

ALMA MATER STUDIORUM-UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

SCUOLA DI INGEGNERIA E ARCHITETTURA

DIN

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA ENERGETICA

TESI DI LAUREA MAGISTRALE

in

TECNOLOGIE ELETTRICHE INNOVATIVE

**STRATEGIE PER LA REALIZZAZIONE DI
SUPERCONDENSATORI CON MATERIALI DI ORIGINE
NATURALE**

Candidato:

GIOVANNI EMANUELE SPINA

Relatore:

Chir.ma Prof.ssa FRANCESCA SOAVI

Correlatori:

Prof. Ing. DAVIDE FABIANI

Prof. NCHOLU MANYALA

Anno Accademico 2018/19

Sessione I

INDICE

Scopo della Tesi	3
1 INTRODUZIONE	7
2 Supercondensatori.....	10
2.2 Supercondensatore, principio fisico	10
2.2.1 Doppio strato elettrico.....	14
2.3 Caratteristiche elettriche dei supercondensatori	18
2.3.1 Circuito equivalente	19
2.4 Struttura del Supercondensatore	22
2.4.1 Elettrodi.....	22
2.4.2 Elettrolita.....	24
2.4.3 Separatore	24
2.5 Tecnica dell'elettrofilatura	25
2.6 Utilizzo di materiali per supercondensatori.....	28
3 Materiali e Metodi.....	31
3.1 Materiali.....	31
3.2 Elettrofilatura	32
3.3 Strumentazione elettrochimica per le misure	33
3.4 Metodo di valutazione della resistenza ionica delle membrane ..	34
3.4.1 Numero di McMullin.....	35
3.5 Metodi di valutazione delle prestazioni di un supercondensatore	36
4 Risultati	38
4.1 Realizzazione della membrana di pullulano	38
4.2 Immagini SEM	39
4.3 Prove elettrochimiche sulle membrane elettrofilate	41
4.3.1 Pullulano.....	42
4.3.2 Cellulosa	46
4.4 Porosimetria del carbone utilizzato	49
4.5 Preparazione degli elettrodi e del supercondensatore	50
4.6 Caratterizzazione elettrochimica dei supercondensatori	53
4.6.1 Cella con 20% di legante.....	53
4.6.2 Cella con 10% di legante.....	57

4.6.3 Confronto tra le diverse percentuali di legante	59
5 Conclusioni	62
RINGRAZIAMENTI.....	64
Bibliografia	65

Scopo della Tesi

Negli ultimi anni, la crisi energetica e le attuali problematiche ambientali hanno spinto la ricerca ad orientarsi verso sistemi energetici più efficienti, ma soprattutto a minor impatto ambientale.

In questi anni, le politiche di sviluppo energetico europee, e in alcuni casi mondiali, stanno incentivando il settore della produzione di energia da fonti rinnovabili e dei trasporti elettrici, entrambi facenti affidamento a sistemi di accumulo. Questo interesse economico e politico sta spingendo la ricerca verso nuovi sistemi di accumulo energetico, più efficienti, più duraturi e in particolare, più rispettosi per l'ambiente. Tra questi vi sono anche i supercondensatori, accumulatori energetici ad elevata potenza specifica.

Questo lavoro di tesi è stato svolto nell'ambito del progetto "Italy-South Africa joint Research Project" ISARP, "Integrazione di sistemi di accumulo dell'energia di elevata potenza per una gestione sostenibile delle acque e delle risorse rinnovabili", finanziato dal "Ministero degli Affari Esteri e della Cooperazione Internazionale" e dal "Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare" e che vede coinvolte l'Università degli studi di Bologna e l'Università di Pretoria (Sud Africa, Prof. Manyala). Il Progetto si prefigge lo studio della sostenibilità di sistemi energetici, dei loro processi elettrochimici e fisici e dell'utilizzo di materiali ecocompatibili.

Lo scopo di questo elaborato è lo studio di supercondensatori ecocompatibili, in particolare è stato proposto un nuovo approccio nel gestire la fine vita di questi componenti, mediante un'intelligente combinazione di materiali, combinando leganti e separatori biodegradabili e solubili in acqua ed elettroliti idrofobi. In tal modo, a fine vita, questi sono facilmente riciclabili. Infatti, materiale elettrodico, legante, separatore, collettori di corrente ed elettrolita si separano per semplice immersione in acqua, dove avviene una separazione di fase, il liquido ionico si separa dalla fase acquosa che contiene i polimeri disciolti. Le polveri di carbone e i collettori possono così essere recuperati tramite semplice filtrazione. Come mostrato in seguito, scegliendo materiali con le caratteristiche appena esposte, elettroliti idrofobi e polimeri solubili in acqua, è possibile separare il sistema in ogni suo componente, semplicemente immergendolo in acqua.

Questo lavoro è diviso in due parti: la prima parte riguardante lo studio dei separatori, la seconda, riguarda la possibilità di costruire supercondensatori con materiali di origine naturale. Sono state prima studiate due diverse tipologie di polimero naturale, utilizzate come leganti dei materiali elettrodici e come separatori. Per verificarne il possibile utilizzo sono state studiate la stabilità e resistenza ionica in tre differenti elettroliti organici, e in particolare in due liquidi ionici. Quindi, si è scelta la migliore combinazione polimero/elettrolita ed è stato assemblato un supercondensatore usando il polimero risultato più stabile.

Il separatore viene interposto tra i due elettrodi al fine di impedire il cortocircuito. In questo lavoro di tesi, sono stati testati separatori preparati tramite elettrofilatura di polimeri naturali. Grazie alla loro struttura questi possono ridurre di molto la resistenza ionica, quindi aumentare le prestazioni del sistema.

Una strategia per incrementare l'energia di un supercondensatore a doppio strato è aumentarne la tensione, utilizzando elettroliti a base di liquidi ionici a temperatura ambiente (RTILs), questa sembra rappresentare una strada percorribile in questo senso.

I liquidi ionici, a seconda della loro composizione, possono avere finestre di stabilità più alte rispetto ai convenzionali solventi organici. Data la loro natura ionica hanno tensione di vapore trascurabile che li porta ad essere meno pericolosi dei normali solventi organici, in termini di esplosività e di tossicità. Allo stesso modo si possono avere liquidi ionici completamente idrofobi riducendone quindi la tossicità per l'ambiente. Ad oggi il principale ostacolo all'utilizzo di questi solventi in elettrochimica è l'elevato costo.

Gli attuali supercondensatori commerciali vengono realizzati con elettroliti a base di solventi organici, questi permettono di raggiungere delle tensioni all'incirca di 2.7 V, ma per contro sono caratterizzati da una forte instabilità in aria ed un'elevata infiammabilità. Una buona alternativa sarebbe l'utilizzo di elettroliti a base acquosa, ma questi sono limitati a funzionare ad una bassa tensione (<2 V), a causa della bassa stabilità elettrochimica.

L'intero lavoro di tesi è stato svolto in collaborazione con due laboratori del Dipartimento di Chimica "G. Ciamician" dell'università di Bologna: il Laboratorio di Elettrochimica dei Materiali per l'Energetica (LEME), per la realizzazione delle celle e prove elettrochimiche, e il Laboratorio di Macromolecole, per la realizzazione delle membrane elettrofilate.

Inoltre, i dati ottenuti sono oggetto di quattro presentati a convegni:

- “*Green supercapacitors for energy and environmental sustainability*” Francesca Soavi, Federico Poli, Antonio Terella, Giovanni Emanuele Spina, Mehrdad Mashkour, Davide Fabiani, Maria Letizia Focarete, Clara Santato, Damilola Momodu, Ncholu Manyala. International Symposium on Enhanced Electrochemical Capacitors ISEECap2019, 6-10 Maggio 2019, Nantes, Francia;
- “*Green Materials for Sustainable Supercapacitors*”. Federico Poli, Giovanni Emanuele Spina, Antonio Terella, Mehrdad Mashkour, Maria Letizia Focarete, Davide Fabiani, Clara Santato, Damilola Momodu, Ncholu Manyala, Francesca Soavi. Electrochemical Conference on Energy and the Environment (ECEE2019): Bioelectrochemistry and Energy Storage, che avrà luogo in Glasgow, Scotland, Luglio 21-26, 2019;
- “*Natural binders and separators for green supercapacitors*” Francesca Soavia, Federico Poli, Antonio Terella, Giovanni Emanuele Spina, Nicola Mancuso, Maria Letizia Focarete, Mehrdad Mashkour, Mostafa Rahimnejad, Damilola Momodu, Bridget Mutuma, Ncholu Manyala. 70th Anniversary of International Society of Electrochemistry ISE, linking resources to sustainable development, che avrà luogo in Durban, Sud Africa Agosto 4-9, 2019;
- “*Exploiting bio-materials and bio-environments in supercapacitors*” Francesca Soavi, Federico Poli, Antonio Terella, Giovanni Emanuele Spina, Mehrdad Mashkour, Davide Fabiani, Maria Letizia Focarete, Clara Santato, Damilola Momodu, Ncholu Manyala. International Conference on Advanced Capacitors (ICAC2019), che avrà luogo in Ueda, Giappone, Settembre 2019;

e sono oggetto della seguente pubblicazione:

- “*Pullulan-based Supercapacitor from biomass: a green solution for energy storage*” Autori: Federico Poli, Damilola Momodu, Giovanni E. Spina, Antonio Terella, Bridget K. Mutuma, Maria Letizia Focarete, Ncholu Manyala, Francesca Soavi. Articolo scientifico sottomesso, Green Chemistry.

Il Cap. 1 introduce il seguente lavoro di tesi.

Nel Cap. 2 viene esposto il funzionamento di un supercondensatore comparandolo con le batterie e i condensatori elettrolitici, descrivendo tutti i suoi componenti e il loro scopo.

Vengono esposte varie possibilità di miglioramento e viene analizzato come ogni singolo componente influisca sulle prestazioni.

Nel Cap. 3 viene descritta la strumentazione sperimentale utilizzata, i materiali e i metodi di valutazione delle prestazioni, tra cui spettroscopie di impedenza, test di stabilità e calcolo del numero di McMullin.

Nel Cap. 4 vengono riportati e discussi i risultati sperimentali: la realizzazione della membrana, la preparazione degli elettrodi e l'assemblaggio dei supercondensatori. Vengono analizzati i risultati in termini di permeabilità ionica dei separatori e alla loro stabilità. Infine, viene realizzato un supercondensatore usando uno dei due polimeri precedentemente testati sia come separatore che come legante per il materiale attivo presente sugli elettrodi. Vengono inoltre riportate le prestazioni dei supercondensatori assemblati con polimeri naturali e liquido ionico.

Nel Cap. 5 sono riportate le considerazioni finali sull'intero lavoro.

1 INTRODUZIONE

I Supercondensatori sono accumulatori energetici ad alta potenza e bassa energia. L'accumulo di energia può avvenire grazie a reazioni chimiche, si parla quindi di pseudocondensatori, o tramite la separazione delle cariche in un dielettrico dovuta ad un campo elettrico imposto. Questo lavoro di tesi sarà concentrato sui secondi. In questi, il processo rende tale sistema estremamente veloce nell'immagazzinamento energetico, infatti è caratterizzato da elevate potenze specifiche che lo rendono ideale per molte applicazioni, tra queste automotive e anche elettronica di consumo.

Le problematiche energetiche attuali stanno incentivando la produzione di supercondensatori sempre più performanti. Questi ultimi hanno lo scopo principale di immagazzinare e rilasciare energia in poco tempo, il che li rende ottimi per l'immagazzinamento energetico temporaneo, come in veicoli elettrici o anche in sistemi di produzione di energia elettrica, da fonti rinnovabili intermittenti collegati alla rete di distribuzione. Infatti, il problema dei combustibili fossili, e i problemi ambientali dovuti al loro utilizzo, hanno aumentato l'installazione di fonti rinnovabili, che tuttavia come tali non sono continue, come solare ed eolico.

Per poter essere competitive con combustibili fossili, le fonti di energia rinnovabile intermittenti, in quanto tali, necessitano di una distribuzione energetica continua. A tal proposito la ricerca sulle tecnologie d'immagazzinamento energetico, negli ultimi anni, sta avendo ingenti investimenti, in particolare a favore di supercondensatori e batterie.

Molto importante è l'ecocompatibilità di questi dispositivi, infatti si sta anche cercando di trovare combinazioni di materiali per la costruzione e smaltimento di supercondensatori a basso impatto ambientale. In questo lavoro sono stati utilizzati polimeri naturali facilmente solubili in acqua, che permettono quindi un rapido smaltimento e la possibilità di riciclare quasi tutti i materiali. In sintesi, un Supercondensatore a doppio strato elettrico EDLC (electrochemical double layer capacitor) è costituito da due elettrodi metallici ricoperti da materiale a base di carbone legato tramite l'utilizzo di un polimero. Questi elettrodi sono immersi in un elettrolita e separati elettricamente da una membrana solitamente polimerica. Si è scelto di utilizzare come polimero naturale il pullulano, solubile in acqua, ricavato dal fungo *Areobasidium*

pullulans, sia come legante del carbone che come separatore, come elettrolita, un liquido ionico, idrofobo.

La Fig. 1 mostra come la combinazione dei materiali scelti, permette, una volta immerso il sistema in acqua, una facile separazione di tutti i suoi componenti. Infatti, grazie all'idrofobicità dei liquidi ionici, questi si separano dalla fase acquosa contenente il biopolimero producendo uno scarto biodegradabile. Inoltre, il polimero, dissolvendosi in acqua separa il carbone dai collettori metallici, che possono essere recuperati per semplice filtrazione.

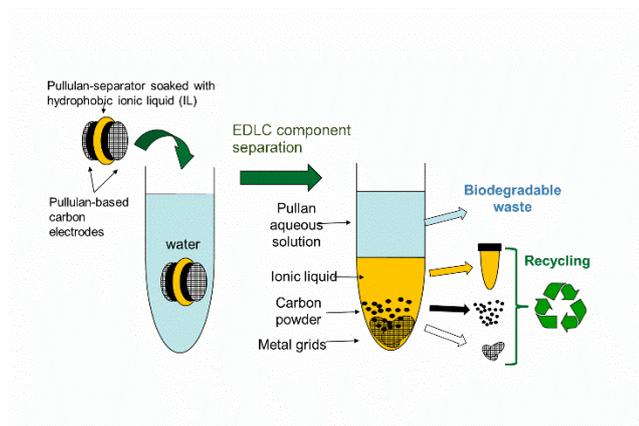


Fig.1 Schema di smaltimento di un possibile supercondensatore EDLC a base di pullulano.

In questo lavoro di tesi, sono state studiate due tipologie di materiale polimerico di origine naturale come separatore di supercondensatori. I polimeri usati sono: Cellulosa e Pullulano. La cellulosa (già testata in altri lavori [1], ma non in forma di elettrofilato) è un polimero di origine naturale [2], presente in grandissime quantità in natura, così anche il Pullulano (ricavato dal fungo *A. pullulans*), questi, in quanto tali, risultano soddisfare i requisiti di ecocompatibilità. L'implementazione di questi due polimeri è stata fatta costruendo i separatori tramite il processo di elettrofilatura, ottenendo membrane di tessuto elettrofilato. Queste sono state testate in tre diversi elettroliti, e in particolare, in due liquidi ionici.

Le applicazioni dei tessuti elettrofilati, negli ultimi anni stanno coinvolgendo sempre più diversi settori tecnologici [3]; per citarne alcuni: biomedico, tessile tecnico, farmaceutico, elettronico e non per ultimo quello dei dispositivi di accumulo e conversione dell'energia. I materiali elettrofilati, in questo caso, di origine polimerica, vengono ottenuti generalmente dissolvendo il polimero in opportuni solventi, successivamente la soluzione

viene estrusa attraverso un ago contro un collettore, con l'ausilio di un forte campo elettrico di cui l'ago è un polo e il collettore l'altro. Il forte campo elettrico all'augello dell'ago va a formare il cono di Taylor che ne stira le fibre rendendole di dimensioni nanometriche. Quello che si ottiene è un tessuto non tessuto composto da fibre disposte in maniera casuale con un elevato rapporto superficie/volume quindi un'elevata macroporosità ed un'ottima interconnessione tra i pori. Il loro utilizzo in questo lavoro è giustificato dal fatto che in un supercondensatore si assiste, durante i cicli, ad una continua migrazione degli ioni all'interno dell'elettrolita, attraverso il separatore, questi ioni troveranno una resistenza alla loro migrazione che dipenderà dal tipo di separatore. È di facile intuizione che materiali più porosi abbiano una permeabilità al passaggio di ioni più alta rispetto ad altri meno porosi, permettendo di raggiungere prestazioni migliori. Nei supercondensatori, l'utilizzo di separatori elettrofilati sembra quindi l'ideale [4][5].

È stato poi scelto tra i due polimeri, quello che mostrava le migliori prestazioni, per implementarlo come legante sugli elettrodi, con lo scopo di realizzare un supercondensatore quasi interamente con materiali ecocompatibili. Ne sono poi state testate le prestazioni, riportate nel Cap.4.

2 Supercondensatori

In questo capitolo, viene descritto il funzionamento di un normale condensatore, per poi, successivamente, passare ai supercondensatori. Infatti, condensatori e supercondensatori, immagazzinano energia secondo lo stesso principio fisico, ossia mediante processi di separazione delle cariche sotto un campo elettrico imposto attraverso un dielettrico, ma la loro struttura è molto diversa.

In questo lavoro di tesi sono stati studiati i supercondensatori a doppio strato elettrochimico (EDLC electrochemical double layer capacitor), che saranno descritti nella seguente sezione.

2.2 Supercondensatore, principio fisico

Il condensatore, anche detto capacitore [6], è un componente elettronico passivo che immagazzina energia sotto forma di campo elettrico accumulando cariche elettriche sui piatti. Questo dispositivo è costituito da due lamine metalliche separate tra loro da un materiale dielettrico, la presenza di carica sulle armature genera un campo elettrico e quindi una differenza di potenziale.



Fig. 2 Schema semplificato di un condensatore.

In esso la capacitanza (che esprime la quantità di carica accumulata a fronte di una differenza di potenziale) segue la seguente legge:

$$C = \frac{q}{\Delta V} \quad (2.2.1)$$

Dove q è la carica accumulata dal condensatore in coulomb [c] e ΔV è la tensione ai capi del condensatore in Volt [V].

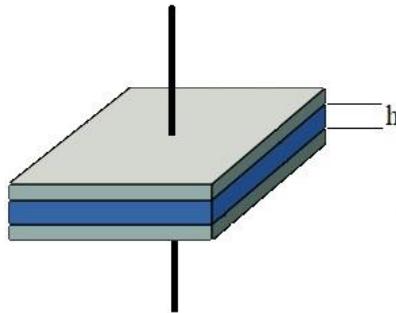


Fig.3 Schema di un condensatore piano.

