
Dottoranda: Giselle de Araujo Lima e Souza

Department of Chemistry, materials and chemical engineering "Giulio Natta", Politecnico Milan, Doctoral programme in Industrial Chemistry and Chemical Engineering

Titolo: "Study of structure and dynamics of protic ionic liquids (PILS) as electrolytes and components for polymer electrolytes"

Supervisor: Prof. Andrea Mele

Co-supervisor: Dr. Maria Enrica di Pietro

Tutor ENEA : Dr. Giovanni Battista Appetecchi - SSPT-PROMAS-MATPRO

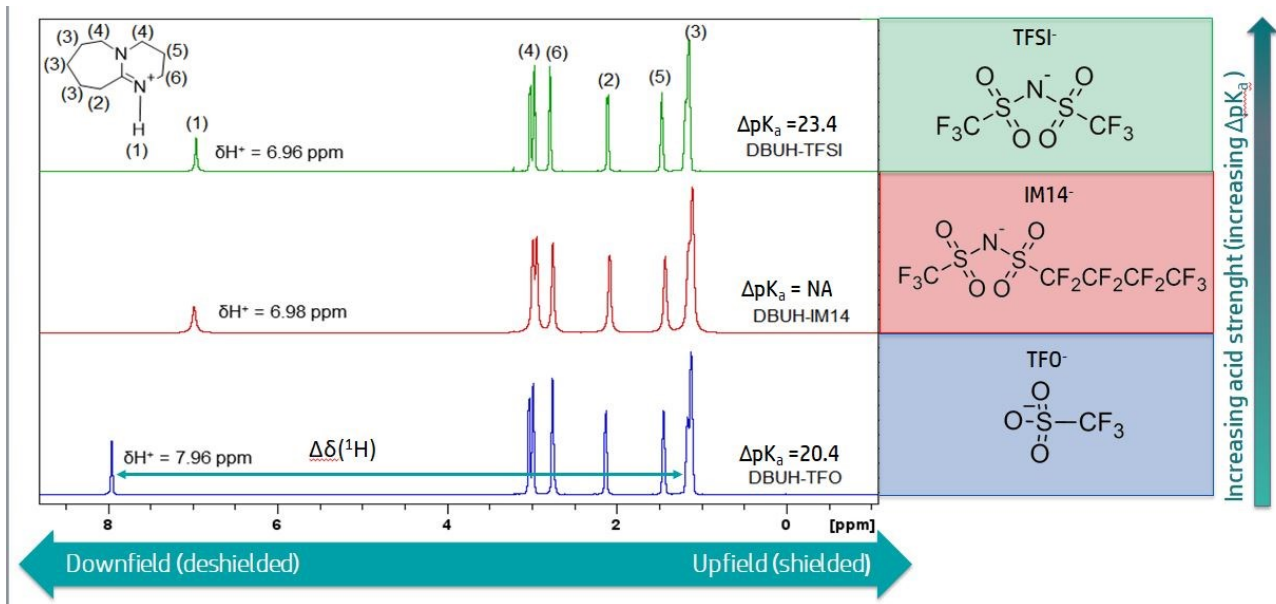
Abstract:

Obiettivo primario della presente tesi di dottorato (frutto di una collaborazione congiunta tra Politecnico di Milano e ENEA, SSPT-PROMAS-MATPRO) è un'investigazione riguardo gli effetti delle caratteristiche strutturali e interazioni intermolecolari sulle proprietà di liquidi ionici (sali fusi alla temperatura ambiente proposti come solventi innovativi per incrementare il livello di sicurezza e affidabilità dei dispositivi di accumulo elettrochimico dell'energia) innovativi protici (PIL) costituiti dal catione 1,8-diazabicyclo-[5,4,0]-undec-7-ene (DBUH⁺) e dagli anioni trifluorometansolfonil-nonafluorobutilsulfonil-immide (IM14⁻), trifluorometansolfonato (TFO⁻) e bis(trifluorometansolfonil)immide (TFSI⁻). I liquidi sono stati sintetizzati e purificati mediante una procedura eco-sostenibile che impiega acqua come unico solvente di processo. I campioni ottenuti sono stati caratterizzati mediante NMR multinucleare e diverse tecniche di indagine chimico-fisica.

