

ALMA MATER STUDIORUM - UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

SCUOLA DI INGEGNERIA E ARCHITETTURA

DEI – LIT

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN

Ingegneria energetica

TESI DI LAUREA IN

Tecnologie Elettriche Innovative

Materiali polimerici compositi contenenti grafene per la riduzione della carica di spazio e l'incremento della conducibilità elettrica

Presentata da
Tommaso Sudano

Relatore
Prof. Davide Fabiani

Correlatori
Ing. Marco Zaccaria
Ing. Oliviero Bocchi
Francesco Bertocchi
Emanuele Maccaferri

Anno Accademico 2016/2017
Sessione II

Ad Maiora

Indice generale

| | |
|---|----|
| Introduzione..... | 7 |
| Capitolo 1 Il grafene..... | 9 |
| 1.1 Struttura del grafene..... | 9 |
| 1.1.1 Struttura a bande e conduzione nel grafene..... | 11 |
| 1.2 Disordine nella struttura del grafene..... | 14 |
| 1.3 Proprietà del grafene..... | 15 |
| 1.3.1 Nano-grafene..... | 18 |
| 1.4 Ingegnerizzazione delle proprietà del grafene..... | 19 |
| 1.5 Applicazioni del grafene..... | 20 |
| 1.6 Produzione del grafene: metodi e problematiche..... | 22 |
| 1.6.1 Esfoliazione della grafite..... | 22 |
| 1.6.2 Metodo CVD (Chemical Vapor Deposition)..... | 23 |
| Capitolo 2 Funzionalizzazione di materiali polimerici attraverso il grafene. . | 25 |
| 2.1 Rivestimenti nanometrici a base di grafene per la riduzione dell'accumulo di carica di spazio..... | 25 |
| 2.1.1 Metodo dell'impulso elettroacustico per la misura dell'accumulo di carica spaziale per provini piani..... | 26 |
| 2.1.2 Caratteristiche strutturali del polietilene reticolato (XLPE)..... | 28 |
| 2.1.3 Realizzazione di coating di grafene su substrati polimerici..... | 29 |
| 2.2 Elettrofilatura di fibre core-shell nanoadditivate con grafene..... | 31 |
| 2.2.1 Effetto piezoelettrico: il PVdF..... | 31 |
| 2.2.2 L'elettrofilatura per la produzione di materiali piezoelettrici..... | 33 |
| 2.2.3 Soluzioni polimeriche a base di PVDF e grafene..... | 36 |
| Capitolo 3 Risultati sperimentali su XLPE rivestito con grafene: misura della carica di spazio..... | 38 |
| 3.1 Preparazione dei campioni..... | 38 |
| 3.2 Test setup..... | 39 |
| 3.3 Prove su campioni di XLPE puro: risultati sperimentali..... | 40 |
| 3.3.1 Prova a 10 kV/mm..... | 41 |
| 3.3.2 Prova a 15 kV/mm..... | 42 |
| 3.3.3 Prova a 20 kV/mm..... | 43 |
| 3.3.4 Prova a 30 kV/mm..... | 44 |
| 3.3.5 Prova a 38 kV/mm..... | 45 |
| 3.3.6 Pattern di carica e curve di depolarizzazione..... | 46 |
| 3.4 Prove su campioni di XLPE rivestiti con grafene: coating a contatto con l'elettrodo di terra..... | 48 |
| 3.4.1 Prova a 10 kV/mm..... | 49 |

| | |
|---|----|
| 3.4.2 Prova a 15 kV/mm..... | 50 |
| 3.4.3 Prova a 20 kV/mm..... | 51 |
| 3.4.4 Prova a 30 kV/mm..... | 52 |
| 3.4.5 Prova a 38 kV/mm..... | 53 |
| 3.4.6 Pattern di carica e curve di depolarizzazione..... | 54 |
| 3.5 Prove su campioni di XLPE rivestiti con grafene: coating a contatto con l'elettrodo di alta tensione..... | 56 |
| 3.5.1 Prova a 10 kV/mm..... | 57 |
| 3.5.2 Prova a 15 kV/mm..... | 58 |
| 3.5.3 Prova a 20 kV/mm..... | 59 |
| 3.5.4 Pattern di carica..... | 60 |
| 3.6 Prove a 60 °C..... | 61 |
| 3.6.1 Prova su XLPE puro a 38 kV/mm, temperatura 60°C..... | 61 |
| 3.6.2 Prova su XLPE rivestito con grafene a 38 kV/mm, temperatura 60 °C..... | 63 |
| 3.6.3 Pattern di carica e curve di depolarizzazione..... | 64 |
| 3.7 Prove su cavo..... | 66 |
| 3.7.1 Prova sullo strato di XLPE non rivestito..... | 67 |
| 3.7.2 Prova sullo strato di XLPE rivestito con grafene..... | 68 |
| 3.7.3 Pattern di carica e curve di depolarizzazione..... | 69 |
| 3.8 Densità di carica: riepilogo..... | 71 |
| 3.9 Discussione dei risultati sperimentali..... | 73 |
| Capitolo 4 Campagna sperimentale su elettrofilati a base di PVdF e grafene | 75 |
| 4.1 Metodi e materiali..... | 75 |
| 4.1.1 Dispersione del grafene..... | 75 |
| 4.1.2 Sistema solvente per lo scioglimento del PVdF..... | 77 |
| 4.1.3 Realizzazione delle soluzioni per l'elettrofilatura..... | 79 |
| 4.2 Elettrofilatura delle soluzioni di PVdF e grafene..... | 82 |
| 4.2.1 Condizioni operative..... | 83 |
| 4.3 Misure di conducibilità..... | 87 |
| 4.3.1 Preparazione dei provini..... | 87 |
| 4.3.2 Setup sperimentale..... | 88 |
| 4.3.3 Risultati sperimentali..... | 90 |
| 4.4 Discussione dei risultati sperimentali..... | 91 |
| Capitolo 5 Conclusioni..... | 93 |
| Bibliografia..... | 98 |

Introduzione

La razionalizzazione dei consumi energetici si basa sull'utilizzo di tecnologie ottimizzate dal punto di vista dei materiali e sullo sfruttamento efficiente delle sorgenti di energia. Un ruolo sempre più importante in quest'ottica è rivestito da una classe di materiali innovativi, denominati nanostrutturati o nanoadditivati, le cui proprietà dipendono fortemente dalla dimensione nanometrica del materiale stesso o delle unità fondamentali che li costituiscono. Quanto più un sistema è realizzato con materiali ad elevate prestazioni e ad alto valore aggiunto, tanto meno saranno necessari interventi onerosi dal punto di vista energetico ed economico, come ad esempio la manutenzione straordinaria, la sostituzione e lo smaltimento di componenti giunti a fine vita in anticipo rispetto alle specifiche di progetto. In secondo luogo, lo sviluppo di materiali innovativi consente di estrarre energia da fonti non convenzionali e altrimenti non fruibili. Una delle nanoparticelle più promettenti per quanto riguarda i settori dell'energia e dell'*energy harvesting* è il grafene, utilizzato sia nel fotovoltaico come semiconduttore, sia nelle celle a combustibile come rivestimento idrofobico per gli elettrodi [1].

Uno degli obiettivi del presente lavoro è stato valutare le potenzialità di materiali innovativi a base di grafene nel campo dell'isolamento elettrico per le alte e altissime tensioni. Tra gli isolanti elettrici allo stato solido maggiormente utilizzati per il trasporto dell'energia spiccano le poliolefine: materiali polimerici facilmente lavorabili per estrusione o stampaggio. Le problematiche legate alle applicazioni elettriche in alta tensione di questi polimeri riguardano l'esposizione agli agenti atmosferici, la degradazione delle proprietà

dielettriche dovuta all'invecchiamento ed il deterioramento fisico, causato dal fenomeno delle scariche parziali in AC e l'accumulo di carica di spazio in DC. In quest'ottica è stato valutato il comportamento di un rivestimento nanometrico in grafene applicato sia sulla superficie di provini piani di polietilene reticolato (XLPE), sia sulla superficie esterna di cavi in rame con isolamento in XLPE, per limitare l'accumulo di carica di spazio. Lo studio sulla geometria cilindrica è stato eseguito con lo scopo di analizzare l'effetto del grafene per una configurazione realistica, utilizzata comunemente per applicazioni elettriche in alta tensione.

Un ulteriore obiettivo del presente lavoro è stato quello di realizzare un elettrodo nanofibroso a base di PVdF e grafene. L'elettrofilatura di polimeri piezoelettrici permette di investigare nuove forme di recupero dell'energia connesse, ad esempio, allo sfruttamento delle vibrazioni meccaniche. Sono state realizzate soluzioni polimeriche contenenti grafene, avendo come scopo ultimo quello di ottenere fibre nanometriche conduttive capaci di raccogliere il segnale piezoelettrico. Pertanto sono state eseguite misure di conducibilità sui campioni filati, valutandone la potenziale integrazione sotto forma di *smart sensors* e *smart harvesters*.

Capitolo 1

Il grafene

1.1 Struttura del grafene

Il grafene è costituito da un singolo strato di atomi di carbonio, organizzati in una perfetta struttura esagonale; è una struttura 2-D.

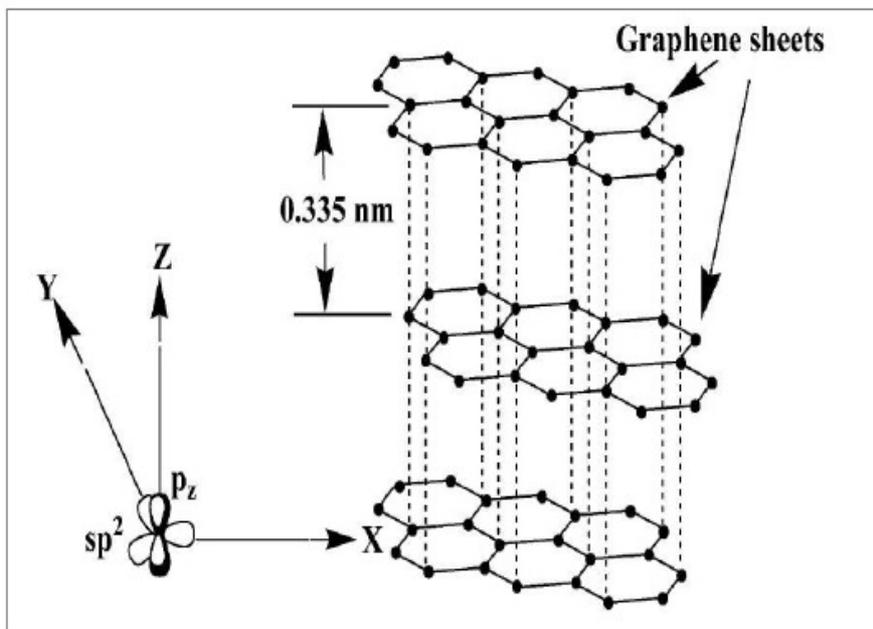


Figura 1.1: disposizione dei fogli di grafene all'interno della grafite: gli atomi ibridati sp^2 formano i tipici anelli esagonali nel piano [14].

Una delle peculiarità del carbonio è l'elevata propensione a formare composti stabili sotto forma di lunghe catene: nella grafite ad esempio, produce legami covalenti tra due atomi adiacenti con una lunghezza di circa 0.1421 nm. La condivisione di tre elettroni dell'orbitale sp^2 consente al singolo atomo di legarsi a tre atomi di carbonio formando angoli di 120° nel piano, generando la

nota struttura a nido d'ape propria del grafene. Tra un piano e l'altro sussistono forze deboli, dette di van der Waals, che consentono ai fogli che compongono la grafite di scorrere reciprocamente e produrre il grafene. In figura 1.1 si osservano le relazioni spaziali che sussistono tra i singoli fogli all'interno del bulk di grafite. La struttura ad alveare è alla base di altre forme allotropiche del carbonio, illustrate in figura 1.2:

- fogli sovrapposti di grafene danno luogo alla grafite, 3-D
- se arrotolato, il singolo foglio dà luogo ad un nanotubo di carbonio, 1-D
- opportunamente ripiegata su stessa, la struttura ad alveare può dar luogo al fullerene, 0-D

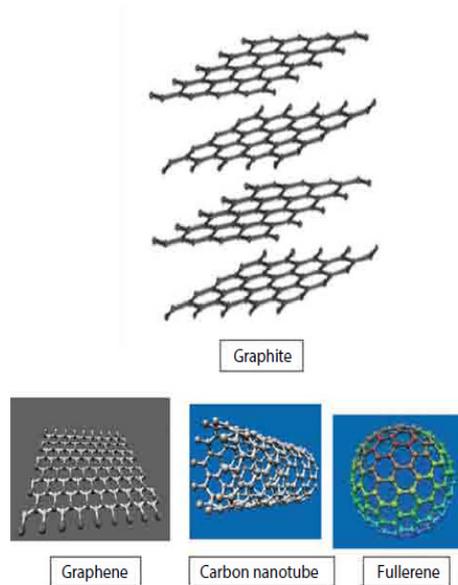


Figura 1.2: diverse configurazioni del carbonio derivanti dalla struttura a nido d'ape della grafite [1].

I fogli di grafene contengono legami σ nel piano, legami π fuori dal piano. Questi ultimi sono responsabili della debole interazione tra fogli adiacenti e contribuiscono alla conduzione degli elettroni nel materiale.

1.1.1 Struttura a bande e conduzione nel grafene

Per chiarire la natura della conduzione all'interno del reticolo esagonale, è utile partire dal classico modello a bande per materiali solidi. In figura 1.3 si osservano le strutture a bande per i casi più significativi. Il livello più alto di energia posseduta dagli elettroni in condizioni di equilibrio, viene chiamato energia di Fermi. Quando l'energia di Fermi cade all'interno di una banda semipiena (caso *a*), se forniamo energia agli elettroni questi possono sicuramente acquisirla e partecipare alla conduzione.

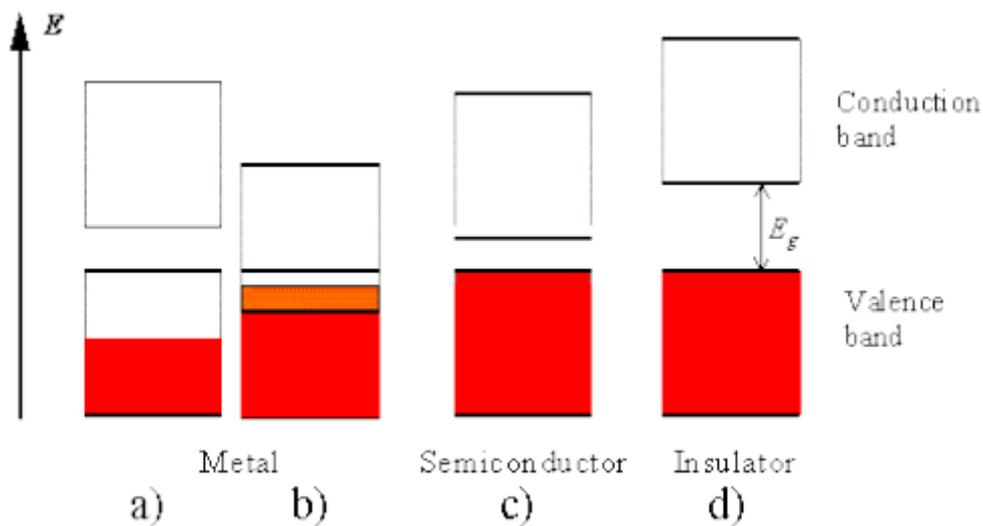


Figura 1.3: struttura a bande per solidi. a) banda semioccupata b) due bande sovrapposte c) bande separate da un piccolo gap d) bande separate da un grande gap.

Anche nel caso *b* di figura 1.3 le bande si compenetrano e gli elettroni possono muoversi liberamente. Negli altri casi l'energia di Fermi cade in un band-gap che può essere colmato solo se alle cariche viene fornita sufficiente energia, condizione non sempre realizzabile (isolanti).

Un ruolo fondamentale è giocato dalla quantità di moto degli elettroni e dalle interazioni con il reticolo cristallino. Una volta applicata una differenza di potenziale ai capi del materiale, gli elettroni sono liberi di muoversi e sfruttano l'energia potenziale per aumentare velocità e quantità di moto. Semplificando,

si può considerare che l'energia degli elettroni sia dotata unicamente della componente cinetica, funzione della quantità di moto k . In figura 1.4 si osserva il grafico di $E(k)$ nel caso generale di materiale dotato di band-gap.

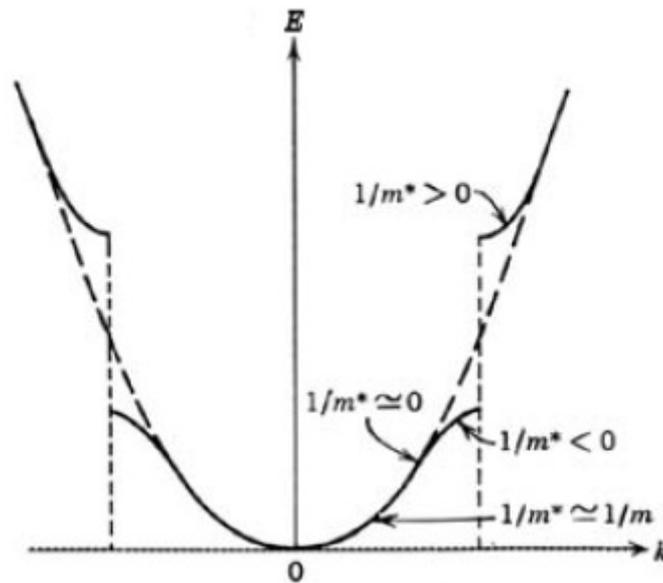


Figura 1.4: relazione tra curvatura e massa efficace nel grafico $E(k)$ [15].

Nel grafico, la linea tratteggiata indica un andamento parabolico di $E(k)$, ma in certe regioni essa si discosta dal suddetto andamento, ad indicare interazioni con il reticolo cristallino o tra gli stessi elettroni. Il fatto che la curvatura del grafico di figura 1.4 non sia costante non significa che la massa m dell'elettrone si modifichi, ma che il moto dell'elettrone varia come se variasse il suo valore di massa. Introducendo il concetto di massa efficace m^* , si definisce una grandezza che descrive le interazioni tra elettroni e reticolo del materiale in cui si muovono. Una massa efficace maggiore indica che la variazione di quantità di moto di un elettrone, per un determinato incremento di energia fornitogli, sarà minore di quella che potrebbe ottenere un elettrone con massa minore. Con ciò si chiarisce il fatto che, nelle regioni energetiche in cui la curvatura di $E(k)$ è grande, la mobilità degli elettroni è limitata e la conducibilità del

materiale inferiore. Un buon conduttore, dotato di portatori di carica con elevata mobilità, sarà caratterizzato da bande energetiche che, nei pressi del livello di Fermi, si rivelano prive di curvatura.

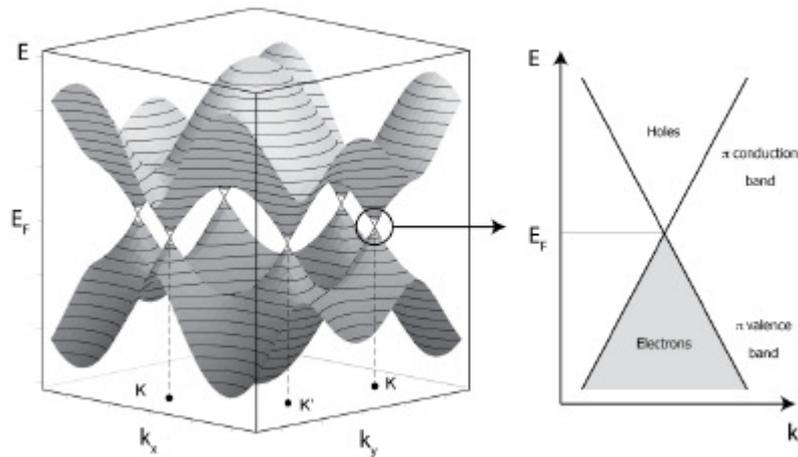


Figura 1.5: struttura a bande del grafene. La superficie di Fermi si riduce ai sei punti di contatto dell'esagono di carbonio [15].

Dalla figura 1.5 si evince che la particolare struttura cristallina del grafene dà luogo ad una singolare struttura a bande. Queste ultime si toccano in una zona degenere (vertici delle cosiddette zone di Brillouin) formata da sei punti. Questi soli punti definiscono una zona avente energia pari all'energia di Fermi e rappresentano di fatto il gap tra le due bande, che risulta nullo. Il grafene è quindi un semimetallo o semiconduttore a gap nullo: banda di conduzione e di valenza si toccano solo in sei punti discreti [15]. La banda che ospita gli elettroni responsabili della conduzione, cioè quelli vicini all'energia di Fermi, ha una forma conica con curvatura zero e la relazione tra massa efficace e curvatura permette di considerare i portatori di carica nel grafene come se fossero dotati di massa efficace nulla. La mobilità delle cariche in un materiale è inversamente proporzionale alla loro massa efficace: per il grafene quindi estremamente elevata, con un cammino libero medio nell'ordine dei micron. La perfezione del cristallo, la notevole mobilità dei portatori e la singolare

struttura a bande del grafene sono alla base del fenomeno del “*trasporto balistico bipolare*” [9, 10], secondo il quale si osserva l'inversione dei portatori di carica in relazione al segno della tensione applicata. Infatti, l'applicazione di un potenziale ai capi di un materiale fornisce energia agli elettroni o alle lacune e determina il conseguente spostamento del livello di Fermi, il quale trasforma il semi-metallo in un conduttore con un solo tipo di portatori [11]. Per il grafene, se il livello di Fermi è sotto ad uno dei sei punti di contatto tra le bande, si hanno solo lacune, se invece rimane all'interno della banda di conduzione vi è una prevalenza di elettroni [12].

1.2 Disordine nella struttura del grafene

La comprensione della struttura del grafene sarebbe parziale se non si citassero i difetti e le cause di disordine che ne alterano la modularità. Questi disordini e imperfezioni del reticolo ne inficiano la qualità, ma consentono di studiarne e comprenderne le nuove ed uniche proprietà. Una struttura pulita e altamente ordinata ad esempio, mostra una alta capacità di condurre elettroni a temperatura ambiente e un altrettanto elevata conducibilità termica, proprietà fortemente influenzate dalla presenza di imperfezioni della struttura ad alveare.

- *Difetti topologici*: la presenza di pentagoni, ettagoni e loro combinazioni all'interno del reticolo esagonale, viene chiamata difetto topologico.
- *Ripples*: i ripples costituiscono una caratteristica intrinseca dei fogli di grafene e influenzano pesantemente le proprietà elettroniche inducendo campi magnetici e modificando i modi di flessione del reticolo, per unità d'area ad una certa temperatura.
- *Ad-Atom (Adsorbed Atom)*: si tratta di atomi che giacciono sulla

superficie di un cristallo e possono essere pensati come l'opposto di una lacuna superficiale. Ad esempio, i metalli di transizione e impurità quali atomi di ferro, nickel e specialmente cobalto riducono drasticamente le energie di formazione delle lacune nella struttura modulare.

- *Fratture e crepe nel grafene:* laddove sia di primaria importanza il corretto funzionamento meccanico garantito dalle proprietà del grafene, è necessario scongiurare l'insorgere e la propagazione di cricche nel reticolo esagonale. Una cricca può propagarsi a 'zigzag' lungo la struttura modulare ad una velocità di 8.82 km/s. Il percorso di rottura dipende fortemente dall'orientazione della cricca iniziale [1].

1.3 Proprietà del grafene

Le specifiche proprietà del grafene scaturiscono dalla singolare configurazione chimica che gli appartiene, configurazione utilizzabile per un vasto numero di applicazioni commerciali. Nel paragrafo seguente se ne illustrano le principali.

Proprietà meccaniche: i fogli di grafene mostrano un'alta flessibilità e un'impermeabilità tale da non permettere all'elio di attraversarlo. È un materiale molto leggero (0.77 mg/m^2), il suo modulo di Young è pari a 1.1 Tpa, maggiore di quello dell'acciaio (0.2 Tpa) e del diamante (0.82 Tpa). In tabella 1.1 sono riassunti i principali parametri meccanici che caratterizzano il grafene. Tuttavia, la difficoltà nel determinare la precisa geometria dei campioni, le criticità rappresentate dal contatto tra grafene e un eventuale materiale di supporto e la densità dei difetti del materiale, possono far variare enormemente i valori citati [2-4].

Tabella 1.1: proprietà meccaniche del grafene [1].

| Graphene | Mechanical Property | Assessed By | References |
|--|--|--------------------|------------------------------|
| Graphene | Strain~ 1.3% in tension Strain~ 0.7% in compression | Raman Spectroscopy | Tsoukleri <i>et al.</i> 2009 |
| Monolayer Graphene | $E = \pm 0.1$ TPa $\sigma_{int} = 130 \pm 10$ GPa at $\sigma_{int} 0.25$ | AFM | Lee <i>et al.</i> 2008 |
| Monolayer Bilayer Trilayer Graphene | $E = 1.02$ TPa; $\sigma = 130$ GPa $E = 1.04$ TPa; $\sigma = 126$ GPa $E = 0.98$ TPa; $\sigma = 130$ GPa | AFM | Li <i>et al.</i> 2009 |

Proprietà termiche: la conducibilità termica del grafene a 27° è di 5000 W/mK ed è dovuta ai forti legami planari tra i singoli atomi di carbonio del reticolo [1]. Essendo bidimensionale, lo scattering dei fononi è quasi inesistente favorendo la conduzione del calore. Il controllo del calore è uno dei fattori chiave per l'affidabilità delle prestazioni nei sistemi elettronici, dove grandi quantità di calore sono sviluppate durante il funzionamento a fronte di dimensioni sempre più ridotte [6]. La conducibilità termica è influenzata da fattori come difetti strutturali e doping isotopico: entrambi agiscono sull'interazione fonone-reticolo abbassandone l'idealità.

Proprietà ottiche: il grafene è noto per essere trasparente, motivo per cui trova largo utilizzo in molte applicazioni elettroniche. La configurazione mono-layer assorbe solo il 2.3% della luce bianca, trasmettendone il 97.7%. Cambiando la configurazione, ovvero il numero di strati, cambia la percentuale di luce trasmessa (Bilayer-graphene, 95.1% trasmessa). Lo spettro di assorbimento per il mono-layer è piatto per lunghezze d'onda comprese tra i 300 ed i 2500 nm ed ha un picco negativo in corrispondenza della regione UV (250 nm) da attribuire alla transizione elettronica tra bande dagli stati π non occupati [1].

Proprietà elettroniche: una delle più importanti proprietà del grafene è

rappresentata dalla possibilità di sostenere correnti elettriche molto elevate. I legami π , i cui orbitali sono disposti sopra e sotto il piano di grafene, contribuiscono alla conduzione elettronica e forniscono una debole interazione tra strati di grafene adiacenti [1]. Le proprietà elettroniche sono fortemente collegate allo spessore del foglietto. Perciò, è essenziale controllare tale caratteristica al momento della produzione, monitorando i parametri di crescita. Sperimentalmente si è osservato che il grafene possiede un'alta mobilità degli elettroni a temperatura ambiente ($15000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) e che tale mobilità è la stessa per le lacune nel range 10-100 K. Affinché ciò sia possibile è necessario che per queste temperature non vi siano difetti nel reticolo base. Se lo scattering avviene per interazione fononica, la mobilità a temperatura ambiente è stata sperimentalmente misurata a $200000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, per una densità dei portatori di 10^{12} cm^{-3} [1]. A queste condizioni la resistività è di $10^{-6} \Omega\text{cm}$, inferiore a quella dell'argento ($1,59 \cdot 10^{-6} \Omega\text{cm}$) [7], [8]. È stato sperimentalmente provato che foglietti di grafene supportati da substrati in silicio ricoperti con ossido di silicio esibiscono una mobilità elettronica di $40000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [16] indipendentemente dalla temperatura a cui viene effettuata la misura. Rispetto al silicio, nel grafene la mobilità dei portatori è quasi indipendente dalla concentrazione degli stessi e dal livello di drogaggio [17].

Proprietà chimiche: l'alta stabilità chimica del grafene è dovuta alla struttura a celle esagonali che lo caratterizzano. Inoltre, essendo inerte di natura, può trovare impiego come protezione all'ossidazione per metalli e leghe. Un'altra peculiarità del grafene puro è la sua elevata idrofobicità, che lo rende insolubile all'interno di molti solventi comunemente utilizzati. Tuttavia, il grafene può essere funzionalizzato con diversi gruppi chimici (-OH, -F), formando composti molto interessanti. L'ossido di grafene è solubile in solventi polari e non polari e se ridotto può ripristinare, parzialmente, le caratteristiche elettriche e meccaniche venute meno con l'ossidazione. La

struttura 2-D dei layers di carbonio fa sì che ogni atomo del reticolo sia esposto all'ambiente e disponibile a reagire chimicamente. Inoltre, la configurazione mono-layer si dimostra molto più reattiva rispetto al caso di foglio a 2 o più strati e gli atomi al bordo esibiscono una reattività superiore a quella degli atomi di superficie [5].

1.3.1 Nano-grafene

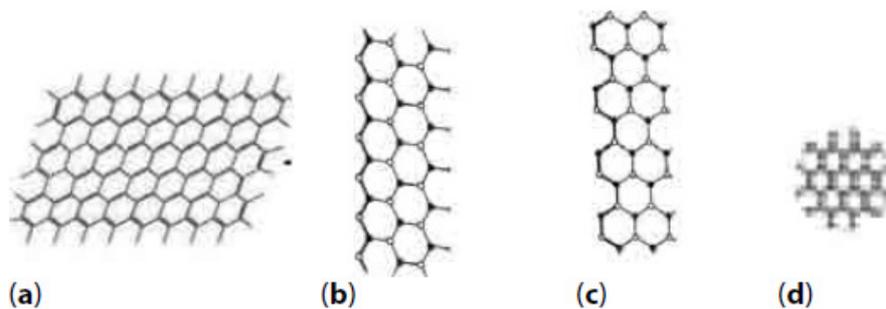


Figura 1.6: (a) foglio di grafene, (b) nanoribbon di grafene con spigolo a 'zigzag', (c) nanoribbon di grafene con spigolo 'armchair', (d) quantum dots di grafene [1].

Il nanografene ammette la stessa struttura base del grafene, ma le sue dimensioni sono ulteriormente ridotte. La configurazione 'sheet-like' lascia spazio a geometrie sferiche, asimmetriche o a fiocco, situazione che altera o migliora le proprietà sinora citate. In figura 1.6 sono illustrate le configurazioni 'nano' maggiormente utilizzate. Con la diminuzione della taglia delle particelle, il rapporto tra l'energia libera di superficie e l'energia libera di bulk aumenta a causa dell'asimmetria delle interazioni tra gli atomi esposti in superficie. Questo significa che le proprietà energetiche, strutturali e ottiche diventano dipendenti dall'interazione all'interfaccia. Per questo genere di nanoparticelle, la maggior parte degli atomi è esposta in superficie e interagisce con l'ambiente circostante

1.4 Ingegnerizzazione delle proprietà del grafene

La crescente richiesta di verificare le proprietà del grafene per ottenere applicazioni ottime in qualsiasi settore scientifico ha condotto all'alterazione e al miglioramento delle caratteristiche intrinseche di questo materiale.

Implementazione delle proprietà meccaniche del grafene: i fogli di grafene, quando uniti con diversi tipi di polimeri, metalli o ossidi metallici, mostrano un miglioramento delle proprietà. È difficile utilizzare fogli di grafene senza incapsularli all'interno di una matrice, nonostante l'ottima conducibilità termica ed elettrica e la resistenza meccanica di cui il materiale puro è dotato. L'utilizzo di una matrice polimerica consente di usufruire di queste specifiche proprietà. Le proprietà e le performances del composto polimero-grafene dipendono anche dalla dispersione del grafene all'interno della matrice polimerica, dai legami tra gli atomi di carbonio e i gruppi funzionali della matrice. Uno dei metodi più comuni per disperdere il grafene nel polimero selezionato è attraverso l'ausilio di una soluzione, premesso che la solubilità e la dispersione nel polimero sia possibile.

Dispersione omogenea del grafene nei polimeri: è stato sperimentalmente dimostrato che, quando il grafene è disperso all'interno di polistirene (PS), si osserva che la soglia di percolazione è di solo lo 0.1% in volume a causa dell'eccellente dispersione del grafene funzionalizzato nella matrice di PS. Inoltre, le proprietà meccaniche e termiche della matrice originale sono migliorate dall'aggiunta dell'1% in peso di grafene. Oltre a ciò, il grafene trasforma il polistirene isolante in un composto elettricamente conduttivo.