Vi sono generalmente diverse geometrie di condensatori, ma quella più usata è la geometria piana, in Fig.3. La capacitance in questi dispositivi è funzione di quanta carica riesce ad essere accumulata sugli elettrodi, e dunque della superficie di quest'ultimi. Infatti, come mostra l'equazione (2.2.2) la capacitance è direttamente proporzionale all'area delle armature.

La capacitance in un condensatore piano (C_{piano}) è:

$$C_{piano} = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{h} \quad (2.2.2),$$

dove $\epsilon_0 \epsilon_r$ è la permeabilità dielettrica del dielettrico interposto tra le due armature, h è la distanza tra le due ed A è la superficie delle armature.

Quindi, aumentando la superficie delle armature si aumenta anche la capacitance, le capacitance più elevate tipiche dei condensatori arrivano intorno ai $5000\mu\text{F}$.

I supercondensatori si differenziano dai condensatori in quanto il processo di carica comporta la formazione di un doppio strato elettrico alle due interfasi elettrodo/elettrolita. Tale processo permette di raggiungere capacitance tre ordini di grandezza maggiori rispetto ai condensatori e di realizzare supercondensatori con valori anche oltre i 3000F .

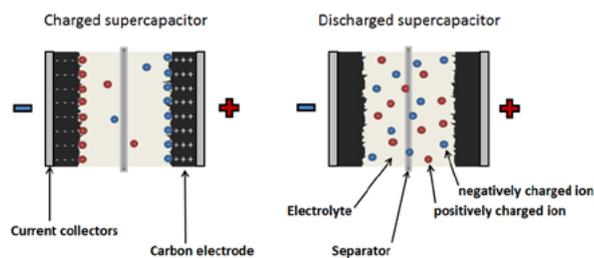


Fig.4 Schema semplificato di un supercondensatore.

In breve, il supercondensatore è una cella elettrochimica costituita da due elettrodi (positivo e negativo) immersi in un elettrolita e separati elettricamente tramite l'utilizzo di un separatore interposto tra i due [9]. All'interno dell'elettrolita, la presenza di ioni permette di accumulare energia, facendoli migrare ai rispettivi elettrodi durante la fase di carica. L'energia accumulata da parte di un supercondensatore è di natura elettrostatica, infatti durante la fase di carica gli ioni positivi migrano e diffondono verso gli elettrodi negativi, viceversa gli ioni negativi verso l'elettrodo positivo, Fig.4.[10].

L'energia massima accumulata da un EDLC è:

$$E = \frac{1}{2} CV^2 \quad (2.2.3),$$

dove C è la capacitanza e V è la tensione di cella.

Come mostrato nell'equazione 2.2.3, l'energia immagazzinata in un supercondensatore è direttamente proporzionale, oltre che al quadrato della tensione, alla capacitanza. Questo permette quindi ai supercondensatori di immagazzinare una maggiore quantità di energia rispetto ai condensatori.

Elettricamente i supercondensatori rappresentano l'anello di congiunzione tra i condensatori elettrolitici e le batterie [6][11]. I condensatori elettrolitici sono caratterizzati da elevatissime densità di potenza e bassissime densità di energia, le batterie hanno elevate densità di energia e basse densità di potenza, mentre i supercondensatori, come si può osservare dal diagramma di Ragone in Fig.5 hanno proprietà intermedie. Inoltre, grazie alla mancanza di processi faradici, cioè di reazioni chimiche, i supercondensatori possono compiere un elevato numero di cicli di carica e scarica, anche oltre i 500000 cicli.

La potenza di un supercondensatore dipende dalla tensione di cella e dalla resistenza interna alla cella (ESR, equivalent series resistance), come mostrato dall'eq.2.2.4:

$$P = \frac{V^2}{4ESR} \quad (2.2.4),$$

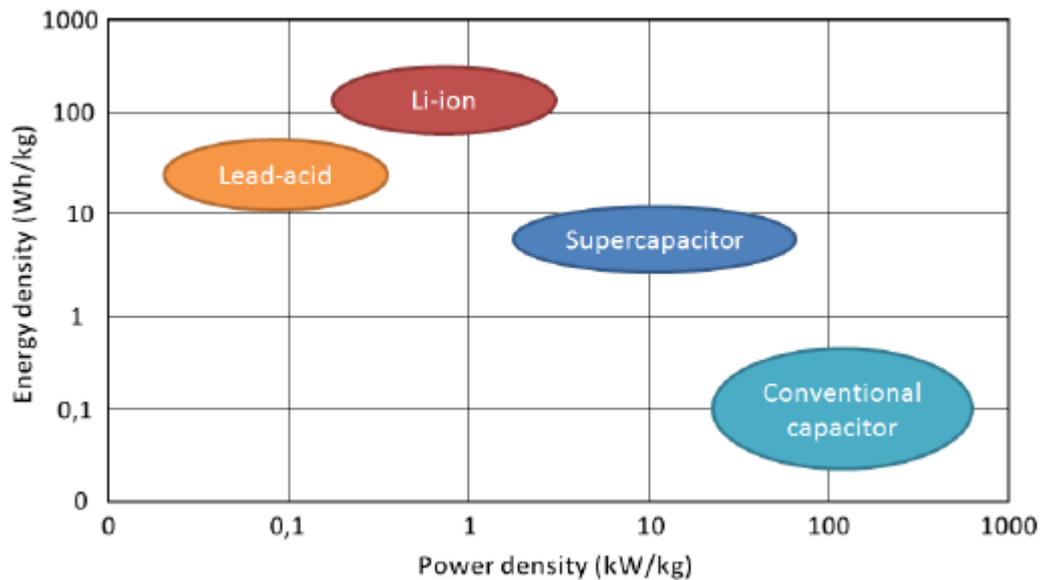


Fig.5 Diagramma i Ragone: confronto di energie e potenze di batterie, supercondensatori e condensatori tradizionali.

Come si può vedere dal diagramma di Ragone in Fig.9, i supercondensatori possono raggiungere una potenza specifica superiore ai 5000kW/kg, quindi sono capaci di erogare correnti specifiche che le comuni batterie non riuscirebbero a sopportare. Pertanto, i supercondensatori sono utilizzati in applicazioni di potenza, in cui viene richiesta una quantità di energia elevata in un breve tempo, e sono spesso accoppiati alle tradizionali batterie, così da farsi carico di quei picchi di potenza elevati che le batterie non riuscirebbero a fornire. Ad esempio, nell'accoppiamento batteria agli ioni di litio e supercondensatore, per veicoli, in fase di accelerazione l'elevata corrente richiesta è fornita dai supercondensatori, o in fase di frenata, qualora si recuperi l'energia cinetica, l'elevata potenza, viene prima immagazzinata nei supercondensatori e poi mandata ai pacchi batterie [12].

Vi è un'ulteriore tipologia di supercondensatori, detti asimmetrici. Questi fanno utilizzo di un elettrodo capace di ossidarsi e ridursi durante i cicli di carica e scarica. Tali sistemi usano in parte il processo elettrostatico e in altra parte processi Faradici, tale tipologia

riesce ad immagazzinare più energia, ma risulta essere più complessa e meno duratura rispetto ai supercondensatori EDLC.

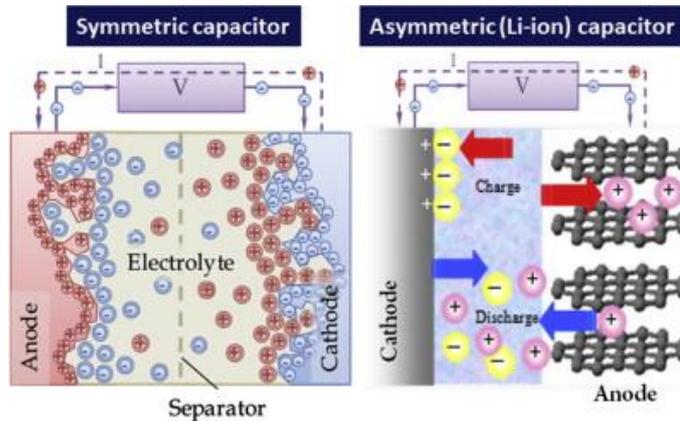


Fig.6 Schemi di supercondensatori, simmetrico (EDLC) a sinistra, asimmetrico a destra.

2.2.1 Doppio strato elettrico

Alla base del funzionamento di un supercondensatore vi è il fenomeno di formazione del doppio strato elettrico [7], modellizzato in principio da Hermann Von Helmholtz e perfezionato successivamente da altri scienziati. Questo modello è basato su due elettrodi immersi in un elettrolita. Il doppio strato elettrico è un fenomeno che si verifica all'interfaccia solido-soluzione elettrolitica durante il processo di carica ad ogni elettrodo. Questa teoria nasce nel 1879, quando Helmholtz descrisse questo fenomeno con due condensatori in serie, uno caricato positivamente e l'altro negativamente, rappresentando il comportamento dei due elettrodi come in Fig. 7.

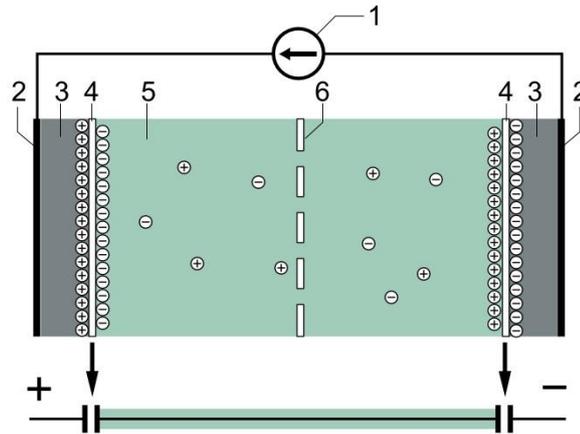


Fig.7 Doppio strato elettrico di Helmholtz: 1. Generatore, 2. Morsetto di connessione, 3. Collettore di corrente, 4. Superficie di reazione, 5. Elettrolita, 6. Separatore.

Per ogni condensatore del modello in Fig. 7, ad un piatto corrisponde l'elettrodo della cella ed all'altro piatto corrisponde lo strato di ioni adsorbito dalla superficie, come si può vedere in Fig. 8.

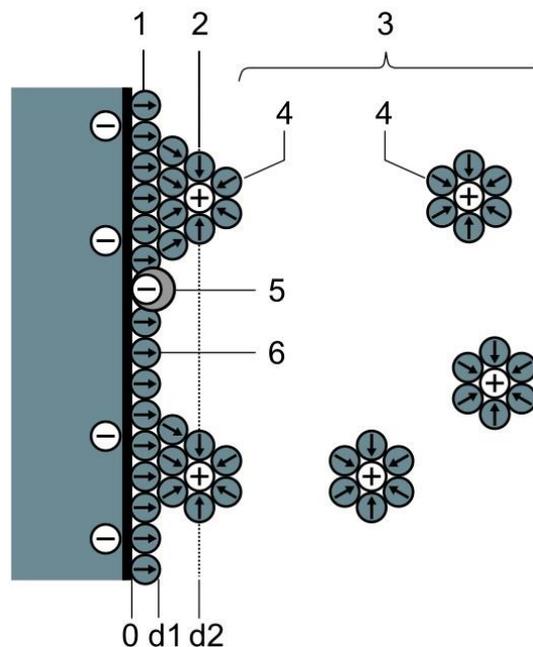


Fig.8 Struttura del doppio strato elettrico di Helmholtz, elettrodo negativo.

Questa teoria fu in seguito migliorata, poiché nella realtà le reazioni non avvengono sulla superficie, ma diffondono a diverse distanze dall'elettrodo, dando luogo ad uno strato diffuso e non adsorbito degli ioni. In questo modo la tensione varia esponenzialmente all'interno del doppio strato elettrico.

Con il tempo sono stati introdotti ulteriori modelli, di diversa complessità tra loro, ma che portano a risultati sperimentali simili. Il modello più usato, modello del triplo strato di Grahame, è costituito da tre strati con diversa densità di carica tra elettrodo ed elettrolita, questo approssima bene i risultati sperimentali.

In Fig.8 vi è un primo strato costituito dall'elettrodo seguito da:

- **Strato interno di Helmholtz**, corrispondente al piano in cui sono presenti i centri degli ioni adsorbiti dalla superficie dell'elettrodo tramite un *adsorbimento specifico* (Fig.8-1);
- **Strato esterno di Helmholtz**, corrispondente al piano in cui sono presenti i centri degli ioni adsorbiti dalla superficie dell'elettrodo tramite un *adsorbimento non specifico* (Fig.8-2);
- **Doppio strato diffuso**, zona in cui si ha una concentrazione minore di ioni e quindi una minore variazione di tensione (Fig.8-3).

L'adsorbimento di uno ione si dice *specifico* [8] quando l'interazione tra ione adsorbito e superficie è prevalentemente di corto raggio, l'adsorbimento è *non specifico* quando l'interazione è a lungo raggio. Nel primo caso lo ione perde il suo guscio di solvatazione Fig.8 -5, nel secondo caso lo ione non abbandona il solvente, quindi si trova ad una distanza maggiore Fig.8 -4.

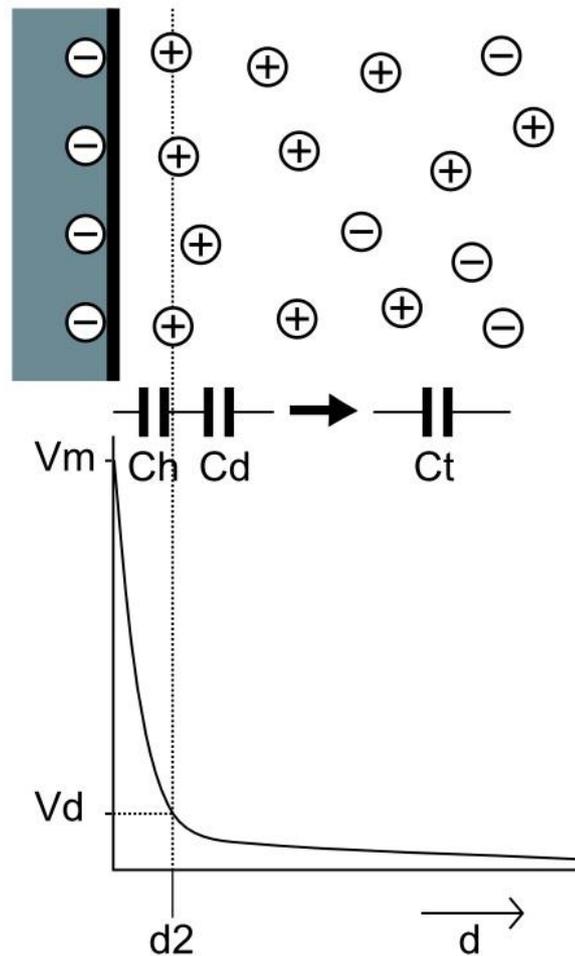


Fig.9 Capacitanza di un doppio strato elettrico, elettrodo negativo.

Grazie al ridotto spessore del doppio strato elettrico, dell'ordine dei 10^{-10}m e all'elevata area superficiale del materiale elettrodico, che generalmente varia tra i $1000\text{ m}^2/\text{g}$ e i $2000\text{m}^2/\text{g}$, vengono raggiunte capacitance specifiche che variano tra i 100 F/g e i 200 F/g .

$$C_{dl} = \epsilon_0 \epsilon_{solv} \frac{A}{l} \quad (2.2.1.1)$$

L'equazione 2.2.1.1 è del tutto analoga alla 2.2.2. In questo caso però $\epsilon_0 \epsilon_{solv}$ è la permeabilità dielettrica dell'elettrolita, l è lo spessore del doppio strato elettrico ed A è la superficie elettrodica.

Dal circuito equivalente del doppio strato elettrico, Fig.9, che spiega il principio fisico sul quale si basano i supercondensatori EDLC, si evince come ogni singolo supercondensatore sia formato da capacitance in serie, in particolare ogni interfase elettrodo/elettrolita può essere rappresentata con una capacitance. Pertanto, la capacitance

del supercondensatore, corrisponde a due capacitance in serie, ossia a quella relativa all'elettrodo negativo in serie con quella dell'elettrodo positivo.

Considerando un circuito formato da due condensatori in serie come in Fig.10:



Fig.10 Condensatori in serie.

la loro combinazione darà la capacitance totale del sistema, che sarà:

$$C_{TOT} = \frac{C_- C_+}{C_- + C_+} \quad (2.2.1.2)$$

Supponendo che $C_- \approx C_+ = C_{elettrodo}$ e semplificando:

$$C_{TOT} = \frac{C_{elettrodo}}{2} \quad (2.2.1.3)$$

2.3 Caratteristiche elettriche dei supercondensatori

Le caratteristiche più importanti di un supercondensatore sono: la quantità di carica che essi riescono ad immagazzinare e la velocità con il quale riescono a restituirla. Grazie alle loro proprietà, sono capaci di erogare elevate correnti specifiche. È importante ricordare che tuttavia i supercondensatori, proprio a causa della natura elettrostatica di immagazzinamento energetico, non sono adatti per lo stoccaggio di energia a lungo termine, poiché soffrono di autoscariche molto più rilevanti rispetto alle batterie, la carica ha una durata di giorni o anche ore.

In un supercondensatore EDLC, la tensione in un processo di carica e scarica a corrente costante (galvanostatica) ha un andamento lineare nel tempo, come in Fig.11. Tale andamento è giustificato dall'equazione (2.2.1)

Infatti, essendo la capacitanza funzione esclusivamente delle proprietà strutturali del condensatore o supercondensatore EDLC, questa sarà sempre costante, quindi aumentando q aumenterà linearmente anche ΔV . Ricordando che $q=it$ ed essendo i =costante, allora q è proporzionale a t .

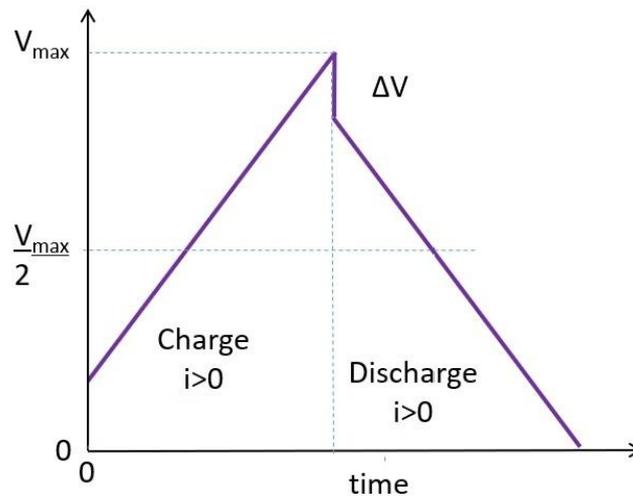


Fig.11 Profilo della tensione di cella durante un ciclo di carica/scarica galvanostatico per un supercondensatore EDLC.

