



**MISSION
INNOVATION**

accelerating the clean energy revolution

POA MATERIALI AVANZATI PER L'ENERGIA

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

Relazione intermedia dei modelli FEM e statistici

Alfonso Pozio



Report **MISSION**XXX

D3.3B, Relazione intermedia dei modelli FEM e statistici

Alfonso Pozio

Giugno 2023

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

PARTE 1	4
1.1 PANORAMICA SUL LAVORO SVOLTO	4
1.2 TEST 1: ATTIVAZIONE E INFILTRAZIONE DI MEMBRANE ELETTROFILATE.....	4
1.2.1 <i>Attivazione e caratterizzazione delle membrane</i>	4
1.2.2 <i>Focus sull'attivazione e la caratterizzazione di FS2190</i>	10
1.2.3 <i>Aggiunta della roll-press nel protocollo di fabbricazione</i>	12
1.3 TEST 2: ELECTROSPINNING DI POLISULFONE E FUMION PER MEMBRANE AEM MULTIFASE.....	16
1.3.1 <i>Materiali e metodi</i>	16
1.3.1 <i>Risultati</i>	18
PARTE 2	22
2.1 SIMULAZIONE NUMERICA MULTID DI UNA MEMBRANA COMPOSITA A SCAMBIO ANIONICO PER ELETTROLIZZATORI	22
2.1.1 <i>Descrizione delle attività svolte</i>	22
PARTE 3	25
3.1 MODELLO TRIDIMENSIONALE AD ELEMENTI FINITI DELLA MACCHINA COMMERCIALE PER ELECTROSPINNING FLUIDNATEK LE-100.....	25
3.1.1 <i>Introduzione</i>	25
3.1.2 <i>Modellazione della macchina per electrospinning</i>	25
3.1.3 <i>Risultati</i>	28
3.1.4 <i>Conclusioni</i>	30
<i>Riferimenti Bibliografici</i>	30

PARTE 1

1.1 PANORAMICA SUL LAVORO SVOLTO

La strategia perseguita durante il II anno per l'ottenimento di membrane multifase AEM attraverso electrospinning è duplice:

- TEST 1: Infiltrazione di una membrana (backbone) attraverso un elettrolita (ad es. Fumion) al fine di creare un separatore composito per la conduttività anionica;
- TEST 2: Electrospinning ed electro spraying di una soluzione mista di un polimero (strutturale) e un elettrolita (ad es. Fumion).

Queste due strategie implicano diversi rischi di implementazione, con la prima potenzialmente più praticabile e la seconda più ambiziosa e remunerativa. Lo sviluppo della prima strategia (chiamata TEST 1) è guidato dall'attivazione della superficie della membrana per favorire l'assorbimento dell'elettrolita. Lo sviluppo della seconda strategia (denominata TEST 2), invece, presume la verifica di un dominio di fabbricazione per il sistema multifase prodotto simultaneamente.

1.2 TEST 1: ATTIVAZIONE E INFILTRAZIONE DI MEMBRANE ELETTROFILATE

1.2.1 Attivazione e caratterizzazione delle membrane

Benchmarking. È noto che l'elettrolita selezionato (Fumion) è disponibile sul mercato in una soluzione NMP e difficilmente "bagna" e "permea" membrane polimeriche commerciali. Al fine di ottenere informazioni utili, necessarie per il design di un sistema multifase di questo tipo, abbiamo dapprima progettato un' iniziale attività di screening del comportamento delle (quattro) membrane commerciali elencate nella Tabella 1 e mostrate nella Figura 1, mentre è stato preso come sistema di riferimento il celgard3401, già noto ad ENEA e ritenuto avere proprietà di riferimento sufficienti in termini di conduttività dopo l'attivazione attraverso lo ionomero Fumion.

Tabella 1: Membrane commerciali selezionate

Commercial Membrane (Backbone)	Composition	Thickness (μm)	Gurley number (s)
Celgard® 3401 (Surfactant-Coated)	Microporous Monolayer Membrane (PP)	25	620 [datasheet]
Celgard® 2325	Microporous Trilayer Membrane (PP/PE/PP)	25	645 [datasheet]
FS2190 (Freudenberg and co.KG)	PP	176	High permeable
FS2226 (Freudenberg and co.KG)	PP	230	
Glass Fiber (Whatman)		190	

Queste membrane sono state caratterizzate in termini di misurazione dello spessore e di permeabilità all'aria attraverso il Test di Gurley. Dalla Figura 1 si evince che la microstruttura del Celgard 2325 è costituita da un tipico sistema elettrofilato dotato di una certa anisotropia, presumibilmente ottenuto da una sorta di laminazione durante o dopo il processo di elettrofilatura. L'orientamento microstrutturale ed il processo che lo determina hanno certamente influenza sulla porosità generale, aspetto che ha indirizzato la nostra strategia verso lo studio di un processo di laminazione post-filatura al fine di controllare la bagnabilità e la porosità delle nostre microstrutture.

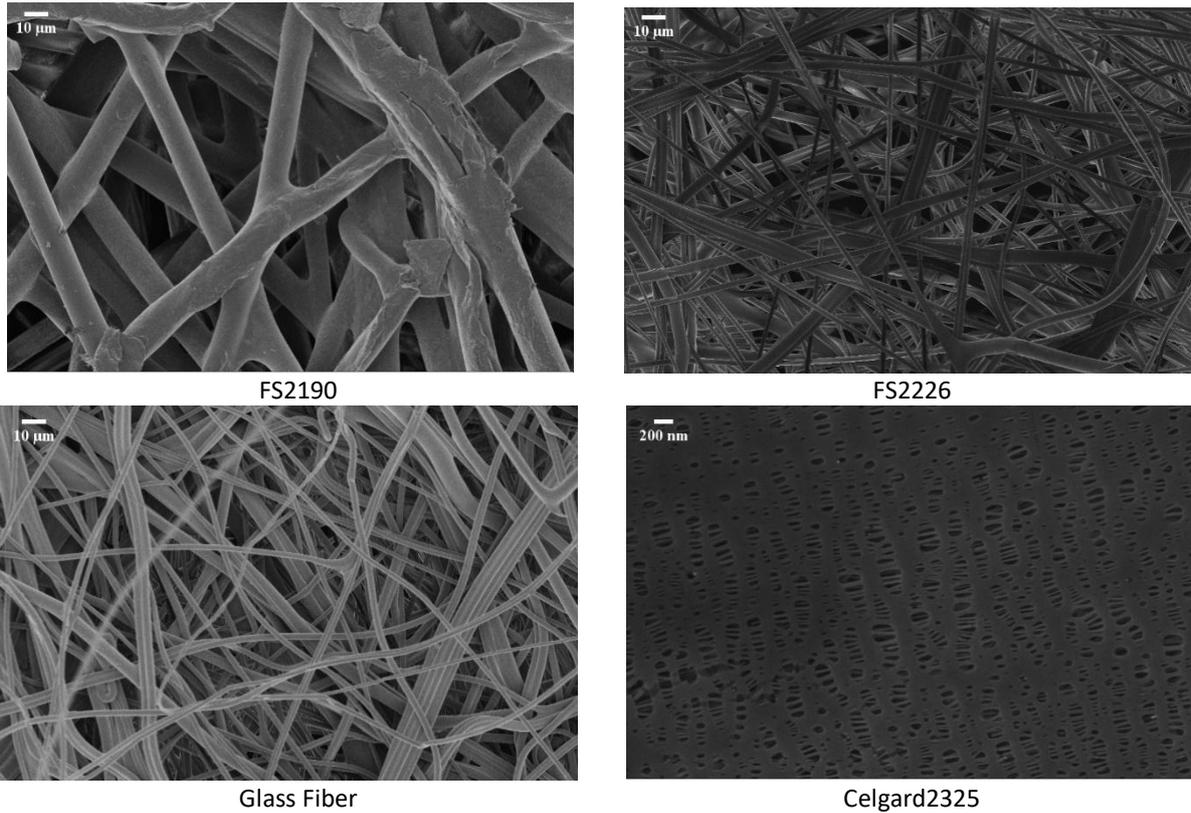


Fig.1. L'immagine SEM dei campioni delle 4 membrane commerciali investigate.

Come mostrato in Figura 2, lo spettro FTIR delle GF (glassfiber, fibre di vetro), FS2226E, e del Celgard2325 sono quasi simili. Gli spettri SEM e FTIR indicano che il campione chiamato "Glass Fiber" potrebbe non essere in realtà fibra di vetro.

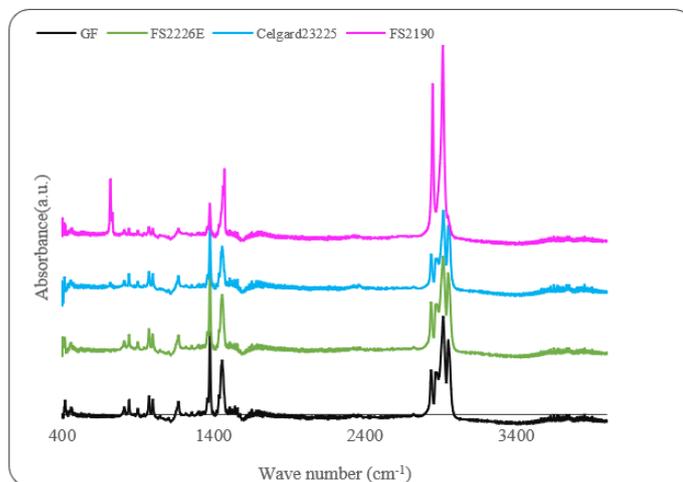


Fig.2. Spettri FTIR dei campioni.

Attivazione. Abbiamo utilizzato una soluzione di Fumion FAA-3 al 10% in peso per attivare 4 differenti membrane (oltre al Celgard3401) tramite un processo di inversione di fase, usando due metodi di attivazione diversi identificati come segue:

Metodo di attivazione: {
 Procedura Pisa (abbreviato in "Pisa")
 Immersione (abbreviato "Imm")

La prima procedura (già testata da ENEA su Celgard3401) è denominata Pisa – vedi Figura 3 - mentre la seconda è basata su una semplice immersione. Nella seconda procedura, infatti, i campioni delle membrane sono stati immersi nella soluzione Fumion e, dopo 10 minuti di attesa, sono stati immersi in toluene e lasciati asciugare sotto cappa.

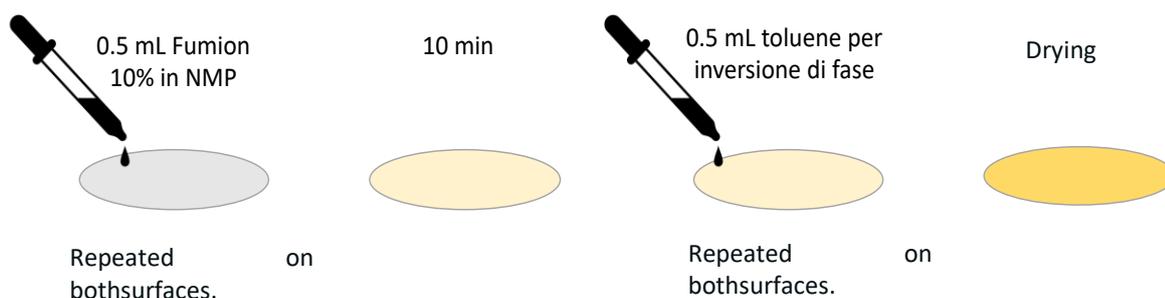


Fig.3. La procedura Pisa per l'attivazione delle membrane.

Caratterizzazione. Sono stati tagliati campioni circolari (\varnothing 36 mm) per misurare la conduttività per mezzo di una cella di conduttività a 4 elettrodi. I dischi avevano diametro 36 mm e sono stati realizzati secondo il protocollo interno ENEA. Prima della misurazione, i campioni sono stati immersi in una soluzione NaCl 0.5M (24 ore).

Tabella 2. La conduttività dei differenti campioni.

