



**MISSION
INNOVATION**

accelerating the clean energy revolution

POA MATERIALI AVANZATI PER L'ENERGIA

PROGETTO IEMAP - Piattaforma Italiana Accelerata per i Materiali per
l'Energia

Modelli statistici di base per il processo di
electrospinning e spraying nella
preparazione di membrane per AEM.
Rapporto intermedio

A. Pozio



D3.3A, Modelli statistici di base per il processo di electrospinning e spraying nella preparazione di membrane per AEM. Rapporto intermedio

Alfonso Pozio (ENEA)

Giugno 2022

Report MISSION INNOVATION

Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica - ENEA

Mission Innovation 2021-2024 - II annualità

Progetto: Piattaforma Accelerata per i Materiali per l'Energia

Work package: Materiali per Elettrolizzatori

Linea di attività: LA3.1, Sintesi di strutture composite: matrice polimerica/porosa + ionomero anionico, per elettrolizzatori AEM

Responsabile del Progetto: Massimo Celino, ENEA

Responsabile della LA: Alfonso Pozio, ENEA

Indice

1	Costruzione di un modello statistico per il processo di electrospinning e spraying di membrane AEM in PSU per elettrolizzatori.....	4
1.1	Introduzione	4
1.2	Design fattoriale del Design of Experiments (DOE).....	4
1.2.1	Fabbricazione e risultati della caratterizzazione: inputs & outputs di processo	4
1.2.2	Modelli statistici e correlazioni funzione-struttura-processo per Y_s target.....	7
1.2.3	Dettagli dell'analisi statistica per Y_1	8
1.2.4	Dettagli dell'analisi statistica per Y_2	12
1.2.5	Dettagli dell'analisi statistica per Y_3	13
1.2.6	Conclusione del modello statistico proposto.....	15
2	Metodica processo di electrospinning e spraying di membrane AEM in PSU per elettrolizzatori	15
2.1	L'approccio statistico alla modellazione: elementi fondamentali.....	15
2.2	La caratterizzazione meccanica di membrane elettrofilate	17
2.3	La caratterizzazione SEM	18
2.4	Un cenno all'electrospraying di PSU	19
2.5	L'approccio organizzativo alla raccolta dati nel DOE	20
2.5.1	Organizzazione dell'attività.....	20
3	Riferimenti bibliografici	21
4	Abbreviazioni ed acronimi	21

1 Costruzione di un modello statistico per il processo di electrospinning e spraying di membrane AEM in PSU per elettrolizzatori

1.1 Introduzione

I polimeri filati con electrospinning sono sistemi tessuti-non-tessuti (TNT) che rappresentano un prodotto potenzialmente adatto ad essere utilizzato come separatore o backbone in elettrolizzatori, purché sia possibile garantire caratteristiche di “durability” sufficienti in termini di stabilità chimica, termica e meccanica di resistenza alle dendriti, unitamente ad un basso costo, ad ottime performance elettrochimiche (conducibilità anionica della membrana elettrolitica, durata, etc.) e minor impatto ambientale. L’utilizzo dell’electrospinning negli elettrolizzatori è stato discusso relativamente poco nella letteratura e rappresenta un approccio piuttosto innovativo nell’ingegnerizzazione di questi dispositivi. Diverso è il caso dell’uso dell’electrospinning per le batterie di accumulo al litio (e.g. [1]), dove è stato ben evidenziato come la microstruttura sub-micrometrica dei materiali TNT elettrofilati può essere in realtà molto simile a sistemi a fibra di vetro o al Celgard™ (membrane monostrato o polistrato in polipropilene) comunemente usati come separatori di riferimento.

Esistono anche elettrofilati TNT in polisulfone (PSU), materiale resistente agli alcali, con proprietà microstrutturali interessanti, come:

- una struttura densa ma a porosità aperta percolante, con pori aperti ma delimitati da uno stacking molto compatto di microfibre,
- un’ottima resistenza meccanica a temperatura ambiente ed una temperatura di funzione ben oltre i 100°C.

Il presente lavoro è stato implementato per verificare la seguente tesi:

Tesi: Ottenere una membrana in PSU meccanicamente stabile da un processo di elettrofilatura controllato e controllabile, nel quale le proprietà meccaniche sono modificabili secondo un modello predittivo affidabile e performante per ingegnerizzare separatore o back-bone in PSU per elettrolizzatori.

Il focus è dunque duplice: (i) dimostrare la fattibilità della strategia fabbricativa innovativa e (ii) tracciare una metodica di sviluppo di separatori AEM per elettrolizzatori fatti in PSU e prodotti per electrospinning.

Le applicazioni di questa metodologia per sistemi monofase e le implicazioni per il design di sistemi più complessi (e.g. binari e ternari) sono rilevanti. Nello sviluppo della modellazione, il valore di umidità relativa (UR%) verrà monitorato in quanto fondamentale per il processo e per le proprietà della membrana risultante.

1.2 Design fattoriale del Design of Experiments (DOE)

1.2.1 Fabbricazione e risultati della caratterizzazione: inputs & outputs di processo

A partire dallo stato dell’arte esistente per elettrofilare il PSU, sono state prodotte dalla società Nanofaber delle membrane micro fibrose non-filate tramite un’apparecchiatura di elettrofilatura con tecnologia ad ago (Fluidnatek LE100, Bioinicia, Spagna) molto simile a quella che si intende implementare nel corso del progetto. In particolare per il servizio in corso, la configurazione della macchina ha impiegato un collettore piano statico in accoppiamenti ad un singolo emettitore a movimento automatico su due assi, come in Figura 1. Detto collettore piano orizzontale (piano xy) ha dimensione 40 cm x 40 cm ed è posto sotto un singolo emettitore mobile, pilotabile su entrambi gli assi x ed in y, con intervallo e velocità variabili indipendenti per ciascun asse, per ricoprire l’area di interesse (A6 in questo caso specifico). La distanza tra collettore ed emettitore (z) è regolabile manualmente ad inizio lavorazione. L’emettitore e il collettore sono collegati ciascuno ad un proprio generatore di alta tensione in grado di fornire una differenza di tensione massima di 60KV, ottenibile polarizzando fino a +30KV l’emettitore e a -30KV il collettore. La soluzione di polimero è spinta verso l’emettitore da un circuito a pressione operante ad un flusso (flow-rate) prefissabile. Sotto l’azione del campo elettrico e della pressione di alimentazione, il polimero sito nell’emettitore si polarizza e viene estruso verso il collettore, formando un getto di fibre tra i 50 nm e 10 µm (in base ai parametri ed alla soluzione polimerica) che formano una “doccia caratteristica” chiamata cono di Taylor (Figura 1). Se il processo è stabile e ben calibrato, il solvente contenuto nella soluzione polimerica evapora velocemente durante il tempo di volo, lasciando depositare solo fibre

polimeriche asciutte. Chiaramente l'evaporazione del solvente dipende dalla temperatura e dall'umidità relativa del processo, che rappresentano parametri ambientali in grado di condizionare il processo di deposizione e le proprietà del separatore ottenuto. E' noto che in base alle proprietà della soluzione ed alla combinazione dei valori scelti per i parametri di processo, il processo può produrre fibre polimeriche (elettrofilatura) oppure particelle polimeriche (electrospraying), come mostrato in Figura 2. Elettrofilatura ed electrospraying sono due regimi dello stesso processo e si utilizzano rispettivamente per creare membrane auto-supportanti e coating. Nel caso di interesse, essendo il focus sulla creazioni di sistemi auto-supportanti in PSU e squisitamente sulla messa a punto di una metodica di design, la fabbricazione dei separatori prototipali è stata svolta in regime di elettrofilatura.

Ai fini di questo studio i parametri di processo e le variabili ambientali che sono stati controllati o almeno monitorati sono i seguenti:

- 1) Composizione della soluzione iniziale (tipo e percentuale di soluto);
- 2) Velocità di flusso (flow rate);
- 3) distanza di lavoro;
- 4) tempo di deposizione;
- 5) potenziale all'iniettore;
- 6) potenziale al collettore;
- 7) intervalli X ed Y che definiscono l'area spazzata dal getto;
- 8) velocità di spostamento lungo X e lungo Y del getto;
- 9) tipo di ago;
- 10) T temperatura;
- 11) UR umidità relativa.

Il tracciamento di questi parametri è molto importante a fini statistici (come si vedrà nel seguito) poiché esistono forti interazioni che possono essere investigate efficacemente utilizzando tecniche statistiche combinatorie, quali l'analisi fattoriale del design of experiments (DOE nel seguito), e.g. [2-5]), o quantomeno con tecniche di regressione standard (e.g. ANOVA con design non-ortogonale).

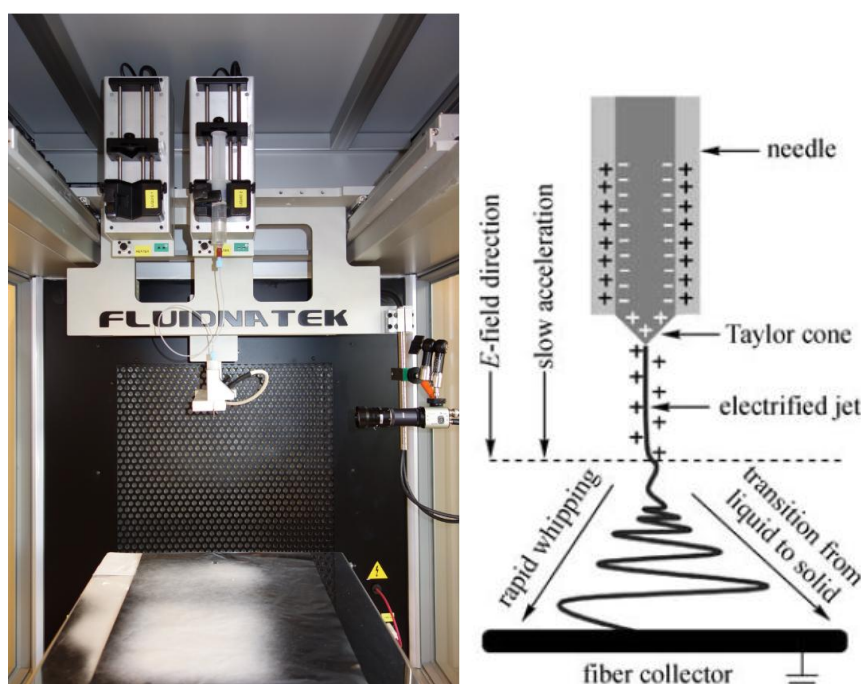


Figura 1. (sinistra) Stazione di elettrofilatura Fluidnatek LE100 di Nanofaber e (destra) schema di funzionamento del processo di elettrofilatura .

