

ALMA MATER STUDIORUM - UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

SCUOLA DI INGEGNERIA E ARCHITETTURA

*DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA DELL'ENERGIA ELETTRICA E
DELL'INFORMAZIONE*

CORSO DI LAUREA IN INGEGNERIA ENERGETICA LM

TESI DI LAUREA MAGISTRALE

in

Tecnologie elettriche innovative

**Studio e realizzazione di un prototipo di pavimentazione
a recupero energetico**

CANDIDATO:

Cherolain Carboni

RELATORE:

Prof. Ing. Davide Fabiani

CORRELATORI:

Dott. Ing. Marco Zaccaria

Dott. Ing. Oliviero Bocchi

Anno accademico 2015/2016

Sessione II

Indice

Abstract.....	6
Capitolo 1 Introduzione	10
Capitolo 2 Materiali piezoelettrici	14
2.1 Cenni storici	14
2.2 Effetto piezoelettrico	15
2.3 Piroelettricità.....	16
2.4 Ferroelettricità	17
2.5 Triboelettricità.....	18
2.6 Grandezze piezoelettriche	20
2.7 Classificazione dei materiali piezoelettrici	22
2.8 Piezoelettrici Ceramici	22
2.8.1 BaTiO ₃ e PZT	24
2.9 Polimeri piezoelettrici	25
2.9.1 PVdF e PVDF-TrFE	26
2.10 Processo di polarizzazione	28
Capitolo 3 Elettreti.....	32
3.1 Caratteristiche degli elettreti	32
3.2 Elettreti Omopolari e Bipolari.....	34
3.3 Metodi di Polarizzazione.....	34
3.4 Polimeri Elettreti	36
3.4.1 PTFE.....	37
3.5 Applicazioni dei materiali piezoelettrici ed elettreti	38
Capitolo 4 Elettrofilatura	44

4.1 Principi di funzionamento	45
4.2 Parametri di processo	46
4.3 Proprietà dei materiali elettrofilati	48
4.4 Elettreti e piezoelettrici polimerici elettrofilati	48
Capitolo 5 Campagna sperimentale per lo studio di materiali piezoelettrici ed elettreti ...	52
5.1 Realizzazione delle membrane polimeriche elettrofilate	53
5.2 Caratterizzazione delle membrane polimeriche	59
5.2.1 Analisi con microscopio a scansione elettronica	59
5.2.2 Analisi con microscopio a forza atomica	61
5.3 Corona Poling	64
5.3.1 Realizzazione della sorgente di polarizzazione	65
5.3.2 Parametri di processo e risultati sperimentali	65
5.4 Dielectric Barrier Discharge	75
Capitolo 6 Energy harvesting: realizzazione di un prototipo di pavimentazione per il recupero di energia dissipata	80
6.1 Energy Harvesting	80
6.2 Energia fornita dall'ambiente e dal corpo umano	81
6.3 Energia fornita dalla camminata	84
6.4 Realizzazione di un prototipo di pavimentazione a recupero energetico	87
6.4.1 Caratterizzazione di un elettrete commerciale	88
6.4.2 Realizzazione del dispositivo per il recupero dell'energia	98
6.4.3 Calcolo teorico dell'efficienza del dispositivo	106
6.4.4 Realizzazione del prototipo del dispositivo	116
6.4.5 Analisi economica ed energetica	119
Capitolo 7 Discussione dei risultati e conclusioni	122
Riferimenti Bibliografici	128
Ringraziamenti	134

Abstract

Questo lavoro di Tesi si focalizza sullo studio di alcune modalità di recupero dell'energia dissipata dall'ambiente circostante. Tale ambito di ricerca è noto in letteratura come *energy harvesting*.

L'*energy harvesting* (o *energy scavenging*) è un settore ingegneristico che ha manifestato un'intensa attività sperimentale negli ultimi anni e che si dedica alla ricerca di modalità di recupero dall'ambiente esterno e dal corpo umano di energia che altrimenti andrebbe dispersa.

In particolare sono stati sviluppati il progetto e la realizzazione di un dispositivo incorporato nelle pavimentazioni, al fine di recuperare l'energia dissipata derivante dalle sollecitazioni meccaniche del calpestio umano. L'unità fondamentale di cui è costituito il dispositivo è un elettrete, una membrana polimerica con un comportamento elettromeccanico analogo ai materiali piezoelettrici. Tale materiale ha infatti la peculiarità di poter trasdurre un impulso meccanico in una risposta elettrica, ed è considerato molto promettente per le applicazioni di recupero dell'energia dissipata. Per la realizzazione di tale prototipo è stato inizialmente necessario un approfondito studio bibliografico sia sulle caratteristiche dei polimeri elettroattivi, che sulla loro realizzazione.

Inizialmente è stata analizzata la letteratura presente sulla tematica dell'*energy harvesting* ed ai dispositivi a recupero di energia implementati nelle pavimentazioni attualmente in commercio: la tecnologia che sfrutta la risposta elettromeccanica degli elettreti è molto innovativa in quanto non esiste tuttora un prodotto commerciale analogo; sul mercato gli unici pavimenti a recupero energetico esistenti sfruttano infatti soluzioni elettromagnetiche.

È poi seguito un percorso di realizzazione e caratterizzazione di membrane, per mezzo di un processo innovativo noto in letteratura con il nome di elettrofilatura, che mostrano un comportamento da elettrete. Tale tecnologia è attualmente l'unica che permette la produzione di fibre continue con diametro medio nanometrico e micrometrico a partire da un getto elettrostaticamente carico di una soluzione polimerica. Il vantaggio dell'elettrofilatura è la possibilità di realizzare fibre con diametri sub micrometrici utilizzando un processo *eco-friendly*; inoltre si ottengono membrane molto porose e ciò consente l'utilizzo di una quantità di materiale attivo limitata, comportando un notevole risparmio di materia prima; l'elevatissimo rapporto superficie/volume implica poi una maggiore leggerezza e flessibilità della membrana.

I materiali sono stati successivamente sottoposti a processi di polarizzazione per mezzo di due differenti procedimenti: il *corona poling* e il *dielectric barrier discharge*. Tali processi sono stati necessari per determinare un accumulo di carica nelle cavità interne al materiale al fine di conferire un comportamento da piezoelettrete.

Le membrane elettrofilate hanno limitati spessori, sono molto flessibili e permettono l'integrazione in pavimentazioni esistenti senza problematiche di ingombro. Le efficienze di conversione sono tuttavia limitate ai fini del loro utilizzo pratico e il processo di carica richiede studi più approfonditi per la sua ottimizzazione. In particolare può essere perfezionata la morfologia delle membrane elettrofilate, variando i parametri di processo allo scopo di modificare il diametro delle fibre e la dimensione delle cavità interne; inoltre possono essere adoperate differenti modalità di polarizzazione, al fine di ottenere una maggiore penetrazione e stabilità temporale della carica all'interno dei materiali.

Per tali ragioni, per il dispositivo realizzato, si è scelto di utilizzare un elettrete commerciale, poiché presenta efficienze di conversione elettromeccanica pari a quelle dei ceramici piezoelettrici. Tale membrana è costituita da strati sottili di polipropilene separati tra loro da strati vuoti piani, contenenti carica permanente.

L'elettrete ha una risposta elettrica molto elevata, di circa 300/400 pC/N e una forma d'onda piuttosto ripetibile. Durante i test ad impulso eseguiti per mezzo di un elettropistone, sono stati ottenuti valori della tensione picco-picco di circa 80 V, di gran lunga superiori a quelli ottenuti nelle stesse prove effettuate sulle membrane elettrofilate. L'elettrete è stato in seguito sottoposto a prove di invecchiamento termico, al fine di verificare i limiti di applicabilità della tecnologia: è stato dimostrato che se il provino è soggetto a temperature

superiori ai 50 °C, la risposta elettrica cala notevolmente. Per tali ragioni è necessario considerare tale limite nella realizzazione della pavimentazione.

È stato verificato che la configurazione che fornisce prestazioni elettriche più elevate è costituita da un dispositivo multistrato composto da *layers* connessi tra loro in parallelo. Ciò è dovuto al fatto che il circuito costituito da tali materiali funziona analogamente ad un generatore di corrente. L'energia elettrica prodotta infatti aumenta linearmente al crescere del numero di strati sovrapposti, iniziando a saturare quando si raggiungono i 20 strati.

In seguito alle prove effettuate, è stata studiata la configurazione migliore per la realizzazione del dispositivo da interfacciare con il pavimento. Avendo a disposizione una mattonella quadrata di 60x60 cm², si è ipotizzato di realizzare cinque dispositivi da disporre ad ogni angolo e al centro dell'unità di pavimentazione. Tali dispositivi sono stati realizzati producendo un involucro esterno per mezzo di una stampante 3D, all'interno del quale è stato disposto il materiale elettroattivo: internamente sono collocati quattro impacchettamenti, ognuno dei quali è costituito da 20 strati di materiale elettroattivo interconnessi tra loro in parallelo; il segnale elettrico è estratto per mezzo di elettrodi realizzati in rame e le membrane stesse sono state metallizzate con una vernice in rame conduttiva, al fine di garantire l'estrazione del segnale da un'area ben definita.

Ulteriori prove sperimentali sono state effettuate con lo scopo di simulare un comportamento più realistico della forza impressa dal passo umano sul dispositivo: in particolare il materiale attivo è stato sollecitato per mezzo di una pressa meccanica, definendo carichi imposti e range di frequenza. Considerando i risultati sperimentali ottenuti, è stato stimato che l'energia elettrica massima prodotta da un singolo passo su una singola unità di pavimentazione è di circa 170 mJ. Ipotizzando una frequenza di calpestio di circa un passo ogni 4 secondi, ogni mattonella è in grado di generare una potenza fino 35 mW.

In conclusione, occorre ottimizzare le prestazioni del prototipo realizzato concentrandosi sia sulla metallizzazione del materiale attivo che sulla configurazione degli elettrodi: infatti, effettuando una metallizzazione accurata, è possibile migliorare la quantità di carica estratta a seguito di una sollecitazione; l'utilizzo di elettrodi interposti tra gli strati del dispositivo comporta invece perdite energetiche poiché ostacola la deformazione completa del materiale, è un strato inattivo ed è necessaria una spesa maggiore di energia per comprimere l'aria presente tra i vari strati.

Il pavimento a recupero energetico è una tecnologia innovativa molto promettente ed in rapida evoluzione. Sono necessarie però ulteriori ricerche sperimentali al fine di ottimizzare il sistema: in futuro potrebbe, se diffuso su vasta scala, sostenere l'alimentazione elettrica di più dispositivi, contribuendo a recuperare gran parte di energia che altrimenti andrebbe dispersa.

Tale tecnologia è sia *eco-friendly* che *low cost*: permette appunto di generare energia pulita promuovendo lo sviluppo di sistemi innovativi per ridurre i consumi in direzione dell'efficienza energetica.

Capitolo 1

Introduzione

Il presente lavoro di tesi è stato svolto presso il Dipartimento di Ingegneria dell'Energia Elettrica e dell'Informazione "Guglielmo Marconi" della Facoltà di Ingegneria dell'Università di Bologna, nel Laboratorio di Innovazione Tecnologica.

Le attività svolte si sono focalizzate sullo studio di materiali polimerici con caratteristiche elettroattive e sulla loro implementazione per la realizzazione di un dispositivo per il recupero dell'energia dissipata.

Inizialmente è stato effettuato uno studio sui materiali piezoelettrici e gli elettreti, che mostrano l'importante caratteristica di trasdurre un impulso meccanico in uno elettrico. Per la realizzazione di materiali innovativi con tali caratteristiche, è stata sfruttata la tecnica dell'elettrofilatura, variandone sia i parametri di processo, che i materiali processati. L'elettrofilatura è infatti una tecnologia innovativa attraverso la quale si possono ottenere fibre polimeriche con diametro medio inferiore al micron, a partire da un getto elettrostaticamente carico di una soluzione polimerica.

Una fase di sperimentazione in laboratorio è stata necessaria per confrontare le prestazioni di un elettrete già disponibile commercialmente, con i materiali realizzati per mezzo dell'elettrofilatura.

Sono state utilizzate differenti tecniche per caratterizzare i materiali analizzati, tra le quali: la microscopia, al fine di osservare la morfologia del campione; la microscopia a forza atomica per indagare la presenza di dipoli o di carica nelle fibre delle membrane elettrofilate; la misura di segnali elettrici per determinare la risposta alle sollecitazioni meccaniche imposte.

Le membrane sono quindi in seguito state sottoposte ad un processo di polarizzazione per mezzo di due tecniche:

- il *corona poling*;
- il *dielectric barrier discharge (DBD)*.

La caratterizzazione della risposta elettrica di questi materiali è stata eseguita sottoponendo le membrane polarizzate a sollecitazioni meccaniche di tipo impulsivo per mezzo di un elettropistone e misurando il segnale elettrico con il quale risponde il materiale.

In seguito all'osservazione effettuata sui materiali elettroattivi, è stato condotto uno studio sulle modalità di recupero dell'energia dissipata dall'ambiente circostante. Questo particolare settore ingegneristico viene comunemente detto *energy harvesting* e si dedica alla ricerca di modalità di recupero dall'ambiente esterno e dal corpo umano di energia che altrimenti andrebbe dispersa.

In particolare è stato realizzato un dispositivo per il recupero dell'energia meccanica dissipata durante la camminata, che consenta la generazione di energia elettrica e sia implementabile in pavimentazioni attive per il recupero energetico.

L'utilizzo di tali materiali risulta molto promettente poiché essendo molto sottili e flessibili non sono necessari interventi radicali per la sua installazione in pavimenti esistenti; inoltre i costi sono piuttosto limitati.

Nella realizzazione del dispositivo è stato utilizzato un materiale polimerico commerciale con caratteristiche da elettrete poiché le membrane elettrofilate hanno efficienze di conversione tuttora ridotte e necessitano di maggiori studi per il miglioramento delle loro prestazioni. È stata quindi testata l'efficacia di materiali polimerici elettroattivi da introdurre all'interno del dispositivo al fine trasdurre la sollecitazione meccanica dei passi in una risposta elettrica.

Il materiale è stato analizzato morfologicamente utilizzando la microscopia a scansione e caratterizzato elettricamente mediante prove ad impulso.

In seguito è stato effettuato uno studio al fine di determinare la configurazione che garantisca prestazioni elettriche più elevate.

Per simulare realisticamente la sollecitazione meccanica imposta dal passo umano è stata effettuata sul materiale attivo una prova con una pressa meccanica.

Successivamente alle prove di caratterizzazione del materiale è stato realizzato il prototipo del dispositivo vero e proprio che dovrà essere implementato nelle pavimentazioni, utilizzando la stampante 3D per velocizzare la realizzazione. È stata poi effettuata un'analisi economica ed energetica della realizzazione del pavimento a recupero energetico.

Capitolo 2

Materiali piezoelettrici

La piezoelettricità è la proprietà di alcuni materiali di sviluppare energia elettrica se sottoposti a forze meccaniche, (effetto piezoelettrico diretto) o, viceversa, di esibire una deformazione meccanica se sottoposti ad un campo elettrico (effetto piezoelettrico inverso).

2.1 Cenni storici

La piezoelettricità è stata scoperta nel 1880 quando Pierre e Jacques Curie dimostrarono che in particolari cristalli (come il quarzo, il topazio e il sale di Rochelle) sottoposti a stress meccanici poteva essere misurata una carica superficiale [1].

La prima applicazione di questi materiali è stata realizzata durante la prima guerra mondiale da Langevin, che costruì il primo sonar con elementi piezoelettrici di quarzo, interposti fra piastre d'acciaio. Il successo del sonar stimolò un'intensa attività di sviluppo sui vari tipi di dispositivi piezoelettrici. La maggior parte delle applicazioni dei materiali piezoelettrici (microfoni, accelerometri, trasduttori ultrasonori, attuatori ad elemento flettente, pick-up di fonografi, filtri di segnale, ecc.) è nata fra le due guerre mondiali. Tuttavia i materiali allora disponibili spesso limitavano le prestazioni del dispositivo. La scoperta della possibilità di indurre la piezoelettricità in particolari ossidi metallici sinterizzati, tramite l'applicazione di un forte campo elettrico, permise nuove applicazioni dando il via ad un'intensa ricerca sui materiali piezoceramici.

Le ricerche videro la supremazia di gruppi industriali statunitensi, che si assicurano la leadership del settore con un'intensa attività brevettuale. Questa supremazia americana, fu ben presto messa in discussione dalla nascita di industrie giapponesi che presero ben presto il sopravvento, sviluppando nuovi materiali, applicazioni e processi [2].

2.2 Effetto piezoelettrico

La piezoelettricità è una caratteristica intrinseca del materiale ed è legata alla sua natura cristallina: il principio fondamentale secondo il quale un materiale presenta tali peculiarità consiste nella posizione decentrata dell'atomo centrale nella sua struttura cristallina. Infatti in un cristallo con struttura simmetrica, se è applicata una pressione, non si genera uno spostamento del baricentro delle cariche elettriche e non si crea alcun dipolo elettrico.

Sebbene in natura siano presenti alcuni minerali piezoelettrici come il quarzo o la tormalina, la maggior parte di materiali piezoelettrici viene realizzata in laboratorio [3].

Tutti i materiali dielettrici, se sottoposti ad un campo elettrico, cambiano le loro dimensioni. Questa modifica è dovuta allo spostamento di cariche positive e negative nel reticolo cristallino: i cationi si muovono nella direzione del campo elettrico, mentre gli anioni nella direzione opposta. Tale effetto è detto elettrostrizione.

Per quanto riguarda i materiali ceramici, affinché i cristalli esibiscano l'effetto piezoelettrico è necessario che la loro struttura non sia centro simmetrica, affinché si generi un momento di dipolo non simmetrico tra anioni e cationi; sotto l'azione di un campo elettrico o di una sollecitazione meccanica, si genera uno squilibrio nella distribuzione delle cariche all'interno dei cristalli [4].

Se l'azione applicata al materiale è una deformazione meccanica, poiché non vi è un centro di simmetria, si genera un orientamento dei dipoli nel cristallo mostrando cariche positive e negative ai suoi lati opposti del cristallo; si ottiene quindi una separazione di carica all'interno del materiale e di conseguenza si genera una differenza di potenziale; tale fenomeno è denominato "effetto piezoelettrico diretto" [5] (Figura 2.1).

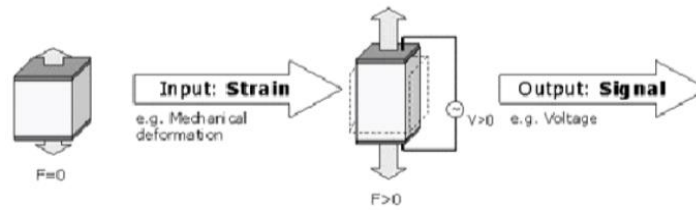


Figura 2.1 – Effetto piezoelettrico diretto.

Se l'azione applicata è un campo elettrico, il materiale subirà una deformazione che provoca un incremento o una riduzione della sua lunghezza, in accordo con la direzione del campo applicato e proporzionalmente alla sua intensità; tale fenomeno è denominato “effetto piezoelettrico inverso” (Figura 2.2).

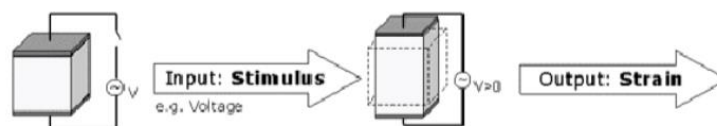


Figura 2.2 – Effetto piezoelettrico inverso.

Tra i pregi dei materiali piezoelettrici spiccano un'elevata efficienza di conversione elettromeccanica e una buona lavorabilità dei materiali. Le limitazioni sono dovute al fatto che le proprietà piezoelettriche decadono velocemente in presenza di campi elettrici applicati in direzione opposta a quello polarizzante, di temperature superiori alla cosiddetta temperatura di Curie (al di sopra di tale valore un materiale ferromagnetico diventa paramagnetico e la struttura ordinata dei domini viene di conseguenza persa) ed in presenza di elevate sollecitazioni meccaniche [6].

2.3 Piroelettricità

I materiali piroelettrici mostrano una polarizzazione intrinseca spontanea che decresce con l'aumento della temperatura e non dipende dall'applicazione di un campo elettrico esterno. Il meccanismo su cui questi materiali basano il loro funzionamento risiede nell'alterazione

della polarizzazione degli atomi costituenti la materia stessa attraverso un flusso di calore. Non appena viene applicato un campo termico alla materia, si verifica una polarizzazione degli atomi che produce un potenziale elettrico; il fenomeno cessa con l'annullamento del flusso di calore [7].

2.4 Ferroelettricità

La principale classe di materiali utilizzati per le loro proprietà piezoelettriche sono i ferroelettrici.

I materiali ferroelettrici, al contrario dei piroelettrici, non possiedono una polarizzazione intrinseca a causa della propria struttura microscopica. Tuttavia sono composti da cristalli dotati di una costante dielettrica molto elevata, che possono mostrare una polarizzazione residua dopo l'applicazione di un campo elettrico esterno. Sono composti da diverse regioni microscopiche, chiamate domini ferroelettrici (Figura 2.3): in queste regioni, i dipoli elettrici sono orientati nella stessa direzione; questi domini sono però disposti casualmente nel materiale e non si osserva nessun tipo di polarizzazione.

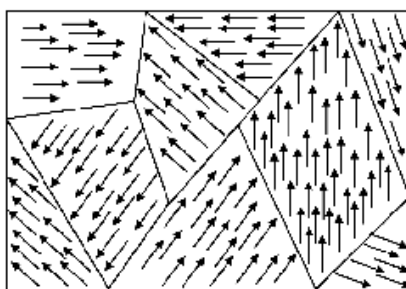


Figura 2.3 - Rappresentazione schematica dei domini ferroelettrici in un materiale.

Per generare un orientamento dei dipoli nella direzione del campo che determini una polarizzazione e permanente è necessario quindi applicare un campo elettrico esterno al materiale; durante l'imposizione del campo viene a crearsi un ciclo di isteresi (Figura 2.4).

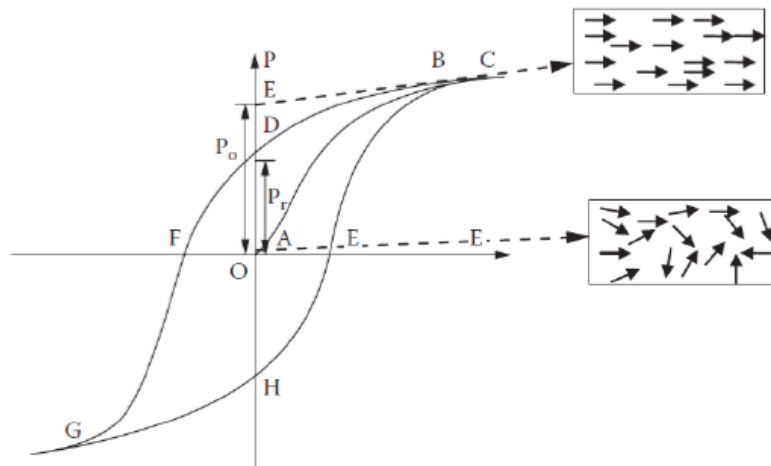


Figura 2.4 – Polarizzazione in un materiale ferroelettrico.

In tal modo, i domini ferroelettrici si posizionano nella direzione del campo applicato e la polarizzazione del materiale aumenta linearmente con l'aumentare del campo elettrico applicato. Quando tutti i domini del materiale sono orientati, si raggiunge un valore massimo del campo elettrico tale per cui si ha una saturazione della polarizzazione. Se il campo elettrico viene ridotto, la polarizzazione cala, ma quando il campo raggiunge lo zero nel materiale permane una polarizzazione residua. Per rimuovere la polarizzazione residua è necessario applicare un campo elettrico nella direzione opposta.

La polarizzazione spontanea dei materiali ferroelettrici può essere rimossa se il materiale è sottoposto ad una temperatura superiore alla temperatura di Curie. Tale valore indica la temperatura al di sopra della quale un materiale perde le sue proprietà ferroelettriche, transendo alla fase paraelettrica.

I materiali ferroelettrici possono essere polarizzati imponendo una temperatura prossima al valore di transizione, poiché le temperature elevate favoriscono l'orientamento dei dipoli. Il processo di polarizzazione può anche essere effettuato a temperatura ambiente ma sono necessari tempi maggiori di processo e campi elettrici più elevati [5].

2.5 Triboelettricità

La triboelettricità è un fenomeno elettrico che consiste nella separazione e nel trasferimento di cariche elettriche durante il contatto di due materiali inizialmente neutri. Questo

fenomeno consiste nell'accumulo di carica sulla superficie di ciascuno dei materiali; durante il contatto ciascun materiale sviluppa una carica di polarità opposta che permane dopo la separazione. Questo effetto può avvenire solo se uno dei due materiali è un dielettrico, mentre l'altro può essere sia un isolante che un conduttore, in quanto tra due conduttori si avrebbe la ricombinazione immediata della carica, senza alcun accumulo. Più velocemente avviene la separazione tra i due corpi, meno tempo si ha a disposizione per la ricombinazione delle cariche.

In particolare, isolanti e polimeri possono essere organizzati nella cosiddetta serie triboelettrica (Figura 2.5) che elenca i materiali in ordine della relativa polarità della carica di contatto acquisita, partendo da quelli che si caricano positivamente, come il nylon, a quelli che si caricano negativamente, come i polimeri fluorurati [8].



Figura 2.5 – Serie triboelettrica .

Le caratteristiche superficiali dei materiali, umidità, temperatura e rugosità hanno una notevole influenza sul valore della carica immagazzinata. In particolare l'umidità aumenta sia la conducibilità superficiale che quella dell'aria, favorendo la ricombinazione tra

elettroni e lacune. Questo evidenzia che l'effetto triboelettrico è un fenomeno non riproducibile [9].

2.6 Grandezze piezoelettriche

La principale caratteristica dei materiali piezoelettrici è la capacità di trasdurre uno lavoro meccanico in elettricità (effetto piezoelettrico diretto) e l'energia elettrica in una deformazione meccanica (effetto piezoelettrico inverso). L'energia meccanica può essere espressa come sforzo (X) o deformazione (x); l'output elettrico può essere valutato attraverso lo spostamento elettrico (D), il campo elettrico (E) o la tensione (V).

L'effetto piezoelettrico è un effetto transitorio ed i parametri che lo descrivono vanno dunque studiati al variare del tempo.

I coefficienti piezoelettrici principali possono essere così definiti:

- d è la costante di carica piezoelettrica (o di deformazione) ed esprime la polarizzazione elettrica generata in un materiale per unità di stress meccanico applicato (effetto piezoelettrico diretto). In questo caso l'unità di misura è C/N; nel caso dell'effetto piezoelettrico inverso indica la deformazione meccanica esibita dal materiale per unità di campo elettrico applicato e si esprime in m/V;
- g è la costante di tensione piezoelettrica ed è definita come il campo elettrico generato in un materiale per unità di stress meccanico e si esprime in V·m /N. Questa costante è legata al coefficiente d dalla permittività del mezzo tramite la relazione: $g = \frac{d}{\epsilon}$;
- e è la costante di elasticità e lega lo stress meccanico T al campo elettrico E mediante la relazione: $T = - e \cdot E$. La sua unità di misura è C/m²;
- h è definito come il rapporto tra il campo elettrico indotto e lo sforzo meccanico applicato e si esprime in V/m;

- k_{eff} è il fattore di accoppiamento elettromagnetico efficace e quantifica il rapporto tra l'energia convertita e l'energia applicata. È un valore sempre inferiore all'unità, in quanto non si otterrà mai una conversione completa dell'energia applicata [7].

Le grandezze fondamentali sono riportate nella Tabella 2.1

Piezoelectric Coefficient	Definition	Unit
d	$\frac{\text{polarization}}{\text{stress}}$	C/N
g	$\frac{\text{electric field}}{\text{stress}}$	V.m/N
e	$\frac{\text{polarization}}{\text{strain}}$	C/m ²
h	$\frac{\text{electric field}}{\text{strain}}$	V/m
d'	$\frac{\text{strain}}{\text{electric field}}$	m/volt
g'	$\frac{\text{strain}}{\text{polarization}}$	m ² /C
e'	$\frac{\text{stress}}{\text{electric field}}$	N/V.m
h'	$\frac{\text{stress}}{\text{polarization}}$	N/C

Tabella 2.1 - Coefficienti piezoelettrici: definizioni e unità di misura.

A causa della natura anisotropa dei materiali piezoelettrici, le grandezze finora descritte sono quantità tensoriali. Esse sono affiancate solitamente da due pedici (Figura 2.6) che indicano lungo quali direzioni si manifestano i fenomeni considerati [10].

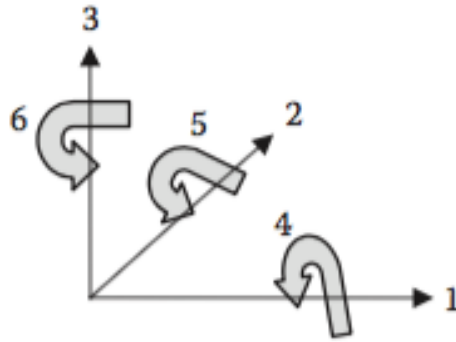


Figura 2.6 - Sistema cartesiano ortogonale: gli assi x, y, e z sono indicati con i pedici 1,2 e 3 e le rotazioni (in senso antiorario) attorno ad essi sono indicate con 4, 5 e 6.

Nelle applicazioni pratiche è fondamentale conoscere il coefficiente d ; tale parametro è indicato con due pedici: il primo esprime la direzione della polarizzazione indotta (nel caso dell'effetto piezoelettrico diretto) oppure l'intensità del campo elettrico applicato (nel caso di effetto piezoelettrico inverso); il secondo invece esprime la direzione dello sforzo applicato o la deformazione subita dal materiale [7].

2.7 Classificazione dei materiali piezoelettrici

In natura esistono materiali piezoelettrici come il quarzo, la Tormalina e il sale di Rochelle, ma anche la pelle e le ossa umane. Questi hanno basse efficienze di conversione e sono dunque di scarso interesse nelle applicazioni pratiche. I materiali più comuni per le applicazioni pratiche sono i piezoceramici ed i piezoelettrici polimerici.

Il materiale piezoelettrico naturale non ferroelettrico più sfruttato è il quarzo; è la forma cristallina del diossido di Silicio (SiO_2) e può essere utilizzato in quanto esplica sia l'effetto piezoelettrico diretto che quello inverso. Importanti caratteristiche che lo rendono utile per le applicazioni piezoelettriche sono: ottime proprietà meccaniche, lunga vita e comportamento inalterato al variare della temperatura o delle condizioni ambientali [7].

2.8 Piezoelettrici Ceramici

I piezoelettrici ceramici sono materiali inorganici non metallici, ottenuti per sintesi chimica e appartenenti al gruppo dei materiali ferroelettrici.

Sono caratterizzati da elevata resistenza alle alte temperature, alta resistività elettrica e buona inerzia chimica; hanno un'ottima resistenza alla corrosione, elevata durezza e modulo elastico. Sono però molto fragili e hanno una bassa tenacità.

I componenti piezoceramici presentano una struttura policristallina che comprende numerosi domini detti cristalliti, ciascuno dei quali composto da svariate celle elementari. Le celle elementari di tali materiali ceramici ferroelettrici presentano la tipica struttura perovskitica e mostrano valori particolarmente elevati delle relative costanti piezoelettriche [11].

Il reticolo perovskitico (Figura 2.7) è costituito da celle elementari cubiche in cui gli elementi componenti il reticolo sono presenti nel rapporto stechiometrico ABX_3 , dove A e B sono cationi metallici, mentre X è l'anione non metallico (generalmente ossigeno).

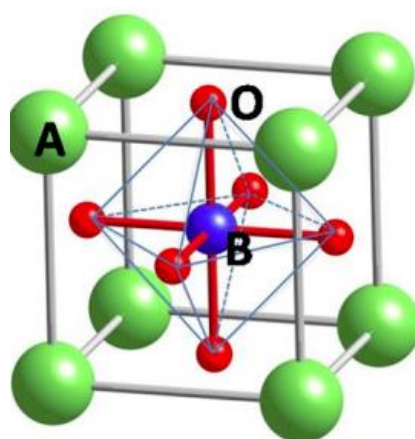


Figura 2.7 – Reticolo della perovskite.