Commercial Membrane (Backbone)	Composition	Thickness (μ m)	Gurley number(s)	Porosity %	Activated	Conductivity - σ_{sample} (mS cm ⁻¹)
Celgard® 3401 (SC*)	Microporous Monolayer Membrane (PP)	25	620	41	fumion-pisa	3
Celgard® 3401 (SC*)					fumion-Imm	0.0003
Celgard® 2325	Microporous Trilayer Membrane (PP/PE/PP)	25	645	39	fumion-pisa	0.0228
Celgard® 2325					fumion-Imm	0.0005
FS2190	PP	176	High permeable	>90[42]	fumion-pisa	21.2
FS2190					fumion-Imm	0.09
FS2226	PP	230	High permeable	>90[42]	fumion-pisa	0.35
FS2226					fumion-Imm	0.5207
Glass Fiber	(nominally) ceramic	190	High permeable	>90[42]	fumion-pisa	1.12
Glass Fiber					fumion-Imm	0.1147

*SC= Surfactant-Coated

I risultati hanno dimostrato che la procedura Pisa è il miglior metodo per attivare la membrana. Per scopi di modellazione statistica, usando MINITAB abbiamo investigato l'esistenza di correlazione tra le colonne della Tabella 2. Per regolarizzare il dataset, ai campioni etichettati "High permeable" è stato assegnato un numero di Gurley=10000s arbitrariamente grande ed una porosità =90% a scopo numerico. Date queste premesse, si è ottenuto lo scatter plot mostrato in Figura 4, diviso per sottogruppi Pisa ed Imm.

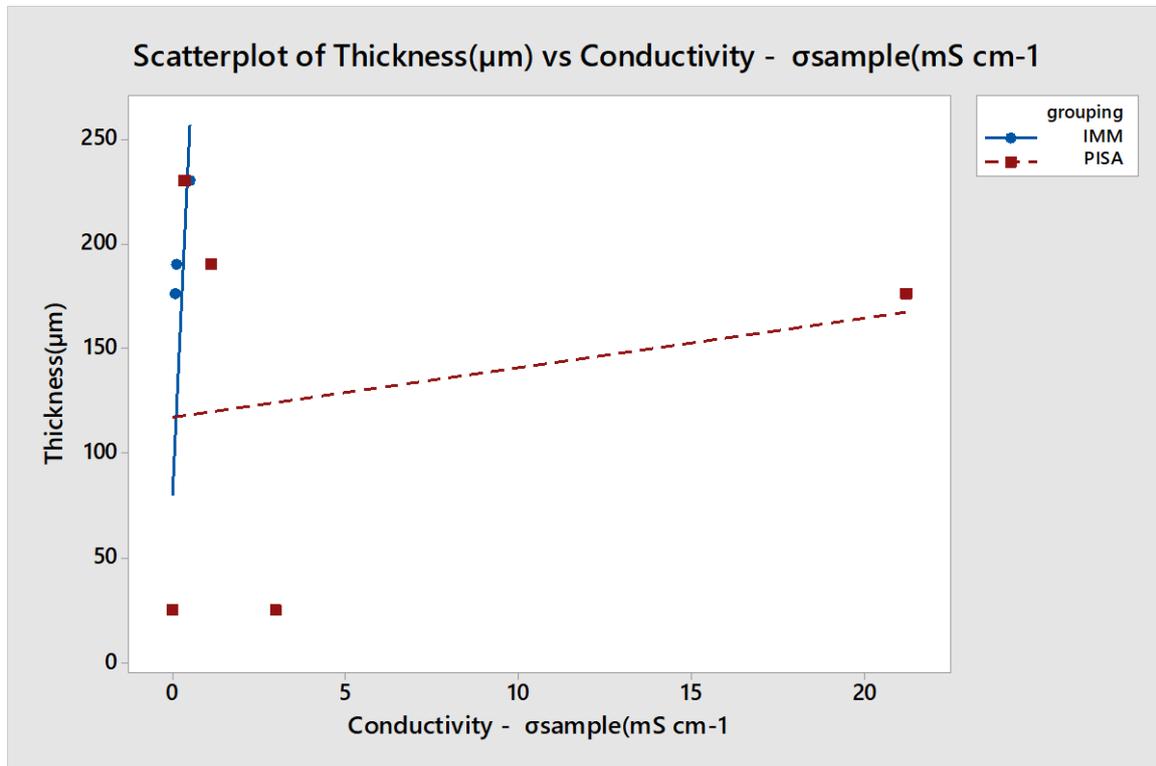


Fig.4. Scatter-plot di Conduttività vs Spessore

Mentre è apparsa una chiara correlazione per il sottogruppo Imm, i dati sono distribuiti casualmente per Pisa, benché il valore massimo nella nostra serie è stato osservato per tale metodo (i.e. 21 σ[mS cm⁻¹]). L'analisi della regressione fornita qui di seguito mostra una significatività pressoché nulla, con un P-Value del 67% e un R²< 3%.

Regression Analysis: Conductivity – σsample(mS cm⁻¹) versus Thickness(μm)

Analysis of Variance

Source	DF	AdjSS	Adj MS	F-Value	P-Value
Regression	1	9,435	9,435	0,20	0,668
Thickness (μm)	1	9,435	9,435	0,20	0,668
Error	8	380,878	47,610		
Lack-of-Fit	2	150,827	75,414	1,97	0,220
Pure Error	6	230,051	38,342		
Total	9	390,313			

Model Summary

S	R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)
6,89999	2,42%	0,00%	0,00%

Coefficients

Term	Coef	SECoef	T-Value	P-Value	VIF
Constant	1,20	3,91	0,31	0,767	
Thickness (µm)	0,0112	0,0251	0,45	0,668	1,00

Regression Equation

Conductivity - σ_{sample} (mS cm⁻¹) = 1,20 + 0,0112 Thickness (µm)

Fits and Diagnostics for Unusual Observations

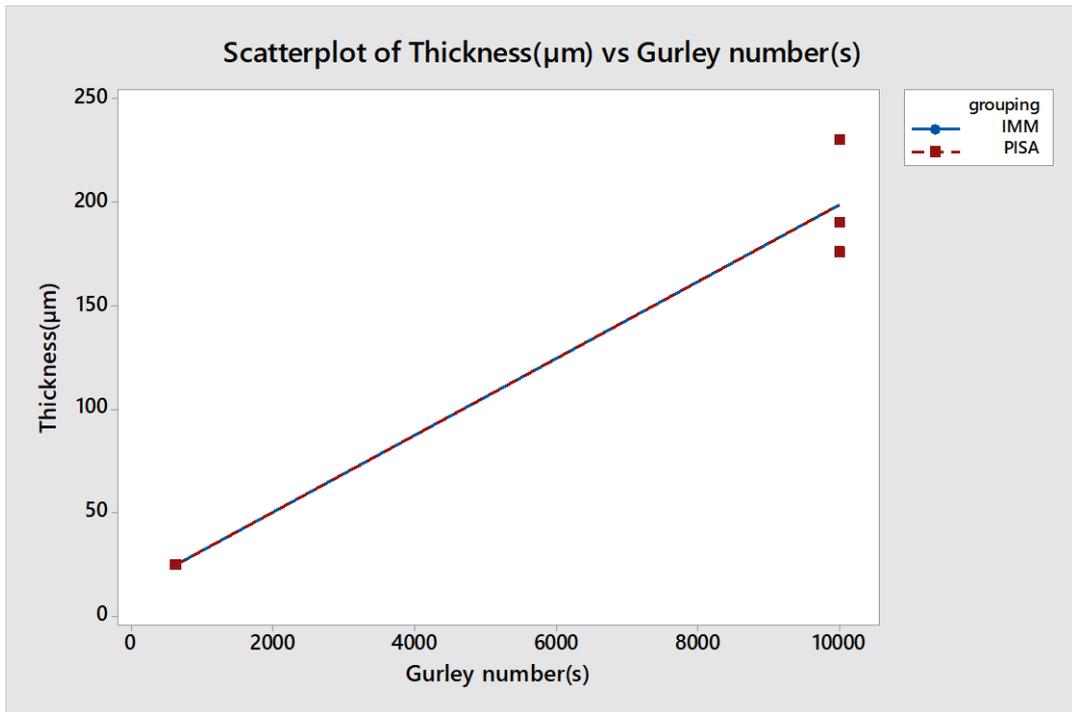
	Conductivity -			Std
Obs	sample (mS cm ⁻¹)	Fit	Resid	Resid
5	21,20	3,16	18,04	2,80 R

R Larger residual

Comunque, si è stabilita un'interessante correlazione nell'altra coppia di variabili d'interesse, spessore vs. numero di Gurley, mostrata nella Fig.5. L'analisi della regressione sottolinea infatti una forte correlazione in questo caso, con un R-sq = 96% , R-sq(adj) = 95%; R-sq(pred) =93% ed il seguente modello statistico:

Statistical Model

Gurley number (s) = -426 + 51,70 Thickness (µm)



Regression Analysis: Gurley number(s) versus Thickness(µm)

Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Regression	1	201840652	201840652	184,33	0,000
Thickness (µm)	1	201840652	201840652	184,33	0,000
Error	8	8760108	1095014		
Lack-of-Fit	2	8759483	4379742	42045,52	0,000
Pure Error	6	625	104		
Total	9	210600760			

Model Summary

S	R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)
1046,43	95,84%	95,32%	93,66%

Coefficients

Term	Coef	SECoef	T-Value	P-Value	VIF
Constant	-426	593	-0,72	0,493	
Thickness (µm)	51,70	3,81	13,58	0,000	1,00

Fig.5. Scatter-plot del Numero di Gurley vs. Spessore & analisi della regressione su MINITAB

La conclusione principale, tuttavia, è stata che la membrana FS2190 attivata dalla procedura Pisa ha lavorato in modo anomalo, con una conduttività sorprendentemente elevata. In realtà, questo risultatosi è rivelato un artefatto dovuto alla permeabilità del campione alla soluzione di NaCl. Ciò è stato dimostrato inserendo la membrana nella cella e riempiendo un solo lato con la soluzione di NaCl: la soluzione è lentamente passata attraverso la membrana riversandosi sull'altro lato. Il passaggio della soluzione attraverso la membrana mostra che la conduttività misurata è dovuta al passaggio della soluzione poiché il sistema è essenzialmente in corto.

Analisi FTIR. Nonostante la bassa conduttività, l'assorbimento dello ionomero nel sistema è stato valutato e confermato via FTIR. Gli spettri sono mostrati in Figura 6, per ognuno dei campioni trattati secondo il metodo Pisa.

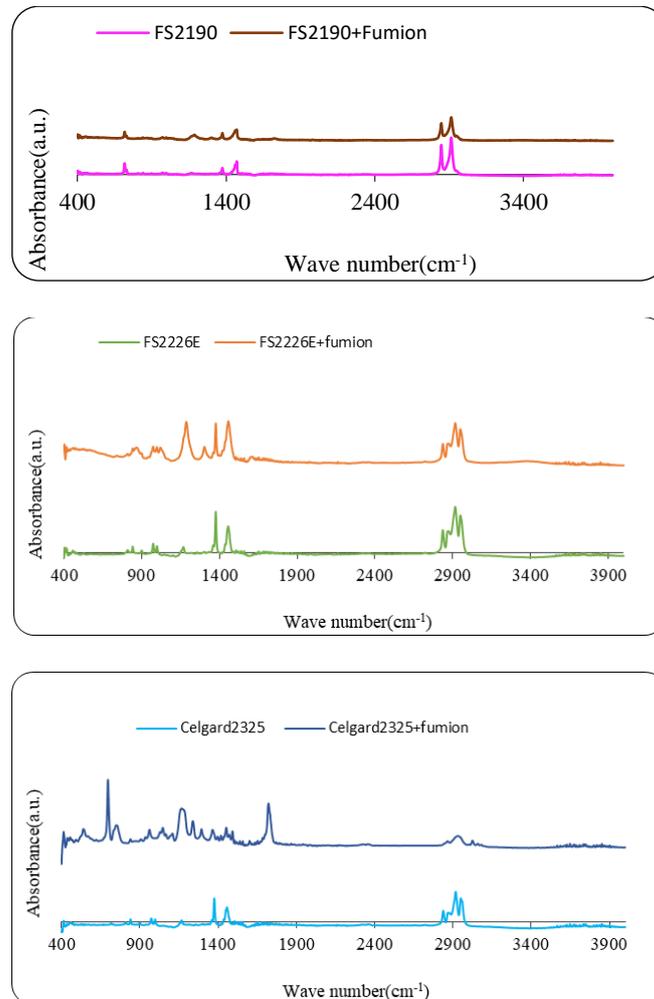


Fig. 6. Spettro FTIR delle differenti membrane prima e dopo l'attivazione con Fumion attraverso la procedura Pisa.