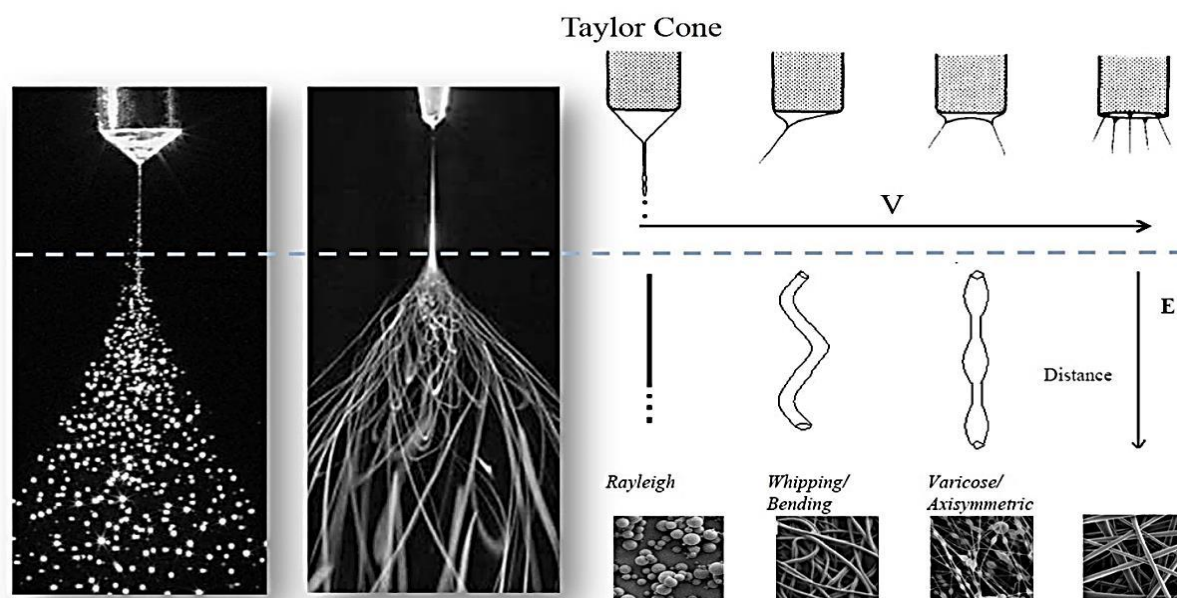


Figura 2: Immagini del cono di Taylor del processo in regime di electrospinning ed electrospaying (riprodotto da: <https://www.weistron.com/electrospinning-tech>)

Il processo di elettrofilatura è fortemente dipendente dai parametri di processo (X_s), che determinano le proprietà (Y_s) della membrana risultante [4-5]. La soluzione è stata preparata e processata sulla base di una ricetta di processo di un prodotto disponibile in commercio (serie PSU-NBARE™, Nanofaber srl, Italia), consistente in una soluzione al 24% p/p di polimero di polisulfone (PSU) disciolto in N-metil-2-pirrolidone (NMP). La soluzione è stata preparata pre-essiccando granuli di PSU puri (80.000 MW, Perstorp, Svezia) a 50 °C per cinque ore e quindi agitandoli fino alla completa dissoluzione in NMP (purezza al 100%, VWR, Radnor, PA, USA) a temperatura ambiente. La ricetta originale iniziale è stata modificata per scopi di ottimizzazione seguendo un approccio combinatorio completo fattoriale 2^3 da DOE [2,4], che è stato implementato per produrre un piccolo progetto con otto prove per studiare l'effetto dei soli tre parametri di processo selezionati nella Tabella 1 (mantenendo costanti gli altri parametri) sulle proprietà meccaniche della membrana elettrofilata, come da elenco in Tabella 2.

	<i>Parameter</i>	<i>Label</i>	<i>Unit</i>	<i>Low Level (-1)</i>	<i>High Level (+1)</i>
X_1	Flow Rate	FR	mL/h	1	2
X_2	Voltage at Injector	V_i	kV	5	10
X_3	Working Distance	d	cm	16	18

Tabella 1. Inputs (X_s) – selezione di parametri di processo di una soluzione elettrofilabile di PSU al 24% w/w.

Le condizioni ambientali sono state accuratamente controllate, in modo tale che l'umidità relativa e la temperatura nella camera di processo fossero mantenute rispettivamente a valori medi del 47,0 % (con un errore quadratico medio "MSE" di $\pm 1,4\%$) e di 25,1 °C (con un MSE di $\pm 0,2^\circ\text{C}$) durante le otto prove.

L'obiettivo stabilito per la modellazione statistica consiste nel definire le migliori membrane elettrofilate PSU in termini di maggiore resistenza meccanica (UTS). Il primo e il secondo miglior campione potranno fungere da backbone per passaggi successivi di impregnazione e co-spinning per ottenere una membrana AEM. Anche le proprietà di rigidità e snervamento sono state esaminate per completezza. L'approccio DOE fornisce uno strumento metodologico per mappare le prestazioni meccaniche rispetto al dominio del processo tramite modelli lineari.

	<i>Parameter</i>	<i>Unit</i>	<i>Label</i>
Y_1	Ultimate Tensile Strength	MPa	UTS
Y_2	Young Modulus	MPa	E
Y_3	Yield Stress	MPa	YIELD

Tabella 2. Outputs (Y_s) – selezione di proprietà meccaniche delle membrane di PSU.

Ricordiamo che per ogni dato output Y , il seguente modello lineare viene adattato ai dati sperimentali per ottenere una stima lineare del "minimo quadrato ordinario" per (X_1, X_2, X_3) nella variabile codificata secondo l'equazione:

$$y = C^*_0 + C^*_i x^*_i + C^*_{12} x^*_1 x^*_2 \quad (i=1..3) \quad (1)$$

ottenuto la trasformazione lineare dalle variabili naturali X_s :

$$x^*_i(x_i) = \frac{x_i - \bar{x}_i}{(x_{HIGH} - x_{LOW})/2} \quad (i = 1..3) \quad (2)$$

con i livelli HIGH e LOW che mappano su +1 e -1 (l'apice "*" viene eliminato di seguito per leggibilità, implicando l'uso di modelli "coded"). L'equazione Eq.(1) include termini di coefficienti primari relativi agli "effetti primari" $\{C_1, C_2, C_3\}$ e altri termini legati all'"interazione" tra loro coppie, fino all'ordine due, $\{C_{12}, C_{13}, C_{23}\}$. L'uso di variabili codificate è utile per valutare a colpo d'occhio l'importanza relativa di un regressore rispetto agli altri.

Le prove meccaniche per la determinazione di Y_1, Y_2, Y_3 sono state eseguite su strisce sottili, come riportato nella Sezione 2 del report. L'analisi della varianza (ANOVA) è stata effettuata tramite il software statistico MINITAB © (Minitab LLC, PA, USA).

Gli otto campioni di membrane prodotte e caratterizzate sono riassunte in Tabella 3, mostrando i parametri di processo ed i risultati della caratterizzazione per ciascuno. Le migliori due campionature di elettrofilati in PSU risultano essere il DOE3 and DOE7, rispettivamente primo e secondo classificati dal punto di vista della massima UTS.

standard order	sample ID	X_s			Y_s		
		FR	V_i	d (cm)	Y1: UTS(MPa)	Y2: E (MPa)	Y3: YIELD (MPa)
1	DOE1	1	5	16	4,5	291	2,0
2	DOE2	1	10	16	2,5	82	1,5
3	DOE3	2	5	16	18,5	805	14
4	DOE4	2	10	16	8,3	309	5,0
5	DOE5	1	5	18	3,0	157	1,8
6	DOE6	1	10	18	9,5	529	7,0
7	DOE7	2	5	18	12,0	459	7,0
8	DOE8	2	10	18	8,6	411	6,0

Tabella 3. DOE summary table, con gli otto trattamenti elencati in ordine standard e con i dettagli dei corrispondenti valori di input (X_s) e Outputs (Y_s)

1.2.2 Modelli statistici e correlazioni funzione-struttura-processo per Y_s target

Rispetto alle proprietà obiettivo prese in esame nello studio, i.e. le proprietà meccaniche Y_1, Y_2, Y_3 del materiale elettrofilato, sono stati individuati modelli di regressione per UTS, E e YIELD, usando il software MINITAB©. L'adeguatezza del modello rispetto ai dati sperimentali disponibili si è rivelata soddisfacente, con coefficienti di determinazione del $R_2 > 99\%$ (Tabella 4), indicando un buona stima della inerente variabilità dei dati. I modelli completi nella forma richiamata in Eq.(1) sono riportati in Tabella 5 per le tre variabili.