Ulteriori esperimenti hanno consentito di creare polimeri nanocompositi con fogli di grafene funzionalizzato. L'aggiunta dell'1% in peso ad una matrice di poliacrilonitrile (PAN) ha mostrato uno shift della temperatura di transizione vetrosa di più di 40°C.

1.5 Applicazioni del grafene

Le infinite applicazioni di questo materiale sono dovute alle sue uniche proprietà: è leggero, ma resistente e flessibile, resiste al fuoco e conduce comunque il calore in maniera ottimale, è un superbo conduttore, ma non si lascia attraversare nemmeno dall'elio.

Applicazione del grafene per piezoelettretti: i fogli di grafene hanno modulo di Young pari a 1.1 Gpa, il che permette al materiale di sopportare stress meccanici elevati e di conseguenza, grazie alla mobilità elettronica molto alta, di generare voltaggi elettrici di grande intensità. È stato ipotizzato che possa essere possibile controllare deliberatamente l'intensità della deformazione del foglio di grafene, così come il sito dal quale la deformazione deve iniziare, attraverso l'applicazione di un campo elettrico e la presenza di particolari anioni/cationi in quel preciso punto del reticolo [1].

Applicazioni del grafene per grandi superfici: una delle applicazioni più promettenti prevede l'impiego di fiocchi di ossido di grafene con spessore atomico. Sono solubili in acqua e possono essere prodotti in bulk. La loro peculiarità è la velocità con la quale si legano a materiali radioattivi presenti nell'acqua contaminata, precipitando sotto forma di composti solidi. La chiave di questa applicazione è la capacità di formare composti con cinetiche di assorbimento molto elevate. Siccome l'ossido di grafene brucia molto rapidamente, lo si può rimuovere dal composto radioattivo rendendo disponibile quest'ultimo per le successive lavorazioni.

Applicazioni per l'Energy Storage: un supercapacitore è un sistema elettrochimico usato come accumulatore in sinergia con delle batterie. Se le

batterie erogano molta potenza in un breve lasso di tempo, la vita del sistema cala. Per questo regime di funzionamento si utilizzano i supercapacitori, ad esempio per fornire la potenza necessaria all'accensione di un qualsiasi motore elettrico. Il grafene, avendo ottime caratteristiche meccaniche ed elastiche, è stato utilizzato per sostituire i carboni attivi comunemente usati negli EDLCs (Electrochemical Double Layer Capacitor), in virtù della maggiore area superficiale rispetto a questi ultimi. Il coating di grafene produce passivazione delle trappole di carica superficiali e determina un'interfaccia ideale tra elettrolita ed elettrodo, aumentando la densità di energia di 40 volte.

Applicazioni per celle a combustibile e celle solari: esistono diverse tipologie di celle a combustibile. Tra queste, quelle più interessanti per lo sviluppo di elettrodi innovativi sono quelle che operano a temperatura ambiente utilizzando gas non reattivi. Il grafene può giocare un ruolo importante all'interno del processo di riduzione di una cella a combustibile, processo assistito dal catalizzatore caricato nei pori dell'elettrodo. Sarebbe possibile migliorarne l'efficienza rendendo idrofobi i pori dell'elettrodo senza impedire il processo di trasferimento degli elettroni. Il grafene è idrofobo, un ottimo conduttore e può permettere al gas di diffondere attraverso la sua superficie.

Per applicazioni solari il grafene può essere usato sia come metallo che come semiconduttore. Il grafene ha un band-gap nullo perché costituito solo da atomi di carbonio sp^2 , mentre il diamante è costituito al 100% da carbonio sp^3 , caratteristica che permette di avere a disposizione un band-gap di 5.5 eV. Perciò, ridurre il numero di sp^2 a favore di un aumento di sp^3 , consentirebbe di ottenere il compromesso voluto. Può tuttavia essere usato come superficie protettiva su ogni materiale inorganico adibito a produrre giunzioni p:n, grazie alla sua trasparenza superiore al 90%. Data l'elevata mobilità dei portatori di carica può essere scelto come collettore dei portatori per le giunzioni p:n.

Inoltre può dissipare il calore in eccesso sviluppato dalla cella, godendo di un'eccellente conducibilità termica.

1.6 Produzione del grafene: metodi e problematiche

Con l'incremento delle applicazioni a base grafene, è necessario traslare la sua produzione dal contesto sperimentale a quello industriale, mantenendo uno standard di qualità del materiale quanto meno pari a quello riproducibile in laboratorio. Fondamentalmente, i metodi di sintesi del grafene seguono due approcci: top-down e bottom-up. Il primo prevede la separazione dei fogli di grafene da strutture compatte come la grafite, mentre il secondo consiste nel depositare lo strato di grafene su un substrato usando idrocarburi come sorgente di carbonio.

1.6.1 Esfoliazione della grafite

Il metodo dell'esfoliazione segue l'approccio top-down citato in precedenza e permette di ottenere fogli di grafene di spessore massimo pari a 100 μm .

Esfoliazione micro-meccanica: comunemente noto come metodo 'Scotch-tape', utilizza un nastro adesivo per separare il grafene da cristalli di grafite. Alla prima pelatura, diversi strati di grafene si staccano dal bulk di HOPG (Highly-Oriented Pyrolytic Graphite), materiale solitamente utilizzato. Per ottenere la configurazione mono-layer o bi-layer si applica la medesima procedura agli strati rimossi attraverso l'operazione iniziale. Questo metodo non permette di controllare le dimensioni e lo spessore del grafene, che varia considerevolmente tra pochi nm e qualche μm .

Esfoliazione chimica in fase liquida: la grafite è dispersa in un solvente organico con un'energia superficiale simile a quella del cristallo, in modo tale

da rimuovere la barriera energetica oltre la quale è possibile separare i fogli di grafene. La soluzione viene sonicata per 100-400 ore per ottenere una sospensione di fogli di grafene e successivamente centrifugata per rimuovere i fiocchi più spessi. Si ottengono fiocchi contenenti da 1 a 10 mono-layer di grafene. Mediamente i fiocchi hanno una larghezza che varia tra 400 nm e 1 μm e una lunghezza compresa tra i 500 nm e 1 μm . La qualità del grafene ottenuto con questa tecnica è maggiore di quella caratterizzante il metodo micro-meccanico e le dimensioni finali sono più ridotte.

Esfoliazione in fase liquida di grafite ossidata: la procedura standard prevede l'ossidazione della grafite utilizzando agenti ossidanti in presenza di acido nitrico e solforico. Questo processo genera ossido di grafene composto da foglietti separati l'uno dall'altro da circa 10 Å. L'ossido di grafite ha diversi gruppi funzionali, come l'idrossile e l'eossido, che lo rendono solubile in acqua. In acqua avviene quindi l'esfoliazione tramite la sonicazione, che carica negativamente i fiocchi impedendo la loro ricombinazione. Attraverso la centrifugazione si separano i foglietti di ossido di grafene, che vengono successivamente ridotti per ripristinare le caratteristiche termiche ed elettriche proprie del grafene non ossidato.

1.6.2 Metodo CVD (Chemical Vapor Deposition)

Il metodo CVD segue un approccio bottom-up per la sintesi diretta di grafene a partire da sorgenti di atomi di carbonio (idrocarburi), trasferendolo successivamente su un substrato, metallico o non metallico. Un tipico sistema CVD consta di tre elementi principali: un sistema di adduzione del gas, un forno tubolare in quarzo, capace di resistere a temperature fino a 1400 °C e un sistema per la rimozione dei gas esausti (figura 1.7). Nel forno avvengono le

reazioni chimiche che consentono di depositare il vapore in forma solida sul substrato, di solito rame. L'atmosfera all'interno della fornace deve essere controllata (di solito si utilizza idrogeno biatomico) per scongiurare la presenza di ossigeno, il quale brucerebbe il carbonio sottraendolo alla deposizione desiderata. Attraverso questo processo è possibile ottenere grafene bi-layer senza difetti, di dimensioni fino al centimetro, ma in quantità ridotte. I costi legati all'energia e ai materiali utilizzati, non sempre recuperabili, rendono questo metodo svantaggioso.

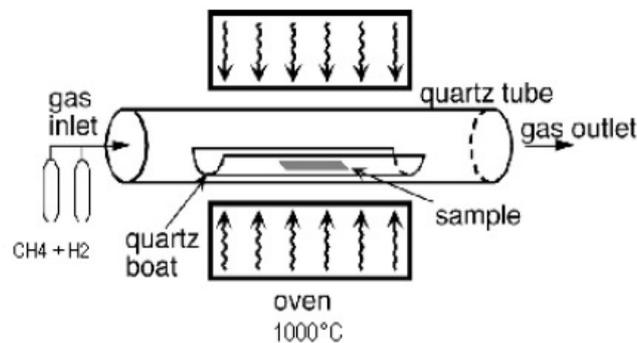


Figura 1.7: schema di una fornace per il metodo CVD [13].

Capitolo 2

Funzionalizzazione di materiali polimerici attraverso il grafene

2.1 Rivestimenti nanometrici a base di grafene per la riduzione dell'accumulo di carica di spazio

L'interesse per i materiali nanostrutturati e per le applicazioni ad essi correlate, in particolare nel campo dell'isolamento elettrico, è cresciuto esponenzialmente negli ultimi anni. La possibilità di utilizzare materiali compositi nanoadditivati permette di implementare, migliorandole, le proprietà degli isolanti convenzionali, aumentandone l'affidabilità e l'aspettativa di vita. Nello specifico, è stato dimostrato che nanoadditivi inorganici aggiunti a polimeri come etilen-vinil-acetato (EVA) e polipropilene (PP) agiscano riducendo l'accumulo di carica di spazio [20]. Un'alternativa alla dispersione omogenea di particelle nanometriche all'interno di matrici polimeriche note è rappresentata dall'applicazione di nanostrutture alla superficie di materiali isolanti commerciali [21]. È sperimentalmente provato che anche attraverso questa configurazione le caratteristiche di isolamento elettrico dei polimeri base vengano modificate. Per quanto concerne il presente lavoro di tesi, è stato analizzato il comportamento nei confronti dell'iniezione-estrazione di carica del polietilene reticolato (XLPE) rivestito con grafene, utilizzando il metodo dell'impulso elettroacustico.

2.1.1 Metodo dell'impulso elettroacustico per la misura dell'accumulo di carica spaziale per provini piani

Il metodo dell'impulso elettroacustico consente di determinare il profilo di carica spaziale all'interno di un provino di materiale isolante sottoposto ad elevati campi elettrici. Il contenitore fisico del campione, chiamato cella, rappresenta il fulcro del processo ed è schematizzato come in figura 2.1.

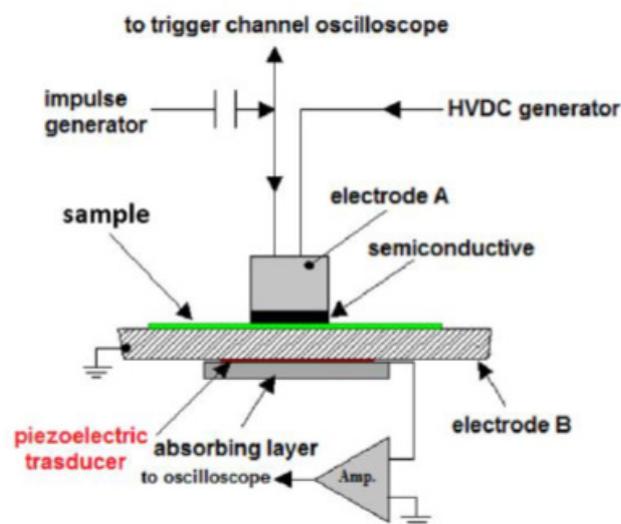


Figura 2.1: schema della cella PEA [32].

I componenti principali della cella PEA sono gli elettrodi di alta e di bassa tensione (rispettivamente in ottone e alluminio) ed il trasduttore piezoelettrico. Attraverso i primi vengono alimentati il campo elettrico di alta tensione ed il campo pulsato, mentre attraverso il secondo (film in PvdF metallizzato) si raccolgono i segnali relativi alla presenza/assenza di carica intrappolata nel materiale testato. La carica misurabile all'interno dello spessore selezionato può essere di due tipi:

- iniettata dagli elettrodi in virtù dell'elevato voltaggio;

- già presente nel materiale come residuo della filiera di produzione;

L'impulso di campo elettrico genera una forza sulle cariche eventualmente presenti nel campione, provocandone un leggero spostamento rispetto alla posizione di equilibrio propria del sistema in quiete. Il movimento delle cariche produce un istantaneo profilo di onda di pressione attraverso l'isolante, con un'ampiezza proporzionale alla distribuzione netta di carica. Una volta raggiunto l'elettrodo di bassa tensione, il segnale di pressione si propaga fino al trasduttore piezoelettrico, dove viene trasformato in elettrico. In particolare si genera una tensione proporzionale all'ampiezza dell'onda di pressione che si propaga attraverso esso. Il segnale viene amplificato e visualizzato tramite oscilloscopio e la traccia di tensione risulta proporzionale alla distribuzione unidimensionale della densità di carica. Due parametri fondamentali dell'apparato di misura sono *risoluzione spaziale* e *sensibilità*. Le distorsioni del segnale misurato relativo al profilo di carica spaziale avvengono principalmente quando agisce un impulso elettrico non ideale (di durata quindi finita) e quando l'impulso acustico è trasformato in segnale elettrico dal trasduttore. Se definiamo la risoluzione spaziale come

$$\Delta l = V_{sa} \Delta t$$

con V_{sa} velocità dell'onda acustica nel campione e Δt durata dell'impulso elettrico e la sensibilità come

$$V_s \text{ [mV]}$$

è sperimentalmente noto che mentre la prima è massima quando l'impulso è infinitesimo (delta di Dirac) ed il trasduttore ha uno spessore trascurabile, la seconda grandezza invece è tanto maggiore quanto lo sono la durata dell'impulso e lo spessore del piezoelettretre. É necessario quindi scegliere il compromesso più adatto al tipo di cella utilizzata, tenendo conto del fatto che

90 °C, a seconda della densità del polimero di partenza, grado di reticolazione e tipo di legami. I metodi più comuni per legare le catene fra loro prevedono l'utilizzo di perossidi organici, silani o di fasci elettronici ad alta energia. Per quanto riguarda il comportamento da isolante elettrico, il polietilene ha una rigidità dielettrica di circa 40 kV/mm, alla quale è associata una costante dielettrica relativa ϵ_r del valore di 2,3.

2.1.3 Realizzazione di coating di grafene su substrati polimerici

Le caratteristiche intrinseche del grafene vengono messe in risalto se implementate sotto forma di coating nanometrici. La capacità di agire come barriera nei confronti di particelle gassose, la conducibilità che lo contraddistingue e la sua trasparenza, rendono il grafene interessante per lo sviluppo di materiali rivestiti superficialmente. Tuttavia, le strade percorribili per la deposizione efficace del grafene su substrati polimerici, visto e considerato l'onere energetico ed economico che le definisce, non sono ad oggi facilmente trasferibili dal laboratorio all'industria.

Metodo layer by layer: una soluzione di ossido di grafene può essere utilizzata per rivestire substrati polimerici attraverso una procedura iterativa. Ad esempio, Lan Yu et al. [23] hanno depositato una soluzione al 5% in peso di GO su un film di polietilene tereftalato (PET). Inizialmente il PET viene immerso in una soluzione di PEI, polimero carico positivamente, e poi sciacquato con acqua distillata. Successivamente è stato immerso nella soluzione contenente l'ossido di grafene, carica negativamente, e nuovamente sciacquato con acqua distillata. Questa procedura è stata ripetuta cinque volte. L'ossido di grafene ed il PEI, in virtù della carica di segno opposto e della deposizione alternata, formano uno strato compatto e uniforme di grafene, incrementando la stabilità e la qualità del film e impedendone il distacco dal

substrato.

Metodo roll-to-roll: si sviluppa in quattro step, come da figura 2.3. Il primo prevede la dispersione del grafene in un solvente volatile ed un breve periodo di sonicazione per evitarne l'aggregazione. Il secondo step consiste nel filtraggio della soluzione e nella conseguente raccolta di uno strato di grafene sul filtro del sistema utilizzato. Lo spessore del film dipende dalla concentrazione e dal volume della soluzione iniziale. Il terzo ed il quarto step riguardano la deposizione del film sul substrato polimerico: attraverso una pressa o un sistema di rulli si applica una pressione fino a 50 bar al pancake formato da substrato-grafene-filtro. Successivamente il filtro viene rimosso facilmente e riutilizzato. I film ottenuti resistono all'acqua e non subiscono modifiche per un periodo di circa due mesi [22].

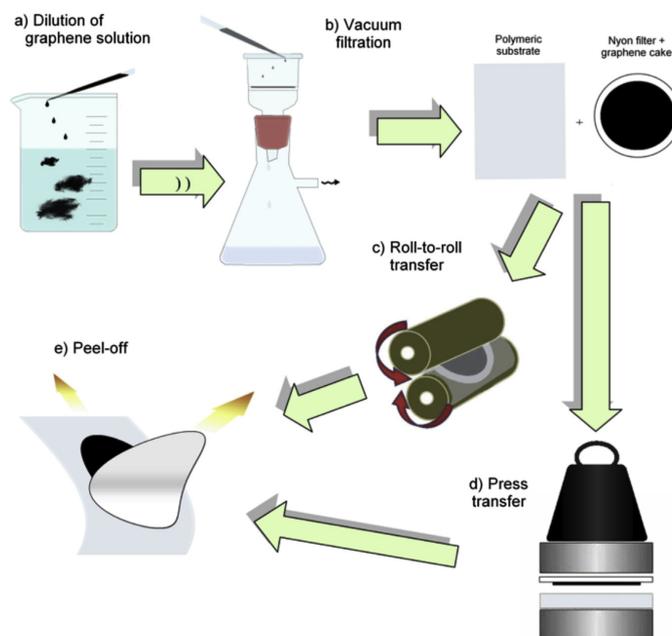


Figura 2.3: sviluppo del metodo roll-to-roll [22].

Metodo per strofinamento: è stata dimostrata la possibilità di ottenere film polimerici rivestiti con FLG (Few Layers Graphene), attraverso un'azione di

strofinamento controllata. Il coating è stato realizzato strofinando con una superficie di LDPE una sospensione alcolica (etanolo, 99%) di FLG, a sua volta depositata su film di LDPE di circa 80 μm aderenti ad un substrato di vetro. I foglietti di grafene in eccesso sono stati rimossi lavando la superficie con etanolo puro. Lo spessore finale del rivestimento può essere modificato agendo sulla concentrazione della sospensione. Lo strofinamento tra due superfici parallele conduce allo sviluppo di interazioni π - π tra i fogli di grafene e alla completa esfoliazione dei nanocristalli di grafite residui. Inoltre, le poliolefine interagiscono con il grafene attraverso connessioni CH/ π , impedendo al coating di scivolare lontano dal substrato [24].

2.2 Elettrofilatura di fibre core-shell nanoadditivate con grafene

Nel settore dell'energy harvesting, una delle tecnologie a più alto contenuto innovativo è costituita dai piezoelettretti, materiali a matrice polimerica implementati sotto forma di membrane di spessore micrometrico. Il processo principe attraverso il quale questi materiali sono prodotti è l'elettrofilatura, che permette di ottenere membrane composte da fibre nanometriche a partire da soluzioni polimeriche note. Come chiarito più avanti, la polarizzazione del prodotto filato è essenziale per la massimizzazione dell'effetto piezoelettrico. Per questo motivo è stato analizzato il funzionamento da elettrodo della parte interna di una fibra core-shell, costituita da PVdF e grafene nel core e da PVdF-TrFE nello shell, sfruttando proprietà conduttive del materiale carbonioso.

2.2.1 Effetto piezoelettrico: il PVdF

Quando uno sforzo meccanico è applicato ad un materiale piezoelettrico, esso accumula una carica elettrica. Se tale sforzo viene rimosso, la carica accumulata viene persa, riconducendo il materiale alla sua condizione

originale. Si tratta quindi di un'interazione elettromeccanica lineare tra lo stato elettrico del materiale e lo sforzo meccanico ad esso applicato [1]. Tale interazione è dovuta all'orientazione dei dipoli del cristallo sotto l'azione di una deformazione esterna, la quale conduce ad osservare cariche positive e negative ai lati opposti del cristallo. Questo effetto è chiamato effetto piezoelettrico diretto [25]. Per effetto piezoelettrico indiretto invece, si intende la deformazione fisica di un materiale dielettrico quando sottoposto ad un campo elettrico. Affinché ciò avvenga è necessario che il materiale non abbia un centro di simmetria, inducendo un momento asimmetrico degli anioni e cationi che si muovono influenzati dal campo [32].

Il carattere piezoelettrico del PVdF è associato all'elevato momento di dipolo elettrico dell'unità monomerica che lo costituisce, nella quale gli atomi di fluoro esibiscono un'elettronegatività più alta rispetto all'idrogeno e al carbonio [26]. Il PVdF è un polimero semicristallino con cinque fasi differenti, α , β , γ , δ ed ϵ , delle quali le più importanti sono le prime tre (figura 2.4).

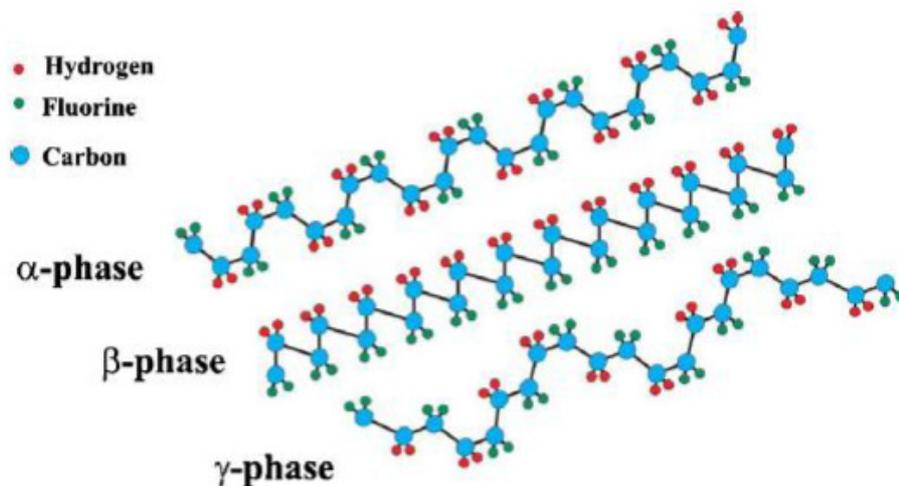


Figura 2.4: conformazione delle catene caratterizzanti le diverse fasi cristalline del PVdF.

Mentre la fase α è non polare, le fasi β e γ sono polari. In particolare, la fase β è responsabile dell'effetto piezoelettrico ed è quindi essenziale massimizzarne

La soluzione polimerica fuoriesce dall'ago sotto forma di goccia e, una volta applicata tensione, la carica in superficie agisce in maniera opposta alla tensione superficiale della soluzione, producendo una variazione del profilo della goccia. La struttura così generata prende il nome di cono di Taylor [30]. La concentrazione di carica in questa zona conduce alla generazione di un getto fluido che viene stirato e accelerato, seguendo le linee del campo elettrico imposto dal generatore. Il tratto ago-collettore si sviluppa comunemente in aria ed è solo idealmente rettilineo: il getto infatti è soggetto a numerose instabilità man mano che si avvicina all'elettrodo di terra. Il controllo di tali instabilità è fondamentale per ottenere fibre asciutte e di diametro fine. Una volta lasciato il cono di Taylor, il diametro del getto diminuisce inizialmente seguendo una traiettoria lineare. Man mano che il getto diventa più sottile, aumenta l'area superficiale e con essa la capacità del solvente di evaporare. Nel tratto più vicino al collettore invece, le cosiddette *'whipping instabilities'* ne riducono ulteriormente il valore, sottoponendo il polimero ormai solido ad un movimento caotico che ne accentua lo stiramento [31]. In tabella 2.1 sono raccolte le variabili che notoriamente influenzano il processo di filatura.

Tabella 2.1

| Parametri della soluzione | Parametri di processo | Condizioni ambientali |
|----------------------------------|----------------------------------|------------------------------|
| Concentrazione | Potenziale Elettrostatico | Temperatura |
| Viscosità | Intensità del Campo Elettrico | Umidità |
| Tensione superficiale | Profilo del campo elettrostatico | Composizione dell'atmosfera |
| Conducibilità | Distanza di lavoro | Flussi atmosferici locali |
| Costante Dielettrica | Portata di soluzione | Pressione |
| Volatilità del solvente | Diametro dell'orifizio | |

Attraverso il controllo di tutti i parametri elencati, l'elettrofilatura è in grado di produrre fibre flessibili e leggere, con spessore variabile e di forma diversa. Inoltre, la fisica del processo permette di ottenere contestualmente la polarizzazione e lo stiramento del polimero filato, condizione ottimale per la sintesi di piezoelettreti in PvdF [33]. Infatti, l'alta tensione applicata alla soluzione polimerica orienta i dipoli delle catene su scala nanometrica ed allo stesso tempo stira il getto caricato elettrostaticamente, provvedendo ad una trasformazione della fase cristallina da α a β [32], [34], [35]. Come anticipato, orientare i dipoli del piezoelettrete applicando un campo elettrico in un secondo momento rispetto alla sua realizzazione, è necessario al fine di massimizzare la risposta elettroattiva del materiale. Tuttavia, le membrane elettrofilate mostrano un'elevata porosità, situazione che rende difficoltosa la polarizzazione per mezzo di elettrodi piani applicati alle superfici delle stesse. Infatti, questa operazione viene eseguita a campi elettrici dell'ordine di 15-20 kV/mm, valori molto più elevati rispetto alla rigidità dielettrica dell'aria (3 kV/mm). In figura 2.6 è illustrato il layout del circuito sperimentale applicato ad una fibra core-shell per l'orientazione dei dipoli.

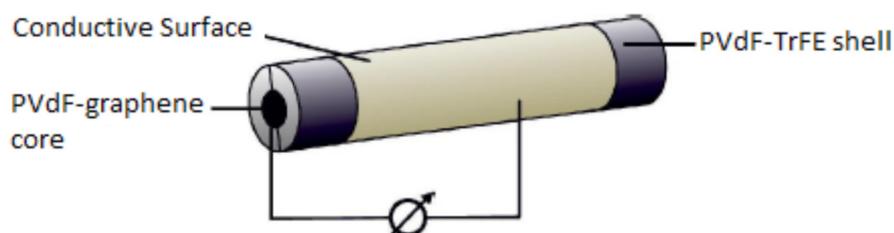


Figura 2.6: schema del circuito utilizzato per la polarizzazione di una fibra core-shell.

La configurazione proposta prevede l'applicazione di un potenziale tra il core della fibra, che funge da elettrodo conduttivo grazie alla presenza del grafene e

un elettrodo esterno, rappresentato ad esempio da una metallizzazione superficiale dello shell. Quest'ultimo è realizzato con un materiale polimerico che goda di ottime proprietà piezoelettriche. Il circuito così costruito esclude i vuoti presenti nella membrana dall'azione del campo elettrico, che gioco forza si sviluppa esclusivamente attraverso la porzione piena della spessore testato.

2.2.3 Soluzioni polimeriche a base di PVDF e grafene

La qualità delle fibre raccolte a valle del processo di elettrofilatura dipende prepotentemente dalle caratteristiche della soluzione polimerica di partenza, caratteristiche elencate nella prima colonna di tabella 2.1. In particolare, la concentrazione dei diversi elementi ed il tipo di solventi utilizzati devono essere ottimizzati al fine di ottenere la migliore sincronia possibile con le condizioni operative del sistema. Ad esempio, quando si usa un solvente con volatilità molto bassa si producono fibre bagnate, mentre nel caso di solvente troppo volatile il cono di Taylor può solidificare bloccando la filatura [36]. Inoltre, direttamente collegata alla concentrazione del polimero è la viscosità della soluzione: più questa aumenta, più il diametro della fibra cresce [37]. A parità di distanza di lavoro e campo elettrico imposto, una viscosità troppo elevata può portare alla raccolta di gocce solide al collettore e, nel peggiore dei casi, all'interruzione del getto.

Per quanto riguarda la soluzione di PVdF e grafene, risulta necessario individuare un solvente che allo stesso tempo sia in grado di sciogliere il PVdF rendendolo così fruibile al processo di elettrofilatura e nel quale il grafene dia luogo ad una dispersione omogenea.

Tabella 2.2

| Solventi PVDF | Dispersione efficace del grafene |
|------------------------------------|---|
| Dimetilformammide (DMF) | Dimetilformammide (DMF) |
| Dimetilacetammide (DMAc) | N-metilpirollidone (NMP) |
| Dimetilsolfossido (DMSO) + Acetone | Tetraidrofurano (THF) |
| N-metilpirollidone (NMP) + Acetone | Toluene |

In tabella 2.2 sono elencati i principali solventi per sciogliere il PVdF e le più comuni sostanze per ottenere efficaci dispersioni del grafene. Inoltre, per ottenere una dispersione ottimale è necessario l'utilizzo di un sonicatore ad ultrasuoni. La sonicazione genera, all'interno della soluzione, onde di pressione che tendono a separare su scala nanometrica le particelle che la compongono. Questo processo è necessario per disperdere i foglietti di grafene e rendere il campione più omogeneo.

Il grafene è stato disperso con successo in una soluzione di DMF e PVdF per ottenere, elettrofilandolo, un materiale fonoassorbente ad alte prestazioni [38] e membrane performanti per lo scambio protonico all'interno di celle a combustibile [40]. Allo stesso modo, è stata realizzata una miscela di DMF/Acetone per la realizzazione di una membrana elettrofilata in grafene e PVdF per la desalinizzazione dell'acqua [39].

Capitolo 3

Risultati sperimentali su XLPE rivestito con grafene: misura della carica di spazio

3.1 Preparazione dei campioni

I campioni di XLPE puro sono stati tutti ricavati dalla stessa bobina di spessore 0.15 mm e non trattati termicamente prima delle misure eseguite a campi elettrici differenti. Analogamente, i campioni di XLPE rivestito sono stati tutti ricavati dalla medesima bobina di spessore 0.14 mm, fornita dall'azienda Nanesa S.r.l. e mai trattati termicamente all'inizio delle singole prove. Si noti che il coating di grafene, come da produzione, è stato depositato unicamente su una delle due superfici a disposizione.

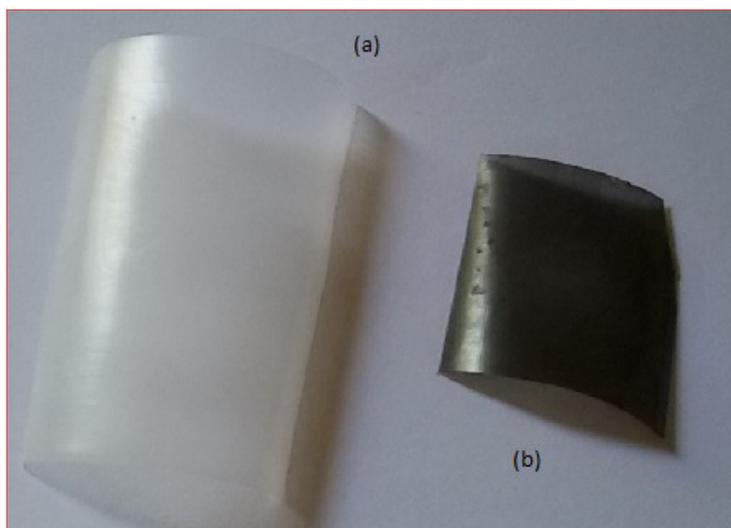


Figura 3.1: campioni di (a) XLPE puro e (b) XLPE rivestito con grafene prelevati dalle rispettive bobine.

3.2 Test setup

I test per la misura della carica di spazio sono stati condotti attraverso la tecnica dell'impulso elettroacustico (PEA), per valori del campo elettrico imposto di 10, 15, 20, 30 e 38 kV/mm, per una durata di 10000 s e ad una temperatura di circa 20 °C. La prova a 38 kV/mm è stata ripetuta per entrambi i materiali anche a 60 °C. La depolarizzazione successiva alla polarizzazione è stata eseguita per un intervallo di tempo pari ad almeno 3600 secondi. Per quantificare l'accumulo di carica di spazio si può definire una grandezza chiamata densità assoluta di carica, q_s , che rappresenta il valore assoluto della carica immagazzinata nello spessore testato ad un determinato istante della fase di depolarizzazione. Tale quantità è espressa dalla seguente equazione

$$q_s = \frac{1}{l} \int_0^l |q(x, E, t_d)| dx \quad (1)$$

dove l è lo spessore dell'isolante, t_d il tempo di depolarizzazione, $q(x, E, t_d)$ il profilo di carica misurato al tempo t_d . La densità assoluta massima di carica accumulata è stata valutata attraverso l'equazione (1) all'inizio della fase di depolarizzazione ($t_d = 2s$).