1.2.2 Focus sull'attivazione e la caratterizzazione di FS2190

Caratterizzazioni successive su FS2190. Si è stabilito di usare la membrana FS2190 come punto di riferimento per le successive modificazioni per il resto del progetto nella terza annualità, dato che è una membrana polimerica con una struttura fibrosa confrontabile con i materiali elettrofilati prodotti in-house in ENEA.

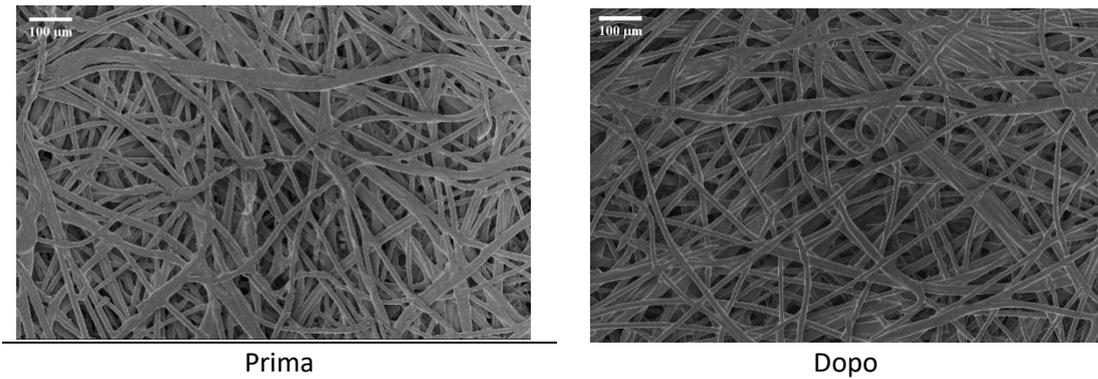


Fig.7. Immagini SEM della FS2190 prima e dopo l'attivazione con Fumion

Tabella 3. Permeabilità all'aria della FS2190 a seguito di diverse attivazioni successive con Fumion

Samples	FS2190	Weight(gr)	Air permeability (cm ³ /cm ² /s)
BeforeActivation	0	0.1038	51.67
after 1st activation	1	0.125	26.05
after 2nd activation	2	0.135	15.50
after 3rd activation	3	0.1317	21.53

In un test preliminare si è tentato di saturare la microstruttura della membrana attraverso impregnazioni successive. Apparentemente, la porosità iniziale sembra così elevata ed aperta da consentire il riempimento di tutti i pori con un solo passaggio. Tuttavia, abbiamo constatato che anche se l'impregnazione riduce la porosità nei primi due test, tuttavia non ha più effetto già al terzo test. Infatti, dopo la terza impregnazione non si registra incremento nel peso, come mostrato in tabella. L'impregnazione in sostanza copre le fibre riducendo solo parzialmente la porosità del mezzo. L'analisi di regressione restituisce una buona correlazione tra peso e permeabilità all'aria, come mostrato in Fig.8 e descritto dal modello statistico dettagliato qui di seguito:

Regression Analysis: Air permeability (cm³/cm²/s) versus weight(gr)

The regression equation is
 Air permeability (cm³/cm²/s) = 168.9 - 1132 weight(gr)

S = 1.60796 R-Sq = 99.3% R-Sq(adj) = 99.0%

Analysis of Variance

Source	DF	SS	MS	F	P
Regression	1	755.121	755.121	292.06	0.003
Error	2	5.171	2.586		
Total	3	760.292			

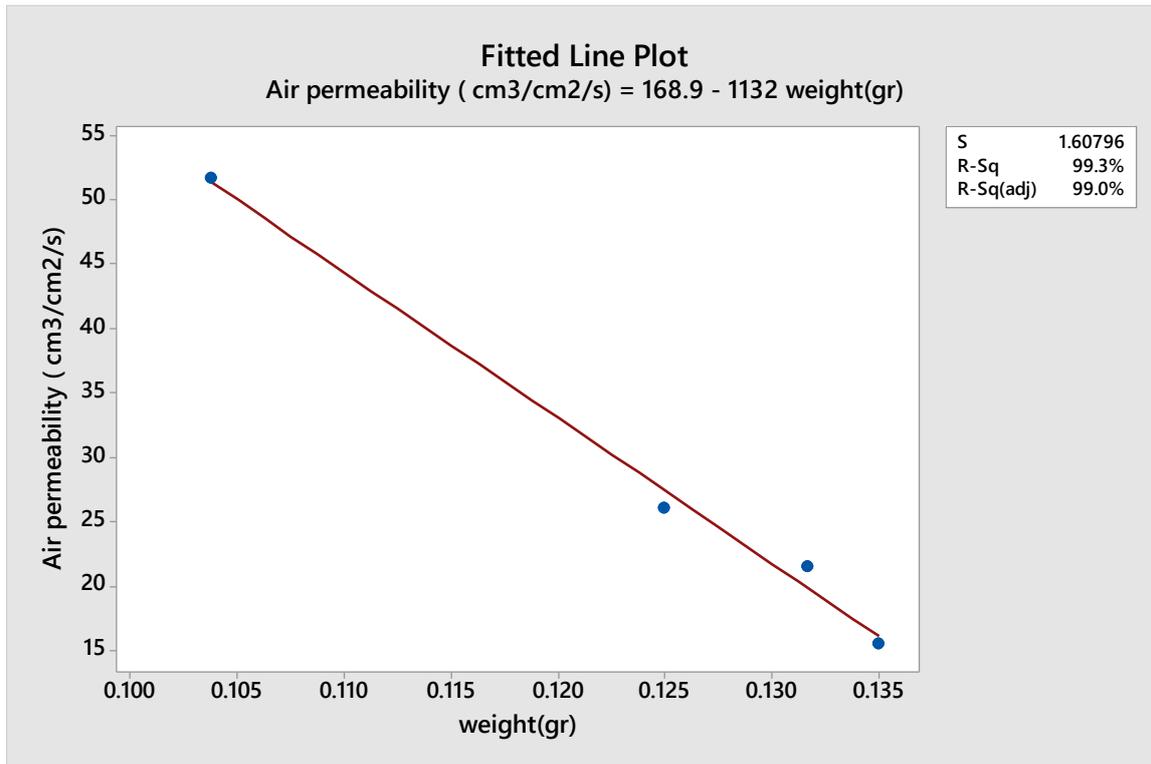


Fig.8. Diminuzione della permeabilità all'aria della membrana multifase attivata FS2190, con aumento di peso.

1.2.3 Aggiunta della roll-press nel protocollo di fabbricazione

Per finalizzare lo studio e ottimizzare i risultati alla base i dati mostrati in Fig.8, è stata effettuata una serie di pressature a rullo a freddo al fine di chiudere la porosità prima dell'attivazione con Fumion. Per le pressature è stata utilizzata la roll-press NANOFABER (Figura 9) avente una larghezza massima di lavoro di 25cm e doppi micrometri per il settaggio fine del gap di laminazione. La Figura 9 evidenzia il controllo della velocità di laminazione e i display della pressione di contatto, per un accurato controllo di processo.



Fig.9. Nanofaber Roll-Press per la laminazione delle membrane.

Sezioni differenti della FS2190 sono state processate a differenti gap di laminazione, come mostrato in Tabella 4. La permeabilità all'aria è stata poi misurata ancora con dispositivo Gurley per quantificare la

chiusura della porosità. A seguito della FS2190-press-8, le fibre hanno fortemente aderito le une con le altre, e le aree aperte sono diminuite significativamente, come mostrato in Figura 10.

Tabella 4. Pressatura del campione FS2190 prima dell'attivazione

FS2190	GAP (μm)	Air permeability ($\text{cm}^3/\text{cm}^2/\text{s}$)
press-2	200	16.49
press-3	180	9.75
press-4	150	3.40
press-5	130	2.44
press-6	110	2.36
press-7 (3 times)	110	0.36
press-8 (6times)	110	0.05
press-8 (6times)+ Fumion	110	0.01

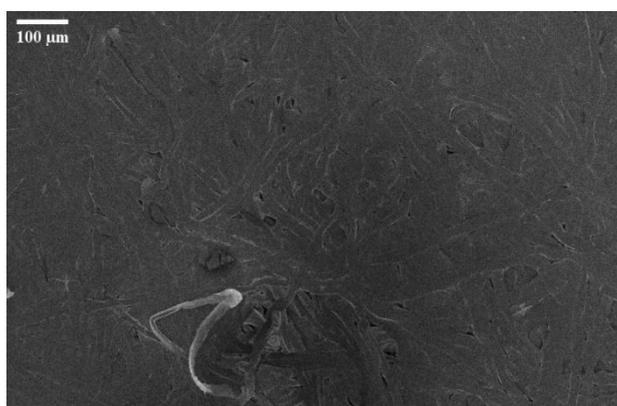


Fig.10. Immagine SEM della FS2190-pressata

L'ultimo campione con il Gurley più alto (ovvero con la minore permeabilità) è stato attivato con Fumion e poi controllato in termini di numero di Gurley e conduttività nella cella.

Tabella 5. Conducibilità della FS2190 pressata e attivata.

Sample	Air permeability ($\text{cm}^3/\text{cm}^2/\text{s}$)	$\sigma_{\text{sample}}(\text{mS cm}^{-1}) @ 22^\circ\text{C}$	$\sigma_{\text{sample}}(\text{mS cm}^{-1}) @ 25^\circ\text{C}$
FS2190-pressed+Fumion	0.01	1.7	2.4

Conclusioni. Questo risultato è rilevante se comparato al Celgard3401. Sembrerebbe che la microstruttura finale sia fin troppo chiusa, in modo da non poter "inserire" abbastanza Fumion dentro la membrana ai fini di una accettabile performance elettrochimica. L'incremento di peso dopo l'attivazione con Fumion è solo del 16% rispetto alla membrana iniziale pressata. E' tuttavia perfettamente possibile modulare questo processo e realizzare laminazioni meno severe, identificando l'ottimo. Questo studio, dunque, pone le basi necessarie per futuri test nell' ANNO 3, durante il quale le procedure verranno applicate alla membrana in PSU al fine di trovare "l'apertura" ottimale della struttura da riempire completamente con sufficienti quantità di ionomero.

Durante questa attività, in ottica esplorativa, abbiamo effettivamente spinto il materiale al limite, applicando indici di laminazioni estremamente elevati, fino a danneggiare la microstruttura dei materiali. Di conseguenza, abbiamo impostato una procedura di pressatura ottimizzata da usare come standard per ANNO 3. Per prima cosa, lo spessore è stato misurato con uno stereomicroscopio ottico, e.g. 130 μm nel nostro caso, dopodiché il campione è stato laminato progressivamente secondo la Tabella 6. I cambiamenti nella permeabilità all'aria e nello spessore sono schematizzati nella Fig.11 e nella Fig.12-

Tabella 6. Procedura di pressatura Nanofaber per il campione FS2190.