È importante notare che durante la scarica vi è una caduta di tensione, questa è dovuta alla resistenza in serie equivalente ESR, che farà aumentare questa caduta all'aumentare della corrente richiesta. Da un grafico di questo genere possiamo già stimare le prestazioni di un supercondensatore, in termini di efficienza coulombica, ovvero il rapporto tra la quantità di carica ceduta durante la scarica e quella accumulata durante la carica:

$$\eta_{\%} = \frac{Q_{dsch}}{Q_{ch}} * 100 = \frac{i_{dsch} * t_{dsch}}{i_{ch} * t_{ch}} * 100 = \frac{t_{dsch}}{t_{ch}} * 100 \quad (2.3.1)$$

Vediamo come essendo la corrente di scarica uguale a quella di carica, per il calcolo dell'efficienza è sufficiente dividere il tempo di scarica con il tempo di carica. Tipicamente i supercondensatori hanno efficiente prossime al 100%.

2.3.1 Circuito equivalente

Come già visto, un supercondensatore ideale è costituito da diverse capacitanze in serie. Nella realtà a queste capacitanze, volendo rappresentare il componente in un circuito

elettrico equivalente, vanno aggiunte diverse resistenze, riferite a fenomeni di resistenza inerziale al movimento degli ioni e resistenze dissipative al passaggio degli elettroni. Sostanzialmente vi sono tre tipologie di resistenza, la prima è la resistenza elettrica del materiale conduttore, la seconda è una resistenza dovuta alla struttura del materiale attivo, che in base alle dimensioni rende la diffusione degli ioni al suo interno più o meno difficoltosa, la terza ed ultima è riferita sia alla resistenza che il separatore pone agli ioni per passare da un lato all'altro della cella, sia alla velocità di trasporto degli ioni all'interno dell'elettrolita (conducibilità ionica).

Tutte le diverse resistenze sopra citate, sommate vanno a costituire la resistenza in serie equivalente ESR, rappresentata in Fig. 12, questa resistenza durante la fase di scarica, causa una caduta di tensione direttamente proporzionale alla corrente erogata, quindi una perdita di potenza, minore sarà tale valore, migliori saranno le prestazioni in termini di potenza.

È infatti importante la presenza di un separatore che isoli elettricamente i due elettrodi, ma che permetta un passaggio agevole degli ioni. In questo lavoro infatti, sono stati studiati dei possibili separatori di origine naturale con una struttura che permette di avere una minore resistenza, rispetto ai separatori commerciali.

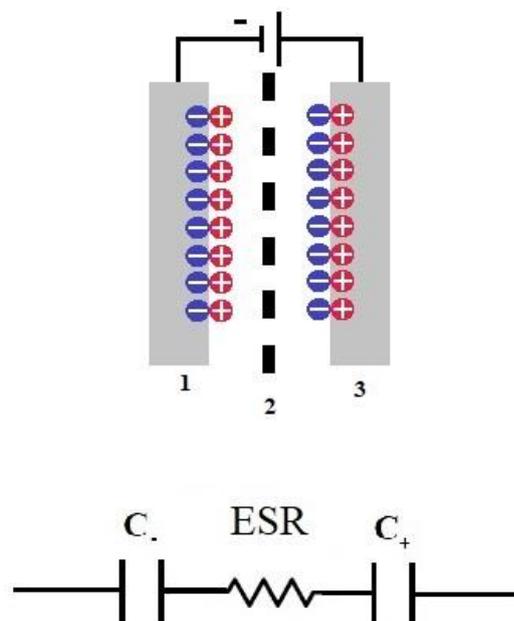


Fig.12 Schema semplificato di un supercondensatore seguito dalla resistenza in serie equivalente (ESR).

Tale modello EDLC è valido solo in supercondensatori che fanno uso di materiale attivo macroporoso, poiché con il diminuire della dimensione dei pori ($<50\mu\text{m}$), agli elettrodi, diventano rilevanti le resistenze relative alla diffusione degli ioni verso i pori più piccoli. In questi supercondensatori, il circuito equivalente risulta essere più complesso, poiché bisogna tenere conto di fenomeni capacitivi dipendenti dal tempo e di fenomeni resistivi dovuti anche alla dimensione dei pori. Il circuito che descrive la resistenza elettrodica di un elettrodo conterrà una successione di circuiti RC, che avranno una costante di tempo maggiore all'aumentare della profondità dei pori [13][14], questo verrà esposto in seguito, sez.2.4.1.

2.4 Struttura del Supercondensatore

Come già accennato le parti più importanti e principali del supercondensatore sono elettrodi, elettrolita e separatore. Ognuna di esse ha uno scopo ben preciso ed influisce sulle prestazioni del componente:

- **Elettrodi:** costituiti da carboni ad elevata area superficiale (1000-2000 m²/g) depositati su un collettore metallico, generalmente di alluminio;
- **Elettrolita:** vi sono diverse tipologie di elettroliti liquidi, che differiscono tra loro sia per i diversi ioni in essi contenuti, sia per tipologia di solventi. Ogni tipologia fornisce prestazioni e caratteristiche elettriche diverse, in termini di ESR e tensione massima (ΔV);
- **Separatore:** generalmente il separatore è semplice carta, che ha il solo scopo di isolare elettricamente i due elettrodi, esso però influisce sulla resistenza in serie del Supercondensatore (ESR).

2.4.1 Elettrodi

Generalmente gli elettrodi sono costituiti da un collettore metallico conduttore, spesso alluminio, ricoperto da carbone ad elevata area superficiale. Questo ha lo scopo di condurre con la minore resistenza possibile le correnti durante i cicli di carica e scarica.

Il materiale più utilizzato ad oggi è il carbone, tra questi troviamo i carboni attivi, il grafene e anche i nanotubi di carbonio [15], i quali, quest'ultimi, grazie alle loro dimensioni nanometriche danno un'area superficiale elevata, ma, per contro, hanno un elevato costo. Questi materiali a base di carbonio vengono legati sul collettore tramite l'utilizzo di particolari materiali, tra questi, il più utilizzato è il polivinilidenfluoruro (PVDF), che per essere processato, richiede l'utilizzo di n-metil pirrolidone (NMP) estremamente tossico. Questo sta infatti spingendo la ricerca verso leganti a base acquosa, che non presentano il problema della tossicità e risultano anche essere facilmente smaltibili (Fig.1). Attualmente i carboni implementati sono provenienti da processi termici e chimici che conferiscono loro le proprietà desiderate. Più precisamente sono dei carboni ai quali vengono introdotte delle porosità controllate, con lo scopo di aumentare l'area superficiale. A tal proposito è importante distinguerli per porosità, poiché un

carbone macroporoso presenterà una resistenza al passaggio degli ioni molto minore rispetto ad uno microporoso, ma avrà un'area minore.

Infatti [16][17], è stato dimostrato recentemente che lo schema riportato il Fig.12 per un condensatore EDLC può andare bene solo se la dimensione dei pori del materiale attivo risulta essere >50 nm, quindi macroporoso. Si è visto che qualora il materiale fosse microporoso, il processo di carica e scarica smetterebbe di essere lineare, e seguirebbe diverse costanti di tempo, che nascono a causa della presenza di pori sempre più piccoli che aumentano la resistenza del passaggio degli ioni e aumentano anche la repulsione tra gli stessi a causa dell'eccessiva vicinanza tra loro. Ovviamente è importante anche la dimensione degli ioni, e delle molecole di solvente presenti nell'elettrolita [18], con l'aumentare di questa, essi troveranno una maggiore resistenza a diffondersi negli elettrodi.

Il circuito adatto a tale modello è rappresentato da più circuiti RC in serie tra loro, tramite una linea di trasmissione, come in Fig. 13. Non tutti gli ioni riescono ad entrare nei pori nello stesso intervallo temporale, infatti, vi sono alcuni che incontrano una maggiore difficoltà dovuta alla dimensione dei pori ed anche alla loro profondità [19][20]. Questa difficoltà dipende anche in gran parte dalla dimensione del solvente, poiché il fenomeno di raccolta di carica avviene anche tramite *adsorbimento non specifico*, precedentemente descritto, dove la carica non abbandona il solvente, dando luogo, dunque, ad una grande molecola che incontra una maggiore difficoltà a diffondersi nell'elettrodo.

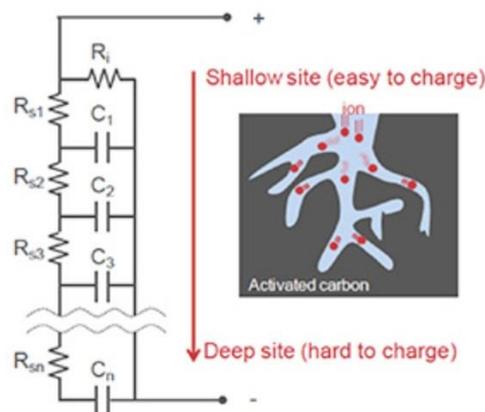


Fig.13 Schema di un poro con circuito equivalente.

Quindi, in definitiva, ad un aumento di superficie introdotto tramite delle microporosità non corrisponderà un aumento direttamente proporzionale di capacità.

2.4.2 Elettrolita

L'elettrolita [21], generalmente liquido, è una soluzione di ioni immersi in un solvente. Ciò che in un supercondensatore limita la tensione è proprio l'elettrolita, poiché esso impone che non venga mai superata la soglia di tensione che inneschi reazioni collaterali che portano alla sua degradazione.

Gli elettroliti liquidi più comuni si presentano o in soluzione acquosa o organica:

Elettroliti acquosi: questa tipologia, grazie all'elevata costante dielettrica dell'acqua, come dimostra l'equazione 2.2.2 permette di ottenere elevate capacitance. Tuttavia, la presenza di acqua ne limita la tensione a circa 1,5 V. Questo dà luogo ad una bassa densità energetica, come si può vedere dell'equazione 2.2.3 che mostra come l'energia accumulata sia proporzionale al quadrato della tensione. Inoltre, le soluzioni acquose, avendo una conducibilità molto alta (1S/cm) permette di raggiungere basse ESR.

Elettroliti organici: tale tipologia è la più usata, ed è quella che fa uso di solventi organici, che come tali hanno una conducibilità ionica molto ridotta rispetto agli elettroliti acquosi (circa $1,5 \cdot 10^{-2}$ S/cm), ma riescono ad arrivare a tensioni fino a 2.5-2.7 V, quindi una maggiore energia specifica. Questa ha permesso di implementare tale tipologia negli attuali supercondensatori in commercio. Attualmente l'elettrolita organico più utilizzato è una soluzione di tetrametilammonio tetrafluoroborato in acetonitrile, che presenta un'elevata tossicità ed infiammabilità. Alcuni studi [58] mostrano recentemente la possibilità di utilizzare liquidi ionici come elettroliti, questi hanno il vantaggio di avere una bassa tensione di vapore e alta stabilità termica, caratteristiche che li rendono più sicuri. Inoltre, l'utilizzo di liquidi ionici privi di solventi permette il raggiungimento di tensioni elevate, anche pari a 3.7 V, quindi elevate energie.

2.4.3 Separatore

Il separatore, oggetto principale di questo elaborato, come detto precedentemente deve permettere il passaggio degli ioni, ma deve contemporaneamente evitare il cortocircuito dei due elettrodi. Negli elettroliti organici attualmente sono usati separatori polimerici ed in fibra di cellulosa, mentre in elettroliti acquosi vengono usati separatori in fibra di vetro

o ceramici [22]. Attualmente la ricerca sta spingendo verso separatori di origine naturale e con prestazioni sempre migliori [23]. L'elettrofilatura di bio-polimeri sembra essere una buona strada per un loro miglioramento [24].

2.5 Tecnica dell'elettrofilatura

Tramite il processo di elettrofilatura si ottengono dei tessuti, anche detti tessuti non tessuti, ovvero un insieme di fibre non legate tra loro, con dimensioni nanometriche [25].

Questa tecnologia nota dai primi anni del '900 permette di ottenere materiali di spiccato interesse tecnologico, soprattutto a partire dagli anni '90 con lo sviluppo delle nanotecnologie. Questi tessuti (Fig.14) hanno attirato notevole attenzione a causa delle loro eccezionali caratteristiche, come l'elevata porosità, il diametro ridotto, l'eccellente interconnessione dei pori e l'elevato rapporto superficie-volume [26], inoltre, la possibilità di funzionalizzarli o di subire diversi trattamenti tecnologici, li rende compatibili per moltissimi utilizzi. Alcune potenziali applicazioni per le nanofibre includono: scaffold ingegneria tissutale, dispositivi di filtrazione, sensori, sviluppo di materiali e dispositivi elettronici [27-38].

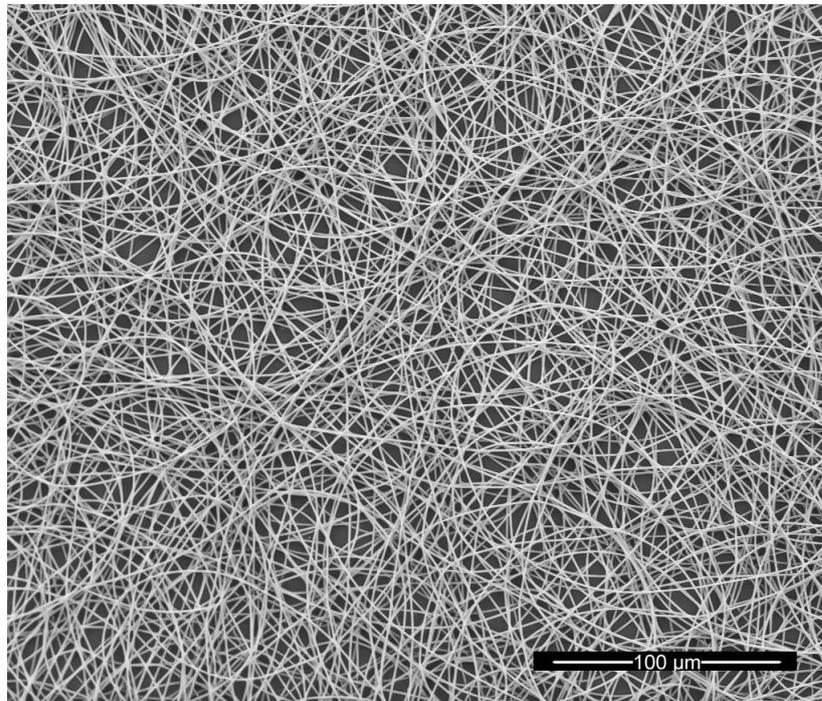


Fig.14 Esempio di stessuto elettrofilato [59].

Questo processo altro non è che la filatura di un liquido sottoposto ad un forte campo elettrico.

Tramite questo processo si possono ottenere nanofibre di: polimero, materiali ceramici, semiconduttori e compositi. L'unico materiale direttamente filabile è il polimero, gli altri vengono ottenuti indirettamente, richiedendo processi di post-trattamento sulle fibre, come ad esempio, tessuti ceramici necessitano una fase di sinterizzazione delle fibre [60].

Un sistema di elettrofilatura necessita di:

- Un generatore di alta tensione DC;
- Un collettore fisso o rotante, connesso al potenziale 0 V (terra);
- Siringa contenete la soluzione da elettrofilare passante attraverso un ago connesso al potenziale elevato.

Durante la filatura, l'elevata tensione imposta tra ago e collettore, porta alla nascita di un forte campo elettrico. Il liquido spinto da una pompa a portata costante, sottoposto al campo elettrico forma un cono di Taylor (Fig.15), ed una volta che la forza elettrostatica supera la tensione superficiale, si ottiene un getto di fluido che nel primo tratto segue il campo elettrico, fino ad entrare in una zona di forte instabilità (whipping instability). In tale zona la fibra inizia ad avere un moto vorticoso, ottenendo così un ulteriore assottigliamento e l'evaporazione del solvente [39]. Infine, si deposita sul collettore in modo del tutto casuale.

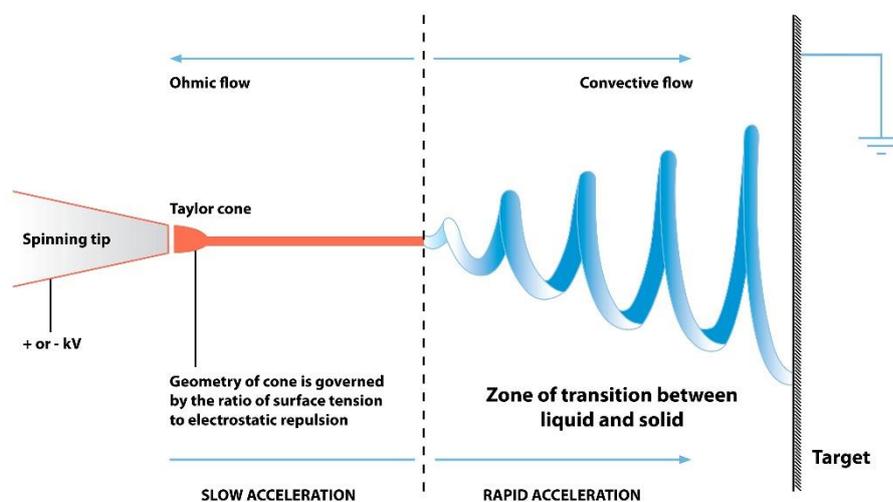


Fig.15 Diagramma che mostra la formazione di fibre mediante elettrofilatura [40].

Le fasi del processo sono quindi:

- Formazione del cono di Taylor;
- Distacco della vena fluida;
- Formazione del whipping instability;
- Deposizione su collettore.

Il processo ha diversi gradi di libertà, come tensione, distanza dal collettore, composizione della miscela, ecc. In funzione di tali parametri può cambiare la morfologia del tessuto, presentando difetti come gocce, fibre troppo spesse ed altro ancora. È necessario quindi trovare i parametri che diano le condizioni migliori [41], e ciò rende il processo di ottimizzazione dei parametri molto lungo. Il collettore può essere fisso o rotante, l'ultima tipologia permette di ottenere tessuti con spessori più omogenei, poiché la rotazione permette al tessuto di distribuirsi con omogeneità, o anche, aumentando di molto le velocità di rotazione, permette di ottenere delle direzioni preferenziali di orientazione delle fibre.

Parametri di soluzione [42]

Tensione superficiale: un'elevata tensione superficiale porta alla rottura del getto, che coalescendo si deposita sul collettore sotto forma di minuscole gocce, ottenendo una membrana di scarsa qualità. Si cerca quindi di ottenere soluzioni a ridotta tensione superficiale.

Viscosità: legata al peso molecolare del polimero e alla concentrazione della sostanza. Generalmente un fluido poco viscoso dà luogo ad un getto discontinuo.

Concentrazione: concentrazioni elevate oltre ad aumentare le dimensioni della fibra, possono portare anche ad una sua agglomerazione. Concentrazioni elevate aumentano anche la viscosità dando luogo a discontinuità del getto. Le migliori prestazioni si ottengono usando la minima concentrazione in peso di polimero possibile.