La figura 3.2 (a) mostra, nel suo complesso, il sistema utilizzato per la misura della carica di spazio. Tale sistema consta di un personal computer per l'acquisizione dati, un oscilloscopio digitale a due canali (TEKTRONIX TDS 3032), un amplificatore di segnale, un forno per le misure in temperatura, un generatore di alta tensione (FUG HCN, 0 – 35 kV, 0 – 1 mA) ed un generatore di impulsi. La cella di misura è mostrata in figura 3.2 (b).

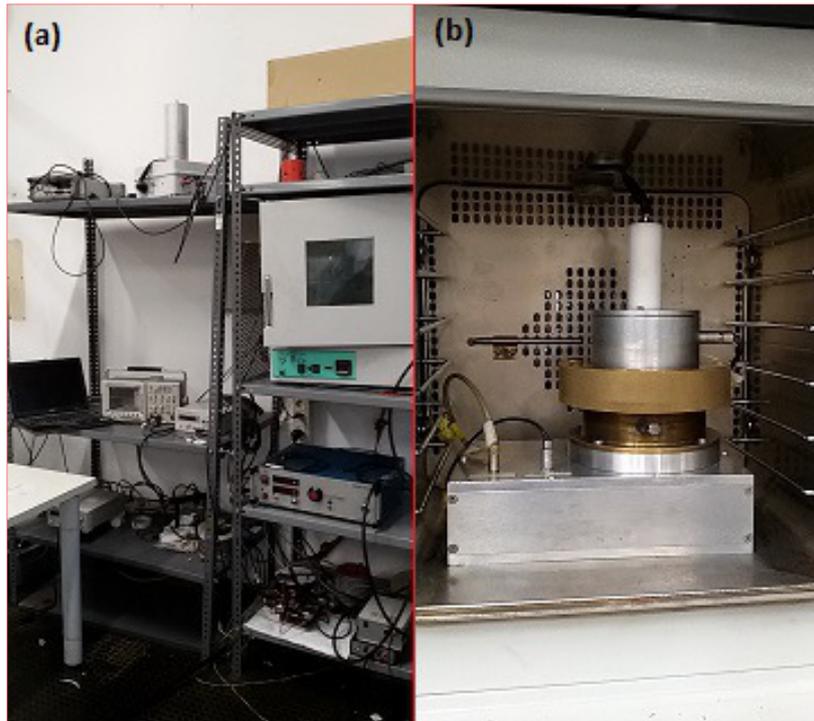


Figura 3.2: (a) componenti di sistema utilizzati per la misura e (b) cella PEA per l'analisi di provini piani.

3.3 Prove su campioni di XLPE puro: risultati sperimentali

Di seguito sono riportati i risultati relativi alle prove PEA eseguite sui provini di XLPE puro. Per ogni test vengono illustrati i profili di carica per la fase di Volt-on acquisiti dopo 10s, 5000s, 10000s dall'inizio della prova. Analogamente si riportano i profili di carica per la fase di Volt-off acquisiti dopo 2s, 1000s e 3600s dallo spegnimento del generatore di tensione. Per ogni misura si allegano, inoltre, i pattern che mostrano l'accumulo dinamico di carica per unità di volume all'interno dell'isolante e le curve di depolarizzazione caratteristiche del singolo test. Nei paragrafi seguenti vengono esposti i risultati relativi alle prove eseguite su campioni di XLPE puro per campi elettrici imposti di 10, 15, 20, 30, 38 kV/mm.

3.3.1 Prova a 10 kV/mm

In figura 3.3a è mostrato il profilo di carica per la fase di Volt-on della prova in esame.

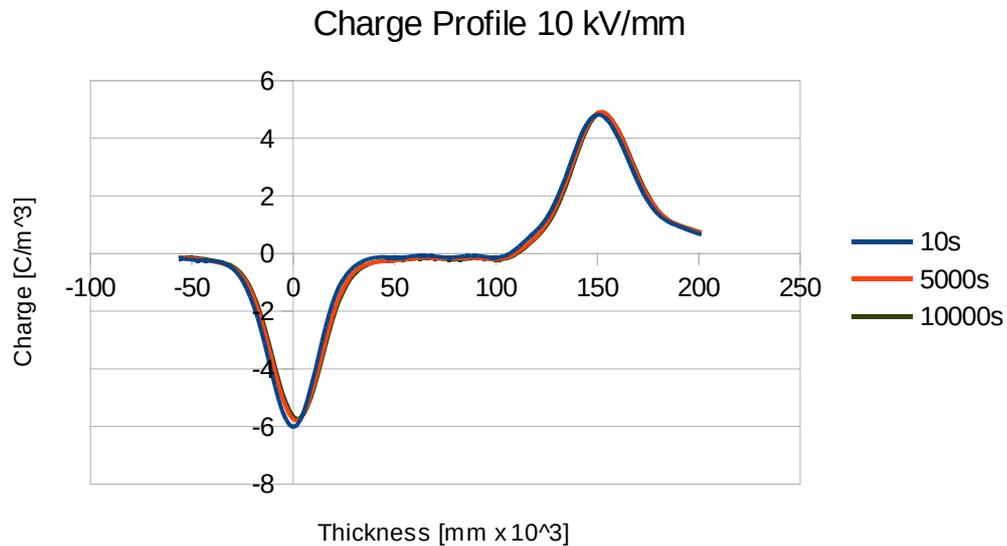


Figura 3.3a: profilo di carica relativo alla fase di Volt-on acquisito a 10, 5000, 10000 secondi dall'inizio della prova.

In figura 3.3b si osserva il profilo di carica relativo alla fase di Volt-off per la prova in esame.

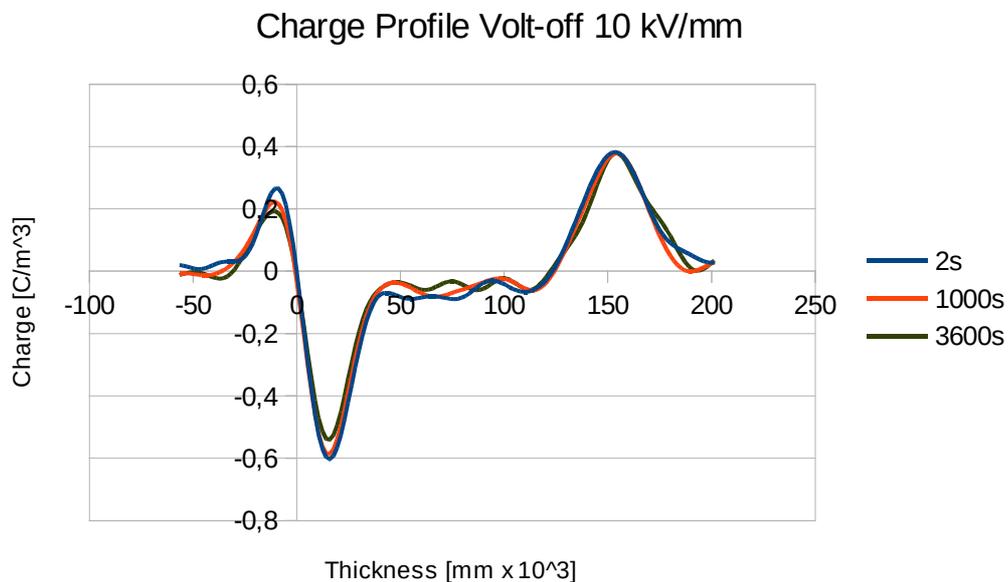


Figura 3.3b: profilo di carica relativo alla fase di Volt-off acquisito a 2, 1000, 3600 secondi dallo spegnimento del generatore.

3.3.2 Prova a 15 kV/mm

In figura 3.4a è mostrato il profilo di carica per la fase di Volt-on della prova in esame.

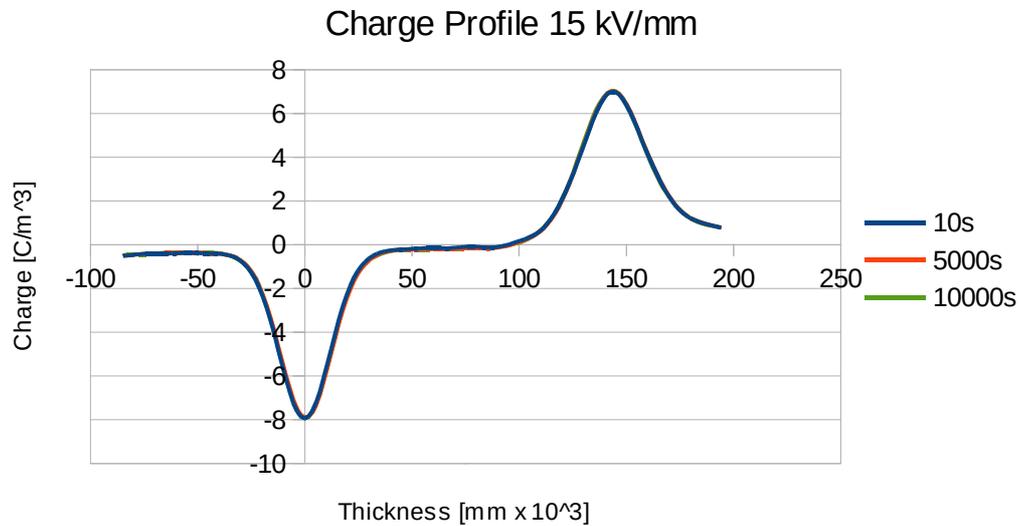


Figura 3.4a: profilo di carica relativo alla fase di Volt-on acquisito a 10, 5000, 10000 secondi dall'inizio della prova.

In figura 3.4b si osserva il profilo di carica relativo alla fase di Volt-off per la prova in esame.

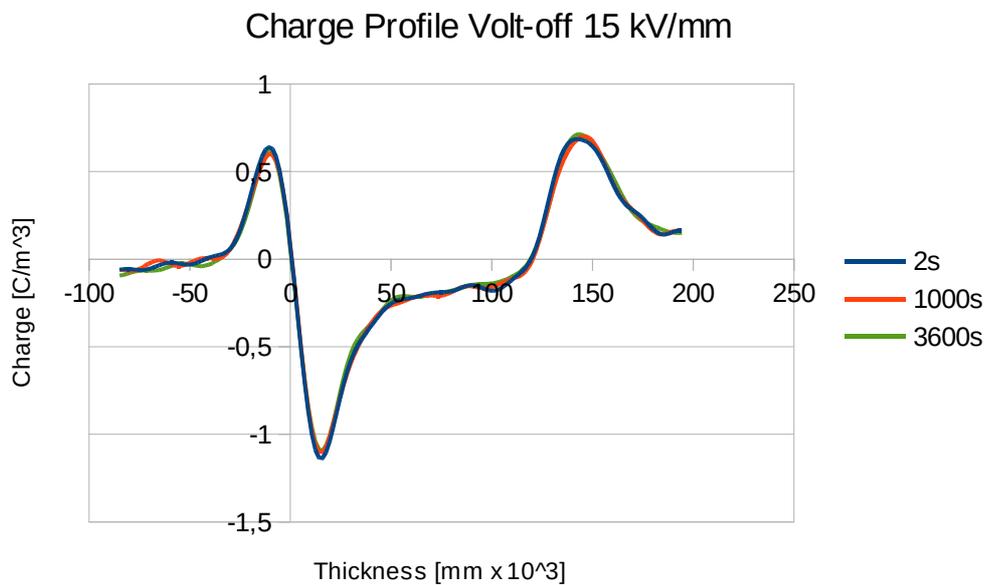


Figura 3.4b: profilo di carica relativo alla fase di Volt-off acquisito a 2, 1000, 3600 secondi dallo spegnimento del generatore.

3.3.3 Prova a 20 kV/mm

In figura 3.5a è mostrato il profilo di carica per la fase di Volt-on della prova in esame.

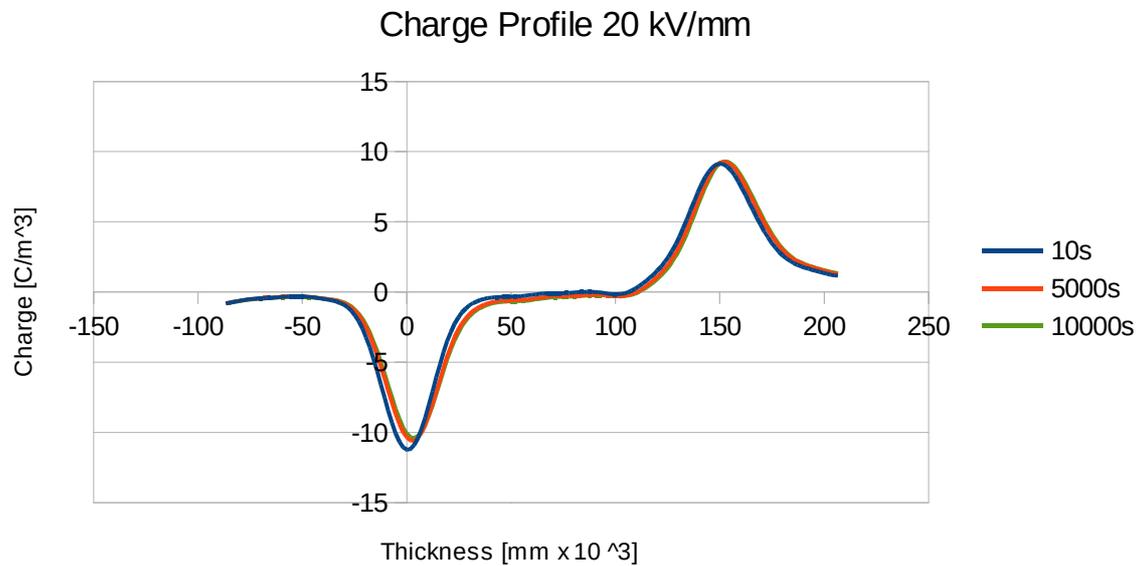


Figura 3.5a: profilo di carica relativo alla fase di Volt-on acquisito a 10, 5000, 10000 secondi dall'inizio della prova.

In figura 3.5b si osserva il profilo di carica relativo alla fase di Volt-off per la prova in esame.

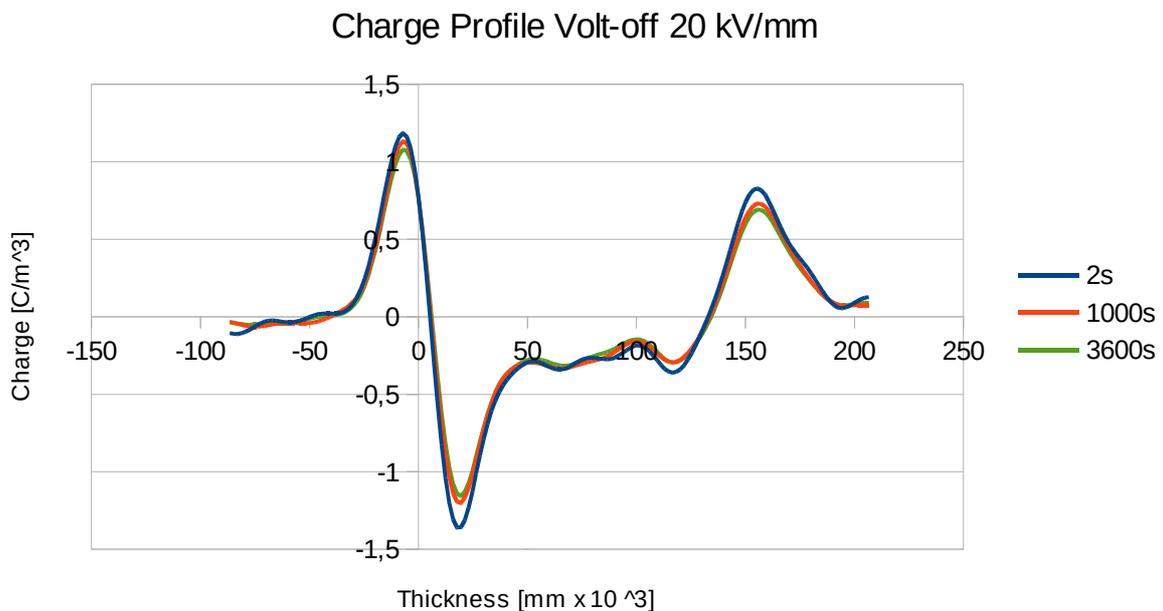


Figura 3.5b: profilo di carica relativo alla fase di Volt-off acquisito a 2, 1000, 3600 secondi dallo spegnimento del generatore.

3.3.4 Prova a 30 kV/mm

In figura 3.6a è mostrato il profilo di carica per la fase di Volt-on della prova in esame.

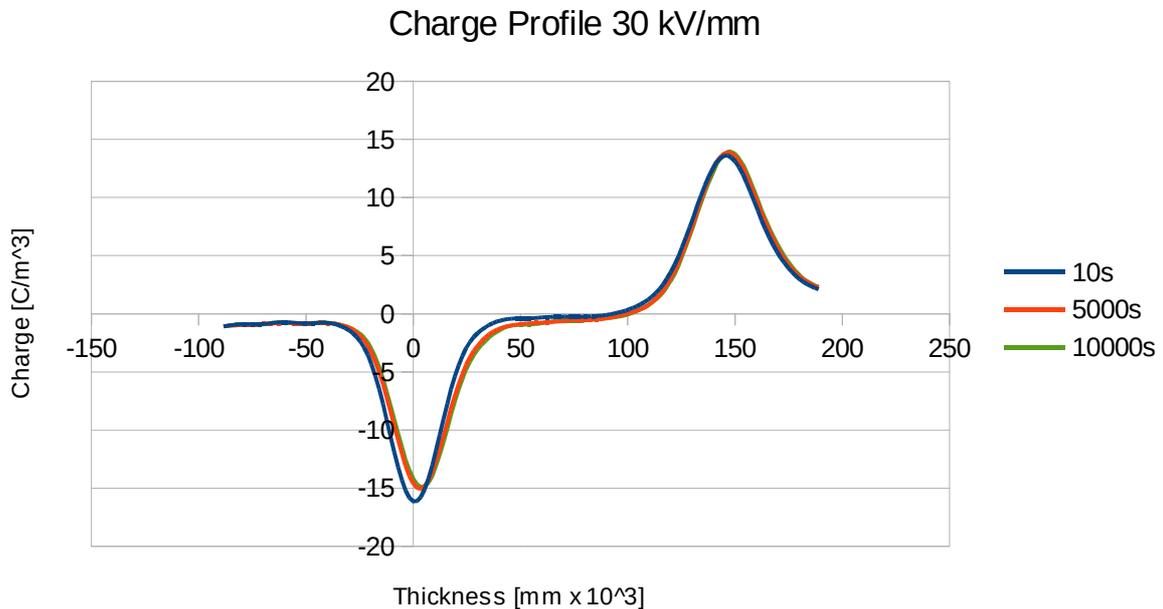


Figura 3.6a: profilo di carica relativo alla fase di Volt-on acquisito a 10, 5000, 10000 secondi dall'inizio della prova.

In figura 3.6b si osserva il profilo di carica relativo alla fase di Volt-off per la prova in esame.

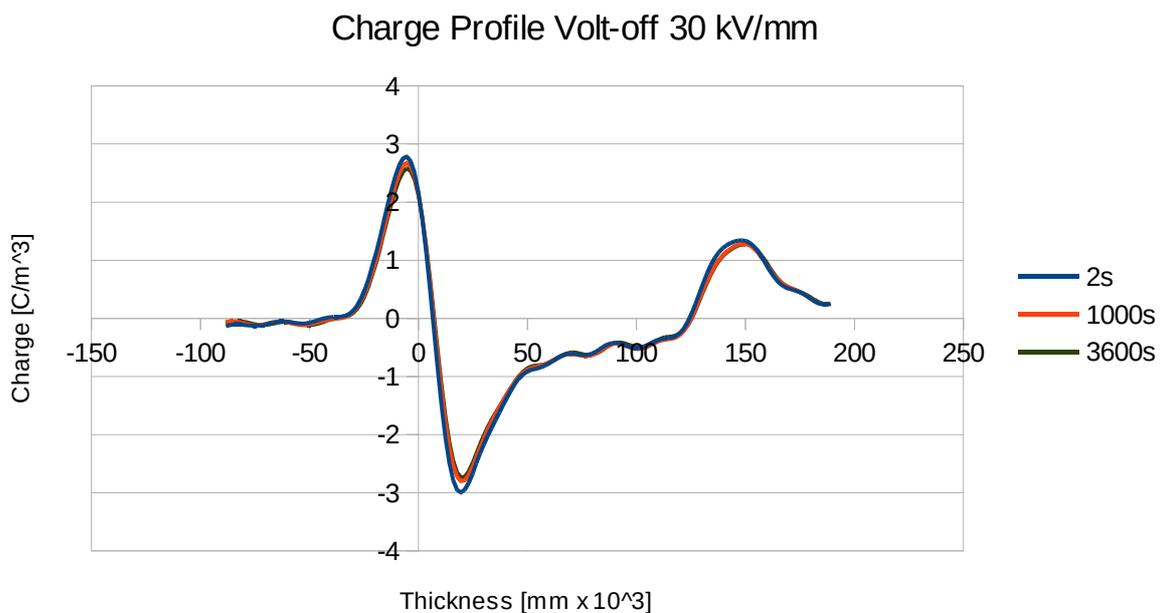


Figura 3.6b: profilo di carica relativo alla fase di Volt-off acquisito a 2, 1000, 3600 secondi dallo spegnimento del generatore.

3.3.5 Prova a 38 kV/mm

In figura 3.7a è mostrato il profilo di carica per la fase di Volt-on della prova in esame.

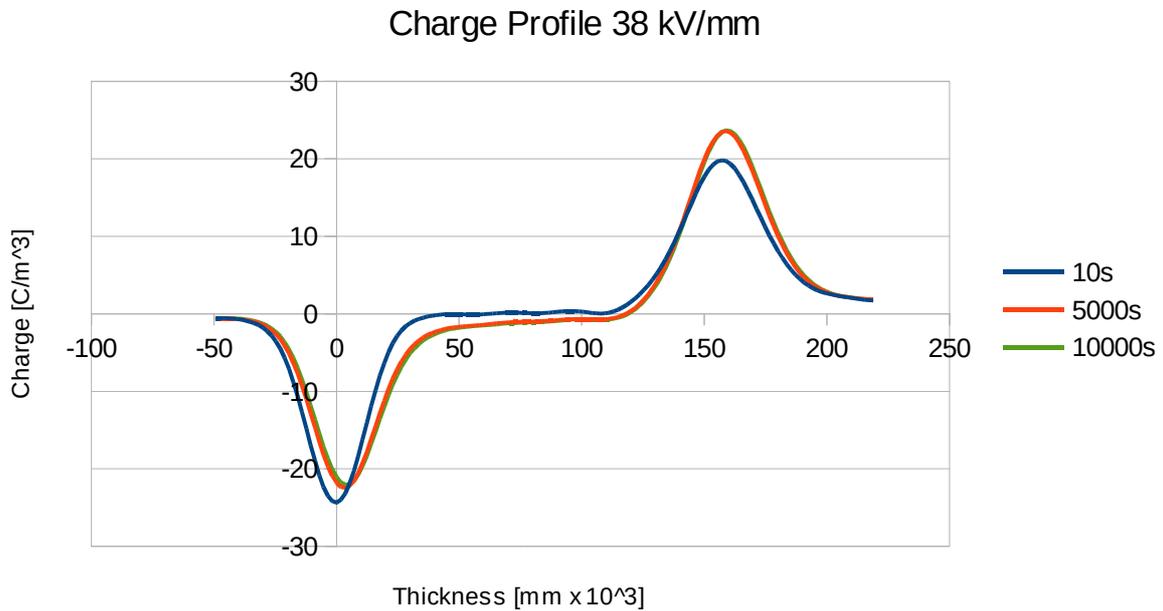


Figura 3.7a: profilo di carica relativo alla fase di Volt-on acquisito a 10, 5000, 10000 secondi dall'inizio della prova.

In figura 3.7b si osserva il profilo di carica relativo alla fase di Volt-off per la prova in esame.

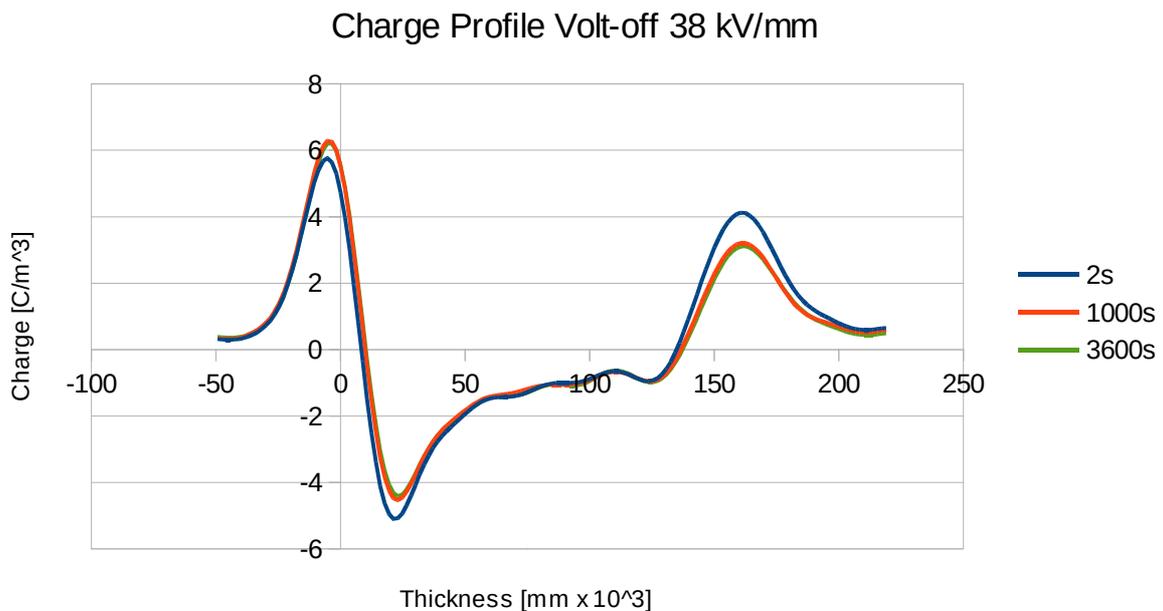


Figura 3.7b: profilo di carica relativo alla fase di Volt-off acquisito a 2, 1000, 3600 secondi dallo spegnimento del generatore.

3.3.6 Pattern di carica e curve di depolarizzazione

In figura 3.8 sono illustrati i pattern di carica inerenti alle prove svolte su campioni di XLPE puro per differenti valori del campo elettrico esterno. La carica accumulata nel campione di XLPE cresce proporzionalmente al valore di campo elettrico imposto dal generatore. In particolare si riscontra un aumento della quantità di omocarica al catodo, che è collegato a terra.

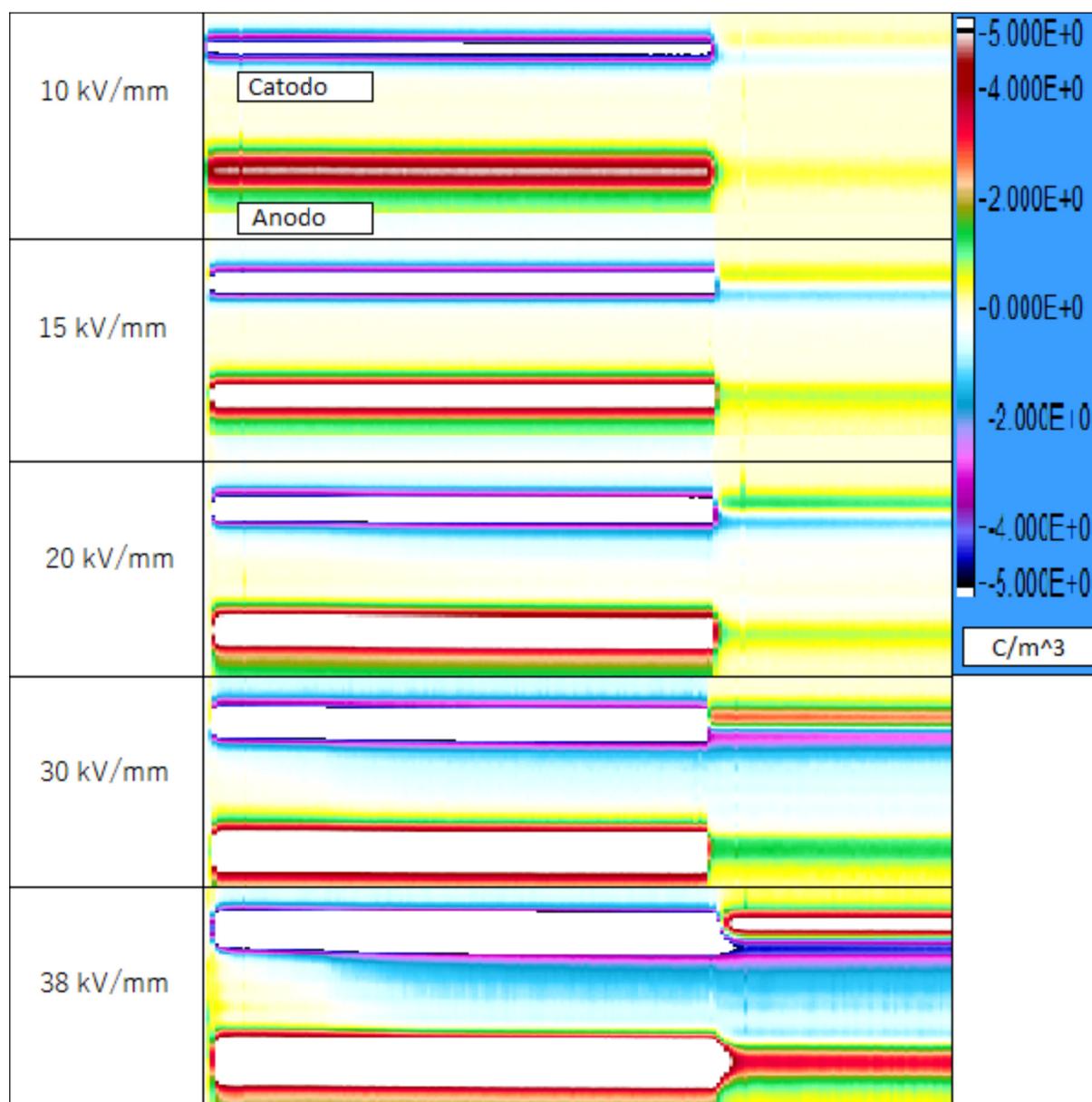


Fig. 3.8: pattern della densità di carica per provini di XLPE puro al variare del campo elettrico HVDC.

La fase di depolarizzazione (Fig. 3.9) consente di esaminare il decadimento

della carica accumulata nello spessore di isolante al trascorrere del tempo.

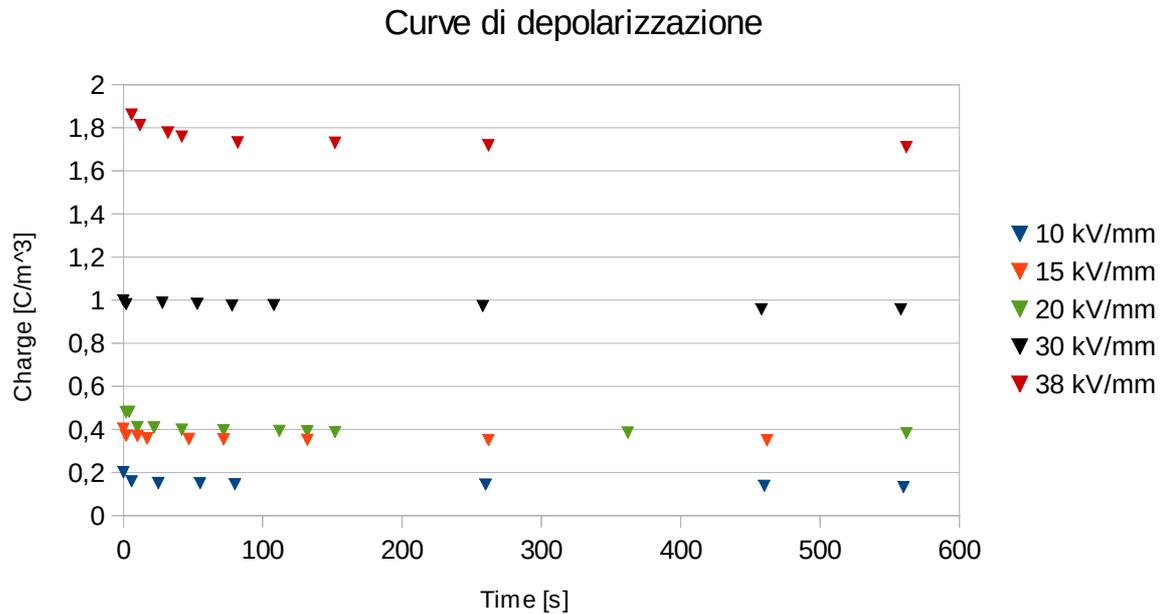


Figura 3.9: curve di depolarizzazione relative alle prove eseguite su provini di XLPE puro.

