione più elevata registrata per la membrana s-PEEK/TPPS, che ha raggiunto un valore massimo pari a 680 mW/cm². All'aumentare della temperatura fino a 100 °C, l'andamento osservato viene mantenuto (Figura 4.27 B), sebbene si registri una riduzione delle prestazioni per tutte le membrane, a causa dell'effetto combinato dell'elevata temperatura e della ridotta umidità. Anche in queste condizioni operative, i valori di OCV si mantengono elevati, indicando che il fenomeno di *swelling* non compromette le proprietà meccaniche delle membrane. In ogni caso, la membrana contenente TMPyP ha evidenziato una stabilità elettrochimica significativamente superiore, come risulta dai dati riportati in Tabella 4.9: la densità di corrente a 0.6 V rimane sostanzialmente invariata rispetto alle condizioni a temperatura inferiore, indicando una resistenza buona agli stress termici e un'efficace gestione dell'acqua all'interno della cella. La densità di corrente a 0.6 V rappresenta un indicatore particolarmente rilevante, poiché questo valore di potenziale è quello a cui si opera in un sistema di stack reale. La riduzione della densità di potenza massima è risultata minore rispetto agli altri MEA testati, a conferma della buona conservazione della conducibilità protonica e della migliore microstruttura della membrana. Questo comportamento è in netto contrasto con quanto generalmente osservato per membrane polimeriche convenzionali, come il Nafion®, che a temperature superiori agli 80 °C e in condizioni di umidità relativa ridotta tendono a mostrare un drastico calo prestazionale, principalmente a causa della disidratazione e della conseguente perdita di conducibilità ionica. La presenza del TMPyP sembra invece favorire un microambiente interno più stabile, probabilmente grazie a interazioni specifiche tra il filler e la matrice polimerica, che migliorano la ritenzione di acqua e la stabilità strutturale sotto condizioni operative critiche. Un ulteriore incremento della temperatura a 110 °C (Figura 4.27 C) comporta una diminuzione delle prestazioni per le membrane s-PEEK e s-PEEK\TPPS, a causa del fenomeno di *swelling*, come già discusso nel comportamento della conducibilità protonica. Le membrane contenenti porfirine con gruppi piridilici mantengono invece un comportamento simile a quello osservato a 100 °C, con le migliori prestazioni ottenute dalla membrana s-PEEK\TMPyP. I valori di OCV rimangono superiori a 900 mV per le membrane composite, grazie all'effetto di rinforzo meccanico dovuto all'introduzione del filler. Al contrario, la membrana s-PEEK tal quale mostra un calo dell'OCV attribuibile allo *swelling* della matrice e alla conseguente perdita di proprietà meccaniche. In ogni caso, la membrana s-PEEK\TMPyP mostra una densità di potenza massima superiore a 400 mW/cm² e una densità di corrente pari a 651 mA/cm² a 0.6 V. Visti i buoni risultati ottenuti con la membrana a base di s-PEEK/TMPyP, si è voluto investigare l'effetto del passaggio di scala. Si è infatti realizzato un MEA con dimensioni da 250 cm², e lo si è caratterizzato in una monocella di stack con tali dimensioni. Ciò ha permesso di valutare il comportamento elettrochimico in condizioni operative più rappresentative di un'applicazione reale. In Figura 4.28 sono riportate le curve di

polarizzazione ottenute a 80 °C e 95 °C della cella singola da 250 cm² operante a pressione ambiente. Poichè si è operato a pressione ambiente si è deciso di operare a 95 °C, per evitare possibili problematiche legate ai fenomeni di ebollizione di H₂O nei sistemi di umidificazione e di raffreddamento della monocella dello stack. I valori di OCV si mantengono comparabili a quelli registrati nella cella singola da 25 cm², nonostante una fisiologica riduzione delle prestazioni, attribuibile agli effetti dello *scale-up*, alle diverse condizioni operative e alle inevitabili variazioni introdotte dalla diversa configurazione di test. Ciononostante, è stata dimostrata con successo la scalabilità della membrana, con un incremento dell'area attiva di un ordine di grandezza. Per quanto a nostra conoscenza, non sono attualmente disponibili in letteratura studi che descrivano l'utilizzo di membrane composite a base di s-PEEK e porfirine con una superficie attiva così estesa, né la loro applicazione in configurazioni di tipo stack. Questo risultato rappresenta dunque un avanzamento significativo verso l'impiego di tali materiali in dispositivi a celle a combustibile a scala reale.

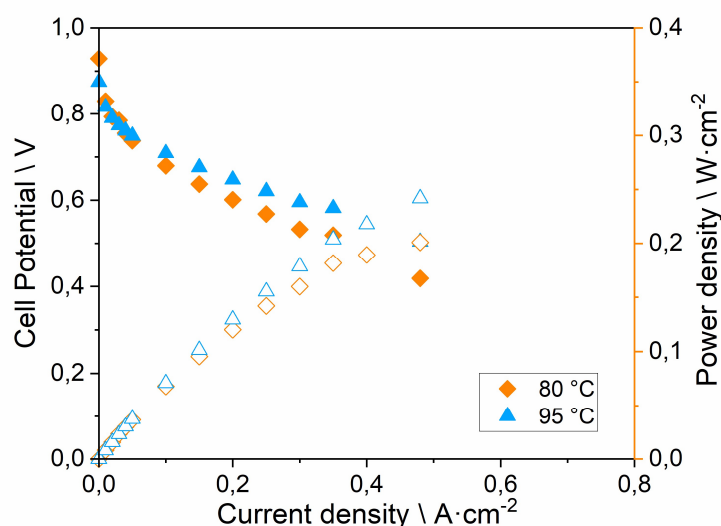


Figura 4.28. Curve di polarizzazione registrate per la cella singola da 250 cm² a due diverse temperature operative: 80 °C (triangoli in grigio) e a 95 °C (quadrati in arancione) per la membrana s-PEEK/TMPyP, in condizioni di RH=75% e pressione atmosferica. Contenuto totale di porfirina pari allo 0.77 wt%.

4.3 Conclusioni

In questo capitolo sono stati presentati lo sviluppo e la caratterizzazione di membrane polimeriche composite a base di s-PEEK e porfirine (TPPS, TMPyP e TPyP), progettate per applicazioni in celle a combustibile a membrana polimerica (PEMFC) alimentate a idrogeno. Il processo di preparazione mediante Doctor-Blade *casting* è stato identificato come metodo affidabile ed efficiente per ottenere membrane con elevata omogeneità strutturale, buona dispersione del filler e riproducibilità dello spessore. La composizione delle membrane è stata modulata variando il contenuto di porfirina tra 0 e 5 wt%, al fine di valutare in modo sistematico l'influenza del filler porfirinico sulle proprietà chimico-fisiche, strutturali e

funzionali del materiale. È stata condotta una caratterizzazione completa, comprendente analisi chimico-fisiche (IEC, *water uptake*, *swelling*), indagini spettroscopiche tramite UV-Vis e di fluorescenza, analisi strutturali avanzate mediante scattering a raggi X (SAXS), analisi termiche (DSC), prove meccaniche statiche e dinamiche, misure di conducibilità protonica in-plane, test in cella PEMFC. L'integrazione di queste tecniche ha permesso di ottenere una comprensione approfondita del comportamento dei materiali, evidenziando le relazioni tra formulazione, microstruttura e prestazioni elettrochimiche. Le tecniche spettroscopiche UV-Vis e di fluorescenza si sono rivelate strumenti particolarmente sensibili ed economicamente vantaggiosi per monitorare l'ambiente locale delle porfirine all'interno della matrice polimerica, fornendo indicazioni sulla protonazione, sulle forme di aggregazione e sulle interazioni specifiche con i gruppi solfonici del polimero. L'analisi congiunta dei parametri chimico-fisici — IEC, *water uptake*, λ e variazioni dimensionali — mostra chiaramente come la risposta delle membrane composite dipenda in modo significativo dalla natura chimica e dalla carica del filler porfirinico. Le membrane contenenti TMPyP evidenziano la maggiore interazione con i gruppi solfonici del s-PEEK: la presenza delle cariche positive del cromoforo favorisce un intenso legame elettrostatico che riduce l'assorbimento d'acqua e lo swelling, aumentando la coesione della matrice e limitando la mobilità segmentale. La TPyP induce un comportamento analogo, seppur meno marcato, poiché la protonazione degli azoti piridinici compete con i gruppi solfonici, riducendo progressivamente IEC e idratazione. Al contrario, la TPPS, in virtù della sua tendenza alla formazione di aggregati J all'interno dei domini idrofili, incrementa IEC e contenuto d'acqua, favorendo la presenza di microdomini acquosi. Tuttavia, l'elevato *Wup* associato alla TPPS comporta una maggiore espansione dimensionale e una minore coesione strutturale, effetti che possono penalizzare la stabilità della membrana. L'analisi SAXS ha fornito indicazioni fondamentali sulla nanostruttura delle membrane polimeriche. La TPPS, grazie alla sua natura anionica e alla tendenza ad autoassemblarsi in aggregati di tipo J, induce un aumento della distanza tra i domini ionomerici accompagnato da una marcata diminuzione dell'intensità del picco, segno di un progressivo riempimento dei canali idrofili e di una riduzione del contrasto elettronico con la matrice polimerica. Al contrario, TMPyP e TPyP mostrano un comportamento opposto: la forte interazione ionica con i gruppi solfonici del s-PEEK determina un incremento dell'intensità del picco ionomerico all'aumentare del contenuto di porfirina, indicativo di una più netta separazione di fase e di un'organizzazione più ordinata dei domini idrofili. L'effetto è più pronunciato nel caso della TPyP, per la quale lo spostamento del picco verso valori di q più bassi risulta solo marginale. Questo comportamento suggerisce che la protonazione degli azoti piridinici nei domini ionici porta alla formazione di complessi ionici stabili che rendono i domini più compatti e strutturati. A conferma, il picco ionomerico della membrana contenente il 5% in peso di TPyP risulta non solo il più intenso, ma anche il più stretto, evidenziando una separazione di fase particolarmente marcata. Le modifiche strutturali evidenziate dalle analisi SAXS trovano un riscontro diretto nelle proprietà fisico-chimiche e termiche delle membrane. In particolare, l'analisi DSC mostra che l'introduzione delle porfirine modifica in modo significativo la T_g del s-PEEK, con un effetto strettamente dipendente dalla natura chimica del filler. Le porfirine cationiche TMPyP e TPyP determinano un marcato incremento della T_g , che cresce progressivamente con il contenuto di porfirina. Nel caso della TMPyP, l'aumento è graduale e quasi lineare, raggiungendo circa 212 °C al 5 wt%. L'effetto è ancora più pronunciato per la

TPyP, che porta la T_g oltre i 220 °C alla massima concentrazione studiata. Questo comportamento è coerente con la formazione di una rete estesa di interazioni ioniche e legami a idrogeno tra le porfirine protonate e i gruppi solfonici del s-PEEK, che irrigidisce la matrice e limita la mobilità segmentale delle catene. La TPPS, al contrario, produce solo un modesto innalzamento della T_g , con valori che rimangono prossimi a quelli della membrana di riferimento. Questo comportamento suggerisce che, sebbene la TPPS interagisca con i domini idrofili del polimero, tali interazioni non si traducano in un reticolamento fisico efficace né in un aumento significativo della rigidità della matrice. La presenza di aggregati J, già individuati dalla caratterizzazione strutturale, sembra contribuire principalmente alla modifica dell'idratazione piuttosto che all'irrigidimento del polimero. Le analisi meccaniche, condotte mediante prove di trazione uniaxiale e DMA, mostrano che il comportamento delle membrane composite è fortemente influenzato sia dalla natura della porfirina sia dalla sua concentrazione all'interno della matrice s-PEEK. Le membrane s-PEEK/TMPyP evidenziano un chiaro effetto rinforzante: all'aumentare del contenuto di filler si osservano un incremento progressivo del modulo elastico, della resistenza a trazione e della tensione di snervamento, accompagnato da una maggiore capacità di deformazione prima della rottura. Tale comportamento risulta coerente con l'aumento di T_g e con la presenza di solide interazioni ioniche tra le cariche positive della TMPyP e i gruppi solfonici del polimero, che conferiscono maggiore coesione strutturale senza penalizzare la duttilità della membrana. Le membrane s-PEEK/TPyP mostrano invece una risposta più articolata. A basse concentrazioni (0.77 wt%) la TPyP induce un comportamento più fragile, con riduzione dell'allungamento a rottura e della capacità di dissipare deformazione. Tuttavia, con l'aumentare del contenuto di porfirina, tutte le principali proprietà meccaniche — modulo elastico, resistenza a rottura e tensione di snervamento — migliorano significativamente, portando il materiale a prestazioni comparabili a quelle delle membrane contenenti TMPyP e della membrana recast. Questo passaggio da un regime fragile a uno rinforzato è in pieno accordo con l'incremento della T_g e con la formazione di complessi ionici molto stabili tra le specie TPyP protonate e i gruppi $-\text{SO}_3^-$ della matrice. Le membrane s-PEEK/TPPS presentano infine un comportamento meccanico più sensibile alla concentrazione del cromoforo. A basse quantità (0.77 wt%) la TPPS contribuisce a un moderato aumento della rigidità, mentre a concentrazioni più elevate prevale un effetto plastificante, caratterizzato dalla riduzione del modulo elastico e da un aumento della fragilità. Questo comportamento è coerente con la maggiore idrofilia della TPPS e con la sua capacità di trattenere acqua, che riduce la coesione tra le catene polimeriche e limita l'effetto di rinforzo osservato nei sistemi contenenti porfirine cationiche. Le misure di conducibilità protonica in-plane a 30–110 °C e RH = 100% mostrano che le membrane s-PEEK/TPPS raggiungono il valore massimo a basso contenuto di porfirina (0.77 wt%), grazie agli aggregati J che favoriscono il trasporto protonico e la ritenzione d'acqua; concentrazioni maggiori riducono la conducibilità per la predominanza di specie monomeriche e dimeriche. Le membrane s-PEEK/TPyP presentano conducibilità simile alla matrice pura a 0.77 wt%, mentre carichi più elevati comportano un forte calo dovuto alle interazioni tra gruppi azotati protonati e i gruppi solfonici carichi negativamente che ostacolano il trasporto protonico. Infine, le membrane s-PEEK/TMPyP mostrano alta conducibilità a 0.77 wt% per effetto della distribuzione uniforme della porfirina e della formazione di domini protonici ben organizzati; all'aumentare del contenuto, la conducibilità diminuisce gradualmente a causa della minore disponibilità di acqua libera, pur restando