Peso molecolare: quest'ultimo è indice della lunghezza delle molecole utilizzate, molecole a basso peso, quindi piccole, danno luogo a molti difetti della fibra. Molecole ad elevato peso danno luogo a fibre senza difetti, ma spesse.

Parametri operativi:

Potenziale elettrostatico: questo dà luogo al campo elettrico che permette alla fibra di stirarsi. I suoi valori variano da un minimo necessario per il superamento della tensione superficiale, fino ad un massimo che dipende da molti fattori, che porterebbe ad un getto non continuo [43].

Portata del fluido: tale parametro deve essere ben bilanciato, facendo in modo che la portata elettrofilata non sia minore rispetto alla portata della pompa, per evitare accumuli di liquido sull'ago, o viceversa, getti discontinui.

Dimensione dell'ago: a parità di condizioni, si è visto che aghi più piccoli contribuiscono a ridurre il numero di difetti [44].

Distanza Ago-Collettore: tale distanza influenza molto l'intensità del campo elettrico. Inoltre, variando la distanza, varia anche il tempo che ha a disposizione l'elemento fluido per l'evaporazione del solvente, stirarsi e solidificarsi.

Condizioni ambientali: sperimentalmente si è visto che all'aumentare della temperatura diminuiscono le dimensioni della fibra [45], mentre con l'aumento dell'umidità aumentano i difetti fino a raggiungere la coalescenza.

2.6 Utilizzo di materiali per supercondensatori

La sostenibilità ambientale negli ultimi anni sta dirigendo la ricerca sempre più verso l'utilizzo di materiali ecocompatibili, spingendo anche la produzione dei materiali plastici, oggi ancora derivanti dal petrolio, a favore di materiali di origine naturale. Tali polimeri possono essere usati all'interno di supercondensatori EDLC sia come leganti che come separatore. Questo lavoro si è concentrato sullo studio di due polimeri, in particolare della possibilità di implementarli in supercondensatori.

I polimeri trattati sono stati Cellulosa e un nuovo polimero, il pullulano.

Cellulosa:

La cellulosa è il polisaccaride più abbondante in natura, questa è molto utilizzata in campo medico e deriva sostanzialmente da due fonti: cellulosa da tradizionali fonti vegetali e cellulosa batterica, ovvero ottenuta da biotecnologie. Nel primo caso la migliore sorgente di cellulosa è il cotone, che viene usata spesso tal quale [46]. La cellulosa batterica viene

invece escreta da alcuni batteri [47][48], tra cui il più famoso è *l'Acetobacter xylinum*, in forma di gel spugnoso, che altro non è che un reticolo di cellulosa come in Fig. 16.

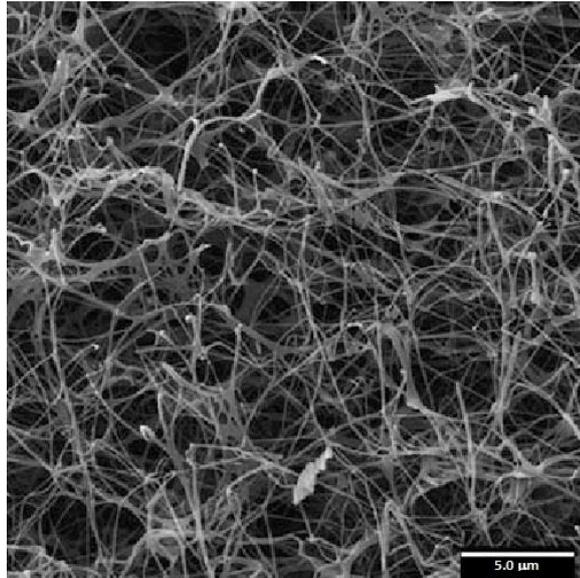


Fig.16 immagine SEM di cellulosa batterica liofilizzata che mostra la rete di nanofibre sintetizzata dai batteri Gluconacetobacter [49].

In questo lavoro è stato studiato un elettrofilato di cellulosa rigenerata. Questo è stato ottenuto partendo da una soluzione contenente diacetato di cellulosa (Fig. 17).

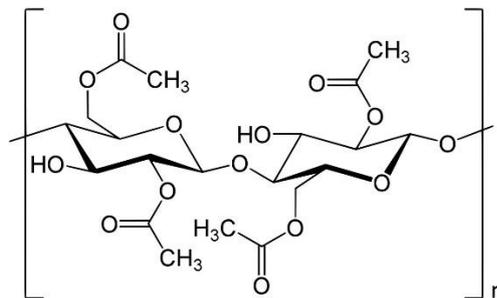


Fig.17 struttura chimica del diacetato di cellulosa.

L'elettrofilato ottenuto, dopo aver subito dei trattamenti termici con lo scopo di eliminare totalmente i solventi usati, viene immerso in una soluzione 0,1 M di NaOH in miscela acqua/etanolo (4:1) per 24h, dando origine alla rimozione dei gruppi acetilici nelle molecole di acetato di cellulosa, ottenendo la cellulosa rigenerata. Questa viene in seguito lavata in abbondante acqua per la rimozione dei gruppi (OH) [50]. Tale tessuto è già stato testato in molti studi relativi alle batterie Li-ione come separatore [51][52].

Pullulano:

Questo polisaccaride fu isolato per la prima volta dal brodo di coltura del fungo *Aureobasidium pullulans* [53]. Esso ha lo scopo di isolare la cellula dall'essiccazione e dalla predazione e si presenta come una polvere bianca, solubile in acqua ma non igroscopica. Questo polimero risulta essere non tossico, non mutageno in odore e commestibile, questo lo rende un perfetto materiale di origini naturali [54]. Viene infatti utilizzato nell'industria farmaceutica ed alimentare. In questo lavoro viene anche usato oltre che come separatore, anche come legante, grazie alle sue buone prestazioni come legante.

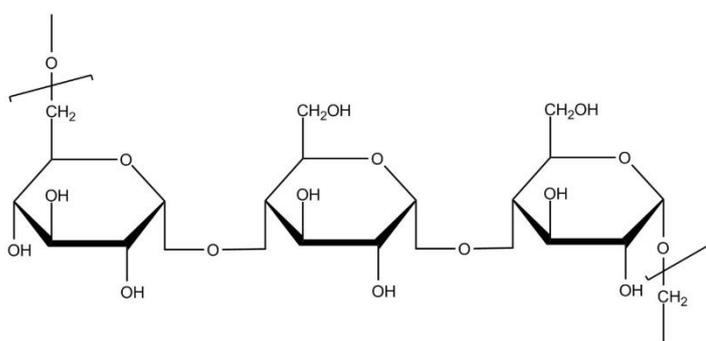


Fig.18 struttura chimica del pullulano.

3 Materiali e Metodi

In questo capitolo viene descritta l'intera parte sperimentale di questo lavoro, fornendo una descrizione quanto più dettagliata dei materiali utilizzati, e dei test effettuati che hanno permesso di valutarne le prestazioni.

3.1 Materiali

I materiali utilizzati in questo lavoro sono:

- Cellulosa elettrofilata da acetato di cellulosa, fornita dal Laboratorio della Prof.ssa Focarete del dipartimento di chimica "G. Ciamician" dell'Università di Bologna.;
- Polvere di Pullulano (Pullulano P0978, TCI);
- Soluzione 1 M di Litio trifluorometilsolfonil-Immide (LiTFSI, Sigma-Aldrich, purezza >99%) in Tetra-etilen-glicole-dimetil-etero (TEGDME, Sigma-Aldrich, purezza >99%);
- Liquido ionico: 1-Etil-3-metilimidazolio bis (trifluorometilsolfonil) immide (EMIM TFSI, Solvent Innovation, purezza >99%);
- Liquido ionico: 1-metil-1-butil pirrolidinio bis(trifluorometilsolfonil)immide (PYR₁₄TFSI, Solvionic, purezza >99,9%);
- Carbone commerciale PICA (ACT), trattato a 1050°C per 2 h in Argon;
- Carbone conduttivo (Carbon black);
- Collettore conduttivo di nickel foam pretagliato (Alantum, Munich, Germany, diametro 0.9 cm);
- Separatore di vetro borosilicato (Whatman[®] GF/A) diametro: 10 mm;
- Glicerolo (Sigma-Aldrich, purezza >99%).

La porosità del carbone utilizzato è stata studiata mediante isoterme di assorbimento/desorbimento di N₂ a 77°K con un porosimetro Micromeritics ASAP 2020.

Segue tabella riportante le conduttività degli elettroliti utilizzati:

Conduttività (mS/cm)	σ (30°)	σ (40°)	σ (60°)
EMIM-TFSI	12.60	15.10	25.70
LiTFSI in TEGDME	2.05	2.63	4.82
PYR ₁₄ TFSI	3.01	3.90	6.30

Tab.1 Conduttività degli elettroliti organici utilizzati a diverse temperature [55].

3.2 Elettrofilatura

La membrana di pullulano è stata realizzata all'interno di una glove box, così da avere delle condizioni di temperatura e umidità controllate (25°C, 45-50% RH).

L'intera apparecchiatura comprendeva:

- Pompa per siringa a portata costante;
- Ago metallico da 0.5 mm;
- Collettore cilindrico rotante;
- Apparecchiatura di sostegno per l'ago.

Durante il settaggio, sono state depositate le fibre in diversi vetrini e poi controllate al microscopio, fino al raggiungimento delle condizioni ottimali di settaggio.

Ai fini di caratterizzare morfologicamente le membrane, sono state effettuate delle immagini al microscopio a scansione elettronica (SEM) del dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari" dell'Università degli Studi di Bologna. Immagini che hanno permesso di ottenere delle informazioni qualitative riguardanti la presenza di difetti e la dimensione delle singole fibre. Queste sono illustrate e commentate nel Cap 4.

Tale analisi è stata possibile metallizzando con un sottile strato d'oro alcuni campioni, al fine di aumentare la rilevabilità. Lo strumento utilizzato è stato un microscopio Zeiss EVO 50.

La resistenza allo stress meccanico della membrana è stata condotta con l'utilizzo di un Dynamic Mechanical Thermal Analyzer (DMTA, TA Instruments Q800 series). Le analisi sono state eseguite su strisce rettangolari di tappetino, dalle dimensioni di 10 mm

di lunghezza per 5 mm di larghezza. Le misurazioni sforzo/deformazione sono state fatte a temperatura ambiente mediante l'applicazione di una forza di precarico di 0.01 N e con una velocità di 5mm min^{-1} .

3.3 Strumentazione elettrochimica per le misure

Per caratterizzare elettrochimicamente i separatori sono state effettuate delle “prove di spettroscopia di impedenza” (EIS). Queste prove hanno permesso di valutare la permeabilità all'elettrolita e la stabilità in esso dei separatori.

Tutte le prove elettrochimiche sono state eseguite con celle a T in teflon (Fig.19), dotate di tre collettori metallici, aventi un diametro di 10 mm. Esse permettono di fare sia misure a due elettrodi, sia misure a tre elettrodi. Tramite queste ultime, utilizzando un elettrodo di riferimento nel collettore centrale, è possibile effettuare misurazioni della semi cella, ad esempio misurare la tensione di un solo elettrodo.

Per i test sui separatori sono state effettuate delle EIS a due elettrodi con elettrodi di acciaio. Il separatore è stato interposto direttamente tra i due collettori cilindrici (Fig.19).



Fig.19 Cella a T utilizzata per i test elettrochimici.

Per la caratterizzazione del supercondensatore sono state fatte voltammetrie cicliche e cariche/scariche galvanostatiche che hanno permesso di valutare le prestazioni, l'assenza di reazioni irreversibili e la stabilità durante i cicli. Sono stati preparati due elettrodi circolari di nickel foam (diametro 9mm) ricoperti di materiale attivo, con interposto tra loro il separatore di pullulano, la procedura viene descritta nel Cap. 4. È stato fatto uso del terzo elettrodo usando come riferimento un disco di argento mantenuto in posizione tramite un disco di Whatman® GF/A.

Le misure sono state effettuate avvalendosi di un potenziostato/galvanostato EG&G Model 273°, un analizzatore di risposta in frequenza SI 1255 (Solartron) ed un incubatore Memmert IPP200 per il controllo della temperatura.

3.4 Metodo di valutazione della resistenza ionica delle membrane

Ogni elettrolita è caratterizzato da una propria conducibilità ionica, funzione di diversi fattori, come anche la temperatura. La presenza del separatore nella cella elettrochimica non può che ridurre la conducibilità ionica tra i due elettrodi e quindi aumentare l'ESR. Per valutare l'influenza che ha il separatore sulla ESR, è stata utilizzata la spettroscopia di impedenza EIS. Sono state effettuate più prove a diverse distanze temporali, per valutarne la stabilità chimica dei materiali nell'elettrolita, quindi l'assenza di reazioni chimiche. Sono state eseguite anche EIS a 40°C e 60°C per verificare che i separatori avessero buone prestazioni anche con il variare della temperatura.

I risultati ottenuti sono stati successivamente confrontati tra loro attraverso il parametro adimensionale di McMullin (vedi Cap.4.2).

Prima di effettuare le analisi EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy) sulle membrane, queste ultime sono state imbibite di elettrolita e collocate tra due contatti (elettrodi bloccanti in acciaio) in Bola. Ai capi della cella, durante le analisi, viene imposta una tensione oscillante e viene misurata la corrente che la attraversa.

Grazie a queste due grandezze, la tensione imposta e la corrente uscente, è possibile determinare l'impedenza equivalente al sistema elettrochimico studiato e di conseguenza proporre un semplice circuito elettrico come modello [21].

L'impedenza Z è:

$$Z=R+jX \quad (3.4.1)$$

dove R è la resistenza, rappresentante i fenomeni dissipativi e X è la reattanza, rappresentante i fenomeni di accumulo energetico presenti solo in regimi variabili nel tempo.

Il circuito equivalente (Fig.20) che descrive la membrana tra i due elettrodi bloccanti consiste in una resistenza in serie ad una capacitanza(C), R è la somma della resistenza ionica dell'elettrolita e del contributo dato dal separatore (trascurando i contributi elettronici dei collettori), mentre C è la risposta capacitiva del sistema.

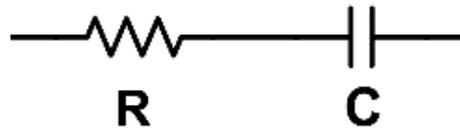


Fig.20 circuito equivalente di un separatore immerso in elettrolita.

In un diagramma di Nyquist ($-Z_{im}$ vs. Z_{Re}) la risposta ideale di un circuito di questo genere, sarebbe una retta parallela all'asse immaginario, che intercetta l'asse reale alle alte frequenze in corrispondenza di R .

Questa misura viene fatta in uno spettro di frequenze definite (200 kHz-100 mHz) e con una ampiezza della tensione imposta ben precisa (5mV).

3.4.1 Numero di McMullin

Il numero di McMullin può essere definito un indice di quanto il separatore aumenta la resistenza del sistema elettrolita/separatore al passaggio degli ioni, rispetto il sistema costituito dal solo elettrolita. Questo valore è il rapporto tra la resistività della cella comprensiva di separatore e la resistività del solo elettrolita, è quindi un numero maggiore di 1.

$$N_M = \frac{\rho_{eff}}{\rho_0} \quad (3.4.1.1),$$

dove ρ_{eff} è la resistività effettiva della cella (elettrolita più separatore), ρ_0 è la resistività del solo elettrolita (m/S).

Volendolo esprimere in termini di conduttività:

$$N_M = \frac{\sigma_0}{\sigma_{eff}} \quad (3.4.1.2),$$

essendo:

$$R = \frac{L}{\sigma S} \quad (3.4.1.3),$$

dove L è la distanza tra i due elettrodi, che coincide con lo spessore del separatore ed S è la superficie degli elettrodi.

Per ogni spettroscopia d'impedenza, viene preso il valore $\text{Re}[Z]$ ad alte frequenze, corrispondente ad $\text{Im}[Z]=0$ e normalizzato per la superficie del separatore. Questo sarà in valore di resistenza ionica della cella comprensiva di elettrolita, che sarà usato per calcolare il numero di McMullin.

3.5 Metodi di valutazione delle prestazioni di un supercondensatore

In questo lavoro di tesi, per valutare le prestazioni del supercondensatore realizzato, sono state effettuate misure di spettroscopia d'impedenza, EIS, che hanno permesso di valutare il valore di ESR. Per il calcolo dell'efficienza sono state effettuate cariche/scariche galvanostatiche a diverse correnti, riferendosi a correnti specifiche, prendendo come massa, la quantità di materiale attivo depositato sugli elettrodi durante il coating. Le correnti usate sono 0.5 A/g, 1 A/g, 2 A/g, 4 A/g per la cella con il 20% di legante e 0.5 A/g, 1 A/g, 2 A/g, 5 A/g per la cella con il 10%. La scelta di tali correnti non può essere casuale, poiché si rischierebbe o di danneggiare la cella, sottoponendola a correnti troppo elevate, oppure di imporre correnti troppo basse, lontane da quelle che sono le reali correnti di utilizzo.

Infine, per il calcolo della stabilità, sono stati effettuati migliaia cicli di carica e scarica a 1 A/g (riferito alla quantità di materiale attivo depositato) e valutato l'andamento della capacità ogni 200 cicli.

4 Risultati

4.1 Realizzazione della membrana di pullulano

La soluzione per l'elettrofilatura era composta da polvere di pullulano al 23% w/V in acqua Milli-Q, solubilizzata per circa 90 minuti. È stato necessario lasciare a riposo la soluzione nel cristallizzatore per permettere la fuoriuscita delle bolle formatesi a causa dell'elevata viscosità.

Le condizioni ottimali trovate per la filatura sono state:

- Flow rate 1 mL/h;
- Tensione 18 kV;
- Distanza ago collettore: 20 cm.

La membrana ottenuta in Fig.27 ha presentato uno spessore di 0,055 mm.

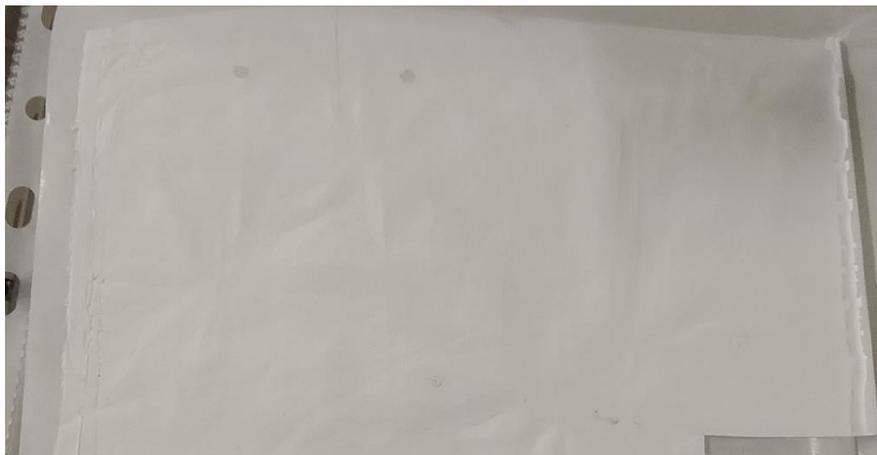


Fig.21 Campione di pullulano elettrofilato.