Il catione più grande A si trova al centro di ciascun cubo, otto cationi B occupano tutti i vertici del cubo e gli anioni X si trovano nei punti medi di tutti gli spigoli. Quindi ciascun catione B è condiviso da otto cubi contigui e ciascun anione X da quattro cubi adiacenti [12].

Il processo di produzione dei piezoceramici prevede una procedura a più fasi: in seguito ad un processo di calcinazione e di macinazione, si esegue un processo di formatura dove viene attribuita la forma definitiva all'oggetto piezoelettrico; infine l'agglomerato viene sinterizzato e metallizzato; nell'ultima fase avviene la polarizzazione [10].

2.8.1 BaTiO₃ e PZT

Il primo piezoceramico utilizzato fu il titanato di bario (BaTiO₃), il quale mostra elevata costante dielettrica e alta resistenza alla depolarizzazione. La sua struttura è mostrata in Figura 2.8: al di sopra della temperatura di Curie (130 °C), la cella elementare è cubica e simmetrica, mentre, al di sotto di tale valore di soglia perde la simmetria, esibendo un momento di dipolo diverso da zero [13].

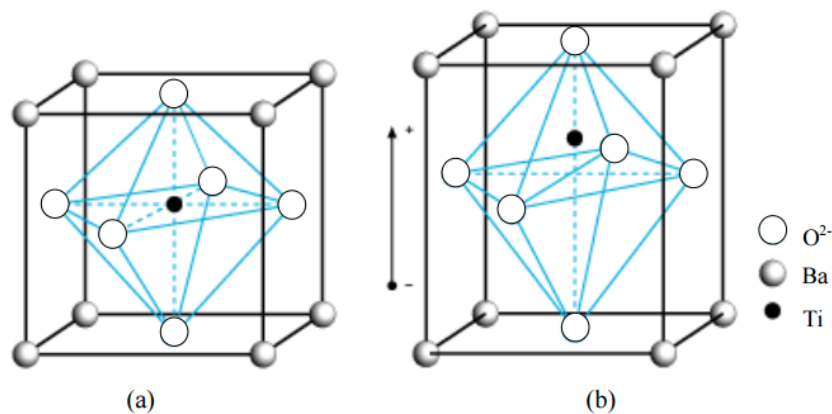


Figura 2.8 - Struttura del BaTiO₃: (a) cella elementare di tipo cubico ($T > T_C$) e (b) cella tetragonale ($T < T_C$).

Il titanato di bario è stato ampiamente impiegato subito dopo la seconda guerra mondiale per la generazione di vibrazioni acustiche ed ultrasuoni e per gli attuatori, ma oggi è stato sostituito dal titanato zirconato di piombo (PZT) per le sue superiori proprietà piezoelettriche e più alte temperature di funzionamento.

Il PZT è costituito da cristalli misti di zirconato di piombo (PbZrO₃) e titanato di piombo (PbTiO₃). La struttura cristallina perovskitica del PZT è rappresentata in Figura 2.9

La possibilità di generare una grande varietà di composizioni variando il rapporto tra titanio e zirconio, permette la flessibilità delle caratteristiche elettriche e meccaniche di questi materiali piezoceramici [14].

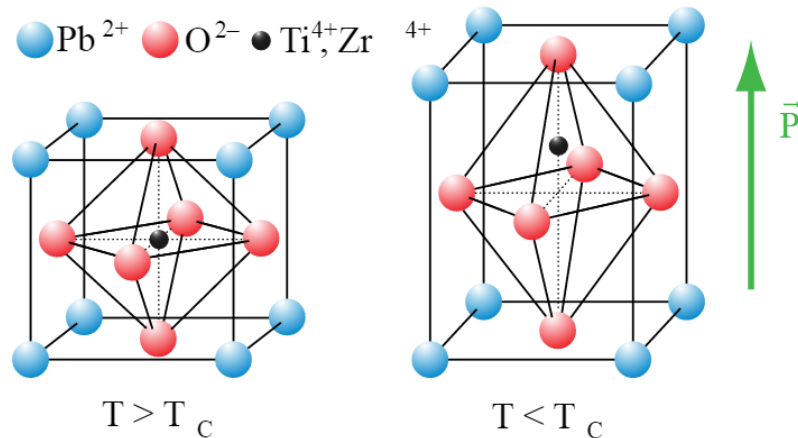


Figura 2.9 – Reticolo cristallino del PZT.

Si possono generare principalmente due fasi: la fase tetragonale (ricca di titanio) e quella romboedrica (ricca di zirconio). I PZT che mostrano caratteristiche piezoelettriche più elevate presentano una composizione nella quale il rapporto tra titanio e zirconio dà origine all'esistenza simultanea della fase tetragonale e di quella romboedrica in quantità uguali. Infatti, la presenza di un numero maggiore di direzioni consentite per l'orientamento dei domini permette a questi ultimi di orientarsi meglio con la direzione del campo elettrico esterno. In questo modo si realizza un grado di polarizzazione del materiale più elevato rispetto al caso di una singola fase, con conseguente incremento di tutte le proprietà piezoelettriche [10].

2.9 Polimeri piezoelettrici

I polimeri piezoelettrici sono preferibili ai materiali ceramici convenzionali per la loro alta flessibilità e stabilità meccaniche anche in processi a basse temperature, una maggiore rigidità dielettrica che permette la possibilità di applicare campi più elevati nel processo di polarizzazione, al fine di permettere l'immagazzinamento di una quantità maggiore di energia all'interno del materiale; inoltre presentano costi limitati e sono *eco-friendly* rispetto al PZT, che contiene il piombo ed è considerato un materiale tossico [15].

Nei materiali polimerici l'effetto piezoelettrico diretto è dovuto al fatto che in presenza di una sollecitazione meccanica, si ottiene una variazione della distanza tra le catene polimeriche del materiale in oggetto e la conseguenza è la variazione del momento di dipolo complessivo.

Queste proprietà fanno dei polimeri piezoelettrici materiali molto attraenti, ma le ridotte risposte elettromeccaniche rispetto ai ceramici ne limita l'uso [5].

I materiali piezoelettrici polimerici più performanti sono il polivinilidene fluoruro (PVdF) ed i suoi copolimeri.

2.9.1 PVdF e PVDF-TrFE

Uno dei polimeri che presenta una risposta piezoelettrica apprezzabile è il PVdF e il suo copolimero contenente trifluoroetilene, ossia il PVdF-TrFE.

Il PVdF è un polimero semi-cristallino disponibile commercialmente sotto forma di polvere, pellets o film semi-trasparenti; ha una temperatura di fusione di circa 170 °C, mentre la temperatura di transizione vetrosa è di circa -40°C, pertanto alla temperatura ambiente tale polimero è flessibile e ha buone caratteristiche meccaniche.

La maggioranza delle catene di PVdF hanno una struttura regolare che alterna la presenza di gruppi CH₂ e CF₂ (Figura 2.10) [16].

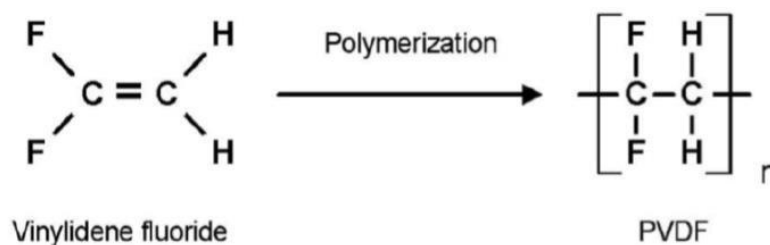


Figura 2.10 – Struttura chimica del PVdF.

Le caratteristiche piezoelettriche di tale polimero sono legate al forte momento di dipolo elettrico esistente tra gli atomi che compongono la catena polimerica; quest'ultimo si sviluppa a causa della differente elettronegatività tra gli atomi di fluoro e quelli di idrogeno e carbonio [17].

L'omopolimero può cristallizzare in cinque fasi diverse: α , β , γ , δ e ϵ (Figura 2.11).

La fase di interesse per la piezoelettricità del PVdF è la fase polare β : le catene di tale fase hanno una struttura planare a zigzag, nelle quali i gruppi maggiormente polari di CF_2 sono posizionati nella stessa direzione; tale orientamento genera un momento di dipolo complessivo perpendicolare alla catena polimerica [18].

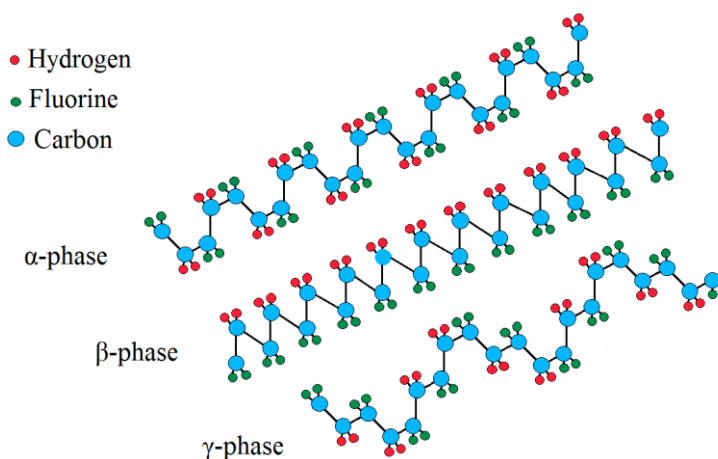


Figura 2.11 - Conformazione delle catene delle diverse fasi di PVdF.

La fase α del PVdF è non polare a causa della disposizione alternata di fluoro e idrogeno nella catena polimerica che impedisce la generazione di un momento di dipolo complessivo come nel caso descritto precedentemente.

La fase β del PVdF si può ottenere sottoponendo la fase α ad uno stiramento meccanico, raffreddando rapidamente un fuso contemporaneamente sottoposto ad un campo elettrico esterno, oppure per mezzo della cristallizzazione di una soluzione polimerica a temperature inferiori ai $70\text{ }^\circ\text{C}$ [19].

Il copolimero PVdF-TrFE è formato dal polivinildenfluoruro e dal trifluoroetilene ed è frequentemente utilizzato per le spiccate proprietà piezoelettriche; il coefficiente d_{33} dei piezoelettrici polimerici è comunque minore dei materiali ceramici. Nel TrFE, come si può osservare in Figura 2.12, è presente un atomo di fluoro in sostituzione ad un atomo di idrogeno e quando è copolimerizzato con il PVdF è favorita la produzione spontanea di fase β indipendentemente dal processo di produzione [19].

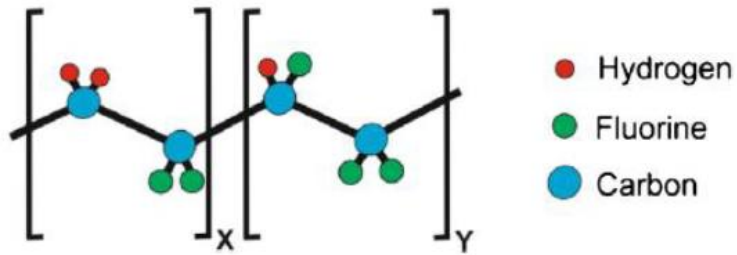


Figura 2.12 - La molecola del PVdF-TrFE.

I copolimeri mostrano proprietà che sono la combinazione di quelle delle fasi costituenti. La somiglianza Strutturale tra il PVdF e il TrFE favorisce la resistenza, la flessibilità e stabilità chimica del copolimero. Le elevate proprietà ferroelettriche che determinano una buona risposta piezoelettrica derivano dalla grande differenza di elettronegatività tra fluoro, carbonio e idrogeno [19].

Il PVdF-TrFE ha una temperatura di Curie inferiore alla temperatura di fusione, contrariamente al PVdF, e questo permette la cristallizzazione nella fase ferroelettrica a temperature inferiori a quella di fusione.

2.10 Processo di polarizzazione

I materiali dielettrici sono suddivisi in polari e non polari. Nei materiali dielettrici non polari, in assenza di campo elettrico esterno, gli atomi non posseggono un momento di dipolo elettrico. Quando sono soggetti a un campo elettrico esterno, i baricentri delle cariche positive e negative di ciascuna molecola si separano e creano dei dipoli elettrici. Si ottiene quindi un accumulo di una carica negativa sulla faccia del dielettrico vicino all'elettrodo positivo e di una carica positiva di uguale modulo sulla faccia opposta. Globalmente il dielettrico rimane neutro, ma al suo interno si crea un campo elettrico.

Nei materiali dielettrici polari ogni molecola possiede un momento di dipolo intrinseco, in quanto i baricentri delle cariche negative e positive non coincidono. Quando un campo elettrico esterno viene applicato a questi materiali, i dipoli elettrici tendono ad orientarsi nella stessa direzione del campo e si verifica quindi il fenomeno della polarizzazione

(Figura 2.13). Nei materiali dielettrici polari, il momento di dipolo elettrico totale è dato dalla sommatoria dei singoli momenti di dipolo elettrici di ogni atomo [18].

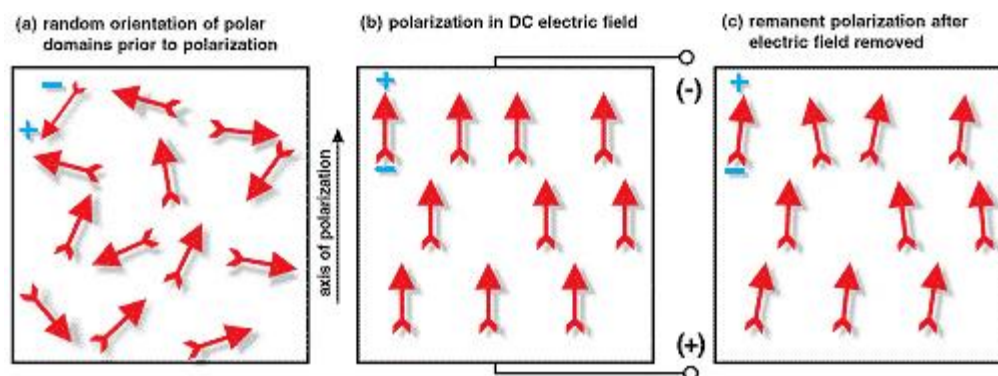


Figura 2.13 – Schema del processo di polarizzazione.

Normalmente, in un dielettrico polare i dipoli elettrici sono orientati in maniera casuale a causa degli urti dovuti all'agitazione termica e la polarizzazione complessiva risulta quindi essere nulla.

Per ottenere un evidente effetto piezoelettrico è necessario che i dipoli elettrici presenti all'interno del materiale siano orientati lungo la stessa direzione, per mezzo di un processo di polarizzazione.

Tale processo di *electrical poling* modifica l'orientamento dei vari domini allineandoli, in modo tale che l'effetto piezoelettrico possa essere sfruttato macroscopicamente. Tale procedura viene effettuata portando il materiale ad una temperatura prossima al valore di Curie e sottoponendolo ad un campo elettrico esterno tale per cui i dipoli tendano ad allinearsi nel materiale secondo la direzione del campo applicato; raffreddando il materiale mantenendo il campo elettrico applicato, permane l'orientazione dei domini e si ottiene una polarizzazione residua [20]. Il processo di polarizzazione può anche essere effettuato a temperatura ambiente, ma sono necessari campi elettrici più elevati e tempi di processo maggiori [4].

Esistono però condizioni che possono variare nuovamente l'orientazione della polarizzazione degradando le caratteristiche piezoelettriche del materiale. Diverse possono essere le cause: forti campi elettrici in direzione opposta al campo polarizzante, elevati

stress meccanici o temperature superiori al punto di Curie. Altri casi invece responsabili della depolarizzazione possono essere causati da fattori incontrollabili legati al *creep*, cioè al decadimento strutturale del materiale in seguito al suo invecchiamento temporale [3].

Capitolo 3

Elettreti

Un elettrete è un materiale dielettrico che, dopo essere stato sottoposto ad una polarizzazione elettrica, presenta una carica residua e di conseguenza un campo elettrostatico quasi permanente. Quindi un elettrete può essere considerato come l'analogo elettrostatico di un magnete permanente. Questa particolare proprietà è dovuta al fatto che il materiale possiede delle cavità, all'interno delle quali può essere intrappolata della carica elettrica, grazie alla bassa mobilità della carica stessa nel materiale [21].

3.1 Caratteristiche degli elettreti

Gli elettreti sono concettualmente ed elettricamente correlabili ai piezoelettrici e la risposta elettrica dei due materiali è molto simile, in termini di forma d'onda. In entrambi i casi infatti, ad una sollecitazione meccanica corrisponde una risposta elettrica e viceversa.

Negli elettreti il meccanismo di generazione del segnale elettrico, a seguito di una deformazione meccanica, è di tipo capacitivo. Questo significa che non è dovuto ad una proprietà intrinseca del materiale polimerico, ma è un fenomeno puramente legato alla variazione di capacità del materiale.

L'elettrete è infatti un materiale poroso, che presenta al suo interno una grande quantità di cavità d'aria. Se tale materiale viene polarizzato, come meglio sarà descritto in seguito, si

ottiene un accumulo di carica interna a causa di un processo di scarica delle cavità. Una sollecitazione meccanica determina quindi una variazione della capacità del materiale a causa del cambiamento della dimensione dei vuoti presenti al suo interno, determinando una conseguente generazione di differenza di potenziale ai capi dell'elettrete.

Si può definire più in dettaglio il fenomeno con la formula 3.1:

$$C = \varepsilon \cdot \frac{S}{d} \quad (3.1)$$

Dove:

- S è la superficie del materiale;
- ε è la permittività;
- d è lo spessore delle cavità interne al materiale espresso in metri.

Come si può notare, in seguito ad una sollecitazione meccanica, le cavità di aria presenti all'interno del materiale subiscono una deformazione che comporta una variazione dello spessore d alla quale corrisponde una variazione di capacità C .

Di conseguenza, come è noto dalla formula 3.2:

$$Q = C \cdot V \quad (3.2)$$

Dove:

- Q è la carica elettrica accumulata dall'elettrete espressa in Coulomb;
- C è la capacità elettrica del materiale espressa in Farad;
- V è la tensione espressa in Volt.

Ad una variazione di capacità, a parità di carica elettrica presente all'interno del materiale, corrisponde una variazione di tensione. È proprio questo il meccanismo che genera una risposta elettrica del materiale.

3.2 Elettreti Omopolari e Bipolari

Gli elettreti possono essere classificati in bipolari e omopolari.

Nel caso degli elettreti bipolari, si è in presenza di materiali che mostrano al loro interno cariche di entrambi i segni, ovvero riportano momenti di dipolo permanenti. Questa configurazione riconduce ad un comportamento analogo ai materiali piezoelettrici: non si generano però dipoli, ma è la diminuzione dello spessore delle cavità interne al materiale che determina una variazione della capacità del materiale.

In contrasto con gli elettreti bipolari, gli elettreti omopolari contengono carica di volume di un unico segno. Vengono generati interponendo il materiale tra due elettrodi e applicando un campo elettrico elevato, che determina iniezione di carica dall'elettrodo verso il materiale stesso [22].

3.3 Metodi di Polarizzazione

Corona Poling: è un processo di polarizzazione in cui l'elettrodo di alta tensione non entra a contatto col materiale e quindi possono essere sfruttati campi elettrici molto elevati.

La sorgente impiegata (Figura 3.1) è composta da un elettrodo posto a terra, sul quale viene posizionato il campione e da un elettrodo di alta tensione, posto ad una certa distanza dal provino. Quest'ultimo ha forma generalmente appuntita così da consentire intensità maggiori di campo elettrico sulla punta dell'ago.

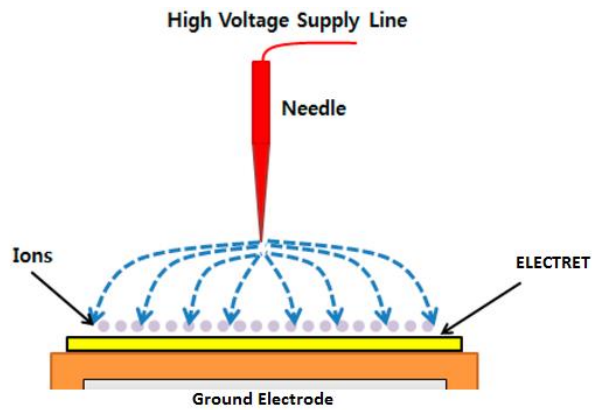


Figura 3.1 – Schema del processo di polarizzazione corona.

La corrente che fluisce tra l'elettrodo di alta tensione e l'aria circostante genera un fenomeno chiamato "scarica corona": questo effetto si manifesta quando il gradiente di potenziale supera un determinato valore sufficiente a provocare la ionizzazione del fluido isolante (l'aria) ma insufficiente perché si inneschi un arco elettrico. Una volta ionizzata, l'aria diventa plasma e conduce elettricità. Il circuito si chiude quando la carica elettrica trasportata dagli ioni giunge lentamente all'elettrodo di terra, depositandosi sulla superficie del campione [23].

Rimuovendo il campo elettrico esterno, la carica iniettata rimane intrappolata nel materiale poiché, essendo un dielettrico, la mobilità al suo interno è molto limitata. La carica immagazzinata ha lo stesso segno dell'elettrodo posto adiacentemente al materiale durante la sua iniezione e per questo motivo è chiamata carica omopolare.

Il processo corona può essere positivo o negativo, a seconda della polarità del potenziale a cui è sottoposto l'elettrodo di alta tensione. La fisica del processo varia a seconda della polarità applicata poiché vi è una differenza tra la massa delle particelle che trasportano carica nei due distinti casi: nel primo caso vengono generati ioni positivi, mentre nel secondo caso elettroni che sono gli unici portatori in grado di indurre la ionizzazione dell'aria circostante. Il campo elettrico separa e accelera gli elettroni liberati dall'atomo ionizzato, che possono a loro volta ionizzare altri atomi. Questo processo a catena detto "effetto valanga", causa la formazione di una densa nube di elettroni a partire da un singolo evento iniziale [24].

Dielectric Barrier Discharge: la polarizzazione di un materiale ottenuta per mezzo di un processo di scarica a barriera dielettrica sfrutta la porosità degli elettretti. In Figura 3.2 è rappresentato uno schema del processo: il *setup* è composto da due elettrodi planari, tra i quali si trovano uno strato cavo, riempito dal gas dove avviene la scarica ed almeno uno strato dielettrico (la “barriera”), generalmente interposto tra l’elettrodo ed il gap. La scarica nel gas avviene quando la tensione applicata è tale da portare il campo elettrico nel gas oltre il limite di breakdown.

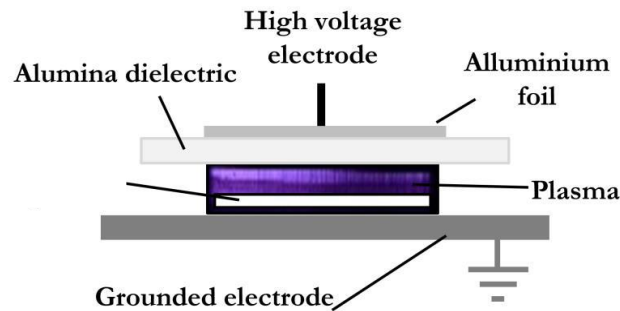


Figura 3.2 – Schema di un DBD.

Il campione da polarizzare viene inserito tra i due elettrodi e viene sottoposto ad un elevato campo elettrico: poiché la rigidità dielettrica all'interno delle cavità d'aria presenti nel materiale è minore di quella dell'isolante che lo compone, si innesca al loro interno una scarica elettrica e si genera un accumulo di carica; tali cariche restano intrappolate all'interno dell'elettrete creando un campo elettrico permanente nel materiale [25].

3.4 Polimeri Elettreti

I polimeri che hanno la caratteristica di trasdurre segnali meccanici in elettrici (e viceversa) sono divisi in due gruppi: i polimeri polari come il PVdF e i suoi copolimeri, già citati nel capitolo precedente e i polimeri non polari come il politetrafluoroetilene (PTFE), polipropilene (PP) ed il polietilene (PE). Il primo gruppo è stato oggetto di studi intensivi per le sue proprietà piezo-, piro- e ferro-elettriche che si basano sull'orientazione di dipoli molecolari all'interno delle catene polimeriche. Il secondo gruppo è di grande interesse

poiché tali materiali hanno la capacità di intrappolare una grande quantità di carica al loro interno [26].

Il polimero che presenta migliori caratteristiche per divenire un buon elettrete è il PTFE: grazie alla presenza del fluoro all'interno delle catene molecolari, si creano trappole molto profonde che impediscono alle cariche immagazzinate al suo interno di ricombinarsi; in tal modo si genera un campo elettrico interno permanente [27].

I polimeri elettreti vengono usualmente sfruttati sotto forma di film, spesso rivestiti su una o su entrambe le superfici con strati di metallo che fungono da elettrodi. Tali materiali vengono caricati a livelli di densità di carica di 10^{-8} - 10^{-6} C/cm², valori tipici dei piezoceramici.

3.4.1 PTFE

Il PTFE (Politetrafluoroetilene) appartiene alla famiglia dei fluoro-plastici amorfi. Tale materiale in seguito verrà investigato sperimentalmente sotto forma di membrana elettrofilata, al fine di verificare le sue prestazioni come elettrete; la presenza del fluoro che consente l'accumulo di carica interna e la morfologia caratteristica delle membrane elettrofilate costituita da numerose cavità d'aria, costituiscono due parametri favorevoli per la realizzazione di elettreti.

Questo materiale mantiene buone prestazioni anche ad alte temperature, ha eccellenti proprietà elettriche ed è inerte nei confronti di molti reagenti chimici; ha inoltre un'elevata resistenza a rottura, bassa conducibilità termica ed è estremamente idrofobo [28].

In figura 3.3 è riportata la struttura chimica del PTFE:

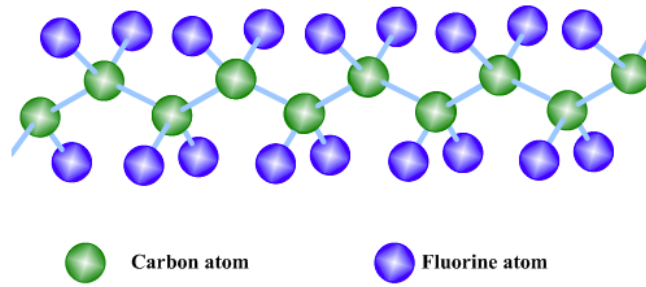


Figura 3.3 - Struttura chimica del PTFE.

I film di PTFE sono comunemente caricati positivamente o negativamente tramite scariche corona a temperatura ambiente o ad elevate temperature; la stabilità della carica sull'elettretto aumenta se la temperatura è elevata; per produrre carica interna stabile nel PTFE è consigliato introdurre al suo interno cariche negative, poiché gli atomi di fluoro di cui è composto sono fortemente elettronegativi e tendono ad intrappolare più stabilmente elettroni nelle buche di potenziale [29].

Sono stati misurati coefficienti d_{33} (costante di carica piezoelettrica) dell'ordine di 600 pC/N. Questi valori sono più elevati di un ordine di grandezza rispetto ai polimeri piezoelettrici convenzionali, come il PVdF, e confrontabili ai valori più elevati dei piezoelettrici ceramici.

3.5 Applicazioni dei materiali piezoelettrici ed elettreti

I dispositivi realizzabili con materiali che hanno caratteristiche piezoelettriche ed elettreti possono essere distinti in due classi principali, in base al loro principio di funzionamento: i generatori ed i sensori utilizzano l'effetto diretto, ovvero sfruttano la risposta elettrica risultante da una sollecitazione meccanica applicata; gli attuatori utilizzano l'effetto inverso, ovvero sfruttano la deformazione meccanica dei materiali in presenza di un campo elettrico applicato.

Sensori

I sensori piezoelettrici sono sistemi elettrici attivi costituiti da materiali che producono un'uscita elettrica solo quando sono sottoposti ad uno stress meccanico. Sono strumenti molto utili nelle applicazioni che richiedono misure accurate dei cambiamenti dinamici di grandezze meccaniche quali la pressione, la forza e l'accelerazione. La maggior parte dei trasduttori piezoelettrici utilizza il quarzo come sensore, in virtù delle sue eccellenti caratteristiche, tra le quali elevata resistenza allo stress meccanico, sensibilità costante in un ampio intervallo di temperature e bassissima conducibilità.

I sensori di forza, pressione e accelerazione (Figura 3.4) sono costituiti da un contenitore del sensore, il cristallo piezoelettrico e l'elettrodo dove si estrae la carica generata per effetto piezoelettrico.

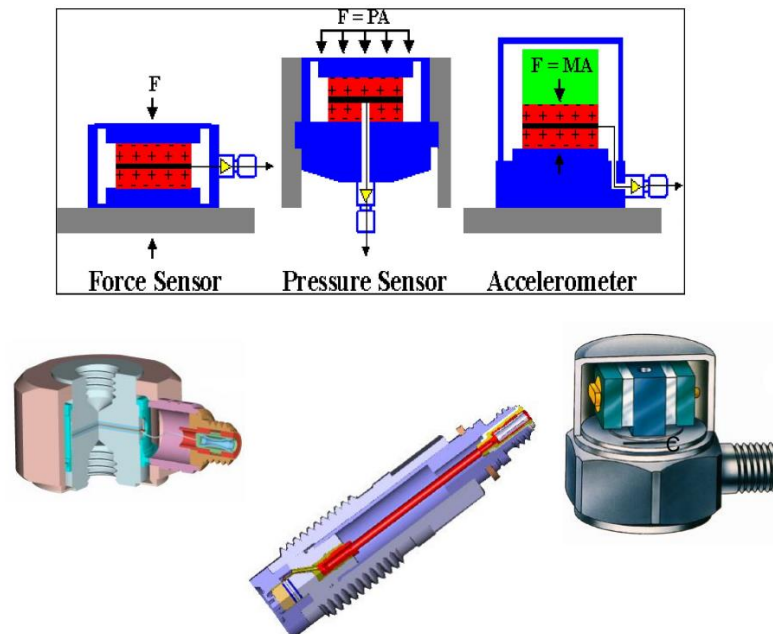


Figura 3.4: Rappresentazione di sensori piezoelettrici di forza, pressione e accelerazione.

Gli accelerometri sono molto utilizzati per la misurazione delle vibrazioni in numerose applicazioni che includono test di impatto sui veicoli e test di resistenza agli urti; consistono sostanzialmente in un disco piezoelettrico fissato tra una piastra di base e una massa sismica. Quando il sistema viene sottoposto ad accelerazione, la massa sismica esercita una forza sul disco piezoelettrico e la deformazione meccanica genera un campo elettrico. La tensione in uscita è proporzionale all'accelerazione in ingresso.

I sensori di pressione e forza sono quasi identici, e in entrambi i casi la forza viene applicata direttamente sul cristallo; differiscono principalmente nel fatto che i sensori di pressione utilizzano un diaframma per convertire la pressione in forza.

Un esempio di sensore di pressione è quello che rileva le variazioni di pressione in aria ed è in grado di rilevare l'apertura/chiusura di porte e finestre nelle stanze. Possono essere utilizzati per il controllo di accessi non autorizzati e nel monitoraggio di stanze sigillate.

I sensori tattili sono dispositivi per la rilevazione del tocco o del contatto: hanno applicazioni nel settore dell'automazione industriale e nella robotica, ma anche nel campo medico. I sensori forniscono un segnale elettrico in uscita ogni volta che entrano a contatto con un oggetto.

Sonar

Il sonar permette la localizzazione dei corpi sommersi tramite la rivelazione degli echi relativi a impulsi sonori o ultrasonori emessi per mezzo di un trasduttore piezoelettrico. Il trasduttore emette un segnale ad alta energia acustica, gli oggetti presenti nell'area riflettono il suono e l'onda riflessa viene raccolta dai sensori del sonar. Il tempo trascorso tra il momento dell'emissione del segnale acustico e quello in cui l'onda riflessa di questo raggiunge l'emettitore, fornisce la distanza dell'obiettivo con estrema precisione [6].