Best Models for PSU	R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)
Y1 : UTS (MPa)	99,78%	99,24%	96,54%
Y2 : E - Young Modulus (MPa)	99,22%	97,26%	87,47%
Y3 : Yield (MPa)	99,39%	97,88%	90,30%

Tabella 4. Coefficienti di determinazione per modelli statistici degli output di processo selezionati(Ys)

	Modello ridotto	R2-adj	R2-pred	Osservazioni
Y1	UTS (Mpa) = 8,362 + 3,488 FR(ml) - 1,138 Vi(KV) - 2,263 FR(ml)*Vi(KV)- 1,463 FR(ml)*d(cm) + 1,913 Vi(KV)*d(cm)	>99%	>96%	Modello adeguato e soddisfacente
Y2	E (Mpa) = 380,4 + 115,8 FR(ml) - 47,6 Vi(KV) - 88,3 FR(ml)*Vi(KV) - 69,7 FR(ml)*d(cm) + 128,8 Vi(KV)*d(cm)	>97%	>87%	Modello adeguato e soddisfacente
Y3	YIELD (Mpa) = 5,537 + 2,463 FR(ml) - 0,663 Vi(KV) - 1,837 FR(ml)*Vi(KV) - 1,413 FR(ml)*d(cm) + 1,713 Vi(KV)*d(cm)	>97%	>90%	Modello adeguato e soddisfacente

Tabella 5. Modelli statistici (ridotti) ottenuti per Y1, Y2, Y3

Nel seguito si riporta l'analisi di dettaglio per ciascun output di Tabella 5. Si sottolinea pure che trattandosi di tre equazioni in tre incognite, è possibile investigare l'invertibilità del sistema e stabilire una corrispondenza biunivoca tra una tripletta (X_1, X_2, X_3) ed una tripletta (Y_1, Y_2, Y_3), ottenendo così uno strumento ingegneristico per la risoluzione di problemi cosiddetti diretti ed inversi.

1.2.3 Dettagli dell'analisi statistica per Y_1

Il primo modello relativo a Y_1 è stato ricercato effettuando la regressione di un modello completo nei tre regressori (X_1, X_2, X_3), comprensivo di main factor e interazioni a due vie. L'ANOVA è mostrata nel seguito in Figura 3.

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	6	195,037	32,5063	89,98	0,081
Linear	3	107,714	35,9046	99,39	0,074
FR(ml)	1	97,301	97,3013	269,35	0,039
Vi(KV)	1	10,351	10,3512	28,65	0,118
d(cm)	1	0,061	0,0612	0,17	0,751
2-Way Interactions	3	87,324	29,1079	80,58	0,082
FR(ml) *Vi(KV)	1	40,951	40,9513	113,36	0,060
FR(ml) *d(cm)	1	17,111	17,1113	47,37	0,092
Vi(KV) *d(cm)	1	29,261	29,2613	81,00	0,070
Error	1	0,361	0,3613		
Total	7	195,399			

Model Summary			
S	R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)
0,601041	99,82%	98,71%	88,17%

Coded Coefficients						
Term	Effect	Coef	SE Coef	T-Value	P-Value	VIF
Constant		8,362	0,213	39,35	0,016	
FR(ml)	6,975	3,488	0,213	16,41	0,039	1,00
Vi(KV)	-2,275	-1,138	0,213	-5,35	0,118	1,00
d(cm)	-0,175	-0,088	0,213	-0,41	0,751	1,00
FR(ml) *Vi(KV)	-4,525	-2,263	0,213	-10,65	0,060	1,00
FR(ml) *d(cm)	-2,925	-1,463	0,213	-6,88	0,092	1,00
Vi(KV) *d(cm)	3,825	1,913	0,213	9,00	0,070	1,00

Figura 3: ANOVA del modello gerarchico completo per Y_1

La Carta di Pareto per questo modello (Figura 4) rivela graficamente che :

- la distanza “d” è un parametro poco significativo come “main factor”
- l’errore del modello viene stimato con 1 solo grado di libertà, per cui il valore “threshold” dello student T-test è molto alto
- (come conseguenza del precedente) R²-pred è inferiore a quello riportato in Tabella 5.

Un migliore modello, che supera questi limiti, è costituito dal modello (non-gerarchico) ridotto ottenuto rimuovendo “d”. Come si evince dall’analisi di Pareto in Figura 5, i coefficienti mantenuti nell’equazione sono tutti significativi e l’errore stimato con un grado di libertà in più dà luogo ad un’analisi statistica più affidabile. La nuova ANOVA per questo modello ridotto è mostrata in Figura 6, mentre il modello statistico e i coefficienti di determinazione sono quelli riportati in Tabella 4 e Tabella 5. Infine, l’analisi dei residui del modello ridotto è mostrata in Figura 7. Pertanto, questo modello di Y₁ è giudicato adeguato, soddisfacente e definitivo ai fini della ricerca.

Da un punto di vista del processo, la mappatura della variabile rispetto al dominio delimitato dal range dei paramtri X_s presi a coppie può essere visualizzato con “contour plots”. Un esempio è riportato in Figura 8 , in cui si capisce chiaramente che un aumento del FR ed una diminuzione del voltaggio applicato causano una massimizzazione delle proprietà meccaniche in corrispondenza del valor medio della distanza “d”.

Pareto Chart of the Standardized Effects

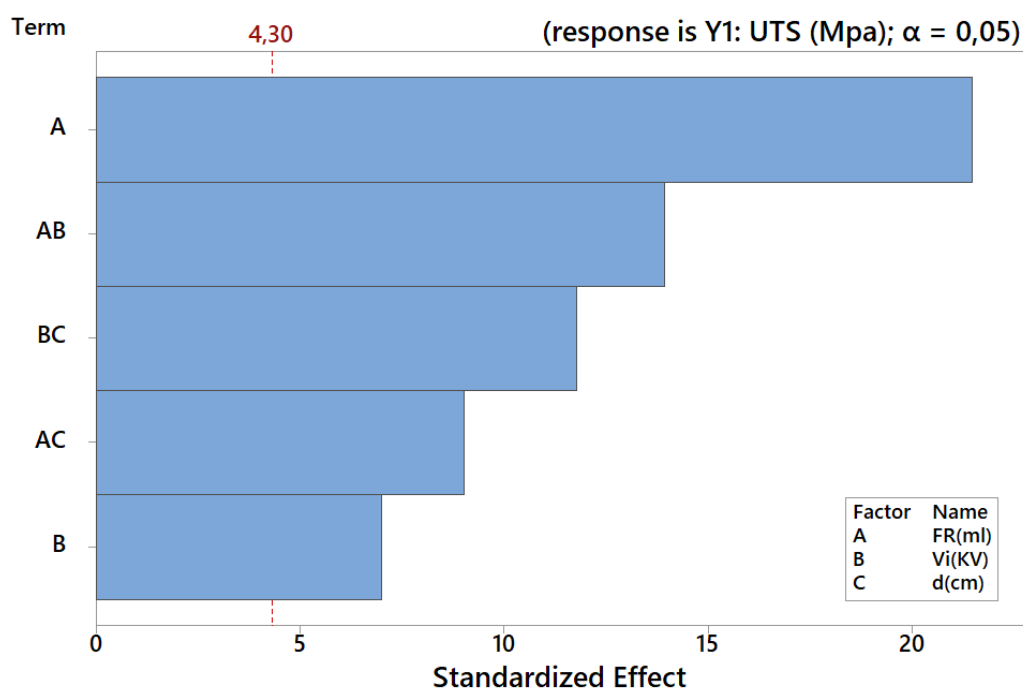


Figura 4: Pareto Chart del modello gerarchico completo per Y₁

Pareto Chart of the Standardized Effects

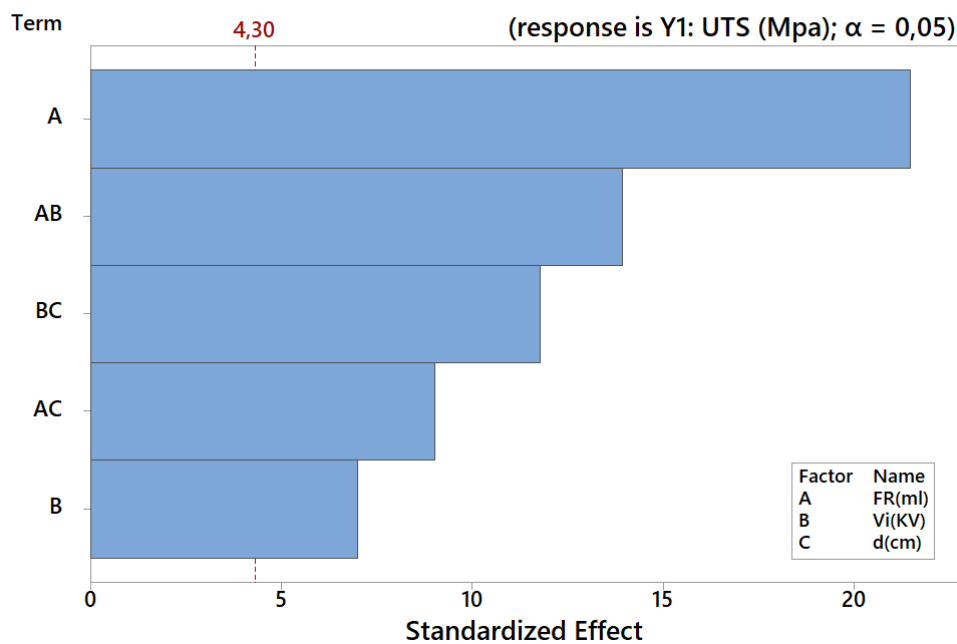


Figura 5: Pareto Chart del modello non-gerarchico ridotto per Y_1

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	5	194,976	38,9952	184,59	0,005
Linear	2	107,652	53,8262	254,80	0,004
FR(ml)	1	97,301	97,3012	460,60	0,002
Vi (KV)	1	10,351	10,3513	49,00	0,020
2-Way Interactions	3	87,324	29,1079	137,79	0,007
FR(ml) * Vi (KV)	1	40,951	40,9513	193,85	0,005
FR(ml) * d (cm)	1	17,111	17,1113	81,00	0,012
Vi (KV) * d (cm)	1	29,261	29,2613	138,51	0,007
Error	2	0,423	0,2113		
Total	7	195,399			

Figura 6: ANOVA del modello non-gerarchico ridotto per Y_1

Residual Plots for Y1: UTS (Mpa)