I valori della densità di carica misurati durante la fase di Volt-off non si discostano significativamente da quelli acquisiti allo spegnimento del generatore di tensione ($t = 0s$), evidenziando la tendenza del materiale ad opporsi all'estrazione delle cariche.

3.4 Prove su campioni di XLPE rivestiti con grafene: coating a contatto con l'elettrodo di terra

Nei paragrafi seguenti vengono esposti i risultati relativi alle prove eseguite su campioni di XLPE rivestito con grafene per campi elettrici imposti di 10, 15, 20, 30, 38 kV/mm. La superficie rivestita del provino è stata posta in contatto con l'elettrodo di terra, con lo scopo di mantenere invariato il campo elettrico di progetto (fig. 3.10a). La configurazione opposta non consente al generatore di tensione di mantenere costante la differenza di potenziale tra gli elettrodi (fig.3.10b), a causa delle caratteristiche intrinseche dello strato di grafene conduttivo e della geometria del provino. Ad intervalli di tempo irregolari infatti, si assiste ad un parziale calo della tensione che insiste sul materiale analizzato, dovuto a scariche sui bordi del campione.

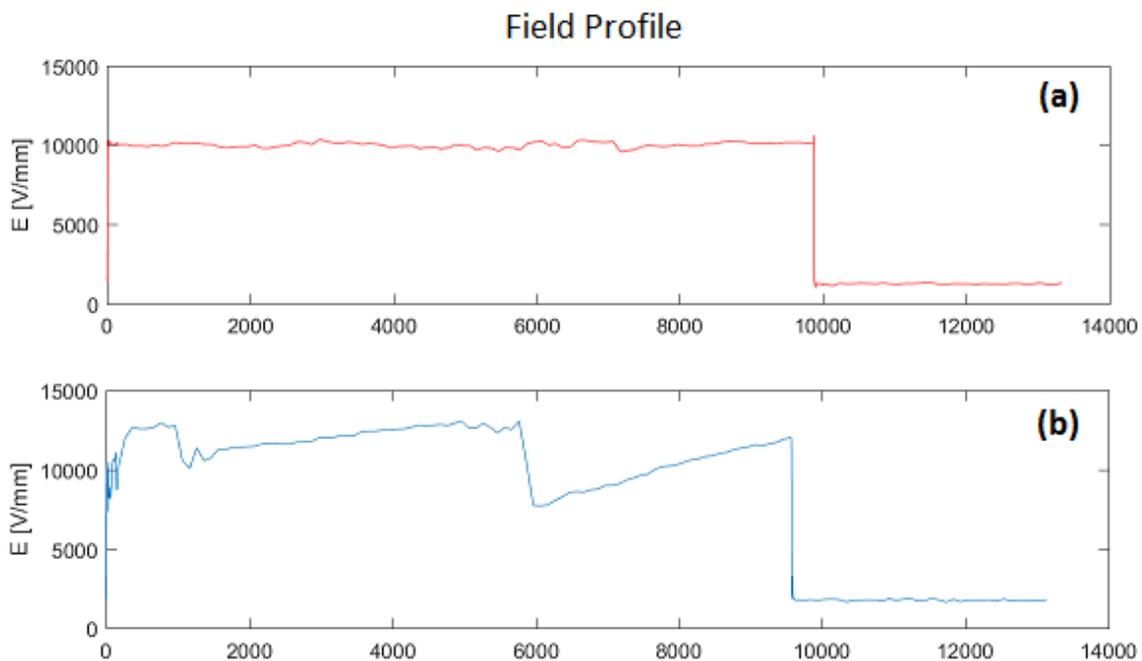


Fig. 3.10: campo elettrico imposto dal generatore HVDC su provino di XLPE rivestito con grafene. (a) Rivestimento a contatto con l'elettrodo di terra e (b) a contatto con l'elettrodo di alta tensione.

3.4.1 Prova a 10 kV/mm

In figura 3.11a è mostrato il profilo di carica per la fase di Volt-on della prova in esame.

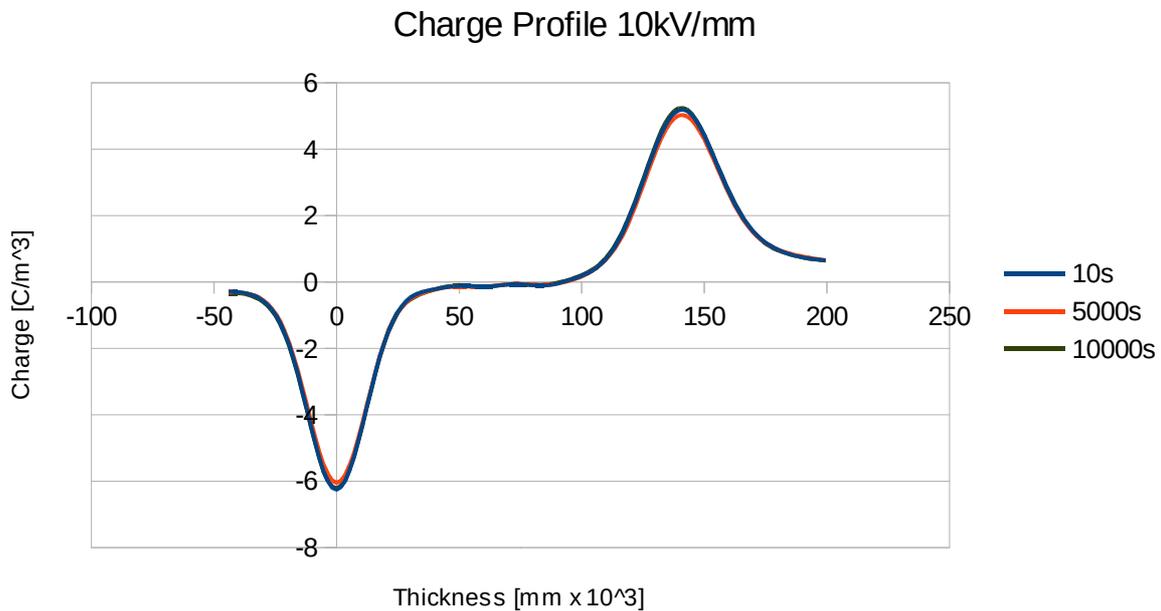


Fig. 3.11a: profilo di carica relativo alla fase di Volt-on acquisito a 10, 5000, 10000 secondi dall'inizio della prova.

In figura 3.11b è mostrato il profilo di carica per la fase di Volt-off della prova in esame.

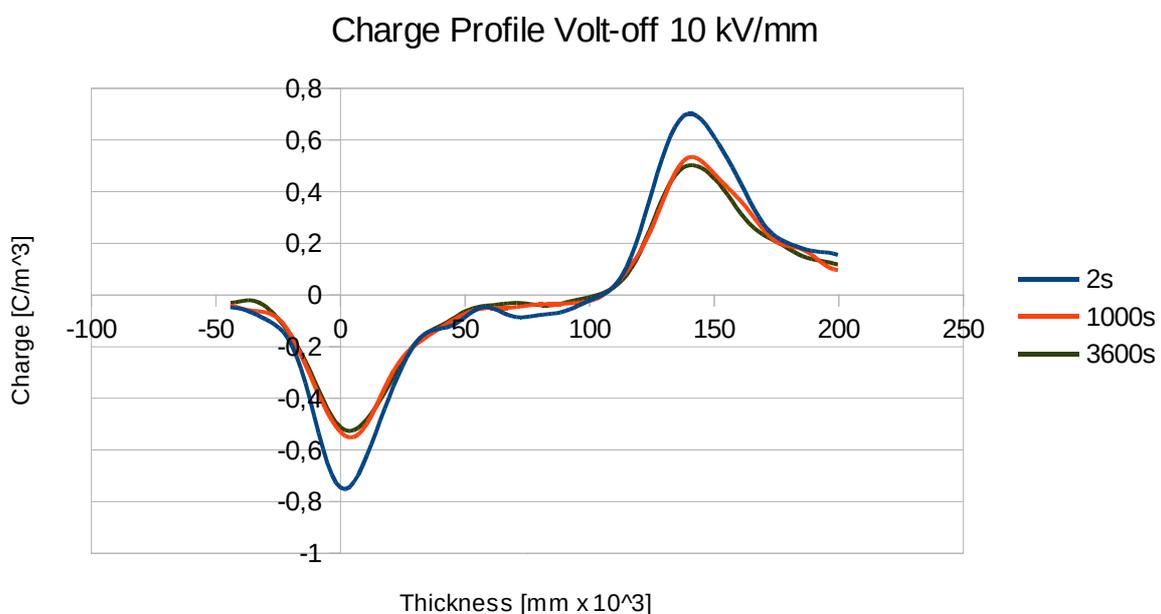


Fig. 3.11b: profilo di carica relativo alla fase di Volt-off acquisito a 2, 1000, 3600 secondi dallo spegnimento del generatore.

3.4.2 Prova a 15 kV/mm

In figura 3.12a è mostrato il profilo di carica per la fase di Volt-on della prova in esame.

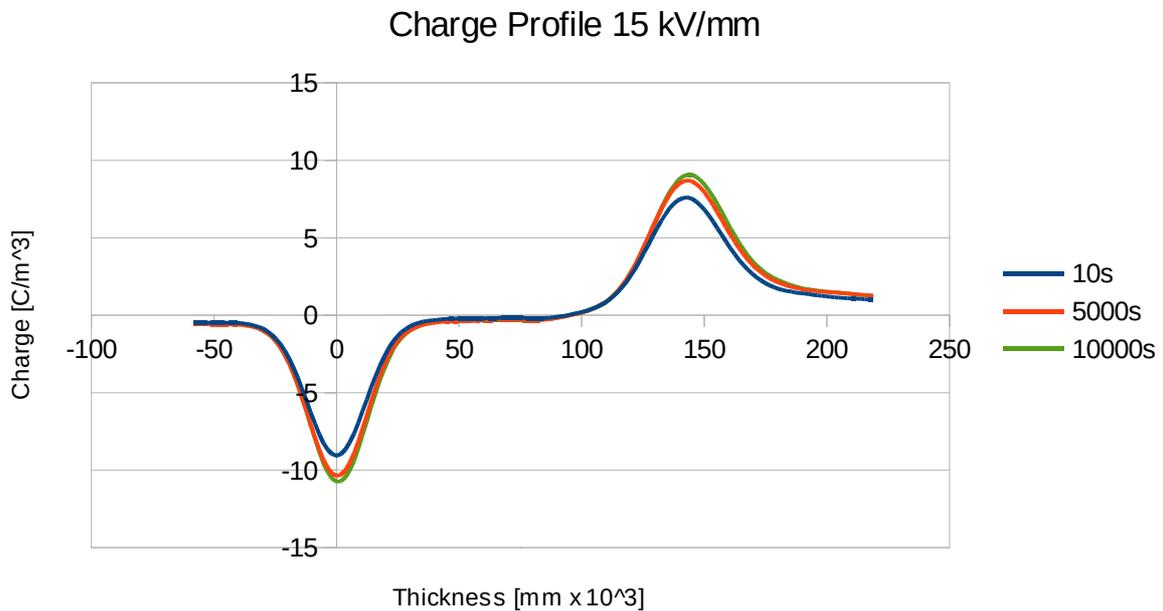


Fig. 3.12a: profilo di carica relativo alla fase di Volt-on acquisito a 10, 5000, 10000 secondi dall'inizio della prova.

In figura 3.12b è mostrato il profilo di carica per la fase di Volt-off della prova in esame.

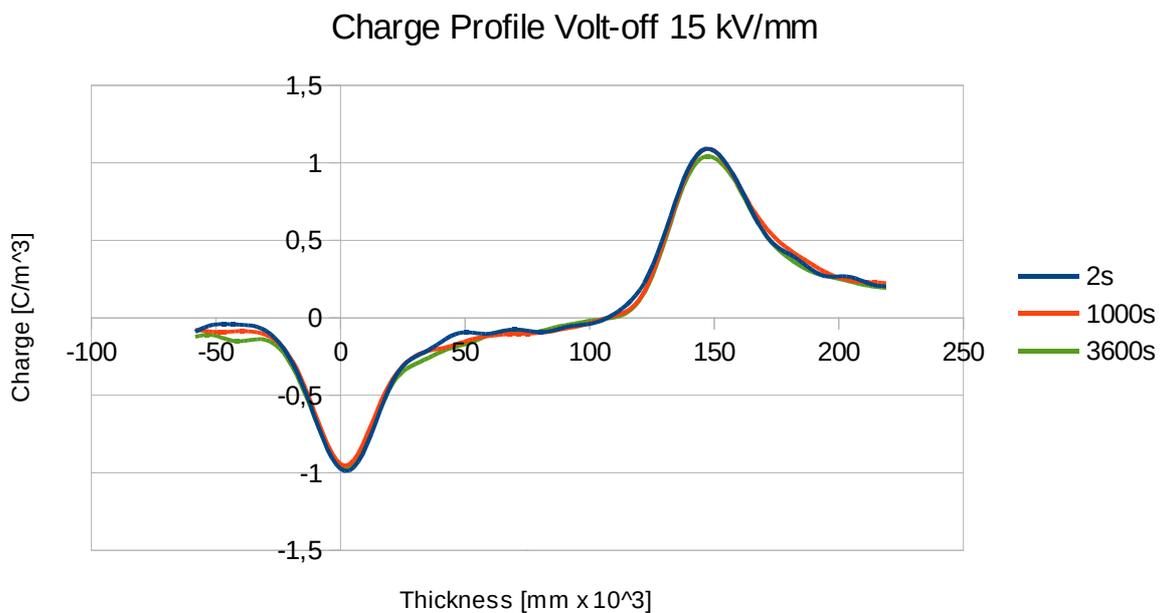


Fig. 3.12b: profilo di carica relativo alla fase di Volt-off acquisito a 2, 1000, 3600 secondi dallo spegnimento del generatore.

3.4.3 Prova a 20 kV/mm

In figura 3.13a è mostrato il profilo di carica per la fase di Volt-on della prova in esame.

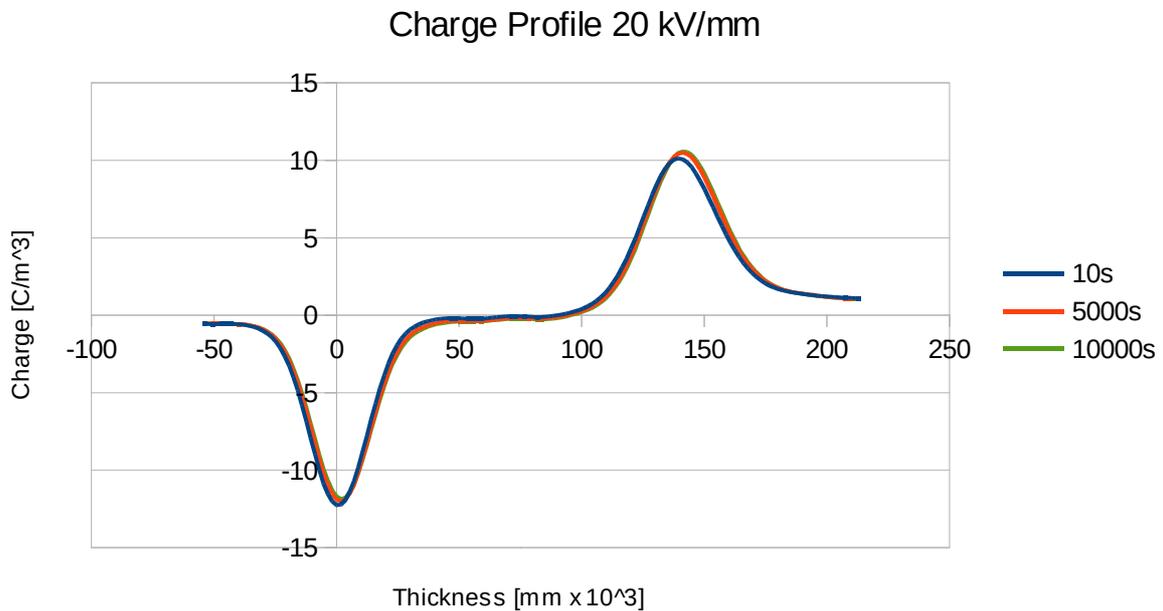


Fig. 3.13a: profilo di carica relativo alla fase di Volt-on acquisito a 10, 5000, 10000 secondi dall'inizio della prova.

In figura 3.13b è mostrato il profilo di carica per la fase di Volt-off della prova in esame.

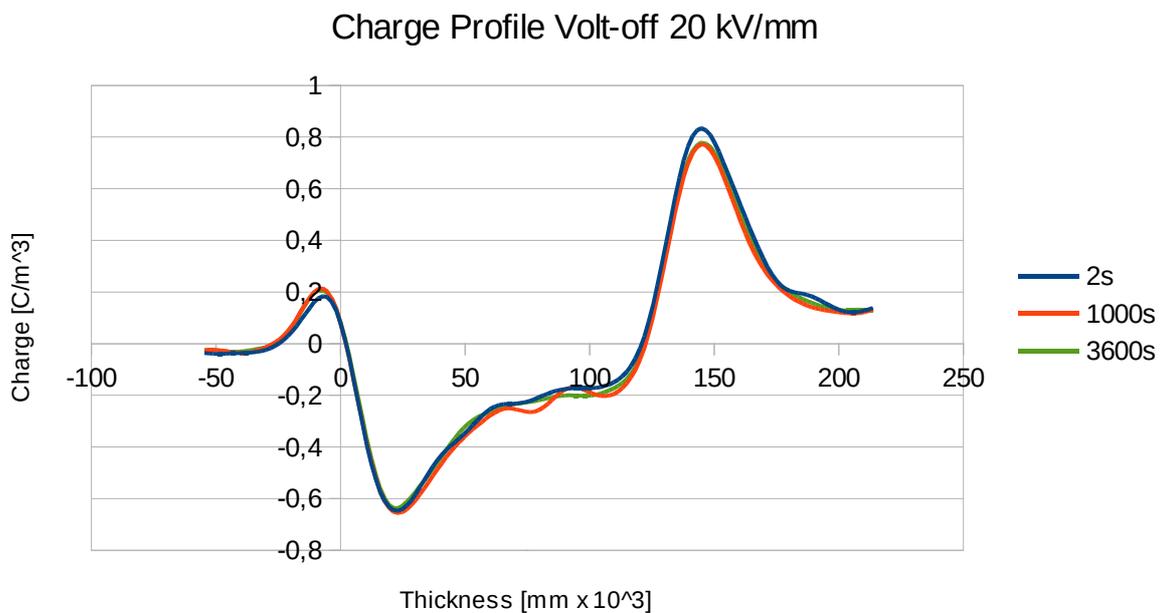


Fig. 3.13b: profilo di carica relativo alla fase di Volt-off acquisito a 2, 1000, 3600 secondi dallo spegnimento del generatore.

3.4.4 Prova a 30 kV/mm

In figura 3.14a è mostrato il profilo di carica per la fase di Volt-on della prova in esame.

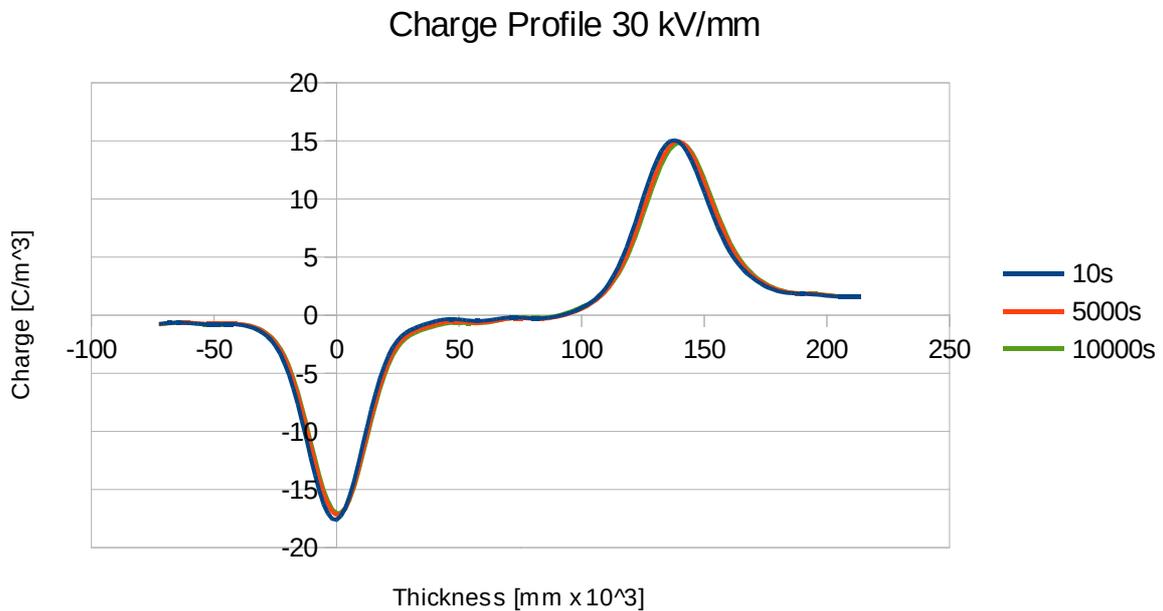


Fig. 3.14a: profilo di carica relativo alla fase di Volt-on acquisito a 10, 5000, 10000 secondi dall'inizio della prova.

In figura 3.14b è mostrato il profilo di carica per la fase di Volt-off della prova in esame.

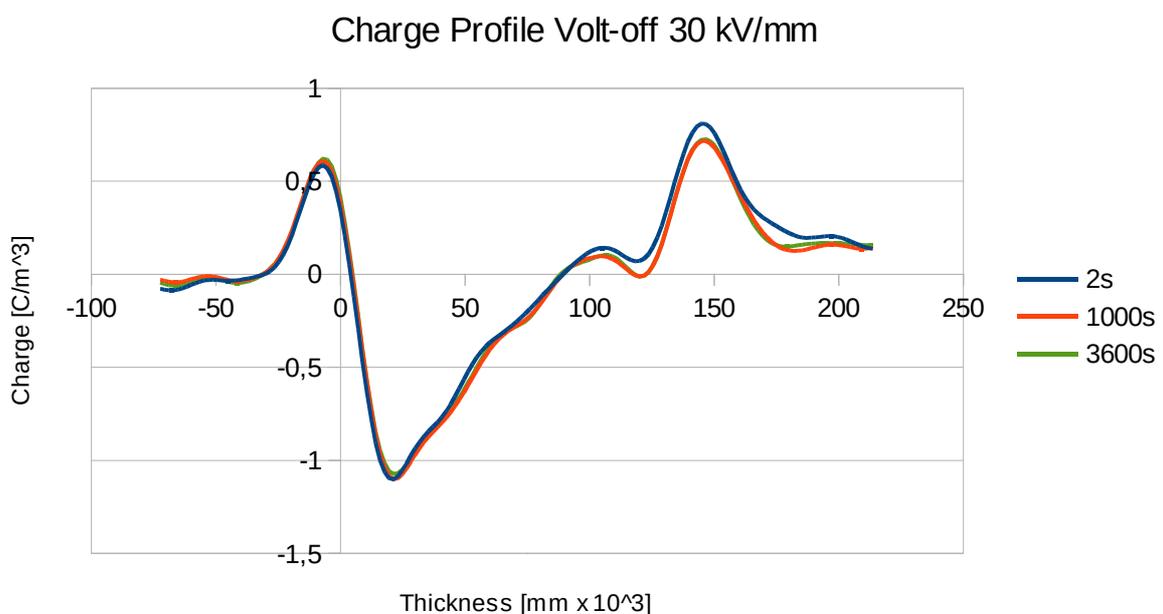


Fig. 3.14b: profilo di carica relativo alla fase di Volt-off acquisito a 2, 1000, 3600 secondi dallo spegnimento del generatore.

3.4.5 Prova a 38 kV/mm

In figura 3.15a è mostrato il profilo di carica per la fase di Volt-on della prova in esame.

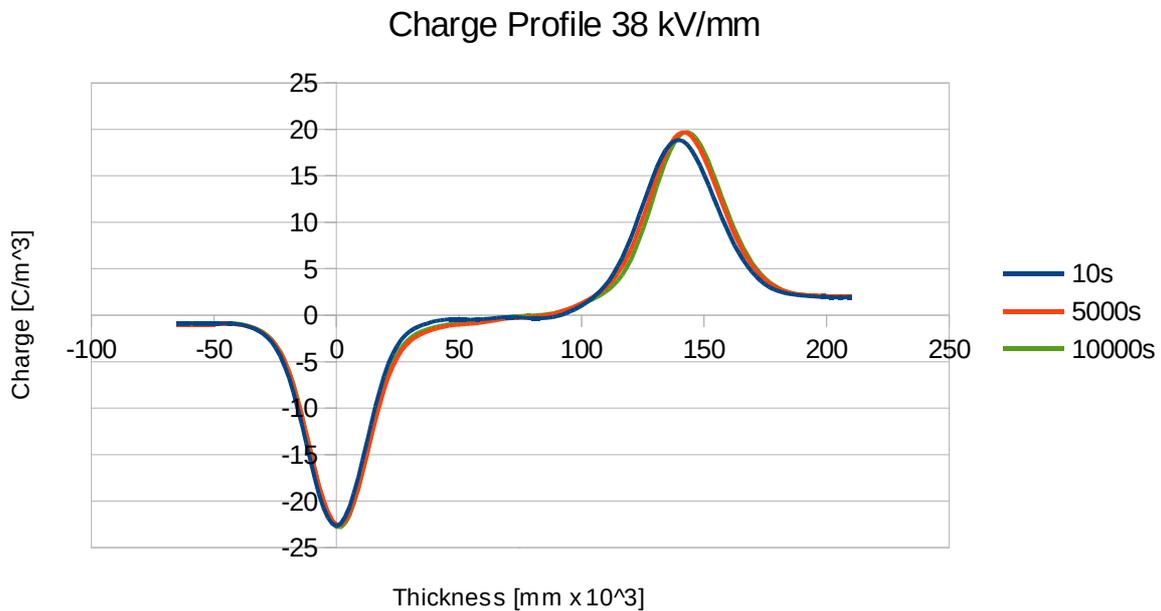


Fig. 3.15a: profilo di carica relativo alla fase di Volt-on acquisito a 10, 5000, 10000 secondi dall'inizio della prova.

In figura 3.15b è mostrato il profilo di carica per la fase di Volt-off della prova in esame.

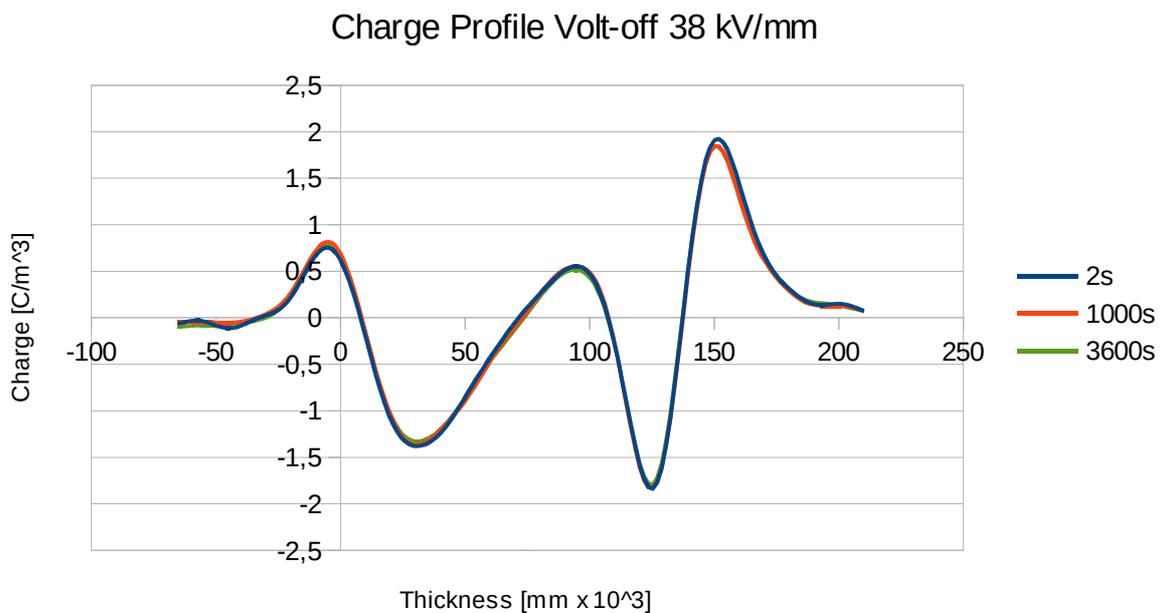


Fig. 3.15b: profilo di carica relativo alla fase di Volt-off acquisito a 2, 1000, 3600 secondi dallo spegnimento del generatore.

3.4.6 Pattern di carica e curve di depolarizzazione

I grafici di figura 3.16 mostrano l'accumulo di carica nei provini rivestiti con grafene per valori crescenti del campo elettrico esterno. La carica tende ad aumentare con il campo, ma la quantità di omocarica iniettata è nettamente inferiore rispetto ai campioni di XLPE puro, soprattutto a 30 e 38 kV/mm.

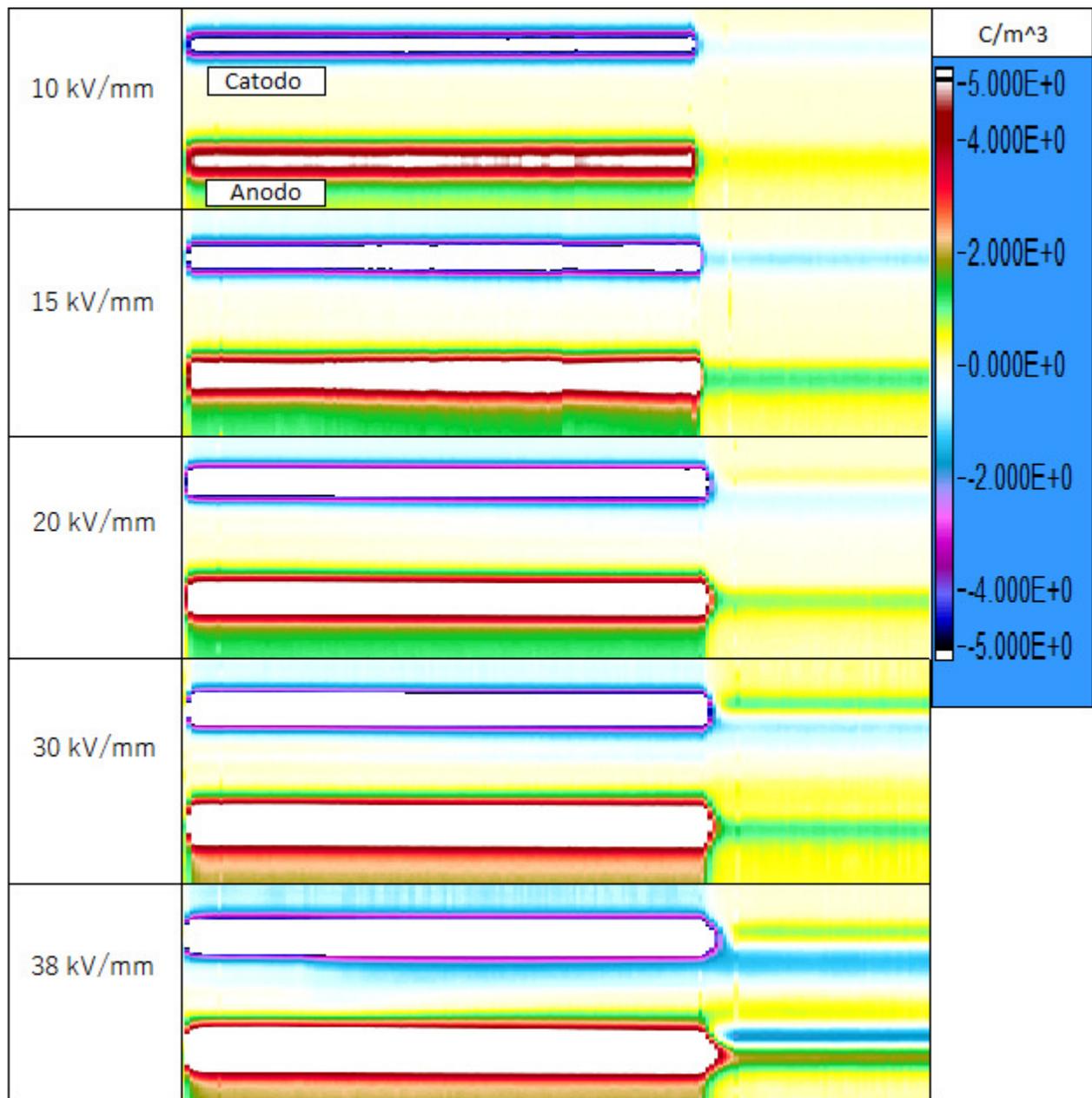


Fig. 3.16: pattern della densità di carica per provini di XLPE con coating di grafene a contatto con l'elettrodo di terra, al variare del campo elettrico HVDC.