Microfoni

I trasduttori elettrostatici, tra i quali anche i microfoni, possono essere composti da un materiale elettroattivo solido che contiene una carica intrappolata permanente, i.e. un elettrete. Come si nota nella Figura 3.5, sono dotati di un diaframma vibrante composto da una sottile lastra di materiale attivo metallizzato su una superficie e da un altro elettrodo separato dal diaframma da uno strato d'aria. I due elettrodi sono collegati da un resistore e la carica costante dell'elettrete genera un campo elettrico nello strato d'aria presente tra essi. Quando le onde acustiche incontrano la membrana, ne innescano la vibrazione, determinando una variazione di spessore dello strato d'aria ed una conseguente variazione di capacità del sistema [18].

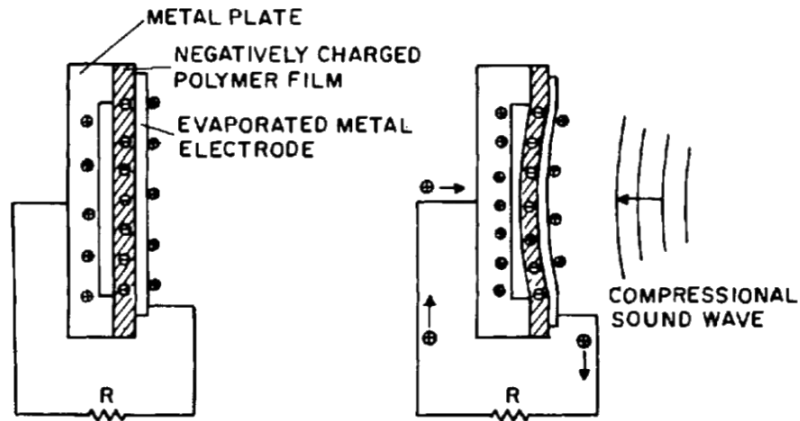


Figura 3.5 – Schema del funzionamento di un microfono ad elettreti.

Attuatori

Sono strumenti in grado di generare uno spostamento micrometrico in seguito ad una deformazione dello spessore dovuta alla variazione del campo elettrico a cui sono soggetti. Normalmente vengono utilizzati attuatori multi-layer (Figura 3.6), impilando più strati sottili di materiale elettroattivo: in questo modo, attraverso una connessione in parallelo degli strati si possono ottenere anche elevate deformazioni a tensioni relativamente basse.

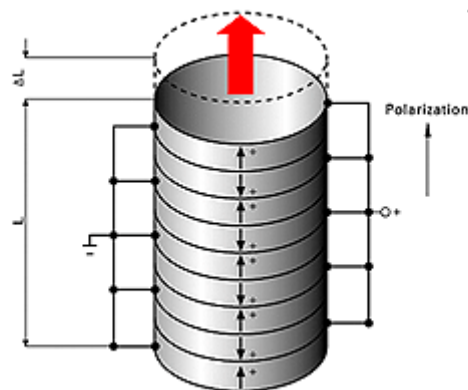


Figura 3.6 – Schema di un attuttore piezoelettrico multi-layer.

Le applicazioni degli attuatori sono numerose: nel campo dell'ottica vengono sfruttati per la stabilizzazione di immagine, nella microscopia a scansione o per l'allineamento delle fibre ottiche; nella meccanica di precisione sono sfruttati per l'annullamento delle

vibrazioni, nel funzionamento di micro pompe, nell'attuazione di valvole o nelle stampanti ink-jet [6].

Energy harvesting

L'utilizzo dell'effetto piezoelettrico e di elettretti per il recupero dell'energia dissipata è una tecnica relativamente recente che sfrutta questi materiali come fonti di energia elettrica per l'azionamento di dispositivi a basso consumo di potenza.

A questo particolare ramo di applicazione sarà riservata particolare attenzione in seguito, nel Capitolo 6.

Capitolo 4

Elettrofilatura

L'elettrofilatura è attualmente l'unica tecnologia che permette la produzione di membrane costituite da fibre con diametro medio sub micrometrico (Figura 4.1). Si tratta essenzialmente di un processo di stiro, generato da una forza elettrostatica ad elevato potenziale, che agisce su una soluzione polimerica o su un fuso polimerico.

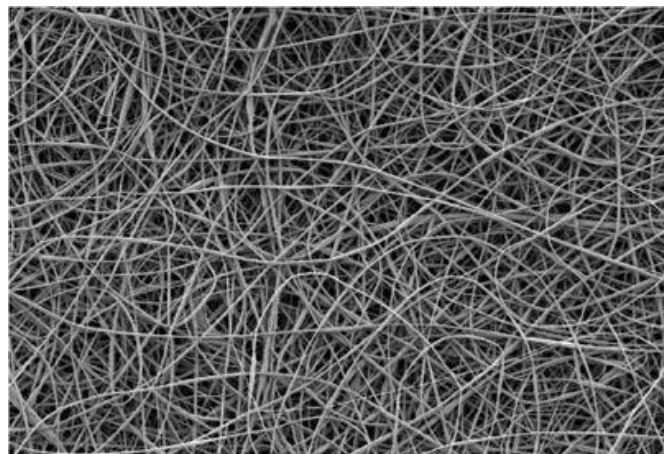


Figura 4.1 – Particolare di una membrana elettrofilata .

Caratteristiche dell'elettrofilatura sono la semplicità, la versatilità e il basso costo dell'apparecchiatura implementata. Inoltre la quantità di materiale polimerico utilizzato è limitata, perché le membrane elettrofilate sono molto porose. La possibilità di creare nanostrutture permette la realizzazione di materiali con un elevatissimo rapporto

superficie/volume: considerando materiali elettrofilati con caratteristiche elettroattive, è possibile osservare che la loro risposta elettromeccanica a livello specifico è molto più elevata rispetto a quella di un film. Inoltre, poiché gli elettrofilati sono molto porosi, è possibile colmarli con altri materiali, realizzando così materiali compositi [30].

4.1 Principi di funzionamento

Il processo di elettrofilatura necessita di tre componenti principali (Figura 4.1): una siringa che contiene la soluzione polimerica da elettrofilare collegata ad un capillare metallico; un generatore DC ad elevato potenziale (0-50 kV) collegato all'ago della siringa mediante un elettrodo; un collettore metallico messo a terra che ha la funzione di contro-elettrodo.

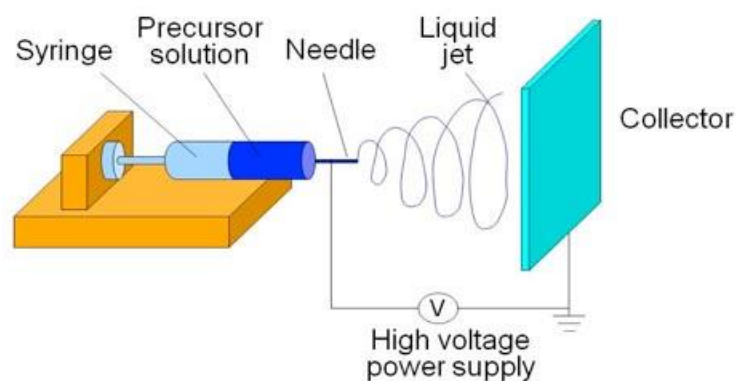


Figura 4.2- Schema del dispositivo di elettrofilatura.

Durante il processo, la soluzione polimerica si carica elettrostaticamente e fuoriesce in forma di goccia sospesa dal capillare; si genera un campo elettrico ad elevato potenziale tra la goccia ed il collettore messo a terra.

Il campo elettrico comporta la distorsione della goccia che assume una forma conica detta appunto 'cono di Taylor'; quando la forza elettrostatica vince la tensione superficiale della soluzione polimerica si genera un getto di fluido a partire dalla goccia, il quale viene attratto dal collettore posto al potenziale di terra (Figura 4.2). Tale getto accelera e si allunga lungo

una traiettoria rettilinea, fino ad andare incontro ad una instabilità elettrodinamica, che determina un percorso a spirale che favorisce l'assottigliamento del getto. Durante questa fase il solvente evapora ed il polimero solidifica deponendosi in modo casuale sul piano del collettore, dando luogo ad un cosiddetto tessuto-non tessuto composto fibroso [31].

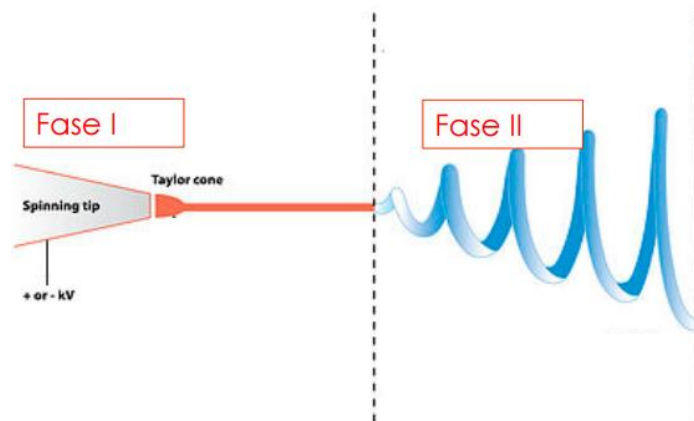


Figura 4.3 – Formazione del getto nel processo di elettrofilatura.

4.2 Parametri di processo

La morfologia delle nanofibre dipende sia dai parametri utilizzati per realizzare la soluzione, che dai parametri specifici del processo [32].

La prima classificazione include:

Concentrazione: è necessario che la concentrazione del polimero nella soluzione di partenza vari entro un intervallo definito. Infatti, se sono utilizzate concentrazioni insufficienti si corre il rischio della formazione di fibre contenenti difetti (*beads*), mentre oltre una concentrazione massima diventa impossibile far fluire la soluzione all'interno del capillare, a causa della sua elevata viscosità. All'interno del suddetto intervallo esiste una concentrazione ottimale che consente di ottenere fibre in quantità e dimensioni desiderate. Al crescere della concentrazione cresce il diametro della fibra.

Peso molecolare: la formazione delle fibre continue avviene solamente se il peso molecolare del polimero è sufficientemente elevato al fine di fornire una viscosità sufficiente alla soluzione che consenta un'agevole estrusione del materiale. Questa proprietà determina la lunghezza delle catene polimeriche.

Tensione superficiale: dipende sostanzialmente dal tipo di solvente impiegato; riducendo la tensione superficiale è possibile ottenere fibre prive di difetti ed operare con campi elettrici inferiori.

Conducibilità: è il parametro più importante, in quanto l'elettrofilatura permette lo stiramento del fluido polimerico, grazie alla mutua repulsione delle cariche sulla superficie.

I parametri di processo invece sono:

Potenziale elettrico: è il parametro che regola la forza di stiro del getto ed influenza il diametro finale delle fibre prodotte.

Portata: la velocità con cui viene alimentata la soluzione influenza la velocità del getto e il processo di evaporazione del solvente. Regolando tale parametro, è possibile fornire il tempo necessario al campo elettrico per vincere la tensione superficiale della goccia. Se la portata è troppo elevata si ottiene uno sgocciolamento della soluzione; se al contrario è troppo bassa invece si ottiene un processo discontinuo.

Distanza tra ago e collettore: è necessaria una distanza minima per consentire l'evaporazione di tutto il solvente della soluzione elettrofilata prima che la fibra formatasi raggiunga il collettore; in questo modo si evita la formazione di fibre ancora bagnate di solvente

Esistono anche parametri ambientali che influenzano il processo:

Umidità: influisce sulla volatilità e quindi sulla velocità di evaporazione del solvente.

Temperatura: influenza il processo agendo sulla viscosità del soluto o del fuso. Ad un aumento della temperatura segue una diminuzione della viscosità e ciò comporta una diminuzione del diametro della fibra.

4.3 Proprietà dei materiali elettrofilati

La versatilità dell'elettrofilatura permette di processare un'ampia varietà di polimeri, mantenendo la stessa attrezzatura sperimentale. Inoltre consente di produrre fibre con diametri inferiori al micron, dimensioni difficilmente ottenibili con le tecniche convenzionali (separazione di fasi, *melt-blown*, *template synthesis*, *Spun-bond* [33]).

Le caratteristiche principali dei materiali elettrofilati sono [34]:

- elevata porosità (intesa come rapporto tra volume dei pori e volume della membrana);
- pori delle dimensioni di pochi micron;
- interconnessione tra i pori, che fornisce una struttura tridimensionale alla zona interna cava;
- elevata area superficiale;
- notevole rapporto superficie/volume;

Infine, flessibilità, leggerezza e possibilità di essere realizzati in diverse forme e spessori, rappresentano altre interessanti proprietà dei materiali elettrofilati.

4.4 Elettreti e piezoelettrici polimerici elettrofilati

L'elettrofilatura è una tecnica flessibile, versatile ed economica per produrre nanofibre polimeriche; tale processo può essere sfruttato per realizzare materiali nano fibrosi con

caratteristiche piezoelettriche ed elettretici. Infatti, come ormai noto in letteratura è stato osservato che alcuni materiali polimerici sottoforma di membrane elettrofilate esibiscono un comportamento di tipo piezoelettrico. Ciò è dovuto alle caratteristiche stesse del processo di elettrofilatura: il polimero infatti accumula al suo interno alcune delle numerose cariche formatesi durante il processo [35]; le soluzioni polimeriche realizzate a partire da polimeri polari inoltre presentano dipoli elettrici in alcune fasi cristalline e lo stretching applicato sulle fibre durante la loro formazione favorisce la formazione di tali fasi [36]; nel caso specifico di materiali ferroelettrici, la presenza del campo permette anche l'orientamento dei domini presenti fornendo appunto un requisito elettroattivo al materiale [37].

È noto che la quantità di materiale attivo nelle membrane elettrofilate è significativamente basso a causa dell'elevata porosità del materiale. Per questa ragione, l'utilizzo di piezoelettrici elettrofilati ha costi inferiori e migliori risposte specifiche [31], rispetto all'impiego di piezoelettrici polimerici realizzati mediante tecniche convenzionali, in forma di film.

La carica accumulata dal getto polimerico durante l'elettrofilatura è dovuta a (Figura 4.4) [38]:

- la carica iniettata dall'ago metallico alla soluzione polimerica;
- la scarica corona che si genera sulla punta dell'ago;
- la scarica corona che si genera nei dintorni del cono di Taylor.

Una parte della carica accumulata è però dissipata durante la solidificazione del polimero, l'evaporazione del solvente, per via dell'umidità dell'ambiente circostante e poiché è trasferita al collettore.

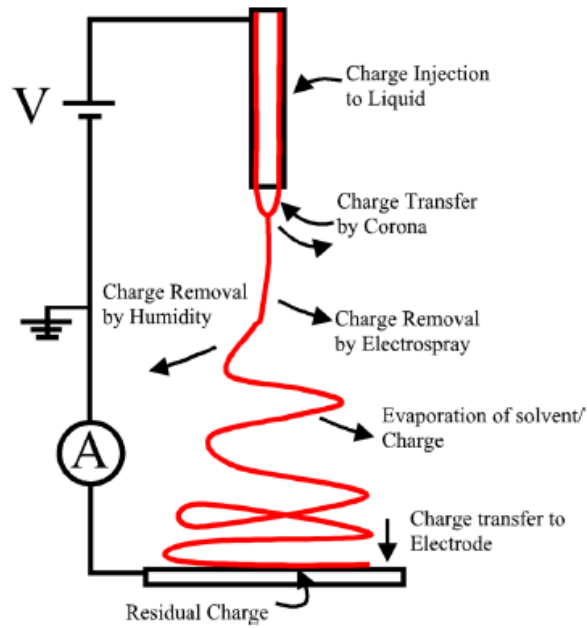


Figura 4.4 –Comportamento della carica durante il processo di elettrofilatura.

In conclusione pertanto, si può affermare che grazie alle peculiarità del processo di elettrofilatura è possibile realizzare membrane che possiedono già caratteristiche piezoelettriche, contrariamente alle tecniche convenzionali come *solvent casting*, *melt blending* o *spin-coating*, che richiedono procedure complesse e molto energivore al fine di esaltare il comportamento piezoelettrico dei polimeri [39].

Nel capitolo successivo sono esposte le prove sperimentali svolte durante il progetto di Tesi che si sono concentrate sulla caratterizzazione elettromeccanica di membrane elettrofilate; sono state realizzate sia con polimeri che possono mostrare un effetto piezoelettrico che con polimeri che presentano un comportamento da elettrete, grazie alla capacità di trattenere la carica immagazzinata durante il processo di produzione. Inoltre è stato effettuato un confronto con materiali commerciali al fine di valutare i parametri di processo da ottimizzare per esaltare le prestazioni degli elettrofilati.

Capitolo 5

Campagna sperimentale per lo studio di materiali piezoelettrici ed elettreti

I materiali piezoelettrici ed elettreti impiegati nella campagna sperimentale sono membrane elettrofilate realizzate nel Laboratorio di Elettrofilatura della Facoltà di Ingegneria dell'Università di Bologna, presso il Dipartimento di Ingegneria Industriale.

L'apparato di elettrofilatura (Figura 5.1) con il quale sono state realizzate le membrane è composto da:

- un generatore di alta tensione DC (0-35 kV);
- una pompa dosatrice in cui possono essere posizionate contemporaneamente fino a quattro siringhe contenenti le soluzioni polimeriche da elettrofilare; per mezzo della pompa è possibile stabilire la portata desiderata per il processo. La soluzione polimerica fuoriesce dalla siringa, attraverso l'ago metallico collegato al generatore di alta tensione e si affaccia dalla sua punta sotto forma di goccia sospesa;
- un collettore metallico connesso a terra a forma di rullo con un diametro pari a 150 mm, sul quale si depositano le fibre;



Figura 5.1 – Dispositivo per il processo di elettrofilatura.

L'apparecchiatura è isolata all'interno di una camera connessa ad un sistema di aspirazione dei fumi che consente l'eliminazione dei solventi organici che evaporano durante il processo; inoltre l'isolamento elettrico della camera deve essere effettuato come misura di sicurezza nei confronti delle elevate tensioni in gioco.

5.1 Realizzazione delle membrane polimeriche elettrofilate

Per la realizzazione delle membrane polimeriche sono stati usati più strumenti, che compaiono in Figura 5.2: un pesafiltro in vetro che funge da contenitore dove viene realizzata la soluzione polimerica; pipette di varie dimensioni che permettono il prelievo e la successiva erogazione di quantità variabili di liquidi (solventi); una palla di peleo, necessaria per aspirare i liquidi all'interno delle pipette; un'ancoretta magnetica necessaria per mescolare le soluzioni polimeriche; cucchiari per prelevare i polimeri in polvere; siringhe di vetro all'interno delle quali sono poste le soluzioni polimeriche da elettrofilare ; un ago in acciaio inox con diametro interno pari a 0,86 mm; tubi in PTFE che connettono le siringhe agli aghi durante il processo.

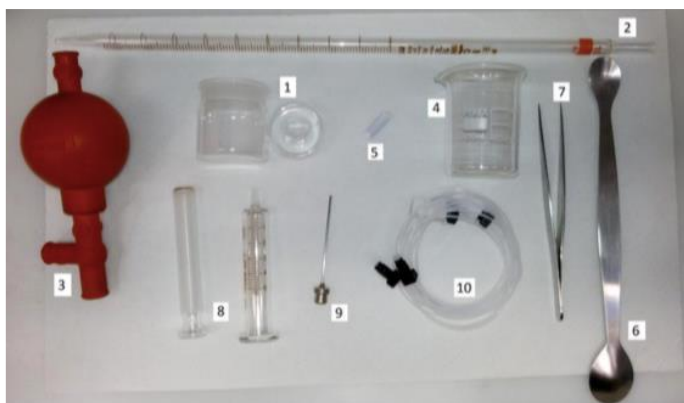


Figura 5.2 - Vetreria e materiale di laboratorio utile per la preparazione della soluzione polimerica.

Sono state realizzate membrane di diversi polimeri:

- PVdF;
- PVdF-TrFE;
- Nylon;
- PTFE.

PVdF

Il polimero PVdF 6008 ($M_w = 255$ kDa) è stato gentilmente fornito da Solvay Speciality Polymers.

È stato impiegato ad una concentrazione del 15% w/v (15 g di polimero ogni 100 ml di solvente). La quantità di PVdF utilizzata al fine di preparare 12 ml di soluzione è di 1.8 g.

I due solventi utilizzati sono:

- 30% vol. di DMSO (Dimetilsolfossido), che ha una temperatura di evaporazione di 189 °C;
- 70% vol. di AC (Acetone), che ha una temperatura di evaporazione di 56.2 °C.

Nell'elettrofilatura è sempre consigliabile utilizzare una miscela di solventi di cui uno sia altobollente per evitare che alla fuoriuscita della soluzione dall'ago, quest'ultima solidifichi rapidamente.

Poiché il DMSO è il solvente più altobollente, è consigliabile aggiungerlo per primo durante la preparazione della soluzione, poiché tende ad evaporare più rapidamente.

Una volta preparata la soluzione, questa necessita di un mescolamento che viene indotto sfruttando un agitatore magnetico (*stirrer*) e un'ancoretta magnetica posta all'interno del pesafiltro contenente la soluzione. Affinché il polimero si scioglia completamente nei solventi e che la soluzione sia perfettamente omogenea, risulta necessario un trattamento termico: una piastra magnetica scaldante alza la temperatura della soluzione fino a portarla a 40°C; questa temperatura viene mantenuta costante per pochi minuti al fine di ottimizzare la dissoluzione del polimero. La soluzione è lasciata a riposo per qualche minuto prima di venire processata.

PVdF-TrFE

Per la realizzazione della seconda membrana, il polimero PVdF-TrFE ($M_w = 410$ kDa) è stato sciolto ad una concentrazione 15% w/v. Anche tale polimero è stato fornito da Solvay Speciality Polymers.

La quantità di PVDF-TrFE utilizzata nella realizzazione di 12 ml di soluzione è di 1.8 g. I due solventi sono i medesimi utilizzati nella realizzazione della membrana precedente, ovvero Acetone e DMSO in proporzione volumetrica 70:30.

Le procedure successive sono le stesse della preparazione della membrana di omopolimero.

Nylon

Per la realizzazione della terza membrana è stato utilizzato il polimero Nylon 6,6 ad una concentrazione di 20% w/v. La quantità di Nylon utilizzata per ottenere 12 ml di soluzione è di 2.4 g.

I due solventi utilizzati sono:

- 70% vol. di Acido Formico, che ha una temperatura di evaporazione di 100.8 °C;

- 30% vol. di Cloroformio, che ha una temperatura di evaporazione di 61.2 °C.

In questo caso è necessaria un'ora affinché la soluzione divenga omogenea e possa essere processata.

PTFE

Per la realizzazione della quarta membrana è stato utilizzato il PTFE; tale polimero non può essere sciolto in alcun solvente. Per questo motivo è stata adottata una particolare tecnica per poter ottenere fibre elettrofilate di PTFE, a partire da una emulsione di polimero in acqua (60% wt) e l'impiego di un polimero di supporto, ossia il Polietilene Ossido (PEO, $M_w = 1000$ kDa). Quest'ultimo si scioglie in acqua ed è necessario per la formazione delle fibre durante il processo di filatura.

Per realizzare 10 ml di soluzione sono necessari 21.5 g di emulsione (PTFE+H₂O) e 0.4 g di PEO ($M_w = 100$ kDa). È necessario diluire ulteriormente la soluzione poiché presenta una viscosità molto elevata: di conseguenza sono utilizzati ulteriori 5.5 ml di acqua bidistillata come solvente. In tal caso sono necessarie 12 ore affinché la soluzione divenga omogenea e sia pronta per essere elettrofilata.

Una volta realizzate le soluzioni, viene avviato il processo di elettrofilatura al fine di ottenere membrane composte da fibre con diametro micrometrico o sub-micrometrico, orientate in maniera casuale.

Ogni soluzione polimerica è equamente suddivisa in quattro differenti siringhe che alimentano un dispositivo di scorrimento lineare multi-getto, al quale sono connessi quattro aghi metallici per mezzo di tubi in PTFE.

È necessario verificare che gli strumenti utilizzati siano sempre puliti e asciutti; infatti la presenza di tracce di acqua compromette la stabilità della soluzione polimerica, che precipita istantaneamente.

Impostata la portata di soluzione polimerica e connettendo gli aghi al terminale di alta tensione del generatore, si dà il via al processo vero e proprio di filatura della membrana, che è stato descritto ampiamente nel capitolo precedente. Le fibre elettrofilate sono

depositate sul collettore connesso a terra e rivestito da uno strato di carta politenata che agisce come supporto per la membrana (Figura 5.3).

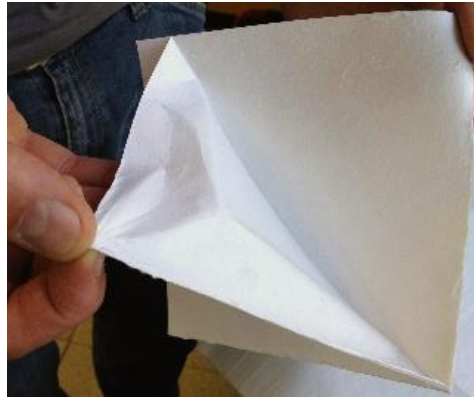


Figura 5.3 – Membrana di PVdF-TrFE elettrofilata su supporto di carta politenata.

Il processo dura mediamente 6 ore e sono prodotte membrane di circa 30x40 cm² (Figura 5.4).

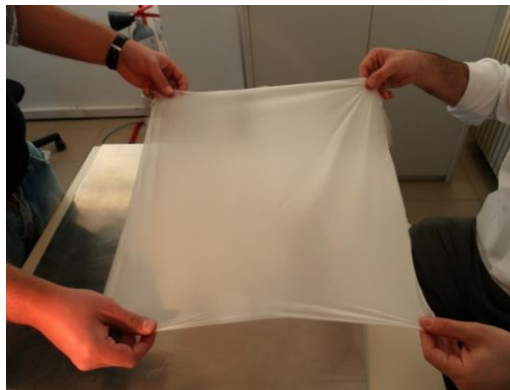


Figura 5.4 – Membrana di PVdF TrFE realizzata con il processo di elettrofilatura.

Le condizioni operative dell'apparato di elettrofilatura sono riassunte nella Tabella 5.1:

Polimero	PVdF	PVdF-TrFE	Nylon	PTFE
Portata [ml/h]	0.6	1	0.3	0.6
Distanza aghi-collettore [cm]	15	15	15	20
Tensione [kV]	12	20	20	18
Temperatura [°C]	20	20	20	20
Umidità relativa [%]	40%	40%	40%	40%

Tabella 5.1 – Condizioni operative del processo di elettrofilatura per le membrane di PVdF, PVdF TrFE, Nylon e PTFE.

La membrana realizzata in PTFE per mezzo del processo di elettrofilatura è composta da fibre di PEO, all'interno delle quali sono disperse particelle di PTFE. È quindi necessario un processo termico per la degradazione del PEO. Tale polimero, contrariamente al PTFE, ha una temperatura di degradazione molto bassa: si è osservato che con un trattamento termico di 10 minuti a 390 °C, non solo il PEO degrada completamente, ma si ottiene anche una fusione delle particelle di PTFE; queste tendono ad avvicinarsi e a fondere tra loro (poiché viene oltrepassata anche la temperatura di fusione del PTFE), creando delle fibre, dal momento che è possibile sfruttare la struttura fibrosa del PEO che sta degradando.

Tuttavia, dal momento che a temperature elevate si ha una ricombinazione della carica dovuta all'aumento della conducibilità del materiale, in seguito al processo termico effettuato il PTFE mostra un calo della carica interna accumulata durante il processo di formazione della membrana. Di conseguenza, è necessario un processo di polarizzazione al fine di osservare un comportamento da elettrete.

5.2 Caratterizzazione delle membrane polimeriche

Al fine di analizzare la morfologia delle membrane e indagare sulla capacità di polarizzazione delle fibre sono stati utilizzati due differenti strumenti:

- il microscopio a scansione elettronica;
- il microscopio a forza atomica.

5.2.1 Analisi con microscopio a scansione elettronica

Il microscopio a scansione elettronica (SEM, Scanning electron microscope) impiega una tecnologia che permette l'osservazione di campioni con risoluzioni superiori mille volte alla microscopica ottica ordinaria, sfruttando l'interazione tra un fascio elettronico e il provino che porta alla generazione di un'immagine in scala di grigi (Figura 5.3).

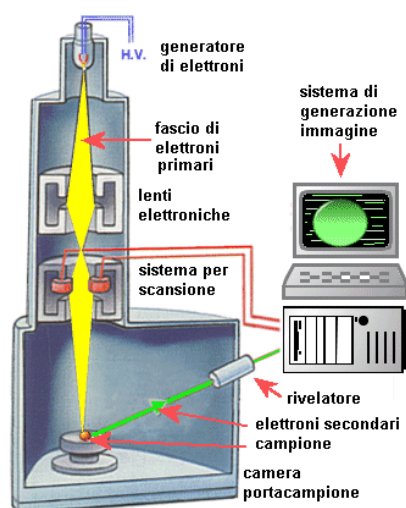
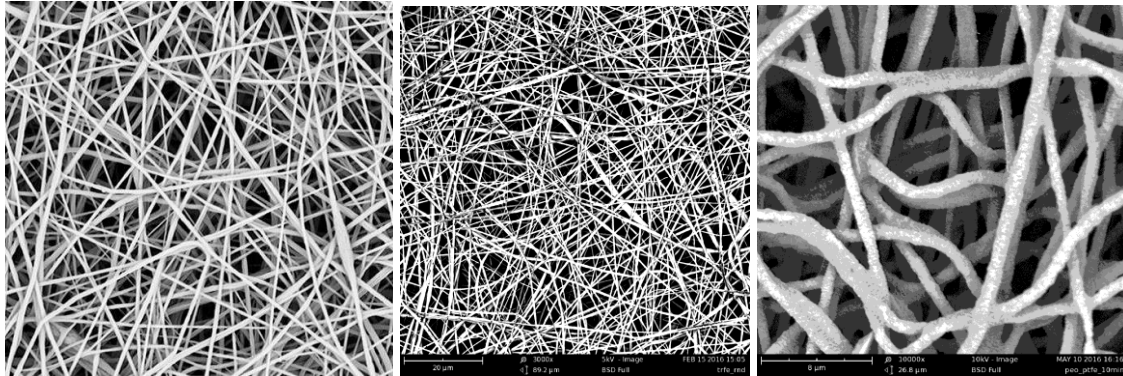


Figura 5.5 – Schema del microscopio a scansione elettronica.

Nel caso in oggetto tale analisi è stata effettuata per valutare la qualità delle fibre e la distribuzione del diametro delle membrane precedentemente elettrofilate. La Figura 5.6

rappresenta un'immagine al SEM delle membrane elettrofilate di PVdF, di PVdF TrFE e di PTFE+PEO.



(1)

(2)

(3)

Figura 5.6 – Immagini al SEM delle membrane elettrofilate di PVdF (1), PVdF – TrFE (2) e PTFE+PEO (3) .

Come si può notare, le membrane presentano fibre di buona qualità orientate in maniera casuale; sono membrane molto porose (circa l'80% in volume è composto d'aria) e i pori presenti sono interconnessi tra loro, ma non creano canali che attraversano direttamente la membrana. Non sono presenti difetti (*beads*) nelle fibre.

Nel caso della membrana di PTFE si può evidenziare la superficie rugosa delle fibre, dovuta alla presenza del PTFE sulla superficie delle fibre composte di PEO.

La struttura morfologica di tali membrane consente il loro utilizzo come elettreti: infatti, la presenza di cavità interne di aria favorisce nei processi di polarizzazione l'accumulo di carica di spazio, attraverso la generazione di scariche all'interno dei pori stessi o il semplice accumulo legato alla bassa conducibilità del materiale polimerico.

Nella Tabella 5.2 sono riportati i valori dei diametri medi delle fibre delle tre membrane analizzate al SEM. Tali valori differiscono tra loro poiché sono molto influenzati dal solvente utilizzato durante il processo di elettrofilatura, e dalla viscosità della soluzione. Si osserva una dispersione di circa il 15% attorno al diametro medio.