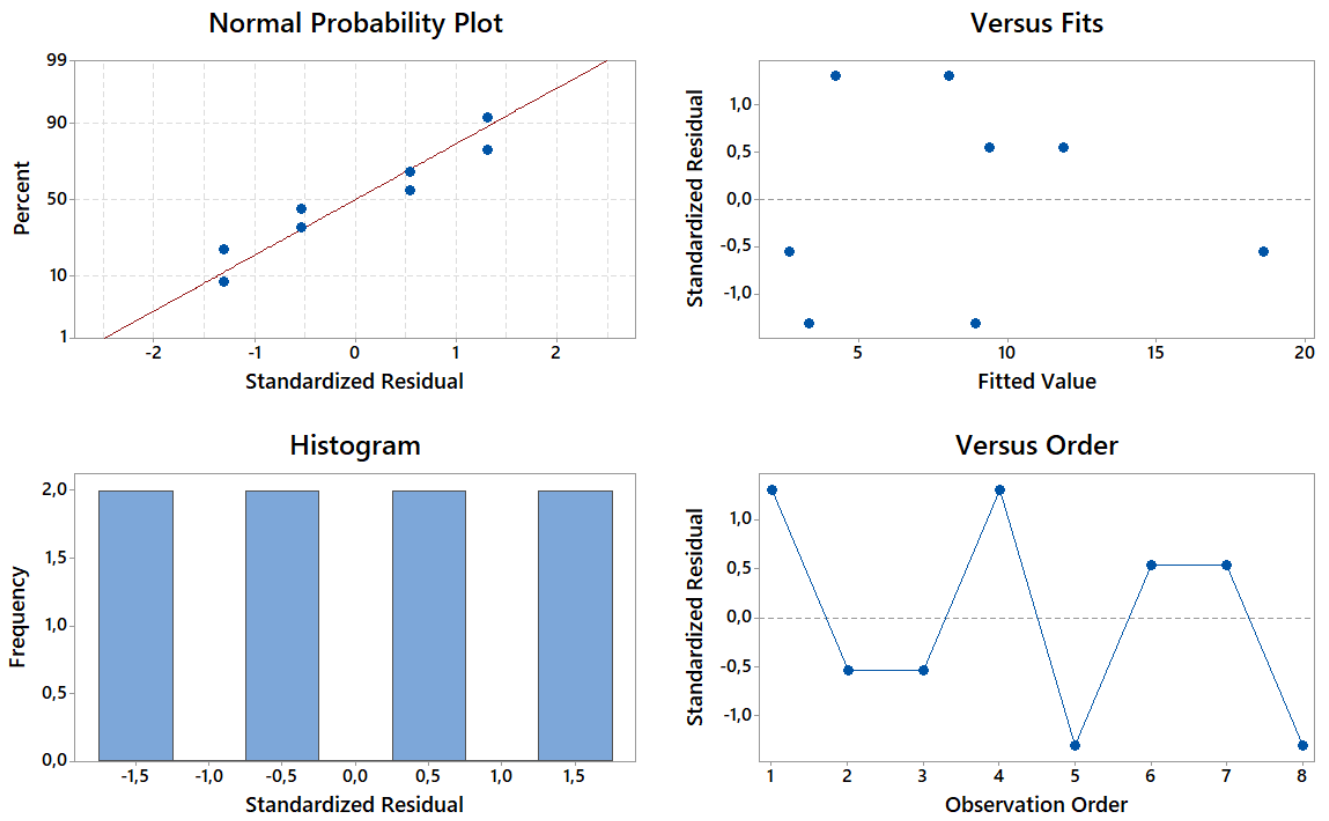


Figura 7: Controllo dei "residui" del modello non-gerarchico ridotto per Y_1

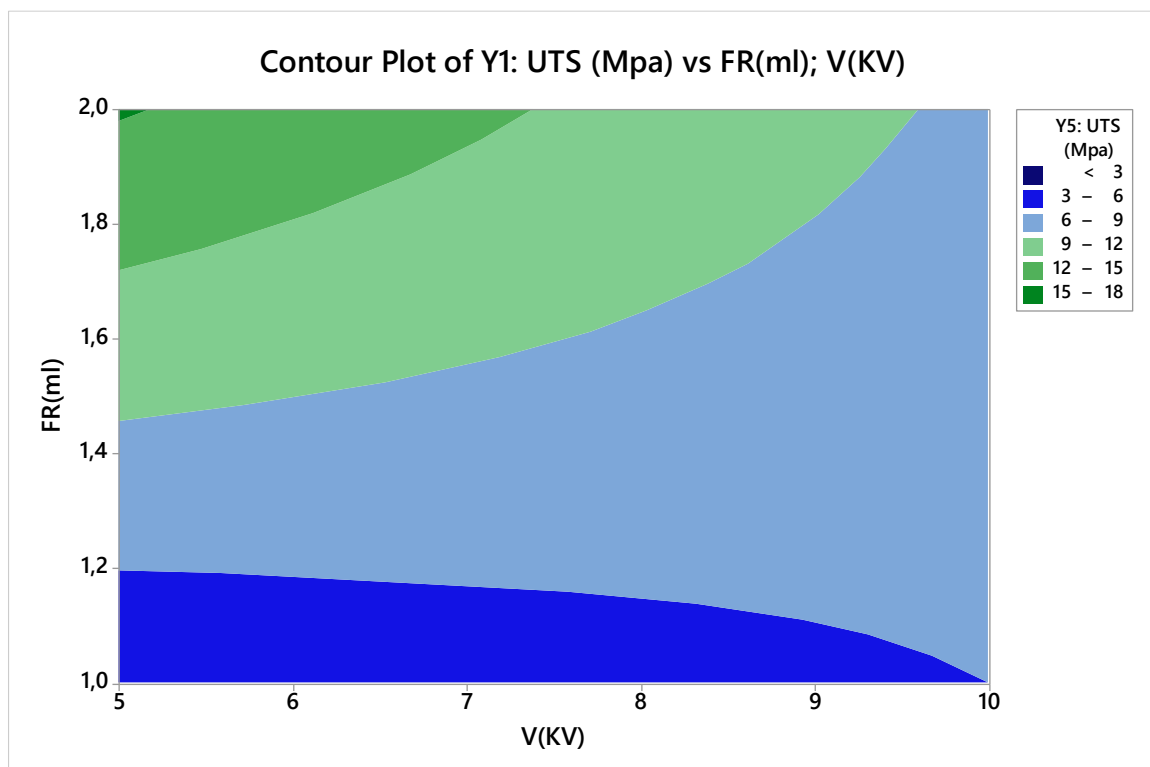


Figura 8: Contour plot del modello non-gerarchico ridotto per Y_1 vs. (FR, V), computato per un valore di "d"-standardizzato pari a zero.

1.2.4 Dettagli dell'analisi statistica per Y_2

Procedendo analogamente, il modello relativo a Y_2 è stato ricercato partendo dal modello completo e poi eliminando successivamente i parametri meno significativi, uno ad uno. Il parametro meno significativo anche in questo caso è risultato essere "d" ed è stato rimosso. La ANOVA, la carta di Pareto ed i residui di questo modello (non-gerarchico) semplificato per Y_2 sono mostrati in Figura 9, Figura 10, e Figura 11.

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	5	359286	71857	50,68	0,019
Linear	2	125385	62692	44,21	0,022
FR(ml)	1	107291	107291	75,66	0,013
Vi (KV)	1	18094	18094	12,76	0,070
2-Way Interactions	3	233901	77967	54,98	0,018
FR(ml) *Vi (KV)	1	62400	62400	44,01	0,022
FR(ml) *d (cm)	1	38873	38873	27,41	0,035
Vi (KV) *d (cm)	1	132628	132628	93,53	0,011
Error	2	2836	1418		
Total	7	362122			

Model Summary			
S	R-sq	R-sq (adj)	R-sq (pred)
37,6562	99,22%	97,26%	87,47%

Coded Coefficients							
Term	Effect	Coef	SE Coef	T-Value	P-Value	VIF	
Constant		380,4	13,3	28,57	0,001		
FR(ml)	231,6	115,8	13,3	8,70	0,013	1,00	
Vi (KV)	-95,1	-47,6	13,3	-3,57	0,070	1,00	
FR(ml) *Vi (KV)	-176,6	-88,3	13,3	-6,63	0,022	1,00	
FR(ml) *d (cm)	-139,4	-69,7	13,3	-5,24	0,035	1,00	
Vi (KV) *d (cm)	257,5	128,8	13,3	9,67	0,011	1,00	