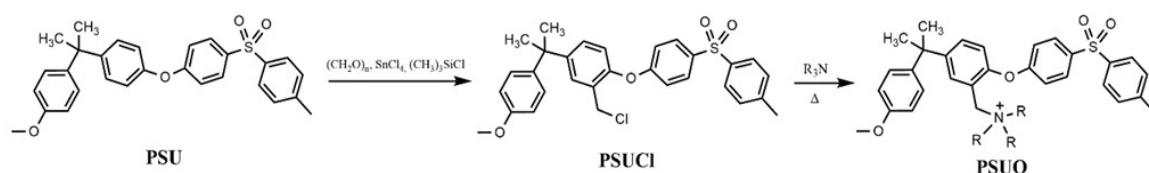
generalmente superiore alla matrice pura. Alle alte temperature (80–110 °C) e a RH = 75%, le membrane s-PEEK/TMPyP mantengono valori di conducibilità elevati, indicando che lo swelling della matrice non compromette le proprietà meccaniche. Le membrane s-PEEK/TPPS mostrano una riduzione contenuta della conducibilità, mentre quelle contenenti TPyP presentano le prestazioni più basse. A 110 °C, le membrane con 0.77 wt% di porfirina evidenziano un incremento della conducibilità rispetto alla matrice pura, con un picco marcato per la s-PEEK/TPPS dovuto a *swelling* irreversibile e disaggregazione degli aggregati J; comportamenti simili, seppur meno pronunciati, si osservano per s-PEEK/TPyP. Con concentrazioni maggiori di TPPS o TMPyP fino al 5 wt%, la conducibilità rimane stabile e superiore alla membrana pura grazie all'effetto di rinforzo meccanico dei filler, mentre sistemi s-PEEK/TPyP ad alte concentrazioni subiscono una forte riduzione della conducibilità per eccessivo *swelling* e perdita di integrità meccanica. I test elettrochimici in configurazione *single-cell* hanno confermato la correlazione tra natura e contenuto delle porfirine e le prestazioni delle membrane. A 0.77 wt% di filler, le membrane s-PEEK/TPPS mostrano le migliori prestazioni a 80 °C e RH = 75%, grazie all'incremento dell'IEC e alla formazione di aggregati J che facilitano il trasporto protonico e la ritenzione d'acqua. Le membrane s-PEEK/TMPyP mantengono valori elevati di densità di corrente e potenza anche a 100–110 °C, evidenziando una maggiore stabilità termica e idrolitica rispetto agli altri sistemi, mentre le membrane s-PEEK/TPyP mostrano le performance più basse. Tutti i MEA presentano OCV elevati (>0,9 V) e densità di potenza massima superiori a 400 mW/cm², confermando integrità strutturale e qualità dell'assemblaggio. Il test su MEA da 250 cm² conferma che la membrana s-PEEK/TMPyP mantiene elevate prestazioni anche a scala maggiore, con OCV comparabili alla cella da 25 cm² e solo una lieve riduzione della densità di corrente dovuta allo scale-up. Questo risultato dimostra la scalabilità del materiale, la robustezza della matrice polimerica e rappresenta il primo esempio di applicazione di membrane s-PEEK/porfirine su superfici così estese, aprendo la strada all'impiego in dispositivi a celle a combustibile a scala reale.

Capitolo 5

Membrane a scambio anionico per applicazioni nelle AEMFC

5.1 Introduzione

Le membrane a scambio anionico (AEM) rappresentano una classe di materiali polimerici di grande interesse per applicazioni elettrochimiche, quali celle a combustibile alcaline, elettrolizzatori e dispositivi di separazione ionica^{183,282}. Tuttavia, nelle AEMFC a idrogeno il loro impiego è attualmente limitato da alcune criticità. In particolare, i principali problemi associati all'utilizzo delle AEM riguardano la bassa conducibilità ionica e la limitata stabilità chimica in ambiente alcalino. A differenza delle PEMFC, in cui il Nafion costituisce uno standard riconosciuto a livello internazionale, nel campo delle AEM non esiste ancora una membrana di riferimento. Inoltre, tra i prodotti commerciali disponibili si riscontra una produzione su scala ridotta e costi di fabbricazione elevati, che rappresentano ostacoli significativi alla loro diffusione su larga scala. Diverse aziende, tra cui Fumatech, Tokuyama, Dioxide Materials, Ionomr, Orion Polymer, Versogen ed Evonik, hanno sviluppato membrane AEM impiegabili in dispositivi elettrochimici avanzati come l'elettrolisi alcalina dell'acqua (AEMWE), la co-elettrolisi e le celle a combustibile (AEMFC) alimentate sia a idrogeno che ad alcoli diretti^{283,284}. Molti lavori riportano l'uso di membrane sviluppate in laboratorio basate su diverse matrici polimeriche, tra cui polisolfoni, polieterchetoni, polimeri parzialmente fluorurati, polifenilenossido, polibenzimidazolo, polietilene, poli arilenepiperidinio, e altri^{196,283-286}. Una delle strategie più comuni consiste nella sintesi di polisolfoni funzionalizzati con gruppi trialchilammonici, ottenuti mediante reazioni di tipo $\text{S}_\text{N}2$ su derivati clorometilati del polimero³⁰⁴ (Schema 5.1). Il polisulfone bisfenolo (PSU) è un materiale termoplastico e termostabile ad elevata robustezza, con una struttura a catena aromatica non fluorurata in cui i gruppi fenilici 1,4-disostituiti sono separati da eteri, etili o gruppi solfonile ($-\text{SO}_2$). Il PSU non è conduttivo e pertanto necessita di opportune funzionalizzazioni tramite l'introduzione di gruppi cationici per renderlo idoneo all'impiego come membrana AEM.



Schema 5.1. Metodo classico di funzionalizzazione del polisulfone (PSU).

Tra le diverse tipologie di gruppi cationici studiati per queste membrane, si trovano ammonio, imidazolio, guanidinio, triazolo, fosfonio e solfonio. Tuttavia, solo i gruppi ammonio quaternari

dimostrano una stabilità adeguata in ambienti fortemente alcalini. In particolare, i gruppi QA basati su trimetilammina sono quelli più approfonditamente studiati, grazie alla loro buona resistenza alle condizioni aggressive tipiche delle membrane alcaline^{187,287}. Le membrane come la FAA3-50 della Fumatech basate su PSU, offrono numerosi vantaggi per le applicazioni energetiche, tra cui una buona resistenza meccanica alle alte temperature, ottime proprietà elettriche, chimiche e ossidative, e un'elevata stabilità in un ampio intervallo di pH (2–13)^{198,288}. Nonostante tali caratteristiche, le prestazioni in cella risultano ancora limitate da una conducibilità relativamente modesta e da una stabilità a lungo termine non ottimale. In letteratura sono stati recentemente riportati studi sull'utilizzo di soluzioni dello ionomero commerciale FAA3 per ottimizzare la struttura degli elettrodi. Una delle strategie adottate consiste nel miscelare lo ionomero commerciale con solventi a basso punto di ebollizione, al fine di ridurre la quantità di solvente ad alto punto di ebollizione e influenzare positivamente la distribuzione e le dimensioni medie dei pori negli elettrodi. La solubilizzazione in solventi a basso punto di ebollizione ha permesso con successo l'impiego del materiale in AEMFC²⁸⁹. Tuttavia, trattandosi di un materiale coperto da brevetto, la composizione esatta e il grado di funzionalizzazione non sono noti, rendendo complessa l'analisi delle relazioni tra struttura e prestazioni. Si ritiene tuttavia che il polimero sia basato su un poli(eter-sulfone) bromurato, funzionalizzato con gruppi QA del tipo 4,4'-diazabicyclo[2.2.2]ottano (DABCO) (parte sperimentale, Figura 2.2 C). Le proprietà strutturali e funzionali delle AEM a base di FAA3, in particolare la conducibilità ionica, la stabilità meccanica e la resistenza chimica, dipendono fortemente dalle condizioni di sintesi dei polimeri e, in modo significativo, dal processo di fabbricazione del film. Tra i parametri più critici rientrano il tipo di solvente di casting, la concentrazione della soluzione polimerica, la temperatura di evaporazione e le condizioni di essiccamento, poiché influenzano l'organizzazione microstrutturale delle catene polimeriche e la distribuzione delle fasi idrofiliche e idrofobiche. Per lo studio svolto in questo progetto sono stati impiegati materiali disponibili in commercio e, in particolare, due differenti tipi di ionomero FAA3 per la fabbricazione di membrane per AEMFC. Le soluzioni ionomeriche sono state stratificate su piastre di vetro riscaldate mediante la tecnica Doctor-Blade e sottoposte a processi di evaporazione a temperatura controllata. Successivamente, i campioni sono stati sottoposti a step di purificazione e scambio ionico, come descritto di seguito. L'attività sperimentale ha previsto lo studio dell'influenza del tipo di solvente e della temperatura di casting sulle proprietà chimico-fisiche, elettrochimiche e strutturali delle AEM ottenute. Le loro caratteristiche funzionali risultano modulabili attraverso la scelta dei solventi organici impiegati nel processo di casting e delle condizioni di preparazione, consentendo un'ottimizzazione mirata delle prestazioni in vista di applicazioni in dispositivi AEMFC.

5.2 Risultati e discussioni

5.2.1 Preparazione delle AEM

Per studiare l'influenza del solvente di casting sulle proprietà strutturali, fisico-chimiche ed elettrochimiche delle membrane a scambio anionico (AEM), sono state realizzate due tipologie di membrane impiegando come ionomero di base il polimero commerciale FAA3. Nel primo caso, lo ionomero è stato utilizzato nella sua forma originale, fornita come dispersione al 10%

in peso in N-metil-2-pirrolidone (NMP). Nel secondo caso, invece, è stato impiegato il film solido di FAA3, solubilizzato in N,N-dimetilacetamide (DMAc) e NMP, mantenendo la stessa concentrazione iniziale di ionomero. Il polimero è stato solubilizzato a temperatura costante mantenendo un rapporto in peso pari al 10 % di polimero, successivamente si è proceduto con una fase di riconcentrazione (parziale evaporazione del solvente) fino a raggiungere una viscosità idonea al casting del film. Le AEM sono state preparate mediante tecnica Doctor-Blade, stratificando la dispersione polimerica su un vetro posto su un filmografo riscaldato a 50 °C, con la lama impostata a 500 µm. Dopo il casting, è stato effettuato uno step di asciugatura a temperatura controllata. Per verificare l'influenza delle temperature di solubilizzazione e di asciugatura sulle proprietà finali delle membrane, sono state investigate due diverse temperature: 50 °C e 80 °C. Le membrane così ottenute sono state infine trattate in soluzione di NaCl 1 M per 72 ore. La preparazione delle membrane partendo dallo ionomero in forma liquida (in NMP) segue un protocollo analogo a quello descritto: anche in questo caso, la soluzione commerciale di FAA3 in NMP è stata trattata alle stesse condizioni sperimentali, variando unicamente la temperatura delle fasi di riconcentrazione ed evaporazione, al fine di valutare in modo mirato l'effetto del solvente di casting. In Figura 5.1 sono mostrate le principali fasi del processo di preparazione di una membrana tipica.



Figura 5.1. Fasi preparazione delle AEM.

Le membrane prodotte si sono presentate omogenee, di colore giallo, lisce e con buona resistenza meccanica. Inoltre, presentano spessori medi compresi tra 30 e 60 µm, con variazioni attribuibili principalmente alle differenze di viscosità e volatilità dei solventi impiegati, che influenzano la cinetica di evaporazione e, di conseguenza, la morfologia finale del film. Nella Tabella 5.1 sono riportate le membrane ottenute, e le condizioni di preparazione.

Membrana	Polimero/ dispersione	Solvente di casting	Concentrazione	T di riconc.	T impostata del filmografo	Spessore (μm)
FAA3-1b	Ionomero	NMP	10wt%	80°C	80°C	29
FAA3-2	Shredded film	DMAc	10wt%	80°C	80°C	35
FAA3-8	Shredded film	NMP	10wt%	80°C	80°C	35
FAA3-5	Ionomero	NMP	10wt%	50°C	50°C	58
FAA3-6	Shredded film	DMAc	10wt%	50°C	50°C	30
FAA3-7	Shredded film	NMP	10wt%	50°C	50°C	35

Tabella 5.1. Membrane ottenute e condizioni sperimentali di preparazione.

5.2.2 Analisi chimico-fisiche, di conducibilità e termogravimetriche delle membrane

Le membrane preparate per questo studio sono state caratterizzate in termini di IEC, conducibilità anionica, stabilità termica, $Wup\%$ e *swelling*, utilizzando tecniche standard, riportate nella sezione sperimentale. Per quanto riguarda i dati di IEC, si osserva che i valori sono inferiori per le membrane in forma OH^- rispetto a quelle in forma Cl^- ; tale comportamento si riscontra sia per le membrane preparate a partire dalla dispersione commerciale che per quelle da polimero solubilizzato in laboratorio (Tabella 5.2). Ciò è attribuibile a una parziale degradazione dei gruppi funzionali QA di tipo DABCO durante il trattamento con KOH per lo scambio del controione. Questo indica che i gruppi funzionali legati alla matrice polimerica sono suscettibili a reazioni di β -eliminazione, nonostante l'inibizione rotazionale dei protoni in posizione β . Infatti, la percentuale di conversione tra gruppi Cl^- e OH^- non raggiunge mai il 100%, in accordo con i meccanismi di degradazione in ambiente alcalino. L'effetto destabilizzante del gruppo DABCO probabilmente deriva da due fattori: il secondo atomo di azoto vicino all'atomo carico positivamente esercita un effetto elettron-attrattore; inoltre, il composto biciclico è soggetto a una considerevole tensione d'anello. La membrana FAA3-5 preparata con lo ionomero commerciale FAA3 disciolto in NMP mostra un valore di IEC superiori al valore nominale indicato nella scheda tecnica (2-2.4 meq/g). All'aumentare della temperatura di evaporazione del solvente si registra una diminuzione della IEC, suggerendo che il solvente possa influenzare le proprietà finali della membrana (FAA3-1). Inoltre, i valori di IEC sia quando il controione è il Cl^- che OH^- , sono superiori per le membrane preparate utilizzando come solvente NMP, indipendentemente che si parta dallo ionomero commerciale o dal polimero solubilizzato in laboratorio. Poiché il punto di ebollizione del NMP è 202 °C, l'evaporazione a temperature inferiori a 80 °C non comporta la completa eliminazione del solvente. Ciò potrebbe portare alla formazione di membrane leggermente porose che, quando trattate con NaCl, contengono residui di ioni cloruro nei pori, non imputabili allo scambio ionico. La tecnica di titolazione non è in grado di discriminare gli

ioni associati ai gruppi funzionali da quelli liberi presenti come eccesso, sovrastimando quindi la IEC. Per quanto riguarda le membrane preparate con DMAc (punto di ebollizione 165 °C), si osserva che la IEC (membrane in forma Cl⁻) rimane quasi invariata al variare della temperatura ed è compresa nell'intervallo nominale (2.4-2.9 meq/g secondo scheda tecnica). Si può quindi presumere che il solvente sia stato quasi completamente eliminato e che le membrane ottenute non presentino la porosità osservata nelle precedenti. Sono state inoltre eseguite analisi TGA per approfondire il ruolo del solvente di casting e valutare la stabilità termica delle membrane. La Figura 5.2 mostra i grafici della perdita di massa dei campioni in forma OH⁻ ottenuti in differenti condizioni di temperatura di riconcentrazione della dispersione polimerica e della temperatura del filmografo.