Membrana	Diametro Medio [nm]
PVDF	550
PVDF- TrFE	350
PTFE	900

Tabella 5.2 – Diametro medio delle fibre delle membrane elettrofilate.

5.2.2 Analisi con microscopio a forza atomica

Il microscopio a forza atomica (AFM, *Atomic Force Microscope*) è un microscopio a scansione di sonda utilizzato come principale strumento di indagine nei materiali a scala nanometrica.

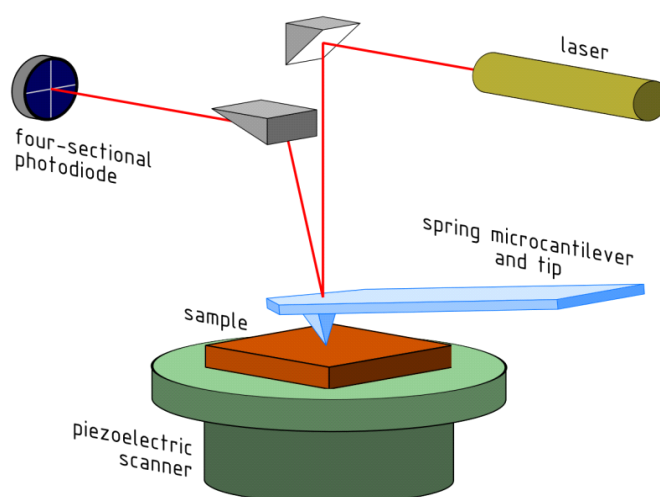


Figura 5.7 – Rappresentazione schematica del microscopio a forza atomica.

Tale strumento (Figura 5.7) è composto da una micro-leva alla cui estremità è posta una punta acuminata normalmente in silicio. Quest'ultima è collocata nelle vicinanze della superficie del campione di cui si vuole effettuare la scansione. In questo modo, quando si genera un'interazione elettrostatica tra la punta e il campione, la forza di Van Der Waals che agisce tra questi provoca una deflessione della micro-leva che viene misurata utilizzando sonde AFM piezo-resistive.

Generalmente il campione è collocato su un tubo piezoelettrico, che può spostarlo in direzione perpendicolare al fine di evitare che la superficie del campione collida con la punta.

In tal modo si può produrre un reale profilo tridimensionale della superficie analizzata e non è necessaria una metallizzazione che potrebbe modificare il campione. Il microscopio a forza atomica non è però in grado di analizzare le immagini velocemente come un microscopio elettronico a scansione: per effettuare la scansione di un'area ci vogliono tipicamente diversi minuti con un AFM, mentre un SEM è in grado di esplorarla quasi in tempo reale.

Il microscopio a forza atomica (Park NX10 setup) è stato utilizzato per misurare la risposta piezoelettrica della membrana elettrofilata di PVdF-TrFE composta da fibre sub-micrometriche, applicando una differenza di potenziale tra la sonda e la massa di 20V. Tale strumento è stato utilizzato principalmente come un voltmetro elettrostatico: applicando un campo elettrico tramite la sonda appuntita, l'obiettivo è stato quello di polarizzare le singole fibre.

Tale misurazione nasce dall'esigenza di comprendere se il PVdF elettrofilato mostra un comportamento piezoelettrico. Il campione utilizzato è stato realizzato elettrofilando il polimero su un vetrino; quest'ultimo è stato preventivamente metallizzato in oro al fine di connetterlo alla massa dello strumento per mezzo di un porta-campione conduttivo. In tal modo, ciò che si misura è la differenza di potenziale tra il campione di riferimento e la massa dello strumento.

Tali misure dimostrano che la carica intrappolata all'interno delle fibre di cui è composta la membrana in seguito al processo di elettrofilatura, fornisce al campione un comportamento da elettrete, dovuto all'accumulo di carica iniettata all'interno dei pori della membrana. Questo effetto sovrasta l'eventuale presenza di una risposta piezoelettrica del materiale, dovuto alla presenza della fase beta polarizzata.

Si può quindi concludere, contrariamente a quanto affermato finora in letteratura, che il polimero PVdF-TrFE in forma di membrana elettrofilata mostra un comportamento da elettrete piuttosto che da materiale piezoelettrico, nonostante la natura ferroelettrica del polimero.

Come si può notare nella Figura 5.8 e nella Figura 5.9, i risultati ottenuti mediante AFM mostrano che le fibre di PVdF-TrFE hanno un diametro che varia tra i 500 e i 1000 nm.

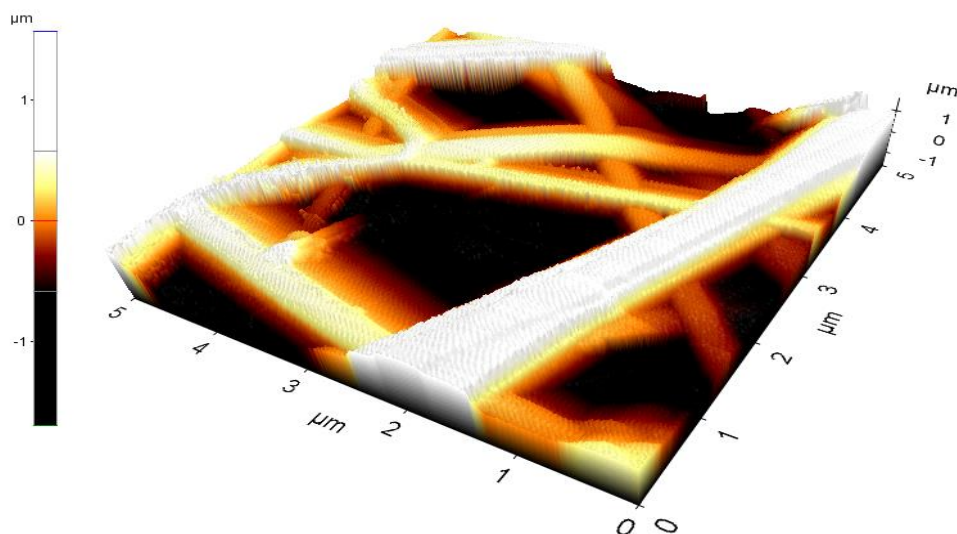


Figura 5.8- Rappresentazione 3D con AFM della membrana di PVdF-TrFE elettrofilata.

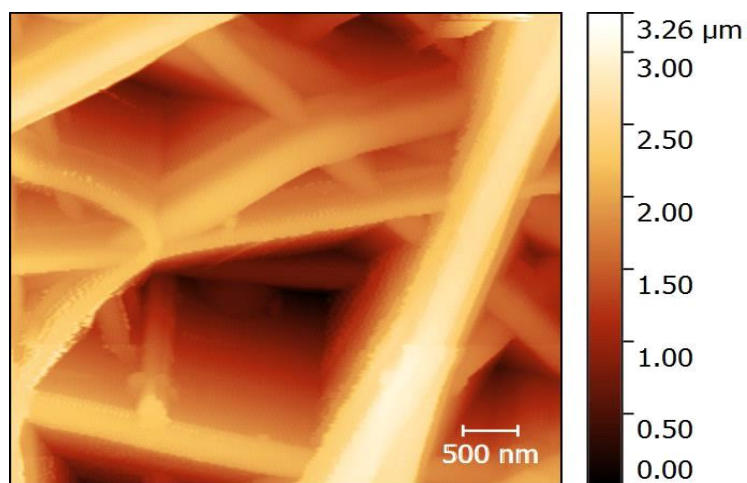


Figura 5.9 – Rappresentazione AFM delle fibre della membrana elettrofilata di PVdF-TrFE

La Figura 5.10 invece rappresenta una mappatura del potenziale superficiale misurato nelle singole fibre depositate sul substrato in oro.

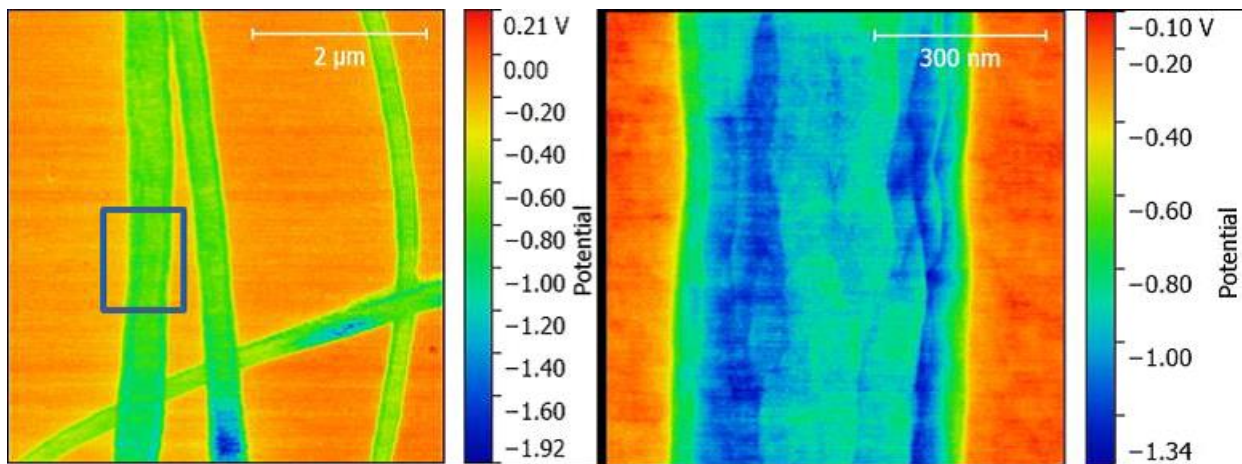


Figura 5.10 – Rappresentazione AFM in scala colorimetrica del potenziale superficiale delle fibre della membrana elettrofilata di PVdF-TrFE.

Si può notare come il potenziale superficiale misurato sia negativo: mediamente ha un valore di -0.8 V rispetto alla superficie metallizzata in oro connessa alla massa dello strumento. Sono stati osservati picchi di potenziale in alcune zone delle fibre intorno ai -2.0 V. Questo può essere dovuto sia alla presenza di una carica totale negativa delle fibre che ad una struttura bipolare polarizzata e orientata. È anche possibile che le cariche negative intrappolate schermino il contributo positivo dei dipoli. È quindi dimostrato che l'effetto elettretico è dominante su quello piezoelettrico.

Inoltre la morfologia della fibra appare amorfa: è presente una bassa percentuale di fase β cristallina e di conseguenza lo strumento non è abile a polarizzare significativamente le fibre.

5.3 Corona Poling

Come successivo *step* delle prove di caratterizzazione dei materiali, le membrane elettrofilate sono state sottoposte ad un processo di polarizzazione corona, per poi analizzarne la risposta elettrica per mezzo di *test* ad impulso con un elettro-pistone.

L'obiettivo principale di tali misure è verificare se il *corona poling* è un processo efficace per la polarizzazione delle membrane elettrofilate, se l'eventuale carica iniettata resta intrappolata al loro interno e se la permanenza della carica è duratura nel tempo.

Inoltre sono stati variati i parametri di processo al fine di verificare le configurazioni più idonee e più efficaci al raggiungimento dei risultati preposti.

5.3.1 Realizzazione della sorgente di polarizzazione

La sorgente del processo di polarizzazione è stata realizzata in laboratorio fissando il campione di membrana elettrofilata su un collettore, costituito da una superficie in plexiglass ricoperta da un sottile strato di alluminio, connesso al potenziale di terra. L'elettrodo di alta tensione è costituito da un ago dalla punta micrometrica posto al di sopra del provino. L'ago è connesso ad un generatore di alta tensione DC. Quando si verifica la scarica corona, le particelle ionizzate vengono accelerate verso terra e si depositano sulla superficie del campione consentendo un accumulo di carica all'interno delle membrane e sulla loro superficie. In Figura 5.11 è riportato il set-up della sorgente.

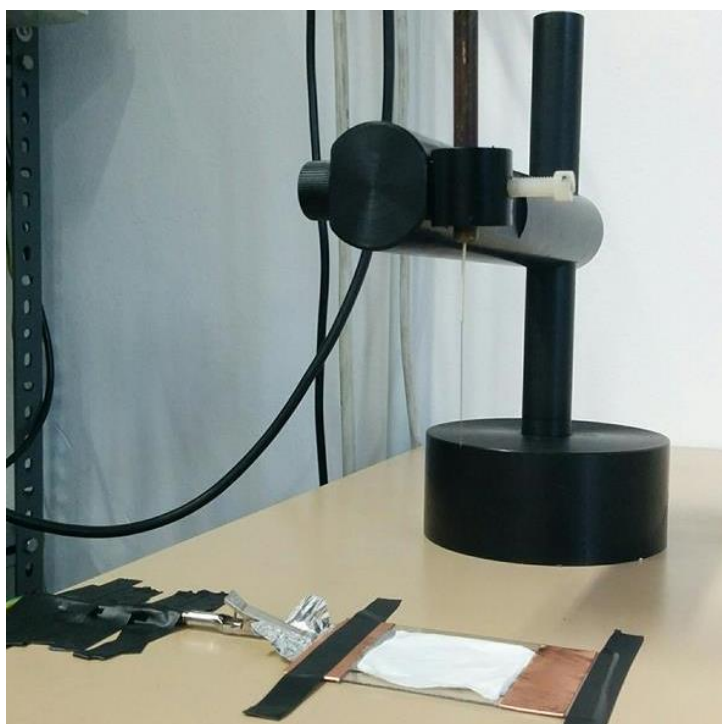


Figura 5.11 – Sorgente *corona poling* realizzata in laboratorio.

5.3.2 Parametri di processo e risultati sperimentali

La prima prova è stata effettuata al fine di verificare gli effetti del processo di *corona poling* su differenti membrane elettrofilate.

Le membrane utilizzate in tale prova sono:

- PVdF;
- PVdF – TrFE;
- Nylon;
- PTFE (multistrato)

I parametri di processo utilizzati sono raffigurati in Tabella 5.3:

Tensione	15 kV
Durata processo	30 min
Distanza ago-collettore	6 cm
Temperatura	20 °C

Tabella 5.3 – Parametri di processo del *corona poling*.

In seguito al processo di polarizzazione, le membrane elettrofilate polarizzate sono state sottoposte a prove ad impulso per verificare la risposta elettrica dei materiali. È noto infatti che se la polarizzazione è efficace, la risposta elettrica dei materiali piezoelettrici ed elettretici è caratterizzata dalla tipica forma d'onda costituita da un picco di entrambe le polarità: il primo corrispondente alla deformazione in seguito alla sollecitazione meccanica impulsiva, mentre il secondo, con polarità opposta al primo, dovuto al rilassamento del materiale che torna alla sua forma originale.

Per poter acquisire ed analizzare i risultati raccolti, è stato messo a punto un sistema di misura così composto (Figura 5.12): un elettropistone è stato interfacciato ad un oscilloscopio grazie al quale è possibile acquisire le diverse forme d'onda ed i valori della tensione generata ai capi del provino, a seguito delle sollecitazioni meccaniche a cui è sottoposto.

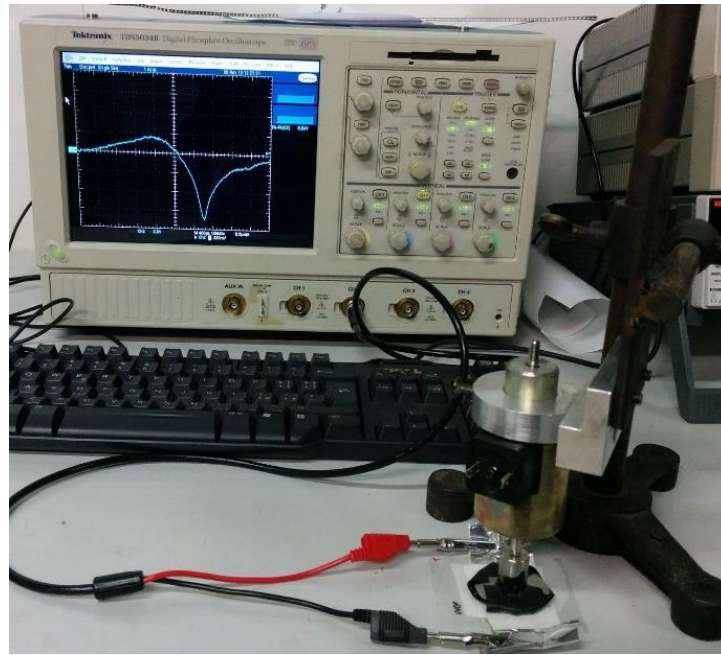


Figura 5.12- Setup di acquisizione della risposta elettromeccanica dei materiali

L'elettropistone è composto di una piccola asta ai cui capi sono posti un peso cilindrico e un percussore a base circolare che impatta sul provino.

I parametri caratteristici dell'elettropistone sono riportati nella Tabella 5.4:

Corsa	2 cm
Peso imposto	165 g
Forza peso	1,65 N
Energia potenziale	32 mJ

Tabella 5.4 – Parametri di funzionamento dell'elettropistone.

Il provino sottoposto alla prova ad impulso è appoggiato su un porta-provino in policarbonato fissato al banco che consente di mantenerlo fermo durante il funzionamento dell'elettropistone, in maniera tale che il percussore agisca sempre perpendicolarmente su di esso. Il campione è interposto tra due elettrodi in alluminio che sono interfacciati all'oscilloscopio tramite un cavo BNC (Figura 5.13). A seconda della prova da effettuare,

è necessario impostare la frequenza di campionamento e la finestra temporale di acquisizione dell'oscilloscopio che sono indici rispettivamente della precisione con cui si acquisisce il segnale e dell'intervallo di tempo in cui si vuole valutare l'andamento della tensione. Infine, per analizzare i dati acquisiti, si è fatto ricorso al software Matlab.

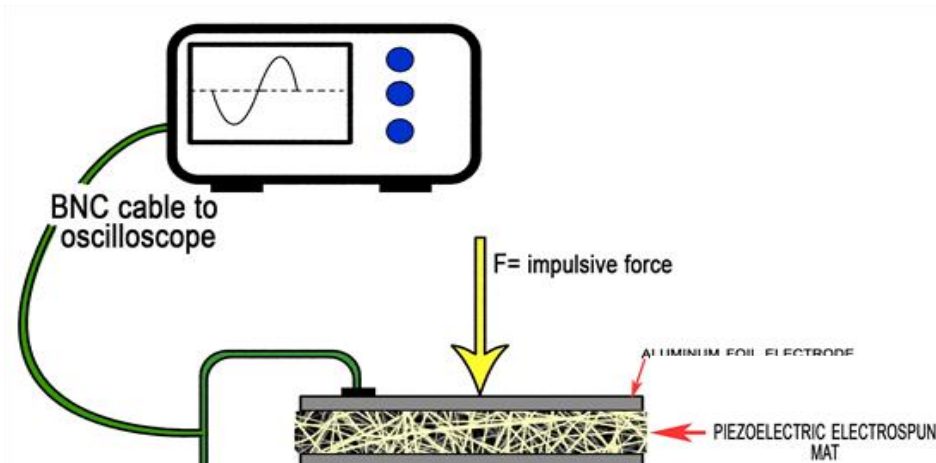
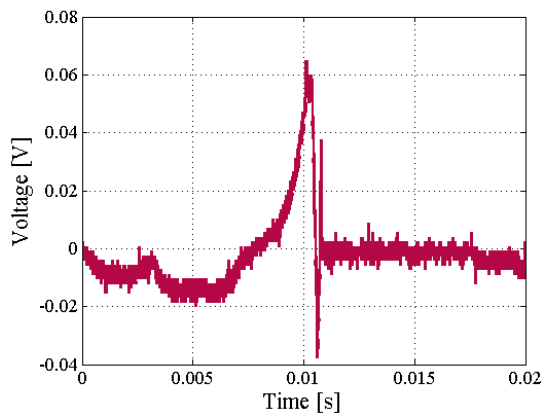


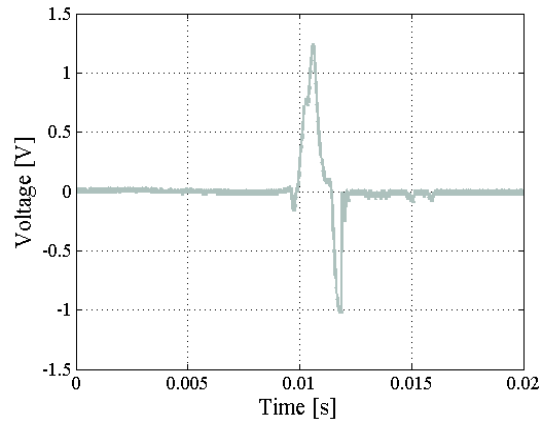
Figura 5.13 – Schema dello strumento di acquisizione della forma d'onda in seguito alle prove di impulso.

Le prove ad impulso sono state realizzate allontanando manualmente l'elettropistone dal provino e rilasciandolo senza interferire in alcun modo con la forza di gravità.

Nelle Figure 5.14, 5.15, 5.16, 5.17 sono riportate le forme d'onda associate alle prove ad impulso eseguite sulle membrane elettrofilate di PVdF, PVdF-TrFE, di Nylon e di PTFE, prima e dopo il processo di polarizzazione.

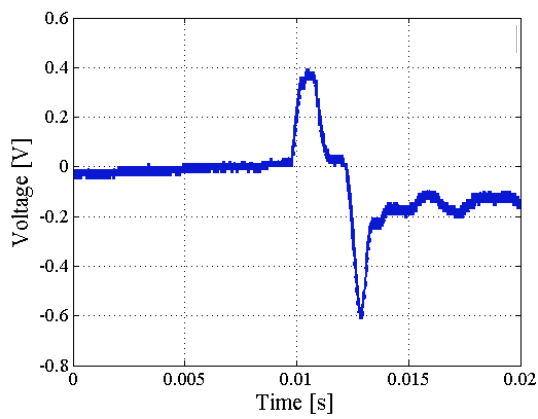


(a)

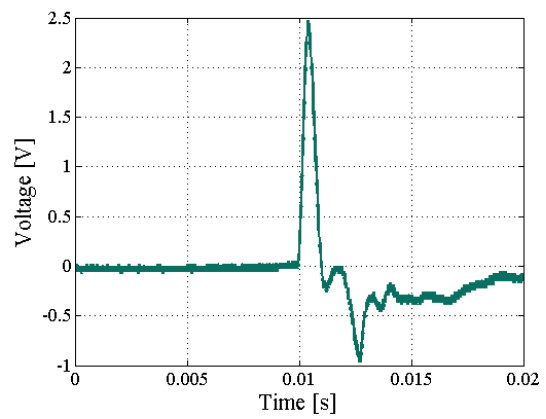


(b)

Figura 5.14 – PVdF pre corona poling (a) e post corona poling (b).

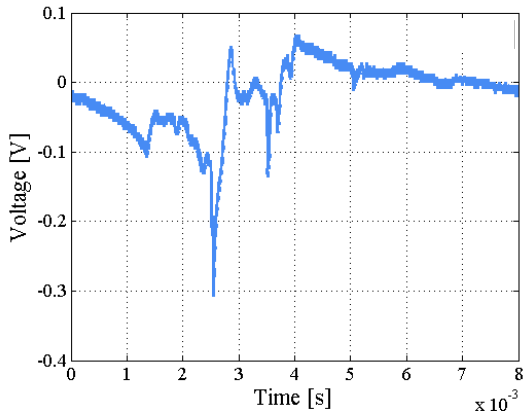


(a)

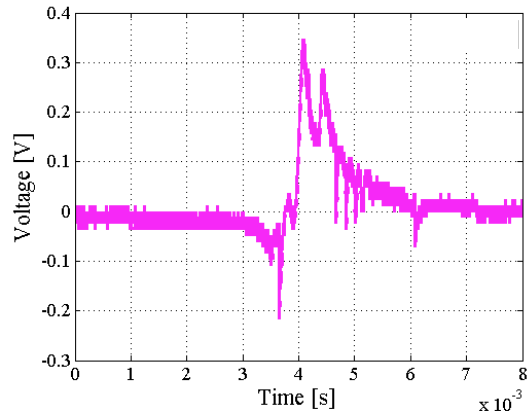


(b)

Figura 5.15 - PVdF TrFE pre corona poling (a) e post corona poling (b).

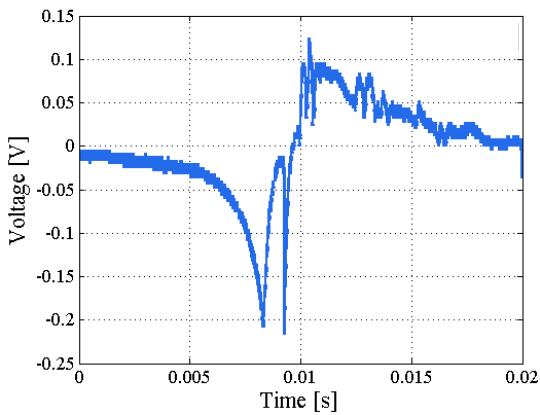


(a)

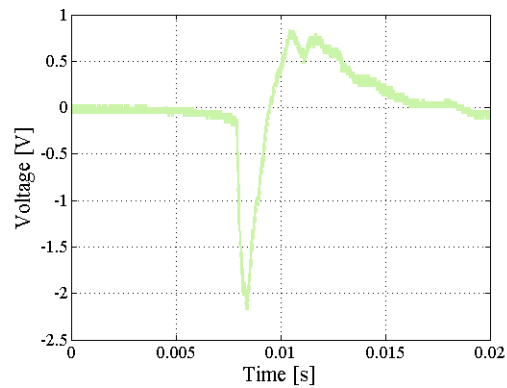


(b)

Figura 5.16 - Nylon corona poling (a) e post corona poling (b).



(a)



(b)

Figura 5.17 - PTFE corona poling (a) e post corona poling (b).

Come si può notare, tralasciando i disturbi e gli effetti triboelettrici dovuti al contatto tra elettrodo e membrana (dielettrico), in seguito al processo di polarizzazione si ottengono forme d'onda tipiche della risposta da elettrete. Il processo effettuato ha portato ad un accumulo di carica che corrisponde ad una risposta elettrica.

Nella Tabella 5.5 sono riportati i valori delle tensioni picco-picco per le quattro membrane testate prima del processo di *corona poling*, subito dopo aver effettuato il processo e a distanza di un'ora.

Membrana elettrofilata	PVdF	PVdF- TrFE	Nylon	PTFE multistrato
Spessore	24 μm	100 μm	68 μm	370 μm
V _{pp} pre corona poling [V]	0.13 V	1.07 V	0.35 V	0.38 V
V _{pp} post corona poling [V]	2.23 V	3.40 V	0.63 V	2.90 V
V _{pp} 1h post corona poling [V]	1.60 V	1.13 V	1.03 V	1.09 V

Tabella 5.5 – Risultati delle prove di corona poling per le membrane di PVDF, PVdF-TrFE, Nylon e PTFE.

Come si può osservare, prima del processo di polarizzazione l'unica membrana elettrofilata che presenta una risposta elettrica sensibile è il PVDF-TrFE, che in seguito al processo di elettrofilatura ha intrappolato carica elettrica al suo interno.

In seguito alla polarizzazione per mezzo del *corona poling*, i due materiali che mostrano un miglior comportamento sono il PVdF-TrFE e il PTFE: ciò potrebbe essere legato alla presenza del fluoro in entrambi i polimeri; tale elemento è molto elettronegativo e crea trappole profonde per la carica.

Attraverso le misure effettuate a distanza di un'ora si è osservato che nessuna membrana trattiene la carica interna in maniera permanente o duratura. Questo è legato ad un contributo preponderante dell'accumulo di carica superficiale anziché di carica di spazio.

La prova successiva è stata effettuata variando le condizioni operative del *corona poling*, al fine di ottimizzarlo.

È stata scelta una membrana di PTFE elettrofilata come campione; le condizioni di processo sono riportate in Tabella 5.6:

Tensione	15 kV
Durata processo	60 min
Distanza ago-collettore	5 cm
Temperatura	20 °C

Tabella 5.6 – Parametri di processo del corona poling applicato alla membrana di PTFE monostrato.

Le tre condizioni operative testate sono state:

- polarizzazione corona facendo riferimento al sistema precedentemente descritto (Figura 5.18);
- interposizione di una griglia metallica tra il provino e l'ago (a distanza di 5 mm dal collettore posto a terra), per uniformare il campo elettrico applicato sulla membrana e di conseguenza la distribuzione della carica (Figura 5.19);
- utilizzo di uno schermo isolante cilindrico in PTFE intorno al dispositivo, al fine di diminuire il contributo di perdita di carica verso l'esterno (Figura 5.20).

Sono poi state effettuate prove ad impulso con l'elettro-pistone come quelle descritte nella prova precedente per testare le forme d'onda in seguito al processo.

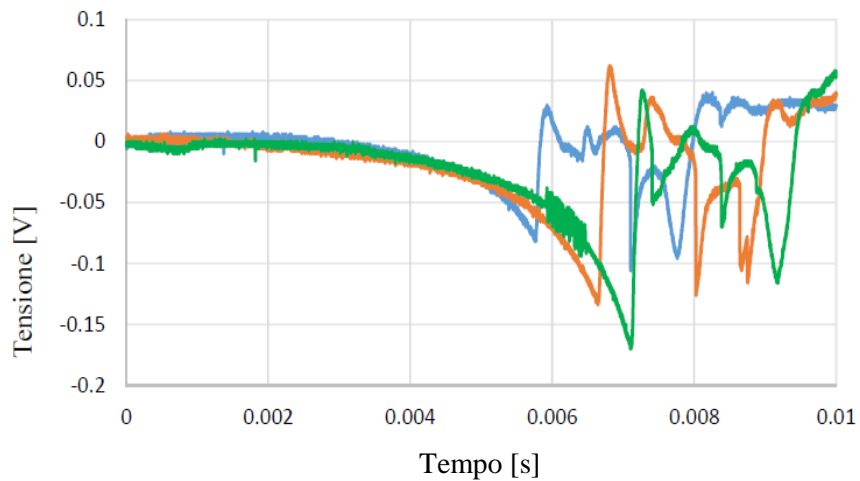


Figura 5.18 – Forma d’onda del PTFE prima del corona poling.

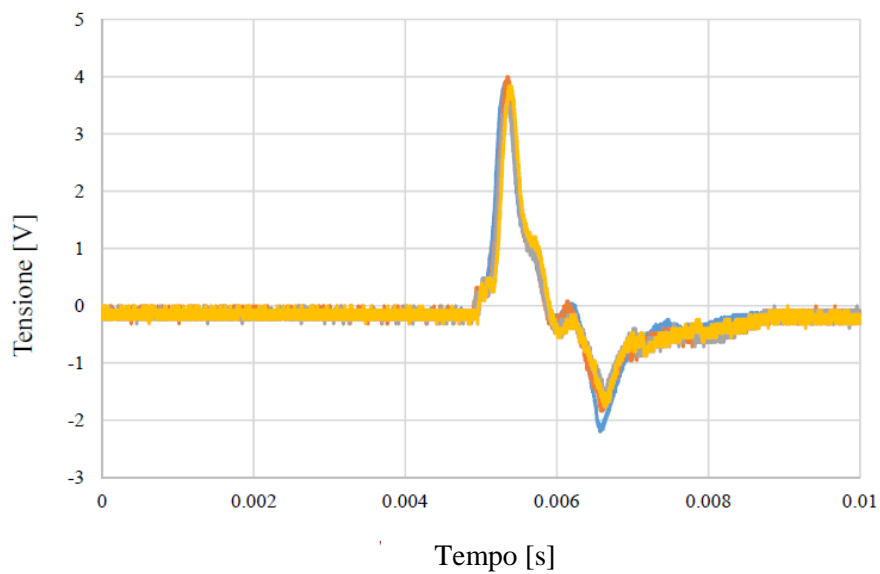


Figura 5.19 - Forma d’onda del PTFE polarizzato.

