



**MISSION
INNOVATION**

accelerating the clean energy revolution

POA MATERIALI AVANZATI PER L'ENERGIA

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

D3.3 - Modelli FEM e statistici

M. Di Carli, A. Pozio, A. Rinaldi



AGENZIA NAZIONALE PER LE NUOVE TECNOLOGIE,
L'ENERGIA E LO SVILUPPO ECONOMICO SOSTENIBILE

D3.3 - Modelli FEM e statistici

M. Di Carli, A. Pozio, A. Rinaldi

Dicembre 2024

Report MISSION INNOVATION

Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica - ENEA
Mission Innovation 2021-2024 - III annualità

Progetto: Piattaforma accelerata per i Materiali per l'Energia
Work package: WP3

Linea di attività LA 3.1: Modellazione di strutture composite: matrice polimerica/porosa + ionomero anionico,
per elettrolizzatori AEM. D3.3

Responsabile del Progetto: Massimo Celino (ENEA)

Responsabile della LA: Mariasole Di Carli (ENEA)

Indice

1	Risultati attesi	6
2	Risultati ottenuti	6
2.1	Avanzamento della ricerca rispetto allo stato dell'arte internazionale con riferimento ai risultati ottenuti.....	7
3	Prodotti attesi.....	7
4	Prodotti ottenuti.....	7
5	Analisi degli scostamenti su attività e risultati	8
6	Sintesi delle attività svolte.....	8
7	Dettaglio delle attività svolte	8
8	Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte.....	9
9	Pubblicazioni scientifiche	9
10	Eventi di disseminazione	9
11	Descrizione dei risultati ottenuti	9
11.1	Modellazione della cella elettrochimica in COMSOL Multiphysics	9
11.1.1	<i>Definizione del dominio della cella</i>	9
11.1.2	<i>Definizione delle equazioni elettrochimiche implementate in COMSOL Multiphysics.....</i>	11
11.1.3	<i>Descrizione delle condizioni al contorno.....</i>	14
11.1.4	<i>Descrizione dei coefficienti e parametri elettrochimici imposti.....</i>	16
11.1.5	<i>Validazione del modello: Curva di polarizzazione per le due membrane</i>	17
11.1.6	<i>Studio delle concentrazioni e flussi delle specie nel dominio.....</i>	17
11.1.7	<i>Analisi di sensibilità delle dimensioni geometriche della cella sulle performance elettrochimiche:.....</i>	19
11.1.8	<i>Water Uptake e spessore della membrana</i>	19
11.1.9	<i>Porosità e spessore degli elettrodi.....</i>	22
11.1.10.	<i>Carica fissa sulla membrana</i>	25
11.1.11.	<i>Condizione al contorno di concentrazione di acqua nelle sezioni anodiche/catodiche</i>	26
11.2	Trasporto ionico della membrana	28
11.2.1	<i>Inquadramento della fisica</i>	28
11.3	Modellistica avanzata per elettrolizzatori	29
11.	Modellizzazione discreta della soluzione polimerica	37
11.4	Modellizzazione continua della soluzione polimerica	40