I risultati relativi alla fase di depolarizzazione sono riportati in figura 3.17.

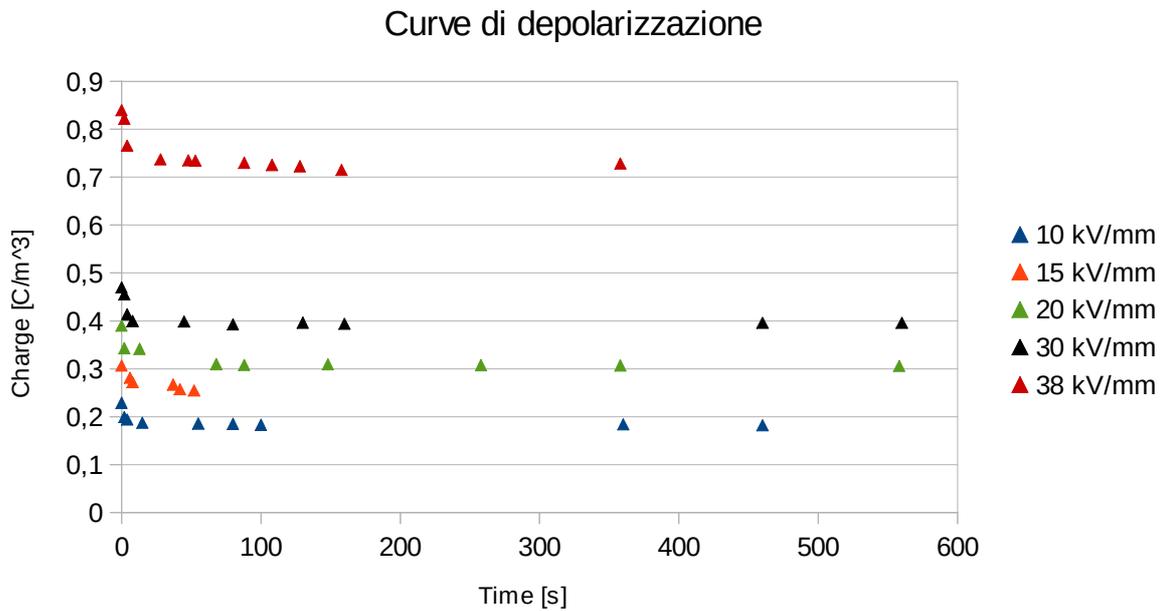


Fig. 3.17: curve di depolarizzazione per campioni di XLPE rivestito con grafene al variare della tensione imposta dal generatore.

I valori misurati mostrano un andamento costante della densità di carica per tutte le prove eseguite, a meno di una variazione negativa negli istanti iniziali. Poiché tale variazione risulta inferiore alla sensibilità dello strumento di misura ($0,1 \text{ C/m}^3$), può non essere considerata nella valutazione dei risultati. I campioni di XLPE rivestiti con grafene tendono a conservare la carica accumulata durante la fase di Volt-on.

3.5 Prove su campioni di XLPE rivestiti con grafene: coating a contatto con l'elettrodo di alta tensione

Nei paragrafi successivi vengono esposti i risultati relativi alle prove eseguite su campioni di XLPE rivestiti con grafene per campi elettrici imposti di 10, 15, 20 kV/mm, con la superficie rivestita posta a contatto con l'elettrodo di alta tensione. Come anticipato nel paragrafo 3.4, tale configurazione non ha consentito al campo elettrico di progetto di mantenersi costante durante la fase di Volt-on. Si sono verificati fenomeni di scarica che, oltre a ridurre l'intensità del campo fra gli elettrodi, hanno localmente danneggiato i materiali testati (figura 3.18). Per questa ragione e per salvaguardare il corretto funzionamento della cella, il coating di grafene è stato rimosso meccanicamente dai margini dei provini, con lo scopo di inibire l'accumulo di cariche ai bordi del materiale e la conseguente deformazione del campo elettrico nella cella.

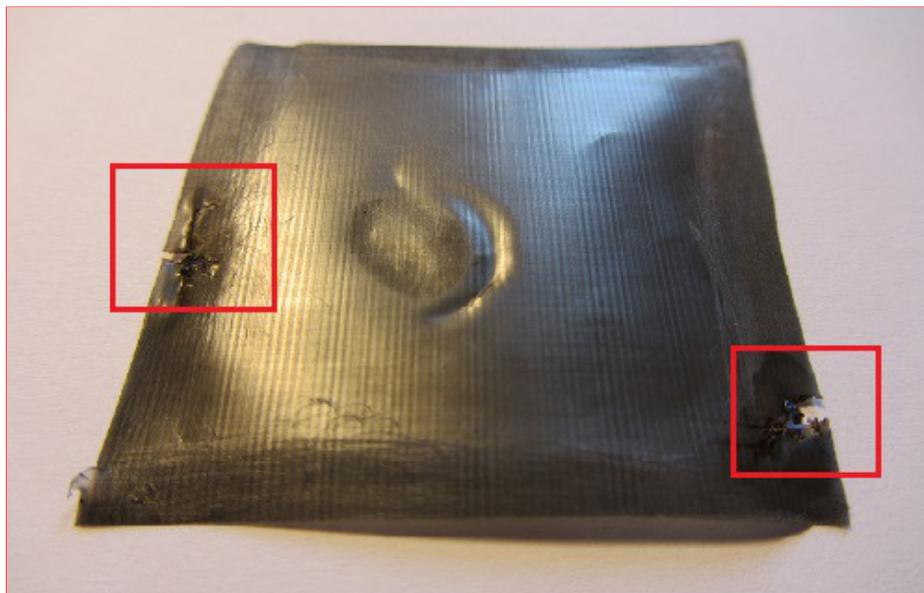


Fig. 3.18: condizioni del campione di XLPE rivestito con grafene a seguito della prova a 15 kV/mm, rivestimento a contatto con l'elettrodo di alta tensione.

3.5.1 Prova a 10 kV/mm

In figura 3.19a si mostra il profilo di carica per la fase di Volt-on della prova in esame.

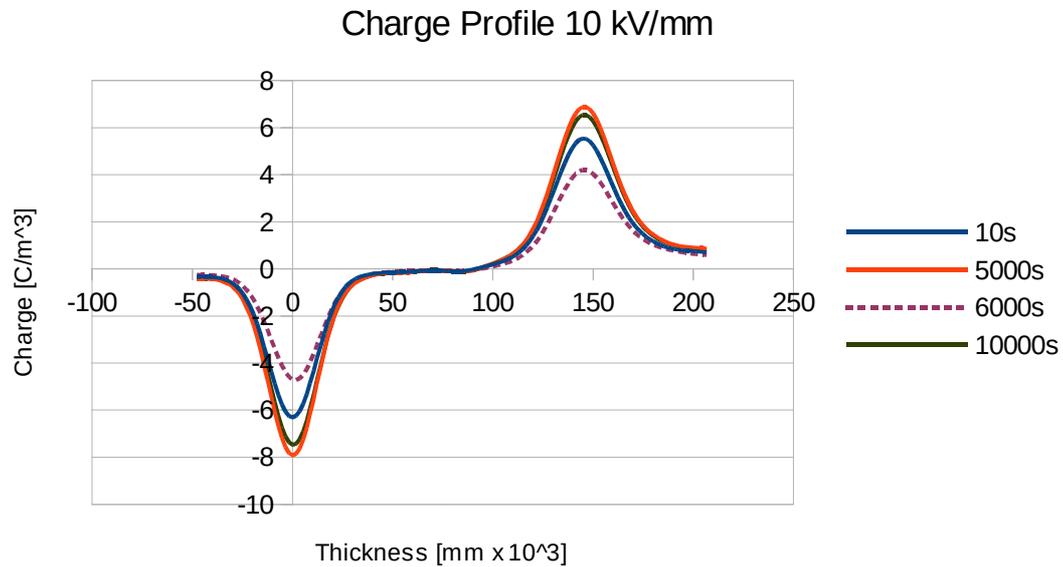


Fig. 3.19a: profilo di carica relativo alla fase di Volt-on acquisito a 10, 5000, 6000, 10000 secondi dall'inizio della prova.

In figura 3.19b è mostrato il profilo di carica per la fase di Volt-off della prova in esame.

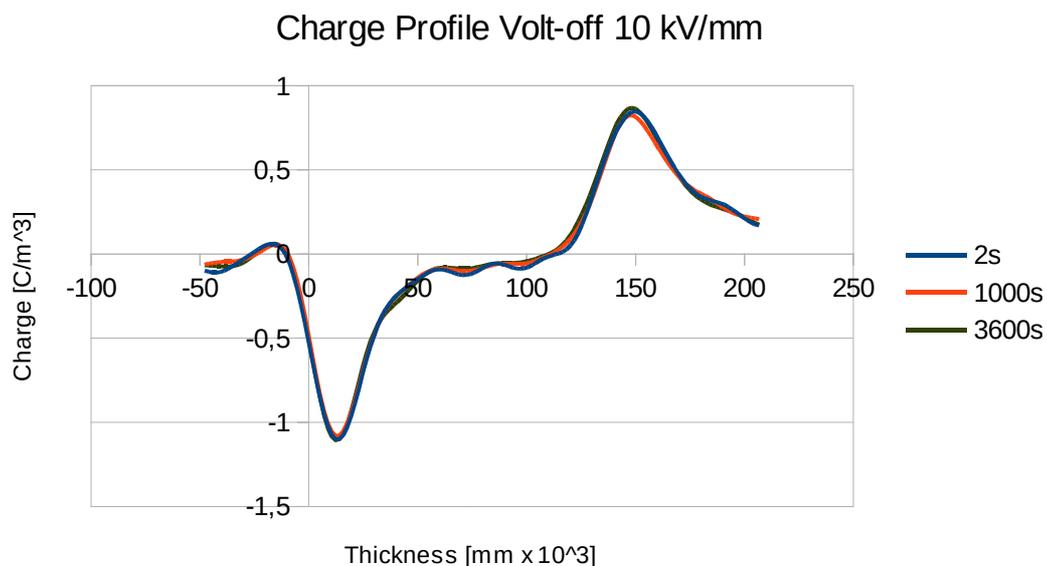


Fig. 3.19b: profilo di carica relativo alla fase di Volt-off acquisito a 2, 1000, 3600 secondi dallo spegnimento del generatore.

3.5.2 Prova a 15 kV/mm

In figura 3.20a si mostra il profilo di carica per la fase di Volt-on della prova in esame.

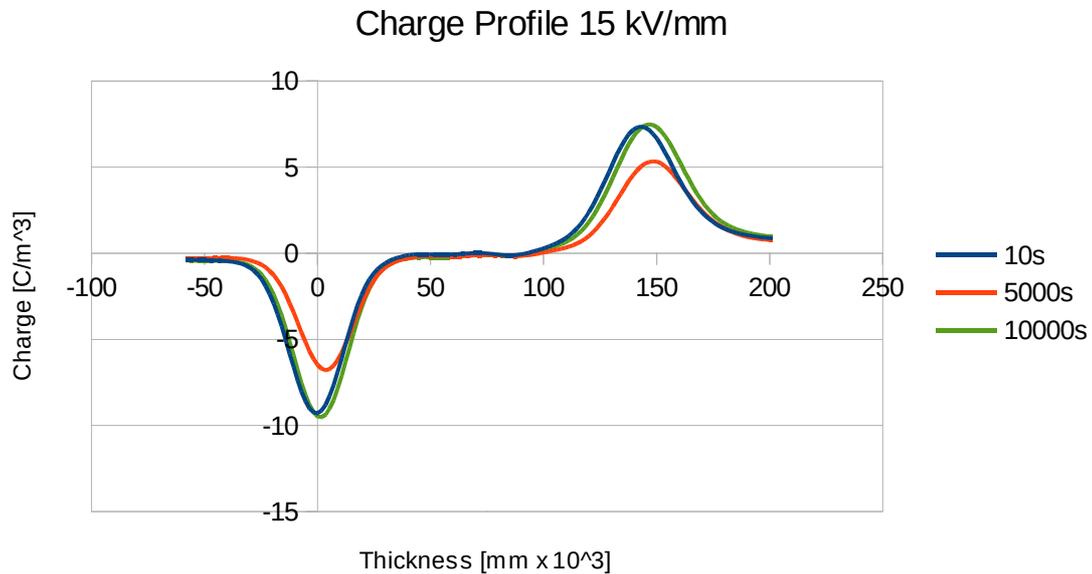


Fig. 3.20a: profilo di carica relativo alla fase di Volt-on acquisito a 10, 5000, 10000 secondi dall'inizio della prova.

In figura 3.20b, il profilo di carica per la fase di Volt-off della prova in esame.

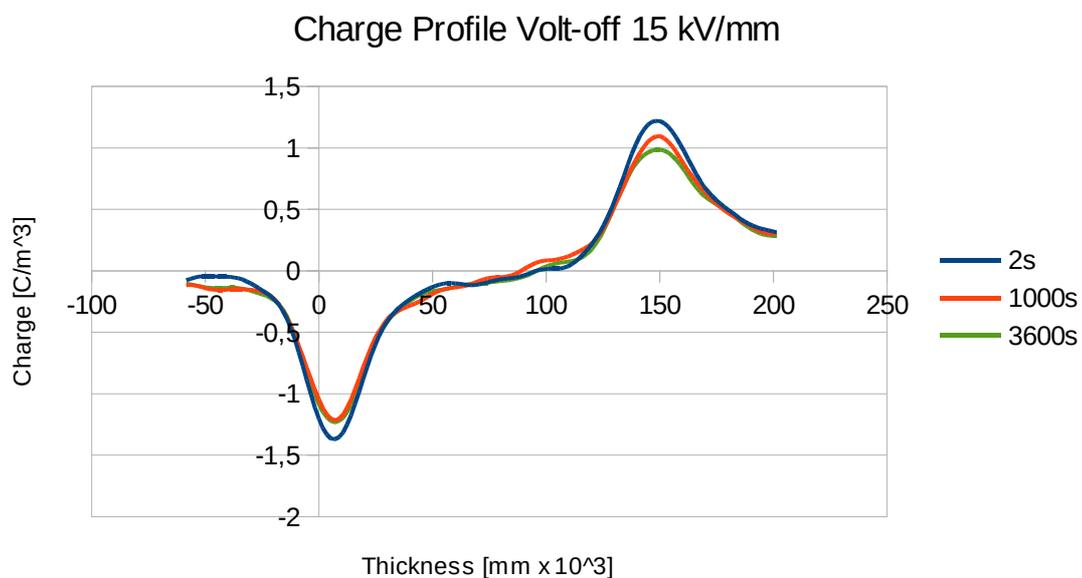


Fig. 3.20b: profilo di carica relativo alla fase di Volt-off acquisito a 2, 1000, 3600 secondi dallo spegnimento del generatore.

3.5.3 Prova a 20 kV/mm

In figura 3.21a, il profilo di carica per la fase di Volt-on della prova in esame.

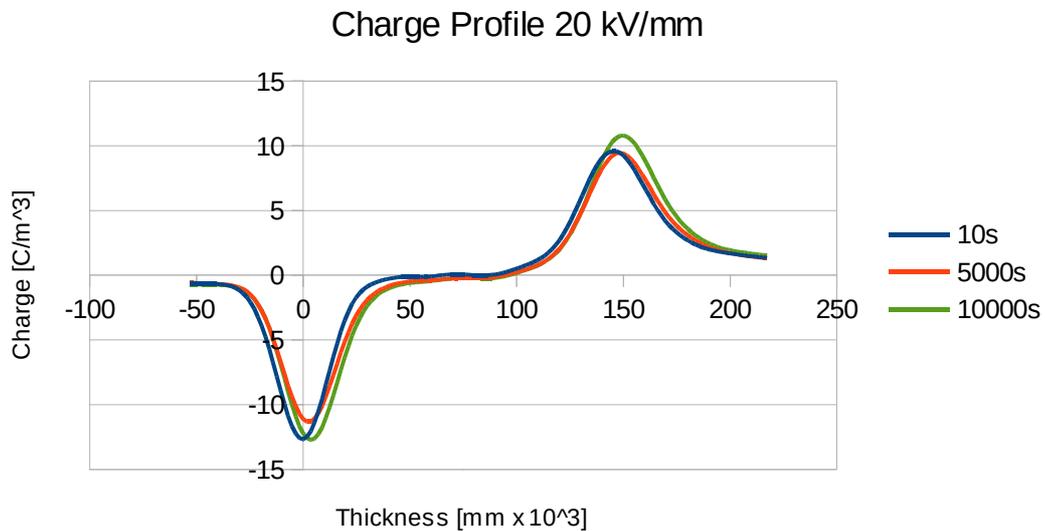


Fig. 3.21a: profilo di carica relativo alla fase di Volt-on acquisito a 10, 5000, 10000 secondi dall'inizio della prova.

In figura 3.21b si mostra il profilo di carica per la fase di Volt-off della prova in esame.

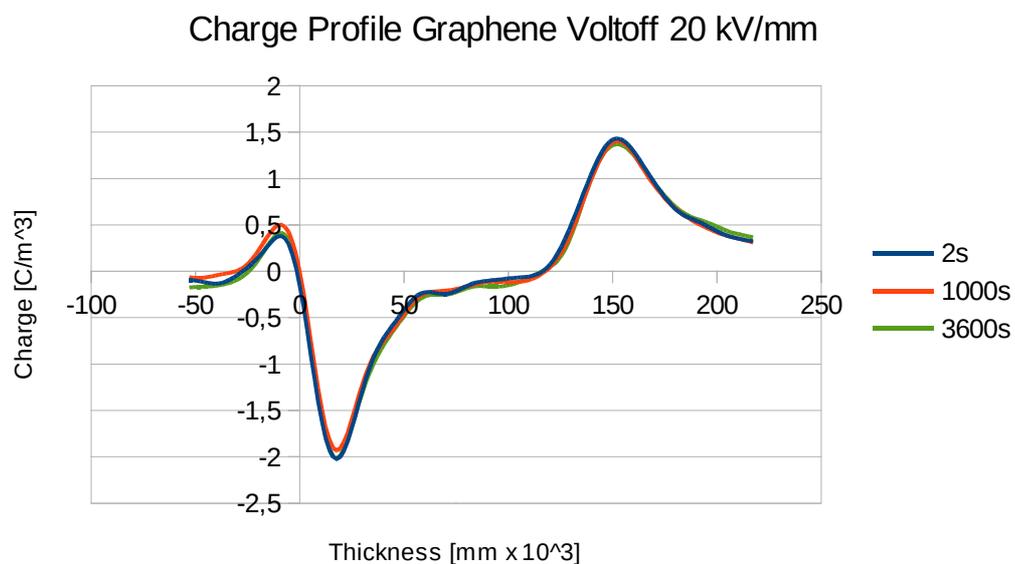


Fig. 3.21b: profilo di carica relativo alla fase di Volt-off acquisito a 2, 1000, 3600 secondi dallo spegnimento del generatore.

3.5.4 Pattern di carica

I grafici di figura 3.22 mostrano l'accumulo di carica nei provini rivestiti con grafene per valori crescenti del campo elettrico esterno.

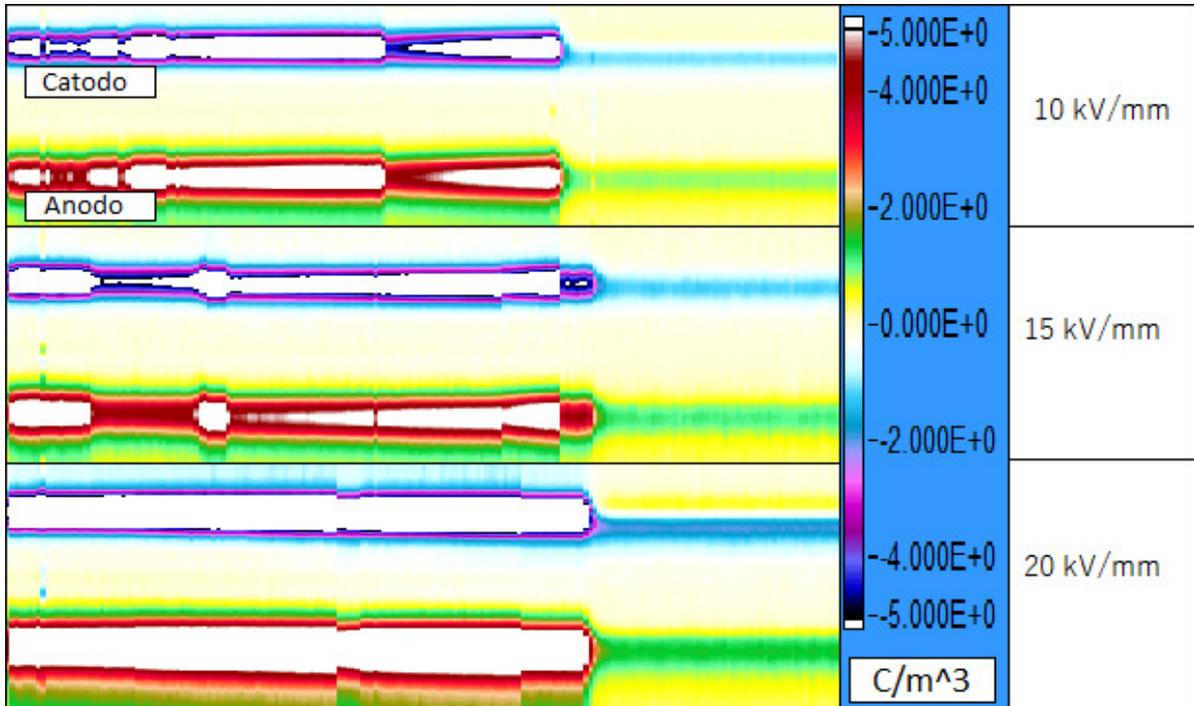


Fig. 3.22: pattern della densità di carica per provini di XLPE con coating di grafene a contatto con l'elettrodo di alta tensione, al variare del campo elettrico HVDC.

Come si evince dal grafico 3.22, durante la fase di Volt-on (parte sinistra del pattern, dove sono visibili gli elettrodi) i provini sono soggetti a ripetuti cali di tensione. Questa dinamica è verosimilmente dovuta al carattere conduttivo del coating di grafene, che funge da percorso preferenziale per lo spostamento delle cariche sulla superficie dell'XLPE. In figura 3.19a, ad esempio, si nota come i picchi di carica corrispondenti all'acquisizione a 6000s (linea tratteggiata) siano marcatamente meno ampi dei picchi relativi all'acquisizione a 5000s (linea continua arancione), per poi tornare a salire fino al termine della fase di Volt-on (linea verde continua, 10000s). La dinamica descritta evidenzia il passaggio di cariche tra gli elettrodi e l'incapacità dello spessore isolante di bloccarle sulle superfici di contatto.

3.6 Prove a 60 °C

Di seguito si riportano i risultati inerenti alle prove eseguite su campioni di XLPE puro e XLPE rivestito con grafene (coating a contatto con l'elettrodo di terra) ad una temperatura pari a 60 °C. La cella PEA è stata inserita all'interno di un forno e collegata agli strumenti ausiliari attraverso le consuete connessioni. Una volta impostata la temperatura al valore opportuno, si è aspettato un tempo pari a 3600 secondi, al fine di consentire al provino dentro la cella di raggiungere il plateau di 60 °C.

3.6.1 Prova su XLPE puro a 38 kV/mm, temperatura 60°C

In figura 3.23a è mostrato il profilo di carica per la fase di Volt-on della prova in esame.

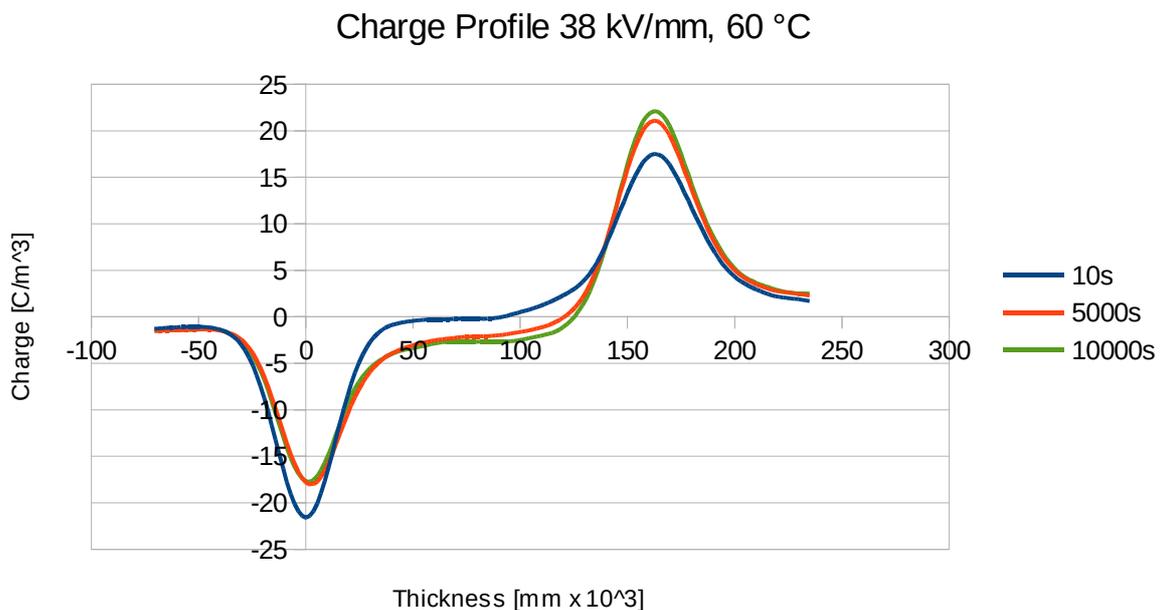


Fig. 3.23a: profilo di carica relativo alla fase di Volt-on acquisito a 10, 5000, 10000 secondi dall'inizio della prova.

La contrazione in ampiezza del picco negativo (a sinistra in figura 3.16a) è

compensata dall'aumento della carica omopolare all'interno del campione e dall'incremento proporzionale dell'ampiezza del picco positivo.

In figura 3.23b è mostrato il profilo di carica per la fase di Volt-off della prova in esame.

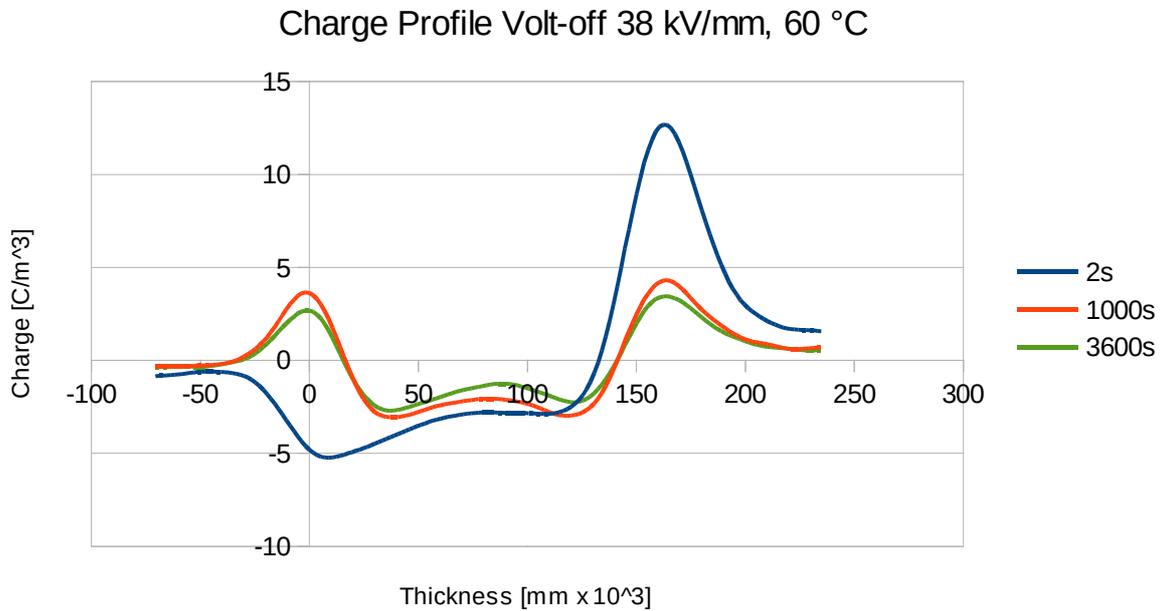


Fig. 3.23b: profilo di carica relativo alla fase di Volt-off acquisito a 2, 1000, 3600 secondi dallo spegnimento del generatore.

3.6.2 Prova su XLPE rivestito con grafene a 38 kV/mm, temperatura 60 °C

In figura 3.24a si mostra il profilo di carica per la fase di Volt-on della prova.

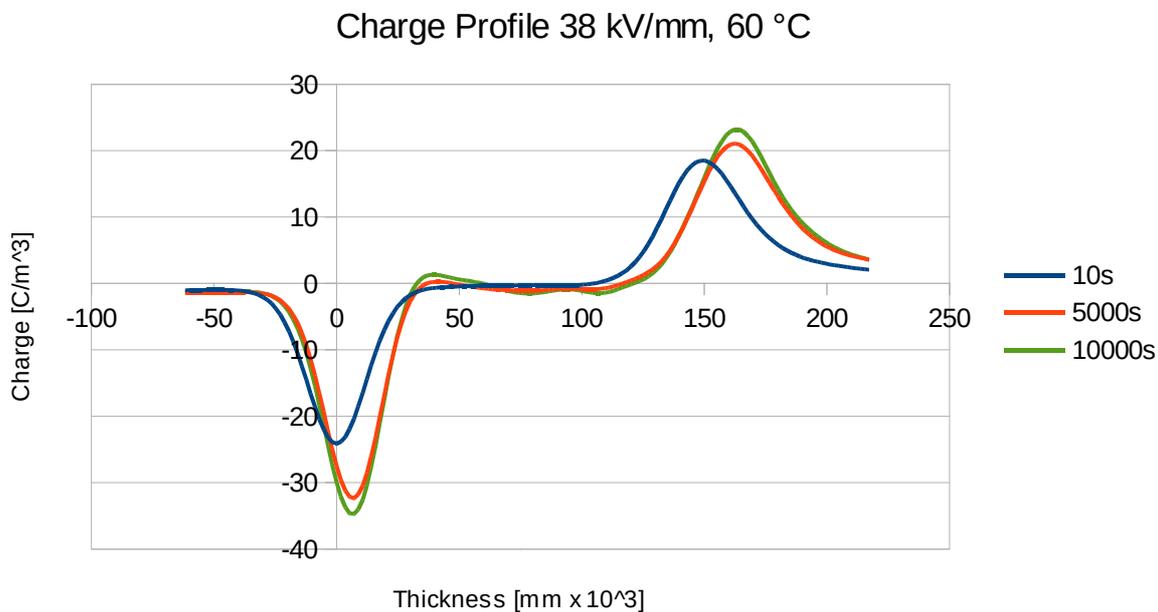


Fig. 3.24a: profilo di carica relativo alla fase di Volt-on acquisito a 10, 5000, 10000 secondi dall'inizio della prova.

In figura 3.24b, il profilo di carica per la fase di Volt-off della prova in esame.