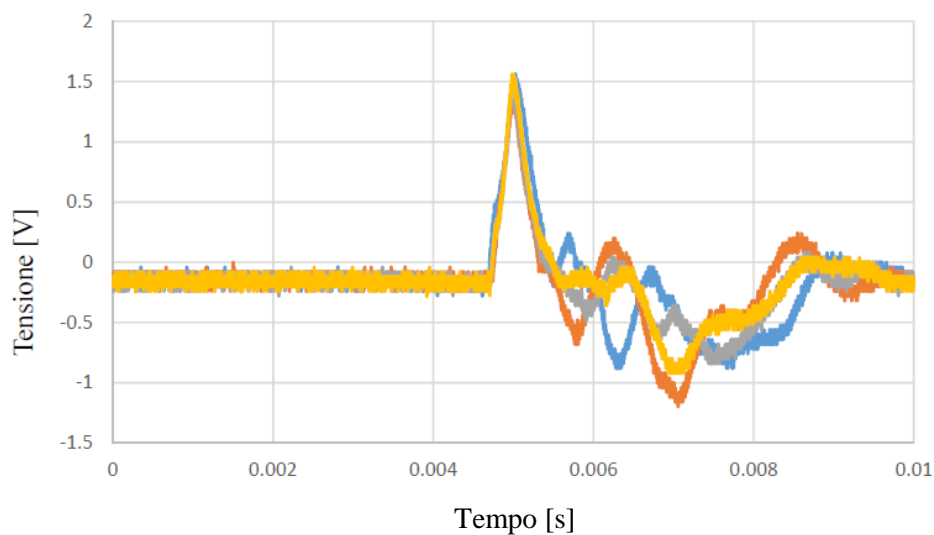


Figura 5.20 - Forma d'onda del PTFE polarizzato utilizzando la griglia metallica.

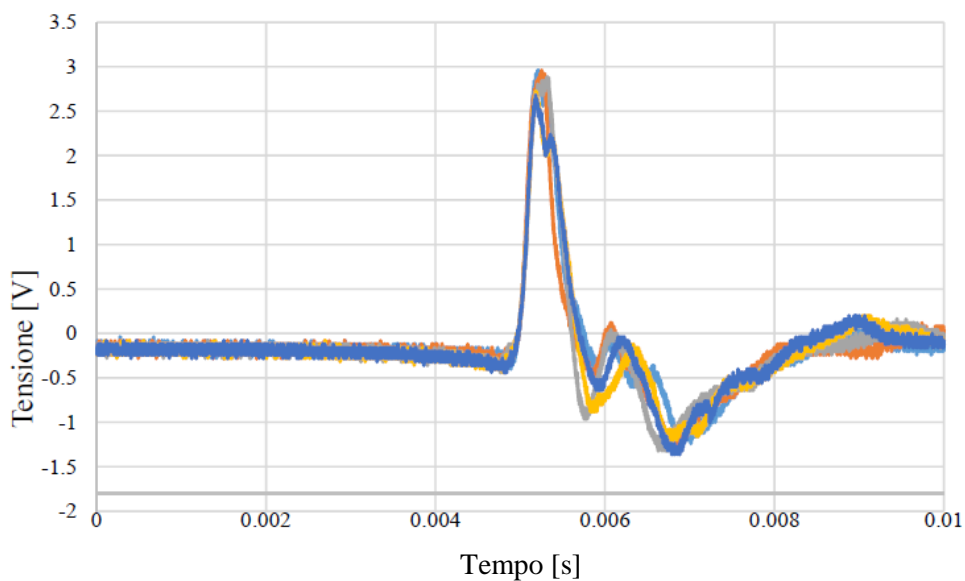


Figura 5.21 - Forma d'onda del PTFE polarizzato utilizzando l'isolante cilindrico.

Osservando il comportamento del PTFE prima della polarizzazione (Figura 5.18), si può notare che non è apprezzabile alcuna forma d'onda significativa. I pochi impulsi rilevati

sono identificabili con i rumori percepiti dall'oscilloscopio, o dovuti ad altri motivi non associabili alla presenza di cariche all'interno del materiale (come ad esempio un debole contributo triboelettrico associato al contatto elettrodo-provino durante la prova ad impulso). Ciò è dovuto al fatto che la membrana elettrofilata di PTFE ha subito un trattamento termico che ha portato alla perdita della carica che aveva eventualmente immagazzinato durante il processo di elettrofilatura.

Dopo la polarizzazione è stato possibile rilevare una forma d'onda associata alla presenza di carica: in seguito alle prove ad impulso, è possibile individuare l'andamento tipico della risposta elettromeccanica associata agli elettretti; il segnale è costituito da un picco legato alla deformazione e da un picco di polarità opposta legato al rilassamento del materiale. È dunque possibile osservare che la polarizzazione è stata efficace.

L'esperimento che ha fornito risultati più soddisfacenti in termini di valori di tensione picco-picco nella configurazione in assenza sia di griglia che di isolante; ciò è associato al fatto che la carica viene intrappolata maggiormente nella zona centrale del provino e quando il campione è colpito per mezzo dell'elettro-pistone si è soliti percuoterlo nella zona centrale. Tuttavia, la presenza dell'isolante durante la polarizzazione elimina i disturbi presenti, poiché durante le prove ad impulso sono risultate forme d'onda precise e ripetibili.

Si nota inoltre che, eseguendo l'esperimento in presenza della griglia che uniforma la carica depositata sul provino, si ottengono valori di tensioni picco-picco inferiori poiché, risultando la carica meglio distribuita su tutto il provino, quando sono eseguite le prove d'impulso con l'elettro-pistone nel mezzo del campione si hanno risposte inferiori rispetto al caso standard.

Nel caso del PTFE, in seguito ad un processo di corona poling standard della durata di un'ora, si ottengono valori di tensione picco-picco di circa 6 V.

5.4 Dielectric Barrier Discharge

Il secondo tentativo di polarizzazione delle membrane elettrofilate è stato realizzato sfruttando una sorgente *Dielectric Barrier Discharge* (DBD) (Figura 5.22).

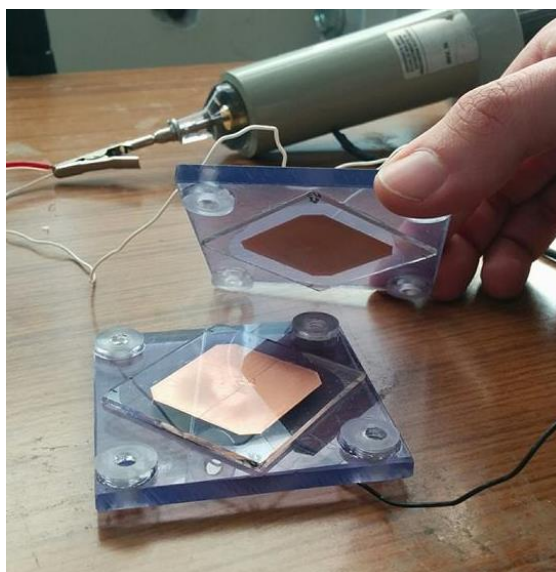


Figura 5.22 – Sorgente DBD realizzata in Laboratorio.

La sorgente è costituita da due elettrodi di superficie quadrata in rame sui quali sono situati due strati di dielettrico in policarbonato. I campioni sono interposti tra i due elettrodi e il processo è effettuato generando un plasma nell'aria ambiente.

I campioni utilizzati sono stati precedentemente plastificati all'interno di due strati di Polipropilene per evitare che durante il processo le scariche attraversino le membrane elettrofilate, danneggiandole. Questa procedura è stata scelta anche per poter garantire che le cavità interne al materiale risultassero chiuse, anziché in comunicazione con l'ambiente circostante. Tale accorgimento dovrebbe garantire una minor ricombinazione della carica eventualmente depositata nel materiale.

I materiali utilizzati sono stati:

- PVdF
- PVdF – TrFE
- Nylon
- Polipropilene

Il campione è stato interposto tra i due elettrodi dello strumento con un gap d'aria nullo ed è stata applicata una tensione di 8,4 kV che ha generato un plasma agente sul provino per 20 secondi.

Sono successivamente state effettuate prove ad impulso con l'elettro-pistone per verificare se effettivamente il processo fosse stato in grado di caricare i provini e determinare la carica da loro accumulata; attraverso un programma di elaborazione dati in Matlab sono stati calcolati i valori di tensione picco-picco subito dopo il processo, a distanza di 2 ore e a distanza di 5 giorni. I risultati ottenuti sono riportati in Tabella 5.7:

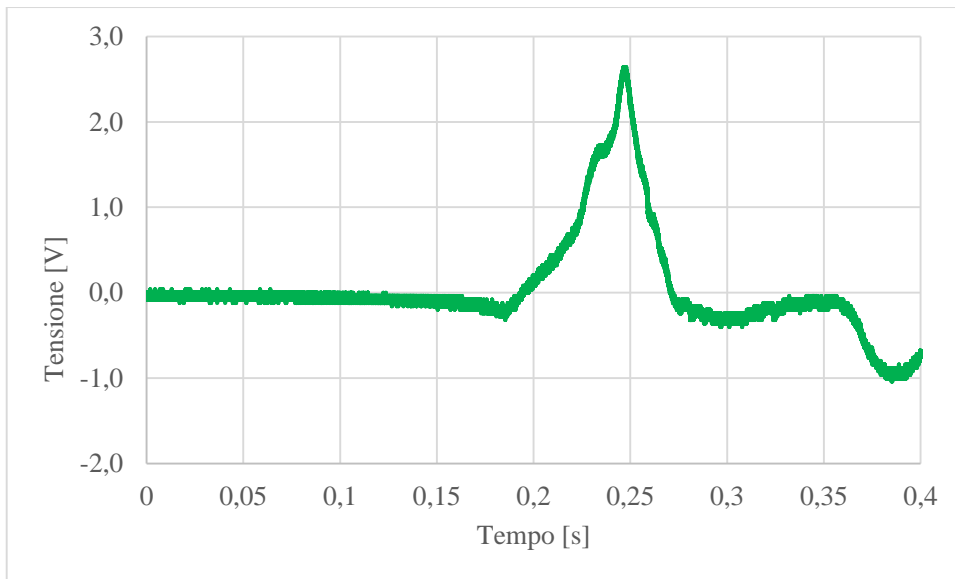
V_{pp} [V]	Pre DBD	Post DBD	2h Post DBD	5 gg Post DBD
Nylon	1.5	14.4	5.5	1.1
Polipropilene	1.4	12.2	2.4	1.1
PVdF	4.5	10.2	5.4	1.2
PVdF-TrFE	1.4	18.5	2.5	0.9

Tabella 5.7-Tabella dei risultati sperimentali della prova di polarizzazione con il DBD per i campioni di Nylon, PP, PVdF, PVdF-TrFE

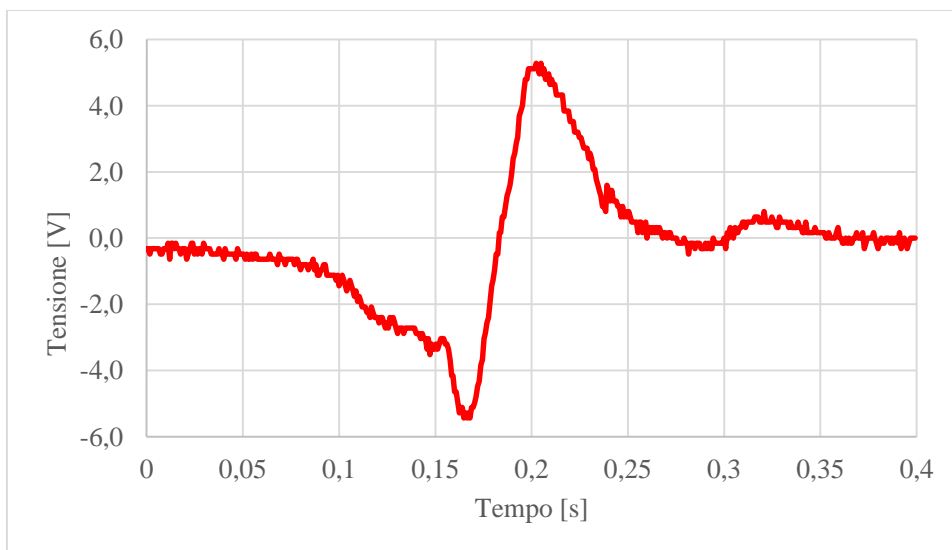
Come si può notare dai risultati, nelle quattro prove effettuate si ottiene una polarizzazione istantanea apprezzabile. La membrana di PVdF- TrFE, in particolare, tende a polarizzarsi maggiormente, ma in poche ore la maggior parte della carica decade e la membrana non rimane polarizzata.

Anche questa prova, come nel caso del *corona poling*, non ha fornito risultati apprezzabili in termini di polarizzazione residua all'interno dei materiali. Infatti, già 5 giorni dopo il processo, tutte le membrane mostrano valori di tensioni picco-picco relativamente bassi.

In Figura 5.23 sono riportate le forme d'onda associate alla membrana di PVdF in seguito alle prove impulsive prima e dopo il processo DBD. Si può notare come effettivamente ci sia stato un processo di polarizzazione all'interno del materiale: infatti il segnale elettrico restituito è tipico dei materiali elettretici; la crescita del valore della tensione picco-picco mostra come il processo abbia efficacia istantanea.



(a)



(b)

Figura 5.23 – Forma d’onda associata alla membrana di PVDF plastificata prima (a) e dopo (b) il processo DBD.

Si può quindi concludere che l’impiego dei materiali elettrofilati è molto promettente per i limitati spessori, la flessibilità, l’elevata porosità e rapporto superficie-volume delle membrane. Le efficienze di conversione sono tuttavia limitate ai fini del loro utilizzo pratico e il processo di carica delle nanofibre elettrofilate richiede ancora uno studio lungo

ed approfondito: occorre ottimizzare le condizioni operative del trattamento plasma e la morfologia delle membrane stesse.

Capitolo 6

Energy harvesting: realizzazione di un prototipo di pavimentazione per il recupero di energia dissipata

6.1 Energy Harvesting

Negli ultimi anni, alla luce di una crescita dei costi energetici e di una diminuzione esponenziale delle risorse fossili, è sorta la necessità di sviluppare sistemi per l'uso efficiente dell'energia che tutelino l'ambiente. Uno dei metodi emergenti per raggiungere questo obiettivo è *l'Energy Harvesting*: una strategia che permette di catturare piccole quantità di energia che altrimenti andrebbero perse sotto forma di calore, luce, suono, vibrazione o energia cinetica. *L'Energy Harvesting* pone soluzione ad alcuni dei problemi intrinseci della società attuale come il crescente fabbisogno energetico, l'aumento delle emissioni di CO₂ e il prezzo elevato dell'energia.

Lo sviluppo e il progresso tecnologico hanno inoltre portato alla diffusione su ampia scala di dispositivi elettronici portatili di dimensioni sempre più ridotte e che necessitano di basse potenze: i telefoni cellulari, gli orologi elettronici, i notebook, i dispositivi acustici come microfoni e auricolari, ma anche dispositivi medici come i pacemaker o le reti di sensori wireless.

Nella grande maggioranza dei casi nei dispositivi portatili l'energia necessaria per il funzionamento è fornita dalle batterie: questo comporta alcuni fattori negativi, come l'ingombro della batteria stessa, la sua vita limitata e la necessità di dover ricaricare la batteria per non interrompere il funzionamento del dispositivo. Un'alternativa ai problemi

legati all'utilizzo delle batterie nei dispositivi elettronici potrebbe essere appunto l'*energy harvesting*.

La quantità di energia estraibile dall'ambiente non è particolarmente rilevante e i livelli di potenza quindi ottenibili sono bassi (come si può osservare in Figura 6.1), variabili nel tempo e imprevedibili, ma la diffusione su larga scala di dispositivi elettronici portatili a bassa potenza ha fatto sì che l'*energy harvesting* susciti un grande interesse [40].

Energy-Harvesting Sources Today			
Energy Source	Characteristics	Efficiency	Harvested Power
Light	Outdoor Indoor	10~24%	100 mW/cm ² 100 μW/cm ²
Thermal	Human Industrial	~0.1% ~3%	60 μW/cm ² ~1-10 mW/cm ²
Vibration	~Hz-human ~kHz-machines	25~50%	~4 μW/cm ³ ~800 μW/cm ³
RF	GSM 900 MHz WiFi	~50%	0.1 μW/cm ² 0.001 μW/cm ²

Figura 6.1 – Fonti energetiche, efficienza e potenze estraibili con l'Energy Harvesting.

6.2 Energia fornita dall'ambiente e dal corpo umano

L'energia proveniente dall'ambiente esterno può presentarsi sotto varie forme, come mostrato in Figura 6.2:

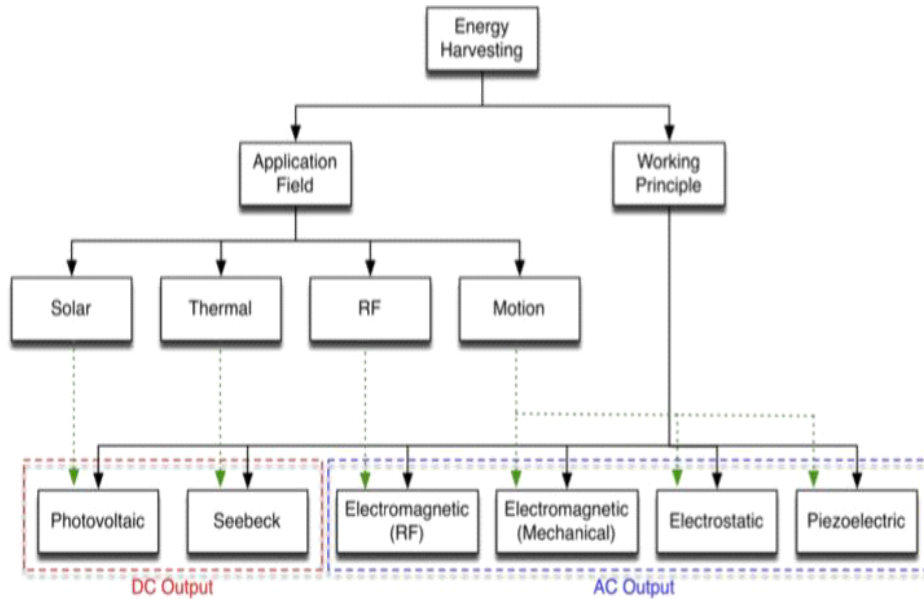


Figura 6.2 – Schema delle principali tecnologie per l’Energy Harvesting.

Le principali sono in seguito esaminate più dettagliatamente [7]:

- *Energia Termica*: può provenire dai raggi solari, da gradienti di temperatura geotermica o da combustioni; due sistemi a temperatura diversa danno luogo infatti a un gradiente termico che può essere convertito in energia elettrica.
- *Radiazioni elettromagnetiche*: si tratta di sorgenti costituite da radiazioni sia sotto forma di luce (energia fotovoltaica) che in forma di radiazioni emesse da telefoni cellulari, reti wireless, trasmissioni radio e televisive; nel primo caso si raggiungono anche potenze piuttosto elevate, anche dell’ordine di MW, mentre nel secondo la raccolta di energia è piuttosto limitata.
- *Correnti d’aria*: suscitano grande interesse per via delle relativamente grandi densità di potenza che possono essere ottenute sfruttando l’energia cinetica delle correnti d’aria.
- *Energia dalle vibrazioni*: le vibrazioni meccaniche sono presenti praticamente ovunque nell’ambiente che ci circonda e possono variare in ampiezza e frequenza;

hanno elevato potenziale, vita limitata, ma forniscono una relativamente grande densità di potenza.

Ogni essere umano rende disponibile una certa quantità di energia che solitamente viene dissipata e persa. Normalmente, tale quantità è inferiore a quella associata all'ambiente e di conseguenza la potenza generata è relativamente bassa. Inoltre l'output elettrico dipende dalle dimensioni e dalla massa del sistema per la conversione elettromeccanica: maggiori sono le dimensioni e la massa dell'*harvester*, più energia elettrica è possibile ottenere.

Le attività umane naturalmente producono *passivamente* energia che viene trasferita dal corpo all'ambiente esterno; le principali sono rappresentate in Figura 6.3

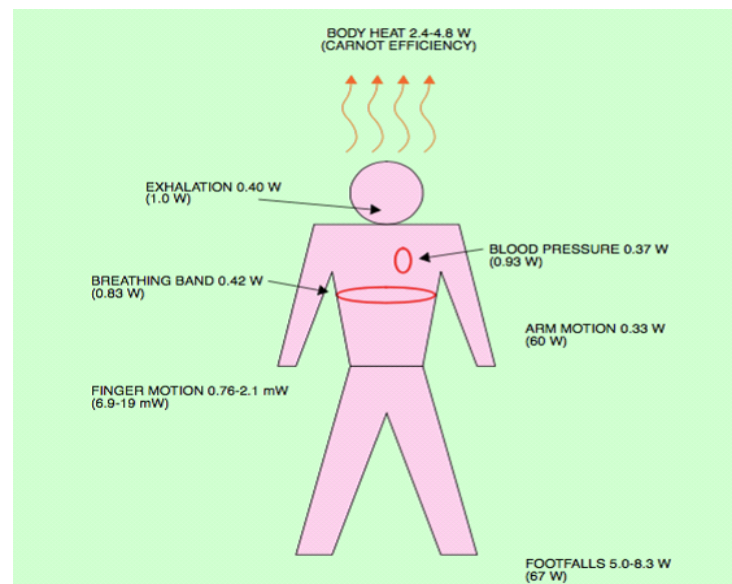


Figura 6.3 – Principali fonti energetiche provenienti dal corpo umano.

Tale fonte di energia può essere recuperata in vari modi, come ad esempio [41]:

- il calore rilasciato dal corpo umano nell'ambiente;
- la respirazione;
- la pressione che le dita effettuano durante la digitazione su tastiere o pulsanti;
- il movimento degli arti superiori;
- il movimento del cuore, il flusso sanguigno e i gradienti di pressione nei ventricoli;
- il movimento della mandibola durante la masticazione.

6.3 Energia fornita dalla camminata

L'energia fornita dalla camminata umana è sicuramente la fonte più promettente per la generazione di potenza nell'*energy harvesting*. Nonostante camminare non sia un'azione compiuta in modo continuativo come respirare, questa attività risulta essere la sorgente più abbondante di energia di scarto in tutto il corpo umano. La potenza resa disponibile può essere immagazzinata ed utilizzata in un secondo momento, quando il soggetto non sta camminando.

Nel corso degli ultimi vent'anni, sono stati realizzati diversi *harvester* che hanno la funzione di convertire l'energia bio-meccanica prodotta durante una normale camminata in energia elettrica: si tratta di dispositivi che sono stati integrati sia negli arti inferiori del corpo umano (Figura 6.4), come ad esempio un dispositivo che si indossa come una ginocchiera e sfrutta la fase di lavoro dei muscoli delle gambe durante la camminata, che di dispositivi a recupero energetico posti all'interno delle scarpe (Figura 6.5) [42].

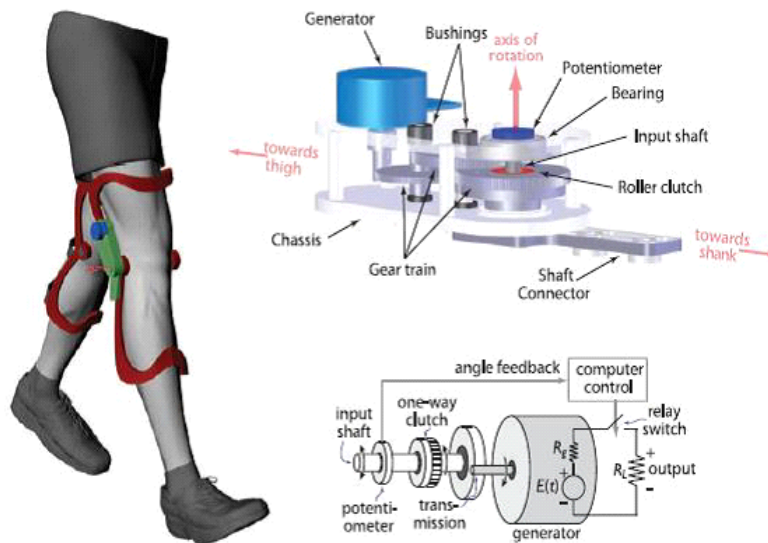


Figura 6.4 - Schema dell'harvester per il recupero dell'energia dissipata dalla camminata applicato agli arti inferiori.

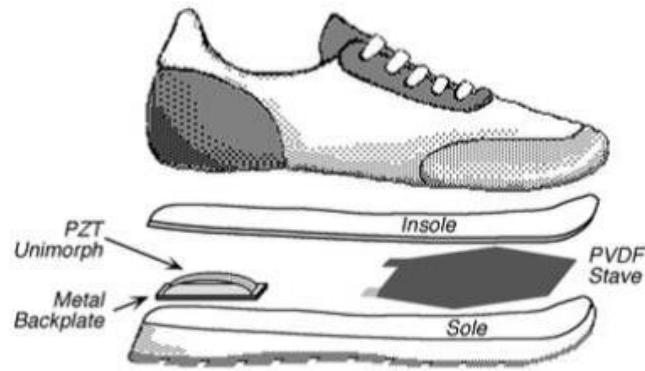


Figura 6.5 - Schema dell'harvester per il recupero dell'energia dissipata dalla camminata applicato alle soles delle scarpe.

Negli ultimi anni si sta assistendo allo sviluppo di progetti estremamente interessanti, come nella realizzazione di pavimentazioni attive che consentano la cattura dell'energia cinetica dal calpestio.

Tra le tecnologie più innovative presenti sul mercato si possono evidenziare tre particolari progetti:

- *Pavegen Systems* [43] è una società inglese che sviluppa mattonelle per convertire l'energia cinetica del passo in energia elettrica. Il sistema *Pavegen* (Figura 6.6) sfrutta la produzione di energia per mezzo del fenomeno dell'induzione elettromagnetica. L'energia recuperata dal dispositivo può essere immediatamente sfruttata o immagazzinata in una batteria.



Figura 6.6 – Pavimento a recupero energetico ideato da Pavegen Systems.

- *Energy Floors* [44] è un'azienda fondata nel 2007 nei Paesi Bassi, che ha lanciato con successo la prima pista da ballo capace di generare energia. A Rotterdam è stato implementato il *Sustainable Dance Floor* (Figura 6.7) dove è stato possibile sfruttare le sollecitazioni meccaniche applicate dai fruitori della discoteca per generare energia, sino ad un terzo del fabbisogno energetico del locale. Il nightclub ha un pavimento “rimbalzante” formato da molle e da una serie di blocchi di generazione di energia che producono una piccola corrente elettrica quando il pavimento viene sollecitato meccanicamente. Quando i ballerini muovono il pavimento, comprimendo e rilassando i blocchi, la corrente elettrica viene immagazzinata in batterie. Questa energia è utilizzata per fornire parte della potenza necessaria ad alimentare le luci a led ed i dispositivi acustici del locale.



Figura 6.7 - Sustainable Dance Floor della discoteca di Rotterdam.

- *Energy Floor* ha sviluppato il *Sustainable Energy Floor* (Figura 6.8): è un sistema personalizzabile, completamente riciclabile, modulare, integrabile alla pavimentazione ed ha un'efficienza del 50% nella conversione da energia cinetica ad energia elettrica. Questa tecnologia è applicabile in luoghi con alto flusso di passi, come stadi, aeroporti, stazioni ferroviarie, centri commerciali, edifici e piazze. L'elettricità prodotta può essere immessa nella rete o utilizzata per alimentare i sistemi locali, come lampioni o sistemi di informazione etc. La superficie dei moduli può flettere da 10 a 20 mm a seconda dei diversi tipi di movimento (salto, danza, corsa). La potenza prodotta è al massimo di 5 Watt per passo.

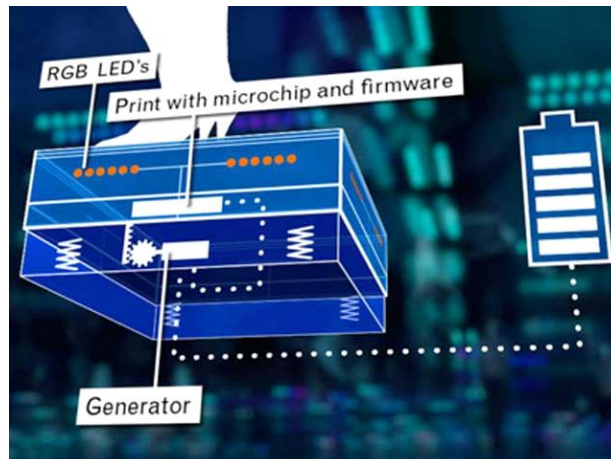


Figura 6.8 – Schema di funzionamento del Sustainable Energy Floor.

- *Veranu* [45] è una start up italiana che sta sviluppando lo *Smart Energy Floor*: si tratta di un pavimento in grado di generare energia elettrica al passaggio di un pedone sopra di esso. Ciò è possibile tramite l'utilizzo di un materiale plastico piezoelettrico, il PVDF-TrFE; la potenza erogata da ogni modulo è di 10 mW/passaggio mentre la deformazione del pavimento è di 2 mm. Tale pavimento è realizzato completamente con materiali riciclabili ed è necessario installarlo in luoghi altamente affollati per ottenere un'efficace produzione elettrica.

Tali tecnologie descritte sono tuttora limitate e non hanno caratteristiche sufficientemente favorevoli per essere commerciabili: le prime descritte sono solo dei dimostratori e vengono sfruttate come *concept*, mentre l'ultima non è stata ancora brevettata.

6.4 Realizzazione di un prototipo di pavimentazione a recupero energetico

La realizzazione di dispositivi per il recupero dell'energia dissipata dalla camminata mediante l'impiego di materiali in grado di trasdurre la sollecitazione meccanica dei passi in una risposta elettrica risulta estremamente interessante. Come evidenziato nel paragrafo precedente, in commercio sono reperibili pavimentazioni basate esclusivamente sull'utilizzo di tecnologie che sfruttano la generazione di energia elettrodinamica.

L'applicazione della tecnologia ad elettreti, invece, riveste un caso di studio innovativo ed ha portato alla realizzazione di un prototipo di pavimentazione a recupero energetico non ancora presente sul mercato (Figura 6.9).

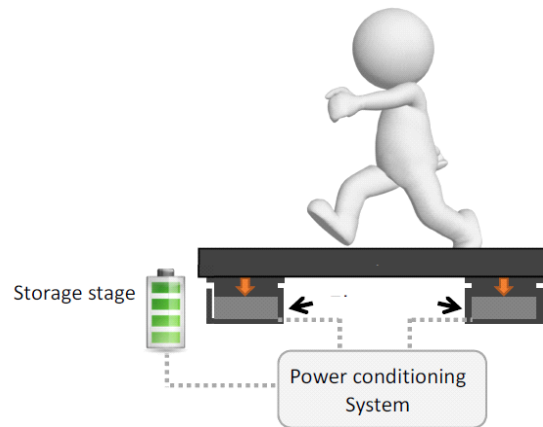


Figura 6.9 – Schema essenziale del pavimento a recupero di energia sviluppato in questa tesi.

L'adozione di materiali polimerici elettroattivi risulta molto promettente in termini di ingombri, dal momento che non richiede interventi radicali per la sua installazione in pavimenti esistenti, e di costi, poiché il materiale attivo è facilmente reperibile sul mercato a costi contenuti.

È conveniente utilizzare un materiale che abbia ottime proprietà di conversione elettromeccanica e che sia altamente flessibile e resistente agli sforzi meccanici, per adattarsi al meglio all'applicazione.

6.4.1 Caratterizzazione di un elettrete commerciale

Nel caso di studio affrontato in questo progetto di Tesi, sono stati presi in considerazione più elementi per la scelta definitiva del materiale che si adattasse meglio alla conversione dell'energia all'interno di una pavimentazione. Sono stati impiegati materiali innovativi nano strutturati che presentano proprietà da elettrete: in particolare sono state confrontate le prestazioni delle membrane elettrofilate realizzate il Laboratorio con quelle di un

elettrete commerciale. Le prime risultano molto promettenti poiché sfruttano una quantità di materiale significativamente bassa a causa dell'elevata porosità del materiale: questo consente costi inferiori ed elevate risposte specifiche. Tuttavia però hanno efficienze di conversione tuttora limitate ai fini del loro utilizzo pratico e necessitano di maggiori studi per ottimizzare i processi di realizzazione e di polarizzazione.