Indice delle figure

- Figura 1: Dominio della cella elettrochimica: AEM (centro), catodo (sinistra) ed anodo (destra)
- Figura 2: Cella sperimentale utilizzata per la valutazione delle performance elettrochimiche delle AEM
- Figura 3: Dominio della cella elettrochimica, con definizione dei punti di applicazione delle condizioni al contorno
- Figura 4: Validazione curva di polarizzazione della cella elettrochimica con AEM Celgard/Fumion con dati sperimentali
- Figura 5: Concentrazioni delle specie elettrochimiche nello spessore della cella, per $I = 0.4 \text{ A/cm}^2$
- Figura 6: Flusso di H_2O ed OH nello spessore della cella, per $I = 0.4 \text{ A/cm}^2$
- Figura 7: Impatto della water uptake sull'andamento dei potenziali ionici ed elettrici nella cella
- Figura 8: Concentrazione di H_2O (sinistra) ed OH (destra) nello spessore della cella al variare della porosità della AEM
- Figura 9: Impatto dello spessore della membrana sulla distribuzione dei potenziali nel dominio elettrochimico
- Figura 10: Impatto dello spessore della AEM sulla curva di polarizzazione
- Figura 11: Impatto dello spessore della membrana sulla concentrazione di acqua nel dominio. A sinistra AEM di spessore $25 \mu\text{m}$, a destra AEM di spessore $200 \mu\text{m}$
- Figura 12: Concentrazione (sinistra) e flussi (destra) dello ione ossidrilico nel dominio al variare della porosità degli elettrodi
- Figura 13: Effetto della porosità degli elettrodi sull'utilizzo degli elettrodi (densità volumetrica di corrente di scambio)
- Figura 14: Mappa dei potenziali elettronici in funzione della water uptake della membrana e della porosità degli elettrodi
- Figura 15: Curva di polarizzazione per elettrodi di vario spessore
- Figura 16: Concentrazione degli ioni ossidrilici nel dominio elettrochimico al variare della concentrazione volumetrica di carica sulla AEM
- Figura 17: Performance della cella in funzione della differente carica volumetrica sulla AEM
- Figura 18: Concentrazione di H_2O e OH nel dominio in funzione della condizione al contorno di concentrazione di H_2O
- Figura 19: Potenziale elettrico di equilibrio anodico in funzione del tipo dell'entità e posizione della concentrazione di H_2O
- Figura 20: Disegno con vista esplosa della macchina per elettrofilatura/spruzzatura Fluidnatek® LE-100
- Figura 21: Macchina per elettrofilatura/spruzzatura da laboratorio Fluidnatek® LE-100 modellata in Comsol
- Figura 22: Modellizzazione del dominio agli elementi infiniti
- Figura 23: 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
- Figura 24: Struttura superiore con piste per il movimento trasversale e longitudinale dell'elemento a L che sostiene l'ago ad alta tensione
- Figura 25: Confronto tra la punta reale e il corrispondente modello Comsol con mesh
- Figura 26: Andamento del campo elettrico per due diverse posizioni dell'ago sopra l'area di lavoro: $x_N = 445 \text{ mm}$, $y_N = 294 \text{ mm}$, $z_N = 539 \text{ mm}$ (a) e $x_N = 555 \text{ mm}$, $y_N = 294 \text{ mm}$, $z_N = 539 \text{ mm}$ (b)
- Figura 27: Distribuzione del potenziale elettrico su un piano di taglio frontale, tra l'ago e la superficie del tavolo per due diverse posizioni dell'ago $x_N = 445 \text{ mm}$, $y_N = 294 \text{ mm}$, $z_N = 539 \text{ mm}$ (a) e $x_N = 555 \text{ mm}$, $y_N = 294 \text{ mm}$, $z_N = 539 \text{ mm}$ (b)
- Figura 28: Vista in pianta delle tre configurazioni
- Figura 19: Distribuzione del campo elettrico e del potenziale su un piano di taglio frontale, tra l'ago e la superficie del tavolo, per le tre diverse configurazioni
- Figura 30: Andamento di ΔE_z lungo x (a) e lungo y (b) per la configurazione 1
- Figura 31: Andamento di ΔE_z lungo x (a) e lungo y (b) per la configurazione 2
- Figura 32: Andamento di ΔE_z lungo x (a) e lungo y (b) per la configurazione 3
- Figura 33: Modello di getto elettrofilato in flessione
- Figura 34: Rappresentazione delle componenti della forza dissipativa agenti sul filamento di soluzione polimerica
- Figura 35: Modello a maglie 2D

Indice delle tabelle

Tabella 1 Specifiche dimensionali della cella elettrochimica ENEA, utilizzata per la validazione del modello

Tabella 2 Descrizione delle specie elettrochimicamente attive, risolte dal modello, con numero di carica

Tabella 3 Tabella riassuntiva delle condizioni al contorno implementate nel modello in COMSOL Multiphysics

Tabella 4 Parametri introdotti per la risoluzione delle equazioni elettrochimiche

Tabella 5: Valori minimo, medio e massimo del campo elettrico per le tre configurazioni

1 Risultati attesi

I risultati attesi si propongono di costruire due modelli:

- Un modello (in Comsol) computazionale TOP-DOWN agli elementi finiti che dalle specifiche della membrana e del processo ne preveda le performance.
- Un set di modelli (in MINITAB) euristico-statistici che attraverso una metodologia DOE estraggano dai risultati sperimentali le funzioni performance-parametri di processo per ogni sistema materiale considerato. Questi modelli potranno essere utilizzati anche successivamente al progetto per istruire reti neurali o informare sistemi AI per produzioni automatizzate.