Membrana	Polimero	Solvente	IEC _{nom} , meq/g	IEC _{Cl} , meq/g	IEC _{OH} , meq/g	Degradazione, %
FAA3-50	-	-	1.85	1.85	1.59	14
FAA3-1 (80°C)	soluzione	NMP	2-2.4	2.40	2.21	8
FAA3-5 (50°C)	soluzione	NMP	2-2.4	2.48	2.39	4
FAA3-2 (80°C)	shredded	DMAc	2.4-2.9	2.59	2.13	18
FAA3-6 (50°C)	shredded	DMAc	2.4-2.9	2.50	2.18	13
FAA3-8 (80°C)	shredded	NMP	2.4-2.9	2.43	2.14	12
FAA3-7 (50°C)	shredded	NMP	2.4-2.9	2.74	2.15	21

Tabella 5.2. Valori di IEC ottenuti dalle titolazioni per le membrane sviluppate, in funzione della temperatura di evaporazione del solvente durante la colatura.

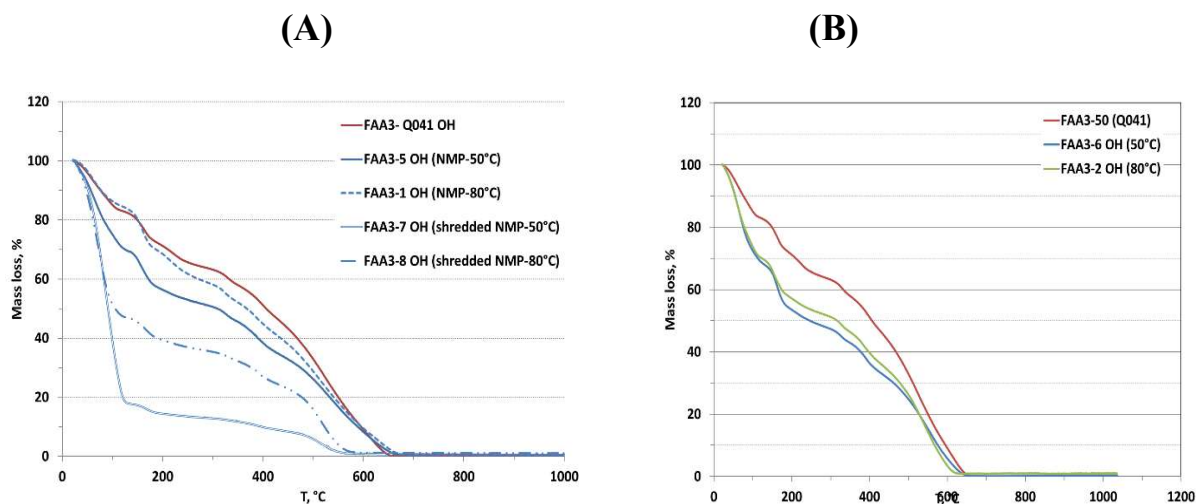


Figura 5.2. Curve termogravimetriche delle membrane in forma OH⁻: (A) membrane ottenute da soluzione di FAA3 in NMP; (B) membrana preparata a partire dal film polimerico triturato disciolto in DMAc.

Analizzando le curve termogravimetriche delle membrane preparate utilizzando come solvente NMP (Figura. 5.2, A), si osserva che la variazione di massa associata alla perdita d'acqua – nella prima porzione della curva, fino a circa 100 °C – risulta più marcata per i campioni FAA3-5 e FAA3-7 preparati con una temperatura di filmografo impostata a 50°C e tende a ridursi con l'aumentare di tale temperatura. Questo comportamento è coerente con i valori di IEC e con la maggiore porosità presumibile per le membrane formate in condizioni di temperatura di casting più basse, che risultano in grado di trattenere quantità più elevate di acqua. La perdita di peso osservata tra 100 e 175 °C, attribuibile alla decomposizione dei gruppi funzionali QA, rimane pressoché costante per tutti i campioni. Le curve termogravimetriche mostrate in Figura 5.2 (B) delle membrane preparate in forma OH⁻ utilizzando DMAc come solvente di casting mostrano un comportamento analogo. Nell'intervallo dalla temperatura ambiente fino a 100 °C, i campioni FAA3-6 (preparato a 50 °C) e FAA3-2 (preparato a 80 °C) presentano una perdita di peso simile, circa il 30%, attribuibile all'acqua superficiale e all'umidità residua. Tuttavia, nell'intervallo tra 150 °C e 200 °C, la membrana FAA3-6 evidenzia una variazione di massa più marcata rispetto a FAA3-2, in accordo con i dati di IEC, indicando una maggiore quantità di siti cationici integri e disponibili per il trasporto anionico. Tuttavia, la pendenza più accentuata della curva TGA della FAA3-6 in questo intervallo, correlata alla degradazione termica dei gruppi QA, suggerisce una stabilità termica inferiore rispetto alla membrana preparata a 80 °C. Tale comportamento può essere ricondotto a una microstruttura meno compatta e a una più pronunciata separazione di fase, che determina una maggiore esposizione dei gruppi QA all'azione dei meccanismi di degradazione termica in ambiente alcalino a queste temperature. La capacità dei gruppi funzionali di trattenere molecole d'acqua è stata quantificata misurando l'assorbimento d'acqua ($W_{up}\%$), l'assorbimento di KOH ($KOH_{up}\%$) e calcolando il parametro λ , come riportato in Tabella 5.3. Come previsto, l'assorbimento sia di acqua che di KOH risulta maggiore per le membrane preparate a temperatura di evaporazione del solvente più bassa (50 °C), mentre diminuisce al crescere di tale temperatura fino a 80 °C, dove si osserva un assorbimento inferiore e comparabile tra i due tipi di membrane. Poiché il parametro λ è generalmente correlato all'idratazione dei gruppi funzionali del polimero, la capacità della membrana di mantenere inalterate le proprietà di coordinazione dell'acqua rappresenta una caratteristica

fondamentale da considerare. In linea con l'assorbimento d'acqua, anche il valore di λ diminuisce all'aumentare della temperatura di evaporazione del solvente. I parametri chimico-fisici quali *KOH uptake*, *water uptake* e il parametro λ variano in accordo con i valori di IEC nominali, forniti dal produttore, e a quelli misurati sperimentalmente per entrambi i controioni. In generale, tutti i parametri chimico-fisici misurati sono superiori per le membrane preparate a 50 °C rispetto alle corrispondenti preparate a 80 °C. In ogni caso, i valori del parametro λ per le membrane preparate a partire dal polimero solubilizzato in laboratorio, sono più elevati rispetto a quelli preparati da soluzione commerciale. Ciò indica che l'idratazione dei gruppi funzionali è superiore per le membrane preparate a partire dallo *shredded* film rispetto allo ionomero commerciale. Questa migliore idratazione potrebbe influire sul meccanismo di conduzione anionica poiché migliorerebbe il trasporto ionico all'interno dei domini idrofilici della matrice polimerica. Per verificare tale ipotesi sono state eseguite su tutte le membrane misure di conducibilità anionica in un intervallo di temperatura compreso tra 30 °C e 80 °C. La scelta di utilizzare la forma Cl^- è motivata dalla maggiore stabilità chimica delle membrane in questa forma rispetto alla forma OH^- , che risulta più suscettibile a reazioni di degradazione e CO_2 presente nell'aria. Le misure in Cl^- consentono quindi di ottenere dati affidabili sulla conducibilità ionica, che possono essere correlati alle prestazioni attese in OH^- tramite opportune considerazioni sulla mobilità degli ioni: la mobilità del Cl^- è inferiore a quella degli OH^- , pertanto i valori di conducibilità misurati in forma Cl^- rappresentano una stima conservativa delle prestazioni reali della membrana in AEMFC. I dati di conducibilità anionica in funzione della temperatura sono riportati in Figura 5.3. Per tutte le membrane si osserva un incremento della conducibilità all'aumentare della temperatura. I grafici mostrano l'andamento a RH del 100% alimentando la cella con azoto. Le curve relative ai valori misurati a diverse temperature seguono lo stesso andamento, in accordo con gli altri dati chimico-fisici, in particolare con IEC e λ .

Membrana	Polimero	Solvente	KOH up %	Wup %	λ (OH)
FAA3-50	-	-	70	17	6
FAA3-1 (80°C)	soluzione	NMP	144	33	8
FAA3-5 (50°C)	soluzione	NMP	206	24	6
FAA3-2 (80°C)	shredded	DMAc	162	53	14
FAA3-6 (50°C)	shredded	DMAc	240	60	15
FAA3-8 (80°C)	shredded	NMP	160	52	13
FAA3-7 (50°C)	shredded	NMP	208	69	18

Tabella 5.3. Capacità di scambio ionico (IEC), assorbimento d'acqua (Wup%), assorbimento di KOH (KOHuptake%) e parametro λ delle membrane preparate a diverse temperature di casting.

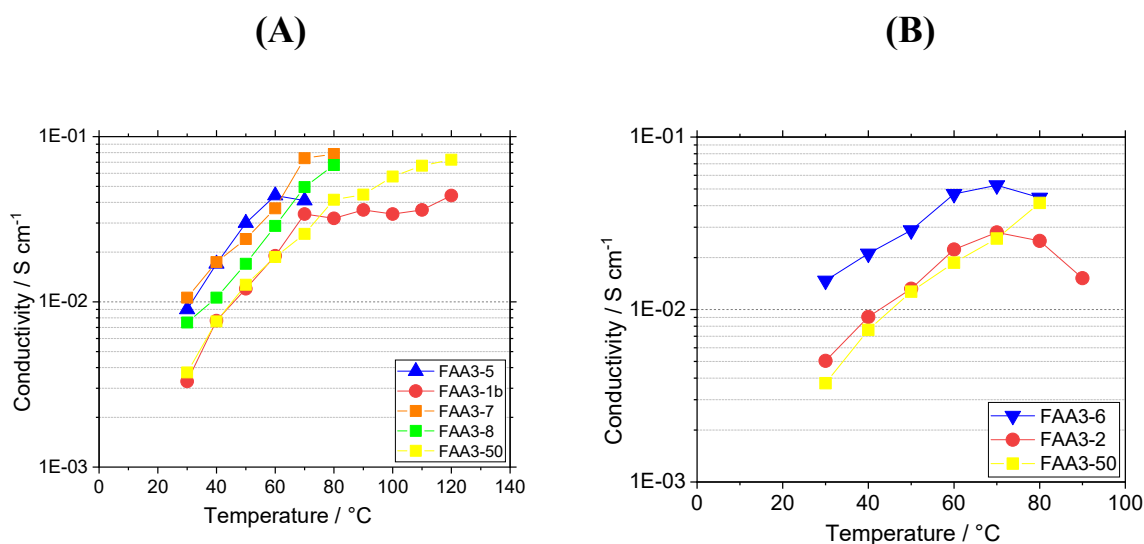


Figura 5.3. (A) Conducibilità anionica delle membrane (forma Cl^-) preparate utilizzando NMP e (B) DMAc come solvente di casting. Intervallo di temperature investigato (30-120°C), RH 100%.

Per le membrane in forma Cl^- preparate con NMP (Figura 5.3A), la temperatura di evaporazione del solvente durante il casting influenza in modo significativo la conducibilità anionica. Infatti, la membrana FAA3-1 (80 °C), il cui valore di IEC corrisponde a quello nominale, presenta valori di conducibilità inferiori rispetto alle altre. Per quanto riguarda la FAA3-5, si osserva una conducibilità più elevata rispetto alla analoga trattata a 80°C, in

accordo con i parametri chimico-fisici e i dati termogravimetrici. Le membrane preparate a partire dal polimero solubilizzato in NMP, seguono lo stesso andamento delle analoghe preparate con lo ionomero commerciale, pur mostrando valori di conducibilità superiori. Nel caso delle membrane preparate utilizzando DMAc (Figura 5.3, B), si nota un comportamento simile a quello delle membrane con NMP. Osservando le figure si può notare come per le membrane FAA3-1, FAA3-5 (NMP), FAA3-2 e FAA3-6 (DMAc) si ha una riduzione della conducibilità oltre i 60 °C, indice di una degradazione meccanica della membrana associata a fenomeni di *swelling* a queste temperature. Questo effetto non viene riscontrato nel caso delle membrane preparate solubilizzando il polimero in NMP, in cui la conducibilità continua ad aumentare fino a 80°C.

5.2.3 Caratterizzazione strutturale SAXS

La caratterizzazione strutturale delle membrane a scambio anionico condotta mediante *Small Angle X-ray Scattering* (SAXS) ha permesso di indagare la struttura su scala nanometrica della matrice polimerica e valutare l'influenza del solvente di casting, della temperatura di evaporazione e dello ionomero. Le misure SAXS sono state effettuate su campioni allo stato secco, così da escludere le riorganizzazioni strutturali associate all'idratazione. Le curve SAXS delle membrane FAA3 preparate in diverse condizioni sono riportate in Figura 5.4. Tutti i campioni mostrano un andamento qualitativamente simile, caratterizzato da un decadimento monotono dell'intensità all'aumentare di q e dall'assenza di un picco ionomerico ben definito nel range di q analizzato. Questo comportamento indica che, allo stato secco, le membrane FAA3 non presentano una separazione di fase ionica ordinata su scala nanometrica, ma piuttosto una distribuzione disordinata dei domini ionici all'interno della matrice polimerica. L'assenza di un picco ionomerico è attribuibile al ridotto contrasto elettronico tra le regioni idrofile contenenti i gruppi funzionali quaternari di ammonio e il backbone polimerico in assenza di molecole d'acqua. Nonostante la similitudine generale delle curve, le differenze nello scattering a basso q risultano nel complesso limitate tra le membrane preparate in laboratorio, mentre una deviazione più evidente è osservata per la membrana commerciale FAA3-50. In particolare, FAA3-50 mostra un'intensità significativamente più elevata nella regione di basso q rispetto agli altri campioni, suggerendo la presenza di eterogeneità strutturali su scala più ampia o domini ionici di dimensioni maggiori. Al contrario, le membrane ottenute mediante solubilizzazione del polimero e successivo casting, indipendentemente dal solvente impiegato (NMP o DMAc), presentano curve SAXS molto simili tra loro, con intensità comparabili e un andamento più regolare, indice di una microstruttura più compatta e relativamente omogenea. L'analisi delle curve SAXS indica la presenza di domini ionici disordinati e polidispersi. L'assenza di picchi di Bragg suggerisce una morfologia amorfa, mentre le differenze a basso q riflettono variazioni nella connettività e dimensione dei cluster ionici indotte dalla composizione e dal trattamento della membrana. Anche se non è presente un picco netto, si può definire una lunghezza caratteristica d come distanza media fra i cluster ionici da: $d=2\pi/q$ poiché nel nostro caso $q \approx 0.6-1.0 \text{ nm}^{-1}$, d risulta uguale a circa 6-10 nm.