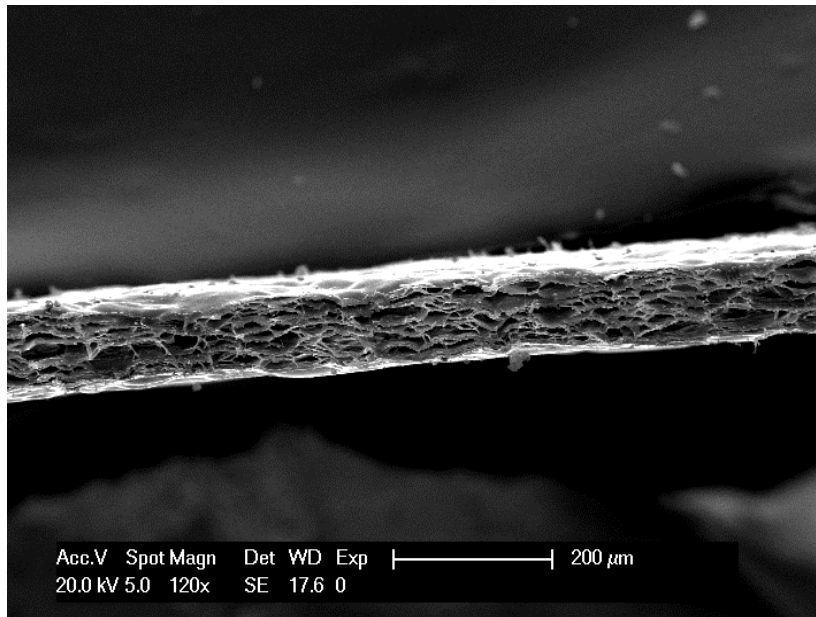
Nella realizzazione del dispositivo è stato utilizzato un elettrete commerciale, poiché ha efficienze di conversione pari a quelle dei piezoelettrici ceramici ed è facilmente integrabile in qualsiasi superficie, sia per il suo limitato spessore (90 μm) che per la sua flessibilità.

Tale materiale [46] è un film polimerico a base poliolefinica, realizzato per mezzo di un processo di orientazione biassiale, al fine di allungare il film in due direzioni perpendicolari; in seguito lo spessore del film viene aumentato attraverso un processo di espansione per mezzo della diffusione di gas ad alta pressione al suo interno (GDE).

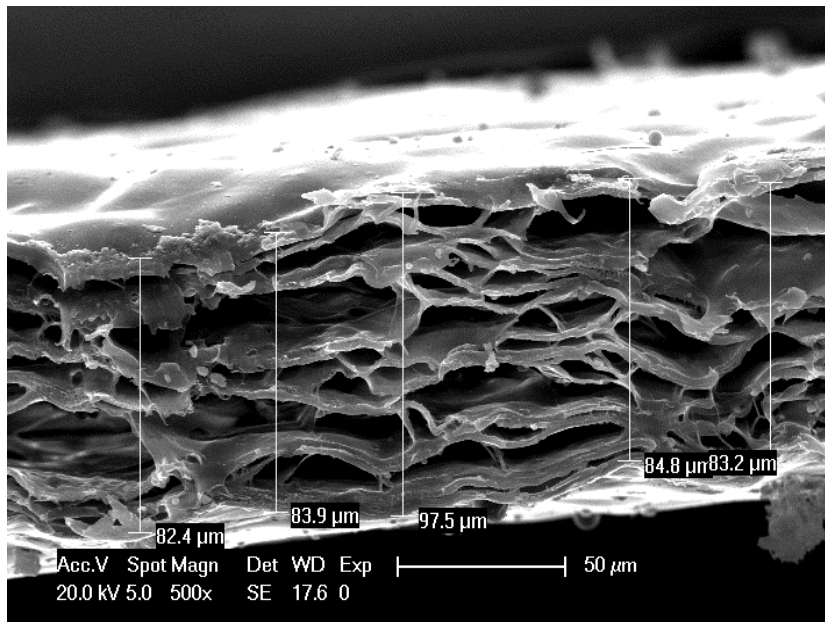
Il film così ottenuto è costituito da strati sottili di polimero separati tra loro da vuoti d'aria. Questi ultimi sono realizzati introducendo piccole particelle che funzionano come nuclei di rottura e generano delle cavità durante l'orientazione biassiale. Tali cavità in seguito accrescono grazie al successivo processo di diffusione. Attraverso il processo GDE raddoppia lo spessore del film e la sua elasticità. In seguito la membrana è sottoposta ad un processo di *corona poling*, al fine di conferire carica al materiale e generare un comportamento da elettrete.

Al fine di analizzare la struttura porosa dell'elettrete e di determinarne la dimensione delle cavità d'aria presenti al suo interno, è stata eseguita un'analisi morfologica della sezione del materiale utilizzando la microscopia a scansione elettronica. Il provino è stato sottoposto ad un trattamento termico utilizzando l'azoto liquido alla temperatura di circa -180°C al fine di determinare un congelamento della membrana. In tal modo è stata conferita una rigidità al campione tale da semplificarne la rottura in sezione, poiché normalmente la membrana a temperatura ambiente è molto flessibile. Successivamente, il provino è stato metallizzato con argento e analizzato al SEM ad una tensione di 20 kV.

In Figura 6.10 si può notare come lo spessore della membrana sia piuttosto omogeneo lungo tutta la sezione e abbia un valore medio di circa 85 micron.



(a)



(b)

Figura 6.10 – Visita in sezione dell'elettrode commerciale (a) e misura del suo spessore (b).

In Figura 6.11, invece, si può osservare lo spessore di alcune delle cavità presenti all'interno della membrana, che oscillano intorno ad un valore medio di circa 15 micron.

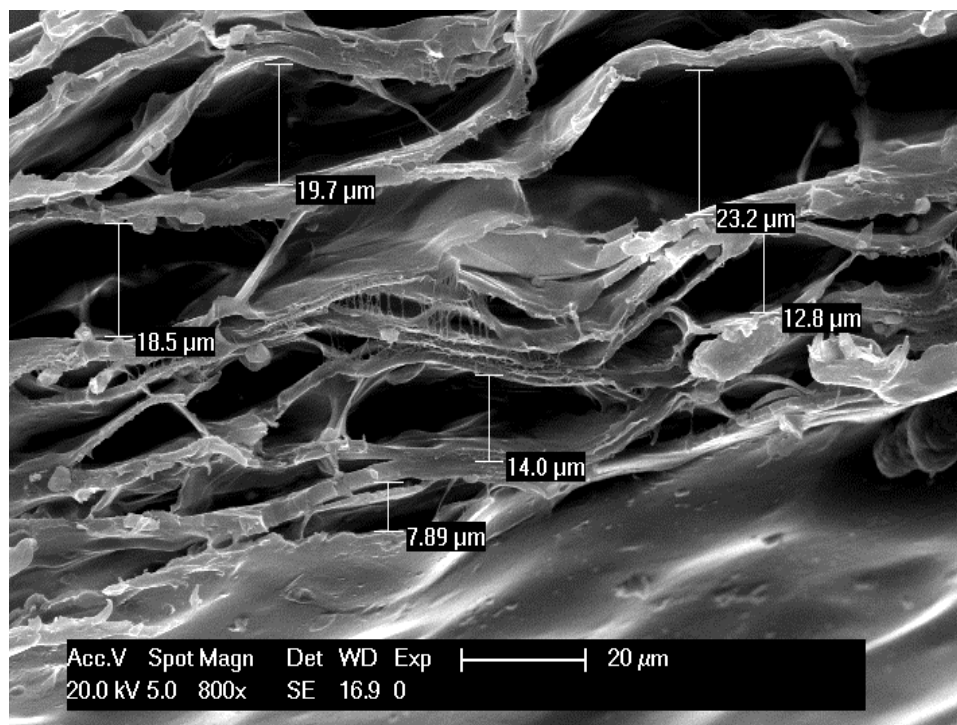


Figura 6.11 – Immagine al SEM dello spessore delle cavità presenti all'interno della membrana di elettrete.

Le caratteristiche fondamentali del film sono riportate nella Tabella 6.2:

Spessore	85 μm
Temperatura di conservazione	da -40 a 50 $^{\circ}\text{C}$
Coefficiente piezoelettrico	300/400 pC/N
Permittività relativa ϵ_r	1,1
Capacità	22 pF/cm ²
Modulo Elastico	1 Mpa
Range di pressione operativa	< 300 N/cm ²

Tabella 6.1 – Caratteristiche fondamentali dell'elettrete commerciale.

La caratterizzazione della risposta elettrica del materiale è stata realizzata mediante prove ad impulso, effettuate per mezzo dell'elettropistone descritto nel Capitolo precedente.

Testando un campione di area quadrata 25x25 mm², come si può osservare dalla Figura 6.12, si ottiene una forma d'onda tipica dei piezoelettreti, generata dalla variazione di capacità della membrana, legata alla deformazione delle cavità in seguito alle sollecitazioni imposte; si possono notare i due picchi di polarità opposta del segnale elettrico, legati alla deformazione e al successivo rilassamento del materiale soggetto all'impulso del pistone. Il valore della tensione picco-picco (di circa 80 V) è di gran lunga superiore a quello ottenuto nelle prove effettuate sulle membrane elettrofilate, nelle stesse condizioni di test. In conclusione, tale materiale risulta maggiormente performante e preferibile nella scelta della realizzazione del dispositivo (*harvester*).

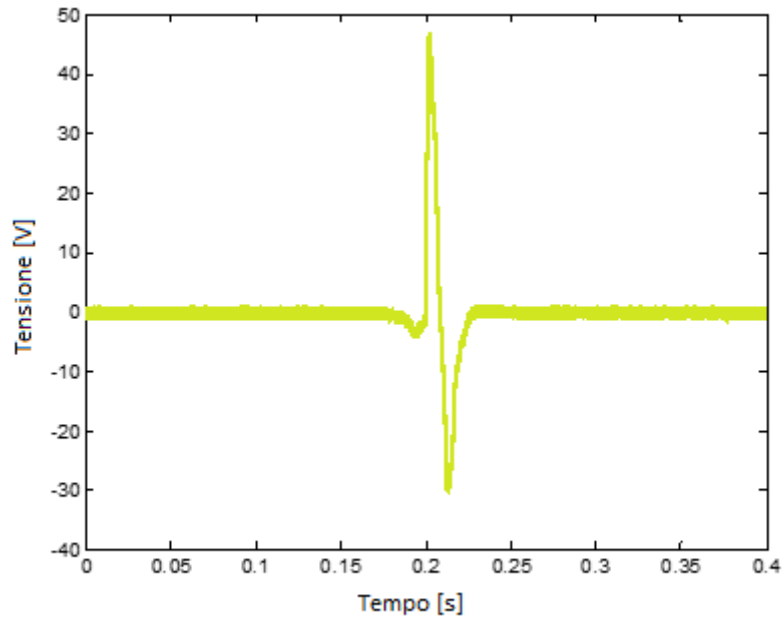


Figura 6.12 – Forma d'onda dell'elettretre soggetto alla prova ad impulso con elettropistone.

Le caratteristiche elettriche del film utilizzato sono poi state approfondite mediante l'utilizzo della spettroscopia dielettrica. Tale tecnica permette di misurare le principali proprietà elettriche dei materiali dielettrici, con la possibilità di investigare in un ampio intervallo di frequenze (10^{-2} Hz – 1 MHz). Il provino utilizzato è costituito dal film di elettretre bimetallizzato con oro su entrambi i lati, avente una superficie circolare dal diametro di 2 cm. Sono state misurate le grandezze elettriche tra 10^{-2} Hz e 10^6 Hz a temperatura ambiente. In particolare, attraverso le misure effettuate è stato possibile verificare il valore di capacità del materiale: come si nota in Figura 6.13, corrisponde a 90 pF.

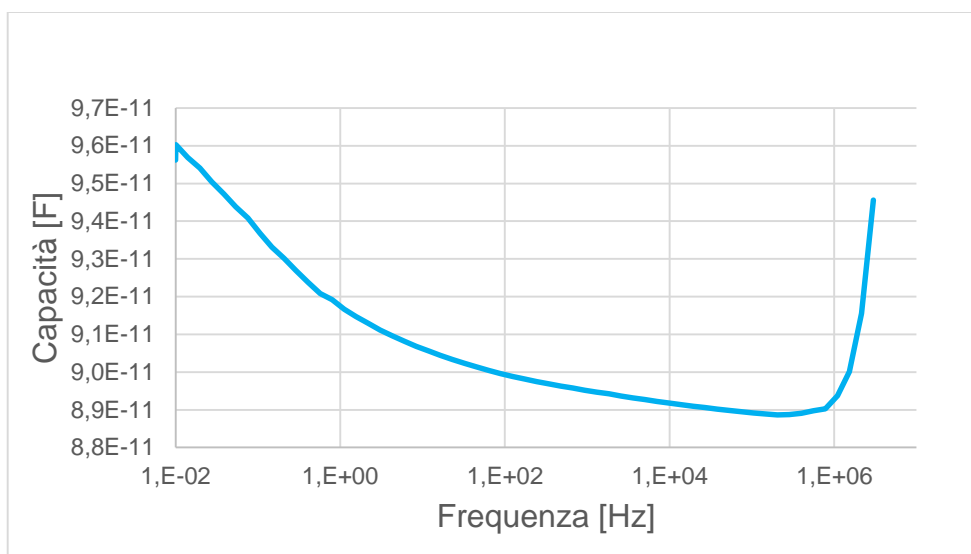
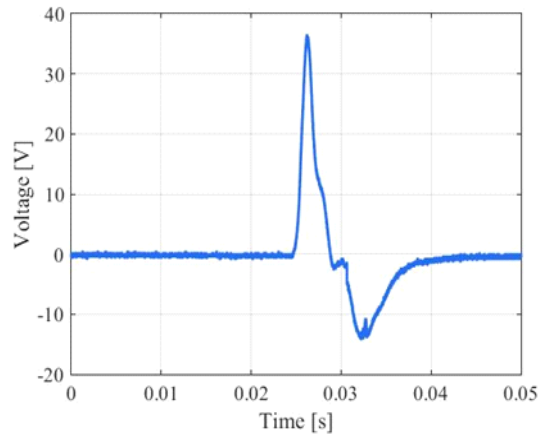


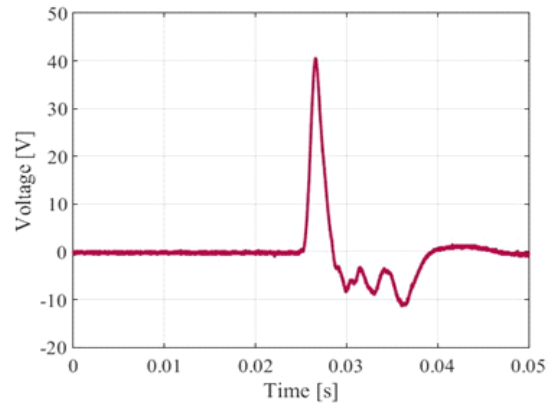
Figura 6.13 – Capacità dell'elettretre misurata mediante spettroscopia dielettrica.

Per valutare la stabilità della carica dell'elettretre commerciale nel tempo, sono poi state effettuate prove di invecchiamento termico su un campione di forma quadrata avente area di 25x25 mm².

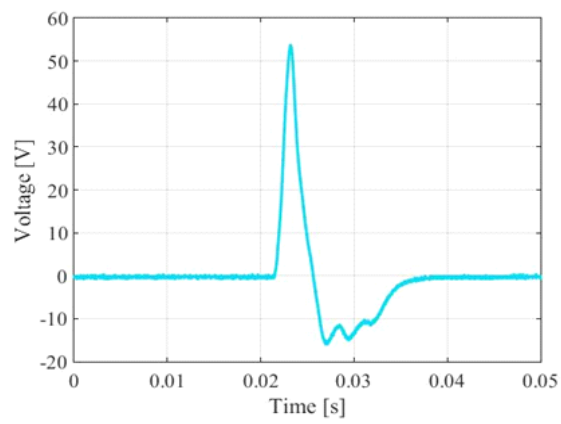
Il provino è stato sottoposto ad una temperatura di 40°C per 45 ore per verificare la stabilità della carica nel tempo. Durante la prova di invecchiamento termico, il provino utilizzato è stato prelevato temporaneamente dal forno e testato con prove ad impulso, mediante l'utilizzo dell'elettropistone. Di seguito, in Figura 6.14, sono riportate le forme d'onda legate alle sollecitazioni meccaniche eseguite a distanza di 1 ora, 15 ore, 25 ore e 45 ore dall'inizio del processo:



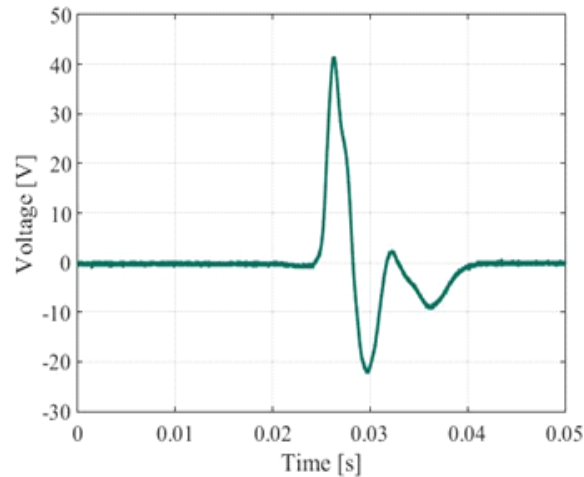
(a)



(b)



(c)

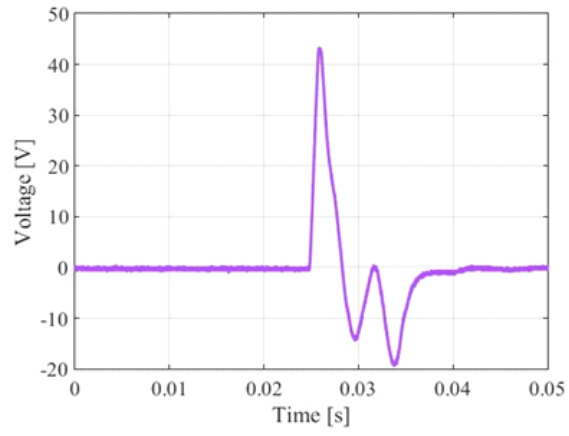


(d)

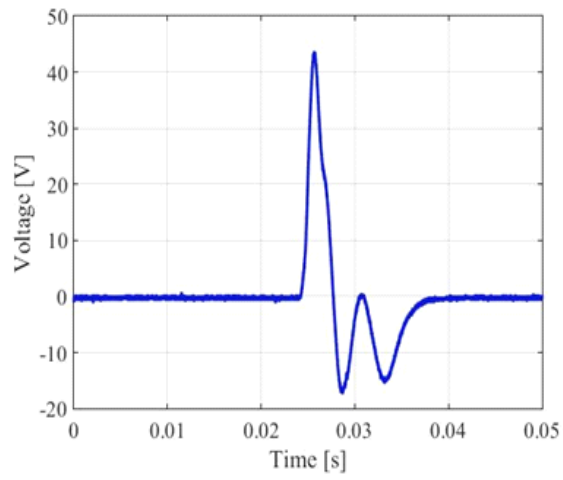
Figura 6.14 – Forma d’onda associata all’elettrete in seguito alla prova ad impulso un’ora (a), 15 ore (b), 25 ore (c), 45 ore (d) dopo il trattamento termico a 40°C.

Come si può notare dai grafici, le prestazioni dell’elettrete rimangono inalterate nel tempo in seguito al processo di invecchiamento termico; in particolare l’andamento della forma d’onda risultante è invariato e mantiene la tipica risposta elettromeccanica da elettrete. I risultati sperimentali rivelano un valore di tensione picco-picco di circa 50-60 V, costante nel tempo di invecchiamento.

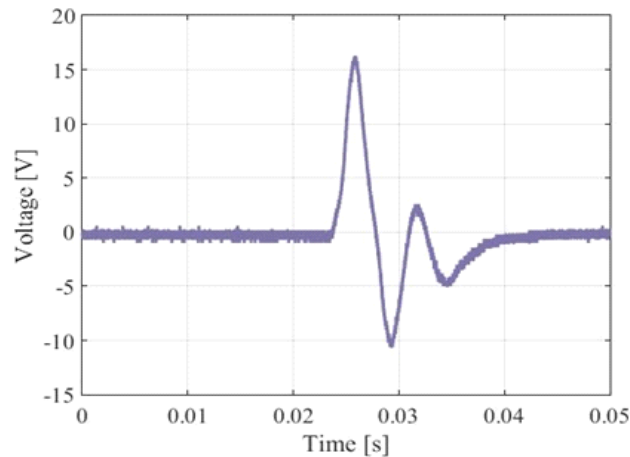
Successivamente il medesimo campione è stato sottoposto ad un’ulteriore prova di invecchiamento termico, ad una temperatura di 50 °C per 20 ore. In Figura 6.15 sono riportati i risultati dell’andamento della forma d’onda in seguito alle prove di sollecitazione meccanica eseguite con l’elettropistone a distanza di 1 ora, 5 ore e 20 ore dall’inizio del processo.



(a)



(b)



(c)

Figura 6.15- Forma d'onda associata all'elettrete in seguito alla prova ad impulso un'ora (a), 5 ore (b), 20 ore (c) dopo il trattamento termico a 50°C.

Come si può notare dai grafici, se il provino è soggetto a temperature di 50 °C per un tempo maggiore o uguale a 20 ore, la risposta elettrica dell'elettrete cala notevolmente; in particolare il valore della tensione picco-picco si dimezza a seguito del processo di invecchiamento termico. Ciò accade poiché la carica viene dissipata o si ricombina a causa dell'incremento di temperatura.

In conclusione, le condizioni di lavoro del prototipo dovranno rispettare dei vincoli di temperatura e l'applicazione ottimale del dispositivo risulta essere quella a temperatura ambiente.

6.4.2 Realizzazione del dispositivo per il recupero dell'energia

Il dispositivo per il recupero dell'energia implementato nella pavimentazione è costituito da vari componenti (Figura 6.16):

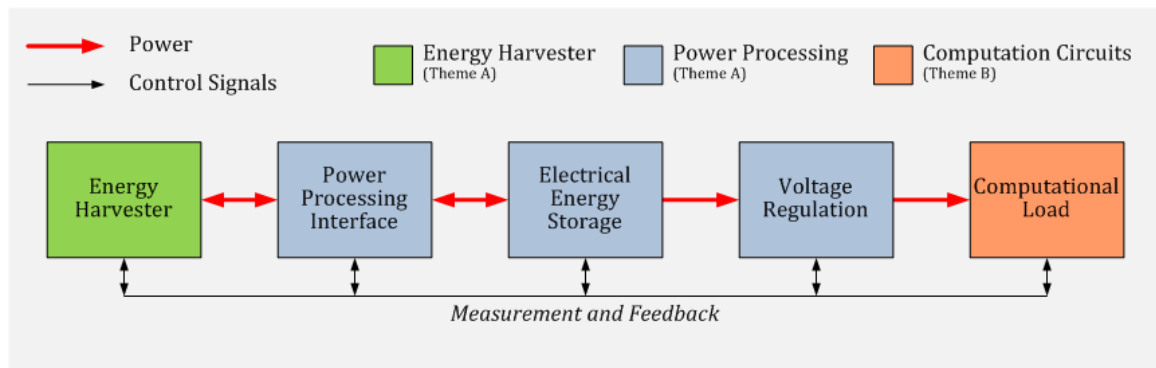


Figura 6.16 – Schema dei componenti di un sistema per l'energy harvesting.

- un trasduttore (il vero e proprio *energy harvester*), che si occupa della conversione dell'energia cinetica impressa dai passi in ingresso al sistema in energia elettrica, per mezzo della risposta elettromeccanica dell'elettrete;
- un rettificatore: i trasduttori che sfruttano l'effetto dei materiali piezoelettrici non forniscono corrente continua e in questo caso risulta necessario raddrizzare la corrente e accumulare l'energia in un condensatore;
- un regolatore di tensione, che serve per adattare il livello di tensione alla richiesta del dispositivo elettronico;
- un eventuale sistema di accumulo elettrochimico per immagazzinare l'energia prodotta;
- il dispositivo elettronico da alimentare.

Il materiale elettroattivo è stato testato con prove ad impulso per mezzo di un elettropistone. In particolare sono state analizzate differenti configurazioni al fine di verificare quale fosse quella che garantisse migliori prestazioni.

È stato verificato che creando dispositivi multistrato e ponendo in parallelo tra loro i *layers*, la quantità di energia elettrica prodotta è maggiore e la risposta elettrica associata è più elevata in termini di tensione picco-picco.

In particolare nella Figura 6.17 è evidenziato come la configurazione in parallelo di due strati di elettrete dia una risposta elettromeccanica più elevata rispetto alla configurazione in serie.

Il circuito di trasmissione del segnale è stato realizzato applicando elettrodi in alluminio alle membrane sovrapposte. Tali elettrodi sono stati connessi per mezzo di un cavo di BNC all'oscilloscopio ed è stata in seguito eseguita una prova impulsiva con l'elettropistone.

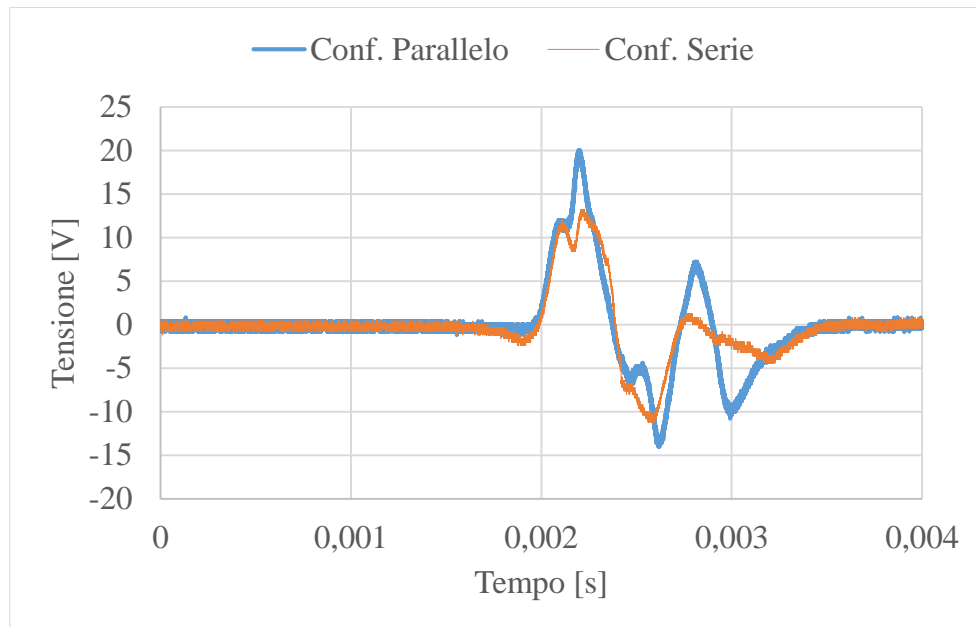


Figura 6.17 – Forma d’onda legata alla prova ad impulso su due strati di elettrete sovrapposti in due differenti configurazioni: in serie (arancione) e in parallelo (azzurro).

Si è proceduto generando una configurazione multistrato costituita da più *layers* in parallelo al fine di verificare la crescita lineare dell'energia prodotta dal dispositivo all'aumentare del numero di strati presenti nella configurazione.

Le prove impulsive con l'elettropistone sono state effettuate su una configurazione costituita da un numero crescente di *layers* di materiale elettroattivo sovrapposti. Ognuno di questi è composto da un elettrete quadrato con lato di 25 mm; gli elettrodi di alluminio interposti tra le membrane hanno un'area quadrata attiva di 20x20 mm².

Lo schema rappresentativo del dispositivo è riportato in Figura 6.18: gli strati verdi rappresentano i *layers* di elettreti, mentre gli strati grigi sono gli elettrodi in alluminio (che hanno spessore di circa 15 μ m) interposti tra le membrane elettroattive al fine di estrarre il segnale elettrico. Gli elettrodi sono caratterizzati da prolungamenti utili per creare punti di acquisizione del contatto e semplificare le connessioni all'oscilloscopio durante le prove sperimentali.

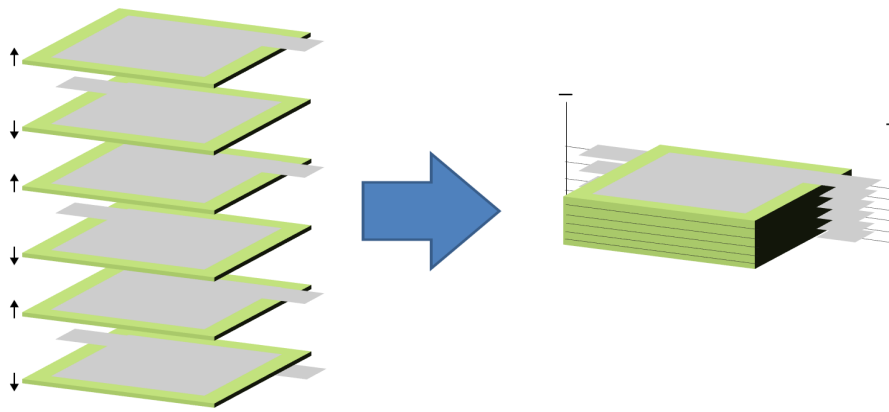


Figura 6.18 - Scherma rappresentativo del dispositivo realizzato per le prove di caratterizzazione.

In figura 6.19 si può osservare uno schema rappresentativo dei contatti elettrici del dispositivo multistrato nella configurazione in parallelo:

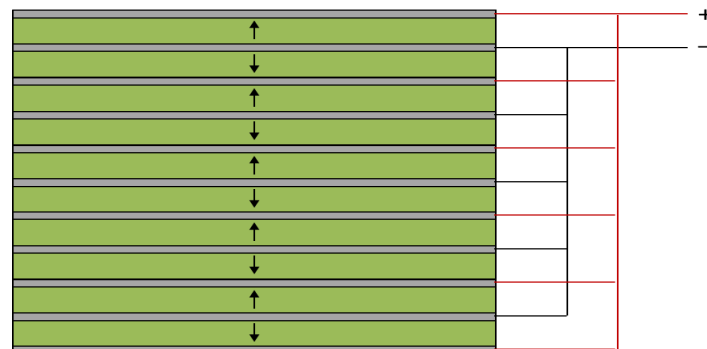


Figura 6.19 – Schema rappresentativo della connessione in parallelo del circuito .

Il circuito è stato composto step by step, misurando i risultati alle sollecitazioni meccaniche imposte dopo l'aggiunta di ogni strato di elettrete. Questa operazione è stata effettuata principalmente per verificare la presenza di una crescita lineare delle prestazioni elettriche all'aumentare del numero di *layers* sovrapposti.

I risultati sono stati ottenuti eseguendo prove ad impulso per mezzo dell'elettropistone e sono riportati in Tabella 6.3:

Numero Strati	Tensione picco-picco [V]	Energia elettrica [J]
1	69.7	9.8E-07
2	122.0	3.3E-06
3	170.6	6.3E-06
4	235.9	1.4E-05
5	245.0	1.5E-05
6	245.1	1.7E-05
7	263.2	2E-05
8	278.2	2.3E-05
9	269.8	2.2E-05
10	316.0	3.1E-05

Tabella 6.2 – Valori di tensione picco-picco, ed energia elettrica prodotti dalla sovrapposizione di più *layers* di elettreti (da 1 a 10 strati); misura effettuata mediante un oscilloscopio, con impedenza di ingresso di 1 M Ω .

In Figura 6.20 sono riportate le forme d'onda corrispondenti alle prove impulsive effettuate e si può notare come il caratteristico segnale elettrico costituito dal picco caratterizzato da entrambe le polarità non vari all'aumentare del numero di strati.