Figura 9: ANOVA del modello non-gerarchico ridotto per Y_2

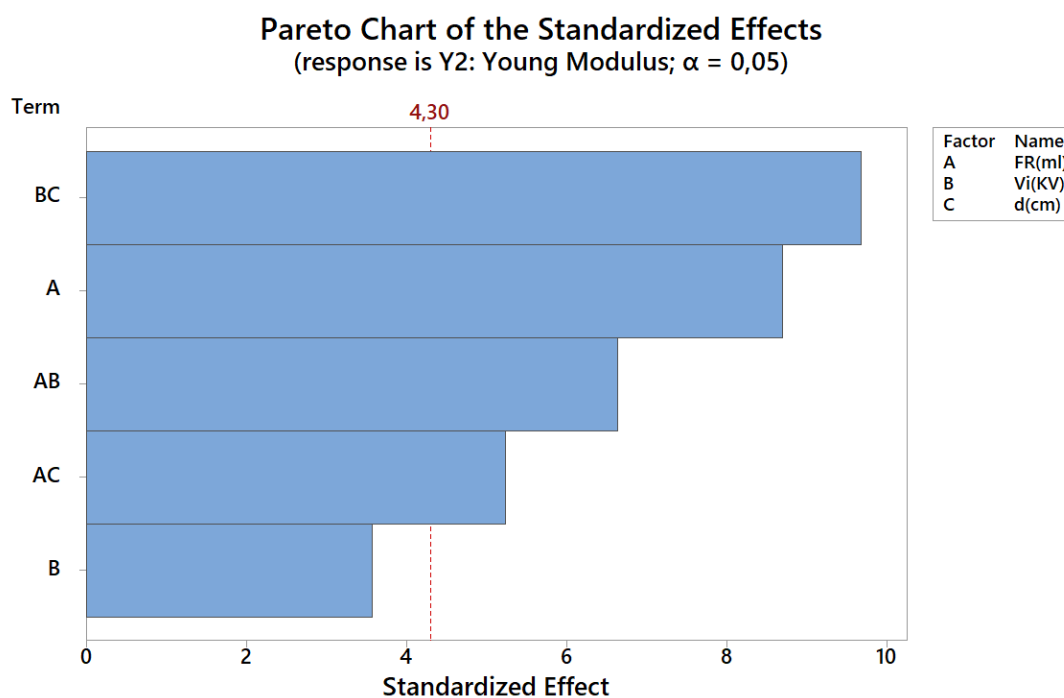


Figura 10: Pareto Chart del modello non-gerarchico ridotto per Y_2

Residual Plots for Y2: Young Modulus

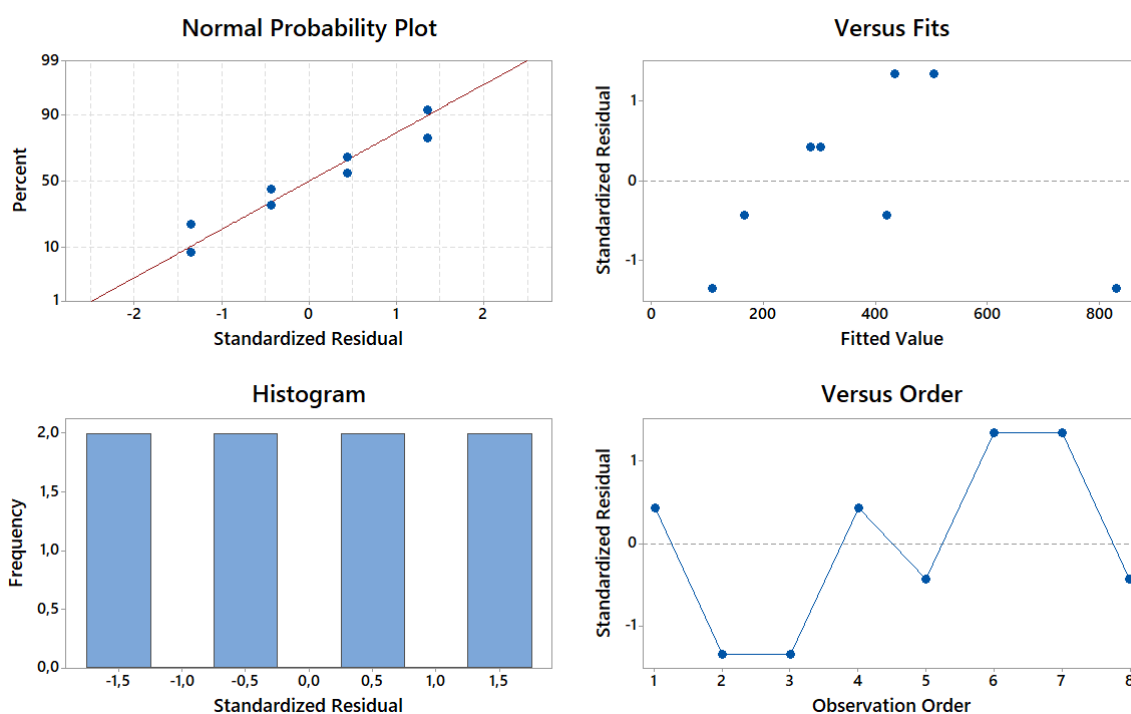


Figura 11: Controllo dei “residui” del modello non-gerarchico ridotto per Y2

In questo caso, si evidenzia come la ricerca del modello più semplificato possa continuare. Tuttavia in ragione degli eccellenti indici di regressione (i.e. i coefficienti di determinazione) e dell’adeguatezza del modello in base ai parametri dei residui, questo modello è stato ritenuto definitivo, anche se successivamente si potrà proseguire con l’affinamento della ricerca, eliminando il “main effect” del parametro “B: V_i ”.

1.2.5 Dettagli dell’analisi statistica per Y_3

Procedendo analogamente, il modello relativo a Y_3 è stato ricercato partendo dal modello completo e poi eliminando successivamente i parametri meno significativi, uno ad uno. Il parametro meno significativo anche in questo caso è risultato essere “d” ed è stato rimosso. La ANOVA, la carta di Pareto ed i residui di questo modello (non-gerarchico) semplificato per Y_2 sono mostrati in Figura 12, Figura 13, e Figura 14.

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	5	118,456	23,6913	65,58	0,015
Linear	2	52,023	26,0113	72,00	0,014
FR(ml)	1	48,511	48,5112	134,29	0,007
V_i (KV)	1	3,511	3,5113	9,72	0,089
2-Way Interactions	3	66,434	22,1446	61,30	0,016
FR(ml) * V_i (KV)	1	27,011	27,0113	74,77	0,013
FR(ml) * d(cm)	1	15,961	15,9613	44,18	0,022
V_i (KV) * d(cm)	1	23,461	23,4613	64,94	0,015
Error	2	0,722	0,3612		
Total	7	119,179			

Model Summary

S	R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)
0,601041	99,39%	97,88%	90,30%

Coded Coefficients

Term	Effect	Coef	SE Coef	T-Value	P-Value	VIF
Constant		5,537	0,212	26,06	0,001	
FR(ml)	4,925	2,463	0,212	11,59	0,007	1,00

Vi (KV)	-1,325	-0,663	0,212	-3,12	0,089	1,00
FR(ml) *Vi (KV)	-3,675	-1,837	0,212	-8,65	0,013	1,00
FR(ml) *d (cm)	-2,825	-1,413	0,212	-6,65	0,022	1,00
Vi (KV) *d (cm)	3,425	1,713	0,212	8,06	0,015	1,00

Figura 12: ANOVA del modello non-gerarchico ridotto per Y₃

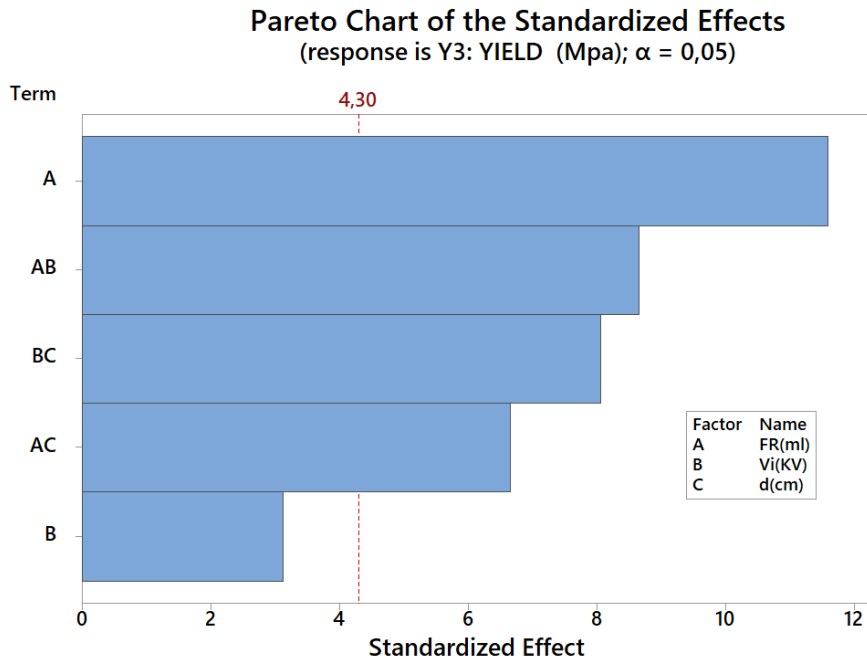


Figura 13: Pareto Chart del modello non-gerarchico ridotto per Y₃

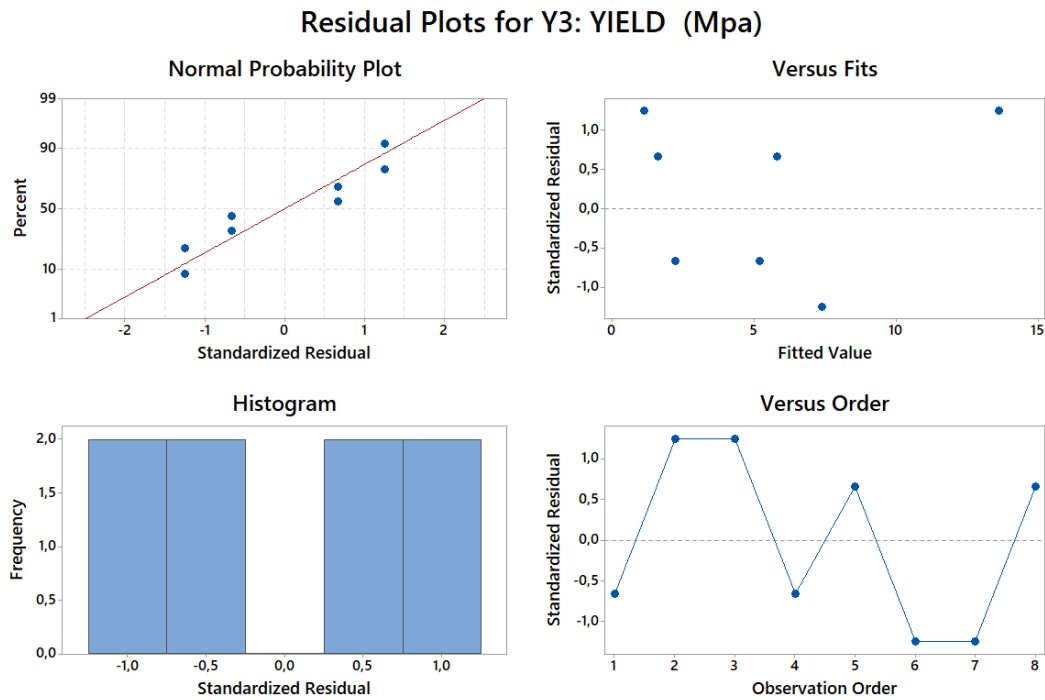


Figura 14: Controllo dei "residui" del modello non-gerarchico ridotto per Y₃

Seguendo lo stesso ragionamento usato per Y_2 , anche in questo caso il modello è stato ritenuto definitivo, anche se successivamente si potrà proseguire con l'affinamento della ricerca, eliminando il "main effect" del parametro "B: V_i ".