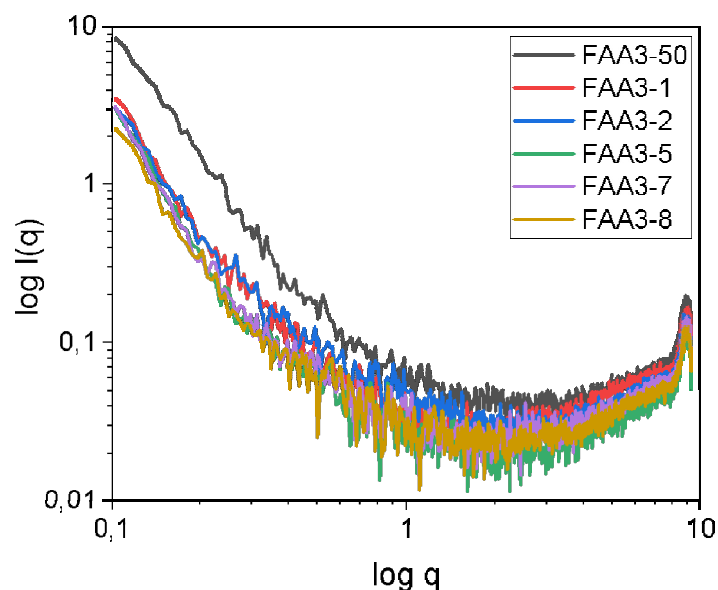


Figura 5.4. Spettri SAXS delle membrane a base di FAA3.

In alternativa, se a basso q si applica l'approssimazione di *Guinier* si ottengono dei domini ionici di circa 4–8 nm, coerenti con la precedente interpretazione. Analizzando le curve a basso q è inoltre possibile osservare un maggiore effetto delle condizioni di preparazione. Le membrane preparate a temperatura di casting più bassa (50 °C), che hanno mostrato valori più elevati di *water uptake*, parametro λ e conducibilità anionica, presentano una lieve ma sistematica intensificazione dello scattering a basso q rispetto alle corrispondenti preparate a 80 °C. Tale comportamento suggerisce la formazione di una microstruttura meno compatta e maggiormente eterogenea, in grado di favorire l'assorbimento di acqua e la successiva riorganizzazione dei domini ionici in condizioni di elevata umidità. Questo risultato è coerente con i dati chimico-fisici e termogravimetrici, che indicano una maggiore porosità e capacità di ritenzione d'acqua per le membrane formate a temperature di evaporazione del solvente inferiori. In letteratura, la presenza di un picco ionomerico ben definito nelle membrane a scambio anionico è comunemente associata a una microseparazione di fase tra domini idrofili e idrofobici. Ad esempio, Qasraniet al.¹⁹⁷ hanno osservato distinti picchi di scattering in membrane a base di PSU cross-linkate in forma OH^- . In tale studio, valori di d più elevati sono stati correlati a una migliore separazione di fase e alla formazione di percorsi di trasporto ionico più efficienti. Nel caso delle membrane FAA3 investigate in questo lavoro, misurate allo stato secco, non si osserva alcun picco ionomerico risolvibile nell'intervallo di q analizzato. Ciò indica che, in assenza di idratazione, i domini ionici risultano fortemente disordinati o di dimensioni inferiori alla risoluzione della tecnica, con un contrasto elettronico insufficiente rispetto alla matrice polimerica. Questo comportamento è coerente con quanto riportato in letteratura per membrane non idratate e suggerisce che la microseparazione di fase responsabile del trasporto ionico si sviluppi prevalentemente in condizioni di elevata umidità. Nel complesso, l'analisi SAXS evidenzia che le differenze osservate nelle proprietà chimico-fisiche, nella conducibilità anionica e nelle prestazioni in cella AEMFC non sono riconducibili, allo stato secco, alla presenza di una morfologia ionica ordinata, bensì a variazioni più sottili nell'omogeneità e nella compattezza della matrice polimerica indotte dal solvente e dalla

temperatura di casting. Tali differenze strutturali costituiscono la base per il diverso comportamento delle membrane in condizioni operative, dove l'idratazione gioca un ruolo chiave nello sviluppo dei canali di trasporto ionico e, di conseguenza, nelle prestazioni elettrochimiche osservate.

5.2.4 Caratterizzazione elettrochimica

Le membrane precedentemente caratterizzate dal punto di vista chimico-fisico sono state ulteriormente valutate in configurazione di cella AEMFC. Le misure elettrochimiche sono state condotte in cella singola utilizzando idrogeno come combustibile e ossigeno come ossidante e una umidificazione del 100%. Le prestazioni sono state acquisite a due diverse temperature operative, 60 °C e 80 °C, al fine di valutare l'influenza della temperatura di esercizio sulla risposta elettrochimica delle diverse membrane.

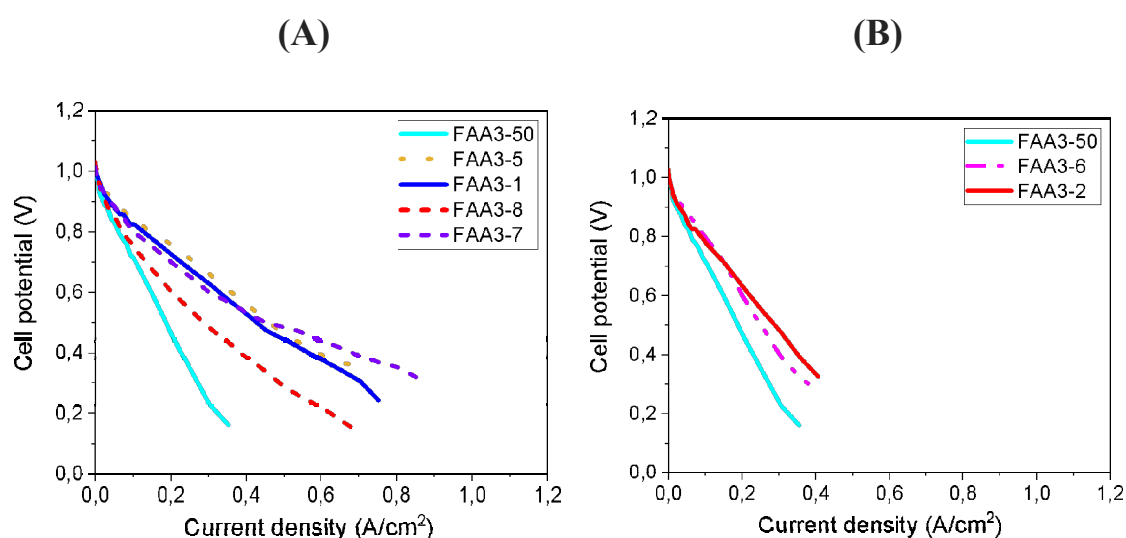


Figura 5.5. Curve I-V a 60°C e RH=100%; (A) membrane preparate con NMP e (B) membrane preparate con DMAc come solvente di casting.

In Figura 5.5 sono riportate le curve di polarizzazione ottenute a 60 °C. L'andamento delle curve è coerente con quanto osservato nelle misure di conducibilità anionica: le membrane caratterizzate da conducibilità più elevata mostrano prestazioni elettrochimiche migliori, mantenendo valori di potenziale più alti all'aumentare della densità di corrente e presentando perdite ohmiche inferiori. Tra le membrane preparate utilizzando NMP come solvente di casting (Figura 5.5, A), le membrane FAA3-5 e FAA3-7 mostrano le prestazioni migliori, mantenendo un potenziale di circa 0.48 V a una densità di corrente di circa 0.50 A cm⁻². La membrana commerciale FAA3-50 presenta invece le prestazioni più basse tra i campioni analizzati e mostra una caduta di potenziale più rapida già a densità di corrente relativamente basse, indicativa di perdite più elevate durante il funzionamento della cella. L'andamento delle curve evidenzia quindi una chiara correlazione tra le proprietà della membrana — in particolare la conducibilità ionica e la microstruttura risultante dal processo di preparazione — e le prestazioni elettrochimiche osservate nella cella AEMFC. Le membrane realizzate impiegando DMAc come solvente di casting mostrano prestazioni elettrochimiche inferiori rispetto alle

membrane analoghe preparate utilizzando NMP. Questo comportamento risulta coerente con i valori di conducibilità ionica precedentemente determinati, che evidenziano una minore efficienza nel trasporto degli ioni OH^- per i campioni ottenuti con DMAc. Dall'analisi delle curve di polarizzazione in Figura 5.5 (B) si osserva infatti una riduzione più rapida del potenziale all'aumentare della densità di corrente, indicativa della presenza di perdite ohmiche e di limitazioni nei fenomeni di trasporto. A basse densità di corrente i valori di potenziale risultano simili per tutte le membrane analizzate, con valori prossimi a 1,0–1,02 V a circuito aperto; tuttavia, all'aumentare della densità di corrente emergono differenze più evidenti nel comportamento elettrochimico. Tra i campioni considerati, la membrana FAA3-2 mantiene i valori di potenziale più elevati lungo l'intero intervallo di densità di corrente analizzato. La membrana FAA3-6 evidenzia invece un comportamento leggermente inferiore, con una diminuzione del potenziale più marcata all'aumentare della densità di corrente. La membrana FAA3-50 mostra, infine, il decadimento più rapido del potenziale, con valori sensibilmente più bassi nelle regioni di corrente più elevate. Nel complesso, questi risultati suggeriscono che a 60 °C e 100% RH le membrane ottenute utilizzando DMAc presentano proprietà di trasporto meno favorevoli rispetto a quelle preparate con NMP, probabilmente a causa di differenze nella morfologia o nell'organizzazione della fase ionica, che si riflettono in prestazioni elettrochimiche complessivamente inferiori. L'aumento della temperatura operativa a 80 °C determina un miglioramento delle prestazioni per tutte le membrane esaminate. Anche a questa temperatura, le membrane preparate con NMP mantengono performance superiori rispetto a quelle formulate in DMAc. Tuttavia, le differenze tra le membrane ottenute da NMP risultano meno marcate rispetto a quanto osservato a 60 °C, con curve di polarizzazione più simili tra loro. Questo comportamento suggerisce che, per le membrane realizzate con NMP, la temperatura di casting influisca in maniera marginale sulle proprietà elettrochimiche finali. Al contrario, le membrane realizzate in DMAc mostrano una maggiore sensibilità alla temperatura di casting, evidenziando differenze più significative nelle prestazioni al variare della temperatura operativa. In particolare, la risposta elettrochimica di ciascun campione varia in modo più pronunciato, indicando che la morfologia e le proprietà di trasporto degli ioni OH^- risultano fortemente influenzate dal solvente impiegato e dalla temperatura di casting. In conclusione, considerando congiuntamente i parametri chimico-fisici, i valori di conducibilità e il comportamento in cella AEMFC, emerge chiaramente che la procedura preparativa ottimale prevede l'utilizzo dello shredded film e di NMP come solvente di casting.

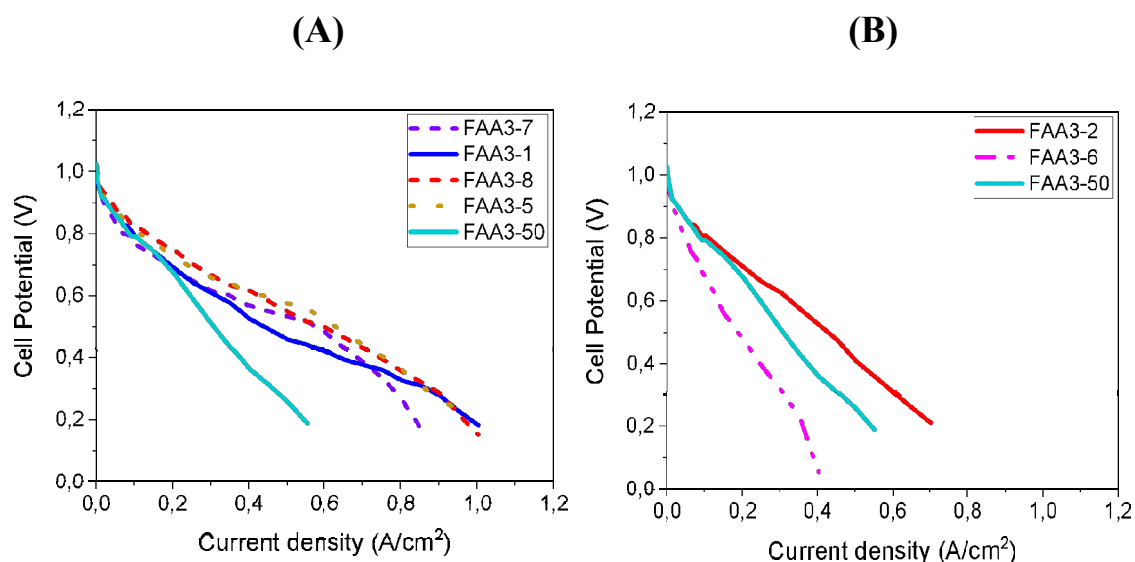


Figura 5.6. Curve I-V a 80°C e RH=100%; (A) membrane preparate con NMP e (B) membrane preparate con DMAc come solvente di casting.