Di conseguenza si può affermare che la risposta elettromeccanica dell'elettrete non è smorzata dalla sovrapposizione di più strati, in questa configurazione (sollecitazione imposta dall'elettropistone).

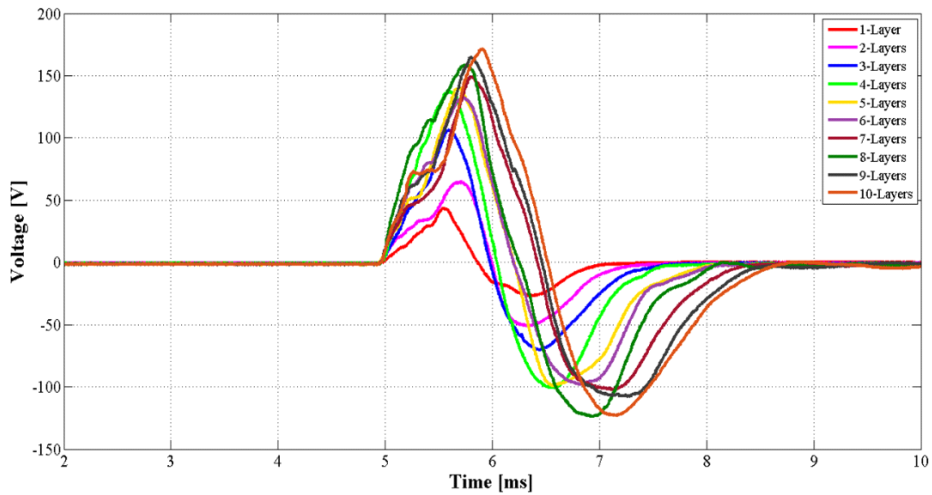


Figura 6.20 – Forma d’onda dell’elettrete in seguito alla prova impulsiva all’aumentare del numero di strati sovrapposti.

In Figura 6.21 è rappresentato l’andamento del valore della tensione picco-picco all’aumentare del numero di strati sovrapposti. L’andamento è crescente e abbastanza lineare.

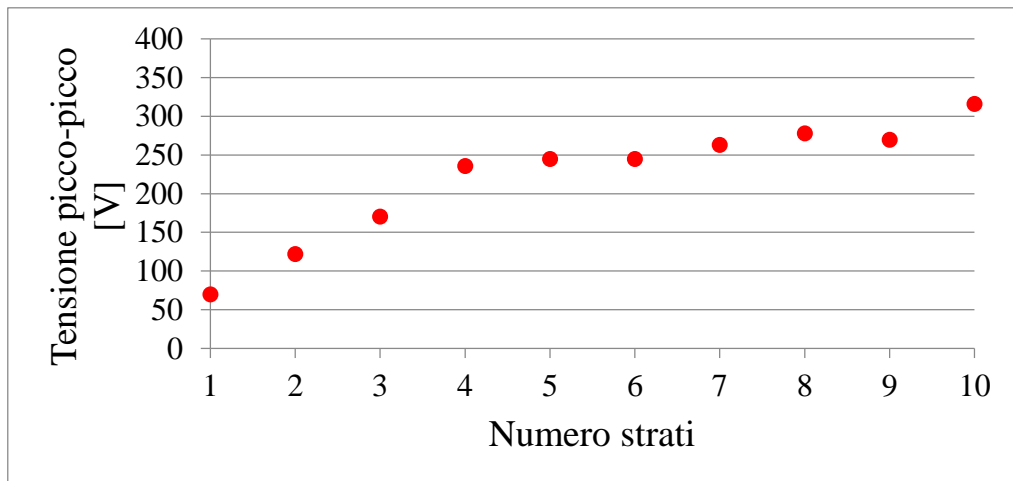


Figura 6.21 – Valore della tensione picco – picco all’aumentare del numero di strati di elettrete sovrapposti.

In Figura 6.22 è mostrato l'andamento dell'energia prodotta dal dispositivo all'aumentare del numero di strati. Poiché tale valore aumenta linearmente si può affermare che la sovrapposizione di più elettretti connessi tra loro in parallelo comporti un beneficio energetico.

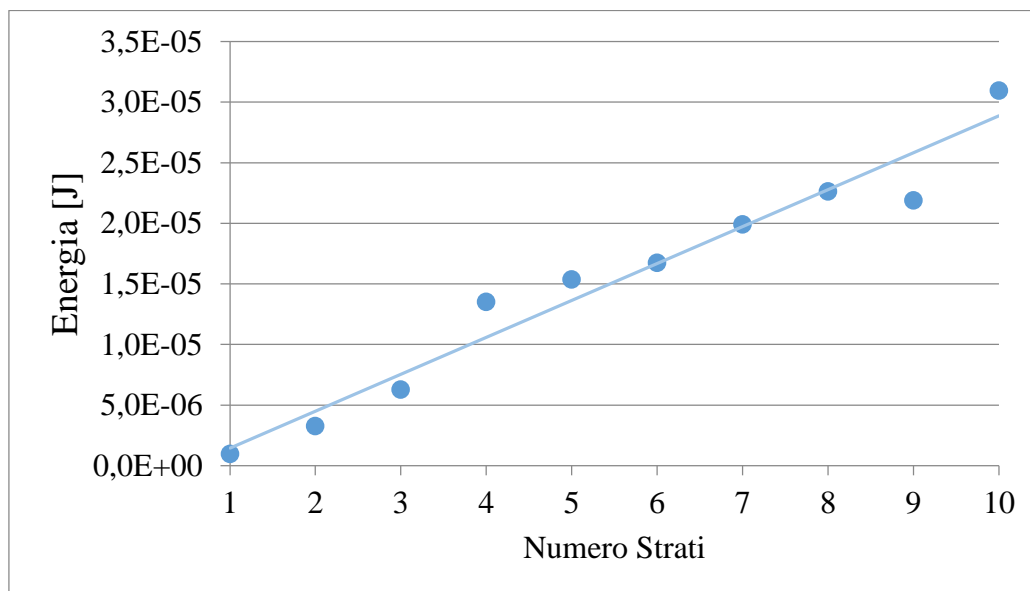


Figura 6.22 - Valore dell'energia all'aumentare del numero di strati di elettretti sovrapposti.

Si è proceduto allo studio della configurazione ottimale dal punto di vista elettrodico, realizzando gli elettrodi direttamente sulle membrane (Figura 6.23): per mezzo di un processo di verniciatura sono stati realizzati elettrodi in rame e argento; la superficie degli elettretti utilizzati è costituita da un quadrato di area superficiale $25 \times 25 \text{ mm}^2$, mentre l'area elettrodica attiva è costituita da un quadrato di area superficiale $20 \times 20 \text{ mm}^2$. Ciascun elettrete è stato verniciato solamente su una faccia, poiché in seguito alla sovrapposizione di più strati in parallelo è sufficiente una sola verniciatura per strato, al fine di creare contatto elettrico tra due facce adiacenti della stessa polarità.

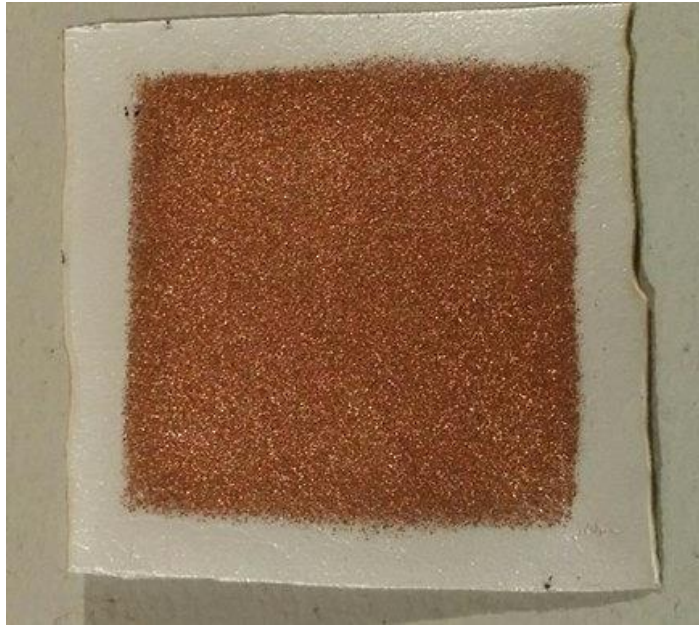


Figura 6.23 –Elettrete con elettrodo verniciato in rame argentato.

Sono state testate differenti configurazioni per verificare quale fosse il migliore metodo per l'acquisizione del segnale elettrico:

- gli elettrodi in alluminio sono risultati instabili e fragili;
- gli elettrodi in pasta argentata sono risultati efficienti, ma eccessivamente costosi;
- gli elettrodi in rame sono risultati un buon compromesso tra costo e prestazioni.

Inoltre, al fine di uniformare la distribuzione del carico applicato alle membrane, sono stati interposti sottili strati di policarbonato (dello spessore di 1 mm e aventi la stessa area superficiale degli strati di elettrete) ogni 10 *layer* di elettreti.

Seguendo queste indicazioni, sono stati realizzati dei pacchetti composti da 10 membrane ciascuno e chiusi alle estremità da due strati di policarbonato. Ad ognuno degli strati di elettrete è stato incorporato un elettrodo sporgente in rame per ottenere un punto di prelievo del segnale elettrico.

6.4.3 Calcolo teorico dell'efficienza del dispositivo

La prova successiva è stata effettuata al fine di determinare l'andamento dell'energia all'aumentare del numero di pacchetti interconnessi tra loro in parallelo ed al crescere del carico statico imposto.

È stato utilizzato un elettrometro in comunicazione con l'oscilloscopio mediante la sua uscita analogica (segnale 0-2 V) con lo scopo di misurare la carica prodotta dal dispositivo durante l'applicazione del carico statico.

Il dispositivo è stato sottoposto a tre carichi differenti:

- 0,5 kg che corrisponde ad una forza peso di circa 5 N;
- 2 kg che corrisponde ad una forza peso di circa 20 N;
- 4 kg che corrisponde ad una forza peso di circa 40 N.

È stata calcolata l'energia elettrica prodotta dal dispositivo facendo riferimento all'equazione 6.1:

$$E = \frac{1}{2} \cdot \frac{Q^2}{C} \quad (6.1)$$

Dove:

- E è l'energia elettrica espressa in Joule;
- Q è la carica prodotta espressa in Coulomb;
- C è la capacità del dispositivo espressa in Farad, ottenuta come somma della capacità dei singoli *layer* di elettretti.

In Figura 6.24 si può osservare che all'aumentare del numero di pacchetti di materiale elettroattivo e della sollecitazione meccanica applicata, cresce il valore dell'energia elettrica utile risultante. Tali valori sono limitati poiché la sollecitazione impressa sul materiale è limitata da fattori di perdita, a causa dell'aria presente tra gli strati e della metallizzazione non ottimale dei provini.

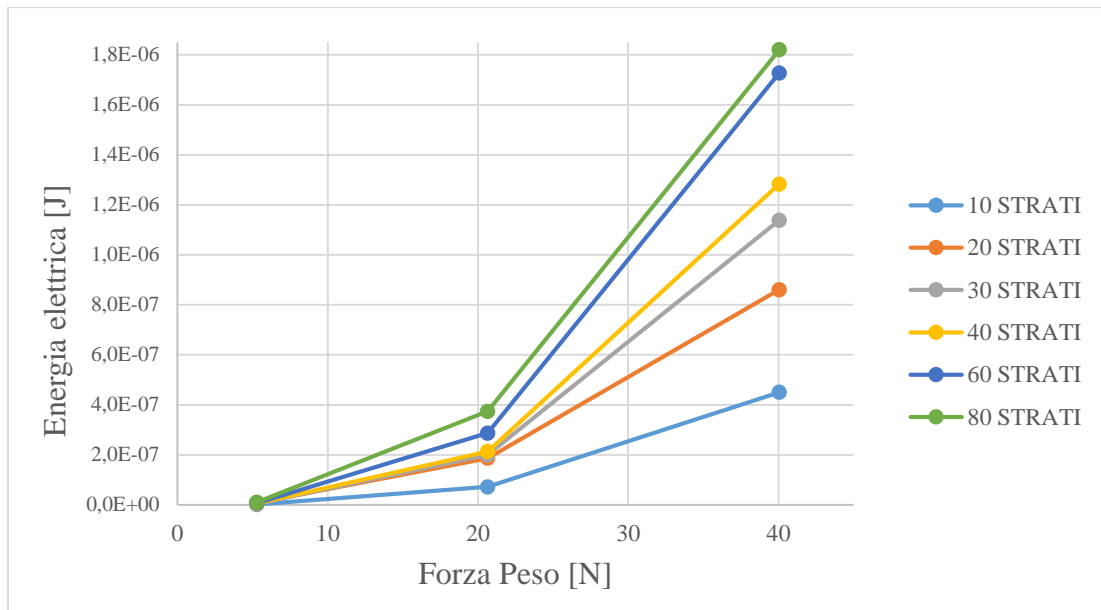


Figura 6.24 – Andamento dell'energia elettrica prodotta dal dispositivo all'aumentare del numero dei pacchetti sovrapposti e del carico imposto.

Nel caso dell'ultima configurazione che comprende 80 strati sovrapposti, sfruttando i valori sperimentali ottenuti, è stata ricostruita una linea di tendenza (Figura 6.25) da cui è stata estrapolata una stima del valore dell'energia elettrica prodotta per un carico statico imposto di 800 N, che corrisponde mediamente al valore della sollecitazione dovuta ad un passo di una persona adulta.

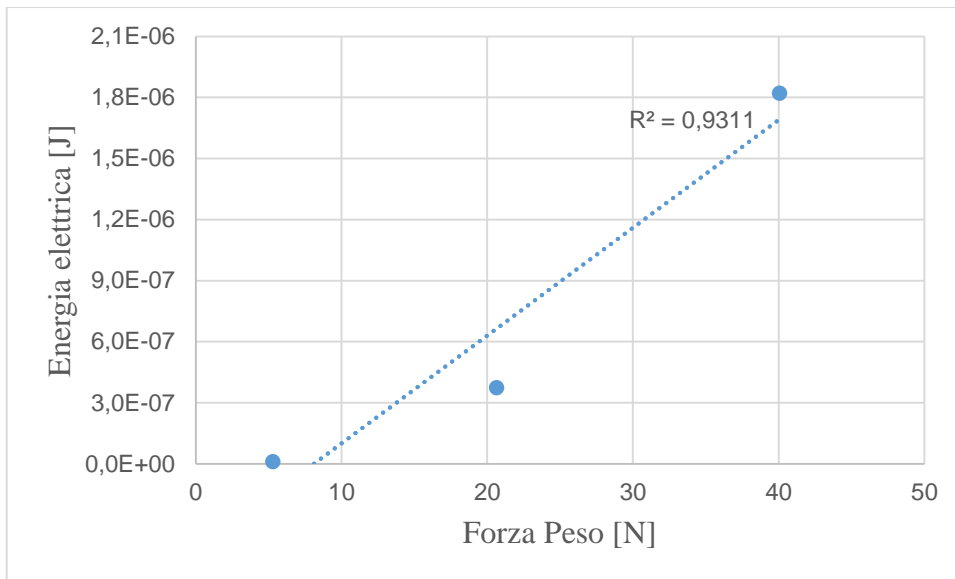


Figura 6.25 – Linea di tendenza estrapolata nel caso del dispositivo composto da 80 strati.

È stato inoltre stimato un rendimento teorico, facendo riferimento alla semplice relazione (6.2):

$$\eta = \frac{E_{el}}{F \cdot h} \quad (6.2)$$

Dove:

- E_{el} è l'energia elettrica prodotta dal dispositivo espressa in Joule;
- F è la forza peso applicata espressa in Newton;
- h è lo spostamento assiale a cui è soggetto il dispositivo durante la sollecitazione meccanica espresso in metri.

Ipotizzando una deformazione h di 5 μm , si ottengono i risultati riportati in Tabella 11. Come si può notare il rendimento associato ad un dispositivo di 80 strati equivale all'1%.

Peso applicato [Kg]	Forza Peso [N]	Energia elettrica [J]	Energia Gravitazionale [J]	Rendimento
0.5	5	1.07E-08	2.64E-05	/
2	20	3.74E-07	1.03E-04	/
4	40	1.82E-06	2.00E-04	/
80	80	3.96E-05	4.00E-03	1%

Tabella 6.3 – Risultati dell’extrapolazione per il campione di 80 strati con un peso applicato di 80 kg.

Al fine di simulare un comportamento più realistico della forza impressa dal passo umano sul dispositivo da realizzare è stata eseguita un’ulteriore prova di caratterizzazione della sua risposta elettromeccanica. È stata utilizzata una pressa, una macchina utensile atta a imprimere una forza di compressione su un provino (Figura 6.26).



Figura 6.26 – Immagine della pressa utilizzata per realizzare la prova di compressione.

La macchina è in grado di imprimere sui provini un carico che può raggiungere fino a 200 kg. I parametri di funzionamento variabili sono: la deformazione imposta (mm/min.) e il carico imposto (kg). Quest'ultimo può essere applicato sul provino in due modalità differenti: attraverso una rampa fino al valore massimo predefinito, oppure per mezzo di cicli di compressione (aumento del carico imposto fino al valore massimo) e decompressione (diminuzione del carico imposto) definendone la frequenza di lavoro.

Il provino utilizzato è composto da 40 strati di elettrete collegati in parallelo come descritto precedentemente.

La prima prova è stata effettuata applicando sul provino una rampa di carico fino al valore massimo di 40 kg. Come si può osservare in Figura 6.27 e Figura 6.28, all'aumentare della forza applicata cresce sia la carica convertita dal dispositivo che la compressione degli strati.

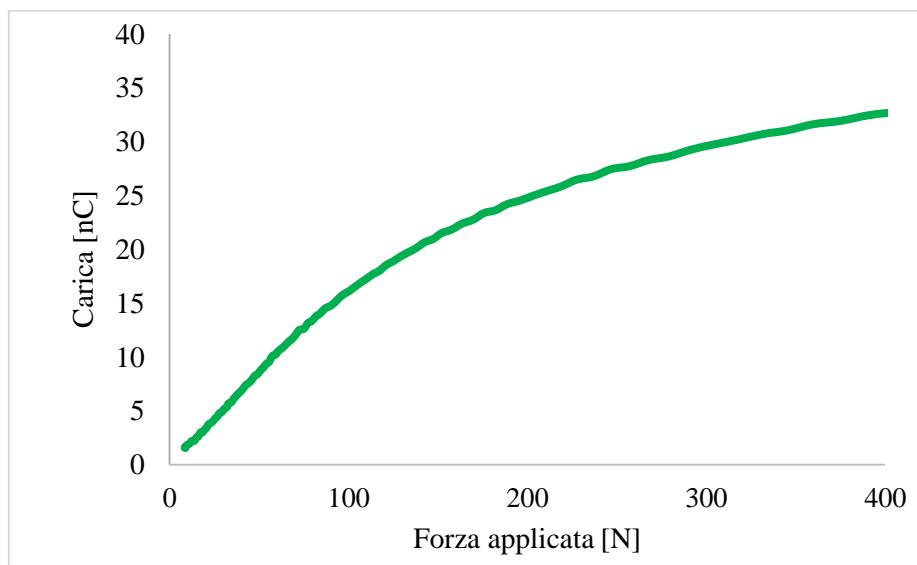


Figura 6.27 – Carica ceduta dal dispositivo sottoposto ad una rampa di compressione fino a 40 kg.

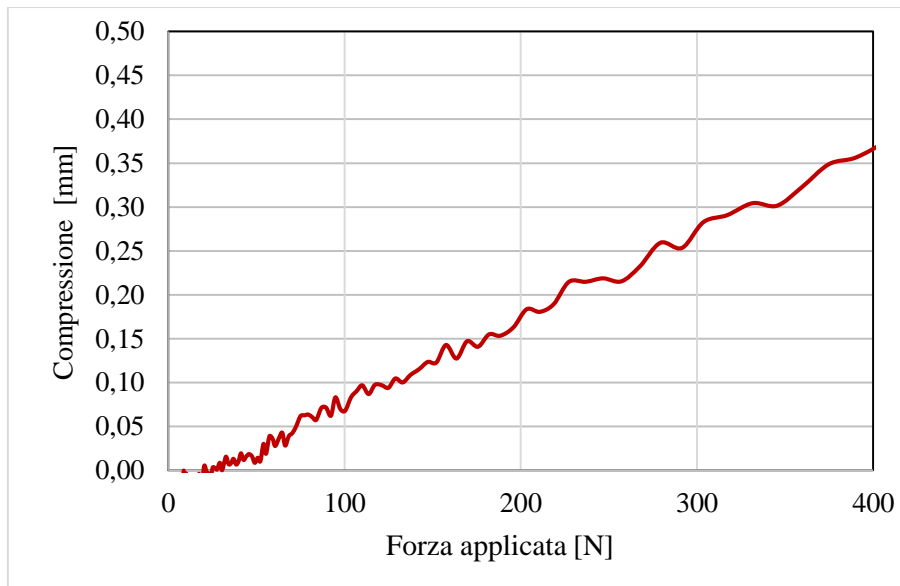


Figura 6.28 – Compressione a cui è soggetto il dispositivo sottoposto ad una rampa di compressione fino a 40 kg.

La prova successiva è stata effettuata ad un valore di frequenza costante pari a 0.5 Hz ed attuando 10 cicli di carico di compressione e decompressione da 1 a 40 kg, per un tempo totale di 20 secondi. In Figura 6.29 si osserva come l'andamento temporale della carica convertita dal dispositivo segua l'andamento oscillatorio della forza applicata. In Figura 6.30 è invece rappresentato lo spostamento assiale, che riproduce la compressione a cui è soggetto il dispositivo e segue l'andamento oscillatorio della forza applicata sul provino: si può notare che si raggiunge uno spostamento massimo di circa 1 mm.

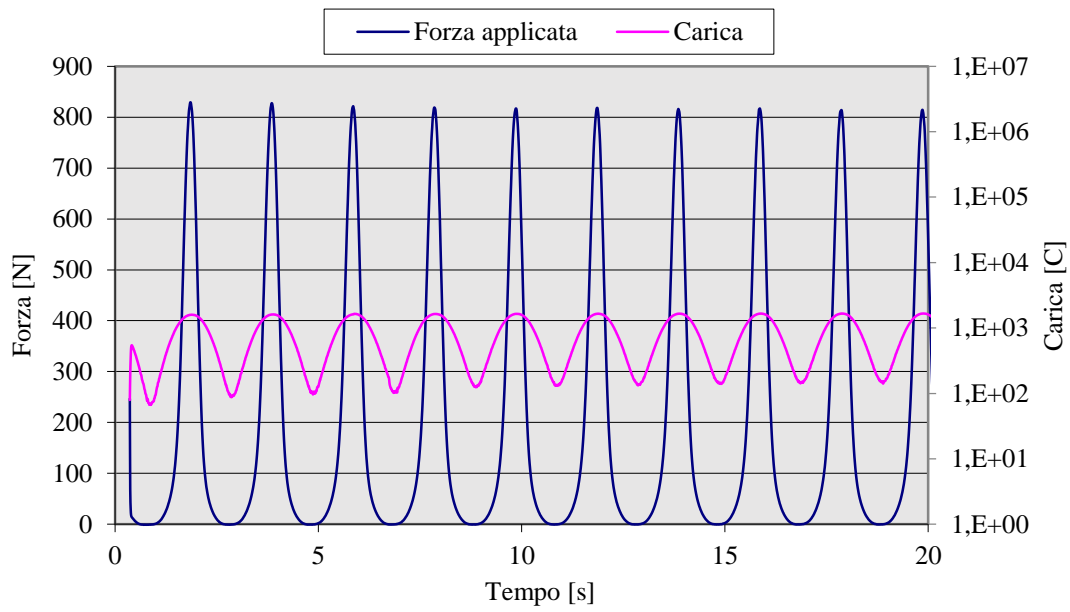


Figura 6.29 – Andamento nel tempo della forza applicata sul dispositivo (blu) e della carica convertita (rosa).

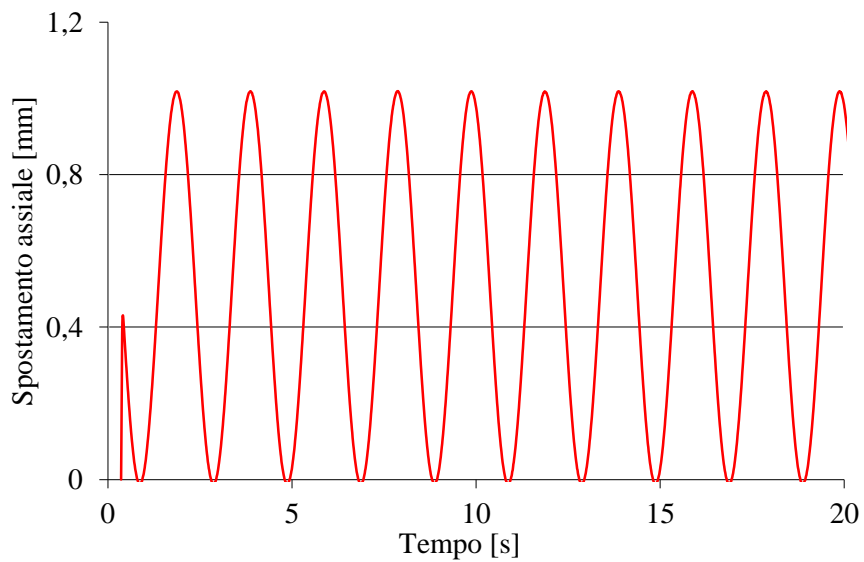


Figura 6.30 – Andamento dello spostamento del provino durante la prova.

Le prove successive sono state effettuate imponendo una frequenza costante di 0.5 Hz e utilizzando i seguenti carichi imposti per 10 cicli di compressione:

- 10 kg;
- 20 kg;
- 40 kg;
- 80 kg;
- 120 kg.

In Figura 6.31 sono rappresentati i valori della carica massima ceduta dal provino in funzione del carico imposto: la linea di tendenza mostra un andamento crescente che tende ad una saturazione all'aumentare della forza applicata.

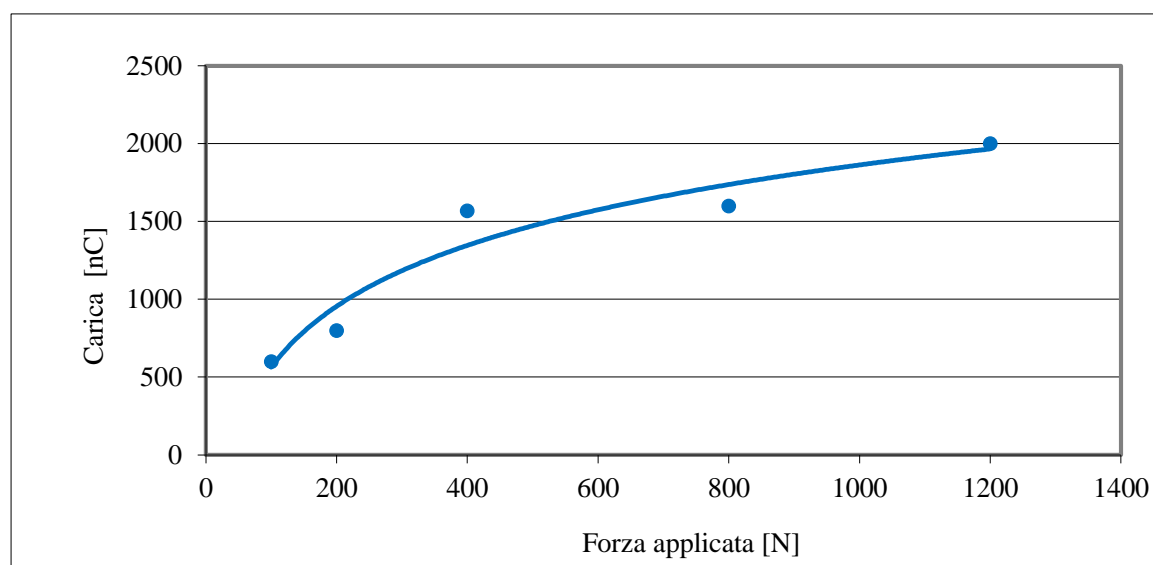


Figura 6.31 – Andamento della carica ceduta dal provino in funzione della forza applicata su di esso.

In Figura 6.32 sono riportate le curve carico-deformazione relative alle prove meccaniche effettuate mediante la pressa. È possibile notare come tali curve determinino l'instaurarsi di cicli di isteresi, legati alla presenza di fattori di perdita durante la prova. Ad esclusione della forza elastica di compressione e decompressione, che viene considerata conservativa,

le aree dei cicli di isteresi rappresentano quindi l'energia dissipata a causa delle forze viscosse. Parte dell'energia associata al ciclo di isteresi viene ceduta al dispositivo durante la sollecitazione e viene convertita in energia elettrica. Sono stati calcolati i valori di tale energia per i differenti carichi imposti utilizzando il software Matlab.

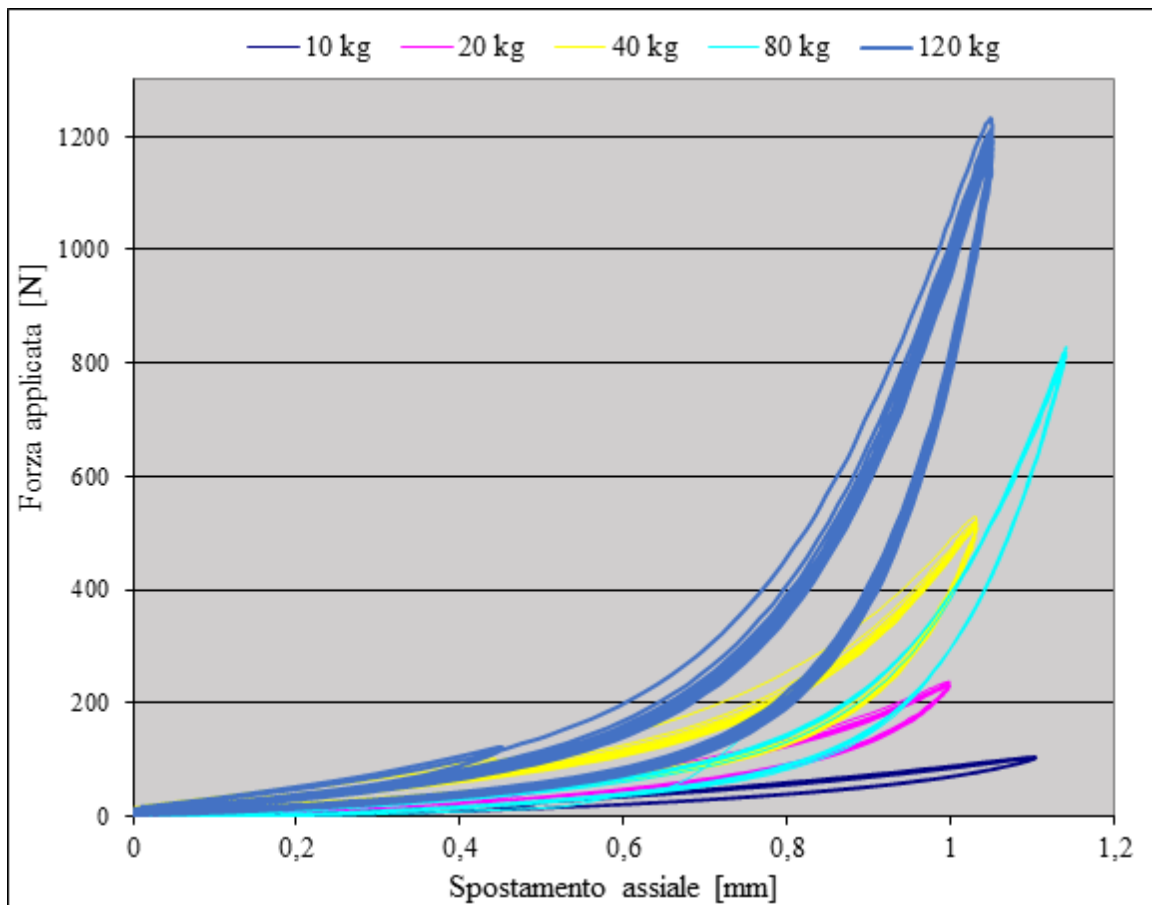


Figura 6.32- Cicli di isteresi associati alle prove effettuate per i carichi imposti di 10 kg, 20 kg, 40 kg, 80 kg, 120 kg.