FS2190	GAP betweenrollers (μm)	Number of passes	Thickness (μm)	Gurley (s)	Air permeability ($\text{cm}^3/\text{cm}^2/\text{s}$)
0	---	0	129.2	3.3	46.97
1	390	2	-	3.9	39.74
2	390+380	2+2	-	4	38.75
3	390+380+370	2+2+2	-	3.8	40.79
4	390+380+370+360	2+2+2+2	-	3.9	39.74
5	390+380+370+360+350	2+2+2+2+2	113.22	4.3	36.05
6	390+380+370+360+350+340	2+2+2+2+2+2	109.4	5.5	28.18
7	390+380+370+360+350+340+330	2+2+2+2+2+2+2	103.77	6	25.83
8	390+380+370+360+350+340+330+320	2+2+2+2+2+2+2+2	96.43	9	17.22
9	390+380+370+360+350+340+330+320+310	2+2+2+2+2+2+2+2+2	91.42	16	9.69
10	390+380+370+360+350+340+330+320+310+300	2+2+2+2+2+2+2+2+2+2	86.42	26	5.96
11	390+380+370+360+350+340+330+320+310+300+290	2+2+2+2+2+2+2+2+2+2+2	82.87	32.6	4.75
12	390+380+370+360+350+340+330+320+310+300+290+280	2+2+2+2+2+2+2+2+2+2+2+2	84.35	36.9	4.20

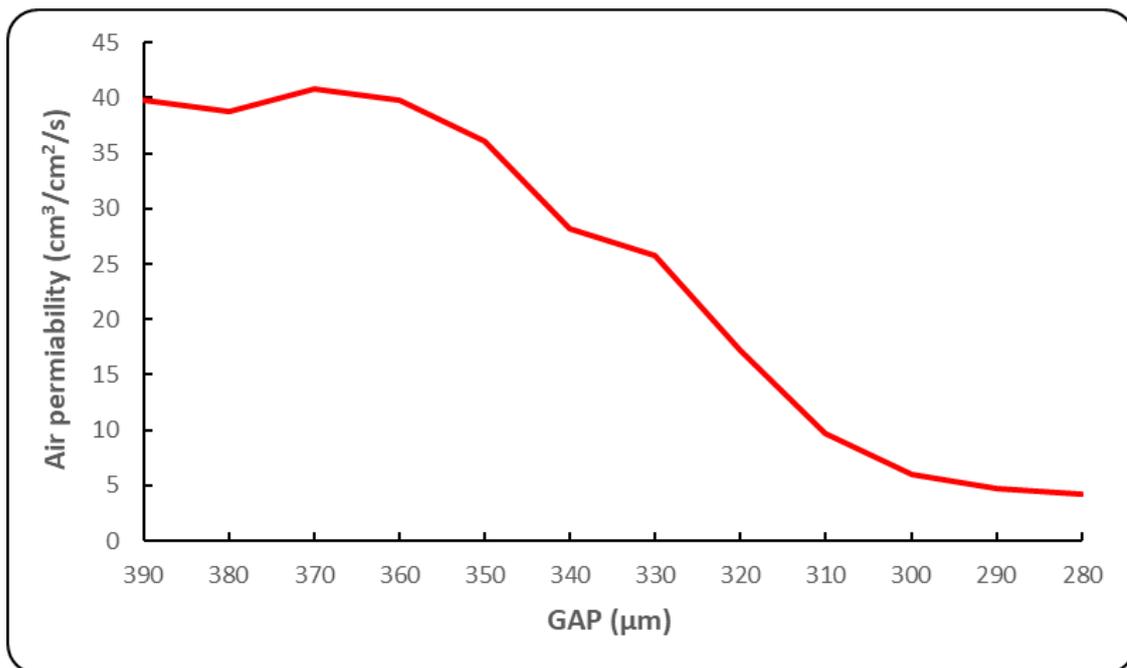


Fig.11. Il cambiamento della permeabilità all'aria di FS2190 durante la pressatura.

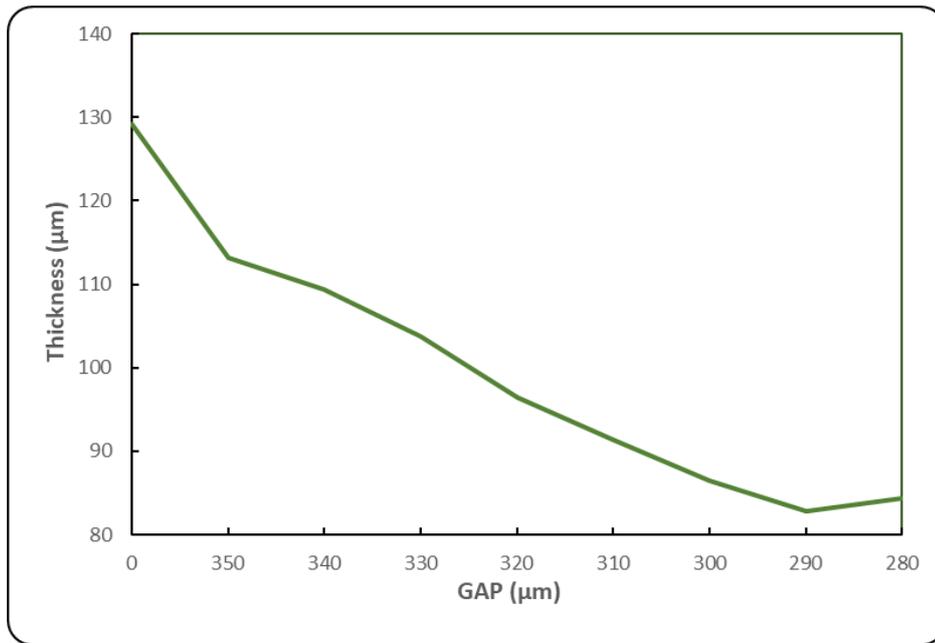


Fig.12. Il cambiamento dello spessore di FS2190 durante la pressatura.

1.3 TEST 2: ELECTROSPINNING DI POLISULFONE E FUMION PER MEMBRANE AEM MULTIFASE

1.3.1 Materiali e metodi

Il polimero usato come membrana backbone è il polisulfone (PSU), coerentemente a quanto stabilito durante l'attività all'ANNO 1, i.e. una soluzione al 24% di polisulfone dissolto in N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP). Una quantità di 32.6 g di granuli PSU (Grado: Udel® P 1700 da Goodfellow, Cambridge, UK) sono stati essiccati a 60°C durante la notte e, successivamente, mescolati fino a completo dissoluzione in 100 ml di NMP (purezza 100%, VWR, Radnor, PA, USA) a temperatura ambiente. Come ionomero per scambio anionico è stato utilizzato il Fumion (Fumion® FAA-3 soluzione in NMP (10%) da Fuma-Tech, Germania) con lo scopo di facilitare il trasporto di anioni di idrossido (OH⁻).

La strategia fondamentale è stata quella di partire dalla ricetta originale del PSU, aggiungendo una piccola quantità di Fumion con l'obiettivo di sondare il dominio di manifattura. La soluzione polimerica per l'elettrofilatura è stata una soluzione mista di PSU/Fumion con l'1% (volume) di Fumion.

Abbiamo sintetizzato le membrane elettrofilate usando la nuova piattaforma di electrospinning (Fluidnatek LE100, Bioinicia SI, Spain) acquistata da ENEA, la quale è equipaggiata con un collettore piano stazionario (piano x-y) posto al di sotto di un singolo scanning emitter che può correre sia sull'asse x che sull'asse y, a velocità controllata, per coprire una area desiderata di deposizione sul collettore. La distanza tra collettore ed emettitore sull'asse z è a sua volta regolabile. L'emettitore e il collettore sono connessi ciascuno al suo generatore di alto voltaggio. La soluzione polimerica è stata spinta nell'emettitore ad un flusso regolabile controllato da una pompa a siringa. L'umidità relativa (HR) e la temperatura sono state registrate durante il processo di deposizione.

La morfologia dei campioni elettrofilati è stata esaminata con un microscopio elettronico a scansione ad emissione di campo (LEO1530, ZEISS, Jena, Germania). Lo spessore del campione è stato misurato per mezzo di un microscopio elettronico (Axio Zoom. V16, ZEISS, Germania). La misurazione della permeabilità all'aria è effettuata con Gurley Precision Instruments 4118 (Troy, N.Y. USA). Il Gurley Precision Instruments misura il tempo (t) che impiega un certo volume di aria a passare attraverso una superficie specifica (A) sotto pressione uniforme. La permeabilità all'aria P è calcolata come segue:

$$P = \frac{V}{A \times t} (\text{cm}^3/\text{cm}^2/\text{s}) \quad (1)$$

Dove il volume (V) può essere impostato secondo differenti valori (massimo 300 cm³) e la dimensione della superficie di apertura nel nostro set-up era disponibile in due dimensioni, i.e. $A = 0.64$ cm² (0.1 pollici quadrati) e 1.61 cm² (0.25 pollici quadrati). La conducibilità ionica della membrana è stata calcolata misurando la resistenza in una cella elettrochimica a 4 elettrodi, illustrata in Fig. 13. Nella cella sono presenti due compartimenti, ognuno con due aperture per ospitare un elettrodo di platino e un elettrodo di riferimento. Due guarnizioni permettono di ospitare membrane di 3.5 cm di diametro in modo totalmente impermeabile e, quindi, separando fisicamente i due compartimenti. Questo permette di esporre alla soluzione un'area superficiale di 7.07 cm². La corrente elettrica può circolare tra gli elettrodi di platino e attraverso la membrana. La misurazione per determinare la conduttività ionica è stata effettuata usando due elettrodi di riferimento Ag/AgCl. La conduttività ionica della membrana è stata determinata attraverso (almeno) tre misurazioni successive della differenza di potenziale tra gli elettrodi di riferimento. Una rampa

di voltaggio lineare è stata applicata ad intervalli brevi (5 s) ed è stata registrata la risposta voltaggio vs. corrente, permettendo la determinazione della resistenza (Ω) come pendenza della linea di regressione nel tratto lineare (Fig. 14). La concentrazione della soluzione NaCl nella cella sperimentale è stata di 0.5 M. La resistenza misurata della soluzione acquosa NaCl tra i due elettrodi di riferimento senza la membrana rappresenta R_{cell} . Con la membrana inserita, la resistenza totale è allora la somma delle resistenze della cella e della membrana:

$$R_{measure} = R_{membrane} + R_{Cell} \quad (2)$$

Conoscendo la resistenza della cella (R_{cell}), il valore della resistenza della membrana è definito dalla differenza delle resistenze:

$$R_{membrane} = R_{measure} - R_{Cell} \quad (3)$$

La conduttività ionica σ ($S\text{cm}^{-1}$) della membrana può essere determinata dall'equazione [10]:

$$\sigma = \frac{1}{R_{membrane}} \frac{l}{S} \quad (4)$$

Dove l è lo spessore della membrana (cm), S è la superficie della membrana esposta al campo elettrico (cm^2), $R_{membrane}$ è la resistenza della membrana (Ω). Il prodotto $S \times R_{membrane}$ rappresenta la resistenza dell'area specifica (ASR). Il comportamento meccanico del campione fabbricato è stato valutato attraverso un test di tensione monoassiale.

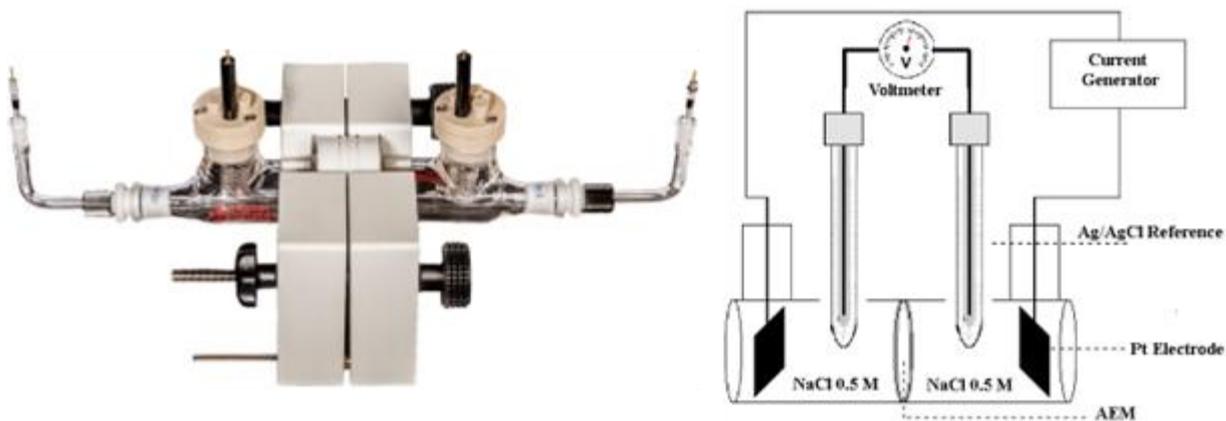


Fig. 13: Rappresentazione della cella di conduttività sperimentale

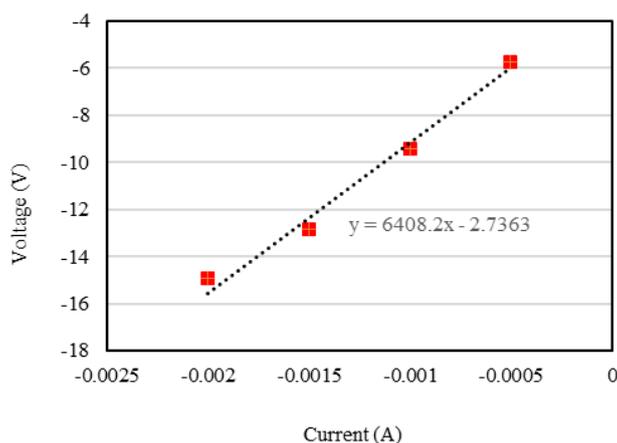


Fig. 14. Misurazione Voltaggio vs corrente nel campione elettrofilato, PSUFU-02, in NaCl 0.5M in 25°C

1.3.1 Risultati

E' stato esplorato un approccio completamente nuovo per la sintetizzazione di un AEM attraverso l'elettrofilatura di una soluzione mista PSU/Fumion per ottenere una membrana conduttiva multifase composta da fibre Janus (bifase). Tuttavia, non tutti i polimeri e non tutte le soluzioni sono adatti all'electrospinning per le loro caratteristiche chimico fisiche. La soluzione di polisulfone al 24% w/w disciolto in NMP rappresenta un'opzione di riferimento conveniente nella realizzazione di una struttura back-bone adattabile all'AEM (come determinato nell' ANNO 1 di progetto). Il problema riscontrato in questo ANNO 2 di attività è stato combinare il PSU con il Fumion, il quale è lo ionomero selezionato e commercialmente disponibile in soluzione di NMP. Visto che il PSU si dissolve in NMP, non è stato possibile tentare di impregnare/infiltrare banalmente la microstruttura del back-bone con lo ionomero, come perseguito nel TEST 1 o nel precedente lavoro svolto con il Celgard3401.