A seguito della filatura la membrana è stata lasciata per 1h alla temperatura di 80°C, per eliminare ogni traccia di solvente.

La Fig.22 mostra il diagramma di sforzo-deformazione del tappetino di pullulano, che mostra avere buone proprietà meccaniche. Il tappetino ha mostrato un modulo elastico $E = 85 \pm 27$ Mpa, una sollecitazione a rottura $\sigma_{\max} = 3.4 \pm 0.4$ MPa ed una deformazione a

rottura $\epsilon_{\max} = 32 \pm 9 \%$ l'elevata incertezza è giustificata dall'ordine casuale in cui sono posizionate le fibre.

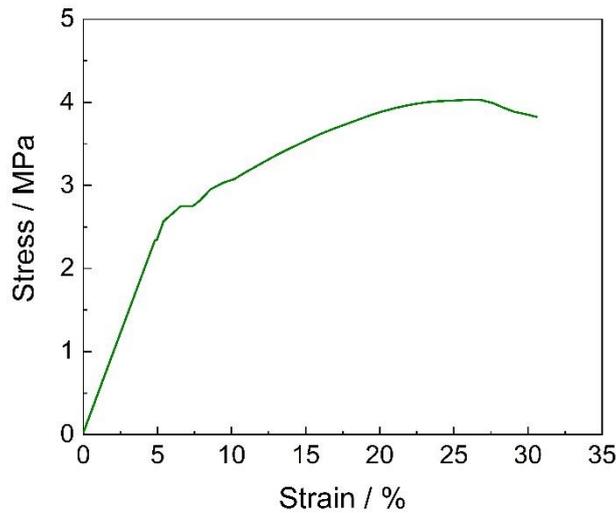


Fig. 22 Curva sforzo-deformazione del pullulano elettrofilato.

La cellulosa è stata invece filata con una distanza ago-collettore di 15 cm e una tensione di 15 kV, avente uno spessore di 0.022 mm.

4.2 Immagini SEM

Il tessuto di pullulano realizzato e il campione di cellulosa rigenerata, sono stati analizzati mediante microscopia a scansione elettronica SEM. Dalle Fig.23-28 si nota che entrambi gli elettrofilati possiedono una distribuzione del tutto casuale delle fibre.

Il Pullulano [Fig.23-25] tra i due è il campione con meno difetti, con dimensioni delle fibre omogenee, aventi un diametro medio di $0.351\mu\text{m}$. La cellulosa rigenerata [Fig.26-28] presenta delle fibre di dimensioni non omogenee, aventi un diametro medio di $0.617\mu\text{m}$, superiore al pullulano.

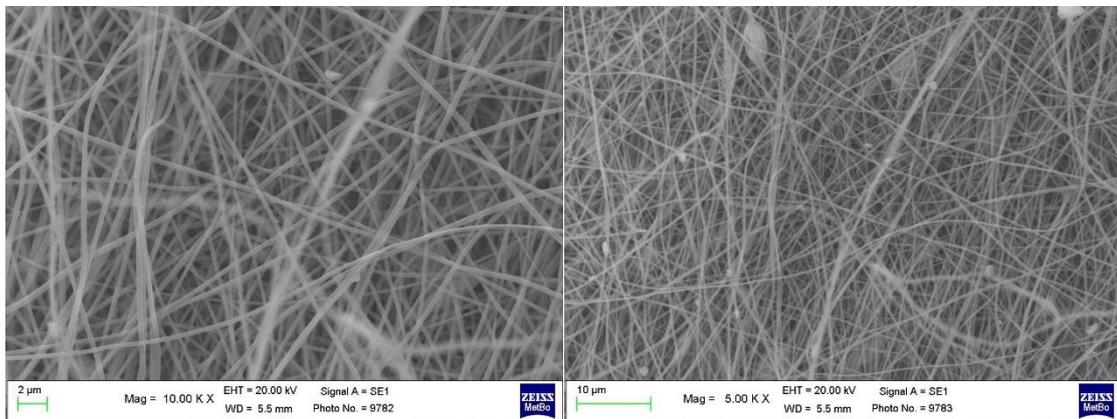
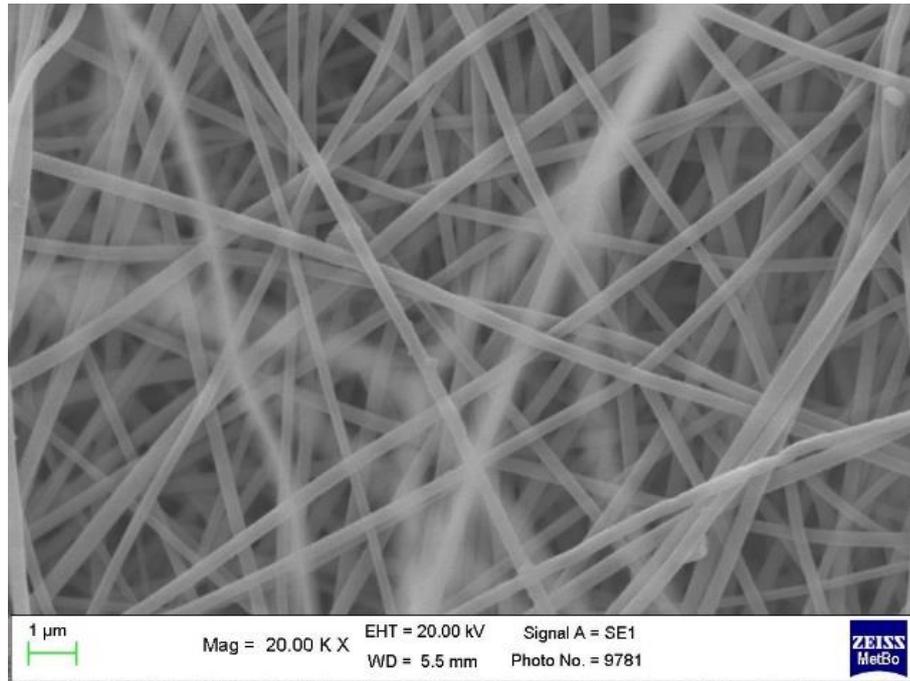


Fig.23-25 Immagini SEM di pullulano elettrofilato.

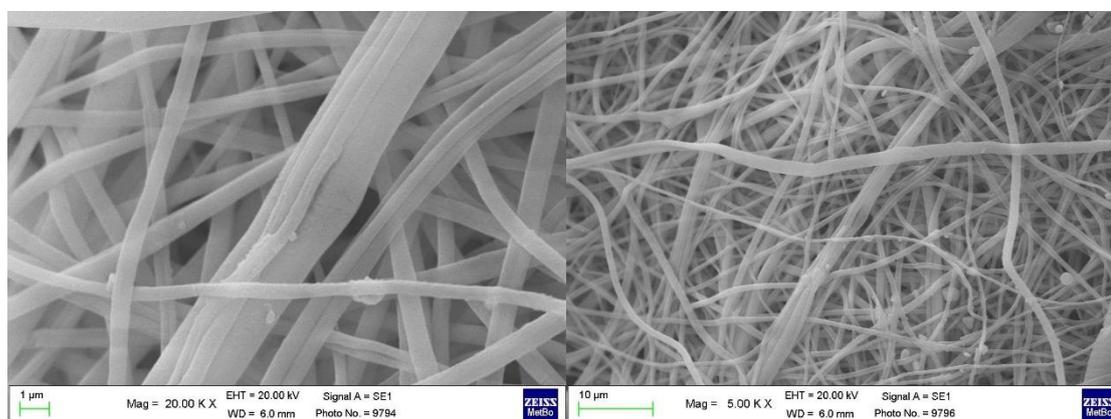
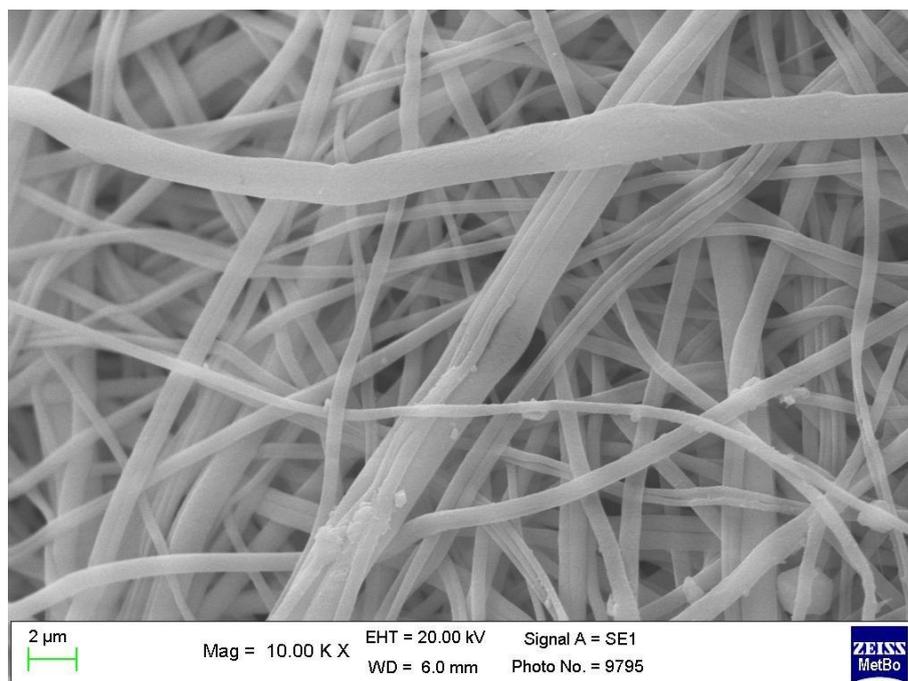


Fig.26-28 Immagini SEM di cellulosa elettrofilata.

4.3 Prove elettrochimiche sulle membrane elettrofilate

Tutte le membrane utilizzate per le analisi sono state inizialmente tagliate in dischi da 12mm, poste sottovuoto per tutta la notte, così da eliminare l'eventuale presenza di acqua, imbibite sottovuoto con l'elettrolita e, solo successivamente, assemblate in glove box (mBRAUN LABmaster sp $O_2 < 0.1\text{ppm}$, $H_2O < 0.1\text{ppm}$), all'interno delle celle (BOLA) precedentemente descritte.

Le prime misure sono state eseguite alla temperatura di 30°C , con almeno due misure a distanza di 24h per valutare la stabilità delle membrane in presenza dell'elettrolita.

Oltre che alla temperatura di 30°C, sono state fatte prove di spettroscopia di impedenza alla temperatura di 40°C e 60°C, anche queste ripetute due volte, a distanza di 24h.

4.3.1 Pullulano

La membrana di pullulano aveva uno spessore di 0,055mm e un diametro di 10 mm, pari alla dimensione del collettore, di seguito i diagrammi di Nyquist nei diversi elettroliti Fig 29-31:

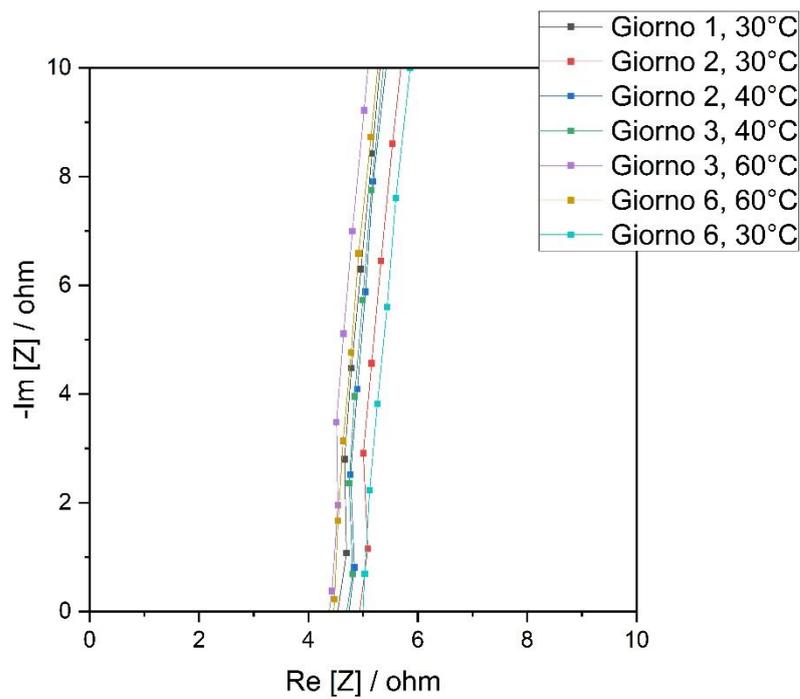


Fig.29 Diagramma di Nyquist a diverse temperature di pullulano elettrofilato in $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$ (500 kHz-100 mHz).

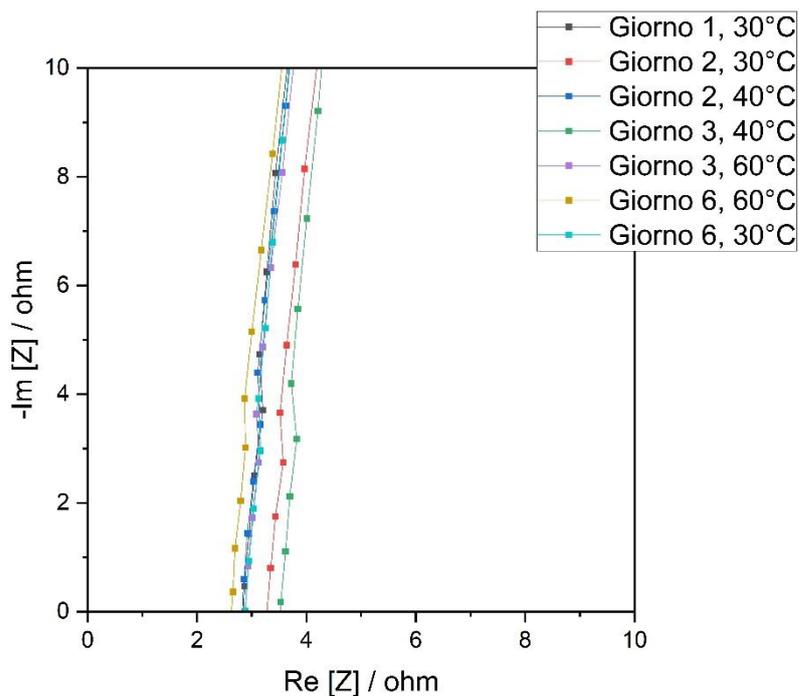


Fig.30 Diagramma di Nyquist a diverse temperature di pullulano elettrofilato in EMIM-TFSI (500 kHz-100 mHz).

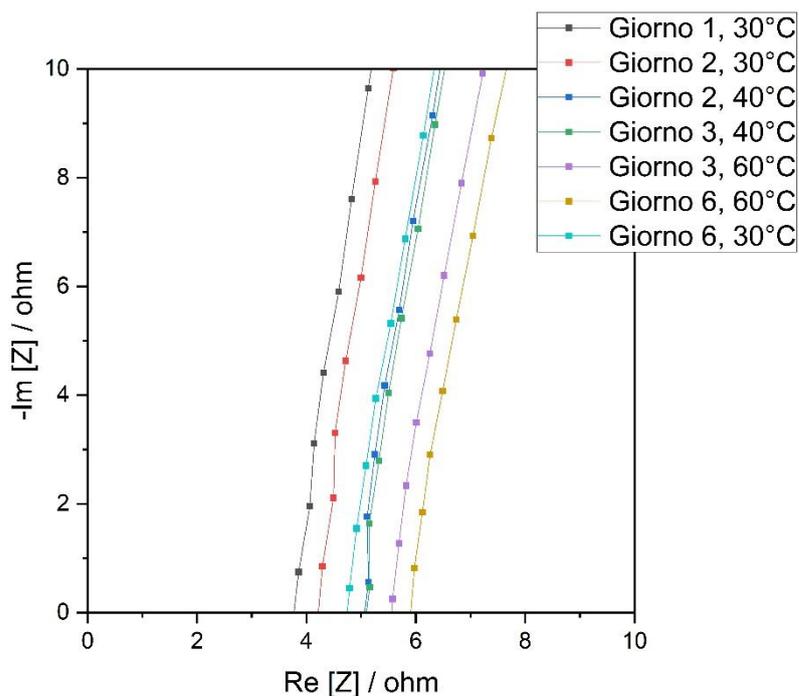


Fig.31 Diagramma di Nyquist a diverse temperature di pullulano elettrofilato in LiTFSI in TEGDME (500 kHz-100 mHz).

I valori di resistenza (normalizzati all'area) valutati all'intercetta, sulla base reale ad alte frequenze, corrispondenti alla resistenza dell'intero sistema elettrolita più separatore, sono riportati in Tab.2:

Pullulano	Resistenza [ohm cm ²]		
	PYR ₁₄ TFSI	EMIM-TFSI	LiTFSI in TEGDME
Giorno 1, 30°C	3.57	2.24	2.96
Giorno 2, 30°C	3.88	2.58	3.31
Giorno 2, 40°C	3.72	2.22	3.98
Giorno 3, 40°C	3.69	2.77	4.01
Giorno 3, 60°C	3.44	2.26	4.37
Giorno 6, 60°C	3.50	2.07	4.63
Giorno 6, 30°C	4.02	1.94	3.99

Tab.2 Valori di resistenza normalizzati all'area geometrica della membrana di pullulano nei diversi elettroliti.

Questi valori, le conducibilità degli elettroliti e le dimensioni della membrana, sono poi stati utilizzati per il calcolo del numero di McMullin riportati in Tab.3

Pullulano	n° McMullin		
	PYR ₁₄ TFSI	EMIM-TFSI	LiTFSI in TEGDME
Giorno 1, 30°C	1.95	5.13	1.10
Giorno 2, 30°C	2.12	5.90	1.23
Giorno 2, 40°C	2.64	6.10	1.91
Giorno 3, 40°C	2.62	7.61	1.92
Giorno 3, 60°C	3.94	10.57	3.83
Giorno 6, 60°C	4.01	9.65	4.06
Giorno 6, 30°C	2.20	4.44	1.48

Tab. 3 Numeri di McMullin per il pullulano nei diversi elettroliti.