1.2.6 Conclusione del modello statistico proposto

L'analisi statistica effettuata ha costituito un approccio iniziale al problema del design di una membrana AEM in PSU elettrofilata. Le correlazioni stabilite tra il processo e le caratteristiche meccaniche del prodotto sono incoraggianti e forniscono uno strumento matematico di grande utilità pratica. Nel raffinamento dell'approccio sarà possibile definire ancora meglio il "dominio di fabbricazione", elaborando anche sul ruolo di altre variabili di processo quali regressori ma soprattutto prendendo in esame le performance funzionali (elettrochimiche) delle membrane valutate in cella. Queste ultime in programma nelle annualità successive, possono essere senza dubbio studiate con questo approccio, con la cautela che l'ottenimento di modelli statistici ingegneristici performanti può essere un processo lungo e laborioso, che richiede molteplici tentativi e molteplici design per esplorare diverse zone del "design domain", alla ricerca della zona di ottimo per le proprietà di interesse. I risultati del servizio, dimostrano chiaramente l'utilità e l'efficacia dell'adozione di queste tecniche nella nuova infrastruttura di produzione di membrane per elettrolizzatori.

2 Metodica processo di electrospinning e spraying di membrane AEM in PSU per elettrolizzatori

2.1 L'approccio statistico alla modellazione: elementi fondamentali

La matrice di dati in Tabella 3 **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.** è il punto fondamentale di partenza per ogni analisi statistica volta alla ricerca di un modello di regressione adeguato a descrivere la variabilità espressa dai dati, cercando di mettere ordine e trovare un razionale interpretativo. Sebbene l'analisi di una matrice dati tramite l'applicazione dell'ANOVA e l'ausilio di software statistici avanzati possa sembrare meccanica e automatica, così non è. La tabella stessa rappresenta il culmine di un ragionamento statistico e di obiettivi a monte da cui l'analista non può mai prescindere.

L'analisi condotta nel servizio aveva il compito esplorativo di identificare legami significativi che tra i parametri di processo (incluse le variabili ambientali monitorate) e le varie Y_s selezionate. L'obiettivo è dunque quello di esplorare in modo euristico il legame funzionale "processo->microstruttura->funzione", estremamente utile per mappare il processo e formalizzare un framework ingegneristico per lo sviluppo razionale del prodotto "separatore AEM elettrofilato".

In prospettiva, la performance in cella di un separatore dipenderà dalla combinazione ottimale dalle caratteristiche microstrutturali, meccaniche, chimico-fisiche ed elettrochimiche, per cui l'elenco dei parametri Y_s è destinato ad ampliarsi con l'avanzare della ricerca ingegneristica nel settore. Identificare questo legame non è banale, soprattutto quando le dipendenze di interesse ed i dati sono tanti, ma può essere tentato con un approccio statistico disegnato ad-hoc. Nel caso specifico, si è tentato di risolvere il problema con l'approccio generale mostrato in Figura 15, vale a dire identificando i legami fra le variabili di processo (i.e. X_1, X_2, X_3) e le variabili di output di (Y_1, Y_2, Y_3). In futuro però il set di Y_s potrà essere espanso con altre categorie di output, quali per esempio:

- Y_A : proprietà della microstruttura ;
- Y_B : proprietà chimico fisiche ;
- Y_C : proprietà elettrochimiche ;

e l'approccio modellistico potrebbe generalizzarsi come raffigurato in Figura 16.

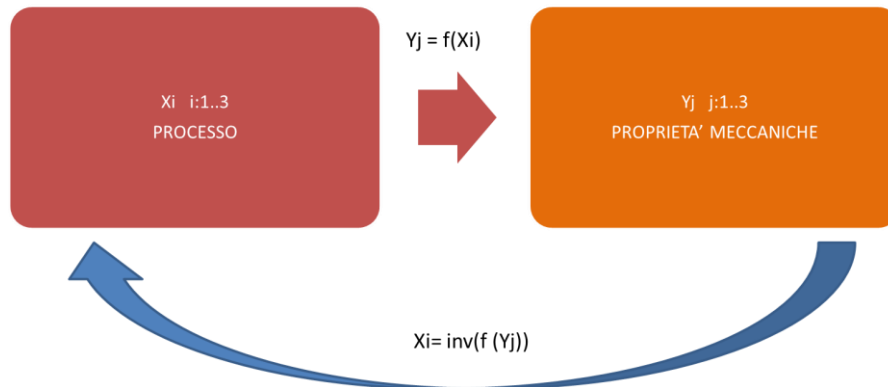


Figura 15: Approccio euristico perseguito nella modellistica del legame “proprietà->microstruttura-> funzione” in questo training.

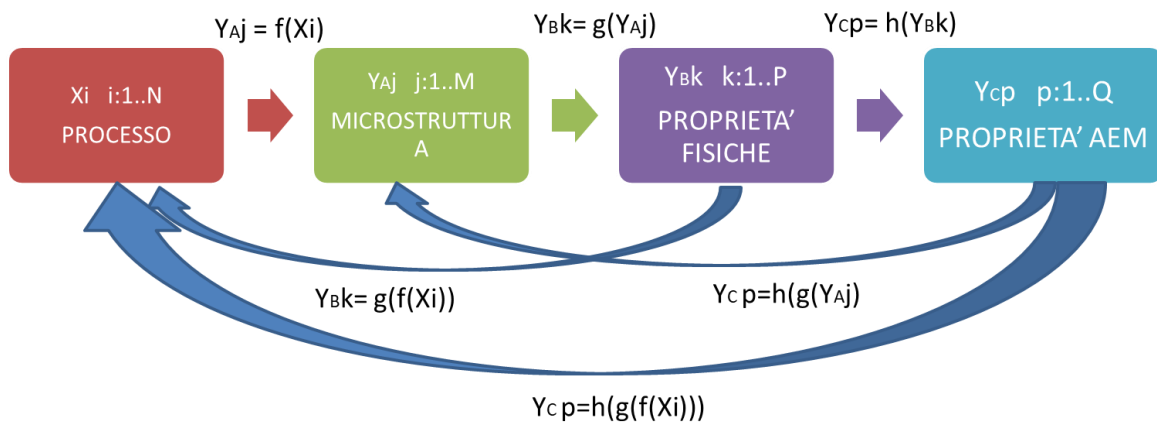


Figura 16: Approccio euristico per la modellistica del legame “proprietà->microstruttura-> funzione” tra ulteriori set di Y_s , oltre a quelle considerate in questo training.

E' pure possibile cercare di stabilire legami direttamente fra i set diversi Y_A, Y_B, Y_C e, qualora sia effettivamente possibile stabilire relazioni funzionali valide, allora diventa possibile anche concatenare il “processo” e le “proprietà” nel modo più conveniente per risolvere problemi inversi (e.g. stimare i parametri di processo per ottenere un separatore per una certa Y desiderata) e diretti (e.g. stimare quali saranno le proprietà del separatore ottenuto per un dato set di inputs).

In linea generale, nello schema generale di Figura 16 gli M output microstrutturali Y_{Aj} ($j:1..M$) dipendono da un set di N parametri ($X_i, i:1..N$) legati al processo secondo una relazione funzionale da determinare (notazione: x e y sono i valore effettivi/osservati dei parametri X e Y) del tipo:

$$y_j = f(x_1, \dots, x_N) \tag{3}$$

Supponendo per esempio che sia $N = 5$, per qualunque Y il legame (3) può essere ricercato con un approccio ai “minimi quadrati ordinari” (OLS – ordinary least squares) atto a definire un modello lineare per $Y(X_1, X_2, X_3, X_4, X_5)$

$$y = C_0 + C_i x_i + C_{ij} x_i x_j + C_{ijk} x_i x_j x_k + C_{ijkl} x_i x_j x_k x_l + C_{12345} x_1 x_2 x_3 x_4 x_5 \quad (i, j, k, l = 1..5) \tag{4}$$

dove in realtà sarà possibile semplificare il modello lasciando solo i parametri statisticamente significati, così da ottenere modelli ridotti. Per le procedure generali della regressione lineare e dell'ANOVA si rimanda ad un qualunque testo specialistico, come per esempio [2,3]. Per stabilire la significatività di un termine nell'equazione si usa normalmente la statistica del “ P -value” come definito da R.A. Fishere definito nelle referenze. Nel contesto

della ricerca dei modelli ridotti e nell'eliminazione di parametri, il *P-value* associato ad un C-coefficient valido è maggiore di un valore soglia α (significance level) scelto arbitrariamente in base agli obiettivi dello studio statistico e qui preso uguale $\alpha = 5\%$ [3]. Si evidenzia che l'uso pratico del *P-value* è esattamente opposto nella tabelle ANOVA delle regressioni proposte precedentemente, in cui la validità di un parametro è tanto maggiore quanto maggiore è il *P-value*. Questa è una conseguenza di come è impostato il ragionamento di inferenza statistica per cui nell'ANOVA il *P-value* esprime la probabilità che un parametro una certa porzione di variabilità per casualità statistica. In altri termini, per esempio, un *P-value* dello 0.01% associato ad un coefficiente di regressione in un dato modello è interpretato come una forte evidenza che quel parametro sia effettivamente significativo.