La morfologia del materiale elettrofilato, così come la spinnabilità, è fortemente influenzata da differenti fattori, inclusi i parametri ambientali (T: temperatura e RH: umidità relativa), le proprietà della soluzione (concentrazione, viscosità, conduttività e solvente) e settaggio della piattaforma di electrospinning (ΔV : differenza di potenziale, FR: flow rate, d: distanza collettore-emettitore, e diametro dell'ago). In base a come la soluzione da spinnare interagisce con i vapori circostanti, l'umidità influenza il diametro delle fibre ed il diametro delle fibre potrebbe diminuire per alcuni polimeri quando l'umidità relativa è alta. È anche importante notare che la concentrazione del polimero nella soluzione dovrebbe essere mantenuta ad un livello adeguato, altrimenti si corre il rischio che il getto si trasformi in goccioline senza formare fibre. Parimenti, se la concentrazione di polimero nella soluzione da spinnare è elevata, le forze viscoelastiche potrebbero ostacolare la formazione del cono di Taylor o inibire l'allungamento del getto nella formazione delle fibre. Le distanze tipiche tra ugello e collettore vanno dai 10 ai 20 cm. Questo comporta un lasso di tempo sufficiente all'evaporazione del solvente dal getto di soluzione polimerica. In più, aghi con diametri interni più piccoli hanno minore probabilità di ostruirsi (tensione superficiale minore per gocce più piccole alla punta dell'ago) con minori beads. Un training sul modello fisico dell'electrospinning è stato messo a punto dal team di lavoro e con il supporto della Nanofaber srl, come riportato in ANNEX1. Si ricorda che i modelli statistici per PSU sono stati ottenuti nell'ANNO 1 e che il DOE ha confermato l'esistenza di un dominio di producibilità piuttosto stabile nel modificare i parametri di processo. Poiché la ricetta è stata applicata sulla nuova LE100 per la prima volta, è stato necessario eseguire alcune prove iniziali per

garantire che la soluzione PSU al 24wt% producesse l'elettrospin come previsto, cosa che in effetti è avvenuta (Fig.15).

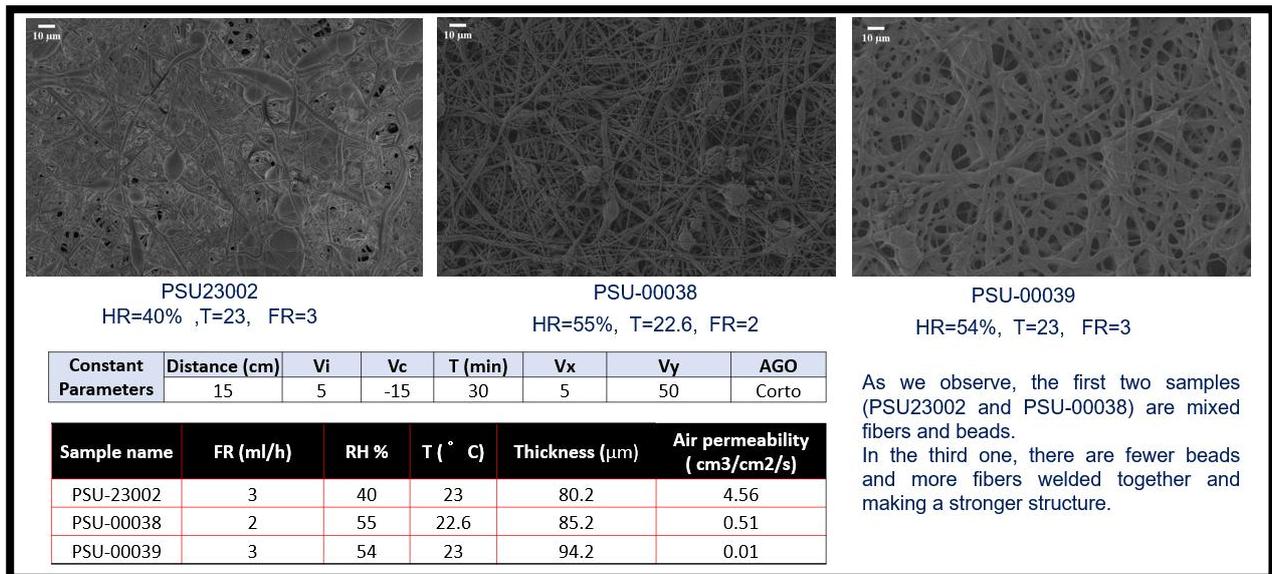


Fig. 15 Trial iniziale della ricetta basica al PSU 24% con alcune variazioni per assicurare la formazione della membrana elettrofilata di PSU sulla nuova LE100 di ENEA

Dopo alcune prove preliminari, è stata testato la resilienza della procedura aggiungendo il Fumion alla soluzione da elettrofilare. Dopo aver provato diverse combinazioni, alla fine la soluzione potenziata con Fumion è stata trasformata in un materiale non-tessuto. In particolare, una soluzione mista di PSU/Fumion all'1% (volume) di Fumion è stata elettrofilata in una membrana TNT fibrosa (etichettato PSUFU-01). Come dimostrato dal SEM (Fig. 16), la membrana fibrosa è stata sintetizzata con successo, producendo una maglia regolare di fibre sub-micrometriche, senza beads. Il campione PSUFU-01 è stato fabbricato con una dimensione di circa 40 cm² e uno spessore di 25±2 µm. La membrana sembra avere diversi strati di fibre intrecciate all'interno della sua struttura (Fig. 16, le immagini inferiori mostrano come diversi strati possono portare a diverse profondità di campo nell'immagine), con elevata porosità e architettura a poro aperto. La sua permeabilità all'aria è di 1,77 cm³/cm²/s, confermando che la struttura della membrana è piuttosto porosa, indicando che in futuro si dovrebbe mirare a una microstruttura più densa per impedire il passaggio diretto di acqua e soluzione attraverso la cella.

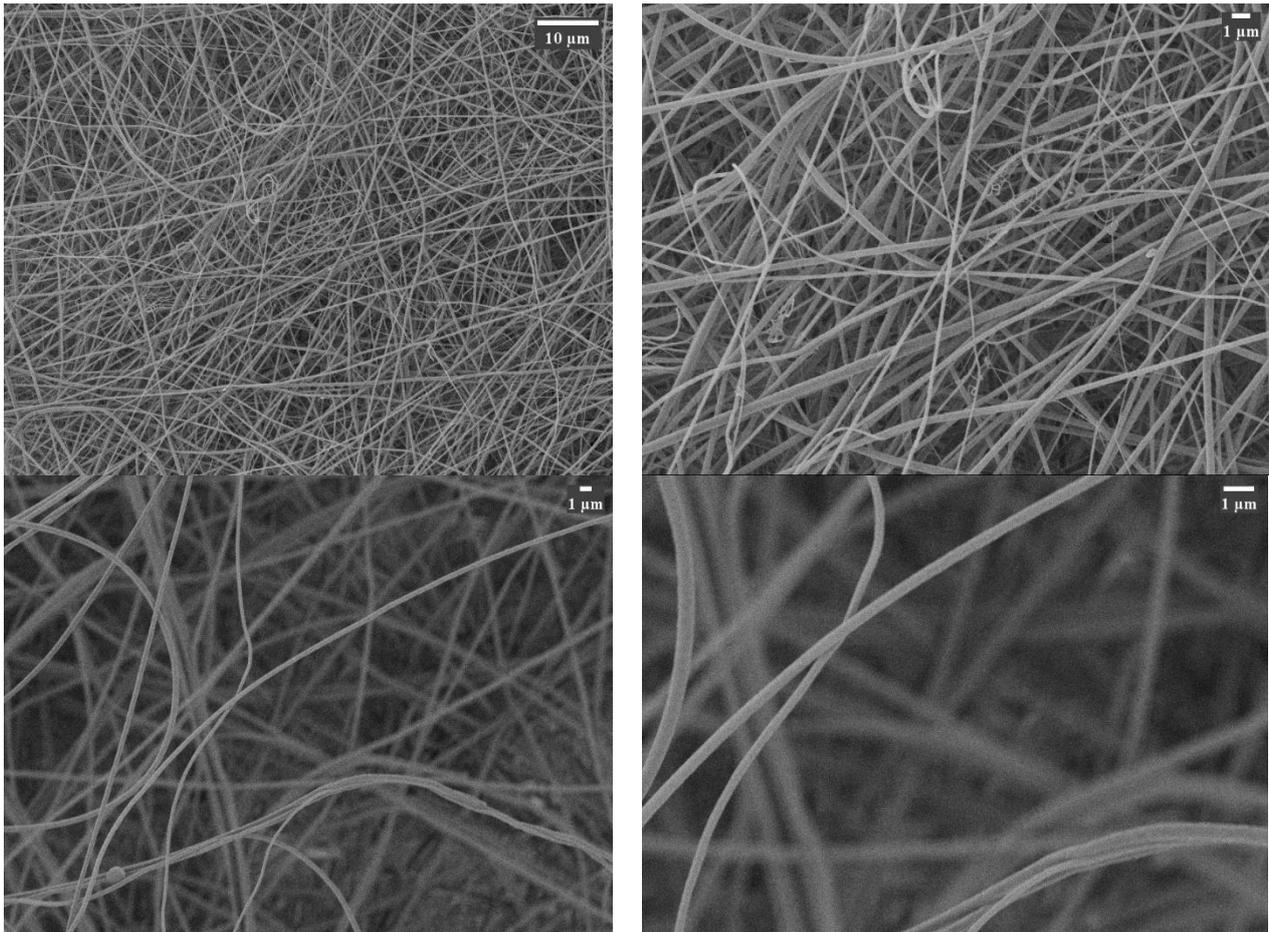


Fig. 16. Immagine SEM di PSUFU-01 (Fumion 1%) a diversi ingrandimenti a $T=27\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{RH}=45\%$, $d=16\text{ cm}$, $\text{FR}=0.6\text{ ml/h}$, $e\Delta V=26\text{ V}$.

Come ottimizzazione, per risolvere questo problema, in primo luogo abbiamo ridotto la distanza tra l'emettitore (d) e il collettore e nella seconda fase abbiamo aumentato il flow rate (FR). Ciò ha consentito alle fibre di raggiungere il collettore quasi bagnate e di diffondersi sulla superficie, chiudendo così la porosità e facendo sì che le fibre si unissero insieme in nodi. Come si vede in Fig. 17. a) mostra la struttura del campione al diminuire della distanza d , e Fig. 17 b) mostra il campione in cui d è diminuita e FR è aumentato allo stesso tempo.