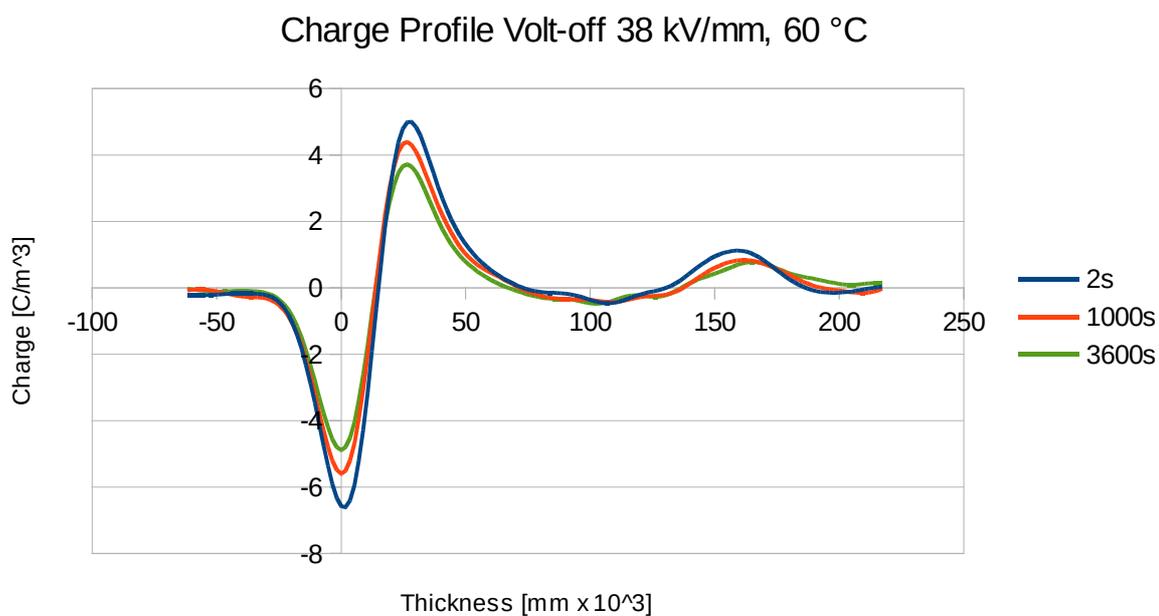


Fig. 3.24b: profilo di carica relativo alla fase di Volt-off acquisito a 2, 1000, 3600 secondi dallo spegnimento del generatore.

3.6.3 Pattern di carica e curve di depolarizzazione

La carica accumulata durante lo svolgimento della prova è nettamente superiore per il provino non rivestito, come si può vedere dalla figura 3.25.

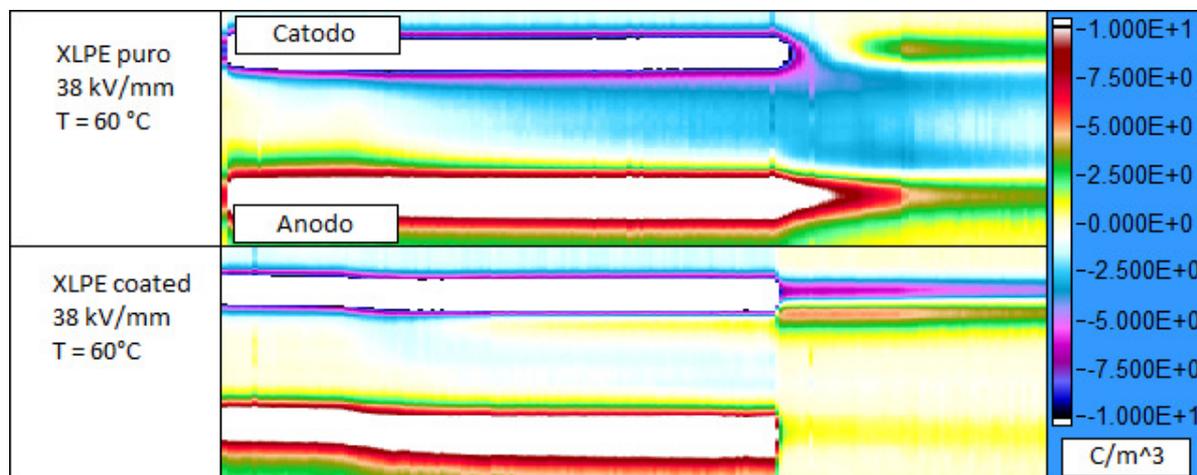


Fig. 3.25: pattern di carica inerenti alle prove in temperatura ($T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$) per campioni di XLPE puro e XLPE coated.

Con riferimento alla scala cromatica riportata si osserva, per il campione vergine, l'accumulo di carica negativa lungo tutto lo spessore testato. Il materiale rivestito con grafene presenta invece un valore molto inferiore di carica netta accumulata nell'arco della misura. Per entrambe le prove in temperatura il valore netto di carica misurata all'inizio della fase di Volt-off, a parità di campo elettrico imposto (38 kV/mm), è superiore al valore calcolato per le prove eseguite a temperatura ambiente, come da figura 3.28. Il grafico riportato nella pagina seguente mostra il confronto delle curve di depolarizzazione relative ai test in temperatura per l'XLPE base e rivestito. Durante la fase di Volt-off il grafene presenta un comportamento da barriera all'estrazione: la quantità di carica (eterocarica) accumulata all'elettrodo negativo decresce molto lentamente a partire dallo spegnimento del generatore fino al termine della prova (figura 3.26). Al contrario fa il materiale vergine; nei primi 500 secondi della fase di Volt-off circa il 60% della carica interna al provino viene estratta agli elettrodi.

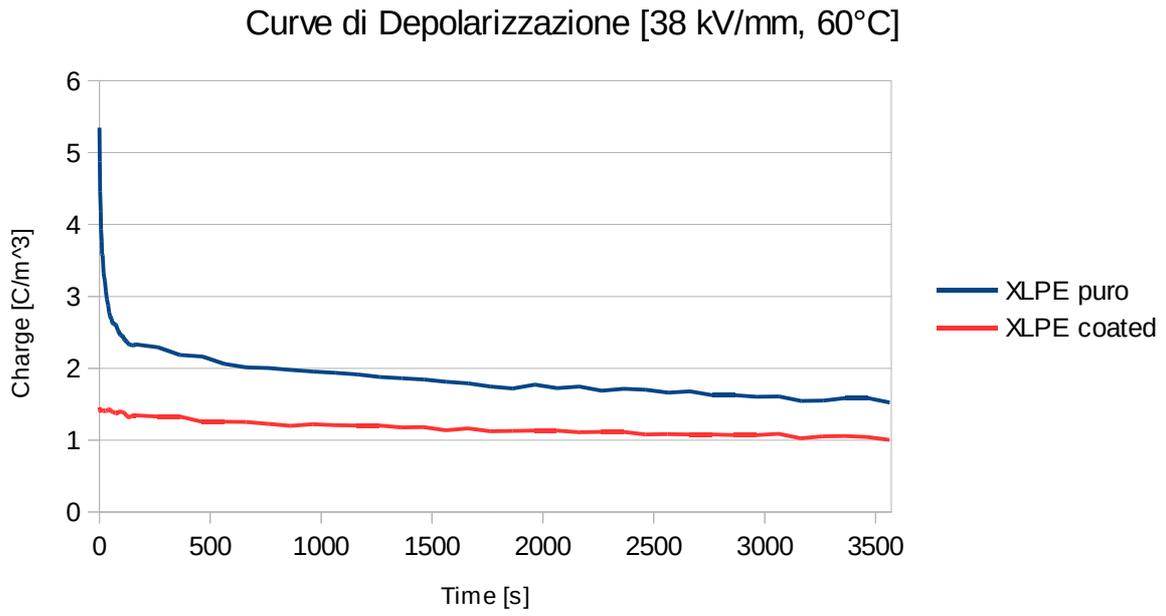


Fig. 3.26: curve di depolarizzazione per campioni di XLPE puro e XLPE rivestito, campo elettrico 38 kV/mm, $T = 60$ °C.

3.7 Prove su cavo

Di seguito si riportano i risultati delle prove PEA eseguite su campioni a geometria cilindrica per un campo elettrico pari a 45 kV/mm. Il cavo testato è composto da un'anima in rame e uno strato di XLPE dello spessore di 1,5 mm. I test sono stati condotti su due tipologie di campioni:

- cavo di rame con strato di isolante;
- cavo di rame con strato di isolante e rivestimento esterno di grafene;

In figura 3.27 sono mostrati i campioni per le prove. Il conduttore all'interno del cavo è stato utilizzato come elettrodo di alta tensione (anodo), mentre l'elettrodo di bassa tensione è stato applicato all'esterno (catodo).



Figura 3.27: (A) cavo isolato con XLPE e (B) cavo isolato con XLPE e rivestimento in grafene.

3.7.1 Prova sullo strato di XLPE non rivestito

In figura 3.28a si mostra il profilo di carica per la fase di Volt-on della prova.

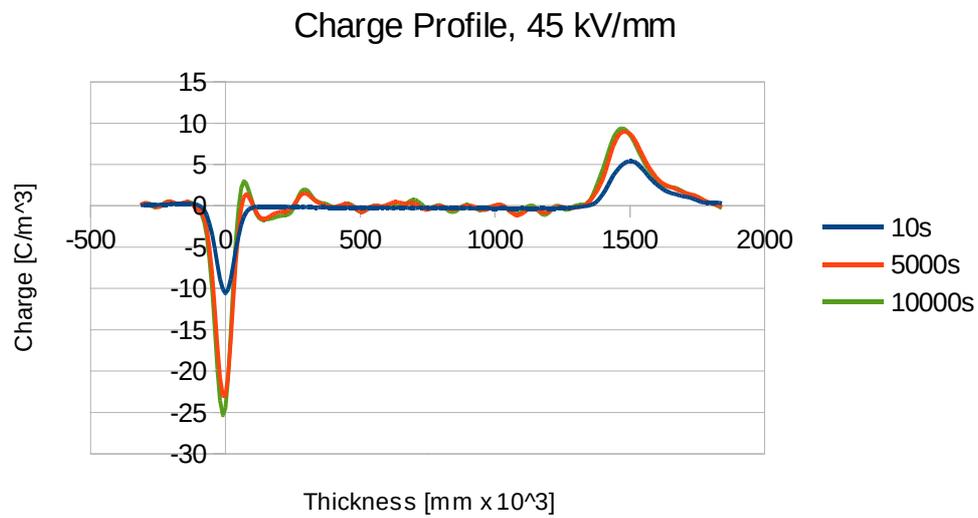


Fig. 3.28a: profilo di carica relativo alla fase di Volt-on acquisito a 10, 5000, 10000 secondi dall'inizio della prova.

In figura 3.28b, il profilo di carica per la fase di Volt-off della prova in esame.

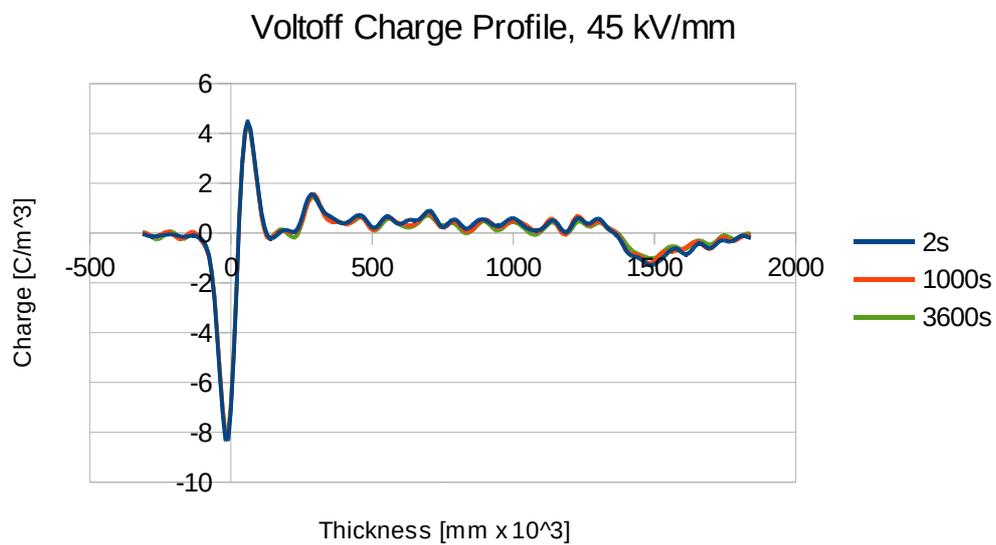


Fig. 3.28b: profilo di carica relativo alla fase di Volt-off acquisito a 2, 1000, 3600 secondi dallo spegnimento del generatore.

3.7.2 Prova sullo strato di XLPE rivestito con grafene

In figura 3.29a si mostra il profilo di carica per la fase di Volt-on della prova.

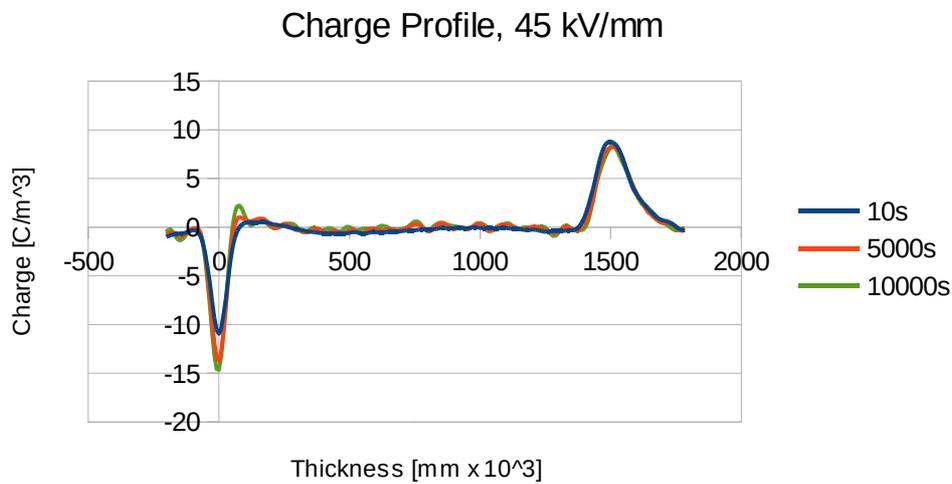


Fig. 3.29a: profilo di carica relativo alla fase di Volt-on acquisito a 10, 5000, 10000 secondi dall'inizio della prova.

In figura 3.29b, il profilo di carica per la fase di Volt-off della prova in esame.

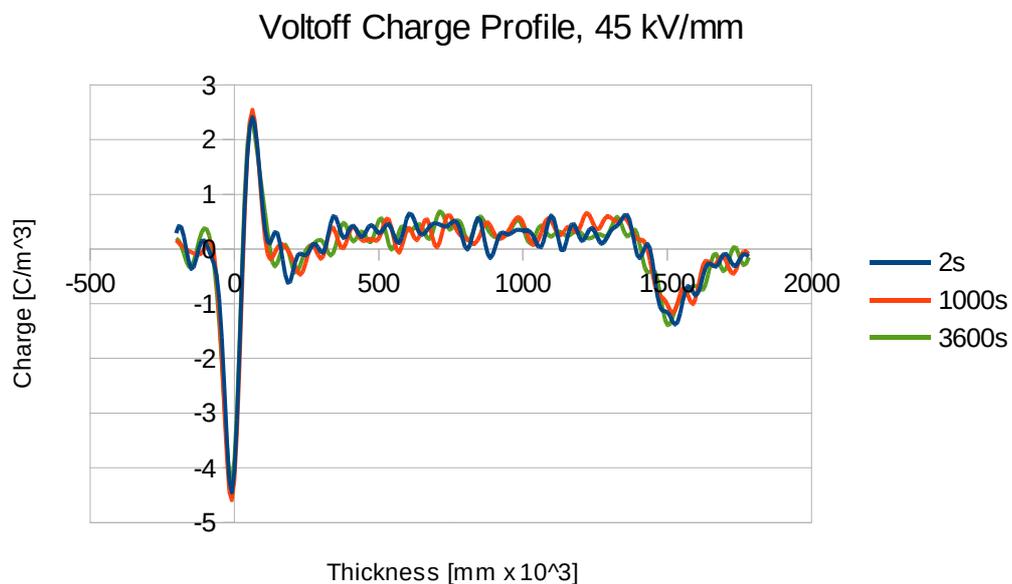


Fig. 3.29b: profilo di carica relativo alla fase di Volt-off acquisito a 2, 1000, 3600 secondi dallo spegnimento del generatore.

3.7.3 Pattern di carica e curve di depolarizzazione

I pattern di figura 3.30 mostrano l'effetto del rivestimento di grafene sull'accumulo di carica nei provini a geometria cilindrica. Il rivestimento è applicato all'esterno dell'isolante, a contatto con il catodo durante la prova.

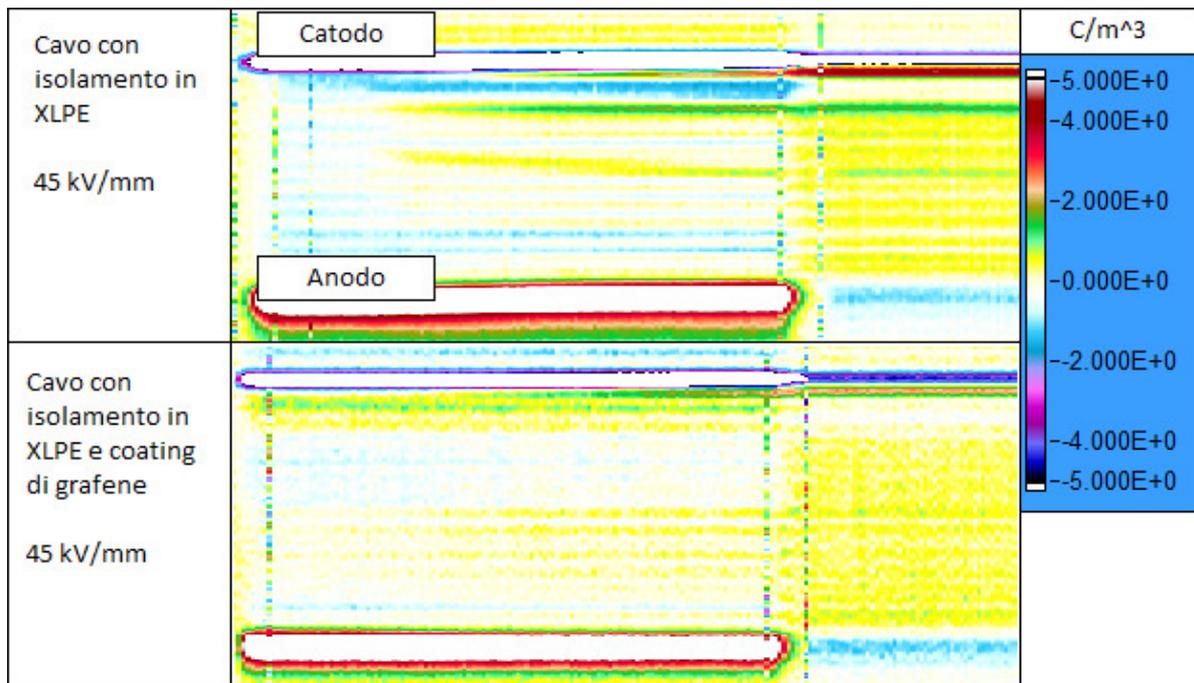


Figura 3.30: pattern di carica relativi al cavo senza rivestimento di grafene (sopra) e con rivestimento di grafene (sotto).

Il cavo senza il coating di grafene (pattern superiore) è soggetto all'iniezione di carica negativa al catodo e all'accumulo di eterocarica proveniente dall'anodo. Il cavo con il rivestimento di grafene, invece, non mostra l'iniezione di carica negativa, ma solo eterocarica (pattern inferiore). Infatti, il grafene agisce bloccando le cariche iniettate dall'elettrodo negativo, mentre l'anodo non rivestito consente alle cariche positive di penetrare nell'isolante e spostarsi verso il catodo.

Dall'analisi delle curve di depolarizzazione (figura 3.31) si evince che la carica accumulata nell'isolante è maggiore per il cavo senza rivestimento di grafene (curva blu).

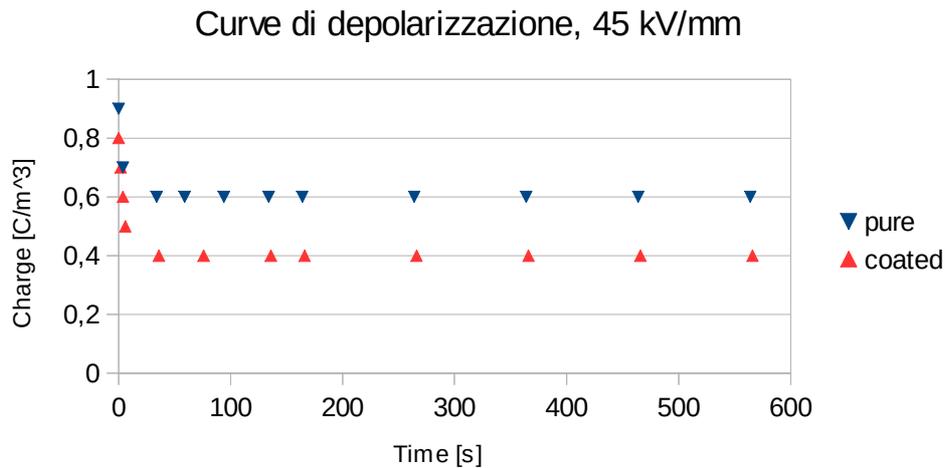


Figura 3.31: curve di depolarizzazione relative ai campioni a geometria cilindrica non rivestiti (blu) e rivestiti con grafene (rosso), campo 45 kV/mm.

In particolare per quest'ultimo la carica rimane costante circa al 60% di quella massima all'inizio della Volt-off, mentre nel materiale rivestito si riduce al 40%. Il grafene blocca l'iniezione di carica negativa al catodo, impedendone l'accumulo e riducendo la carica netta nello spessore di isolante. Per questa ragione il cavo rivestito con il grafene è sottoposto a deformazioni del campo elettrico inferiori rispetto al cavo senza rivestimento.

3.8 Densità di carica: riepilogo

L'accumulo di carica all'interno del provino analizzato è calcolato a partire dall'equazione (1) del presente capitolo, relazione che consente di individuare il valore totale della densità di carica $[C/m^3]$ conoscendo lo spessore del campione. I dati riportati in figura 3.32 sono stati raccolti dopo 2 secondi dallo spegnimento del generatore HVDC sia per i test su materiale base, sia per quelli su materiale rivestito, con il grafene a contatto con l'elettrodo di terra. In entrambi i casi la densità di carica aumenta al crescere della tensione applicata, raggiungendo il valore più alto per il campo elettrico pari a 38 kV/mm.

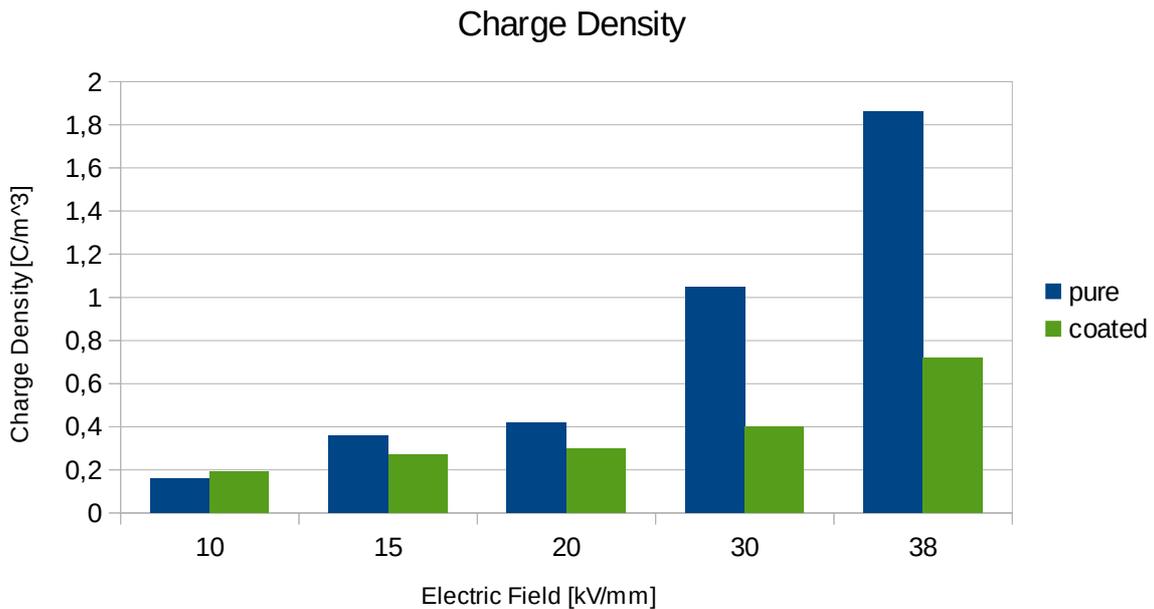


Fig. 3.32: densità di carica misurata all'inizio della fase di depolarizzazione per campioni di XLPE puro e XLPE rivestito con grafene.

I campioni di XLPE rivestito con grafene mostrano una netta riduzione della carica immagazzinata, riduzione tanto più accentuata quanto più il campo elettrico aumenta. Infatti, i valori di densità di carica relativi alle prove a 30 e 38 kV/mm sono inferiori al 50% di quelli misurati per il materiale vergine. Il

grafico di figura 3.33 mette a confronto i valori di densità di carica per le prove a 38 kV/mm eseguite a temperatura di 20 e 60 °C. All'aumento di temperatura corrisponde un incremento dell'iniezione di carica agli elettrodi, le quali si accumulano in quantità superiori all'interno del materiale.

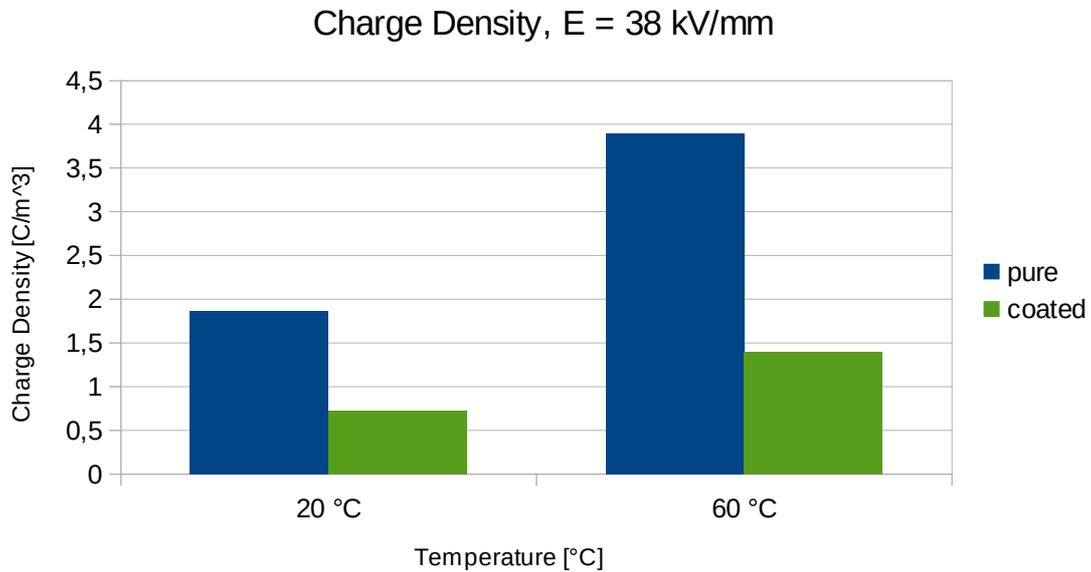


Fig. 3.33: densità di carica per campioni di XLPE puro e XLPE rivestito con grafene, misurata a campo elettrico pari a 38 kV/mm e a temperatura di 20 e 60 °C.

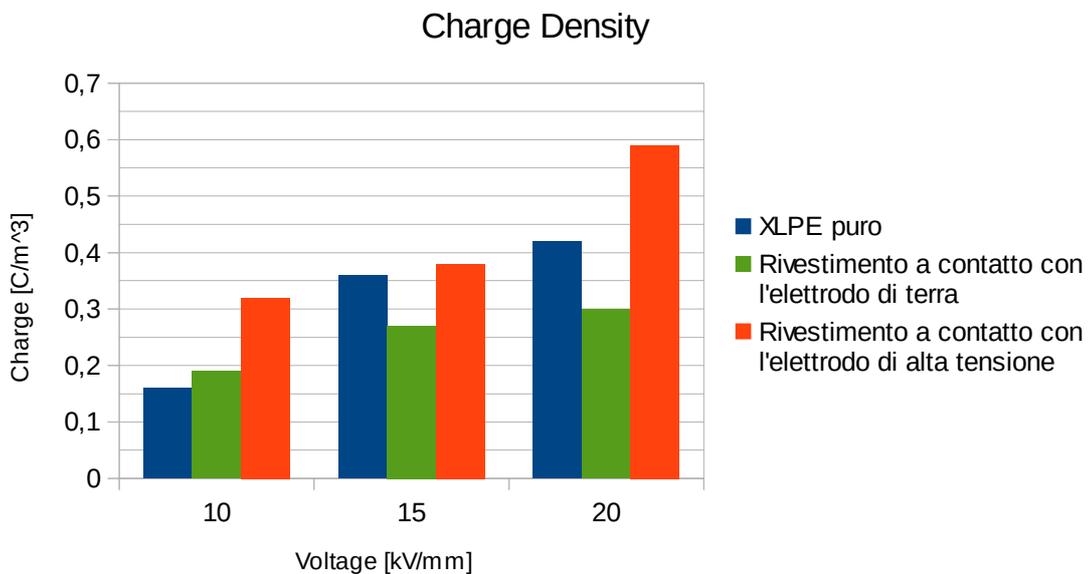


Fig. 3.34: istogramma relativo alla quantità di carica netta accumulata durante le prove a 10, 15, 20 kV/mm per campioni di XLPE puro e rivestito.

L'istogramma di figura 3.34 confronta i dati ottenuti per i campioni di XLPE puro e di XLPE rivestito, includendo i dati relativi al coating a contatto con l'elettrodo di alta tensione. Il grafico evidenzia come in quest'ultimo caso i valori di carica misurati superino sia quelli ricavati per il materiale base, sia quelli ricavati per il materiale con rivestimento a contatto con l'elettrodo di terra. Al catodo infatti si registra un aumento della quantità di omocarica dovuto all'assenza del grafene, mentre all'anodo il rivestimento non esercita un'azione bloccante sulla carica positiva, che di conseguenza si accumula in quantità più elevate rispetto ai casi di materiale base e di rivestimento in opposizione.

La stessa dinamica si è osservata per le prove su cavo. Il grafene blocca l'iniezione di omocarica relativa all'elettrodo con il quale è a contatto (catodo), ma non può agire sull'elettrodo opposto, libero quindi di iniettare carica nell'isolante. Nonostante ciò, la quantità di carica netta accumulata nei campioni cilindrici è inferiore per il materiale rivestito con il grafene, $0,4 \text{ C/m}^3$ contro i $0,7 \text{ C/m}^3$ dell'XLPE puro. In quest'ultimo caso, infatti, la presenza di omocarica al catodo genera uno sbilanciamento della carica totale nello spessore di isolante, sbilanciamento che richiama una quantità maggiore di eterocarica (positiva) dall'elettrodo opposto.

3.9 Discussione dei risultati sperimentali

La presenza del rivestimento nanometrico di grafene depositato sulla superficie di provini piani di XLPE puro migliora il comportamento del materiale base relativamente all'iniezione, all'accumulo e all'estrazione di carica per tutti i campioni testati. L'effetto positivo del rivestimento è tanto più marcato quanto il campo elettrico esterno cresce di intensità. Inoltre, tale effetto benefico è riscontrabile sia a temperatura ambiente, sia a temperatura più elevata ($60 \text{ }^\circ\text{C}$). In secondo luogo, i test eseguiti su campioni a geometria cilindrica hanno

confermato i risultati ottenuti per i provini piani, evidenziando l'azione bloccante del grafene. Considerato il livello di conducibilità elettrica che lo caratterizza, il coating di grafene può essere considerato al tempo stesso come un'estensione dell'elettrodo con il quale è a contatto e come protezione passiva per il materiale isolante sul quale è applicato. Lato elettrodo, la discontinuità strutturale metallo-grafene è alla base dell'effetto barriera all'iniezione, provocando verosimilmente un aumento della work-function che regola lo spostamento della carica. Lato isolante invece, l'azione schermante del rivestimento limita l'accumulo di carica nei campioni e la conseguente deformazione del profilo di campo elettrico rispetto alle condizioni di design. Per questa ragione il coating di grafene previene l'invecchiamento del materiale, aumentandone l'aspettativa di vita.