La qualità (in termini di fitness) del modello ottenuto può essere valutata in molti modi tra cui i vari "coefficienti di determinazione", di cui si richiamano brevemente le definizioni. Il "coefficient of determination" R^2 propriamente detto è un indicatore della qualità del modello e rappresenta la variabilità percentuale di una Y che il modello di regressione riesce "spiegare". È una statistica routinaria che varia da 0% (perfect unfit) al 100% (perfect fit) e qualunque software scientifico elementare è solitamente in grado di fornirla. In generale R^2 è sufficiente per valutare il modello quando esiste un solo input (regressore) ma ha dei limiti nel caso di un maggior numero di regressori (regressione multipla, come nel nostro caso). Poiché R^2 migliora monotonicamente all'aumentare dei parametri p nel modello, è spesso opportuno considerare un valore "adjusted" detto $R^2\text{-adj}$ che è sempre inferiore ad R^2 ed è definito come

$$R^2_{adj} = 1 - (1 - R^2) \frac{p}{n - p - 1} \quad (5)$$

$R^2\text{-adj}$ aggiusta R^2 in base al numero di osservazioni n e di parametri indipendenti p del modello di regressione multiplo. $R^2\text{-adj}$. Un modello è solitamente considerato soddisfacente quando R^2 e $R^2\text{-adj}$ hanno valori superiori al 70%.

Altro parametro di interesse è il $R^2\text{-pred}$ (i.e. predicted sums of squares) che è considerato un indicatore migliore di R^2 e $R^2\text{-adj}$ per quanto concerne il valore predittivo del modello (inteso come "generalizzazione e robustezza del modello"). Sorvolando sulle differenze tra $R^2\text{-pred}$ e R^2 , basti richiamare qui che la statistica $R^2\text{-pred}$ è computata su tutti i subset di $n-1$ valori osservati rispetto all'insieme complessivo di n valori, al fine di verificare la robustezza delle stime dei coefficienti. $R^2\text{-pred}$ è una statistica utile come guardia di modelli troppo complicati (con troppi termini).

Nel caso specifico, avendo una matrice di dati incompleta e comunque limitata a 6 osservazioni, rende necessario orientare l'analisi verso modelli lineari semplici e ci limiteremo a modelli al primo ordine, con poche variabili principali (main effects, X_i) e nessuna o poche interazioni ($X_i * X_j$). L'analisi statistica è stata condotta utilizzando la suite MINITAB © ma altri software sono stati illustrati, per esempio JMP-pro (SAS Institute, NC, USA).

Si rinvia alla dispensa fornita e qui allegata in calce per gli approfondimenti su ANOVA, t-test.

2.2 La caratterizzazione meccanica di membrane elettrofilate

Le proprietà meccaniche oggetto dello studio statistico sono state determinate con test di trazione, usando una macchina (MICROTEST 200N, DEBEN, UK) dotata di una cella di carico da 200 N ed misuratore di spostamento con LVDT. Le strisce rettangolari sono state tagliate e montate nel telaio di carico (Figura 17), con una lunghezza di sagoma libera di $l_0 = 15 \text{ mm}$ e una larghezza uniforme w compresa tra 5-7 mm. Lo spessore del campione variava tra 24 e 113 μm , come misurato dall'imaging SEM della sezione trasversale. I dati sullo spostamento del carico rispetto alla (trasversale) sono stati registrati durante prove di trazione uniformi condotte a una velocità di deformazione dello 0,1% (ovvero una traversa mobile che si muove a 1 mm/min) a temperatura ambiente. Le curve di sollecitazione ingegneristica vs deformazione nella Figura 17 sono state calcolate dividendo rispettivamente il carico applicato per l'area della sezione trasversale apparente ($A_0 = w * s$) e lo spostamento della traversa per l_0 , corretto per la quantità di allungamento necessaria per allungare completamente la striscia. L'UTS (Y_1) è stato misurato come massima sollecitazione di trazione prima della rottura o dell'inizio dello scarico con striature marcate, mentre il modulo elastico (Y_2) è stato stimato dalla pendenza dell'adattamento lineare nella regione elastica per ciascuna curva sforzo-deformazione.

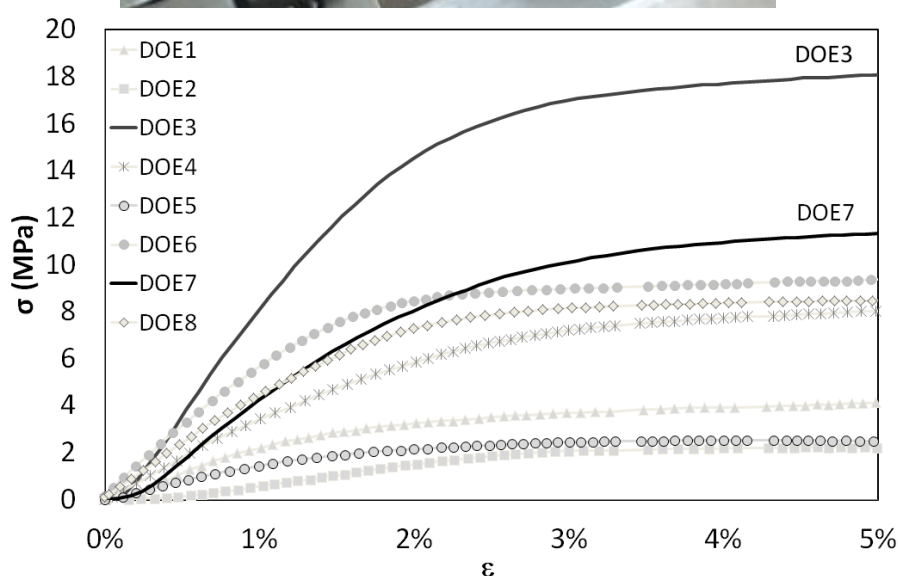


Figura 17: Mechanical characterization of electrospun self-standing membranes to determine formulation with best mechanical performance . (top) Vice apparatus for microtensile tests (M200, Deben , UK) with 200N load cell; (down) Stress vs. strain data for all DOE samples, with solid black lines highlighting DOE3 and DOE7 with highest UTS and chosen for the coating study .

2.3 La caratterizzazione SEM

La principale metodica per la misura dello spessore delle membrane e per la caratterizzazione microstrutturale della superficie di questi materiali è rappresentata dal SEM (scanning electron microscopy), in quanto è l'unica metodica in grado di permettere facilmente l'osservazione delle fibre micrometriche e submicrometriche (e.g. un range di 0.2-10 μm rappresentativo del caso specifico) e la misurazione dello spessore del separatore. Le tecniche di microscopia ottica, per esempio, non sono idonee o interamente sufficienti. Le osservazioni sono state realizzate utilizzando un FEG-SEM (field emission gun scanning electron microscope) capace di lavorare ad alta risoluzione con basse correnti e bassi voltaggi per osservare i separatori polimerici dielettrici senza il ricorso alla metallizzazione.

Un repertorio esemplificativo delle osservazioni SEM condotte su ciascuno degli 8 campioni di separatore è riportato nella Figura 18. Lo spessore è stato misurato sulla "cross-section" di un tallone tagliato meccanicamente da ciascuna campionatura.

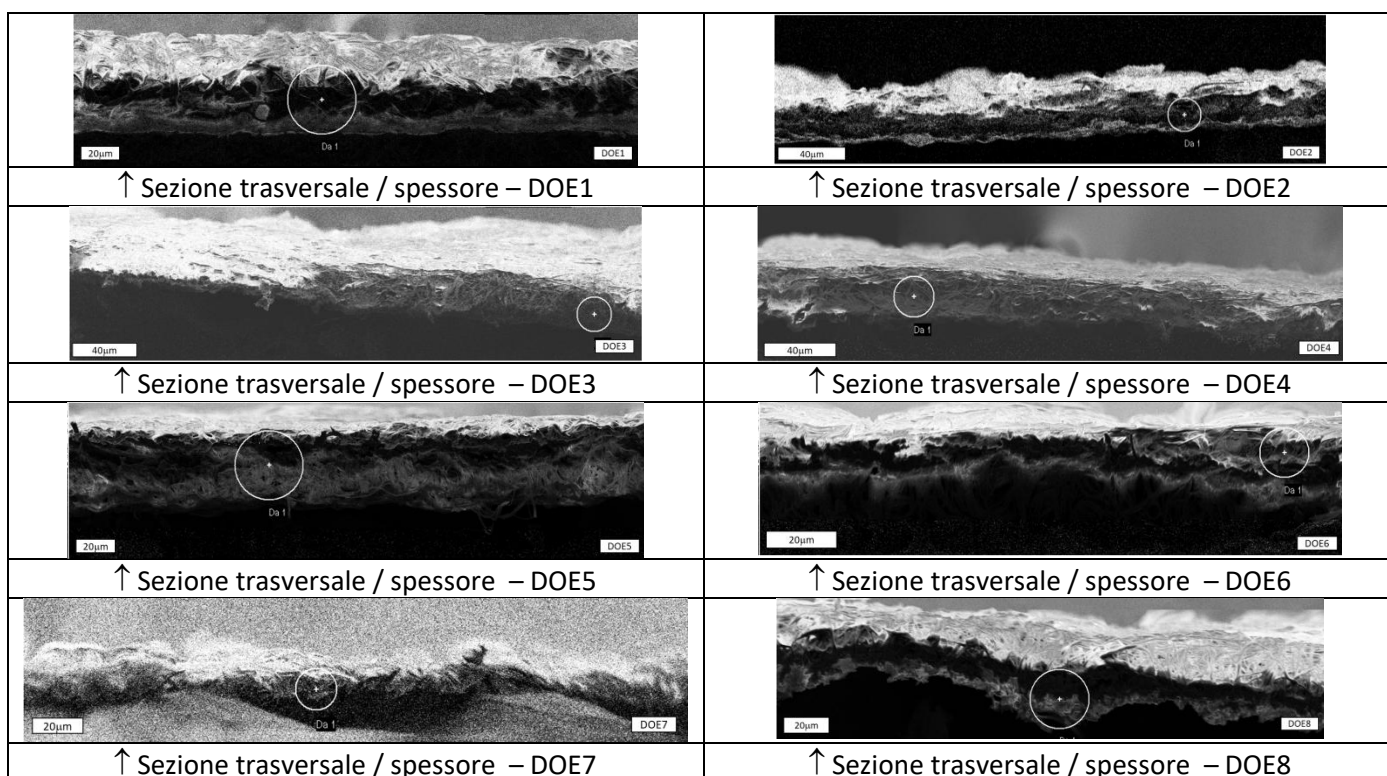


Figura 18. Micrografie SEM per misure dello spessore sulle cross-section dei campioni DOE 1-8.