5.3 Conclusioni

In questo capitolo è stato investigato in modo sistematico l'effetto del processo di fabbricazione sulle proprietà strutturali, chimico-fisiche ed elettrochimiche di membrane a scambio anionico a base di FAA3, con particolare attenzione al ruolo del solvente di casting, della temperatura di evaporazione e dell'origine dello ionomero impiegato. L'obiettivo principale è stato quello di comprendere come tali parametri influenzino la microstruttura della membrana e, di conseguenza, le sue prestazioni in applicazioni AEMFC. I risultati ottenuti mostrano chiaramente che le condizioni di casting hanno un impatto significativo sulle proprietà finali delle membrane. Le membrane preparate a temperature di evaporazione più basse (50 °C) presentano, in generale, valori più elevati di IEC, *water up-take*, *KOH up-take* e parametro λ rispetto alle corrispondenti preparate a 80 °C. Tale comportamento è attribuibile a una microstruttura meno compatta e a una maggiore porosità residua, favorita da una cinetica di evaporazione più lenta del solvente, in particolare nel caso del NMP, caratterizzato da un elevato punto di ebollizione. Questa maggiore capacità di ritenzione d'acqua si riflette positivamente sulla conducibilità anionica, soprattutto alle temperature operative inferiori, ma può al contempo favorire fenomeni di *swelling* e una ridotta stabilità meccanica a temperature più elevate. Il tipo di solvente di casting gioca un ruolo determinante nella definizione delle proprietà chimico-fisiche delle membrane. Le membrane preparate in NMP mostrano valori di IEC superiori rispetto a quelle ottenute in DMAc, indipendentemente dall'origine dello ionomero, sebbene tale incremento sia in parte attribuibile a una sovrastima dovuta alla possibile presenza di ioni cloruro residui intrappolati in una struttura più porosa. Al contrario, l'utilizzo di DMAc, caratterizzato da un punto di ebollizione inferiore, consente una più efficiente rimozione del solvente durante il processo di casting, portando a membrane più compatte e con valori di IEC più vicini a quelli nominali, ma con una minore capacità di idratazione dei gruppi funzionali. Le analisi termogravimetriche confermano il ruolo chiave della microstruttura nel determinare la stabilità termica delle membrane. In particolare, le

membrane preparate a 50 °C mostrano una maggiore perdita di massa associata all'acqua adsorbita e, in alcuni casi, una maggiore suscettibilità alla degradazione termica dei gruppi funzionali QA, suggerendo una maggiore esposizione dei siti cationici. Questo effetto risulta più marcato per le membrane preparate utilizzando DMAc come solvente di casting. La caratterizzazione strutturale mediante SAXS ha evidenziato che, allo stato secco, tutte le membrane FAA3 presentano una morfologia priva di una separazione di fase ionica ordinata su scala nanometrica, come dimostrato dall'assenza di un picco ionomerico ben definito. Tuttavia, le differenze osservate nell'intensità dello scattering a basso q indicano variazioni nell'omogeneità e nella compattezza della matrice polimerica indotte dal processo di preparazione. In particolare, le membrane preparate a temperature di casting più basse mostrano una maggiore eterogeneità strutturale, coerente con i più elevati valori di *water uptake* e parametro λ . Questi risultati suggeriscono che la microseparazione di fase responsabile del trasporto ionico efficiente si sviluppi prevalentemente in condizioni di elevata idratazione, in accordo con quanto riportato in letteratura per membrane AEM funzionalizzate. L'incremento dell'IEC da 1.59 a ~ 2.2 meq g⁻¹ induce una marcata riorganizzazione nanostrutturale delle membrane, come evidenziato dall'aumento significativo del *waterup-take* (17–69%) e dall'intensificazione del segnale SAXS a basso q . L'analisi SAXS indica una nanoseparazione di fase con domini ionici idratati di dimensione caratteristica pari a 6–10 nm. In particolare, campioni con IEC simile mostrano *uptake* molto diversi, suggerendo che la conducibilità ionica è governata principalmente dalla connettività dei domini ionici piuttosto che dal solo contenuto di gruppi carichi. Le misure di conducibilità anionica e le prove elettrochimiche in cella AEMFC confermano la stretta correlazione tra proprietà chimico-fisiche, microstruttura e prestazioni elettrochimiche. Le membrane caratterizzate da maggiore idratazione dei gruppi funzionali e più elevati valori di λ mostrano conducibilità superiori e migliori prestazioni in cella, con minori perdite ohmiche e maggiori densità di corrente erogate. In particolare, le membrane preparate in NMP, soprattutto quelle ottenute a partire dallo *shredded film*, mostrano le prestazioni migliori in termini di conducibilità e comportamento in dispositivo, sia a 60 °C che a 80 °C e RH=100%. In conclusione, considerando congiuntamente i risultati strutturali, chimico-fisici ed elettrochimici, emerge che la strategia preparativa più efficace per la realizzazione di membrane AEM a base di FAA3 prevede l'utilizzo del polimero solubilizzato a partire da film triturato e del NMP come solvente di casting, in condizioni controllate di temperatura. Questa combinazione consente di ottenere un equilibrio ottimale tra capacità di idratazione, conducibilità anionica e prestazioni in cella AEMFC, rappresentando un approccio promettente per l'ottimizzazione di membrane commerciali destinate a dispositivi elettrochimici alcalini avanzati.

6. Riferimenti bibliografici

- 1 International Energy, A. Global Energy Review 2025. (2025).
- 2 Reuters. (2025).
- 3 Carlson, E. L. et al. Green hydrogen and an evolving concept of energy security: Challenges and comparisons. *Renewable Energy* 219, (2023).
- 4 Kim, J. et al. Energy security and the green transition. *Energy Policy* 198, 114409, (2025).
- 5 United Nations Framework Convention on Climate, C. The Paris Agreement. (United Nations, Paris, 2015).
- 6 International Energy, A. Net Zero by 2050: A Roadmap for the Global Energy Sector. (International Energy Agency, Paris, (2021).
- 7 Pathak, P. K. et al. Green hydrogen: a strategic energy vector for achieving net-zero emissions by 2050. *Sustainable Energy & Fuels* 9, 5218-5226, (2025).
- 8 Kannaiyan, K. et al. Perspectives for the green hydrogen energy-based economy. *Energy* 284, 129358, (2023).
- 9 Lazard. et al. Levelized Cost of Energy, Levelized Cost of Storage, and Levelized Cost of Hydrogen Analysis. (2020).
- 10 Zhang, X. et al. Recent advancements in catalysts for proton exchange membrane electrolysis. *Journal of Power Sources* 447, 227319, (2020).
- 11 Anand, G. et al. High temperature electrolysis for sustainable hydrogen production: A review of materials and technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 132, 110124, (2020).
- 12 Liu, Y. et al. Recent developments in alkaline water electrolysis: A review on the materials and technology. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 876, 114569, (2021).
- 13 Sriram, B. et al. Dynamic Load Optimization of PEMFC Stacks for FCEVs: A Data-Driven Modelling and Digital Twin Approach Using NSGA-II. *Vehicles* 7 (2025).
- 14 Breiteringer, J et al. Automotive Fuel Cell Systems: Testing Highly Dynamic Scenarios. *Energies* 16 (2023).
- 15 Kundu, P. P. & Dutta, K. in *Compendium of Hydrogen Energy: Hydrogen Use, Safety and the Hydrogen Economy BTI - Volume 4* , 111-131 (2015).
- 16 Nagy, Z. Electrochemistry Encyclopedia. (2025).
- 17 Ronchetti, M. Celle a combustibile: stato di sviluppo e prospettive della tecnologia. (ENEA, Ministero dello Sviluppo Economico, Roma, 2008).
- 18 Grove, W. R. On the Relation Between Voltaic Electricity and the Chemical Changes Produced by It. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 129, 125-160 (1839).
- 19 Ostwald, W. *Elektrochemie: Ihre Geschichte und Lehre*. (1896).
- 20 National, A. & Space, M. (NASA, 1969).
- 21 Scofield, M. et al. A Concise Guide to Sustainable PEMFCs: Recent Advances in Improving Both Oxygen Reduction Catalysts and Proton Exchange Membranes. *Chemical Society Reviews* 44, 5836-5860, (2015).
- 22 Pan, M. et al. A review of membranes in proton exchange membrane fuel cells: Transport phenomena, performance and durability. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 141, 110771, (2021).
- 23 Calili-Cankir, F. et al. Air-breathing polymer electrolyte fuel cells: A review. *Renewable Energy* 213, 86-108, (2023).
- 24 Heinzl, A. et al. *Hydrogen and Fuel Cell: Technologies and Market Perspectives* 163-171 (2016).
- 25 Li, C. et al. Finite Time Thermodynamic Optimization of an Irreversible Proton Exchange Membrane Fuel Cell for Vehicle Use. *Processes* 7, 419-419, (2019).
- 26 Wang, H. et al. Cathode Design for Proton Exchange Membrane Fuel Cells in Automotive Applications. *Automotive Innovation* 4, 144-164, (2021).

- 27 Fan, L. et al. Recent development in design a state-of-art proton exchange membrane fuel cell from stack to system: Theory, integration and prospective. *International Journal of Hydrogen Energy* 48, 7828-7865, (2023).
- 28 Al Lafi, A. Cross Linked Sulphonated Poly(ether ether ketone) for the Development of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell. *Journal of Power Sources* 195, 6443-6449, (2010).
- 29 Mehta, V. & Cooper, J. S. Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing. *Journal of Power Sources* 114, 32-53, (2003).
- 30 Branco, C. M. et al. New approaches towards novel composite and multilayer membranes for intermediate temperature-polymer electrolyte fuel cells and direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources* 316, 139-159, (2016).
- 31 Lee, R. S. et al. Study on Self-Humidification in PEMFC with Crossed Flow Channels. *Journal of the Electrochemical Society* 171, (2024).
- 32 Chang, Y. et al. Humidification strategy for polymer electrolyte membrane fuel cells – A review. *Applied Energy* 210, 1153-1166, (2018).
- 33 Sharma, S. *Membranes for Low Temperature Fuel Cells*. 2 edn, 17 (2019).
- 34 Kreuer, K. et al. A Critical Revision of the Nano-Morphology of Proton Conducting Ionomers and Polyelectrolytes for Fuel Cell Applications. *Advanced Functional Materials* 23, 5390-5397, (2013).
- 35 Huang, T. et al. Optimization of high-temperature proton exchange membrane fuel cell flow channel based on genetic algorithm. *Energy Reports* 7, 1374-1384, (2021).
- 36 Yang, X. et al. High-temperature proton exchange membranes for fuel cells: Advances and prospects. *Nature Communications* 15, 1-10, (2024).
- 37 Bose, S. et al. Polymer membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cell: Recent advances and challenges. *Progress in Polymer Science* 36, 813-843, (2011).
- 38 Lim, K. H. et al. Protonated phosphonic acid electrodes for high power heavy-duty vehicle fuel cells. *Nature Energy* 7, 248-259, (2022).
- 39 LaConti, A. B. et al. Polymer electrolyte membrane degradation mechanisms in fuel cells - findings over the past 30 years and comparison with electrolyzers. *ECS Transactions* 1, 199-219, (2006).
- 40 Pourzare, K., Mansourpanah, Y. & Farhadi, S. Advanced nanocomposite membranes for fuel cell applications: a comprehensive review. *Biofuel Research Journal* 3, 496-513 (2016).
- 41 Padmavathi, R. et al. Multilayered sulphonated polysulfone/silica composite membranes for fuel cell applications. *Electrochimica Acta* 71, 283-293 (2012).
- 42 Hasani-Sadrabadi, M. M. et al. Preparation and characterization of nanocomposite polyelectrolyte membranes based on Nafion ionomer and nanocrystalline hydroxyapatite. *Polymer* 53, 2643-2651 (2012).
- 43 Navarro, A. J. et al. Production of gas diffusion layers with cotton fibers for their use in fuel cells. *Scientific Reports* 12, 4219, (2022).
- 44 Liu, Y. A numerical study of the polarization effect of liquid water in the gas diffusion layer of a proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources* 529, 231221, (2022).
- 45 Yang, D. et al. Numerical simulation of two-phase flow in gas diffusion layer and gas channel of proton exchange membrane fuel cells. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 188, 122664, (2022).
- 46 Omrani, R. in *PEM Fuel Cells*, 91-122 (2021).
- 47 Yang, X. & Liu, H. Optimization of gas diffusion layer properties for enhanced performance of proton exchange membrane fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy* 47, 27281-27290, (2022).
- 48 Zhang, L. et al. Effects of flow-field design on the performance of proton exchange membrane fuel cells: A review. *Energy* 249, 123760 (2022).
- 49 Deng, Y. et al. The effect of flow field structure on the performance of proton exchange membrane fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy* 45, 6787-6795 (2020).

- 50 Lu, X. et al. Recent advances in materials for bipolar plates of proton exchange membrane fuel cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 128, 109917, (2020).
- 51 Zhao, X. et al. Materials for bipolar plates in proton exchange membrane fuel cells: A review. *Journal of Power Sources* 497, 229906, (2021).
- 52 Pérez-Pompa, J. A. et al. Recent developments in the materials for bipolar plates in PEM fuel cells. *Materials Science and Engineering: R: Reports* 142, 100589, (2020).
- 53 O'Hayre, R. P. et al. *Fuel Cell Fundamentals*. (2009).
- 54 Energy, U. S. D. o. Technical Targets: Membranes for Transportation Applications. (U.S. Department of Energy, Washington, DC, 2015).
- 55 Radenahmad, N. et al. Proton-conducting electrolytes for direct methanol and direct urea fuel cells – A state-of-the-art review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 57, 1347-1358, (2016).
- 56 Market Research, P. R. Perfluorosulfonic Acid Proton Exchange Membranes - Global Industry Market Analysis Report 2020-2031. *Market Research Report* (2020).
- 57 European, C. EU Chemicals Strategy for Sustainability Towards a Toxic-Free Environment. (2020).
- 58 Mauritz, K. A. & Moore, R. J. State of Understanding of Nafion. *Chemical Reviews* 104, 4535-4586, (2004).
- 59 Eisenberg, A. Ion Conducting Polymer Membranes. *Journal of Membrane Science* 6, 259-278 (1970).
- 60 Hsu, W. Y. & Gierke, T. D. Ion Transport and Clustering in Nafion Perfluorinated Membranes. *Macromolecules* 16, 576-582 (1983).
- 61 Viviani, M., Lova, P. & Portale, G. Structural Transitions During Formation and Rehydration of Proton Conducting Polymeric Membranes. *Macromolecular Rapid Communications* 42, (2021).
- 62 Banerjee, S. & Curtin, D. E. Nafion® perfluorinated membranes in fuel cells. *Journal of Fluorine Chemistry* 125, 1211-1216, (2004).
- 63 Pabby, A. K. et al. *Handbook of Membrane Separations: Chemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnological Applications*. Vol. (second edition) (2015).
- 64 Huslage, J. et al. Radiation-grafted membrane/electrode assemblies with improved interface. *Electrochimica Acta* 48, 247-254, (2002).
- 65 Stone, C. et al. Membrane electrode assembly for proton exchange membrane fuel cell. (1997).
- 66 Campagne, B. et al. Novel blend membranes of partially fluorinated copolymers bearing azole functions with sulfonated PEEK for PEMFC operating at low relative humidity. *Macromolecules* 46, 3046-3057, (2013).
- 67 Awang, N. et al. Functionalization of polymeric materials as a high performance membrane for direct methanol fuel cell: A review. *Reactive and Functional Polymers* 86, 248-258, (2015).
- 68 Li, Q. et al. Approaches and recent development of polymer electrolyte membranes for fuel cells operating above 100 °C. *Chemistry of Materials* 15, 4896-4915, (2003).
- 69 Escorihuela, J. et al. Phosphoric Acid Doped Polybenzimidazole (PBI)/Zeolitic Imidazolate Framework Composite Membranes with Significantly Enhanced Proton Conductivity under Low Humidity Conditions. *Nanomaterials* 8 (2018).
- 70 He, R. et al. Proton conductivity of phosphoric acid doped polybenzimidazole and its composites with inorganic proton conductors. *Journal of Membrane Science* 226, 169-184, (2003).
- 71 Zuo, Z. et al. Novel Blend Membranes Based on Acid–Base Interactions. *Polymers* 4, 1627-1655, (2012).
- 72 Hazarika, M. & Jana, T. Phosphoric acid doped polybenzimidazole/poly(1-vinyl-1,2,4-triazole) composite membranes: Preparation, characterization and proton conductivity. *ACS Applied Materials & Interfaces* 4, 5256-5264, (2012).
- 73 Di Noto, V. et al. Effect of SiO₂ on the dynamics of proton conducting [Nafion/(SiO₂)_x] composite membranes. *Physical Chemistry Chemical Physics* 13, 9327-9334, (2011).