I diagrammi di Nyquist e le tab. 2-3 mostrano che il pullulano presenta una buona stabilità in tutti gli elettroliti, questo è mostrato anche dall'andamento del numero di McMullin. Esso infatti a 30°C risulta essere molto stabile, anche dopo le prove a diversa temperatura. Normalmente, come dimostrano anche i dati di conducibilità in Tab.1, la conducibilità ionica degli elettroliti dovrebbe aumentare con l'aumento di temperatura, quindi, la resistenza dovrebbe diminuire. Tuttavia, i dati mostrano per il pullulano un andamento opposto. Possiamo giustificare tale fenomeno tramite la dilatazione termica delle singole fibre della membrana, che aumentando il loro diametro, diminuiscono lo spazio a disposizione dell'elettrolita, dunque aumentano la resistenza al passaggio degli ioni.

Comunque, il pullulano a seguito del riscaldamento, come mostrano i dati in Tab.3, subisce una modificazione reversibile, poiché tornando a valori prossimi a quelli misurati prima del riscaldamento il numero di McMullin torna al valore che aveva a 30°C.

4.3.2 Cellulosa

La membrana di cellulosa aveva uno spessore di 0.020mm e un diametro di 10 mm, pari alla dimensione del collettore, di seguito i diagrammi di Nyquist nei diversi elettroliti Fig.32-34:

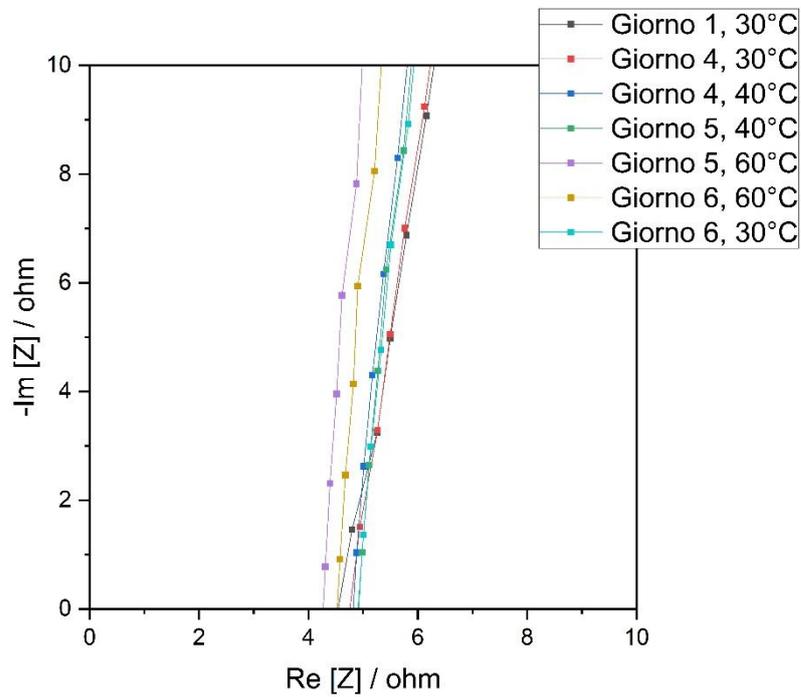


Fig.32 Diagramma di Nyquist a diverse temperature di cellulosa elettrofilata in $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$ (500 kHz-100 mHz).

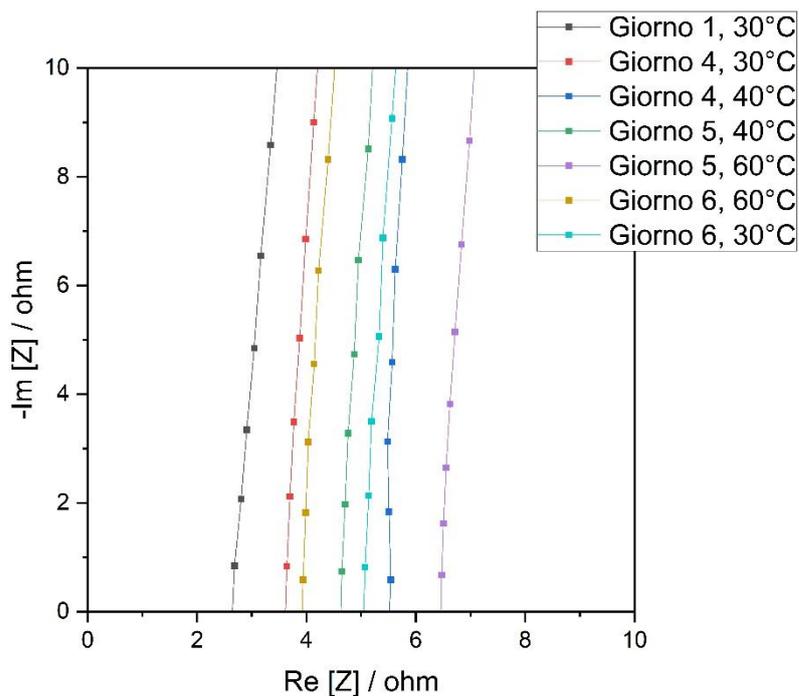


Fig.33 Diagramma di Nyquist a diverse temperature di cellulosa el. in EMIM-TFSI (500 kHz-100 mHz).

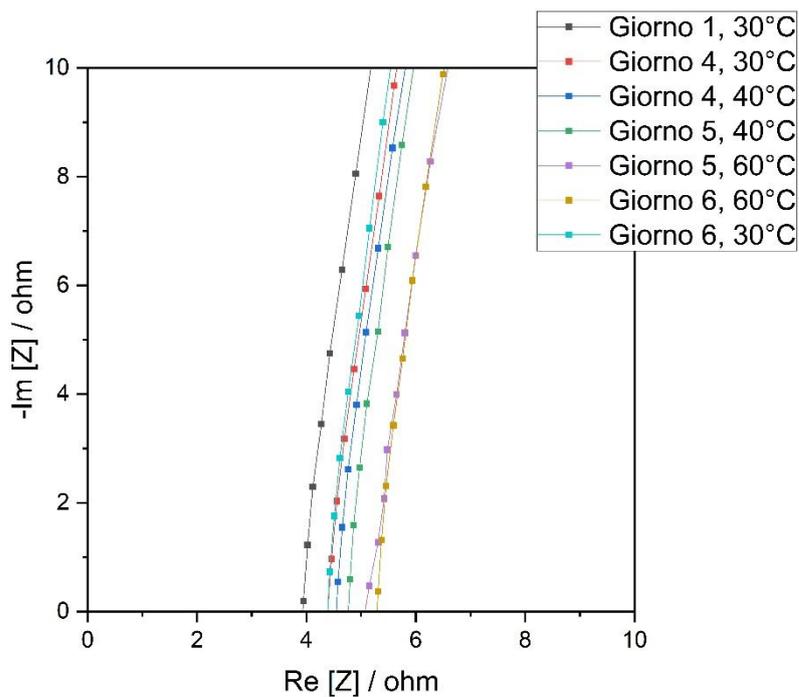


Fig.34 Diagramma di Nyquist a diverse temperature di cellulosa elettrofilata in LiTFSI in TEGDME (500 kHz-100 mHz).

I valori di resistenza (normalizzati all'area) valutati all'intercetta, sulla base reale ad alte frequenze, corrispondenti alla resistenza dell'intero sistema elettrolita più separatore, sono riportati in Tab.4:

Cellulosa	Resistenza [ohm cm ²]		
Giorno, Temperatura	PYR ₁₄ TFSI	EMIM-TFSI	LiTFSI in TEGDME
Giorno 1, 30°C	3.57	2.08	3.09
Giorno 4, 30°C	3.74	2.84	3.44
Giorno 4, 40°C	3.79	4.34	3.57
Giorno 5, 40°C	3.86	3.64	3.75
Giorno 5, 60°C	3.35	5.07	4.01
Giorno 6, 60°C	3.56	3.13	4.15
Giorno 6, 30°C	3.86	3.97	3.45

Tab.4 Valori di resistenza normalizzati all'area geometrica della membrana di cellulosa nei diversi elettroliti.

Cellulosa	n° McMullin		
Giorno, Temperatura	PYR ₁₄ TFSI	EMIM-TFSI	LiTFSI in TEGDME
Giorno 1, 30°C	5.38	13.11	3.17
Giorno 4, 30°C	5.63	17.91	3.52
Giorno 4, 40°C	7.38	32.73	4.71
Giorno 5, 40°C	7.54	2745	4.94
Giorno 5, 60°C	10.56	65.20	9.66
Giorno 6, 60°C	11.21	40.17	10.02
Giorno 6, 30°C	5.80	24.99	3.53

Tab. 5 Numeri di McMullin per la cellulosa nei diversi elettroliti.

Anche in questo caso, valgono le stesse considerazioni fatte per il pullulano, fatta eccezione per la cellulosa in EMIM-TFSI come elettrolita. In questo caso si nota (Tab.5) un leggero aumento temporale del numero di McMullin, quindi tale combinazione risulta essere meno stabile delle altre. Inoltre, la cellulosa presenta dei valori di McMullin maggiori rispetto al pullulano, dovuto alla dimensione delle fibre che risultano avere un diametro doppio rispetto al pullulano.

4.4 Porosimetria del carbone utilizzato

La porosità del carbone è la caratteristica principale che interessa gli elettrodi di un supercondensatore, la prevalenza di mesopori, rispetto a micropori può modificare come detto prima l'andamento del processo di carica. Sono state fatte delle misure di porosità mediante l'uso del porosimetro Micromeritics ASAP 2020 (Fig. 35).

L'analisi Brunauer-Emmett-Teller (BET) dell'isoterma, Fig.35 a, ha fornito un valore di superficie specifica pari a $1960 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. La Fig.35 b, mostra la distribuzione dei pori all'aumentare del loro volume, da queste si nota una elevata presenza di pori con un diametro di 2.5 nm. La Fig.35 c, riporta il volume cumulativo dei pori aventi un diametro maggiore di 0.4 nm, con un valore di $1.19 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$.

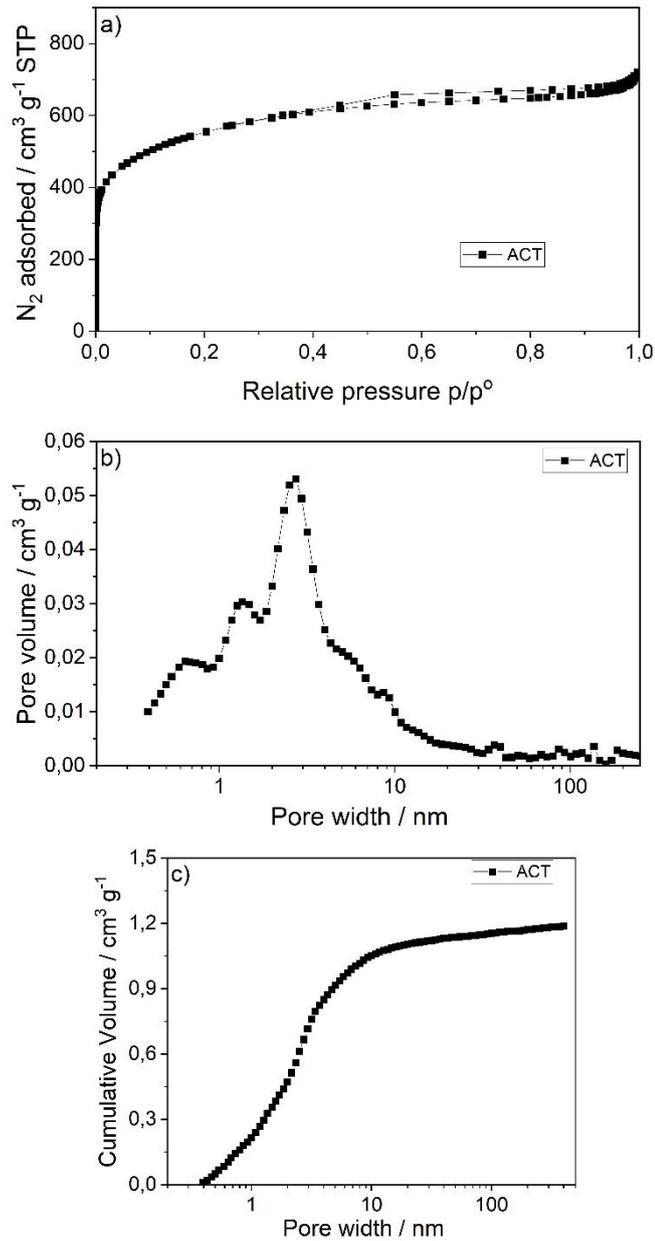


Fig.35 a) Isotherma di assorbimento-desorbimento di N_2 in funzione di p/p_0 intervallo da $2.95 \cdot 10^{-7}$ a 0.999 e DFT. b) volume incrementale dei pori e c) volume cumulativo dei pori.

4.5 Preparazione degli elettrodi e del supercondensatore

Tra tutte le combinazioni testate, la membrana di pullulano in EMIM-TFSI risulta avere il più basso valore di resistenza, pari a circa $2.3 \Omega cm^2$. Tale proprietà, insieme alla sua stabilità in questo elettrolita, ci ha portato a sceglierlo come polimero per testare la

fattibilità di un suo utilizzo in un supercondensatore. Il pullulano in questa parte del lavoro oltre che ad essere usato come separatore (elettrofilato) è stato usato anche come legante per tenere il materiale elettrodico sul collettore

Per verificare la fattibilità dell'utilizzo di pullulano come legante sono stati preparati elettrodi con diversi mass loading e diverse percentuali di legante.

La tecnica usata per la preparazione degli elettrodi è stata il "drop casting" su collettori circolari (9 mm di diametro) di nickel foam precedentemente pressati a 500 psi. È stata preparata una soluzione acquosa allo 0.82%_w di Pullulano e Glicerolo (in ugual peso), il glicerolo è stato usato come agente plasticizzante [56][57].

- **Coating con 20% legante:**

È stato preparato un vial contenete 807 mg della soluzione precedentemente citata, quindi con un contenuto di legante (pullulano più glicerolo) pari a 6,7 mg, ad esso sono stati aggiunti 23,5 mg di ACT e 3,5 mg di carbone conduttivo, quest'ultimo con lo scopo di migliorare le proprietà conduttive del materiale attivo. In questo modo, la composizione del materiale attivo risulta essere:

20% legante / 70% ACT / 10% carbone conduttivo.

Sono stati fatti diversi cicli di coating, ad ogni coating seguiva un'asciugatura prima esclusivamente termica (10 minuti), dopo sottovuoto (10 minuti). Sono stati effettuati tre cicli di coating, preparando sei elettrodi. Con mass loading compresi tra 3,58 mg/cm² e 4,57 mg/cm².

- **Coating con 10% legante:**

È stato preparato un vial contenete 573 mg della soluzione precedentemente citata, quindi con un contenuto di legante (pullulano più glicerolo) pari a 4,7 mg, ad esso sono stati aggiunti 40,2 mg di ACT e 2,3 mg di carbone conduttivo, quest'ultimo con lo scopo di migliorare le proprietà conduttive del materiale attivo. In questo modo, la composizione del materiale attivo risulta essere:

10% legante / 85% ACT / 5% carbone conduttivo.

I cicli di coating sono stati identici a quelli utilizzati per gli elettrodi con il 20% di legante. Tramite questi sono stati ottenuti elettrodi con mass loading compresi tra 7.50mg/cm² e 6.29mg/cm².



Fig.36 Elettrodo di nickel foam dopo il coating di ACT con pullulano come legante.

Dopo essere stati posti sottovuoto per l'intera notte ed aver imbibito sottovuoto sia il separatore che gli elettrodi, sono state assemblate entrambe le celle elettrochimiche (20% e 10% legante) usando il pullulano elettrofilato come separatore, l'EMIM-TFSI come elettrolita e un disco d'argento come riferimento, il tutto in atmosfera controllata (glove box).

4.6 Caratterizzazione elettrochimica dei supercondensatori

Le prime misure effettuate sulle celle elettrochimiche assemblate, sono state misure di spettroscopia d'impedenza, sia dei singoli elettrodi che dell'intera cella, queste ci hanno permesso di valutare la resistenza in serie equivalente ESR.

4.6.1 Cella con 20% di legante

La Fig. 37 mostra il diagramma di Nyquist dei singoli elettrodi che dell'intera cella, avente una massa totale del materiale depositato sugli elettrodi di 8.2 mg cm^{-2} . Il valore di resistenza (normalizzato all'area) valutato all'intercetta, sulla base reale ad alte frequenze, corrispondente alla resistenza dell'intera cella risulta essere di $3.18 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$. Questo valore indica che il pullulano lega in maniera efficace il materiale elettrodico.

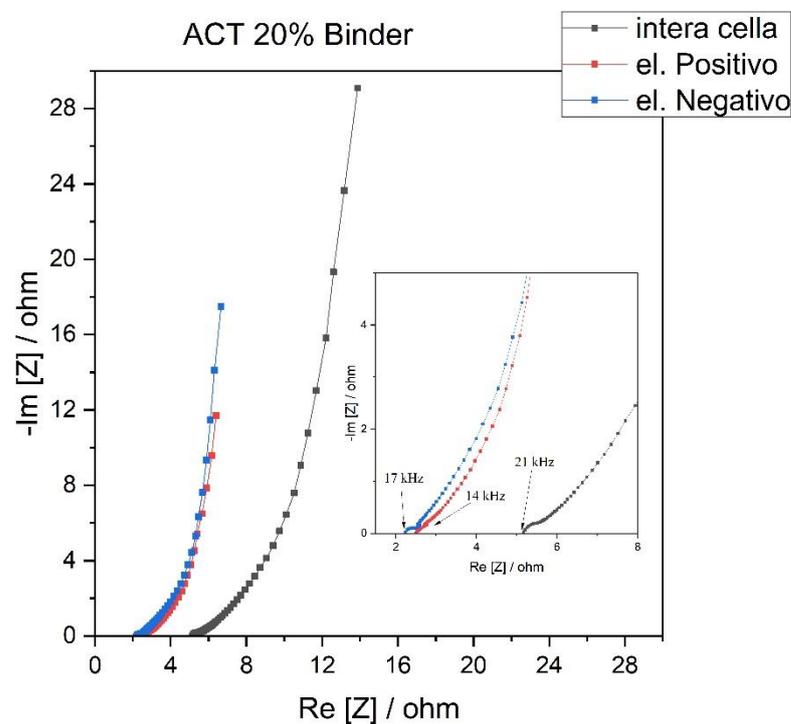


Fig.37 Diagramma di Nyquist dell'intera cella e dei singoli elettrodi, Bola con 20% legante (500 kHz-100 mHz).

Sono state effettuate prima delle voltammetrie a singolo elettrodo con uno scan rate di 40 mV s^{-1} mostrate in Fig. 38. Il loro profilo a scatola è simile a quello atteso per gli elettrodi di supercondensatori EDLC. L'analisi delle curve fornisce valori di capacitance

di 45 F g^{-1} per l'elettrodo positivo e 60 F g^{-1} per l'elettrodo negativo, con una capacitanza media sull'intero intervallo di tensione, normalizzata solo alla massa del carbone depositato, pari a 65 F g^{-1} . Inoltre, le voltammetrie indicano che alle tensioni pari a -1.5 V e 1.4 V vs Ag (riferimento) non si hanno reazioni elettrochimiche secondarie, ciò ci ha permesso di testare l'intera cella alla tensione di 3.2 V .