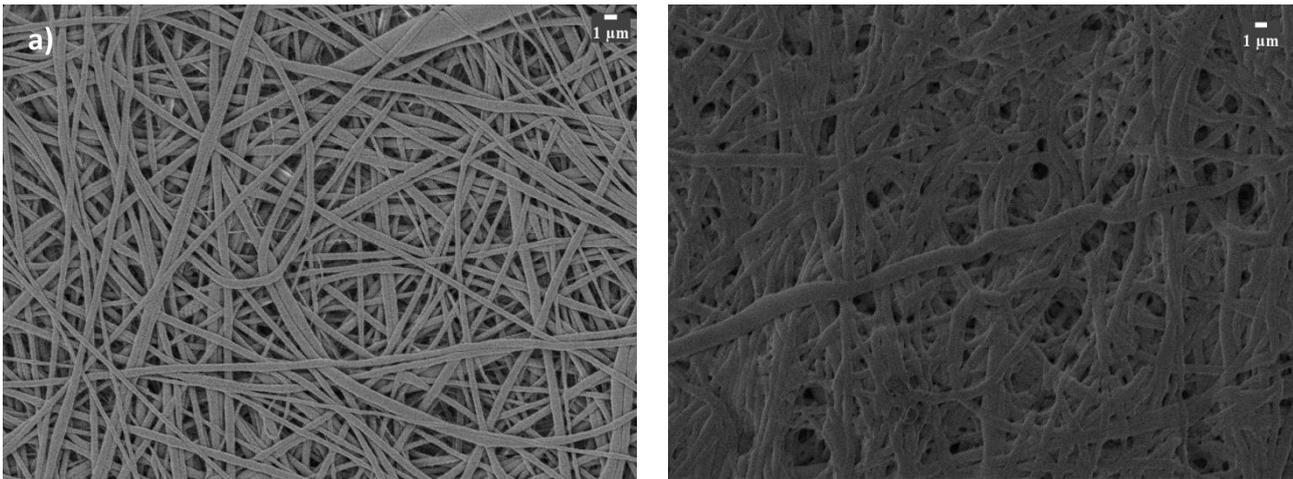


Fig. 17. Immagine SEM di PSUFU (Fumion 1%) **a)** $d=12$ cm, $FR=0.6$ ml/h, e **b)** $d=10$ cm, $FR=1$ ml/h (PSUFU-02)

La microstruttura “schiacciata” ottenuta nell'ultima prova (etichettata come PSUFU-02) è dotata di una disposizione significativamente più densa, con permeabilità all'aria pari a zero. In realtà, non è stato possibile misurare con precisione la permeabilità perché il tempo di passaggio di 100 cm^3 di aria attraverso un'area di apertura di $0,64\text{ cm}^2$ era oltre il tempo massimo di prova ($>8\text{h}$). Il modulo di Young (E) e la resistenza a trazione ultima (UTS) derivate dai risultati dei test sforzo vs deformazione di quest'ultima membrana elettrofilata sono riportati nella Tabella 7. I test di trazione uniassiale sono stati eseguiti da NANOFABER su un telaio di carico DEBEN 200 dotato di una cella di carico da 200 N .

Tabella 7: Caratteristiche del campione elettrofilato: PSUFU-02

Sample ID	Thickness (μ)	E(MPa)	UTS (MPa)	σ (μScm^{-1})
PSUFU-02	25 ± 2	2.086	0.055	0.1

Mentre le proprietà microstrutturali e meccaniche della seconda membrana sono piuttosto interessanti, la conducibilità (σ) di tale membrana è ancora molto bassa, come ci si aspettava dalla piccola quantità di ionomero all'interno delle fibre. La soluzione di Fumion all'1%, che di per sé ha un contenuto di ionomero solo del 10% (il contenuto di ionomero è solo dello 0,15% p/p nella soluzione mista) non è sufficiente per creare un percorso di percolazione conduttivo all'interno della membrana. Tuttavia, questo studio stabilisce un nuovo punto di riferimento su cui migliorare. A questo proposito, i risultati sono rilevanti dal punto di vista della produzione e aprono la strada alle indagini di follow-up nell'ANNO 3, quando sarà condotto un DOE completo per aumentare gradualmente il contenuto di Fumion e aumentare la conducibilità.

PARTE 2

2.1 Simulazione numerica multiD di una Membrana Composita a Scambio Anionico per Elettrolizzatori

2.1.1 Descrizione delle attività svolte

Le attività svolte hanno finora riguardato lo studio della modellistica multi-dimensionale di elettrolizzatori alcalini con particolare riguardo allo studio dell'influenza delle caratteristiche della membrana a scambio anionico sulle prestazioni elettrochimiche in merito a efficienza e densità di potenza del sistema.

Il riferimento sperimentale sarà analogo a uno studio già pubblicato su una cella di elettrolisi con area della membrana pari a 2 cm², per la valutazione della curva caratteristica tensione-corrente. La cella elettrolitica è stata testata con flusso di 100 mL/min di soluzione di acqua distillata 0.5M KOH, mentre il flusso di H₂ viene misurato al catodo [1]. Analoghe caratteristiche presenta una cella di elettrolisi in configurazione zero-gap immersa in una soluzione di KOH [1]. Entrambe le configurazioni testate potranno essere funzionali alla validazione del modello di cui è oggetto il presente deliverable.

Le attività sviluppate prevederanno infatti l'implementazione di un modello che rappresenti il comportamento della cella di elettrolisi in modo da valutarne la curva caratteristica tensione-corrente al variare delle caratteristiche della membrana composita, mettendo in evidenza il ruolo della inversione di fase del polimero sulle caratteristiche elettrochimiche della cella di elettrolisi, e considerando le diverse proprietà di conducibilità ionica ottenute sperimentalmente.

A tale scopo sarà implementato su COMSOL o software equivalente CFD (e.g. FLUENT) un modello multi-D nel quale saranno definite le equazioni principali di conservazione e bilancio [2] con approccio Euleriano-Euleriano simile a quanto riportato in [3,4], e ricordate di seguito:

- Equazione di continuità di massa:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon \rho_m) + \nabla \cdot (\rho_m \vec{v}_m) = 0 \quad (5)$$

Dove con il pedice m si intende si intendono le proprietà scalari e vettoriali mediate sulle varie specie e varie fasi (elettrolita e gas), come riportato nelle equazioni a seguire.

$$\vec{v}_m = \frac{\sum_{k=1}^n s^k \rho^k \vec{v}^k}{\rho_m}$$

$$\rho_m = \sum_{k=1}^n s^k \rho^k \quad (6)$$

- Equazione di conservazione della quantità di moto, scritta per le varie fasi del sistema elettrochimico:

$$\frac{1}{\varepsilon} \left[\frac{\partial}{\partial t} (\rho_m \vec{v}_m) + \frac{1}{\varepsilon} \nabla \cdot (\rho_m \vec{v}_m \vec{v}_m) \right] = -\nabla p + \rho_m \vec{g} + \vec{F} + S_u \quad (7)$$

Dove con il pedice m si intende si intendono le proprietà scalari e vettoriali mediate sulle varie fasi (elettrolita e gas) e con il pedice u si intende che il termine di sorgente è riferito alla quantità di moto;

- Equazione di conservazione delle specie (con k si fa riferimento all'acqua, idrossido di potassio (KOH), idrogeno ed ossigeno):

$$\varepsilon \frac{\partial C_i^k}{\partial t} + \nabla \cdot \left(\gamma_i C_i^k \vec{\nabla}_m \right) = \nabla \cdot \left[\sum_{k=1}^n D_i^{k,eff} \nabla (s^k C_i^k) \right] + S_i \quad (8)$$

Nella quale compaiono i termini convettivi, diffusivi e di sorgente della generica specie i (presenti là dove ci siano flussi dall'esterno di nuove specie come inlet di elettrolita o outlet di idrogeno/ossigeno)

- Equazione di trasferimento di densità di corrente per unità di volume j per gli elettrodi (basata su equazione di Butler-Volmer):

$$j = a_{NE} i_{0,NE} (1 - s^e) \left[\left(\frac{C_{OH^-}}{C_{OH^-}^{ref}} \right)^2 \left(\frac{C_{H_2}}{C_{H_2}^{ref}} \right) \exp \left(\frac{\alpha_a F \eta_{NE}}{RT} \right) - \left(\frac{C_{H_2O}}{C_{H_2O}^{ref}} \right)^2 \exp \left(\frac{-\alpha_c F \eta_{NE}}{RT} \right) \right]$$

$$j = a_{PE} i_{0,PE} (1 - s^e) \left[\left(\frac{C_{OH^-}}{C_{OH^-}^{ref}} \right)^2 \exp \left(\frac{\alpha_a F \eta_{PE}}{RT} \right) - \left(\frac{C_{O_2}}{C_{O_2}^{ref}} \right)^{1/2} \left(\frac{C_{H_2O}}{C_{H_2O}^{ref}} \right) \exp \left(\frac{-\alpha_c F \eta_{PE}}{RT} \right) \right] \quad (9)$$

- Espressione degli over-potenziali di superficie, scritti lato catodico ed anionico:

$$\eta_{NE} = \phi_s - \phi_e - E_{NE}$$

$$\eta_{PE} = \phi_s - \phi_e - E_{PE} \quad (10)$$

Dove con il pedice s si fa riferimento alle equazioni per la fase solida e con il pedice e per la fase elettrolitica.

- Equazione di conservazione delle specie ioniche, scritta per l'elettrolita,

$$\frac{\nabla \cdot \left(\frac{(z_{OH^-} F)^2 D_{OH^-}^{eff} C_{OH^-}}{RT} \nabla \phi_e \right)}{\text{conduction}} + \frac{\nabla \cdot (z_{OH^-} F D_{OH^-}^{eff} \nabla C_{OH^-})}{\text{diffusion}} + j = 0 \quad (11)$$

Nell'ultima equazione il termine $D_{OH^-}^{eff}$ indica la diffusività della membrana, anche funzione della temperatura T e della concentrazione di KOH. Tale parametro può essere espresso attraverso correlazioni di origine sperimentale, ad esempio tramite la seguente formula [5,6] o simili:

$$D_{OH^-}^{eff} = -204.1w - 0.28w^2 + 0.5332(wT) + 20720 \left(\frac{w}{T} \right) + 0.1043w^3 - 0.00003(w^2 T^2) \quad (12)$$

Particolare attenzione sarà posta sugli effetti della temperatura sulle performance della membrana, ragionevoli assunzioni saranno effettuare per testare il sistema sotto condizioni operative vicine a quelle che la membrana si troverà ad affrontare durante condizioni reali di funzionamento.

Sarà infine fondamentale l'imposizione delle condizioni al contorno opportune, in termini di corrente ovvero differenza di potenziale, in modo da imporre determinate condizioni sulla curva di polarizzazione operativa della cella di elettrolisi.

L'implementazione del modello, validato mediante confronto con i dati sperimentali, consentirà di ottenere i seguenti principali risultati:

- Confronto numerico-sperimentale della curva di polarizzazione per diverse tipologie di membrana.
- Studio della distribuzione della concentrazione di idrogeno nella cella elettrolitica per diverse condizioni operative in termini di I-V.
- Studio di diverse geometrie della cella elettrolitica quanto, ad esempio, alla distanza membrana-elettrodo.
- Studio dell'effetto della temperatura sulle prestazioni della cella elettrolitica mediante assunzioni ragionevoli sulle proprietà di trasporto, ovvero basandosi su misure sperimentali delle stesse proprietà.

Lista dei simboli

- ρ : densità (kg/m^3)
- ε : porosità della membrana;
- \vec{v} : campo vettoriale di velocità in mezzo poroso (m/s)
- P : pressione (Pa)
- \vec{g} : accelerazione gravitazionale (m/s^2)
- \vec{F} : Forze di Volume, per unità di volume (N/m^3)
- S : termine di sorgente
- s : frazione volumetrica
- C : concentrazione molare di specie (m/s);
- D : diffusività (m^2/s);
- γ : fattore avvevivo
- α_a : coefficiente di trasferimento di corrente anionico
- α_c : coefficiente di trasferimento di corrente cationico
- F : costante di Faraday
- R : costante universale dei gas
- T : temperatura assoluta (K)
- s^g : frazione volumetrica occupata dal gas
- a_{NE} : rapporto tra frazione di superficie attiva, rispetto ad unità di volume di elettrodo negativo (m^2/m^3)
- a_{PE} : rapporto tra frazione di superficie attiva, rispetto ad unità di volume di elettrodo positivo (m^2/m^3)
- η_{NE} : over-potenziale (elettrodo negativo) (V)
- η_{PE} : over-potenziale (elettrodo positivo) (V)
- j : densità di corrente di trasferimento volumetrica (A/m^3)
- $i_{o,NE}$: densità di corrente, elettrodo negativo (A/m^2);
- $i_{o,PE}$: densità di corrente, elettrodo positivo (A/m^2);

PARTE 3

3.1 Modello tridimensionale ad elementi finiti della macchina commerciale per electrospinning FLUIDNATEK LE-100

3.1.1 Introduzione

L'elettrospinning è un processo efficace ed economico per la produzione di nanofibre da micro a nanoscala, manipolando soluzioni polimeriche sotto l'effetto di un campo elettrostatico ad alta tensione [7]. È stato concepito per superare diversi limiti dei processi tradizionali in termini di fattibilità, sostenibilità e riproducibilità. In generale, l'elettrofilatura è un'applicazione appartenente all'elettroidrodinamica [8], nota anche come elettrofluidodinamica [9] o elettrocinetica [10], che studia l'interazione dinamica di fluidi elettricamente carichi con un campo elettrico. L'elettrofilatura è stata utilizzata con successo per la progettazione di nanofibre e membrane con caratteristiche peculiari in termini di morfologia, composizione e diverso ordine strutturale [11,12]. Esempi recenti sono la produzione di membrane per la generazione di idrogeno [13,14], celle a combustibile [15], separatori di batterie [16] e supercondensatori [17].