Si prevede un focus sulla modellazione delle singole tecniche di electrospinning e spraying per poi spostare l'ambito su sistemi complessi multi-tecnica (almeno binari). Infine, i modelli dovevano essere calibrati e validati per i prototipi effettivi (calibrazioni in LA3.2) riflettendo anche lo scale-up implementato sulla linea LA3.3.

Nel D3.2 è descritta la creazione di una GUI web (basata su tecnologia ARCHIMEDE o equivalente) che interfacciasse i due modelli suddetti con la macchina (LA3.2) per il lancio del job.

Complessivamente l'attività è impostata in modo da consentire di modellare la relazione manufacturing-funzione delle membrane a scambio anionico, senza contemplare esplicitamente i meccanismi di base. Questo è ragionevole poiché le performance dei materiali ottenuti da electrospinning ed electrospraying sono fortemente dipendenti da un ordinamento sulla meso-scala piuttosto che da sole proprietà intrinseche (su scala atomica). Le predizioni saranno svolte per diverse classi di polimeri in base alla conducibilità ed alla stabilità chimica e/o meccanica. Si definiranno procedure di sintesi rapida per lo screening dei materiali attraverso procedure di caratterizzazione chimico fisica, condotte in LA3.2.

Riassumendo gli output del triennio:

D3.1 - Software: Prodotto software GUI per lancio del job al primo anno, ed aggiornato continuamente fino a fine progetto [M12].

D3.2 - Rapporto tecnico: "Manuale operativo per l'utilizzo del GUI" [M24].

D3.3 - Rapporto tecnico: "Modelli FEM e statistici" [M42].

2 Risultati ottenuti

- Modellazione di una singola cella per elettrolisi alcalina: validazione e analisi di sensibilità al variare dei parametri di design della membrana;
- Supporto alla creazione di un modello (su piattaforma Comsol©) computazionale di tipo multiphysics TOPDOWN, utilizzando la metodica agli elementi finiti (FEM) relativamente alla parte di trasporto di carica della membrana AEM. Il modello prende in considerazione proprietà microstrutturali diffusione e trasporto di massa, stabilità chimica, conduzione ionica (modello di processo a dominio intero) che tiene conto del campo elettrico effettivo al fine di arricchire la dotazione di strumenti previsionali del processo e dell'output (manuale istruzione per gli input del modello e l'interfacciamento con la GUI dell'infrastruttura di elettrofilatura e corredato dal file con estensione MPH del modello COMSOL relativo);
- Modello del processo di elettrofilatura in condizioni stazionarie che tiene conto del campo elettrico effettivo al fine di arricchire la dotazione di strumenti previsionali del processo e dell'output (contenente manuale istruzione per gli input del modello e corredato dal file con estensione MPH del modello COMSOL relativo).

2.1 Avanzamento della ricerca rispetto allo stato dell'arte internazionale con riferimento ai risultati ottenuti

La sintesi di membrane anioniche affidabili ed economiche, destinate all'uso come membrane a scambio anionico (AEM) in elettrolizzatori alcalini a membrana (AEM), rappresenta uno degli aspetti fondamentali per lo sviluppo di tecnologie per la produzione di idrogeno pulito. Il miglioramento della conduttività e della stabilità meccanica della membrana, insieme alla riduzione dei costi di produzione, costituiscono ancora sfide cruciali per realizzare appieno il potenziale degli AEM. I prodotti commerciali attualmente disponibili non soddisfano pienamente le specifiche richieste per questo tipo di materiali, risultano costosi e non esiste una produzione nazionale in grado di rispondere a una potenziale domanda interna. L'introduzione di un nuovo processo industriale per la produzione di membrane a conduzione anionica, partendo da diversi precursori polimerici ottenuti per sintesi, potrebbe agevolare le attività di ricerca e sviluppo in questo settore. Il modello proposto ha permesso di ottimizzare la predittività e l'accuratezza, considerando anche le sfide legate allo scale-up per le applicazioni ingegneristiche. Il modello formulato rappresenta una base solida per la creazione di un digital twin del processo di fabbricazione delle membrane a scambio anionico (AEM). In questo ambito, è stato sviluppato un modello elettrochimico semplificato per una singola cella di elettrolisi dell'acqua con membrana a scambio anionico (AEMWE), validato mediante confronto con la curva di polarizzazione. I risultati numerici ottenuti mostrano una buona corrispondenza con i dati sperimentali.