La determinazione della distribuzione delle fibre nella membrana prodotta utilizza un metodo per stimare la distribuzione delle frequenze dei diametri per ciascun campione dall'osservazione della superficie (Figura 19) a sufficiente ingrandimento. Il metodo descritto ampiamente in letteratura consiste nel misurare il diametro di un certo numero (almeno 30) di fibre rilevate sulle micrografie top-view a sufficiente ingrandimento in relazione al campione in esame (i.e. ca 5000 X per i materiali in questione). Questa è una tipica metodologia [4] per campioni fibrosi che deve essere adattata alle dimensioni in gioco per stabilire una finestra di osservazione sufficientemente ampia da contenere un numero sufficiente di fibre e sufficientemente risolta da consentirne la misura dei diametri. Il set di fibre è ottenuto contando i "diametri" delle fibre che intersecano una o più (famiglie di) linee, assicurandosi di considerare ogni fibra solo una volta. Questo tipo di analisi rappresenta un possibile sviluppo futuro del lavoro svolto.

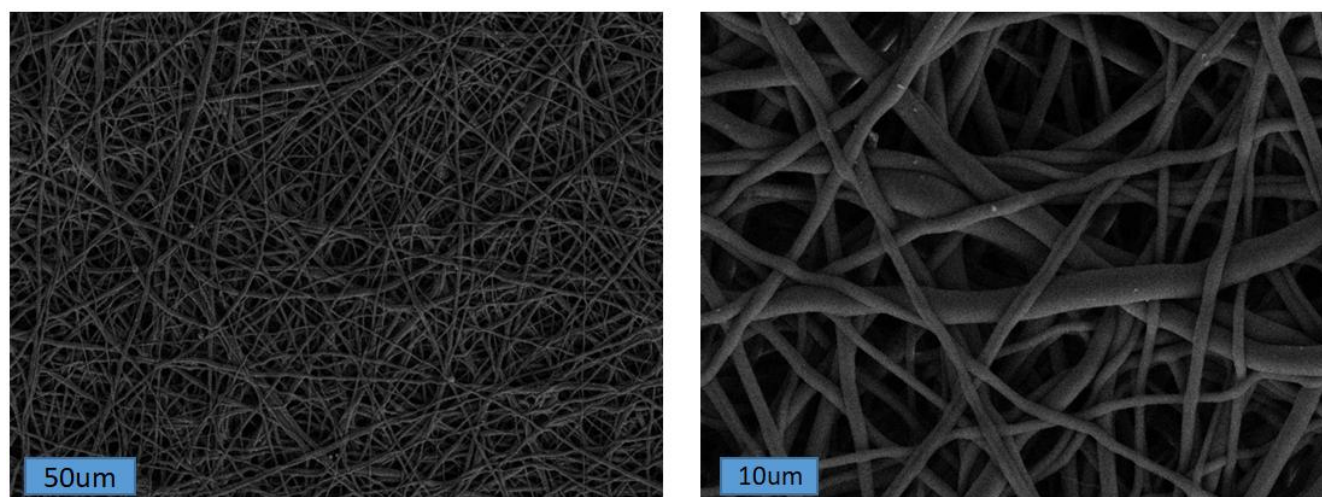


Figura 19. Micrografie SEM top-view della superficie del DOE a titolo illustrativo.

2.4 Un cenno all'electrospraying di PSU

Oltre agli elettrofilati, è possibile con lo stesso apparato sperimentale portare il processo di produzione in un regime di instabilità ben preciso dove l'electrospraying ha luogo ed è possibile ottenere coating conformali,

costituiti da micro e nanoparticelle che si sostituiscono alle fibre. Nella Figura 20 si riporta un esempio ottenuto riducendo la viscosità e la tensione di vapore dei liquidi attraverso una minore percentuale di PSU (20% w/w).

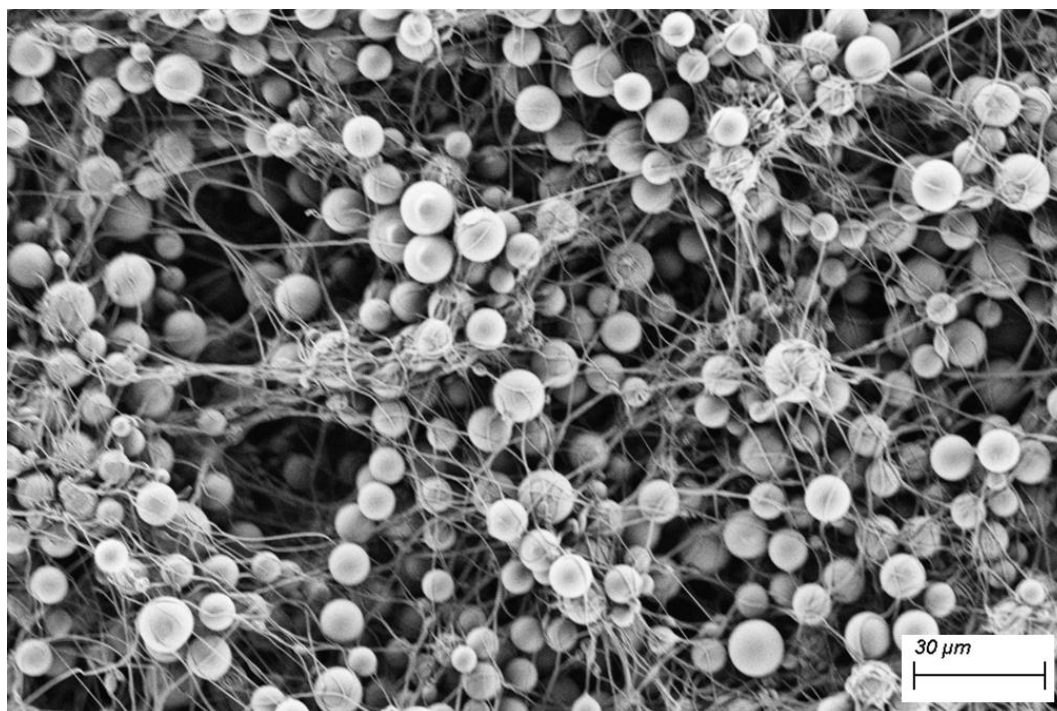


Figura 20. Micrografie SEM di campione di PSU (20% w/w) ottenuto per electrospaying.

2.5 L'approccio organizzativo alla raccolta dati nel DOE

2.5.1 Organizzazione dell'attività

La produzione e la caratterizzazione di ciascun sistema prototipo rappresenta l'esecuzione di un processo di lavorazione. Essenzialmente le attività sono divise in due master task:

- 1) la produzione dei materiali ;
- 2) la caratterizzazione dei campioni.

Ciascuna campionatura passa attraverso le fasi e le attività (di fabbricazione o caratterizzazione) in Tabella 6. La tabella schematizza anche, per ogni campione, gli input e output di ogni passaggio e già evidenziato in Tabelle 1 e 2.

Task	Sub-task	Owner	Input	Output
1 Produzione	1.1 Realizzazione della soluzione	/	Soluto e solventi	Parametri di soluzione <ul style="list-style-type: none"> • %wt di soluto, • %wt del solvente, • note di preparative
	1.2 Realizzazione del filato	/	La soluzione Stabilita dal task 1.1	Parametri di filatura <ul style="list-style-type: none"> • flow rate, • distanza di lavoro, • tempo di deposizione, • voltaggio iniettore, • voltaggio collettore, • delta X, • delta Y, • velocità X, • velocità Y, • tipo di ago, • data, <u>Parametri ambientali</u> <ul style="list-style-type: none"> • umidità relativa,

				<ul style="list-style-type: none"> • temperature
2 Caratterizzazione	2.1 Caratterizzazione morfologica	/	Polimero filato Stabilita dal task 1.2	<ul style="list-style-type: none"> • Micrografie di area, • misura del diametro medio della fibra • misura dello spessore del filato • misura dello spessore
	2.2 Caratterizzazione proprietà meccaniche	/	Polimero filato Stabilita dal task 1.2	<ul style="list-style-type: none"> • Misura della resistenza a trazione

Tabella 6. Protocollo di lavoro per fasi e attività svolto per ogni campione valido

L'implementazione sistematica di questa trafila di lavoro porta alla generazione dei dati per il DOE e alla creazione della Tabella 3.

3 Riferimenti bibliografici

1. Y.-E. Miao et al. Electrospinning Nanofibers As Separators For Lithium-Ion Batteries. Journal of Power Sources 226 (2013) 82-86.
2. Montgomery DC. Design and Analysis of Experiments. New York: Wiley; 2005.
3. Montgomery DC, Peck EA, Vining GG. Introduction to Linear Regression Analysis. New York: Wiley; 2006.
4. R. Seyedmahmoud et al. A primer of statistical methods for correlating parameters and properties of electrospun poly(l-lactide) scaffolds for tissue engineering—PART 1: Design of experiments. J. Biomed. Materials Res. Part A, Volume 103, 1 (2014) 91-102
5. R. Seyedmahmoud et al. A primer of statistical methods for correlating parameters and properties of electrospun poly(l-lactide) scaffolds for tissue engineering—PART 2: Regression. J. Biomed. Materials Res. Part A, Volume 103, 1 (2014) 103-14

4 Abbreviazioni ed acronimi

AEM: anionic exchange membrane
 ANOVA: analysis of variance
 DOE: design of experiments
 FEG-SEM: field emission gun scanning electron microscope
 SEM: scanning electron microscopy/microscope
 T: temperatura
 UR% : umidità relativa percentuale
 wt%: percentuale in peso