Capitolo 4

Campagna sperimentale su elettrofilati a base di PVdF e grafene

4.1 Metodi e materiali

Il grafene utilizzato per il presente lavoro corrisponde alla denominazione PURE G+, fornito da DIRECTA PLUS S.p.a., ed è stato inserito in una matrice polimerica di PVDF Solef 6008 ($M_w = 255$ kDa), con lo scopo di ottenere fibre elettrofilate conduttive. Per sciogliere il polimero sono stati utilizzati, come solventi, acetone (SIGMA-ALDRICH, $\geq 99\%$), dimetilsolfossido (SIGMA-ALDRICH, $\geq 99\%$), trietilfosfato (TEP), Rhodiasolv IRIS (SOLVAY), 1-metossi-2 propanolacetato (PGMEA), N,N-Dimetilformammide (SIGMA-ALDRICH, $\geq 99.8\%$), N,N-Dimetilacetammide (SIGMA-ALDRICH, $\geq 99\%$), 1-metil 2-pirollidinone (SIGMA-ALDRICH, $\geq 99\%$), senza ulteriori purificazioni.

4.1.1 Dispersione del grafene

La stabilità della dispersione del grafene all'interno di una miscela solvente è stata valutata realizzando campioni di soluzione a concentrazione costante, secondo il dettaglio di tabella 4.1. L'obiettivo di questa fase è individuare il miglior sistema solvente possibile per il tipo di grafene utilizzato. Le

dispersioni sono state effettuate attraverso il seguente iter:

- Calcolo della quantità di grafene da unire ai solventi, effettuato sulla base del peso del solido finale.
- Unione del grafene ai solventi e successiva sonicazione in bagno di ultrasuoni a 37 kHz, per 30 minuti. La sonicazione è eseguita per omogeneizzare la soluzione.

Tabella 4.1: complessivo delle dispersioni grafene-solventi realizzate.

| Dispersione del grafene | | | |
|--------------------------------|-------------------------|-----------------|-------------------------------|
| SIGLA | SISTEMA SOLVENTE | Rapporto | Concentrazione Grafene |
| TS-1 | Acetone | / | 5 % m/m polimero |
| TS-2 | DMSO | / | 5 % m/m polimero |
| TS-3 | Acetone/DMSO | 70:30 vol. | 5 % m/m polimero |
| TS-4 | Acetone/DMSO | 50:50 vol. | 5 % m/m polimero |
| TS-5 | TEP | / | 5 % m/m polimero |
| TS-6 | IRIS | / | 5 % m/m polimero |
| TS-7 | PGMEA | / | 5 % m/m polimero |
| TS-19 | Acetone/DMSO/IRIS | 40:40:20 vol. | 5 % m/m polimero |

La figura 4.1 mostra la stabilità nel tempo delle dispersioni realizzate. Ad un'ora dal termine della sonicazione, quattro degli otto campioni (TS-1, TS-3, TS-4, TS-5) evidenziano una separazione netta tra la fase solida (grafene) e la fase liquida, dimostrando l'instabilità elevata del sistema grafene-solvente. A tre ore dalla sonicazione, anche la prova TS-2 mostra il medesimo andamento. Una leggera separazione delle fasi è riscontrabile anche per i campioni TS-6 e TS-7, mentre la dispersione più stabile è la TS-19. Contestualmente allo studio sulla qualità della dispersione dei foglietti di grafene in diversi solventi, è stata

valutata l'idoneità degli stessi per lo scioglimento del PVdF. I risultati sperimentali sono esposti nel paragrafo seguente.

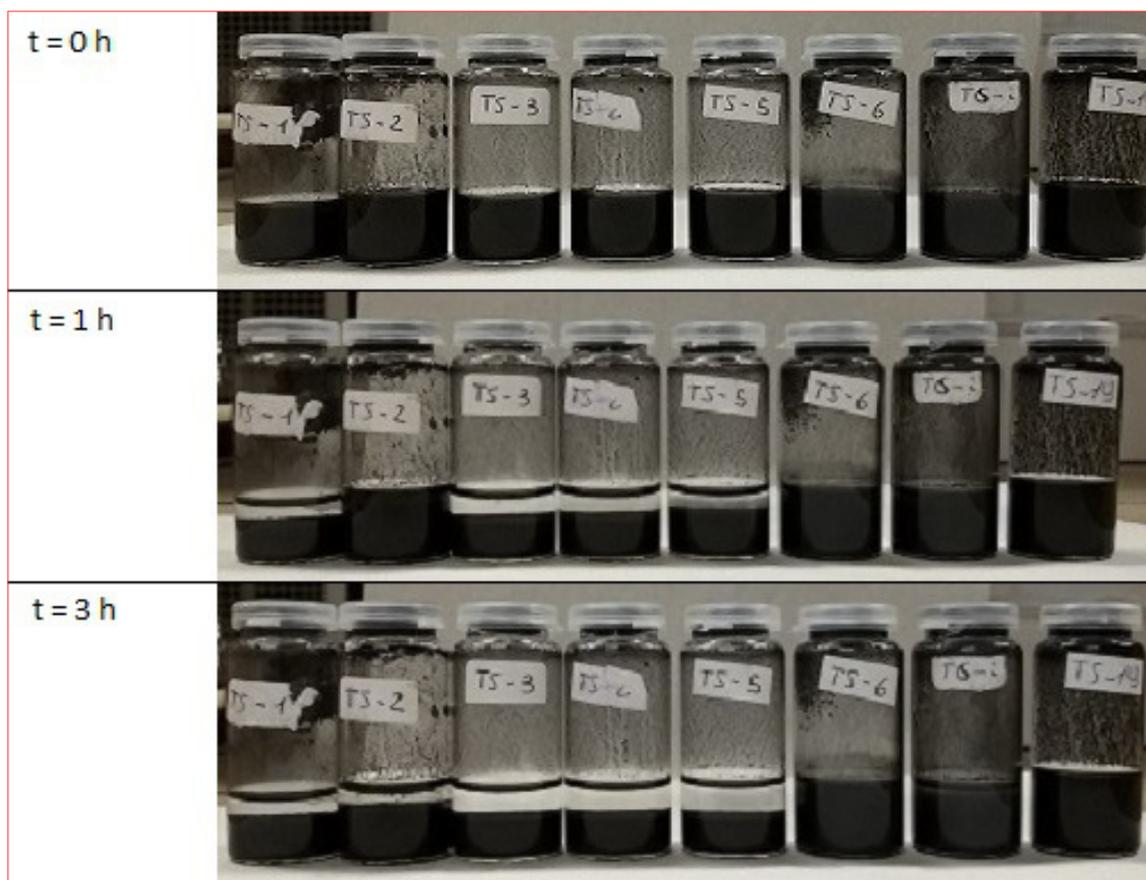


Figura 4.1: stabilità della dispersione del grafene nel tempo. Osservazioni relative a 0, 1 e 3 ore dal termine della sonicazione.

4.1.2 Sistema solvente per lo scioglimento del PVdF

La compatibilità del PVdF 6008 con differenti miscele solventi è stata verificata sperimentalmente secondo il dettaglio di tabella 4.2. L'agitazione meccanica è stata eseguita con l'ausilio di ancorette magnetiche, utilizzando apposite piastre in grado di fornire, ove necessario, anche il calore per favorire il processo di dissoluzione del polimero. Al fine di selezionare un sistema solvente adatto alle soluzioni da elettrofilare, sono state valutate la stabilità nel tempo della soluzione polimerica e la necessità di utilizzare una fonte di calore per consentire la dissoluzione completa del polimero nella stessa.

L'elettrofilatura necessita di soluzioni polimeriche omogenee, onde evitare malfunzionamenti della pompa ed il blocco delle siringhe. Per questa ragione non sono state adoperate le soluzioni che, al termine della fase di agitazione meccanica e termica, hanno evidenziato la tendenza a solidificare (TS-12, TS-13, TS-14, TS-20). Una seconda valutazione è stata eseguita elettrofilando i campioni TS-23, TS-24, TS-25, TS-26 con una configurazione mono-siringa con collettore piano. Le condizioni operative sono sintetizzate in tabella 4.3.

Tabella 4.3: condizioni operative per la filatura delle soluzioni in PVdF.

| SIGLA | PORTATA [ml/h] | POTENZIALE [kV] | DISTANZA [cm] | TEMPERATURA [°C] | RH [%] |
|--------------|---------------------------|----------------------------|--------------------------|-----------------------------|-------------------|
| TS-23 | 0,3 | 7,5 | 15 | 22 | 30 |
| TS-24 | 0,5 | 8 | 15 | 22 | 30 |
| TS-25 | 0,3 | 8 | 15 | 22 | 30 |
| TS-26 | 1,5 | 8 | 20 | 22 | 30 |

I campioni realizzati sono stati raccolti su vetrini e analizzati al microscopio ottico per osservare la presenza di fibre e la loro morfologia, come si vede in figura 4.2. Le soluzioni TS-23 e TS-24 danno luogo a fibre nanometriche. Le zone chiare delle immagini rappresentano il solvente non evaporato durante il processo. Fibre micrometriche e nanometriche sono state ottenute dalla soluzione TS-25 mentre la TS-26 dà luogo a fenomeni di elettrospray, generando gocce e non fibre di materiale polimerico. Tale effetto è causato dalla bassa viscosità della soluzione e quindi da un sistema solvente non idoneo per la tecnica dell'elettrofilatura.

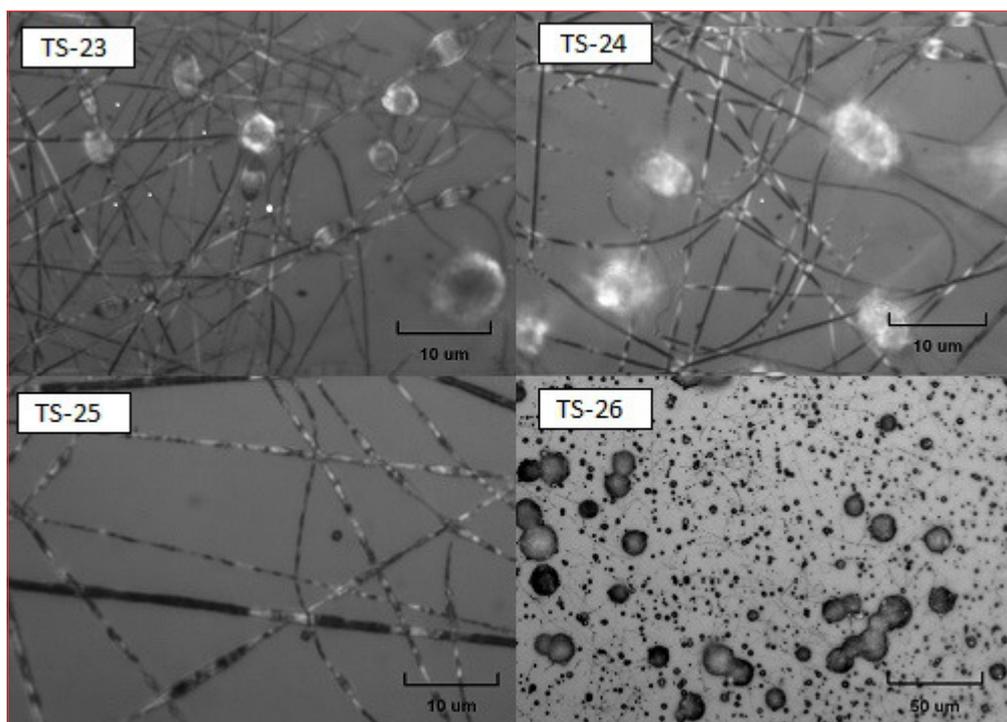


Figura 4.2: immagini al microscopio ottico di fibre in PVdF ottenute a partire da diversi solventi: TS-23, DMAC/Acetone; TS-24, DMF/Acetone; TS-25, NMP/Acetone; TS-26, DMF.

4.1.3 Realizzazione delle soluzioni per l'elettrofilatura

La realizzazione delle soluzioni per il processo di elettrofilatura è stata eseguita secondo il seguente protocollo, comprensivo di 4 fasi:

1. sonicazione in bagno ad ultrasuoni a 37kHz della dispersione grafene/solventi ($t = 15-20$ min); la quantità di grafene in percentuale è calcolata sulla massa del polimero nel solido finale;
2. sonicazione con sonda ad immersione della dispersione o sonicazione con contemporanea agitazione meccanica della dispersione grafene/solventi ($t = 2,5$ h);
3. aggiunta mono-step o multi-step del PVdF alla dispersione;
4. sonicazione o sonicazione con agitazione meccanica ($t = 1$ h);

La fase 1 risulta comune a tutte le soluzioni, mentre il grado di sinergia tra

sonicazione ed agitazione meccanica ne rappresenta il discriminante. Con riferimento alle fasi 2 e 4 sopra citate, alcune soluzioni sono state sonicate e agitate in momenti separati nel tempo, mentre altre hanno sostenuto l'azione contemporanea dei due processi. La fase 3, relativa all'aggiunta del PVdF invece, si distingue in due modalità: mono-step e multi-step. Nel primo caso, tutto il polimero viene sciolto nella dispersione sotto agitazione meccanica, interrompendo il processo di sonicazione di cui alla fase 2. L'agitazione meccanica è realizzata utilizzando un'ancoretta magnetica fino al completo scioglimento del PVdF. Nel caso di procedimento multi-step l'aggiunta del PVdF avviene in dieci step a distanza di 10-15 minuti l'uno dall'altro, per consentire al polimero di sciogliersi completamente senza formare agglomerati solidi. Inoltre, l'intero processo non prevede l'interruzione del ciclo di sonicazione e agitazione, contestuale per le soluzioni che seguono questo metodo e continuo tra le fasi 2, 3 e 4. In tabella 4.3 sono riportate le specifiche delle soluzioni.

Tabella 4.4: dettaglio delle soluzioni realizzate per il processo di elettrofilatura.

| Soluzioni PvdF/Grafene al 5% w/w | | | | |
|----------------------------------|--------------------------------|---------------------|------------------------------|---------------|
| SIGLA | SISTEMA SOLVENTE (RAPPORTO) | CONCENTRAZIONE PVdF | SONICAZIONE SOTTO AGITAZIONE | AGGIUNTA PVdF |
| TS-15 (2) | Acetone/DMSO (1:1 vol.) | 15% w/v | NO | Mono-step |
| TS-15 (3) | Acetone/DMSO (1:1 vol.) | 15% w/v | SI | Multi-step |
| TS-21 | Acetone/DMSO/IRIS (4:4:2 vol.) | 15% w/v | NO | Mono-step |
| TS-22 | DMF | 15% w/v | SI | Multi-step |
| TS-27 | NMP/Acetone (1:1 vol.) | 16% w/w | SI | Multi-step |
| TS-29 | DMF/Acetone (3:1 in peso) | 20% w/w | NO | Multi-step |
| TS-30 | DMF/Acetone (3:1 in peso) | 20% w/w | SI | Multi-step |

La sonicazione è stata eseguita con l'ausilio di un sonicatore a punta da 700 W

impostato al 40% dell'ampiezza massima dell'onda, con un duty cycle della durata di 10 secondi (9s on e 1s off). In figura 4.3 è mostrato il setup per la realizzazione delle soluzioni.

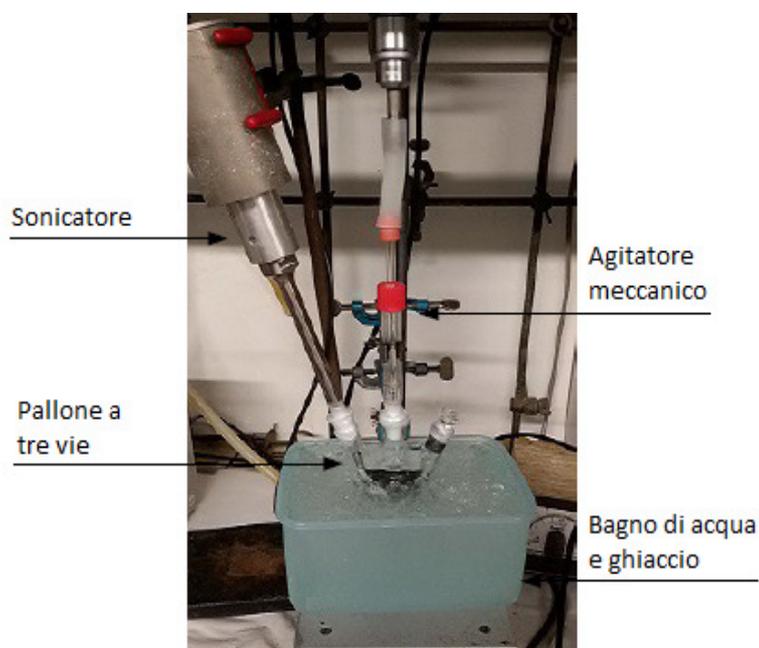


Figura 4.3: setup per la realizzazione delle soluzioni.

La soluzione è stata realizzata all'interno di un pallone a tre vie, per consentire simultaneamente l'azione del sonicatore, dell'agitatore e l'aggiunta del polimero. Il pallone è stato immerso all'interno di un bagno di acqua e ghiaccio, con l'obiettivo di contrastare l'aumento di temperatura dovuto al funzionamento del sonicatore (figura 4.3).

4.2 Elettrofilatura delle soluzioni di PVdF e grafene

La realizzazione delle membrane è stata eseguita utilizzando una macchina da laboratorio per l'elettrofilatura (Spinbow Lab Unit, Spinbow S.r.l, Italy). La macchina è equipaggiata con un sistema traslante lineare multi getto dotato di 4 aghi, un collettore rotante in alluminio con velocità massima di 3000 rpm, un generatore HV da 0-35 kV ed una pompa per siringhe a portata regolabile, come rappresentato in figura 4.4.

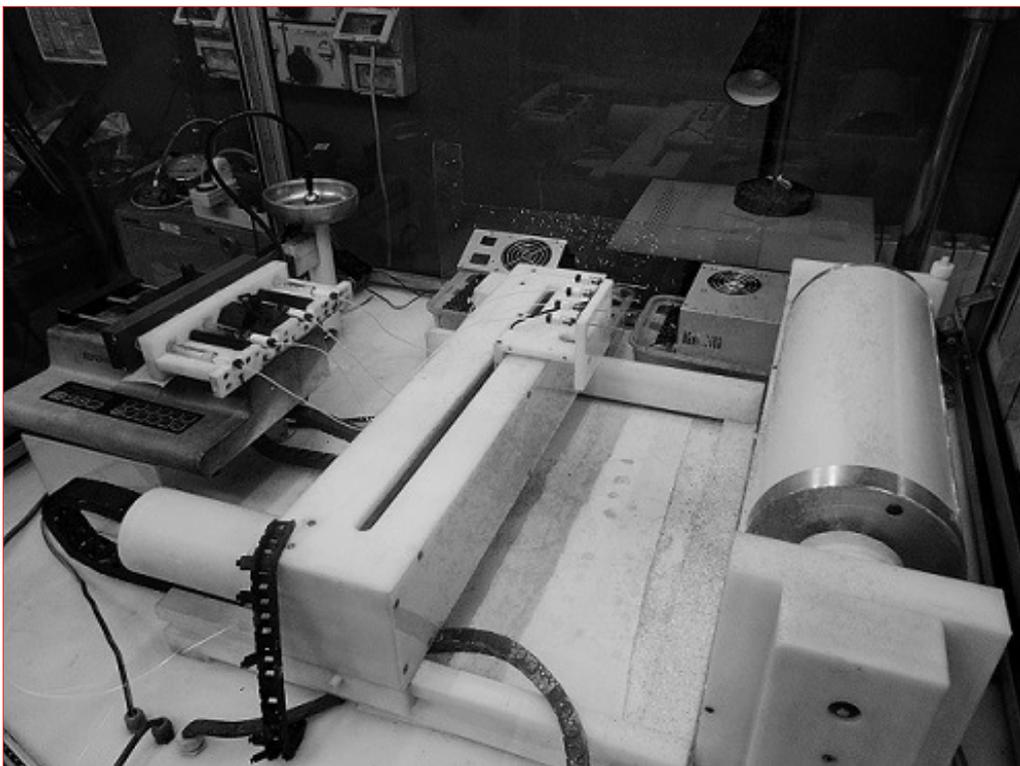


Figura 4.4: macchina da laboratorio utilizzata per l'elettrofilatura [41] .

La filatura di ogni campione è stata eseguita il giorno successivo a quello utilizzato per la preparazione della soluzione, a causa delle tempistiche richieste dal metodo descritto al paragrafo 4.1.3. Per questa ragione le soluzioni sono state scaldate su piastra a 50 °C e agitate meccanicamente prima di essere caricate nelle siringhe.

4.2.1 Condizioni operative

Le membrane sono state realizzate su una superficie di 30x40 cm² per ogni tipologia di soluzione e utilizzate per la successiva caratterizzazione. La velocità del collettore è stata impostata a 3000 giri/minuto, tranne che per la TS-21, fissata a 60 giri/minuto. Nel primo caso la velocità elevata permette di depositare sul rullo fibre allineate, nel secondo invece orientate casualmente. Temperatura e umidità sono state misurate inserendo un termometro digitale all'interno della macchina. In tabella 4.5 sono riassunte le condizioni operative impostate per le diverse soluzioni polimeriche.

Tabella 4.5: condizioni operative di filatura per le diverse soluzioni.

| SIGLA | PORTATA [ml/h] | POTENZIALE [kV] | DISTANZA [cm] | TEMPERATURA [°C] | RH [%] |
|-----------|----------------|-----------------|---------------|------------------|--------|
| TS-15 (2) | 0,5 | 19 | 15 | 27 | 32 |
| TS-15 (3) | 0,5 | 18 | 15 | 25 | 25 |
| TS-21 | 0,4 | 9 | 15 | 26 | 48 |
| TS-22 | 0,7 | 18 | 20 | 21 | 38 |
| TS-27 | 0,8 | 10 | 18 | 23 | 33 |
| TS-29 | 0,5 | 16 | 13 | 23 | 28 |
| TS-30 | 0,4 | 16 | 15 | 24 | 33 |

La regolazione e l'ottimizzazione della portata volumetrica, del potenziale e della distanza ago-collettore sono state effettuate durante la filatura ottenendo i valori di tabella 4.5. Attraverso questi valori è stato possibile alimentare un processo stabile e continuo.

In figura 4.5 si mostrano le immagini al microscopio elettronico a scansione (SEM) delle membrane elettrofilate. Le soluzioni TS-22 (solvente: DMF) e TS-27 (solvente: NMP/Acetone, 1:1 vol.) hanno dato origine a fenomeni di elettrospray e per questa ragione non sono state successivamente analizzate al SEM.

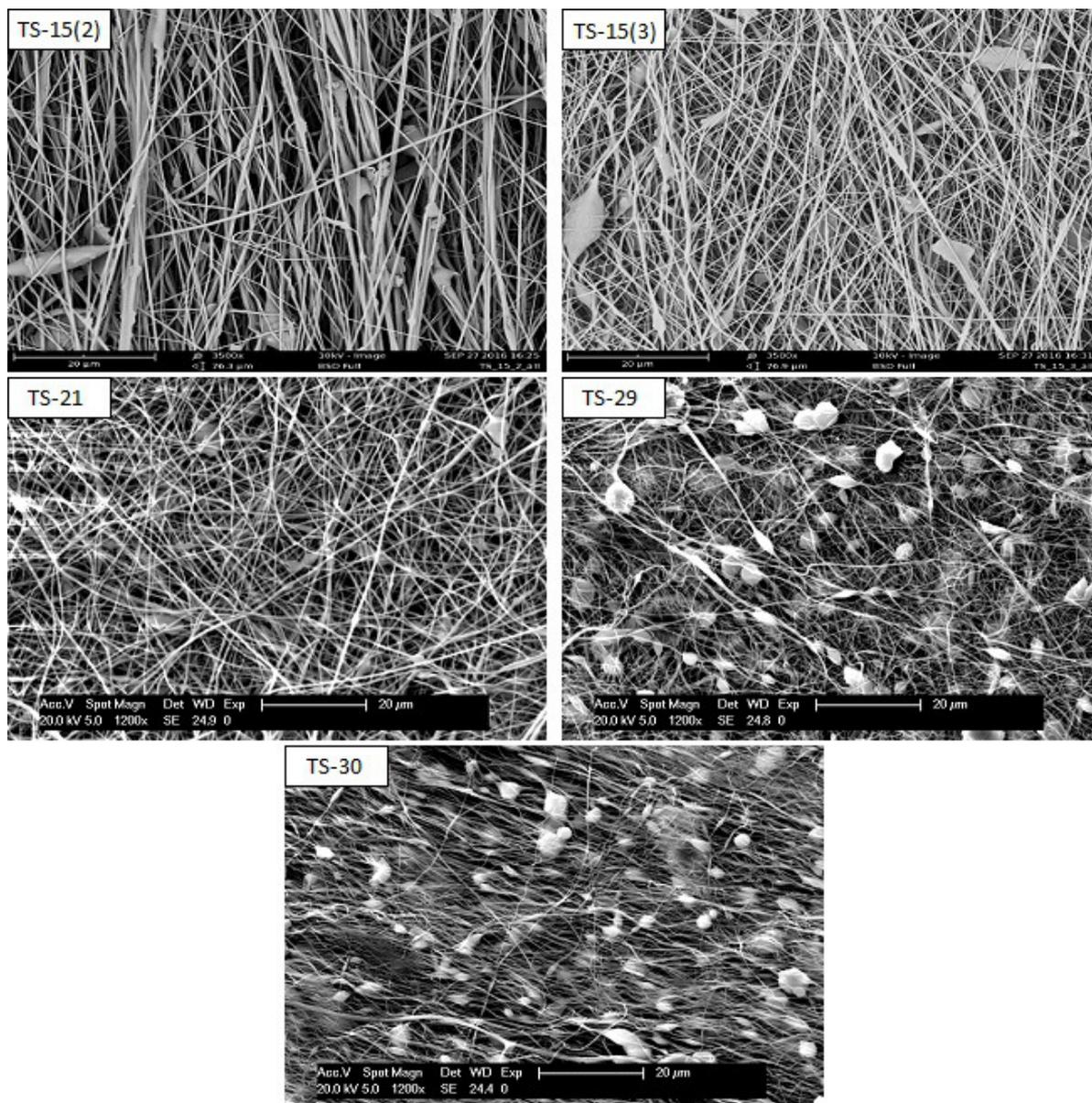


Figura 4.5: immagini al SEM di fibre con il 5% in peso di grafene a partire da PVdF al 15% w/v in DMSO/Acetone 1:1 vol. (TS-15(2), TS-15(3)), PVdF al 15% w/v in Acetone/DMSO/IRIS 4:4:2 vol (TS-21), PVDF al 20% w/w in DMF/Acetone 3:1 in peso (TS-29, TS-30).

I campioni TS-15(2) e TS-15(3) (stessa composizione con diverso metodo di realizzazione, tabella 4.4) mostrano un diverso grado di allineamento (maggiore per la TS-15(2)) e la presenza di beads di dimensioni micrometriche. Questo tipo di difetti scompare completamente per il campione TS-21, filato a velocità ridotta ottenendo una disposizione random delle fibre. La filatura delle soluzioni TS-29 e TS-30 (stessa composizione con diverso metodo di realizzazione, tabella 4.4) dà invece luogo a beads con geometria sferica e a fibre con diametri sia nanometrici sia micrometrici. I foglietti di grafene sono visibili all'interno delle fibre, come mostra la figura 4.6.

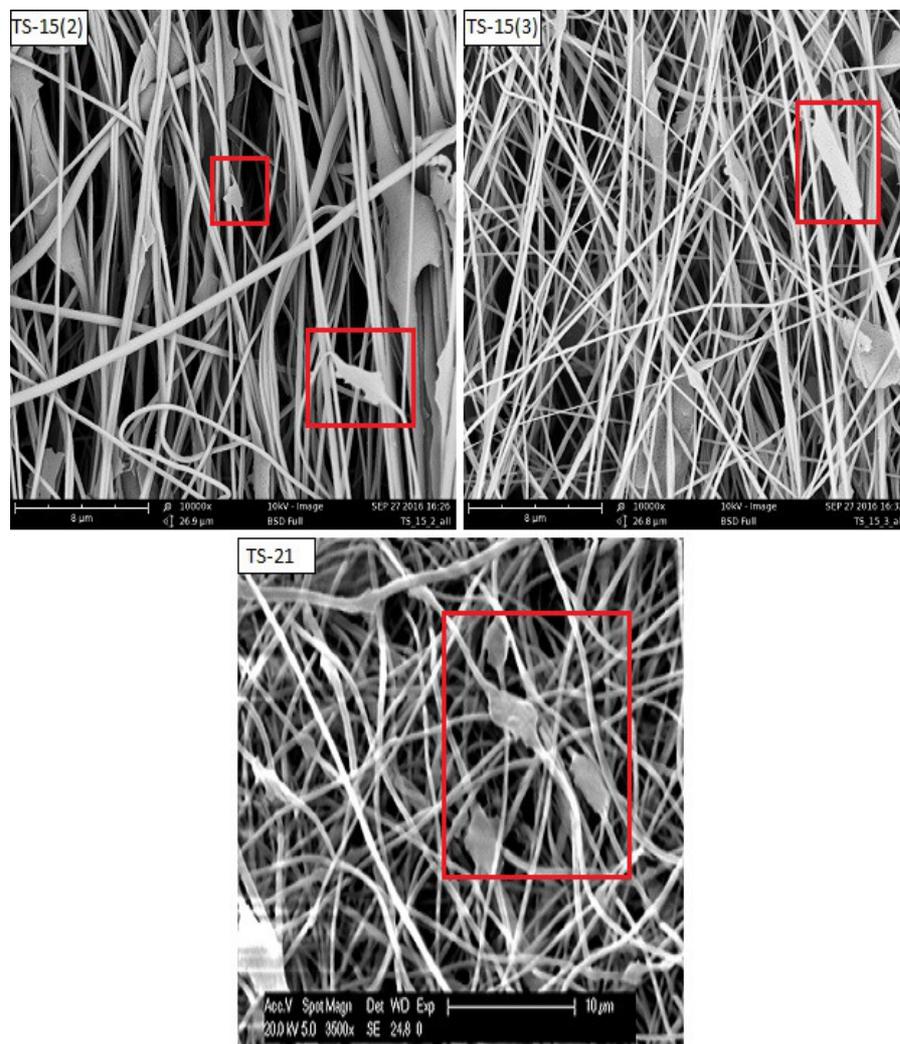


Figura 4.6: immagini al SEM di fibre con il 5% in peso di grafene a partire da PVdF al 15% w/v in DMSO/Acetone 1:1 vol. (TS-15(2), TS-15(3)), PVdF al 15% w/v in Acetone/DMSO/IRIS 4:4:2 vol (TS-21).

La presenza del grafene è circoscritta a poche fibre, dalle quali sporge in virtù delle sue dimensioni micrometriche. Inoltre i foglietti non si dispongono in serie, precludendo la possibilità di ottenere un percorso conduttivo (percolazione) nel campione. L'indagine al SEM dei campioni TS-29 e TS-30 non ha evidenziato la presenza del grafene, che rimane verosimilmente inglobato all'interno delle fibre di PVdF.

4.3 Misure di conducibilità

Le misure di conducibilità elettronica sono state eseguite sulle membrane elettrofilate con l'obiettivo di valutare l'interazione dei foglietti di grafene sul piano di deposizione delle fibre e quindi lungo l'asse delle stesse. Inoltre si è valutata la conducibilità di film polimerici realizzati con le stesse soluzioni di partenza, confrontandone i valori con quelli ottenuti per i materiali fibrosi.

La capacità di un materiale di condurre dipende, per fissata geometria, dalla resistività elettrica, in accordo con la seconda legge di Ohm

$$\sigma = \frac{l}{S R} \text{ [S/m]} \quad (2)$$

dove l è la lunghezza del campione, S la sezione e R la resistenza del materiale espressa in Ohm [Ω].

4.3.1 Preparazione dei provini

I film sono stati realizzati su petri, depositando manualmente la soluzione e facendo evaporare il solvente con l'ausilio di una piastra riscaldante (figura 4.7). Provini piani sono stati ricavati dalle membrane e dai film ritagliandone campioni a geometria rettangolare.

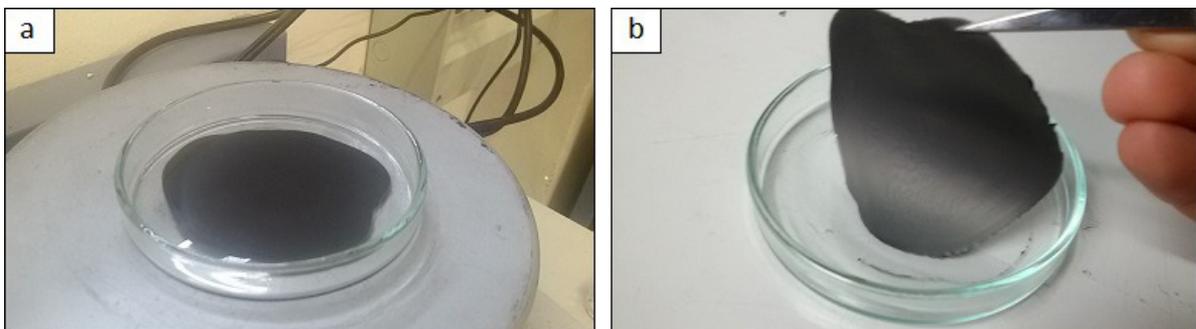


Figura 4.7: (a) evaporazione del solvente su piastra riscaldante e (b) pelatura del film dalla capsula Petri.