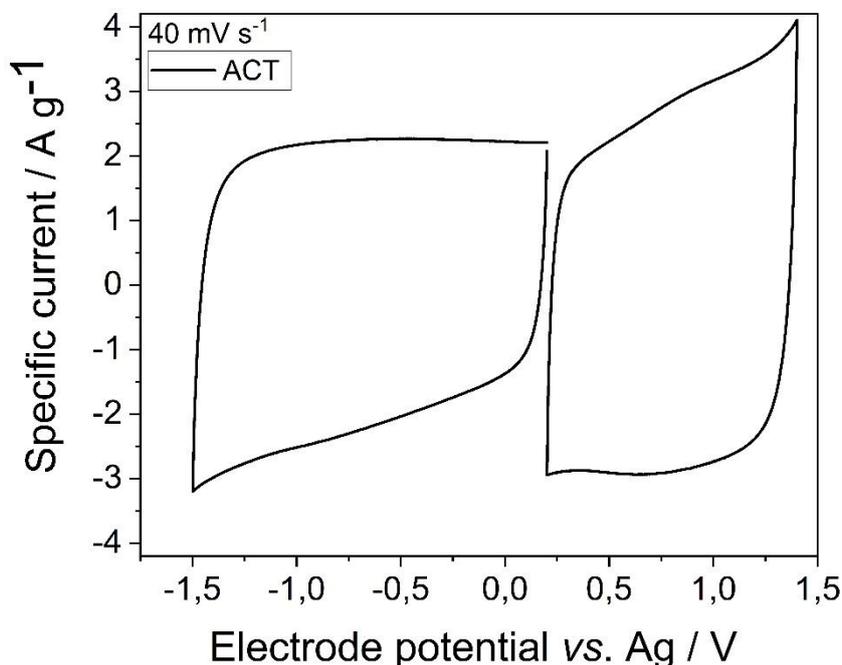


Fig.38 Voltammetrie cicliche di singolo elettrodo, scan rate 40 mV s^{-1} .

Le Voltammetrie cicliche, Fig.39, sono state realizzate eseguendo ripetuti cicli a diverse velocità di scansione, esattamente: 5 mV/s ; 10 mV/s ; 40 mV/s ; 50 mV/s ; 100 mV/s ; 150 mV/s ; 200 mV/s . con un intervallo di tensione tra 0 V e 3.2 V . La loro simmetria indica l'assenza di reazioni chimiche irreversibili indice di una buona compatibilità tra il pullulano e l'elettrolita utilizzato (EMIM-TFSI).

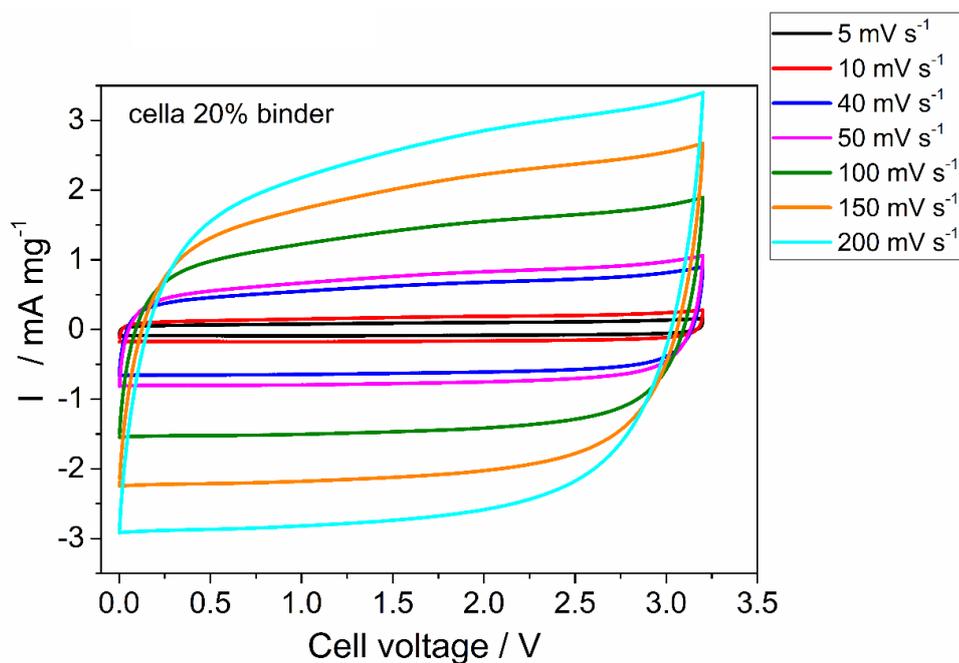


Fig.39 Voltammetrie cicliche a diversi scan rate, cella con 20% legante.

Le capacitance a diversi scan rate sono state calcolate durante la scarica, dalla pendenza del grafico, corrente integrata nel tempo vs tensione. I valori sono riportati in Fig.40.

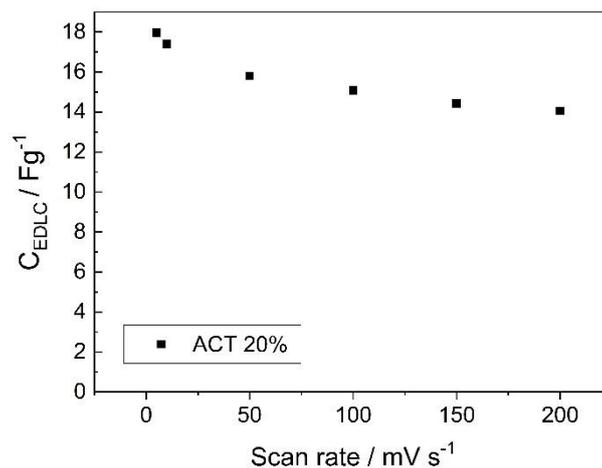


Fig.40 Andamento della capacitance della cella con 20% di legante durante le voltammetrie a diversi scan rate.

La Fig.41 riporta l'andamento di cicli di carica e scarica a corrente costante (galvanostatiche). Questi effettuati a diverse correnti specifiche mostrano un'elevata efficienza coulombica, anche alle alte correnti. La bassa ESR determina una caduta ohmica trascurabile.

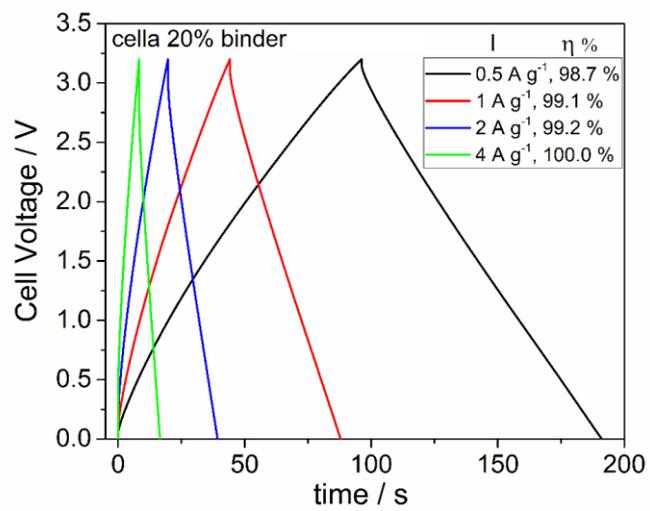


Fig.41 Galvanostatiche a differenti correnti specifiche, cella con 20% legante, riportante anche i valori di efficienza coulombica.

4.6.2 Cella con 10% di legante

La Fig.42 mostra il diagramma di Nyquist delle spettroscopie d'impedenza effettuate sia sui singoli elettrodi che sull'intera cella, avente una massa totale di materiale depositato pari a 13.75 mg cm^{-2} . Il valore di resistenza (normalizzato all'area) valutato all'intercetta, sulla base reale ad alte frequenze, corrispondente alla resistenza dell'intera cella risulta essere di $1.7 \Omega \text{ cm}^2$. Anche in questo caso, con il 10% di legante, il pullulano risulta legare bene il materiale elettrodico al collettore.

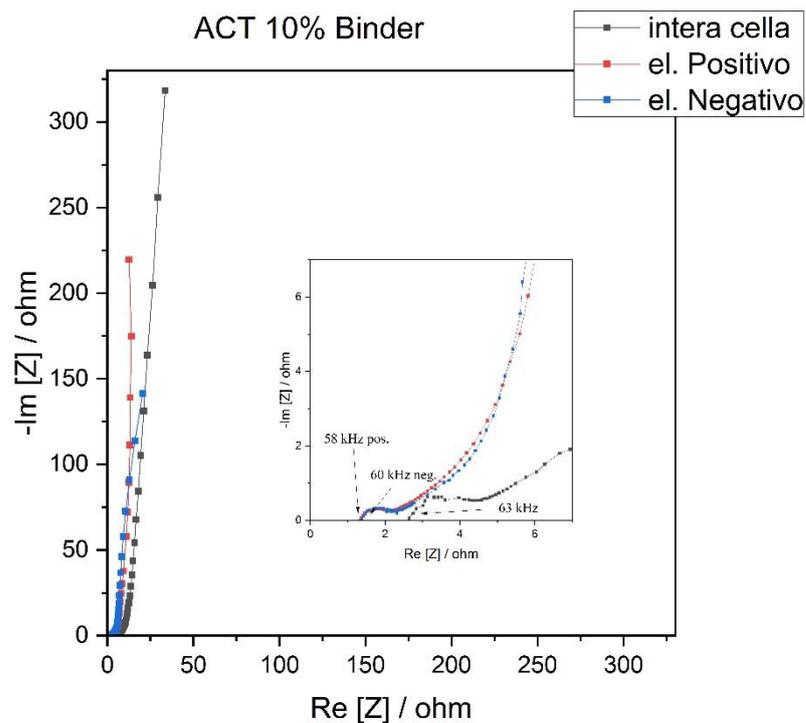


Fig.42 diagramma di Nyquist su intera cella e sui singoli elettrodi, cella con 10% legante (500 kHz-100 mHz).

Le voltammetrie cicliche in Fig.43 risultano essere simmetriche anche in questo caso, il che mostra buona stabilità del pullulano come legante anche con differenti percentuali.

Le correnti specifiche, e conseguentemente le capacitance specifiche, sono circa il 30% in meno rispetto alla cella con il 20% di legante. Tale differenza si può imputare al carico maggiore di carbone e alla minore percentuale sia di legante che di carbone conduttivo, che non permettono di sfruttare efficacemente tutto il materiale elettrodico, per il processo di carica.

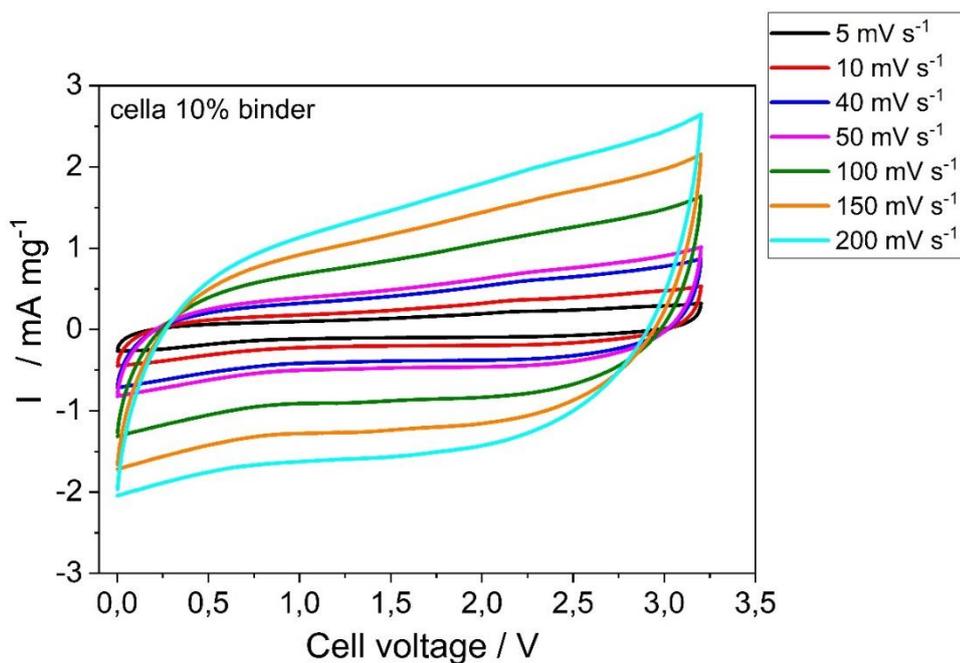


Fig.43 Voltammetrie cicliche a diversi scan rate, cella con 10% legante.

La Fig.44 riporta l'andamento di cicli di carica e scarica a corrente costante (galvanostatiche). Questi effettuati a diverse correnti specifiche mostrano un'elevata efficienza coulombica, anche utilizzando il 10% di binder.

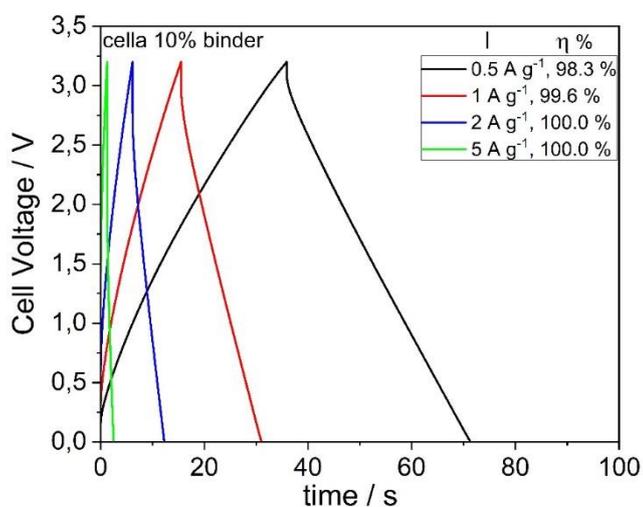


Fig.44 Galvanostatiche a differenti correnti specifiche, con efficienze coulombiche, cella con 10% legante.

4.6.3 Confronto tra le diverse percentuali di legante

Il diagramma di Ragone in Fig.45 confronta i valori di energia specifica e potenza specifica a diverse correnti di EDLC con diversa percentuale di legante, valutate tramite i dati delle prove galvanostatiche in Fig.41 e 44 con l'uso delle eq. 4.4.1 e 4.4.2.

Le equazioni utilizzate per il calcolo sono:

$$E = I \int V \cdot \frac{dt}{3600 m_c} \quad (4.6.3.1),$$

$$P = 3600 \cdot \frac{E}{\Delta t m_c} \quad (4.6.3.2).$$

dove m è la massa totale elettrodica.

Entrambe le celle mostrano elevati valori di potenza specifica alle elevate a correnti specifiche (4-5 A g⁻¹), rispettivamente 57 kW kg⁻¹ per la cella con il 20% di legante e 38 kW kg⁻¹ per la cella con il 10% di legante. Mostrano anche elevati valori di energia specifica alle basse correnti (0.5 A g⁻¹), 11 Wh kg⁻¹ per la cella con il 20% di legante e 7.2 Wh kg⁻¹ per la cella con il 10% di legante.

La differenza rilevante di energia specifica tra le due celle potrebbe essere giustificata dal fatto che la cella con il 10% di legante presentava un elevato mass loading ma una percentuale di carbone conduttivo inferiore (5%) che ha arreso il collegamento elettrico tra le varie particelle di carbone più difficoltoso, non sfruttando appieno la superficie degli elettrodi.

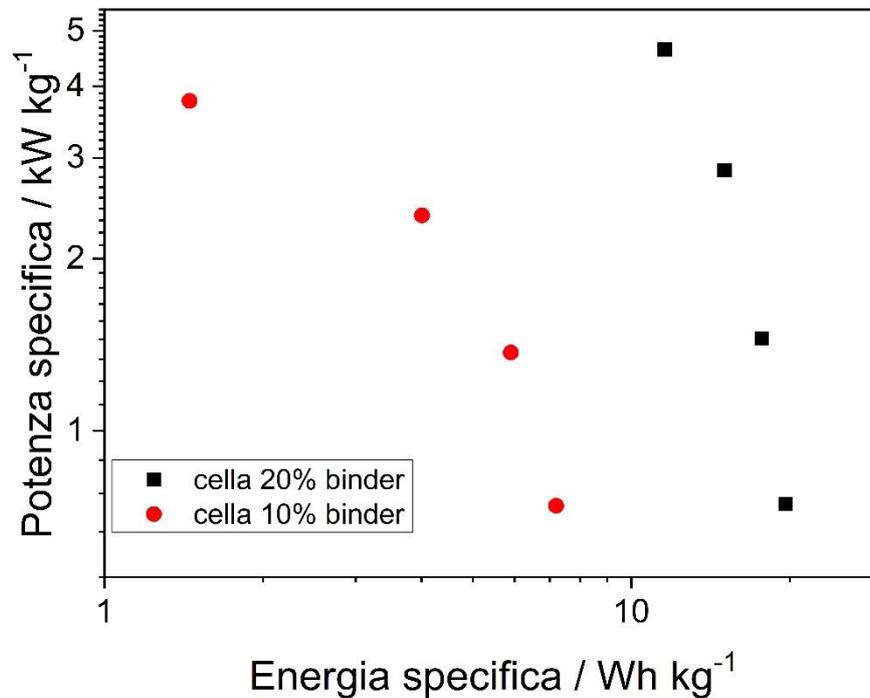


Fig.45 Diagramma di Ragone dei supercondensatori a base di pullulano ed EMIM-TFSI.

La stabilità dei supercondensatori assemblati è stata valutata mediante cicli di carica e scarica con una corrente specifica costante, pari a 1 A/g e una tensione tra 0 V e 3.2V. Ogni 200 cicli è stata poi calcolata la capacità, e ne è stato riportato l'andamento in funzione dei cicli, come variazione percentuale del valore iniziale in Fig.46.

Entrambe le celle mostrano dopo 2000 cicli una capacità pari al 90% di quella iniziale, avente un valore calcolato (escludendo legante e carbone conduttivo) pari a:

- 21 F g⁻¹, Bola con 20% legante;
- 6 F g⁻¹, Bola con 10% legane,

valori calcolati moltiplicando la corrente per la pendenza della tensione, ovvero dividendo la corrente per la variazione di tensione nel tempo, come riportato nell'eq.4.5.3.1,

$$C = \frac{i}{dV/dt} \quad (4.6.3.1),$$

dove C è espressa in farad, il tutto diviso per la massa di materiale depositato sugli elettrodi.

Il supercondensatore realizzato con il 10% di legante (Fig.42-a) è stato testato fino a 5000 cicli, e ha mostrato una capacità di circa 75% al ciclo n°5000.