Nonostante i numerosi campi in cui l'elettrofilatura ha dimostrato un grande potenziale, le applicazioni industriali su larga scala sono ancora relativamente rare a causa di problemi irrisolti e difficoltà inerenti alle tecniche ad alta tensione. Ad esempio, le fibre sono spesso orientate in modo casuale, mentre è auspicabile avere fibre allineate negli odierni campi emergenti (ad esempio, microelettronica e medicina rigenerativa); il controllo preciso del posizionamento, delle dimensioni e della morfologia delle fibre è ancora difficile, soprattutto a basse tensioni; i materiali nanofibrosi elettrofilati possono presentare deformazioni e danni che possono portare a rotture del materiale.

Il processo di elettrofilatura è influenzato da un gran numero di fattori che possono essere suddivisi in tre gruppi principali: soluzione polimerica, processo e parametri ambientali [18]. Il dispositivo primario di elettrofilatura è costituito da un alimentatore ad alta tensione, uno spinneret e un collettore. Il dispositivo può essere utilizzato secondo due metodi principali: il primo richiede il controllo del volo del getto manipolando il campo elettrico, mentre il secondo richiede l'uso di un dispositivo di raccolta dinamico. In entrambi i metodi, i parametri di processo che influenzano principalmente l'elettrofilatura sono la tensione applicata, la distanza tra la punta dell'ago e il collettore a terra e il design del collettore. Per la progettazione dei materiali è fondamentale comprendere a fondo l'effetto di questi parametri. In passato, ciò è stato generalmente realizzato attraverso modelli numerici tridimensionali [19-21].

Il presente lavoro studia l'effetto di alcuni parametri di processo relativi a una macchina di elettrofilatura commerciale, ovvero la FLUIDNATEK LE-100. La nostra attenzione si concentra sulla distribuzione del campo elettrico e sugli effetti di bordo per differenti posizioni dello spinneret rispetto al collettore.

Il lavoro si propone di comprendere la distribuzione delle linee di campo, in particolare sulla punta dell'ago e agli angoli e bordi del collettore, e il suo effetto sulla stabilità della produzione. A tal fine, abbiamo sviluppato un modello tridimensionale della macchina agli elementi finiti attraverso il software commerciale Comsol, che ci permetterà di studiare le varie fisiche accoppiate. In questa fase, la nostra formulazione si basa sulle leggi elettrostatiche stazionarie che impiegano il potenziale elettrico scalare come variabile indipendente.

3.1.2 Modellazione della macchina per electrospinning

Il lavoro svolto ha riguardato l'analisi del campo elettrico all'interno della macchina per elettrofilatura di Bionicia, la FLUIDNATEK LE-100. Lo studio è stato condotto utilizzando Comsol Multiphysics 6.1. In primo luogo, la macchina è stata modellata in Autocad 3D.

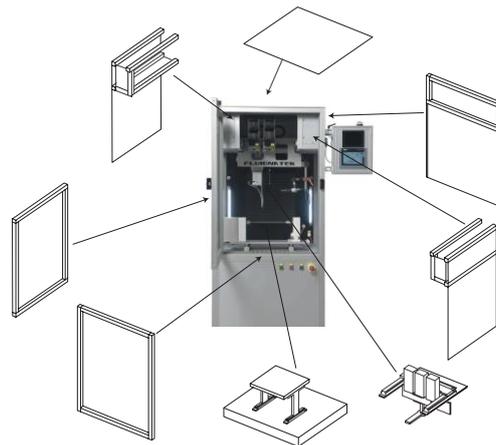


Fig. 18. Disegno con vista esplosa della macchina per elettrofilatura/spruzzatura Fluidnatek® LE-100.

La Fig. 18 rappresenta un disegno esplosa delle superfici esterne della macchina per l'elettrofilatura e dei componenti principali situati al suo interno, ossia la superficie di spruzzatura e la struttura meccanica che consente di muovere l'ago durante la procedura di spruzzatura tramite un pannello di controllo esterno.

La geometria 3D è stata quindi importata in Comsol; ogni componente è stato definito come un dominio con un materiale specifico, come mostrato nella Fig. 19.

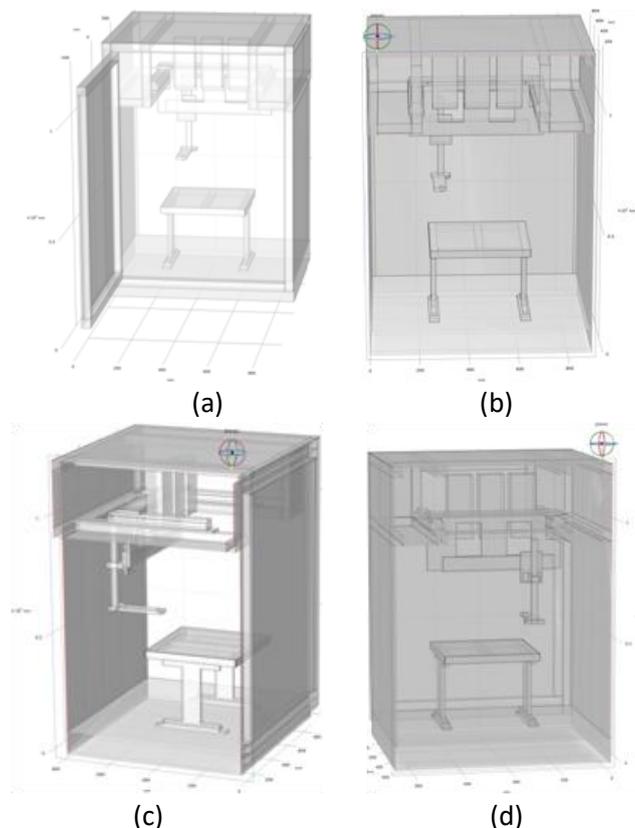


Fig. 19. Macchina per elettrofilatura/spruzzatura da laboratorio Fluidnatek® LE-100modellata in Comsol.

La macchina per l'elettrofilatura è dotata di un ago in acciaio su cui viene applicato un potenziale elettrico. L'indagine mira a modellizzare l'andamento dell'intensità del campo elettrico immediatamente sotto l'ago. L'interfaccia elettrostatica, che si trova nel ramo AC/DC del software, può essere utilizzata per calcolare il

campo elettrico, il campo di spostamento elettrico e la distribuzione di potenziale nei dielettrici quando la distribuzione della carica elettrica è esplicitamente prescritta.

L'interfaccia di fisica stazionaria, integrata in Comsol, è stata utilizzata per risolvere le leggi dell'elettrostatica:

$$\nabla D = \rho_V \quad (13)$$

$$E = -\nabla V \quad (14)$$

dove D è il campo di spostamento elettrico, ρ_V è la densità di carica volumetrica, E è il campo elettrico e V il potenziale. Per un'analisi preliminare sono state considerate le seguenti condizioni al contorno:

- Il nodo Terra è la condizione di potenziale nullo ($V = 0$) sui domini selezionati. Può essere anche applicato a quei contorni del modello tridimensionale rispetto ai quali si deve ottenere una simmetria dispari del potenziale V .
- Il nodo Potenziale Elettrico permette di definire un valore noto del potenziale sui domini selezionati.
- Il nodo Piano di Simmetria permette di implementare le condizioni al contorno di Neumann o Dirichlet rispettivamente nel caso di simmetria o antisimmetria del campo elettrico rispetto alla superficie limite. Nel caso in esame è stata applicata la condizione di Neumann

$$nE = 0 \quad (15)$$

che corrisponde a forzare la componente normale del campo elettrico a un valore nullo.

La prima condizione è stata assegnata alla base del dispositivo, la seconda alla punta dell'ago e la terza è stata inizialmente assegnata alle superfici laterali della macchina. Tuttavia, per limitare il dominio di simulazione in Comsol, viene definito un volume delimitato che include il dispositivo in esame. È necessario includere uno spazio libero sufficiente intorno al dispositivo in analisi, in modo che i confini artificiali esterni non influenzino i calcoli del campo nel volume di calcolo. Sono disponibili diverse opzioni per troncatura artificialmente il dominio di simulazione. In questo caso abbiamo applicato i domini a elementi infiniti, che permettono di realizzare uno speciale dominio con coordinate scalari, i cui confini esterni possono essere considerati virtualmente a una distanza sufficientemente grande dal dispositivo principale oggetto di studio. Questo strato è stato costruito per differenza di volume tra due sfere concentriche rispettivamente di raggio 2,0 m e 1,5 m, il cui centro coincide con quello della macchina per l'elettrofilatura, come mostrato nella Fig. 20

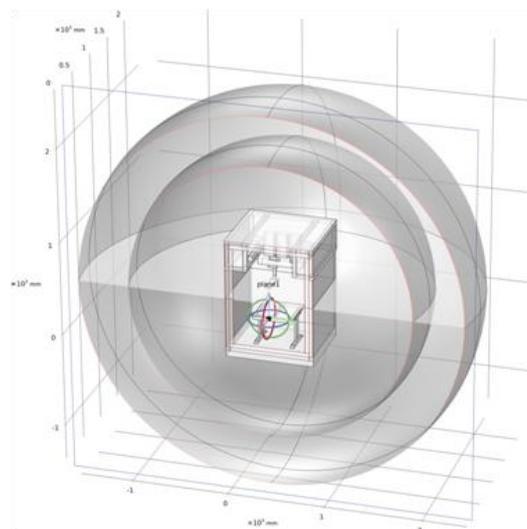


Fig. 20. Modellizzazione del dominio agli elementi infiniti.

3.1.3 Risultati

La macchina per l'elettrofilatura modellata in Comsol e meshata con una maglia tetraedrica è rappresentata in Fig.21.

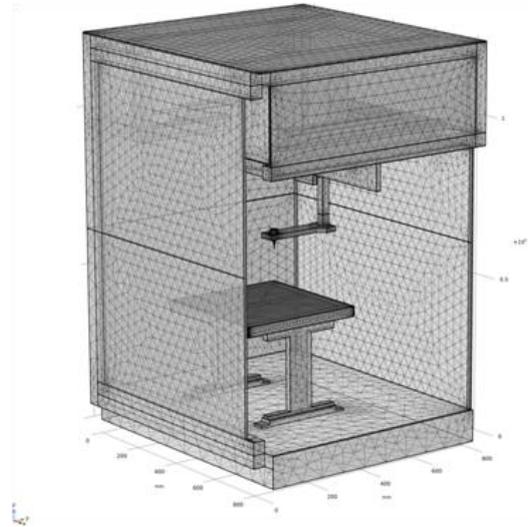


Fig. 21. Maglia tetraedrica del box della macchina per l'elettrofilatura e dei suoi componenti interni per il calcolo del campo elettrico nell'intero dominio di simulazione.

I principali componenti del sistema sono:

- il tavolo, le cui gambe sono realizzate in materiale dielettrico e il piano, invece, in acciaio;
- una serie di dispositivi installati nella parte superiore del box, che realizzano le piste per il movimento trasversale e longitudinale dell'elemento a L che sostiene l'ago (illustrato in Fig. 22);
- l'ago di acciaio sul quale è stato applicato un potenziale $V_0 = 1000V$.