- 74 Xu, G. *et al.* Non-destructive fabrication of Nafion/silica composite membrane via swelling-filling modification strategy for high temperature and low humidity PEM fuel cell. *Renewable Energy* 153, 935-939, (2020).
- 75 Ketpang, K., *et al.* Facile synthesis of porous metal oxide nanotubes and modified Nafion composite membranes for polymer electrolyte fuel cells operated under low relative humidity. *ACS Applied Materials & Interfaces* 6, 16734-16744, (2014).
- 76 Feng, M. *et al.* Low-swelling proton-conducting multi-layer composite membranes containing polyarylene ether nitrile and sulfonated carbon nanotubes for fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy* 41, 5113-5122, (2016).
- 77 Kannan, R. *et al.* Polymer Electrolyte Fuel Cells Using Nafion-Based Composite Membranes with Functionalized Carbon Nanotubes. *Angewandte Chemie International Edition* 47, 2653-2656, (2008).
- 78 Kannan, R. *et al.* Improved performance of phosphonated carbon nanotube–polybenzimidazole composite membranes in proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Materials Chemistry* 21, 7223-7231, (2011).
- 79 Hu, Y., *et al.* Examination of Nafion membrane performance with acid–base functionalized graphene oxide. *Physical Chemistry Chemical Physics* 26, 20919-20927, (2024).
- 80 Shukla, A. *et al.* Simultaneous unzipping and sulfonation of multi-walled carbon nanotubes to sulfonated graphene nanoribbons for nanocomposite membranes in polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Membrane Science* 520, 657-670, (2016).
- 81 Al-Mashhadani, M. H. I. *et al.* Novel, Fluorine-Free Membranes Based on Sulfonated Polyvinyl Alcohol and Poly(ether-block-amide) with Sulfonated Montmorillonite Nanofiller for PEMFC Applications. *Membranes* 14, 211, (2024).
- 82 Qian, B. *et al.* Research progress on clay-based hybrid proton exchange membranes for fuel cells. *Materials Horizons* 12, 8240-8260, (2025).
- 83 Mecheri, B. *et al.* DSC and DVS Investigation of Water Mobility in Nafion/Zeolite Composite Membranes for Fuel Cell Applications. *The Journal of Physical Chemistry C* 116, 20820-20829, (2012).
- 84 Venkatesan, P. N. & Dharmalingam, S. Effect of zeolite on SPEEK/zeolite hybrid membrane as electrolyte for microbial fuel cell applications. *RSC Advances* 5, 84004-84013, (2015).
- 85 Asghar, M. R. *et al.* A review of proton exchange membranes modified with inorganic nanomaterials for fuel cells. *Energy Advances* 4, 185-223, (2025).
- 86 Yeung, K. L. & Han, W. Zeolites and mesoporous materials in fuel cell applications. *Catalysis Today* 236, 182-205, (2014).
- 87 Hurd, J. A. *et al.* Anhydrous proton conduction at 150 °C in a crystalline metal–organic framework. *Nature Chemistry* 1, 705-710, (2009).
- 88 Barjola, A. *et al.* Novel SPEEK-ZIF-67 Proton Exchange Nanocomposite Membrane for PEMFC Application at Intermediate Temperatures. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 60, 9107-9118, (2021).
- 89 Fard, N. E. *et al.* A review on development and modification strategies of MOFs Z-scheme heterojunction for photocatalytic wastewater treatment, water splitting, and DFT calculations. *Heliyon* 10, e32861, (2024).
- 90 Armand, M. *et al.* Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future. *Nature Materials* 8, 621-629, (2009).
- 91 Díaz, M. *et al.* Performance of PEMFC with new polyvinyl-ionic liquids based membranes as electrolytes. *International Journal of Hydrogen Energy* 39, 3970-3977, (2014).
- 92 Sekhon, S. S. *et al.* Proton conducting membrane containing room-temperature ionic liquid. *Electrochimica Acta* 52, 1639-1644, (2006).
- 93 Fernicola, A. *et al.* New types of Brønsted acid–base ionic liquids-based membranes for applications in PEMFCs. *ChemPhysChem* 8, 1103-1107, (2007).
- 94 Song, S., *et al.* Advanced Nafion/nanofiller composite proton exchange membranes for fuel cell applications. *Polymer* 307, 127241, (2024).

- 95 Wang, W. et al. Co-assembly of Perfluorinated Sulfonic-Acid Ionomer and Tetraphenylporphyrin Tetrasulfonic-Acid Contributes to High-Performance Proton-Exchange Membranes. *Journal of Membrane Science* 725, 124041, (2025).
- 96 Carbone, A. et al. Porphyrin/sPEEK membranes with improved conductivity and durability for PEFC technology. 1, 1664-1673 (2018).
- 97 Castriciano, M. A. et al. Optical and sensing features of TPPS 4 J-aggregates embedded in Nafion® membranes: influence of casting solvents. 20, 2882-2886 (2010).
- 98 Sousa, J. F. et al. Transport and photophysical studies on porphyrin-containing sulfonated poly (etheretherketone) composite membranes. 29, 102781 (2021).
- 99 Antonini, E. Interrelationship between structure and function in hemoglobin and myoglobin. *Physiological Reviews* 45, 123-170, (1965).
- 100 Pasternacki, R. F. & Gibbs, E. J. in *Probing of Nucleic Acids by Metal Ion Complexes of Small Molecules* Vol. 33 367 (1996).
- 101 Campbell, W. M. et al. Highly efficient porphyrin sensitizers for dye-sensitized solar cells. *The Journal of Physical Chemistry C* 111, 11760-11762, (2007).
- 102 Paolesse, R. et al. Porphyrinoids for Chemical Sensor Applications. *Chemical Reviews* 117, 2517-2583, (2017).
- 103 Senge, M. O. et al. Nonlinear Optical Properties of Porphyrins. *Advanced Materials* 19, 2737-2774, (2007).
- 104 Rosseinsky, D. R. et al. *Electrochromic Materials and Devices*. (2015).
- 105 Lesage, S. et al. *Hydrological Sciences Journal* 38, 343-354 (1993).
- 106 Akbar, A. et al. Unleashing the power of porphyrin photosensitizers: Illuminating breakthroughs in photodynamic therapy. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 248, 112796, (2023).
- 107 Hiramatsu, R. et al. Application of a novel boronated porphyrin (H₂OCP) as a dual sensitizer for both PDT and BNCT. *Lasers in Surgery and Medicine* 43, 52-58, (2011).
- 108 Tian, J. et al. Recent advances of multi-dimensional porphyrin-based functional materials in photodynamic therapy. *Coordination Chemistry Reviews* 420, 213410, (2020).
- 109 Lopes, D. M. et al. in *Solid State Physics* (2019).
- 110 Rothmund, P. Formation of porphyrins from pyrrole and aldehydes. *Journal of the American Chemical Society* 57, 2010-2011, (1935).
- 111 Adler, A. D. et al. A simplified synthesis for meso-tetraphenylporphine. *The Journal of Organic Chemistry* 32, 476, (1967).
- 112 Lindsey, J. S. et al. A. M. Rothmund and Adler-Longo reactions revisited: synthesis of tetraphenylporphyrins under equilibrium conditions. *The Journal of Organic Chemistry* 52, 827, (1987).
- 113 Bond, A. D. et al. Molecular Conformation and Intermolecular Interactions in the Crystal Structures of Free-Base 5,15-Diarylporphyrins. *Crystal Growth & Design* 2, 27, (2002).
- 114 Chen, B. M. L. & Tulinsky, A. Redetermination of the structure of porphine. *Journal of the American Chemical Society* 94, 4144, (1972).
- 115 Kalyanasundaram, K. Photochemistry of water-soluble porphyrins: comparative study of isomeric tetrapyrrolyl- and tetrakis(N-methylpyridiniumyl)porphyrins. *Inorganic Chemistry* 23, 2453-2459, (1984).
- 116 Stone, A. & Fleischer, E. B. The molecular and crystal structure of porphyrin diacids. *Journal of the American Chemical Society* 90, 2735-2748, (1968).
- 117 Karaman, R. & Bruce, T. C. Unusual behavior of 5,10,15,20-tetraphenylporphine diacid toward oxygen Bronsted bases. *Inorganic Chemistry* 31, 2455-2459, (1992).
- 118 Abraham, R. J. et al. N-H tautomerism in porphyrins: an NMR study. *Tetrahedron Letters* 15, 1483-1486, (1974).
- 119 Eaton, S. S. & Eaton, G. R. Kinetic isotope effect on proton tautomerism in tetraarylporphyrins. *Journal of the American Chemical Society* 99, 1601-1603, (1977).

- 120 Kadish, K. M. et al. *Handbook of Porphyrin Science: With Applications to Chemistry, Physics, Materials Science, Engineering, Biology and Medicine – Volume 6: NMR and EPR Techniques*. (2010).
- 121 Aronoff, S. & Calvin, M. The porphyrin-like products of the reaction of pyrrole with benzaldehyde. *The Journal of Organic Chemistry* 8, 205-223, (1943).
- 122 De Luca, G. et al. Evidence for tetraphenylporphyrin monoacids. *Inorganic Chemistry* 46, 5979-5988, (2007).
- 123 Almarsson, Ö. et al. Studies on a hydrocarbon-capped free base tetraphenylporphyrin and its conjugate acids: first observation of a monoprotinated tetraphenylporphyrin {CapTPP(H₃⁺)CF₃CO₂⁻}. *Tetrahedron* 49, 10239-10252, (1993).
- 124 Gouterman, M. et al. Spectra of porphyrins: Part II. Four orbital model. *Journal of Molecular Spectroscopy* 11, 108-127, (1963).
- 125 Uttamlal, M. & Holmes-Smith, A. S. The excitation wavelength dependent fluorescence of porphyrins. *Chemical Physics Letters* 454, 223-228, (2008).
- 126 Yang, H. et al. An Ethynyl-Linked sp-Carbon-Conjugated Covalent Organic Framework through Sonogashira Cross-Coupling Reactions. *Journal Of The American Chemical Society* 147, 19667-19674, (2025).
- 127 He, L. et al. Mesoscopic spiral nanoplates formed by porphyrin-spaced coordination frameworks for enhanced H₂O₂ photosynthesis. *Inorganic Chemistry Frontiers* 11, 8037-8046, (2024).
- 128 Castriciano, M. A. et al. Self-assembly of anionic porphyrins driven by pH: formation of nanoscale supramolecular architectures. *Scientific Reports* 7, 44094, (2017).
- 129 Castriciano, M. A. et al. Aggregation of meso-tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrin in aqueous solution: steady-state and time-resolved spectroscopic studies. *Journal of Physical Chemistry B* 107, 8765-8771, (2003).
- 130 Occhiuto, I. G. et al. Controlling J-Aggregates Formation and Chirality Induction through Demetallation of a Zinc(II) Water Soluble Porphyrin. *International Journal of Molecular Sciences* 21, 4001, (2020).
- 131 Wang, L. et al. Porphyrin Nanocrystal Synthesized via Chemical Reaction Route: pH-Sensitive Reversible Transformation between Nanocrystals and Bulk Single Crystal. *J. Phys. Chem. C* 117, 17352-17359, (2013).
- 132 Wang, Z. et al. Self-Metallation of Porphyrin Nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.* 126, 15954-15955, (2004).
- 133 Vlaming, S. M. et al.. Exciton spectra and the microscopic structure of self-assembled porphyrin nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry B* 113, 2273-2283, (2009).
- 134 Rotomskis, R. et al. Hierarchical Structure of TPPS₄ J-Aggregates on Substrate Revealed by Atomic Force Microscopy. *J. Phys. Chem. B* 108, 2833-2838, (2004).
- 135 Schwab, A. D. et al. Reversible Persistence and Effects of Oxygen on the Photoconductivity of Porphyrin Nanorods. *J. Phys. Chem. B* 107, 11339-11342, (2003).
- 136 Wang, Z. et al. Porphyrin Nanotubes by Ionic Self-Assembly. *J. Am. Chem. Soc.* 126, 15954-15955, (2004).
- 137 Kasha, M. et al. The exciton model in molecular spectroscopy. *Pure Appl. Chem.* 11, 371-392, (1965).
- 138 James, T. H. & Mees, C. E. K. *The Theory of the Photographic Process*. (1977).
- 139 Hecht, M. & Wurthner, F. Supramolecularly engineered J-aggregates based on perylene bisimide dyes. *Accounts of Chemical Research* 54, 642 (2020).
- 140 Kobayashi, T. *J-aggregates*. (1996).
- 141 Würthner, F., Kaiser, T. E. & Saha-Möller, C. R. J-aggregates: from serendipitous discovery to supramolecular engineering of functional dye materials. *Angewandte Chemie International Edition* 50, 3376 (2011).
- 142 Ohno, O. et al. H. J-aggregate formation of a water-soluble porphyrin in acidic aqueous media. *The Journal of Chemical Physics* 99, 4128-4135, (1993).