3 Prodotti attesi

D3.1: Prodotto software GUI per lancio del job al primo anno, ed aggiornato continuamente fino a fine progetto. Software. **D3.2:** Manuale operativo per l'utilizzo del GU. Rapporto tecnico. **D 3.3:** Modelli FEM e statistici. Rapporto tecnico.

- Sviluppo di modello su Comsol-Multiphysics, computazionale TOP-DOWN agli elementi finiti che dalle specifiche della membrana e del processo ne preveda le performance.
- Un set di modelli (in MINITAB) euristico-statistici che attraverso una metodologia DOE estraggano dai risultati sperimentali le funzioni performance-parametri di processo per ogni sistema materiale considerato. Questi modelli potranno essere utilizzati anche successivamente al progetto per istruire reti neurali o informare sistemi AI per produzioni automatizzate;

4 Prodotti ottenuti

- Realizzazione di un modello su Comsol-Multiphysics, V6.0 (<https://drive.google.com/file/d/1HJQLbeUWHmC1B5pcZwLxOVZTV1OGzQ/view?usp=sharing>)
- Relazione tecnica-Servizio di modellistica avanzata per elettrolizzatori/trasporto ionico della membrana
- Relazione tecnica-Servizio di modellistica avanzata per elettrolizzatori/processo elettrofilatura a dominio intero

5 Analisi degli scostamenti su attività e risultati

L'acquisizione di materiali e forniture previste per lo svolgimento dell'attività ha subito ritardi accumulati nel corso del triennio oltre alla carenza di personale, l'assegno di ricerca biennale richiesto per la modellistica FEM non è stato assegnato e pertanto si è resa necessaria la proroga di 6 mesi.

6 Sintesi delle attività svolte

Sviluppo di un modello numerico da implementare nel software commerciale agli elementi finiti Comsol Multiphysics, con l'obiettivo di studiare lo scambio di portatori all'interno di una membrana a scambio anionico (AEM); 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, rappresentando la fase iniziale di un'attività di ricerca continua; modellazione della cella di elettrolisi in Comsol Multiphysics, strumento numerico che ha messo in evidenza il ruolo della membrana a scambio ionico sul funzionamento del dispositivo elettrochimico.

7 Dettaglio delle attività svolte

Il processo di elettrolisi alcalina prevede una serie di fenomeni che avvengono simultaneamente, di natura elettrochimica, di trasporto di massa e di carica elettrica. Avvalendosi esclusivamente della pratica sperimentale è difficile separare i contributi dei vari fenomeni che avvengono all'interno della cella sulle performance elettrochimiche. Pertanto, l'affiancamento di un modello numerico ai dati sperimentali è di fondamentale importanza come strumento di ottimizzazione e di valutazione dei singoli fenomeni. È stato implementato un modello semplificato che risolve efficacemente le equazioni del dominio elettrochimico della elettrolisi anionica alcalina. Il modello è stato validato con i dati sperimentali, in particolare, con la curva di polarizzazione ottenuta a condizioni di funzionamento a regime stazionario. I risultati mostrano che il modello è particolarmente accurato, con errori relativi dell'ordine del 2-3 % nella vasta regione di funzionamento $0.1-0.6 \text{ A/cm}^2$, e scostamenti leggermente superiori per densità di correnti superiori e inferiori. Il modello fornisce la distribuzione delle concentrazioni e dei flussi delle differenti specie elettrochimiche attive all'interno del dominio. L'attenta analisi di questi ultimi campi scalari ha consentito di giustificare l'accuratezza e consistenza dei risultati ottenuti. Inoltre, concentrazioni e flussi consentono di comprendere il reale effetto delle modifiche del layout sulle performance elettrochimiche del dispositivo. L'importanza del ruolo della membrana di scambio anionico sulle performance elettrochimiche della intera cella è stata posta in dovuta evidenza mediante l'osservazione e il commento dei risultati ottenuto dal modello. In particolare, è stata effettuata una analisi di sensibilità delle caratteristiche geometriche (spessore) e microstrutturali (frazione volumetrica di elettrolita nella membrana, o water uptake). I risultati hanno mostrato come un ridotto spessore ed una superiore frazione volumetrica elettrolitica favoriscano l'aumento delle prestazioni. Inoltre, è stato valutato l'impatto di una carica volumetrica superficiale della membrana, i cui risultati mostrano un lieve aumento del potenziale elettronico elettrodico. Inoltre, il modello può essere utilizzato come strumento di design ed ottimizzazione delle caratteristiche geometriche dell'intera cella, fornendo valori ottimi di spessore e porosità degli elettrodi al variare delle condizioni operative. I risultati dimostrano come il regime di funzionamento a cui la cella elettrolitica lavora (densità di corrente) influenzi la scelta del layout ottimale. Il modello è stato concepito come piattaforma per lo studio di differenti fenomeni e dispositivi elettrochimici per la conversione di energia. Pertanto, potrebbe essere adattato semplicemente ad altri dispositivi (batterie o celle a combustibile) e/o ad altri design.