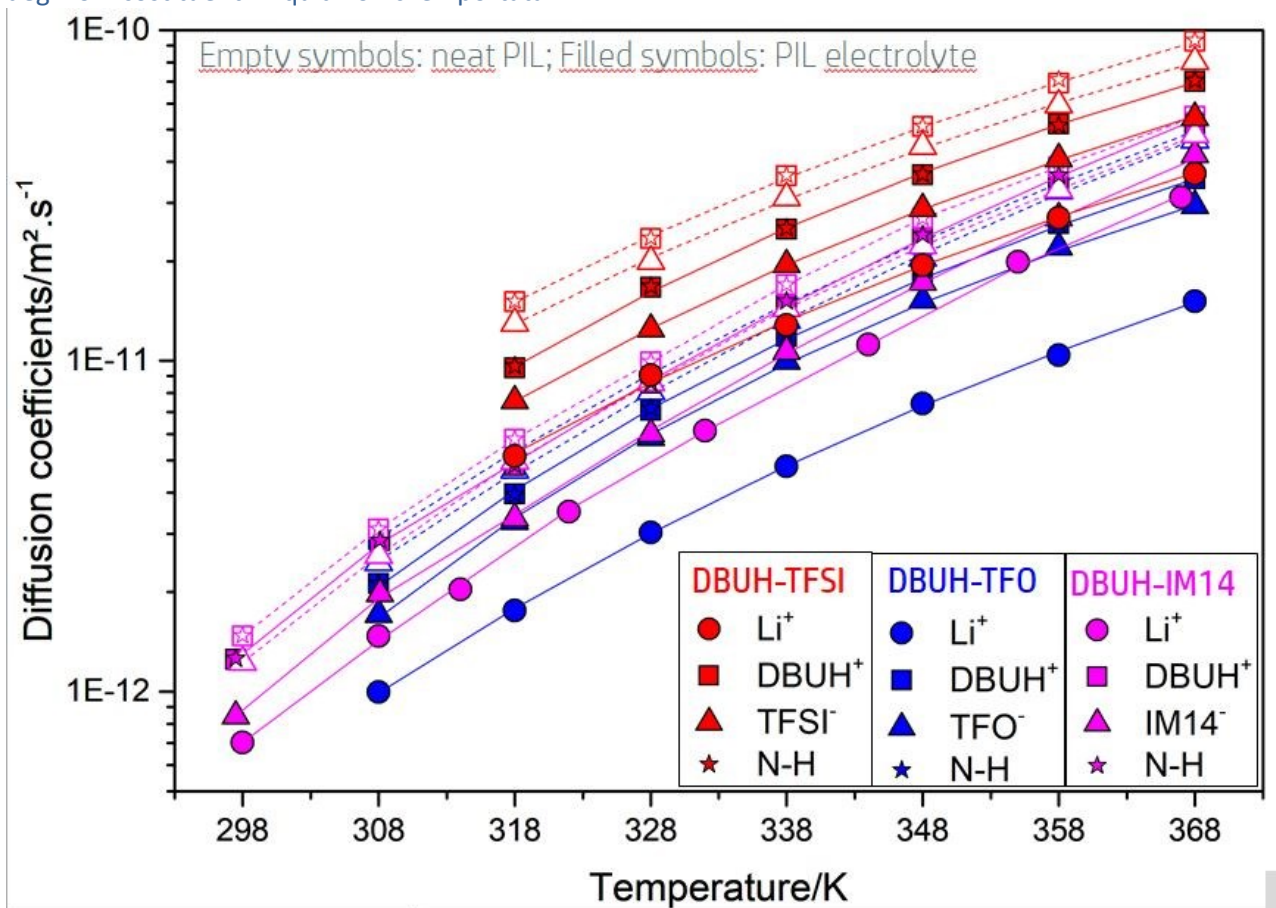
I risultati hanno rivelato il comportamento peculiare del campione DBUH-IM14 in termini di proprietà macroscopiche, che possono essere relative alle caratteristiche strutturali dell'anione IM14⁻. La presenza di ioni Li⁺ ha mostrato un effetto peculiare sulla dinamica e la struttura di DBUH-IM14. I PIL investigati sono stati confinati in una matrice polimerica di poli(metilmetacrilato) (PMMA) al fine di ottenere elettroliti allo stato solido (con ulteriore incremento della sicurezza). Un approccio combinato analisi DSC – NMR ha mostrato che, sebbene ospitato dalla matrice polimerica, il PIL mantiene una certa mobilità interna. In particolare, DBUH-IM14 ha una maggiore interazione con la matrice polimerica rispetto a DBUH-TFSI e DBUH-TFO.

L'effetto del confinamento dei PIL sulle loro proprietà di trasporto sono state rilevate mediante NMR a gradiente di campo pulsato, indicando un rallentamento della mobilità degli ioni all'interno della matrice polimerica. La presenza di Li⁺ ha un effetto marcato sulla dinamica rotazionale e traslazionale dell'anione IM14⁻ mentre è poco rilevante sul catione DBUH⁺. Attualmente è in fase di sviluppo un modello descrittivo in grado di descrivere le proprietà di trasporto e i profili di rilassamento di questi sistemi.

In conclusione, gli elettroliti basati sul liquido ionico DBUH-IM14 sono di interesse per l'applicazione in sistemi elettrochimici; in particolare, l'anione IM14⁻ gioca un ruolo cruciale riguardo le caratteristiche strutturali e la natura delle interazioni intermolecolari.



Stato di protonazione del catione DBUH dei liquidi ionici protici investigati determinato mediante misure NMR. Si osserva un maggiore effetto schermante nei campioni DBUH-IM14 e DBUH-TFSI rispetto a DBUH-TFO. La struttura degli ioni costituenti i liquidi ionici è riportata.



Dipendenza del coefficiente di diffusione (D) in funzione della temperatura per i liquidi ionici protici DBUH-IM14, DBUH-TFSI e DBUH-TFO in presenza dei rispettivi sali di litio (Li -IM14, Li -TFSI e Li -TFO). Si osserva come i valori del coefficiente di diffusione degli ioni siano disposti secondo la sequenza: $D(DBUH) > D(\text{anione}) > D(Li)$.