- 143 Pasternack, R. F. *et al.* Aggregation of meso-substituted water-soluble porphyrins. *Journal of the American Chemical Society* 94, 4511-4517, (1972).
- 144 Ribò, J. *et al.* Aggregation in water solutions of tetrasodium diprotonated meso-tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrin. *Chemical Communications*, 681-682, (1994).
- 145 Hunter, C. A. & Sanders, J. K. M. The nature of π - π interactions. *Journal of the American Chemical Society* 112, 5525-5534, (1990).
- 146 Zagami, R. *et al.* J-aggregates of 5,10,15,20-tetrakis(4-sulfonatophenyl)-porphyrin. An overview of the supramolecular self-assembling mechanism. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* 27, 463-470, (2023).
- 147 Collings, P. J. *et al.* Resonance light scattering and its application in determining the size, shape, and aggregation number for supramolecular assemblies of chromophores. *The Journal of Physical Chemistry B* 103, 8474-8484 (1999).
- 148 Hollingsworth, J. V. *et al.* Theoretical Models, Preparation, Characterization and Applications of Cyanine J-Aggregates: A Minireview. *Biomolecules* 13, 60-72, (2012).
- 149 Gandini, S. C. M. *et al.* Small Angle X-Ray Scattering Study of Meso-Tetrakis (4-Sulfonatophenyl) Porphyrin in Aqueous Solution: A Self-Aggregation Model. *Biophysical Journal* 85, 1259-1268, (2003).
- 150 El-Hachemi, Z. *et al.* Hierarchical Self-Organization of TPPS4 J-Aggregates: Structural Insights from SAXS and Electron Microscopy. *Chemistry – A European Journal* 22, 9740-9749, (2016).
- 151 Romeo, A. *et al.* Kinetic Control of Chirality in Porphyrin J-Aggregates. *J. Am. Chem. Soc.* 136, 40-43, (2014).
- 152 Castriciano, M. *et al.* Kinetic and structural aspects of self-assembly of meso-tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrin J-aggregates. *Journal of Physical Chemistry B* 108, 9054-9060, (2004).
- 153 Occhiuto, I. G. *et al.* The role of counter-anions in the kinetics and chirality of porphyrin J-aggregates. *Chemical Communications* 52, 11520-11523, (2016).
- 154 Pasternack, R. F. *et al.* A nonconventional approach to supramolecular formation dynamics: The kinetics of assembly of DNA-bound porphyrins. *Journal of the American Chemical Society* 120, 5873-5878, (1998).
- 155 Leyvraz, F. & Redner, S. Nonuniversality and Breakdown of Scaling in a Two-Component Coagulation Model. *Phys. Rev. Lett.* 57, 163-166, (1986).
- 156 Pasternack, R. F. *et al.* Aggregation Kinetics of Extended Porphyrin and Cyanine Dye Assemblies. *Biophys. J.* 79, 550-560, (2000).
- 157 Castriciano, M. A. *et al.* Effects of the Mixing Protocol on the Self-Assembling Process of Water Soluble Porphyrins. *Int. J. Mol. Sci.* 22, 797, (2021).
- 158 Sun, B. *et al.* Electrocatalytic Reduction of O₂ to H₂O₂ by Cobalt Porphyrins Containing Ferrocenyl Groups. *Inorg. Chem.* 53, 8600-8609, (2014).
- 159 Yang, J. *et al.* Maximization of hydrogen peroxide utilization in a proton exchange membrane H₂O₂ electrolyzer for efficient power-to-hydrogen conversion. *Green Chem.* 26, 7769-7778, (2024).
- 160 Trench, A. B. *et al.* Hydrogen peroxide electrogeneration from O₂ electroreduction: A review focusing on carbon electrocatalysts and environmental applications. *Chemosphere* 352, 141456, (2024).
- 161 Tada, H. Hydrogen peroxide photo-fuel cells. *Dalton Trans.* 52, 17113-17121, (2023).
- 162 Shi, C. & Anson, F. C. Electrocatalytic Reduction of O₂ to H₂O₂ by Cobalt Porphyrins Containing Ferrocenyl Groups. *Inorg. Chem.* 37, 1037-1043, (1998).
- 163 Liu, X. *et al.* One-Pot Synthesis of Hydrophobic Porphyrin Zirconium-Based MOFs for the Photoreduction of CO₂ to Formate. *Chem. Mater.* 32, 10109-10117, (2020).
- 164 Wang, W. *et al.* One-Pot Synthesis of Hydrophobic Porphyrin Zirconium-Based MOFs for the Photoreduction of CO₂ to Formate. *Inorganic Chemistry*, (2025).

- 165 Zhou, Z. *et al.* Photocatalytic hydrogen evolution of porphyrin-based metal–organic frameworks: Effect of meso-substitution on porphyrin ligands. *Journal of Materials Chemistry A* 12, 1234-1243, (2024).
- 166 Liu, S. *et al.* Construction of porphyrin-based two-dimensional covalent organic frameworks for photocatalytic hydrogen production. *Catalysis Science & Technology* 14, 4236-4244, (2024).
- 167 Drain, C. M. *et al.* Self-Organized Porphyrinic Materials. *Chemical Reviews* 109, 1630-1658, (2009).
- 168 Liu, W. *et al.* Cyclophane-Sustained Ultrastable Porphyrins. *Journal of the American Chemical Society* 142, 8938-8945, (2020).
- 169 Arai, Y. *et al.* Homogeneously mixed porphyrin J-aggregates with rod-shaped nanostructures via zwitterionic self-assembly. *Physical Chemistry Chemical Physics* 14, 1270-1276, (2012).
- 170 Xu, G. *et al.* Non-destructive fabrication of Nafion/silica composite membrane via swelling-filling modification strategy for high temperature and low humidity PEM fuel cell. *Renewable and Sustainable Energy* (2020).
- 171 Zhang, H. W. *et al.* Anion-Exchange Membranes for Fuel Cells: Synthesis Strategies, Properties and Perspectives. *Fuel Cells* 15, 761-780, (2015).
- 172 Tuckerman, M. E. *et al.* The nature and transport mechanism of hydrated hydroxide ions in aqueous solution. *Nature* 417, 925-929, (2002).
- 173 Quaino, P. M. *et al.* Why is gold such a good catalyst for oxygen reduction in alkaline media? *Angewandte Chemie International Edition* 51, 12997-13000, (2012).
- 174 Adabi, H. *et al.* High-performing commercial Fe–N–C cathode electrocatalyst for anion-exchange membrane fuel cells. *Nature Energy* 6, 741-748, (2021).
- 175 Hu, Q. *et al.* Alkaline polymer electrolyte fuel cell with Ni-based anode and Co-based cathode. *International Journal of Hydrogen Energy* 38, 16264-16268, (2013).
- 176 Marinoiu, A. *et al.* Low cost iodine doped graphene for fuel cell electrodes. *International Journal of Hydrogen Energy* 42, 26877-26888, (2017).
- 177 da Silva Freitas, W. *et al.* Metal-organic-framework-derived electrocatalysts for alkaline polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Power Sources* 550, 232135, (2022).
- 178 Da Silva Freitas, W. *et al.* Tailoring MOF structure via iron decoration to enhance ORR in alkaline polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Power Sources* 550, 232135, (2022).
- 179 Dekel, D. R. Review of Cell Performance in Anion Exchange Membrane Fuel Cells. *Journal of Power Sources* 375, 158-169, (2018).
- 180 Vijayakumar, V. & Nam, S. Y. Recent advancements in applications of alkaline anion exchange membranes for polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 70, 70-86, (2019).
- 181 Ramaswamy, N. & Mukerjee, S. Alkaline anion-exchange membrane fuel cells: challenges in electrocatalysis and interfacial charge transfer. *Chemical Reviews* 119, 11945-11979, (2019).
- 182 Jiang, S. *et al.* A comprehensive review on the synthesis and applications of ion exchange membranes. *Chemosphere* 282, 130817, (2021).
- 183 Varcoe, J. R. *et al.* Anion-exchange membranes in electrochemical energy systems. *Energy & Environmental Science* 7, 3135-3191, (2014).
- 184 Chu, J. Y. *et al.* Improved Physicochemical Stability and High Ion Transportation of Poly(Arylene Ether Sulfone) Blocks Containing a Fluorinated Hydrophobic Part for Anion Exchange Membrane Applications. *Polymers* 10, 1400, (2018).
- 185 Qiu, X. *et al.* Alkaline stable anion exchange membranes based on poly(phenylene-co-arylene ether ketone) backbones. *Polymer Chemistry* 7, 5988-5995, (2016).
- 186 Kim, J. H. *et al.* Anion Exchange Membranes Obtained from Poly(arylene ether sulfone) Block Copolymers Comprising Hydrophilic and Hydrophobic Segments. *Polymers* 12, 325, (2020).
- 187 Merle, G. *et al.* Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: A review. *Journal of Membrane Science* 377, 1-35, (2011).

- 188 Marino, M. G. & Kreuer, K. D. Alkaline stability of quaternary ammonium cations for alkaline fuel cell membranes and ionic liquids. *ChemSusChem* 8, 513-523, (2015).
- 189 Clemens, A. L. *et al.* Tuning Alkaline Anion Exchange Membranes through Crosslinking: A Review of Synthetic Strategies and Property Relationships. *Polymers* 15, 1534, (2023).
- 190 He, Y. *et al.* Anion exchange membranes with branched ionic clusters for fuel cells. *Journal of Materials Chemistry A* 6, 5993-5998, (2018).
- 191 Saleh, M. M. *et al.* Water-mediated ion transport in an anion exchange membrane. *Nature Communications* 15, 55621, (2024).
- 192 Arges, C. G. & Ramani, V. Two-dimensional NMR spectroscopy reveals cation-triggered backbone degradation in polysulfone-based anion exchange membranes. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 110, 2490-2495 (2013).
- 193 Amel, A. *et al.* Influence of sulfone linkage on the stability of aromatic quaternary ammonium polymers for alkaline fuel cells. *Journal of The Electrochemical Society* 161, F615-F621 (2014).
- 194 Cha, M. S. *et al.* Poly(carbazole)-based anion-conducting materials with high performance and durability for energy conversion devices. *Energy & Environmental Science* 13, 3633-3645, (2020).
- 195 Carbone, A. *et al.* Aquivion-based anion exchange membranes: Synthesis optimization via dispersant agents and reaction time. *Chemical Engineering Journal* (2023).
- 196 Tinh, V. D. C. *et al.* Highly durable poly(arylene piperidinium) composite membranes modified with polyhedral oligomeric silsesquioxane for fuel cell and water electrolysis application.
- 197 Qaisrani, N. A., *et al.* Hydrophilic Flexible Ether Containing, Cross-Linked Anion-Exchange Membrane Quaternized with DABCO. *ACS Applied Materials & Interfaces* 12, 3510–3521 (2020)
- 198 Bauer, B., Strathmann, H. & Effenberger, F. Anion-exchange membranes with improved alkaline stability. *Desalination* 79, 125-144, (1990).
- 199 Bauer, B. *Untersuchung und Verbesserung der Alkalistabilität von Anionenaustauschermembranen*, Universität Stuttgart, (1988).
- 200 Sun, L. X. & Choo, Y. S. L. Self-Assembly of Porphyrin to Realize the High Ionic Conductivity of Anion-Exchange Membranes. *ACS Applied Energy Materials* 5, 15809-15818, (2022).
- 201 Carbone, A. *et al.* Novel polymeric composite TPPS/s-PEEK membranes for low relative humidity PEFC. 12, 1431 (2020).
- 202 Carbone, A. *et al.* Composite S-PEEK membranes for medium temperature polymer electrolyte fuel cells. 178, 661-666 (2008).
- 203 Pasternack, R. F. *et al.* Resonance Light Scattering: A New Technique for Studying Chromophore Aggregation. *Science* 269, 935-939, (1995).
- 204 Barsoukov, E. & Macdonald, J. R. *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*. (2005).
- 205 Gatto, I. *et al.* Optimal operating conditions evaluation of an anion-exchange-membrane electrolyzer based on FUMASEP® FAA3-50 membrane. *International Journal of Hydrogen Energy* 48, 11914-11921, (2023).
- 206 Bellacchio, E. *et al.* Nanomolar determination of copper(II) and zinc(II) using supramolecular complexes of meso-tetrakis(4-N-methylpyridyl)porphyrin on polyglutamate. *Chemical Communications*, 1333-1334, (1998).
- 207 Frühbeißer, S. *et al.* Porphyrin Diacid-Polyelectrolyte Assemblies: Effective Photocatalysts in Solution. *Polymers* 8 (2016).
- 208 Vaz Serra, V. *et al.* Core-Assisted Formation of Porphyrin J-Aggregates in pH-Sensitive Polyelectrolyte Microcapsules Followed by Fluorescence Lifetime Imaging Microscopy. *Langmuir* 33, 7680-7691, (2017).
- 209 Scolaro, L. M. *et al.* Supramolecular Binding of Cationic Porphyrins on a Filamentous Bacteriophage Template: Toward a Noncovalent Antenna System. *Journal of the American Chemical Society* 128, 7446-7447, (2006).

- 210 Ruthard, C. et al. Polystyrene sulfonate–porphyrin assemblies: Influence of polyelectrolyte and porphyrin structure. 115, 5716-5729 (2011).
- 211 Zozulya, V. N. et al. Spectroscopic Detection of Tetracationic Porphyrin H-Aggregation on Polyanionic Matrix of Inorganic Polyphosphate. *Journal of Fluorescence* 20, 695-702, (2010).
- 212 Liu, M. & Kira, A. Fabrication of J aggregate films in synthetic polyanion matrix and their chemochromism. *Thin Solid Films* 359, 104-107, (2000).
- 213 Meisel, D. et al. Concentration effects on the quenching of tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) emission in polyvinylsulfate solutions. *The Journal of Physical Chemistry* 82, 985-990, (1978).
- 214 Manning, G. S. J. T. J. Limiting laws and counterion condensation in polyelectrolyte solutions II. Self-diffusion of the small ions. 51, 934-938 (1969).
- 215 Castriciano, M. A. et al. Unusual Stepwise Protonation and J-Aggregation of meso-Tetrakis(N-methylpyridinium-4-yl)porphine on Binding Poly(sodium vinylsulfonate). *Chemistry a European Journal* 19, 12161-12168, (2013).
- 216 Kubát, P. et al. Interaction of porphyrins with a dendrimer template: self-aggregation controlled by pH. 21, 9714-9720 (2005).
- 217 Maiti, N. C. et al. J- and H-Aggregates of Porphyrin–Surfactant Complexes: Time-Resolved Fluorescence and Other Spectroscopic Studies. *The Journal of Physical Chemistry B* 102, 1528-1538, (1998).
- 218 Pasternack, R. F. et al. Some very rapid reactions of porphyrins in aqueous solution. *Journal of the American Chemical Society* 98, 1908-1913, (1976).
- 219 Jaber, F., Gharib, F. & Farajtabar, A. Solute–Solvent Interaction Effects on Protonation and Aggregation Constants of TMAPP in Different Aqueous Solutions of Methanol. *Journal of Solution Chemistry* 42, 1559-1571, (2013).
- 220 Ruthard, C. et al. Finite-Size Networks from Cylindrical Polyelectrolyte Brushes and Porphyrins. *Macromolecules* 42, 830-840, (2009).
- 221 Zagami, R. et al. Ion-pairing effects by organic anions on the supramolecular assembling kinetics of sulfonated porphyrins. *Journal of Molecular Liquids* 332, 115801, (2021).
- 222 Pasternack, R. F. et al. Aggregation of nickel(II), copper(II), and zinc(II) derivatives of water-soluble porphyrins. *Inorganic Chemistry* 12, 2606-2611, (1973).
- 223 Akins, D. L. et al. Aggregation of Tetraaryl-Substituted Porphyrins in Homogeneous Solution. *The Journal of Physical Chemistry* 100, 5420-5425, (1996).
- 224 Janson, T. & Katz, J. (Academic Press, New York, 1979).
- 225 Mallamace, F. et al. Experimental Evidence for Self-Similar Structures in the Aggregation of Porphyrins in Aqueous Solutions. *Physical Review Letters* 76, 4741-4744, (1996).
- 226 Mallamace, F. et al. Porphyrin aggregation in aqueous solutions: Small angle and quasielastic light scattering results. *Journal of Molecular Structure* 383, 255-260, (1996).
- 227 Kumar, A. et al. Effects of Sterilization Cycles on PEEK for Medical Device Application. 5, 18 (2018).
- 228 Ling, X. et al. Polyether Ether Ketone (PEEK) Properties and Its Application Status. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* 453, (2020).
- 229 Blumm, J., et al. Influence of the CNT content on the thermophysical properties of PEEK-CNT composites. *Proceedings of the 29th Japan Symposium on Thermophysical Properties*, 29, 306–308 (2008).
- 230 Rico-Zavala, A. et al. Synthesis and characterization of composite membranes modified with Halloysite nanotubes and phosphotungstic acid for electrochemical hydrogen pumps. 122, 163-172 (2018).
- 231 Li, A. F. et al. Sulfonated poly(ether ether ketone)/polyimide acid-base hybrid membranes for vanadium redox flow battery applications. *Ionics* 26, 2467-2475, (2020).
- 232 Qelibari, R. et al. 74 μm PEEK-Reinforced Sulfonated Poly(phenylene sulfone)-Membrane for Stable Water Electrolysis with Lower Gas Crossover and Lower Resistance than Nafion N115. *Advanced Energy Materials* 14, (2024).