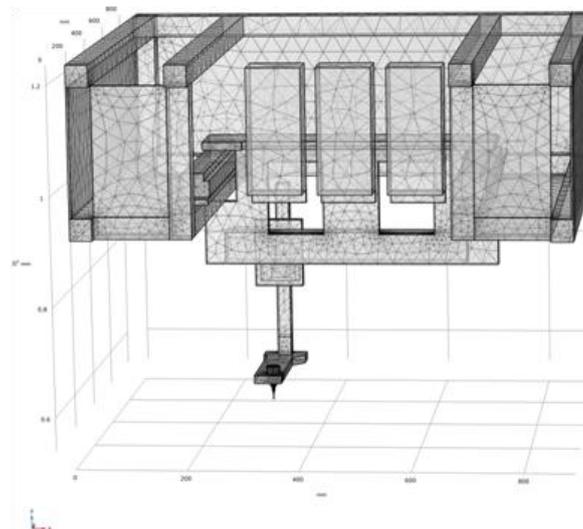


Fig. 22. Struttura superiore con piste per il movimento trasversale e longitudinale dell'elemento a L che sostiene l'ago ad alta tensione.

La distribuzione del campo elettrico all'interno del dispositivo è ottenuta in Comsol considerando l'ago mostrato in Fig. 23(a) e il corrispondente modello 3D rappresentato in Fig. 23(b). Per studiare il campo elettrico e il potenziale intorno all'ago è stato considerato un volume d'aria generato per estrusione dal

piano del tavolo. È stato inoltre costruito un piano di taglio perpendicolare al tavolo, sul quale sono stati valutati il campo elettrico e la distribuzione delle linee di flusso. Sulla superficie del tavolo è stato valutato solo il campo elettrico. Lo studio è stato condotto per due diverse configurazioni operative: la prima con l'ago allineato con il centro del tavolo e la seconda con l'ago vicino al bordo.

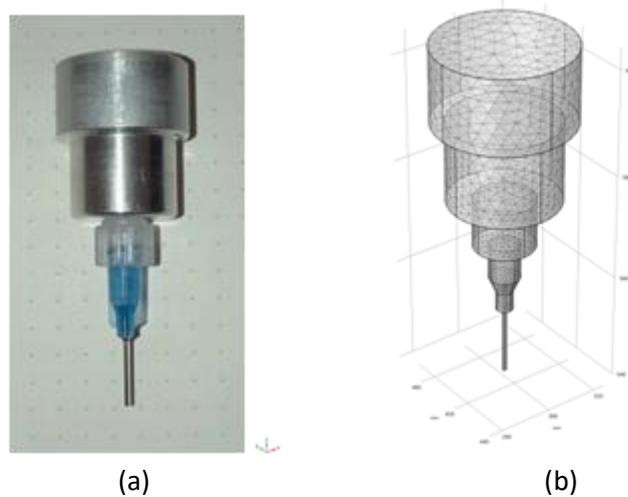


Fig. 23. Un confronto tra la vera punta a) e il corrispondente modello Comsol a maglie b).

La Fig. 24 mostra la distribuzione del campo elettrico sul piano del tavolo per due diverse posizioni dell'ago: al centro del tavolo (cioè, $x_N = 460$ mm, $y_N = 294$ mm, $z_N = 539$ mm) e vicino al bordo del tavolo (cioè, $x_N = 580$ mm, $y_N = 294$ mm, $z_N = 539$ mm).

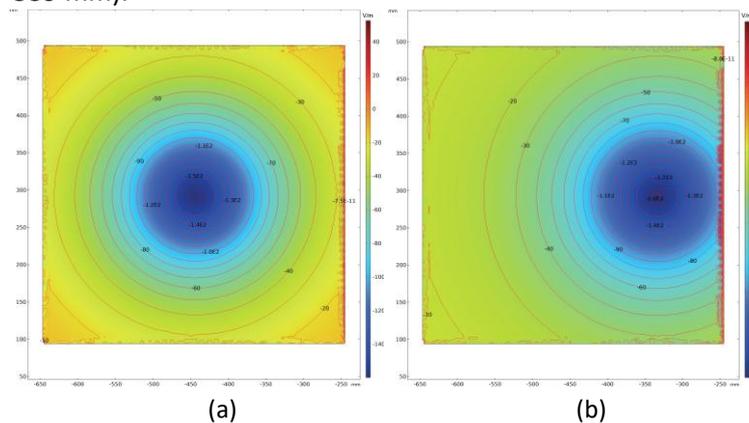


Fig. 24. Andamento del campo elettrico per due diverse posizioni dell'ago sopra l'area di lavoro: $x_N = 460$ mm, $y_N = 294$ mm, $z_N = 539$ mm (a) e $x_N = 580$ mm, $y_N = 294$ mm, $z_N = 539$ mm (b).

Nei due casi analizzati, la distribuzione del vettore \vec{E} e delle linee equipotenziali è abbastanza simile. La regione al di sotto dell'ago non sembra essere influenzata dai confini del tavolo. Pertanto, la diffusione delle nanofibre sul collettore può essere controllata in modo uniforme sull'intera area di lavoro del tavolo.

La Fig. 25 mostra la distribuzione del campo elettrico su un piano di taglio frontale xz tra l'ago e la superficie del tavolo, per le precedenti posizioni dell'ago. Nei due casi, le linee del campo elettrico entrano perpendicolarmente alla superficie del tavolo. Quando l'ago è vicino a uno dei bordi del tavolo, gli effetti di distorsione sono visibili sul lato opposto; le linee di campo appaiono più vicine e a banda prima di entrare perpendicolarmente nel tavolo. Anche in questo caso, i risultati confermano che la deposizione delle nanofibre può essere controllata su tutta la superficie di lavoro; non si osserva la presenza di effetti di bordo che potrebbero limitare il processo di elettrofilatura.

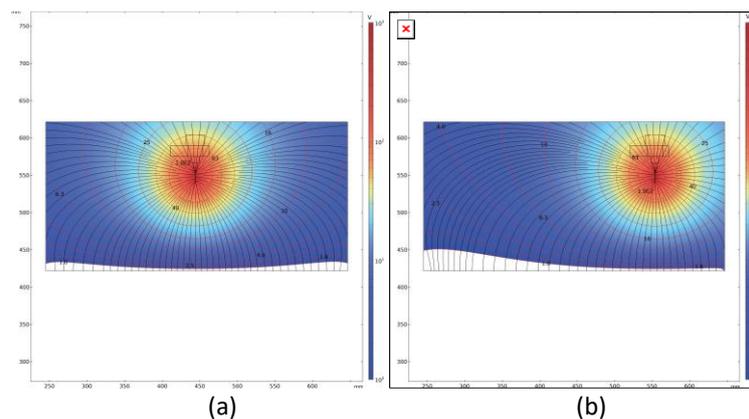


Fig. 25. Distribuzione del campo elettrico su un piano di taglio frontale, tra l'ago e la superficie del tavolo per due diverse posizioni dell'ago $x_N = 460$ mm, $y_N = 294$ mm, $z_N = 539$ mm (a) e $x_N = 580$ mm, $y_N = 294$ mm, $z_N = 539$ mm (b).

3.1.4 Conclusioni

Lo studio riguarda lo sviluppo di un modello a elementi finiti di una macchina di elettrofilatura reale, nel software commerciale Comsol Multiphysics, con l'obiettivo di studiare la distribuzione del campo elettrico. La posizione dell'ago può essere controllata lungo le tre direzioni spaziali x , y e z . Viene studiata la distribuzione del campo elettrico per due diverse posizioni dell'ago. In effetti, il profilo del campo elettrico desiderato potrebbe essere influenzato dalla variazione della posizione dell'ago; tuttavia, per la distribuzione del campo elettrico sulla superficie del collettore si osservano effetti limitati sui bordi (che potrebbero influire sulla qualità del processo di elettrofilatura). Questo lavoro rappresenta la fase iniziale di un'attività di ricerca continua. Ovviamente, le proprietà della soluzione polimerica - ad esempio, viscosità, peso specifico, proprietà di polarizzazione - hanno un'influenza significativa sul processo di elettrofilatura e richiedono un modello magnetoidrodinamico per simulare l'interazione tra campo di flusso e campo elettrico. È inoltre necessaria un'analisi approfondita della possibilità di verifica sperimentale dei risultati ottenuti.

Riferimenti Bibliografici

- [1] Rakhshani, S.; Araneo, R.; Pucci, A.; Rinaldi, A.; Giuliani, C.; Pozio, A. Synthesis and Characterization of a Composite Anion Exchange Membrane for Water Electrolyzers (AEMWE). *Membranes*, **2023**, *13*, 109.
- [2] Rodríguez, J.; Amores, E. CFD Modeling and Experimental Validation of an Alkaline Water Electrolysis Cell for Hydrogen Production. *Processes*, **2020**, *8*, 1634.
- [3] Cordiner S.; Lanzani S.P.; Mulone V. 3D effects of water-saturation distribution on polymeric electrolyte fuel cell (PEFC) performance. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2011**, *36*, 10366-10375.
- [4] Zarghami A.; Deen N.G.; Vreman A.W.; CFD modeling of multiphase flow in an alkaline water electrolyzer, *Chem Eng. Science*, **2020**, *227*, 115926.
- [5] Gilliam, R.J.; Graydon, J.W.; Kirk, D.W.; Thorpe, S.J. A review of specific conductivities of potassium hydroxide solutions for various concentrations and temperatures. *Int. Journal of Hydrogen Energy*, **2007**, *32*, 359–364.
- [6] Mulone V.; Karan K.; Analysis of capillary flow driven model for water transport in PEFC cathode catalyst layer; Consideration of mixed wettability and pore size distribution, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2013**, *38*, 558-569.
- [7] Guo Y.; Wang X.; Shen Y.; Dong K.; Shen L.; Alzlab A. A. Research progress, models and simulation of electrospinning technology: A review. *Journal of Materials Science*, **2022**, *57*, 58–104.
- [8] Vu T.H.; Nguyen H. T. et al. Enhanced electro-hydrodynamics for electrospinning a highly sensitive flexible fiber-based piezoelectric sensor. *ACS Appl. Electron. Mater.*, **2022**, *4/3*, 1301–1310.

- [9] Renkler N. Z.; Cruz-Maya I.; Bonadies I.; Guarino V. Electro fluid dynamics: A route to design polymers and composites for biomedical and bio-sustainable applications. *Polymers*, **2022**, 14, 4249.
- [10] Wu C.; Nagata S.; Tepper G. C.; McLeskey J.; James T. Electrokinetic separation of co-solutes into bimodal fibers by electrospinning. *Applied Physics Letters*, **2008**, 92/10, 032008.
- [11] Politi S. et al. Smart ecm-based electrospun biomaterials for skeletal muscle regeneration. *Nanomaterials*, **2020**, 10, 1781.
- [12] Ferrone E. et al. ZnO Nanostructures and Electrospun ZnO-Polymeric Hybrid Nanomaterials in Biomedical, Health, and Sustainability Applications. *Nanomaterials*, **2019**, 9, 1449.
- [13] Cai X. et al. Electrospinning of very long and highly aligned fibers. *Journal of Materials Science*, **2017**, 52, 14004–14010.
- [14] Oroujzadeh M. et al. Materials selection for choosing the best composite blend polymeric membrane for hydrogen/oxygen proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, **2022**, 538, 231566.
- [15] Aruna S. et al. Electrospinning in solid oxide fuel cells - A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2017**, 67, 673–682.
- [16] Di Carli M. et al. Preparation of electrospun membranes and their use as separators in lithium batteries, *Batteries*, **2023**, 9/4.
- [17] Lu X. et al. Electrospun nanomaterials for supercapacitor electrodes: Designed architectures and electrochemical performance. *Advanced Energy Materials*, **2017**, 7/2, 1601301.
- [18] Šušteršič T. et al. Numerical simulation of electrospinning process in commercial and in-house software pak. *Materials Research Express*, **2018**, 6/2, 025305.
- [19] Smółka K. et al. Three-dimensional computer models of electrospinning systems. *Open Physics*, **2017**, 15/1, 777–789.
- [20] Ismail et al. Simplified modeling of the electrospinning process from the stable jet region to the unstable region for predicting the final nanofiber diameter. *Journal of Applied Polymer Science*, **2016**, 133, 44112.
- [21] Qin Z. et al. Finite element method assisted design of needle less electrospinning systems for mass production of polymer nanofibers. *Chemical Engineering Science*, **2022**, 259, 117817.