In Tabella 6.5 sono riportati i risultati sperimentali che mettono in evidenza:

- La forza peso imposta dalla pressa;
- La carica elettrica ceduta dal provino;
- Lo spostamento massimo a cui è soggetto il provino;
- L'energia elettrica prodotta dal dispositivo;
- L'energia meccanica del ciclo di isteresi;

- Il rendimento calcolato come rapporto tra l'energia elettrica e l'energia del ciclo di isteresi.

Forza [N]	Carica elettrica [nC]	Deformazione [mm]	En. elettrica [J]	En. isteresi [J]	Rendimento
100	600	1.00	5.63E-05	1.00E-02	0.7%
200	800	1.00	1.00E-04	1.90E-02	0.6%
400	1568	1.00	3.84E-04	3.10E-02	1.5%
800	1600	1.20	4.00E-04	5.52E-02	0.9%
1200	2000	1.20	6.25E-04	7.00E-02	1.1%

Tabella 6.4 – Risultati sperimentali delle prove eseguite alla pressa.

La prova successiva è stata effettuata fissando il carico imposto sul provino a 40 kg e variando la frequenza. I valori di frequenza utilizzati nelle prove sono:

- 0,1 Hz;
- 0,5 Hz;
- 1 Hz;
- 2 Hz;
- 5 Hz;
- 10 Hz.

In Figura 6.33 sono riportati i valori di carica massima di ognuno dei cicli effettuati a frequenza imposta. Si può notare che il risultato migliore si ottiene al valore di 0,5 Hz. Ad elevate frequenze, infatti, la fase di rilassamento delle cavità presenti all'interno del materiale non segue più la dinamica meccanica della sollecitazione. Di conseguenza, durante la successiva fase di compressione, la deformazione del materiale è minore ed anche la carica da esso ceduta.

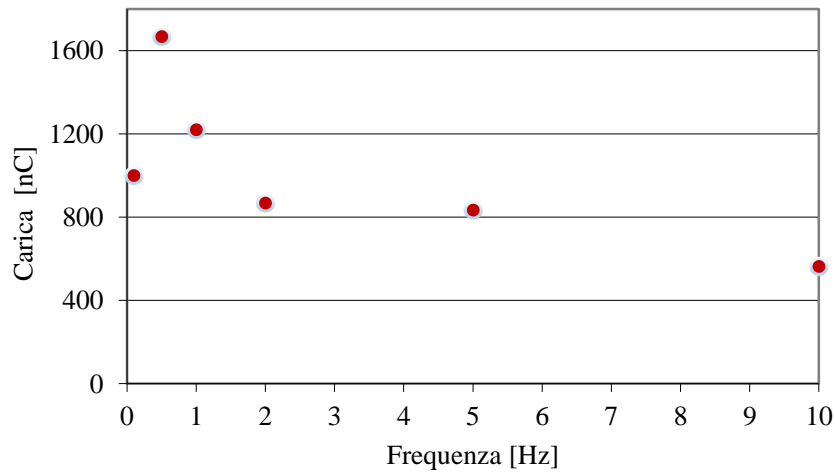


Figura 6.33 – Carica massima in funzione della frequenza.

6.4.4 Realizzazione del prototipo del dispositivo

In seguito alle prove effettuate, è stata studiata la configurazione migliore per la realizzazione del dispositivo da interfacciare con il pavimento. Avendo a disposizione una mattonella quadrata di $60 \times 60 \text{ cm}^2$ (tipica copertura di pavimentazioni industriali), si è ipotizzato di realizzare cinque dispositivi da disporre sotto alla mattonella, ad ogni angolo e al centro del quadrato, come si può notare in Figura 6.34.

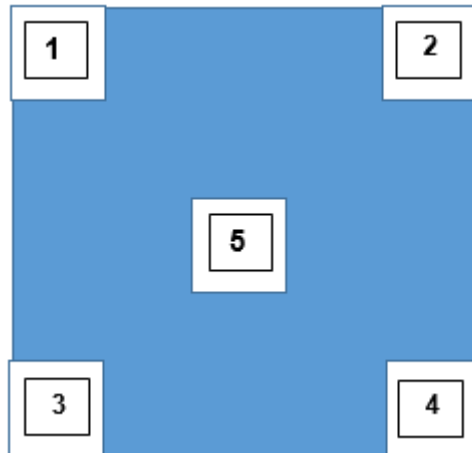


Figura 6.34 – Schema della unità di pavimentazione.

Ai fini di questo studio, il dispositivo è stato realizzato mediante la *rapid prototyping* per mezzo di una stampante 3D ed è riportato in Figura 6.35. Tale manufatto ha dunque valore dimostrativo e serve al fine di analizzarne le prestazioni energetiche.

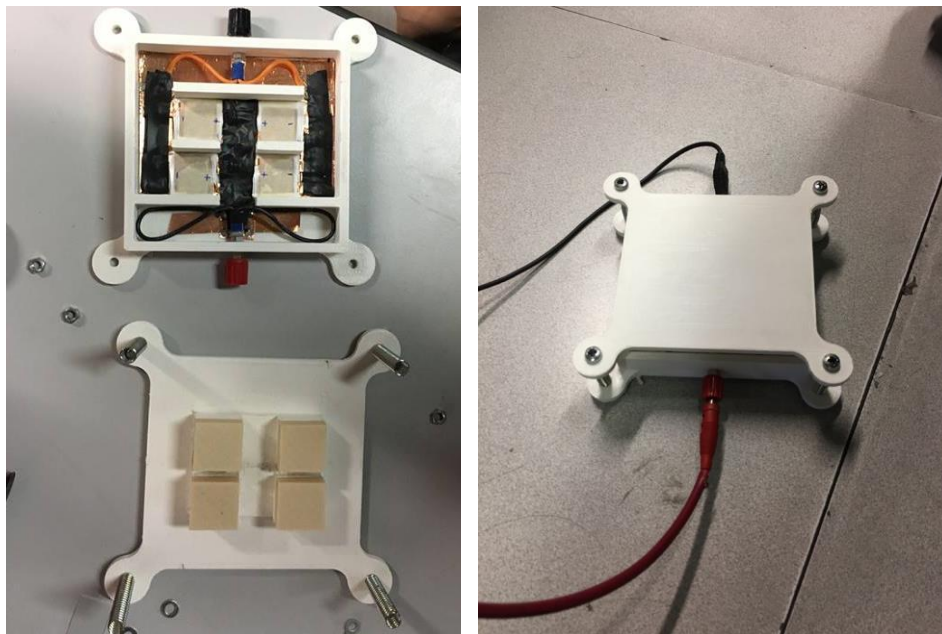


Figura 6.35 – Schema del singolo dispositivo per il recupero dell'energia.

L' involucro esterno è stato realizzato in acido polilattico (PLA) ed è costituito da due parti principali:

- la base è composta da una scatola quadrata con area superficiale di 144 cm^2 e spessore 2,5 cm, all'interno della quale sono stati realizzati degli scompartimenti per fissare quattro impacchettamenti di elettreti. Essi sono stati realizzati come nelle prove precedenti e sono costituiti da 20 elettreti di area quadrata di $25 \times 25 \text{ mm}^2$ connessi in parallelo; gli elettrodi sono stati realizzati direttamente sui materiali elettroattivi stessi, per mezzo della verniciatura spray di rame conduttivo e hanno una superficie quadrata di $20 \times 20 \text{ mm}^2$; i contatti per l'estrazione del segnale elettrico sono stati generati connettendo gli elettrodi verniciati a sottili strati di rame (che hanno una larghezza di circa 4 mm ed una lunghezza di 20 mm) e creando piste in rame adesivo nel dispositivo, più precisamente nella zona di estrazione del segnale elettrico. Per facilitare la connessione ad un circuito esterno, sono state create due uscite, una per il segnale positivo (in rosso) e l'altra per quello negativo (in nero), ponendo a contatto due cavi in rame isolati con le piste in rame realizzate sul dispositivo attraverso il quale è trasmesso il segnale elettrico degli elettreti.
- la parte superiore del dispositivo è costituita da una chiusura composta da uno strato piano al quale sono incorporate quattro protuberanze che combaciano con gli impacchettamenti quando la scatola del dispositivo viene serrata. Tali protuberanze hanno la stessa area degli elettreti ($25 \times 25 \text{ mm}^2$) e sono state realizzate per imprimere la sollecitazione meccanica del passo umano sugli impacchettamenti degli elettreti al fine di comprimerli per generare una risposta elettrica.

La base del dispositivo e la parte superficiale vengono poi sovrapposte (simulando la chiusura di una scatola). Sono fissate per mezzo di quattro viti poste agli angoli dello strumento (in apposite sporgenze circolari forate) intorno alle quali sono state poste quattro molle. Le molle servono a riportare la parte superiore del dispositivo nella posizione originale in seguito alla sollecitazione meccanica, al fine di garantire anche la fase del rilassamento del materiale elettroattivo.

6.4.5 Analisi economica ed energetica

È stata in seguito eseguita un'analisi energetica, al fine di determinare le prestazioni del dispositivo realizzato.

Poiché la carica generata da un singolo strato di elettretite per un carico statico imposto di 80 kg (che corrisponde al peso impresso dal passo di una persona adulta) è di circa 0,27 μC , si può così calcolare la carica generata da un dispositivo (equazione 6.3):

$$Q_{disp} = N \times Q_1 \quad (6.3)$$

Dove:

- Q_{disp} è la carica generata dal dispositivo;
- N è il numero di strati di elettretiti utilizzati nel dispositivo;
- Q_1 è la carica accumulata dal singolo strato di elettretite.

Si ottiene che la carica Q_{disp} generata dal singolo dispositivo è di circa 22 μC .

Per il calcolo dell'energia elettrica massima generata dal dispositivo si fa riferimento all'equazione 6.4:

$$E_{disp} = \frac{1}{2} \cdot \frac{Q_{disp}^2}{C_{disp}} \quad (6.4)$$

Dove:

- E_{disp} è l'energia elettrica generata dal dispositivo;
- C_{disp} è la capacità totale degli elettretiti interconnessi in parallelo nel dispositivo ed è calcolata come somma della capacità dei singoli *layer*;

Si ottiene un valore di energia E_{disp} pari a 34 mJ.

Considerando che ogni singola unità di pavimentazione è costituita da 5 dispositivi, si può stimare che l'energia elettrica massima estraibile da questa è di circa 170 mJ. Poiché è improbabile che un singolo passo sia sufficiente a sollecitare analogamente e contemporaneamente i 5 dispositivi presenti, si può ipotizzare una percentuale di perdita di energia del 20%. Si può quindi stimare che la produzione energetica della singola mattonella sia di circa 130 mJ.

Ipotizzando una frequenza di calpestio di circa un passo ogni 4 secondi (come adottato dai produttori delle pavimentazioni commerciali precedentemente esposte), è stata calcolata la potenza estraibile dalla mattonella (equazione 6.5):

$$P_{matt} = f_{calp} \times E_{matt} \quad (6.5)$$

Dove:

- P_{matt} è la potenza estraibile;
- f_{calp} è la frequenza di calpestio ipotizzata, pari a 0.25 Hz;
- E_{matt} è la produzione energetica della singola mattonella al netto delle perdite.

Si può quindi stimare che la tecnologia è in grado di generare una potenza P_{matt} fino 35 mW. Tale valore è minore di differenti tecnologie in commercio, però si potrebbero ottenere risultati rilevanti in presenza di sollecitazioni meccaniche ad elevata frequenza (se la pavimentazione fosse ad esempio installata in zone molto frequentate).

È stata in seguito eseguita un'analisi del costo del materiale attivo implementato nella realizzazione di un'unità di pavimentazione al fine di valutare la sostenibilità economica della tecnologia, utilizzando la seguente relazione (equazione 6.6):

$$C_{matt} = A_{el} \times C_{spec} \quad (6.6)$$

Dove:

- A_{el} è l'area totale di materiale attivo utilizzato, pari a 0.25 m²;
- C_{spec} è il costo specifico del materiale, pari a 70 €/ m².

Si può quindi stimare che il costo complessivo del materiale implementato nella singola mattonella è di circa 20 €.

Si può quindi considerare la tecnologia studiata *low cost* rispetto alle pavimentazioni a recupero energetico già esistenti in commercio: infatti queste ultime sono molto costose poiché sono necessari interventi per il rifacimento completo della struttura e necessitano di organi meccanici ausiliari al funzionamento, al contrario del caso dell'utilizzo della tecnologia ad elettrete che risulta facilmente integrabile in pavimentazioni già esistenti poiché è poco ingombrante.

Capitolo 7

Discussione dei risultati e conclusioni

L'obiettivo alla base di tutte le prove sperimentali svolte e descritte nei Capitoli 5 e 6 è la progettazione di un dispositivo per il recupero dell'energia dissipata dal calpestio umano. Tale sistema risulta facilmente integrabile in pavimentazioni preesistenti, senza dover appurare modifiche radicali per la sua installazione.

Il core del prototipo è un materiale elettroattivo: si tratta di una membrana polimerica porosa polarizzata caratterizzata da un comportamento di elettrete, grazie alla quale è possibile convertire l'energia biomeccanica prodotta dai passi umani in energia elettrica.

La realizzazione e la caratterizzazione di materiali elettrofilati con caratteristiche piezoelettriche e da elettrete sono state il punto di partenza del presente lavoro: scopo di questo procedimento è stato quello di scegliere il materiale che possa essere meglio impiegato nella realizzazione del dispositivo a recupero di energia.

I materiali a cui è stata prestata una maggiore attenzione inizialmente sono stati il PVdF, il suo copolimero PVdF – TrFE e il Nylon 6,6. Sono state realizzate membrane costituite da fibre dal diametro sub micrometrico, sfruttando il processo dell'elettrofilatura. Tali membrane sono state successivamente polarizzate attraverso processi di *corona poling* e *dielectric barrier discharge*.

In seguito alle prove svolte, a differenza di quanto affermato in letteratura, è stato dimostrato che il PVdF e il suo copolimero elettrofilati esibiscono un comportamento caratteristico degli elettreti che sovrasta su un eventuale fenomeno piezoelettrico intrinseco dovuto alla ferroelettricità di tali polimeri. Infatti si può notare un accumulo di carica dovuto alla presenza di cavità nelle membrane e di trappole generate dalla presenza del fluoro nelle catene polimeriche.

Il segnale elettrico che si ottiene in seguito alla deformazione meccanica di tali materiali non è particolarmente elevato in ampiezza; inoltre è di difficile riproducibilità a causa della

simultanea presenza di più effetti elettrici che influenzano il segnale, come la triboelettricità e la carica intrappolata.

La successiva polarizzazione indotta per mezzo dei processi sopra citati non è stabile temporalmente all'interno delle membrane polimeriche elettrofilate poiché la carica decade già a distanza di poche ore dal processo, lasciando pensare ad un accumulo di sola carica superficiale.

Poiché tali materiali non forniscono risultati sperimentali soddisfacenti in termini prestazionali, si è deciso di proseguire lo studio realizzando membrane nano fibrose elettrofilando un polimero che possiede maggiori prestazioni elettriche, il PTFE.

Quest'ultimo infatti, presenta una minore conducibilità elettrica, che permette alle cariche introdotte durante i processi di polarizzazione di non ricombinarsi; ha inoltre un contenuto maggiore di fluoro rispetto ai polimeri precedentemente studiati, che comporta una maggiore elettronegatività del materiale, il quale tende ad intrappolare più stabilmente carica nelle buche di potenziale ad esso associate.

Tale membrana realizzata elettrofilando una soluzione di PTFE ed un polimero ausiliario, il PEO, è stata poi sottoposta ad un processo termico necessario alla degradazione di quest'ultimo e alla formazione delle fibre sub micrometriche di PTFE. Tale trattamento termico ha portato alla perdita dell'eventuale carica immagazzinata all'interno della membrana durante il processo di elettrofilatura. La membrana è stata quindi sottoposta ad un processo di corona poling sfruttando differenti configurazioni della sorgente e parametri di processo. Successivamente, attraverso prove impulsive sono state imposte sollecitazioni meccaniche alla membrana processata e sono state ottenute risposte elettriche tipiche degli elettreti con valori di tensione picco – picco fino a 6V.

E' stato quindi osservato come le membrane elettrofilate con proprietà da elettrete comportino notevoli vantaggi rispetto ai film sotto l'aspetto pratico ed economico, tra i quali: un elevatissimo rapporto superficie/volume che comporta una maggiore leggerezza e flessibilità; un impatto ambientale inferiore dovuto ad una maggior eco sostenibilità del processo di elettrofilatura; l'utilizzo di quantità di materiale attivo ridotte che comporta notevoli risparmi in termini di materie prime ; la possibile polarizzazione diretta delle membrane durante il processo stesso di elettrofilatura .

L'utilizzo delle membrane elettrofilate risulta molto promettente per la realizzazione del dispositivo a recupero energetico: infatti presentano limitati spessori, sono molto flessibili

e permettono l'integrazione in pavimentazioni esistenti senza problematiche di ingombro. Tuttavia hanno efficienze di conversione tuttora limitate ai fini del loro utilizzo pratico e necessitano di ulteriori studi al fine di ottimizzare i parametri dei processi di realizzazione e di polarizzazione. Per tali ragioni si è scelto di utilizzare per il dispositivo realizzato un elettrete commerciale, poiché presenta efficienze di conversione molto più elevate. Inoltre tale membrana ha un'elevata resistenza a forti stress meccanici ed è quindi maggiormente appropriato ad essere implementato nel dispositivo per il recupero dell'energia dissipata dal calpestio.

Il materiale è un film polimerico costituito da strati sottili di polipropilene separati tra loro da strati vuoti piani, all'interno dei quali è accumulata la carica che conferisce il comportamento da elettrete. Tale elettrete è stato sottoposto a prove ad impulso per verificarne la risposta elettrica ed è risultato che la forma d'onda è molto più riproducibile rispetto a quelle esaminate precedentemente. Si ottengono valori di tensioni picco-picco decisamente più elevati, intorno ai 60/70 V.

Il materiale è stato successivamente sottoposto a prove di invecchiamento termico per testarne la sua resistenza a temperature elevate: è risultato che dopo essere stato soggetto ad una temperatura di 50 °C per più di 20 ore, si ottiene un notevole decadimento delle prestazioni elettriche del materiale; a partire da una risposta elettrica con un valore della tensione picco-picco di 60 V si passa ad un valore di 25 V.

Anche la configurazione dei materiali è stata oggetto di studi: la struttura migliore è risultata sovrapponendo in parallelo più strati della membrana, al fine di incrementare l'ampiezza della forma d'onda generata in seguito alla sollecitazione meccanica, e di conseguenza il valore di energia elettrica recuperabile. Sono stati disposti più strati di materiale elettroattivo connessi in parallelo e tali campioni sono stati sottoposti a sollecitazioni meccaniche di tipo impulsivo al fine di verificare una linearità tra l'aumento del numero di strati sovrapposti e l'aumento dell'energia elettrica prodotta. Tale crescita è stata osservata e sono stati generati circa 30 μJ sovrapponendo in parallelo di 10 strati.

In seguito sono state effettuate due simulazioni di imposizione di carico statico, al fine di verificare l'energia elettrica prodotta e il rendimento del dispositivo. Nel primo caso sono stati utilizzati dei carichi bassi, fino ad un valore massimo di 4 kg e sono stati sovrapposti fino ad 80 strati di elettrete.

Sfruttando i valori sperimentali ottenuti, è stata ricostruita una linea di tendenza da cui è stata estrapolata una stima del valore dell'energia elettrica prodotta per un carico statico imposto di 80 kg, che corrisponde mediamente al valore della sollecitazione dovuta ad un passo di una persona adulta. Si sono ottenuti valori di energia elettrica prodotta intorno ai 40 μJ con la sovrapposizione in parallelo di 80 *layers*.

Per simulare più realisticamente la sollecitazione meccanica imposta dal passo umano è stata effettuata una prova con una pressa meccanica utilizzando un dispositivo composto da 40 strati. È stato verificato che imponendo 80 kg si ottengono valori di energia elettrica fino a 400 μJ . Tale risultato è maggiormente soddisfacente rispetto ai valori ottenuti nelle prove precedenti.

Successivamente alle prove di caratterizzazione del materiale, è stato effettuato uno studio della configurazione che maggiormente sfrutta le caratteristiche del materiale elettroattivo rendendo prestazioni più elevate. La configurazione migliore è stata ottenuta realizzando dispositivi di dimensioni ridotte da disporre alle estremità delle unità di pavimentazione, in una disposizione appropriata al fine di recuperare energia da una sequenza casuale di passi. Più precisamente sono stati collocati sia agli angoli di ognuna delle unità di pavimentazione, che centralmente.

Tali dispositivi sono stati prodotti realizzando un involucro esterno per mezzo di una stampante 3D, all'interno del quale è stato disposto il materiale elettroattivo. All'interno dell'involucro sono quindi stati disposti quattro pacchetti composti dalla sovrapposizione di 20 membrane, per un utilizzo totale di circa 0,05 m^2 di area attiva di materiale per la realizzazione di ciascun dispositivo.

In Tabella 7.1 è riportata una valutazione in termini energetici ed economici delle prestazioni e dei costi del prototipo:

	Energia massima prodotta da singolo passo	Costi
Singolo dispositivo	34 mJ	4 €
1 mattonella	170 mJ	20 €

Tabella 7.1 - Valutazione energetica ed economica del prototipo.

Ipotizzando una frequenza di calpestio di circa un passo ogni 4 secondi, per ogni mattonella si è in grado di produrre fino a 30 mW. Occorre ottimizzare le prestazioni del prototipo realizzato concentrandosi sia sulla metallizzazione del materiale elettroattivo che sulla configurazione degli elettrodi: infatti, è stato verificato che metallizzando gli elettrodi su entrambe le facce si sfrutta al massimo la funzionalità della membrana, verificando i valori di d_{33} di circa 300/400 Pc / N , come indicato dal catalogo del materiale; l'utilizzo di elettrodi interposti tra gli strati del dispositivo comporta invece delle perdite energetiche poiché ostacola la deformazione completa del materiale, riducendone le sue potenzialità elettroattive.

L'utilizzo del pavimento a recupero energetico potrebbe contribuire a risolvere molti problemi legati all'approvvigionamento energetico; infatti questo tipo di pavimentazione in zone con traffico intenso potrebbe produrre molta energia elettrica e, a differenza di quella solare ed eolica, non dipenderebbe dalle condizioni climatiche. Sfruttare il semplice movimento dei passanti, ecosostenibile e gratuito, sarebbe una vera svolta in direzione dell'efficienza energetica e del contenimento dei costi.

Riferimenti Bibliografici

- [1] B.Jaffe, W. R. Cook Jr., H.Jaffe, "Piezoelectric Ceramics" , Academic Press, London, 1971.
- [2] A.Ballato, "Piezoelectricity, History and new thrusts" , IEEE Symposium, 1996, pp. 575-583.
- [3] C. Ferrari, L. Mura, D. Oriani, N. Stivanello. lavoro del Corso di Nanotecnologie e materiali funzionali per il design, Politecnico di Milano, 2013.
- [4] M. Zaccaria, "Electrospun materials for energy applications: from Lithium-ion batteries to electrets", Tesi di Dottorato in Ingegneria Elettrotecnica, Università di Bologna, 2016.
- [5] M. S. Vijaya, "Piezoelectric Materials and Devices". Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group, 2013.
- [6] F. Lionetto, A. Licciulli, F. Montagna, A. Maffezzoli, "Piezoceramics: an introductory guide to their practical applications", Dipartimento di Ingegneria dell'Innovazione, Università di Lecce, 2004.

- [7] E. Damis, “Studio di un sistema per il recupero dell’energia integrabile all’interno di calzature”, Tesi di Laurea in Tecnologie Elettriche Innovative, Università di Bologna, 2016.
- [8] H. Canbolat, “Electrostatics”, InTech, 2012.
- [9] A.F. Diaza, R.M. Felix-Navarro, “A semi-quantitative tribo-electric series for polymeric materials: the influence of chemical structure and properties”, Journal of Electrostatics, 2004.
- [10] E. Mercadelli, “Multilaminati piezoelettrici a gradientE funzionale”, Tesi di Dottorato, Università di Bologna, 2010.
- [11] F. Lionetto, A. Licciulli, F. Montagna, A. Maffezzoli, “Piezoceramics: an introductory guide to their practical applications”, Materials & Processes, 2004.
- [12] Prof. Ing. D. Fabiani, Dispense per le lezioni del corso Tecnologie elettriche innovative
- [13] K. Park, S. Xu, Y. Liu, G.Hwang, S.Joong K.J. Lee , “ Piezoelectric BaTiO₃ Thin Film Nanogenerator on Plastic Substrates”, Nanoletters, Korea, 2010.
- [14] E. S. Gomez, “Piezoelectric Ceramics”, Messico, 2010.
- [15] V. Cauda, G. Canavese, S. Stassi, “Nanostructured piezoelectric polymers”, Journal of applied polymer science, 2014.

[16] R. Dargaville, M. C. Celina, J. M. Elliott, P. M. Chaplya, G. D. Jones, D. M. Mowery, R. A. Assink, R.L. Clough, J. W. Martin, "Characterization, Performance and Optimization of PVDF as a Piezoelectric Film for Advanced Space Mirror Concepts", Sandia National Laboratories, 2005.

[17] M. Lallart, "Ferroelectrics, Physical Effects", Intech, 2011.

[18] G. T. D. M. G. Broadhurst, R. G.-M. B. Gross, S. Mascarenhas, and J. E. W. G.M. Sessler, J. van Turnhout, "Electrets", Springer-Verlag, 1987.

[19] D. Mao, B.E. Gnade, M. Quevedo-Lopez, "Ferroelectric Properties and Polarization Switching Kinetic of Poly (vinylidene fluoride-trifluoroethylene) Copolymer", Intech, 2011.

[20] E. Nilsson, A. Lund, C. Jonasson, B. Hagtrom, "Poling and characterization of piezoelectric polymer fibers for use in textile sensors", Sensor and Actuators A, Sweden, 2013.

[21] VN Kestelman, LS Pinchuk, VA Goldade, "Electrets in engineering: fundamentals and applications", Springer Science Business Media New York, 2000.

[22] H.J. Wintle, "Introduction to electrets", The Journal of the Acoustical Society of America, 1973.

[23] A. Giacometti, O. Oliveira, "Corona Charging of Polymers", IEEE Transactions on Electrical Insulation, 2002.

- [24] S. N. Fedosova, A.E. Sergeeva, T. A. Revenyuk, A. F. Butenko, “Application of corona discharge for poming ferroelectric and nonlinear optical polymers”, Odessa National Academy of Food Technologies, Odessa, Ucraina, 2007.
- [25] L. Paral, “The electret effects of crystallized polymer- ferropiezoelectric composite under electric discharge plasma”, Journal of Electrostatics, 2015.
- [26] M. Wegener, W. Wirges, B. Tiersch, “Porous polytetrafluoroethylene (PTFE) electret films: porosity and time dependent charging behavior of the free surface”, Journal of Porous Materials, 2007.
- [27] J. V. Turnhout, “Thermally Stimulated Discharge of Polymer Electrets”, Elsevier Publishers, Amsterdam, Oxford, New York, 1975.
- [28] S. Ebnesajjad, “Properties, Characteristics, and Applications of Expanded PTFE (ePTFE) Products”, Expanded PTFE Applications Handbook, 2016.
- [29] R. Kacprzyk, J. Ziaja, “Properties of corona charged plasma vapour deposited PTFE film”, Journal of Electrostatics, 1997.
- [30] M.L. Focarete, M. Scandola, “Elettrofilatura: una tecnologia antica per applicazioni innovative su scala ‘nano’”.
- [31] B. Sun, Y.Z. Long, H.D. Zhang, M.M. Li, J.L. Duvail, X.Y. Jiang, H.L. Yin, “Advances in three-dimensional nanofibrous macrostructures via electrospinning”, Progress in Polymer Science, 2014.

- [32] Z. Li, C. Wang, “One dimensional nanostructures – electrospinning technique and unique nanofibers”, SpringerBriefs in Materials, 2013.
- [33] A. Hamrang, D. Balkose, “Applied Methodologies in Polymer Research and Technology”, Apple Academic Press, 2014.
- [34] C. Burger, B.S. Hsiao, B. Chu, “Nanofibrous materials and their applications”, Advance, 2006
- [35] J. Morvan, E. Buyuktanir, J. L. West, and a. Jákli, “Highly piezoelectric biocompatible and soft composite fibers,” Applied Physics Letters, 2012.
- [36] D. Mandal, S. Yoon, and K. J. Kim, “Origin of Piezoelectricity in an Electrospun Poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) Nanofiber Web-Based Nanogenerator and Nano-Pressure Sensor,” Macromolecular Rapid Communications, 2011.
- [37] J. Pu, X. Yan, Y. Jiang, C. Chang, and L. Lin, “Piezoelectric actuation of direct-write electrospun fibers,” Sensors and Actuators A: Physical, 2010.
- [38] G. Collins, J. Federici, Y. Imura, and L. H. Catalani, “Charge generation, charge transport, and residual charge in the electrospinning of polymers: A review of issues and complications,” Journal of Applied Physics, 2012.
- [39] A. J. Lovinger, “Ferroelectric Polymers,” Science, 2014.

[40] L.Mateu, F. Moll, “Review of energy harvesting techniques and applications for microelectronics”, SPIE Proceedings, 2005.

[41] M. L. M. Sàez, “Energy harvesting from passive human power”.

[42] J. M. Donelan, Q. Li, V. Naing, J. A. Hoffer, D. J. Weber, A. D. Kuo, “Biomechanical energy harvesting: generating electricity during walking with minimal user effort”, Science, 2008.

[43] <http://www.pavegen.com/>

[44] <http://www.energy-floors.com/>

[45] <http://www.veranu.eu/it/>

[46] <https://www.emfit.com/>

Ringraziamenti

Vorrei ringraziare innanzitutto il professore Davide Fabiani per avermi concesso l'opportunità di realizzare questo progetto di Tesi e avermi permesso di lavorare liberamente in Laboratorio, concedendomi la possibilità di seguire le mie idee.

Un ringraziamento enorme va ai miei due correlatori Marco e Oliviero, i miei angeli custodi, che mi hanno sempre seguita e aiutata nonostante fossero sempre molto impegnati, hanno risolto i miei innumerevoli dubbi e hanno sopportato tutte le mie crisi pre Laurea degli ultimi 7 mesi. Un ringraziamento è dovuto anche a tutti coloro che nel Dipartimento hanno sempre mostrato disponibilità ad aiutarmi e a darmi consigli.

Il ringraziamento più grande è per la mia famiglia, che mi ha SEMPRE supportato moralmente ed economicamente nella realizzazione dei miei desideri: se oggi ho raggiunto questo grande traguardo lo devo soprattutto a loro. Non potrò mai ringraziarli abbastanza per tutti i sacrifici che hanno fatto per me in questi 24 anni e per la pazienza che hanno avuto con me.

Un grandissimo grazie a Francesco, che in questi ultimi due anni è stato il mio punto di forza, mi è sempre stato accanto ed ha sempre creduto in me. È stato capace di supportarmi e rendermi serena nei (tanti) momenti di crisi e di ansia e ha festeggiato al mio fianco con gioia i traguardi raggiunti.

Ringrazio le mie amiche di una vita per essere sempre state presenti nel momento del bisogno e per avere gioito e festeggiato con me nelle giornate più importanti. Il legame che abbiamo è veramente intenso e so che potrei contare sempre su di loro. Vi voglio bene!

Infine ringrazio tantissimo i miei compagni di corso, in particolare Giulia la mia compagna fedele in tutte le avventure sostenute. Questi ultimi cinque anni di studio (e serate) sono

stati veramente ricchi e intensi e non dimenticherò mai tutto ciò che abbiamo affrontato insieme. Senza di voi non sarebbe stato così entusiasmante!