Nel caso dei materiali elettrofilati, i campioni sono stati estratti dalle membrane rispettando la direzione di allineamento delle fibre sul collettore. La struttura fibrosa e porosa delle membrane non ha consentito l'applicazione di elettrodi rigidi per inserire i campioni all'interno del circuito di misura. Tali elettrodi infatti raccolgono il segnale solo dalle fibre superficiali, motivo per cui sono stati realizzati contatti *ad hoc* con una pasta a base di argento in grado di impregnare l'intera sezione dei provini (figura 4.8a), in modo tale da immergere tutte le fibre in una matrice di materiale conduttivo.

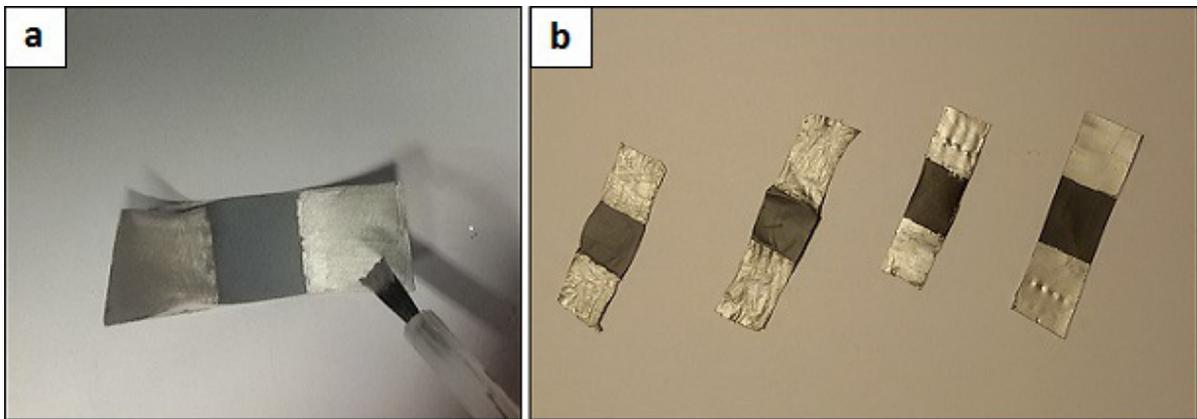


Figura 4.8: (a) applicazione della vernice conduttiva e (b) esempi di provini per le prove di conducibilità.

Il rivestimento conduttivo è stato applicato come da figura 4.8b, agli estremi e su entrambi i lati dei campioni realizzando, nelle zone verniciate, un cortocircuito tra le superfici. La porzione di materiale non coperta dall'argento è stata caratterizzata per ogni campione misurandone spessore, larghezza e lunghezza, necessarie per il calcolo della conducibilità elettrica.

4.3.2 Setup sperimentale

Per la misura della conducibilità sono stati usati un multimetro Keithley 6517B e fino a tre generatori di tensione continua Hewlett Packard E3630A da ± 20 Volt, collegati in serie. Applicando tensione, il multimetro rileva la corrente

che circola attraverso il campione, secondo lo schema di figura 4.9.

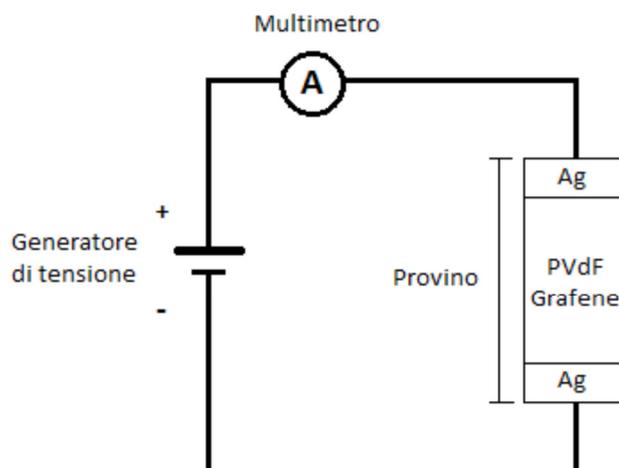


Figura 4.9: schema del circuito per la misura della conducibilità

Il provino è inserito nel circuito (figura 4.10a) utilizzando clip a coccodrillo, chiuse sulle aree ricoperte con la pasta conduttiva (figura 4.10b).

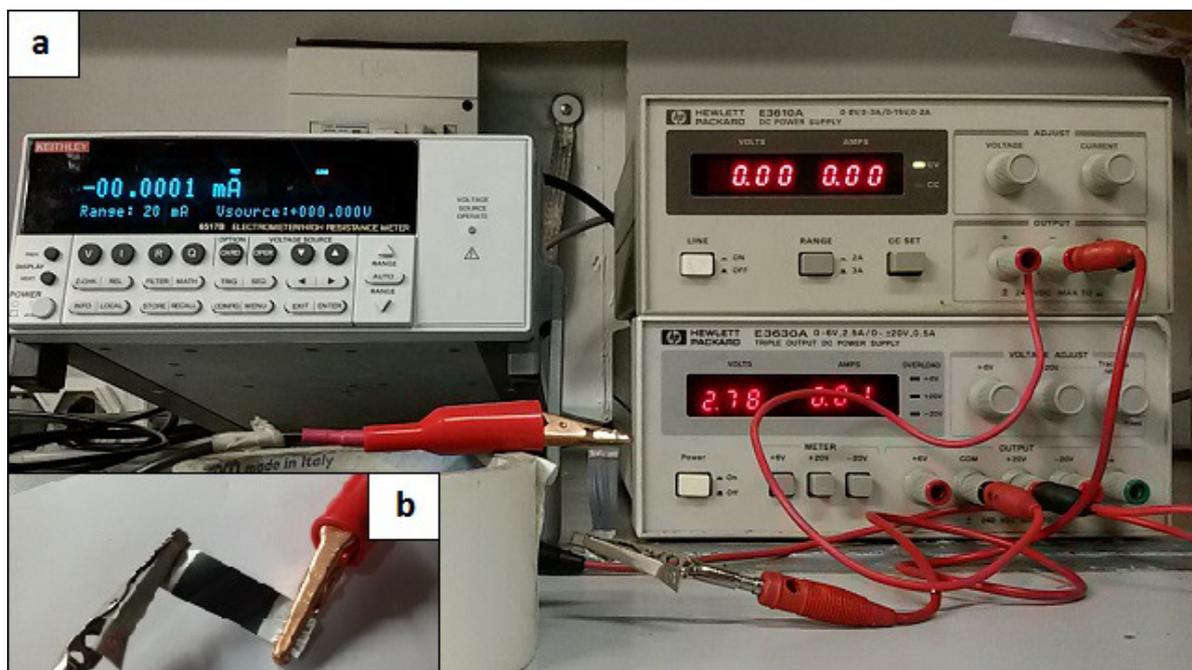


Figura 4.10: (a) apparato sperimentale per la misura della corrente su film e membrane di PVdF e grafene; (b) contatti provino-clip a coccodrillo per la chiusura del circuito.

4.3.3 Risultati sperimentali

Il metodo di misura si è sviluppato con le seguenti modalità:

- misura delle dimensioni geometriche del campione e inserimento dello stesso nel circuito;
- applicazione a gradini costanti (2V) della tensione continua. Per ogni valore di tensione si è preso nota della corrente misurata dall'elettrometro;
- calcolo della resistenza elettrica per tutte le acquisizioni e verifica della linearità del modello secondo la relazione $V = RI$;
- calcolo della conducibilità secondo la formula (2) per tutte le acquisizioni; calcolo della conducibilità media sulla base dei valori ottenuti;

I valori di conducibilità misurati per film e membrane elettrofilate contenenti grafene sono stati confrontati con quelli ottenuti per campioni di controllo in PVdF, realizzati secondo il dettaglio di tabella 4.6.

Tabella 4.6: caratteristiche dei campioni di controllo

| | |
|-------------------------------|--|
| <i>Membrana elettrofilata</i> | PVdF 6008 15% w/v Acetone/DMSO 70:30 Potenziale: 15 kV Distanza collettore: 15 cm Portata: 0,6 ml/h |
| Film | PVdF 6008 15% w/v Acetone/DMSO 70:30 Scaldato su piastra a 60 °C per far evaporare il solvente |

Anche le prove per i campioni di PVdF non additivato hanno seguito il protocollo descritto in testa al paragrafo ed i risultati sono inseriti in tabella 4.7 con i valori ottenuti per i campioni in PVdF e grafene.

Tabella 4.7: valori di conducibilità misurati per i diversi campioni.

| Conducibilità (σ) PVdF/Grafene al 5% w/w, [S/m] | | |
|--|----------------------|----------------------|
| SIGLA | Film | Membrana |
| Controllo | $2,4 \times 10^{-9}$ | 8×10^{-9} |
| TS-15 (2) | $3,6 \times 10^{-1}$ | $4,8 \times 10^{-8}$ |
| TS-15 (3) | $2,2 \times 10^{-3}$ | $1,5 \times 10^{-8}$ |
| TS-21 | $3,2 \times 10^{-1}$ | $4,3 \times 10^{-8}$ |
| TS-22 | $5,9 \times 10^{-1}$ | NON MISURABILE |
| TS-27 | $1,3 \times 10^{-8}$ | NON MISURABILE |
| TS-29 | $5,5 \times 10^{-4}$ | 4×10^{-8} |
| TS-30 | $2,3 \times 10^{-8}$ | $9,8 \times 10^{-8}$ |

NON MISURABILE: assenza di fibre, per queste miscele solventi l'elettrofilatura produce uno spray di PVdF e grafene.

4.4 Discussione dei risultati sperimentali

Le misure eseguite sui film di PVdF e grafene hanno evidenziato valori di conducibilità fino a otto ordini di grandezza superiori al campione di controllo (TS-15(2), TS-21, TS-22). All'interno dei film polimerici infatti, i foglietti di grafene sono a contatto fra loro, creando percorsi conduttivi attraverso i quali le cariche riescono a muoversi.

Il metodo di realizzazione delle soluzioni di partenza inoltre, influisce sui

risultati delle prove. Ad esempio, le soluzioni che sono state agitate e sonicate separatamente (TS-15(2), TS-29) evidenziano una conducibilità più elevata rispetto a quelle in cui i due processi avvengono nello stesso momento (TS-15(3), TS-30), a parità di composizione chimica (tabella 4.4). L'utilizzo della configurazione a punta per la sonicazione concentra l'effetto degli ultrasuoni in un volume di piccole dimensioni, con effetti distruttivi per il grafene. In quest'ottica, l'ausilio dell'agitazione meccanica consente a tale effetto distruttivo di estendersi a tutta la soluzione. La riduzione delle dimensioni del grafene rende più complicata la percolazione nei bulk polimerici, abbassandone la conducibilità.

Per quanto riguarda i materiali elettrofilati, invece, l'incremento della conducibilità rispetto al PVdF puro è di un solo ordine di grandezza, senza eccezioni al variare del sistema solvente utilizzato. La scelta di allineare le fibre sul collettore è stata eseguita in fase di progetto, per consentire la misura di conducibilità. Infatti, la disposizione casuale delle fibre non avrebbe permesso di individuare un percorso continuo tra gli elettrodi, impedendo al circuito di chiudersi. Tuttavia, i foglietti di grafene si dispongono in modo disomogeneo lungo le fibre, talvolta piegandosi, senza realizzare cammini conduttivi visibili nella matrice polimerica, come dimostrato dalle immagini al SEM di figura 4.6.

Il gap esistente tra i valori di conducibilità dei film e quelli delle membrane è dovuto quindi non solo alla procedura di realizzazione delle soluzioni (omogeneità e stabilità delle sospensioni realizzate), bensì anche ad un limite intrinseco del sistema utilizzato per l'elettrofilatura. Se da un lato infatti la frammentazione dovuta alla sonicazione ha alterato l'*aspect ratio* del grafene, dall'altro è lecito ipotizzare che la presenza di un elevato campo elettrico abbia deformato o piegato i foglietti all'interno delle fibre, peggiorandone le proprietà conduttive.

Capitolo 5

Conclusioni

Nel presente lavoro di tesi si è studiato il comportamento di materiali polimerici rivestiti con grafene per quanto concerne l'accumulo di carica di spazio, valutandone le prestazioni per realizzare applicazioni innovative nel campo dell'isolamento elettrico. Inoltre, il grafene è stato implementato all'interno di fibre polimeriche con l'obiettivo di renderle conduttive e, in secondo luogo, di sfruttarne le proprietà all'interno di materiali piezoelettrici congeniali al settore dell'*energy harvesting* o della sensoristica.

In particolare, è stato analizzato l'effetto di un coating di grafene depositato sopra un substrato di polietilene reticolato (XLPE) per limitare l'accumulo di carica di spazio in applicazioni elettriche in alta tensione continua. Sono stati testati provini a geometria planare e provini a geometria cilindrica, con lo scopo di valutare le potenzialità del rivestimento di grafene anche per configurazioni realmente utilizzate per applicazioni in alta tensione. Attraverso il metodo di misura dell'impulso elettroacustico è stato dimostrato che la carica netta accumulata all'interno dell'isolante in presenza del coating risulta inferiore a quella immagazzinata nel materiale non rivestito, a parità di campo elettrico imposto e temperatura di esercizio. Il grafene si comporta come un accettore di elettroni, procurando trappole profonde all'interno delle quali le cariche negative vengono bloccate. La presenza di queste trappole causa un aumento della *work-function* che regola lo spostamento degli elettroni,

inibendone l'iniezione nel substrato di isolante. In figura 5.1 è schematizzato il funzionamento del rivestimento.

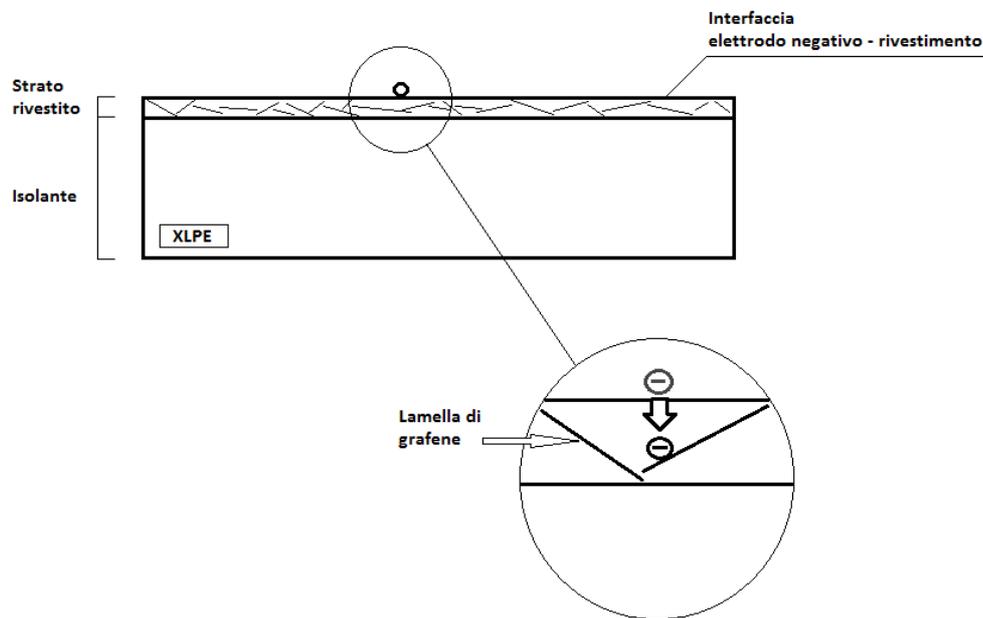


Figura 5.1: azione bloccante del rivestimento di grafene. Le cariche sono intrappolate prima che possano entrare nel polietilene.

Lo spostamento di una parte delle cariche negative dall'elettrodo al rivestimento di grafene causa una riduzione permanente del potenziale sulla superficie del catodo. Per questa ragione, il campo elettrico all'interfaccia elettrodo-coating scende sotto la soglia di iniezione delle cariche, che non vengono più iniettate nell'isolante (figura 5.2). La riduzione della carica di spazio ha migliorato le proprietà a lungo termine dell'isolante commerciale, garantendo al materiale un miglioramento dell'aspettativa di vita. E' utile notare che la distorsione del profilo di campo medio può dar luogo, nelle situazioni più estreme, alla distruzione localizzata dell'isolamento. Per questa ragione, i risultati ottenuti identificano nel nuovo materiale un promettente candidato per le nuove generazioni di isolanti, meno soggetti quindi ad accumulo di carica.

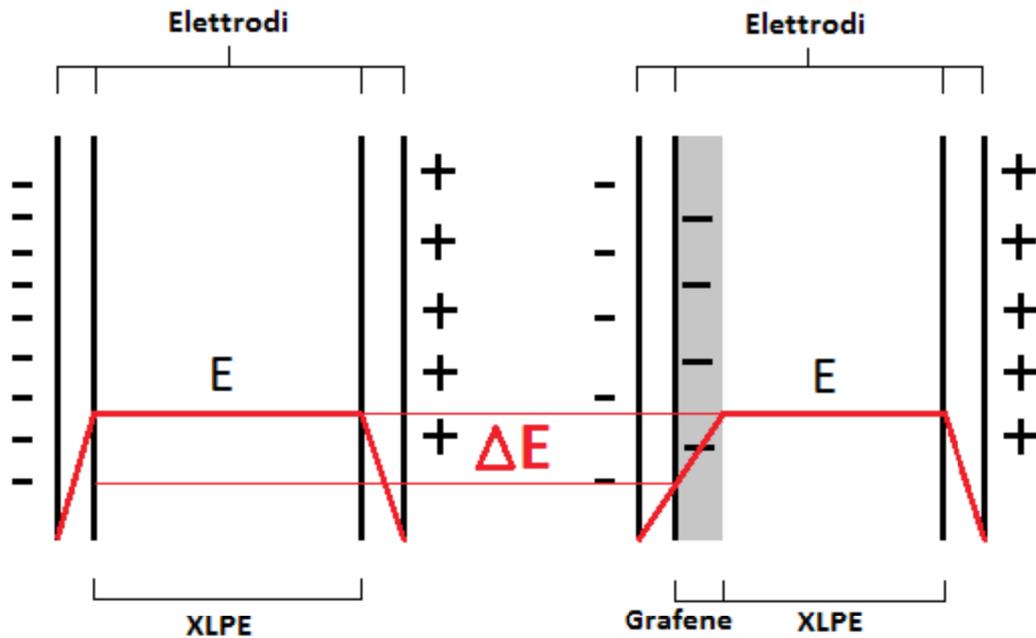


Figura 5.2: campo elettrico per XLPE puro (sinistra) e per XLPE rivestito (destra). La riduzione permanente del campo elettrico E all'interfaccia tra l'elettrodo negativo e il rivestimento di grafene (ΔE) protegge l'isolante dall'iniezione di omocarica.

In secondo luogo è stato realizzato, attraverso il metodo dell'elettrofilatura, un elettrodo fibroso in polivinilidenfluoruro (PVdF) e Grafene per applicazioni piezoelettriche nel campo dell'*energy harvesting* e per la realizzazione di sensori. Una delle applicazioni più interessanti per questo tipo di materiali riguarda la realizzazione di fibre core-shell, con core conduttivo e shell con proprietà piezoelettriche. I vantaggi di avere un elettrodo interno sono due: da un lato si potrebbe raccogliere il segnale piezoelettrico derivante dalla sollecitazione del materiale esterno, dall'altro sarebbe possibile orientare i dipoli dello shell applicando un campo elettrico tra il core ed un elettrodo esterno, qualora il processo di elettrofilatura non li orientasse nella maniera ottimale. L'orientazione dei dipoli massimizzerebbe l'effetto piezoelettrico disponibile per il recupero energetico o per la conversione elettromeccanica nel campo dei sensori. In questo lavoro di tesi sono stati implementati metodi

sperimentali per la sintesi in laboratorio delle soluzioni contenenti grafene, valutandone successivamente gli effetti sulla conducibilità dei campioni prodotti. L'impatto del processo di elettrofilatura sulle proprietà conduttive del materiale invece, è stato studiato realizzando film di PVdF e grafene con le soluzioni preparate, confrontando i valori di conducibilità di questi ultimi con quelli misurati per i campioni fibrosi. I risultati hanno dimostrato che il metodo seguito per la realizzazione delle soluzioni ha delle ripercussioni sulla conducibilità dei film. La sonicazione prolungata delle miscele ha avuto conseguenze distruttive sui foglietti di grafene, i quali rompendosi hanno reso più difficoltosa la percolazione nel bulk polimerico. Nonostante ciò, i film hanno mantenuto un livello di conducibilità molto superiore a quello riscontrato nel PVdF puro. I materiali fibrosi invece, hanno mostrato un incremento nettamente inferiore della conducibilità a prescindere dal metodo di sintesi delle soluzioni, facendo registrare valori di poco superiori a quelli misurati per il campione di controllo. Per questa ragione è lecito ipotizzare che il processo di elettrofilatura, e nello specifico l'elevato campo elettrico DC, abbia influito pesantemente sulla disposizione del grafene nel solido finale e, deformandolo, sulle sue proprietà conduttive, ipotesi confermata attraverso la visualizzazione delle fibre al microscopio a scansione elettronica.

Una valutazione più accurata delle potenzialità di questi materiali deve essere eseguita analizzando approfonditamente il comportamento del grafene in soluzione e ottimizzando il setup per il processo di elettrofilatura. Ad esempio, potrebbe essere utilizzata una diversa tipologia di grafene, con dimensioni laterali più contenute, per limitare lo stress indotto sulle soluzioni dalla sonicazione prolungata. Un'ulteriore analisi deve essere condotta aumentando la concentrazione di grafene sul solido finale, realizzando contestualmente fibre di spessore più elevato per inibire la deformazione dei foglietti operata dalle forze in gioco durante l'elettrofilatura. In quest'ottica

sarebbe opportuno utilizzare aghi con diametri maggiori, reimpostando i parametri operativi del processo.

Per quanto concerne l'effetto del rivestimento di grafene sull'accumulo di carica di spazio, un ulteriore studio riguardo alle potenzialità di questo materiale potrebbe essere sviluppato applicando il rivestimento sia sul conduttore interno ai cavi, all'interfaccia con il polietilene, sia all'esterno dell'isolante, per valutare gli effetti sull'iniezione di carica da parte di entrambi gli elettrodi. Qualora i risultati fossero confermati anche per questa geometria, il coating di grafene potrebbe essere applicato industrialmente per ottimizzare il funzionamento elettrico di cavi in alta tensione. L'azione bloccante del grafene nei confronti delle cariche, infatti, inibisce la deformazione del campo elettrico nell'isolamento, aumentandone di conseguenza la vita utile e preservandone le caratteristiche dielettriche.

Bibliografia

- [1] Madhuri S., Maheshwar S., *Graphene. An Introduction to the Fundamentals and Industrial Applications*, Beverly, Scrivener Publishing, (2015).
- [2] Lee C., X. Wei J., Kysar W., Hone J., *Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene*, Science, 321, 385, (2008).
- [3] Jiang J. W., Wang J.S., Li B., *Young's modulus of graphene: A molecular dynamics study*, Physical Review B, 80, 113405, (2009).
- [4] Ranjbartoreh A. R., Wang B., Shen X., Wang G., *Advanced mechanical properties of graphene paper*, Journal of Applied Physics, 109, 014306-014313, (2011).
- [5] Geim A. K., *Graphene: Status and Prospects*, Science, 324, 1530-1534, (2009).
- [6] Saito K., Nakamura J., Natori A., *Ballistic thermal conductance of a graphene sheet*, Physical Review B, 76, 115409, (2007).
- [7] Novoselov K. S., Jiang D., Schedin F., Booth T. J., Khotkevich V. V., Morozov S. V., Geim A. K., *Two-dimensional atomic crystals*, Proceedings of the National Academy of Sciences, 102, 10451, (2005).
- [8] Faccio R., Fernandez-Werner L., Pardo H., Goyenola C., Denis P. A., Mombrù A. W., *Mechanical and electronic properties of graphene nanostructures*, InTech ed., Montevideo (2011)
- [9] Novoselov K. S. et al., *Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene*, Nature 438, 197 (2005).
- [10] Polichetti T. et al., *Overview On Graphene: Properties, Fabrication And Applications*, Chemistry Today 28,6 (2010).
- [11] Geim A. K., Novoselov K. S., *The rise of graphene*, Nature 6, 183, (2007).
- [12] Novoselov K. S. et al., *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*, Science 306, 666 (2004).
- [13] Gupta A. et al., *Raman Scattering from High-Frequency Phonons in Supported n-Graphene Layer Films*, Nano Lett. 6, 2667, (2006).

- [14] Sengupta R., Bhattacharya M., Bandyopadhyay S., Bhowmick A. K., *A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites*, Progress in Polymer Science, 36, 638-670, (2011).
- [15] Reali D., *Grafene: Proprietà, sintesi e applicazioni*, Tesi di laurea in Fisica, Alma Mater Studiorum, Università di Bologna, Anno Accademico 2012/2013.
- [16] Chen J. H. et al., *Intrinsic and Extrinsic Performance Limits of Graphene Devices on SiO₂*, Nature Nanotechnology 3 (4): 206-9, (2008).
- [17] Novoselov K. S. et al., *Electronic properties of graphene*, Phys. Stat. Sol., (b) 244, 4106-4111, (2007).
- [18] Li X., Cai W., An J., Kim S., Nah J., Yang D., Piner R., Velamakanni A., Jung I., Tutuc E., et al., *Science*, Vol. 324, 1312, (2009).
- [19] Tsoukleri G., Parthenios J., K., R., A.C., Geim A.K., K.S and C., *Small*, Vol. 5, 2397, (2009).
- [20] Montanari G.C., Fabiani D., Palmieri F., Kaempfer D., Thomann R., Müllhaupt R., *Modification of electrical properties and performances of EVA and PP insulation through nanostructuring by organophilic silicates*, IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul., Vol. 11, pp. 754-762, (2004).
- [21] Fabiani D., Cavallini A., Sacconi A., Toselli M., *XLPE with hybrid nanocoating showing improved electrical properties*, IEEE Trans., vol. 133, pp. 116-120, (2013).
- [22] Pierleoni D., Xia Z.X., Chritian M., Ligi S., Minelli M., Morandi V., Doghieri F., Palermo V., *Graphene-based coatings on polymer films for gas barrier applications*, Elsevier, (2015).
- [23] Lan Y., Yun-Soo L., Jong H.H., Kunnyun K., Jong Y.K., Sung-Yool C., Kwonwoo S., *A graphene oxide oxygen barrier film deposited via a self assembly coating method*, Synthetic Metals, 162, 710-714, (2012).
- [24] Carotenuto G., De Nicola S., Ausiano G., Massarotti D., Nicolais L., Pepe G.P., *Synthesis and characterization of electrically conductive polyethylene-supported graphene films*, Nanoscale Research Letters, 9(1), 475, (2014).
- [25] Vijaya M. S., *Piezoelectric Materials and Devices*, Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group, (2013).
- [26] Martins P., Lopes A. C., Lanceros-Mndez S., *Electroactive phases of poly(vinylidene fluoride): Determination processing and applications*, Prog. Polym. Sci., vol. 39, no. 4, pp. 683-706, (2014).

- [27] Broadhurst G. T. D. M. G., Gross R. G.-M. B., Mascarenhas S., Sessler J. E. W. G.M., Van Turnhout J., *Electrets*, Springer-Verlag, (1987).
- [28] Gomes J., Serrado Nunes J., Sencadas V., Lanceros-Mendez S., *Influence of the β -phase content and degree of cristallinity on the piezo and ferroelectric properties of poly(vinylidene fluoridene)*, Smart Mater. Struct., vol. 19, no. 6, p. 065010, (2010).
- [29] Yang D., Chen Y., *B-Phase Formation of Poly(Vinylidene Fluoride) From the Melt Induced By Quenching*, J. Mater. Sci. Lett., vol. 6, no. 5, pp. 599-603, (1987).
- [30] Taylor G., *Disintegration of Water Drops in an Electric Field*, Proceedings of the Royal Society of London, Series A: Mathematical and Physical and Sciences, 280, 1382, 383, (1964).
- [31] Stanger J., Tucker N., Staiger M., *Electrospinning*, Rapra Review Reports, Volume 16, Number 10, (2005).
- [32] Zaccaria M., *Electrospun materials for energy applications: from Lithium-ion batteries to electrets*, Dottorato di ricerca in Ingegneria Elettrotecnica, (2016).
- [33] Persano L., Dagdeviren C., Su Y., Zhang Y., Girardo S., Pisignano D., Huang Y., Rogers J., *High aligned arrays of nanofibers of poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene)*, Nat. Commun., vol. 4, p. 1633, (2013).
- [34] Ribeiro C., Sencadas V., Ribelles J.L.G., Lanceros-Mendez S., *Influence of Processing Conditions on Polymorphism and Nanofiber Morphology of Electroactive Poly(vinylidene fluoride) Electrospun Membranes*, Soft Mater., vol. 8, no. 3, pp. 274-287, (2010).
- [35] D. Mandal, S. Yoon, and K. J. Kim, *Origin of Piezoelectricity in an Electrospun Poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) Nanofiber Web-Based Nanogenerator and Nano-Pressure Sensor*, Macromol. Rapid Commun., vol. 32, no. 11, pp. 831–837, (2011).
- [36] Jarusuwannapoom T., Hongrojjanawiwat S., Jiticham S., Wannatong L., Nithitanakul M., Pattamaprom C., P. Koombhongse, Rangkupan R., Supaphol P., *Effect of solvents on electro-spinnability of polystyrene solutions and morphological appearance of resulting electrospun polystyren fibers*, Eur. Polym. J., vol. 41, no. 3, pp. 409-421, (2005).
- [37] Demir M. M., Yilgor I., Yilgor E., Erman B., *Electrospinning of polyurethane fibers*, Polymer (Guildf), vol. 43, no. 11, pp. 3303-3309, (2002).
- [38] Wu C. M., Chou M. H., *Sound absorption of electrospun polyvinylidene*

- fluoride/graphene membranes*, European Polymer Journal, 82, 35-45, (2016).
- [39] Woo Y. C., Tijing L. D., Shim W-G., Choi J-S., Kim S-H., He T., Drioli E., Shon H. K., *Water desalination using graphene-enhanced electrospun nanofiber membrane via air gap membrane distillation*, Journal of Membrane Science, 520, 99-110, (2016).
- [40] Wei M., Jiang M., Liu X., Wang M., Mu S., *Graphene-doped electrospun nanofiber membrane electrodes and proton exchange membrane fuel cell performance*, Journal of Power Sources, 327, 384-393, (2016).
- [41] Maccaferri E., *Studio di membrane nanofibrose ottenute da elettrofilatura di poliarammidi per il rinforzo di materiali compositi*, Tesi di laurea magistrale, Università di Bologna, (2016).

Ringraziamenti

La laurea in ingegneria non è molto diversa dal decathlon olimpionico. Il salto dell'appello, il tiro a prenderci, la crono prima degli esami sono solo alcune delle prove che gli studenti devono saper affrontare. Il vincitore della contesa di solito non è colui che eccelle in tutte le discipline, ma chi dimostra di padroneggiarle tutte senza prendersi troppo sul serio.

Una cosa è certa: lo staff che ti sostiene prima, durante e dopo la gara è il segreto per un successo assicurato.

Grazie alla mia famiglia, che mi ha sopportato e supportato per tutti questi anni. L'opportunità che mi è stata donata non ha prezzo.

Grazie al professor Fabiani, all'ingegner Zaccaria e a tutti i membri del laboratorio di innovazione tecnologica per la qualità del confronto quotidiano, la schiettezza e la disponibilità dimostrata nei miei confronti.

Grazie a Sofia per la pazienza e per la mole di entusiasmo con cui mi ha letteralmente sommerso in tutti questi anni. Non esiste una persona più adatta a tollerare le turbe mentali di un ingegnere. Comunque per lei 3x3 fa sempre 6.

Grazie agli heroes, gli amici di una vita. La birra più buona è sempre la prossima.

Grazie ai miei capelli, che hanno resistito un anno più del dovuto alla maledizione di ingegneria. Continuate così.