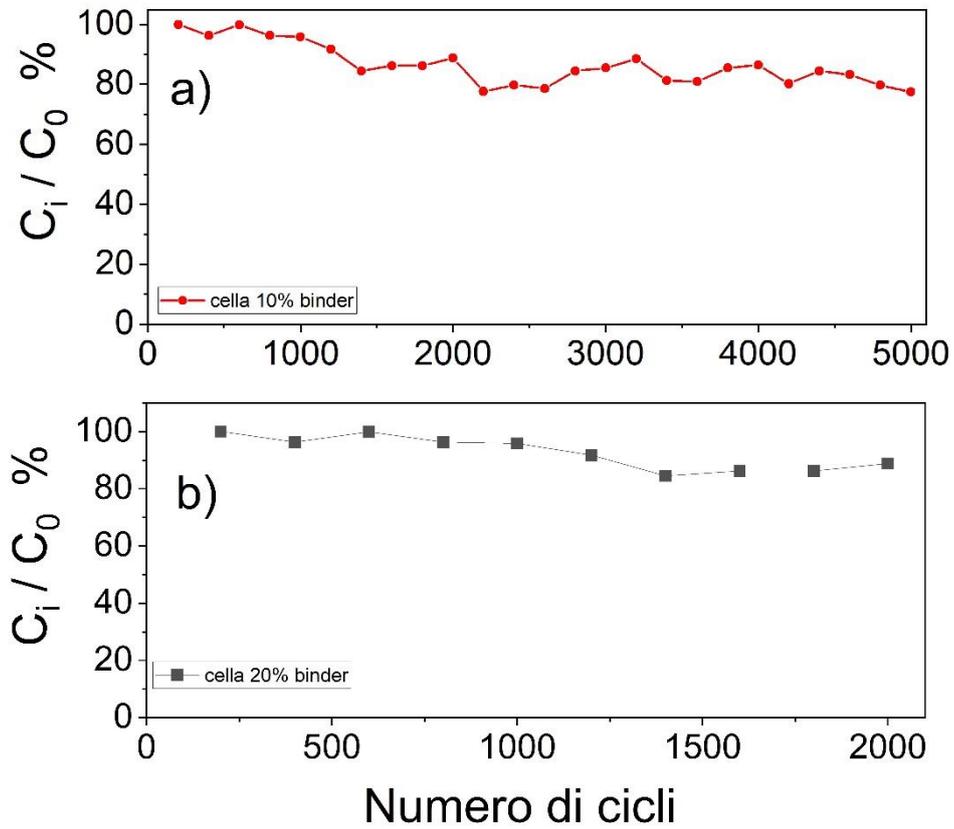


Fig.46 Variazione percentuale della capacitanza in funzione del numero di cicli di entrambe le celle.

5 Conclusioni

Questo studio ha mostrato per la prima volta la possibilità di progettare e realizzare supercondensatori con polimeri di origine naturale e liquidi ionici avendo come obiettivo non solo target prestazionali, ma anche la gestione di fine vita del dispositivo. In particolare, combinando polimeri solubili in acqua e liquidi ionici idrofobi, è possibile disegnare un sistema che, a fine vita, si può separare facilmente nelle sue componenti, recuperabili per separazione fisica. Inoltre, per la prima volta è stato dimostrato che il pullulano può essere utilizzato per la realizzazione dei componenti principali (legante e separatore) di supercondensatori ecocompatibili.

L'utilizzo di liquidi ionici apre la strada verso nuove tipologie di supercondensatori, con energie specifiche più elevate, grazie alla maggiore finestra di stabilità di tali elettroliti, che permettono di realizzare supercondensatori ad alta tensione, e grazie alla loro idrofobicità questi possono essere facilmente recuperati durante lo smaltimento.

Questo lavoro ha anche dimostrato la possibilità di implementare tessuti elettrofilati nei supercondensatori come separatore, in particolare tessuti elettrofilati costituiti da polimeri naturali, pullulano e cellulosa. Entrambe le tipologie permettono di ottenere bassi valori di ESR, proprietà essenziale per poter avere elevate densità di potenza. Inoltre, è stata provata la possibilità di utilizzo del pullulano come legante per il carbone depositato sull'elettrodo, permettendo la costruzione di un supercondensatore costruito in buona parte con materiali naturali.

Lo studio della permeabilità all'elettrolita, effettuato tramite studi di conducibilità, ha dimostrato la possibile implementazione dei tessuti elettrofilati a base sia di pullulano che di cellulosa rigenerata negli elettroliti organici utilizzati (fatta eccezione per la cellulosa in EMIM-TFSI) in particolare, ha mostrato che il pullulano risulta stabile anche nel liquido ionico (EMIM-TFSI). Questi tessuti grazie alla loro morfologia, danno luogo ad un'ottima separazione degli elettrodi, impedendo il cortocircuito ed una buona conducibilità ionica. Tramite lo studio del numero di McMullin è stato infatti visto che questi tessuti hanno una bassa resistenza al passaggio di ioni, sono quindi molto permeabili a tutti gli elettroliti utilizzati. Inoltre, lo studio di tale parametro a temperature maggiori ha dimostrato che entrambi i separatori non subiscono alcuna modificazione irreversibile, tutt'al più presentano una lieve dilatazione termica, giustificata da un leggero aumento dei numeri di McMullin, aumento reversibile, poiché come mostrano i dati

(Tab.3 e 5), le misure fatte a 30°C dopo aver testato i separatori a temperature maggiori, mostrano gli stessi valori di McMullin che si avevano in principio.

La preparazione di elettrodi con legante a base di pullulano e le successive misure hanno mostrato che il pullulano (con le composizioni usate in questo lavoro) risulta presentare delle buone proprietà leganti, proprietà poi verificate tramite le prove di stabilità, effettuate sottoponendo le celle a migliaia cicli di carica e scarica ad una corrente di 1 A/g e una tensione che varia da 0 V e 3.2 V.

Entrambe le celle assemblate risultano avere energie specifiche e potenze specifiche del tutto in linea con gli attuali supercondensatori commerciali, tuttavia la cella con il 10% di legante presenta un'energia specifica ridotta, probabilmente a causa della ridotta percentuale di carbone conduttivo utilizzata (5% di carbone conduttivo), che risulta inferiore rispetto alla cella con il 20% di legante (10% carbone conduttivo). Questa riduzione di energia potrebbe essere giustificata da una connessione elettrica tra i carboni non buona, che quindi porta ad una riduzione della superficie di raccolta delle cariche.

Le celle risultano avere una buona ciclabilità, mostrando una perdita di capacità di circa il 10% in 2000 cicli, risultano anche assenti reazioni irreversibili che sarebbero state evidenziate da eventuali asimmetrie nelle voltammetrie cicliche.

Questi risultati mostrano quindi la possibilità di realizzare supercondensatori EDLC a basso impatto ambientale, con un processo di produzione e smaltimento abbastanza semplice, economico, e rispettoso per l'ambiente.

RINGRAZIAMENTI

Il ringraziamento più grande va alla Professoressa Francesca Soavi, relatrice di questo elaborato, per il preziosissimo aiuto fornitomi sia durante la fase sperimentale che durante la stesura, grazie a lei ho potuto incrementare la mia conoscenza nell'ambito dell'elettrochimica ed in particolare dei supercondensatori. Ringrazio anche in modo particolare Federico Poli che ha contribuito molto sia nella fase sperimentale che nella stesura di tale elaborato.

Questo lavoro è stato realizzato presso il Dipartimento Chimica "G. Ciamician" dell'Università di Bologna nel Laboratorio di Elettrochimica dei Materiali per l'Energetica (LEME), pertanto si ringrazia la Professoressa Catia Arbizzani per l'ospitalità e disponibilità concessa. Si ringrazia la Professoressa Maria Letizia Focarete e il Laboratorio di Macromolecole per la collaborazione nella realizzazione della membrana e per la misura dei test di resistenza meccanica. Si ringraziano i Correlatori di questo lavoro di tesi, il Professore Davide Fabiani per avermi offerto tale opportunità di lavorare presso il laboratorio LEME e il Professore Ncholu Manyala dell'Università di Pretoria, che insieme alla Professoressa Francesca Soavi coordina il progetto ISARP.

Infine, si ringrazia il progetto ISARP, il "Ministero degli Affari Esteri e della Cooperazione Internazionale" ed il "Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare".

Bibliografia

- [1] Varzi, Alberto, Andrea Balducci, and Stefano Passerini. "Natural cellulose: a green alternative binder for high voltage electrochemical double layer capacitors containing ionic liquid-based electrolytes." *Journal of The Electrochemical Society* 161.3 (2014): A368-A375.
- [2] Z. Ma, M. Kotaki, and S. Ramakrishna, "Electrospun cellulose nanofiber as affinity membrane," *J. Memb. Sci.*, vol. 265, no. 1–2, pp. 115–123, 2005.
- [3] T. Subbiah, G. S. Bhat, R. W. Tock, S. Parameswaran, and S. S. Ramkumar, "Electrospinning of Nanofibers," 2004.
- [4] Q. Liu, J. Zhu, L. Zhang, and Y. Qiu, "Recent advances in energy materials by electrospinning," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 81, no. September 2016, pp. 1825–1858, 2018.
- [5] S. Chen, S. He, and H. Hou, "Electrospinning Technology for Applications in Supercapacitors Electrospinning Technology for Applications in Supercapacitors," no. December, 2013.
- [6] [https://it.wikipedia.org/wiki/Condensatore_\(elettrotecnica\)](https://it.wikipedia.org/wiki/Condensatore_(elettrotecnica)).
- [7] https://it.wikipedia.org/wiki/Doppio_strato_elettrico.
- [8] https://it.wikipedia.org/wiki/Adsorbimento#Adsorbimento_specifico_e_non_specifico.
- [9] Miller, J.R. (2009) *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* (ed. J. Garche), Elsevier, pp. 587-599.
- [10] E. F. François Béguin, *Supercapacitors*. 2013.
- [11] M. Aneke and M. Wang, "Energy storage technologies and real life applications – A state of the art review," *Appl. Energy*, vol. 179, pp. 350–377, 2016.
- [12] B. A. F. Burke, "Batteries and Ultracapacitors for Electric, Hybrid, and Fuel Cell Vehicles," vol. 95, no. 4, 2007.
- [13] Drummond, Ross, Giorgio Valmorbida, and Stephen R. Duncan. "Equivalent Circuits for Electrochemical Supercapacitor Models." *IFAC-PapersOnLine* 50.1 (2017): 2671-2676.
- [14] 3. R. De Levie, *Electrochim. Acta*, 8, 751 (1963).

- [15] Caglar, Burak. "Production of carbon nanotubes by PECVD and their applications to supercapacitors." (2010).
- [16] Huang, Jingsong, Bobby G. Sumpter, and Vincent Meunier. "Theoretical model for nanoporous carbon supercapacitors." *Angewandte Chemie International Edition* 47.3 (2008): 520-524.
- [17] Huang, Jingsong, Bobby G. Sumpter, and Vincent Meunier. "A universal model for nanoporous carbon supercapacitors applicable to diverse pore regimes, carbon materials, and electrolytes." *Chemistry—A European Journal* 14.22 (2008): 6614-6626.
- [18] M. Lazzari, M. Mastragostino, A. G. Pandolfo, V. Ruiz, F. Soavi, Role of carbon porosity and ion size in the development of ionic liquid-based supercapacitors, *Journal of The Electrochemical Society*, 158(1) (2011) A22-A25.
- [19] Largeot, Celine, et al. "Relation between the ion size and pore size for an electric double-layer capacitor." *Journal of the American Chemical Society* 130.9 (2008): 2730-2731.
- [20] Ania, Conchi O., et al. "Distorsione indotta dalla polarizzazione degli ioni nei pori degli elettrodi di carbonio per i condensatori elettrochimici." *Carbonio* 47.14 (2009): 3158-3166.
- [21] B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors*. 1999.
- [22] <https://en.wikipedia.org/wiki/Supercapacitor#Separators>.
- [23] B. Dyatkin, V. Presser, M. Heon, M. R. Lukatskaya, M. Beidaghi, Y. Gogotsi, *ChemSusChem*, 6 (2013) 2269 -2280.
- [24] S. Chen, S. He, H. Hou, Electrospinning technology for applications in supercapacitors. *Current Organic Chemistry*, 17 (2013) 1402-1410.
- [25] Lu, Xiaofeng, Ce Wang, and Yen Wei. "One-dimensional composite nanomaterials: synthesis by electrospinning and their applications." *Small* 5.21 (2009): 2349-2370.
- [26] Park, Jun-Seo. "Electrospinning e le sue applicazioni." *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology* 1.4 (2011): 043002.
- [27] Miao, Jianjun, et al. "Electrospinning of nanomaterials and applications in electronic components and devices." *Journal of nanoscience and nanotechnology* 10.9 (2010): 5507-5519.

- [28] Chew, Sing Yian, et al. "Sustained release of proteins from electrospun biodegradable fibers." *Biomacromolecules* 6.4 (2005): 2017-2024.
- [29] Luong-Van, Emma, et al. "Controlled release of heparin from poly (ϵ -caprolactone) electrospun fibers." *Biomaterials* 27.9 (2006): 2042-2050.
- [30] Kwon, Il Keun, Satoru Kidoaki, and Takehisa Matsuda. "Electrospun nano-to microfiber fabrics made of biodegradable copolyesters: structural characteristics, mechanical properties and cell adhesion potential." *Biomaterials* 26.18 (2005): 3929-3939.
- [31] Zhang, Yanzhong, et al. "Recent development of polymer nanofibers for biomedical and biotechnological applications." *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 16.10 (2005): 933-946.
- [32] Chew, Sing Yian, et al. "Sustained release of proteins from electrospun biodegradable fibers." *Biomacromolecules* 6.4 (2005): 2017-2024.
- [33] Yang, F., et al. "Electrospinning of nano/micro scale poly (L-lactic acid) aligned fibers and their potential in neural tissue engineering." *Biomaterials* 26.15 (2005): 2603-2610.
- [34] Chua, Kian-Ngiap, et al. "Surface-aminated electrospun nanofibers enhance adhesion and expansion of human umbilical cord blood hematopoietic stem/progenitor cells." *Biomaterials* 27.36 (2006): 6043-6051.
- [35] Stitzel, Joel, et al. "Controlled fabrication of a biological vascular substitute." *Biomaterials* 27.7 (2006): 1088-1094.
- [36] Dong, Fengxia, et al. "Fabrication of semiconductor nanostructures on the outer surfaces of polyacrylonitrile nanofibers by in-situ electrospinning." *Materials Letters* 61.11-12 (2007): 2556-2559.
- [37] Li, Gang, et al. "Novel carbon fiber/epoxy composite toughened by electrospun polysulfone nanofibers." *Materials Letters* 62.3 (2008): 511-514.
- [38] Maione, Silvana. "Polymers and peptide-polymer conjugates as bioactive platforms and carriers for the encapsulation of biomolecules." (2017).

- [39] Focarete, Maria Letizia, and Mariastella Scandola. "Elettrofilatura: una tecnologia antica per applicazioni innovative su scala 'nano'." *AIM Magazine*: 34.
- [40] <https://en.wikipedia.org/wiki/Electrospinning>.
- [41] Beachley, Vince, and Xuejun Wen. "Effect of electrospinning parameters on the nanofiber diameter and length." *Materials Science and Engineering: C* 29.3 (2009): 663-668.
- [42] Bhardwaj, Nandana, and Subhas C. Kundu. "Electrospinning: a fascinating fiber fabrication technique." *Biotechnology advances* 28.3 (2010): 325-347.
- [43] Yördem, O. S., Melih Papila, and Yusuf Z. Menciloğlu. "Effects of electrospinning parameters on polyacrylonitrile nanofiber diameter: An investigation by response surface methodology." *Materials & design* 29.1 (2008): 34-44.
- [44] Jung, Ji-Won, et al. "Electrospun nanofibers as a platform for advanced secondary batteries: a comprehensive review." *Journal of materials chemistry A* 4.3 (2016): 703-750.
- [45] Supaphol, Pitt, Chidchanok Mit-Uppatham, and Manit Nithitanakul. "Ultrafine electrospun polyamide-6 fibers: Effect of emitting electrode polarity on morphology and average fiber diameter." *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 43.24 (2005): 3699-3712.
- [46] Brückner, S. *Scienza e tecnologia dei materiali polimerici*, 2016 pag.317.
- [47] Ross, Peter, Raphael Mayer, and Moshe Benziman. "Cellulose biosynthesis and function in bacteria." *Microbiology and Molecular Biology Reviews* 55.1 (1991): 35-58.
- [48] Jonas, Rainer, and Luiz F. Farah. "Production and application of microbial cellulose." *Polymer Degradation and Stability* 59.1-3 (1998): 101-106.
- [49] Torres, F.G., Troncoso, O.P., Lopez, D., Grande, C., Gomez, C.M.: Reversible stress, softening and stress recovery of cellulose networks. *Soft Matter* 5, 4185–4190 (2009)
- [50] Ma, Zuwei, M. Kotaki, and S. Ramakrishna. "Electrospun cellulose nanofiber as affinity membrane." *Journal of membrane science* 265.1-2 (2005): 115-123.

- [51] Kabiri, Roya, and Hassan Namazi. "Nanocrystalline cellulose acetate (NCCA)/graphene oxide (GO) nanocomposites with enhanced mechanical properties and barrier against water vapor." *Cellulose* 21.5 (2014): 3527-3539.
- [52] Yang, Chuanfang, and E. L. Cussler. "Oxygen barriers that use free radical chemistry." *AIChE journal* 47.12 (2001): 2725-2732.
- [53] <https://it.wikipedia.org/wiki/Pullulano>.
- [54] Leathers, Timothy D. "Biotechnological production and applications of pullulan." *Applied microbiology and biotechnology* 62.5-6 (2003): 468-473.
- [55] Tesi Magistrale di Dario Cericola "*materiali carboniosi e liquidi ionici per supercondensatori a doppio strato*".
- [56] P. R. Vuddanda, M. Montenegro-Nicolini, J. O. Morales, S Velaga, Effect of plasticizers on the physico-mechanical properties of pullulan based pharmaceutical oral films, *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 96 (2017) 290-298.
- [57] Q. Tong, Q. Xiao, L.-T. Lim, Preparation and properties of pullulan–alginate–carboxymethylcellulose blend films, *Food Res. Int.* 41 (2008) 1007–1014.
- [58] Arbizzani, Catia, et al. "Safe, high-energy supercapacitors based on solvent-free ionic liquid electrolytes." *Journal of Power Sources* 185.2 (2008): 1575-1579.
- [59] <https://www.ledspadova.eu/2015/04/nanofibre-funzionali-energia-e-luce-mercoledi-della-ricerca-decimo-appuntamento/>.
- [60] Ramaseshan, Ramakrishnan, et al. "Nanostructured ceramics by electrospinning." *Journal of Applied Physics* 102.11 (2007): 7.