- 233 Li, G. et al. Advancements in proton exchange membranes for high-performance high-temperature proton exchange membrane fuel cells (HT-PEMFC). 38, 327-346 (2022).
- 234 Iulianelli, A. & Basile, A. Sulfonated PEEK-based polymers in PEMFC and DMFC applications: A review. *International Journal of Hydrogen Energy* 37, 15241-15255, (2012).
- 235 Carbone, A., et al. Influence of post-casting treatments on sulphonated polyetheretherketone composite membranes. 195, 6037-6042 (2010).
- 236 Yee, R. S. et al Design. Cost effective cation exchange membranes: A review. 90, 950-959 (2012).
- 237 Kraytsberg, A. et al. Review of advanced materials for proton exchange membrane fuel cells. 28, 7303-7330 (2014).
- 238 García-Salaberri, P. A. J. S. M. Proton exchange membranes for polymer electrolyte fuel cells: An analysis of perfluorosulfonic acid and aromatic hydrocarbon ionomers. 38, (2023).
- 239 Quartarone, E. et al. Polymer and Composite Membranes for Proton-Conducting, High-Temperature Fuel Cells: A Critical Review. *Materials* 10, (2017).
- 240 Brush, D., et al. Phase separation in sulfonated poly (ether ether ketone)(SPEEK) ionomers by spin probe ESR: effect of the degree of sulfonation and water content. 48, 637-644 (2015).
- 241 Mighani, H. & Farshchi, N. J. M. I. J. Properties of PEEK, preparation and characterization of SPEEK membranes for fuel cell applications: A review. 9, 102-110 (2013).
- 242 Liu, B. et al. Aromatic poly (ether ketone) s with pendant sulfonic acid phenyl groups prepared by a mild sulfonation method for proton exchange membranes. 40, 1934-1944 (2007).
- 243 Lehnert, W. et al. High temperature polymer electrolyte fuel cells. 235-247 (2016).
- 244 Zhang, J. et al. High temperature PEM fuel cells. 160, 872-891 (2006).
- 245 Sung, K. A. et al. Proton exchange membranes based on hydrophilic–hydrophobic multiblock copolymers using different hydrophobic oligomer. 36, 3956-3964 (2011).
- 246 Sahin, A. et al. Improved performance and durability of sulfonated polyether ether ketone/cerium phosphate composite membrane for proton exchange membrane fuel cells. *Ionics* 25, 5163-5175, (2019).
- 247 da Trindade, L. G. et al. Mesoporous ZrO₂/C and ZnO/C nanocomposites derived from MOFs for SPEEK-based proton exchange membrane. *Ionics* 30, 6321-6339, d (2024).
- 248 Hosseinabadi, P. et al. Synthesis and optimization of nanocomposite membranes based on SPEEK and perovskite nanoparticles for polymer electrolyte membrane fuel cells. *New Journal Of Chemistry* 43, 16232-16245, (2019).
- 249 Ben Ali, M. A. et al. Enhanced proton conductivity of sulfonated poly(ether ether ketone) incorporating oxidized polyvinyl alcohol for high-performance proton exchange membranes. *Materials For Renewable And Sustainable Energy* 14, (2025).
- 250 Harun, N. A. M. et al. A review of alternative polymer electrolyte membrane for fuel cell application based on sulfonated poly(ether ether ketone). *International Journal Of Energy Research* 45, 19671-19708, (2021).
- 251 De Wild, T. et al. A Nature-Inspired Antioxidant Strategy based on Porphyrin for Aromatic Hydrocarbon Containing Fuel Cell Membranes. 16, e202300775 (2023).
- 252 Carbone, A. et al. Composite sPEEK-TPyP membranes development for portable applications. 40, 17394-17401 (2015).
- 253 McQueen, S. et al. Department of Energy Hydrogen Program Plan. (US Department of Energy, 2020).
- 254 De Luca, G. et al. Role of counteranions in acid-induced aggregation of isomeric tetrapyrrolylporphyrins in organic solvents. 109, 7149-7158 (2005).
- 255 Akins, D. L. et al. Aggregation of tetraaryl-substituted porphyrins in homogeneous solution. 100, 5420-5425 (1996).
- 256 Knauth, P. et al. Thermogravimetric analysis of SPEEK membranes: Thermal stability, degree of sulfonation and cross-linking reaction. *Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis* 92, 361-365, (2011).

- 257 Banerjee, S. & Kar, K. K. Impact of degree of sulfonation on microstructure, thermal, thermomechanical and physicochemical properties of sulfonated poly ether ether ketone. *POLYMER* 109, 176-186, (2017).
- 258 Portale, G. et al. Microstructure, state of water and proton conductivity of sulfonated poly (ether ether ketone). 252, 62-67 (2013).
- 259 Carbone, A. et al. Sulphonated poly (ether ether ketone) membranes for fuel cell application: Thermal and structural characterisation. 163, 18-26 (2006).
- 260 Li, Z. et al. Nafion Hybrid Membranes with Enhanced Ion Selectivity via Supramolecular Complexation for Vanadium Redox Flow Batteries. *ACS Applied Polymer Materials* 7, 2152-2163, (2025).
- 261 Dias, P. M. et al. Clay-porphyrin systems: Spectroscopic evidence of TMPyP protonation, non-planar distortion and meso substituent rotation. *Clays And Clay Minerals* 53, 361-371, (2005).
- 262 Su, S. & Mauritz, K. A. Dielectric Relaxation Studies of Annealed Short Side Chain Perfluorosulfonate Ionomers. *Macromolecules* 27, 2079-2086, (1994).
- 263 Tachino, H., et al. Water absorption effects on the thermal transition and stiffness of ethylene ionomers. 55, 131-138, (1995).
- 264 de Almeida, S. H. & Kawano, Y. Thermal Behavior of Nafion Membranes. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 58, 569-577, (1999).
- 265 Tadano, K. et al. Order-disorder transition of ionic clusters in ionomers. *Macromolecules* 22, 226-233, (1989).
- 266 Goddard, R. J. et al. The Room Temperature Annealing Peak in Ionomers: Ionic Crystallites or Water Absorption? *Macromolecules* 27, 1710-1719, (1994).
- 267 Ping, Z. H. et al. States of water in different hydrophilic polymers — DSC and FTIR studies. *Polymer* 42, 8461-8467, (2001).
- 268 Zaidi, S. M. J. et al. Proton conducting composite membranes from polyether ether ketone and heteropolyacids for fuel cell applications. *Journal of Membrane Science* 173, 17-34, (2000).
- 269 Bailly, C. et al. The sodium salts of sulphonated poly(aryl-ether-ether-ketone) (PEEK): Preparation and characterization. *Polymer* 28, 1009-1016, (1987).
- 270 Barnes, D. J. in *Structure and Properties of Ionomers* 501-510 (Springer Netherlands, 1987).
- 271 Reyna-Valencia, A. et al. Structural and mechanical characterization of poly(ether ether ketone) (PEEK) and sulfonated PEEK films: Effects of thermal history, sulfonation, and preparation conditions. *Journal of Applied Polymer Science* 99, 756-774, (2006).
- 272 Reyna-Valencia, A. et al. Tensile mechanical properties of sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK) and BPO4/SPEEK membranes. *Journal of Applied Polymer Science* 98, 2380-2393, (2005).
- 273 Parnian, M. J. et al. Studies on the SPEEK membrane with low degree of sulfonation as a stable proton exchange membrane for fuel cell applications. *Hydrogen, Fuel Cell & Energy Storage* 3, 221-232, (2017).
- 274 Tang, Y. et al. An experimental investigation of humidity and temperature effects on the mechanical properties of perfluorosulfonic acid membrane. *Materials Science and Engineering: A* 425, 297-304, (2006).
- 275 Yu, D. M. et al. Properties of sulfonated poly(arylene ether sulfone)/electrospun nonwoven polyacrylonitrile composite membrane for proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Membrane Science* 446, 212-219, (2013).
- 276 Weissbach, T. et al. CeO₂, ZrO₂ and YSZ as mitigating additives against degradation of proton exchange membranes by free radicals. *Journal of Membrane Science* 498, 94-104, (2016).
- 277 Tang, Y. et al. Mechanical properties of a reinforced composite polymer electrolyte membrane and its simulated performance in PEM fuel cells. *Journal of Power Sources* 175, 817-825, (2008).
- 278 Salleh, M. T. et al. Stability of SPEEK/Cloisite®/TAP nanocomposite membrane under Fenton reagent condition for direct methanol fuel cell application. *Polymer Degradation and Stability* 137, 83-99, (2017).

- 279 Kreuer, K. D. On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and
methanol fuel cells. *Journal of Membrane Science* 185, 29-39, (2001).
- 280 Yen, Y.-C. *et al.* The effect of sulfonic acid groups within a polyhedral oligomeric silsesquioxane
containing cross-linked proton exchange membrane. *Polymer* 51, 84-91, (2010).
- 281 Dong, C. *et al.* Influence of alkaline 2D carbon nitride nanosheets as fillers for anchoring HPW
and improving conductivity of SPEEK nanocomposite membranes. *International Journal of
Hydrogen Energy* 42, 10317-10328, (2017).
- 282 Wang, L. *et al.* A high conductivity ultrathin anion-exchange membrane with 500+ h alkali
stability for use in alkaline membrane fuel cells that can achieve 2 W cm^{-2} at 80 C. *Journal of
Materials Chemistry A* 6, 15404-15412 (2018).
- 283 Bonizzoni, S. *et al.* Easy chemical modification of Aquivion® membranes for anion exchange
fuel cells. *ChemElectroChem* 8, 2231-2237, (2021).
- 284 Carbone, A. *et al.* Performance and Stability Evaluation of a Critical-Materials-Free Anion
Exchange Membrane Electrolyzer. *International Journal of Hydrogen Energy* 45, 9285-9292,
(2020).
- 285 Das, G. *et al.* Anion exchange membranes based on polysulfone for fuel cell applications.
Polymer 14, (2022).
- 286 Konovalova, A. *et al.* Highly conductive anion exchange membranes based on quaternized
polysulfone crosslinked with diamines. *Journal of Membrane Science* 564, 653-662, (2018).
- 287 Di Vona, M. L. *et al.* Anion-conducting ionomers: Study of type of functionalizing amine and
macromolecular cross-linking. *International Journal of Hydrogen Energy* 39, 14039-14049,
(2014).
- 288 Zschocke, P. & Quellmalz, D. Novel ion exchange membranes based on an aromatic
polyethersulfone. *Journal of Membrane Science* 22, 325-332 (1985).
- 289 Gatto, I. *et al.* Assessment of the FAA3-50 Polymer Electrolyte for Anion Exchange Membrane
Fuel Cells. *ChemElectroChem* 10, 1-6, (2023).

Elenco delle partecipazioni a scuole e congressi:

- A. Sorrenti, A. Carbone, M. Castriciano, A. Romeo, I. Gatto, poster *Porphyrin/s-PEEK Composite Membranes for PEMFC Technology*, Giornate dell'Elettrochimica Italiana (GEI 2023), Cefalù (PA), Italia, 17–21 settembre 2023.
- A. Sorrenti, A. Carbone, M. Castriciano, A. Romeo, I. Gatto, poster *Effect of porphyrin inclusion in the PEMFC performance of MEAs based on composite s-PEEK membranes*, IX Symposium on Hydrogen, Fuel Cells and Advanced Batteries (HYCELTEC 2024), Milazzo (ME), Italia, 30 giugno – 3 luglio 2024.
- Partecipazione alla 1^a Conference del Gruppo Interdivisionale di Chimica per l'Accumulo e la Conversione Elettrochimica dell'Energia (ACee-GISEL), Padova, Italia, 21–23 luglio 2025.
- Partecipazione alla Scuola Nazionale di Chimica Bioinorganica per Dottorandi della Società Chimica Italiana, Caserta, Italia, 27–30 giugno 2023.
- Partecipazione alla Jacob T. Schwartz International School for Scientific Research – Lipari School on Applications and Theory of Chirality, corso dal titolo *Chirality: from biology to pharmaceutical and nanomaterials*, Lipari (ME), Italia, 28 luglio – 3 agosto 2024; superamento dell'esame finale, corso equivalente a 6 CFU.
- A. Sorrenti, A. Carbone, M. Castriciano, A. Romeo, I. Gatto, oral flash *Porphyrin/s-PEEK Composite Membranes for PEMFC Technology*, DoctorChem, 6^a edizione, Università degli Studi di Messina, Aula Vittorio Ricevuto, 11 novembre 2023.
- Periodo di attività di ricerca presso i laboratori del Prof. Giuseppe Portale (Università di Groningen, Paesi Bassi) come *visiting PhD*, dedicato a studi strutturali e a caratterizzazioni meccaniche e termiche di membrane a scambio protonico, novembre 2024 – aprile 2025.