La scelta di un solutore numerico multi-fisico (COMSOL Multiphysics) è stata adottata per poter semplicemente aggiungere nuovi domini, tra cui quello meccanico strutturale e termodinamici. L'aggiunta di tali ulteriori domini fisici potrebbe essere in grado di confermare e/o modificare i risultati ottenuti, fornendo una ottimizzazione multi-fisica di valore superiore rispetto a quella già effettuata, soprattutto per applicazioni industriali.

8 Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte

L'Università La Sapienza, Dipartimento di Ingegneria Elettrica, è stata individuata come fornitore unico per una fornitura di servizi di supporto alla modellistica avanzata per elettrolizzatori.

L'università di Tor Vergata di Roma per il co-tutoraggio del modello FEM Comsol per la parte di microfluidica, durabilità e stabilità chimica.

9 Pubblicazioni scientifiche

G. Di Lorenzo, E. Stracqualursi, R. Araneo, A. Pozio, A. Rinaldi and L. A. Hein, "3D FEM Simulation of Electrospinning Machine for the Study of Full-Scale Electrostatic Field on the Electrohydrodynamic Process," 2023 IEEE International Conference on Environment and Electrical Engineering and 2023 IEEE Industrial and Commercial Power Systems Europe (EEEIC / I&CPS Europe), Madrid, Spain, 2023, pp. 1-5, doi: 10.1109/EEEIC/ICPSEurope57605.2023.10194714

10 Eventi di disseminazione

- 2024 IEEE International Conference on Environment and Electrical Engineering
- 2024 IEEE Industrial and Commercial Power Systems Europe (EEEIC/I&CPS Europe)-Influence of microstructure and Design Features for an Anion-Exchange Membranes (AEM) Alkaline Water Electrolyzer Through Modeling. L. Bartolucci et al. June 2024

11 Descrizione dei risultati ottenuti

11.1 Modellazione della cella elettrochimica in COMSOL Multiphysics

11.1.1 Definizione del dominio della cella

La cella elettrochimica è stata modellata seguendo alcune assunzioni semplificative, e in particolare in modo da rappresentare il setup e le condizioni operative dell'esperimento descritto in Rakhshani et al. [3]. La rappresentazione del dominio considerato in COMSOL Multiphysics (v 6.0) è riportata in Figura 20, dove sono evidenti le tre principali sezioni costituenti la cella, i due elettrodi porosi, catodo a sinistra ed anodo a destra, membrana a scambio anionico (AEM) al centro. Per tutti i risultati presentati, in cui si mostrerà l'andamento di alcune variabili in funzione dello spessore della cella, si farà sempre riferimento allo schema riportato in Figura 20. In relazione alle dimensioni trasversali rispetto all'asse della cella elettrochimica, l'assunzione 1D del dominio si è potuta adottare visto il conseguente carattere mono-dimensionale dei fenomeni elettrochimici e di trasporto ionico. Le equazioni elettrochimiche, descritte nella Sez. 11.1.2, sono risolte nel dominio considerando il carattere volumetrico reale dei componenti elettrochimici. Le dimensioni della cella

elettrochimica di riferimento sono riportate in Tabella 5. I risultati saranno presentati anche in relazione a diversi spessori della cella, per verificare l'impatto sulle prestazioni elettrochimiche.

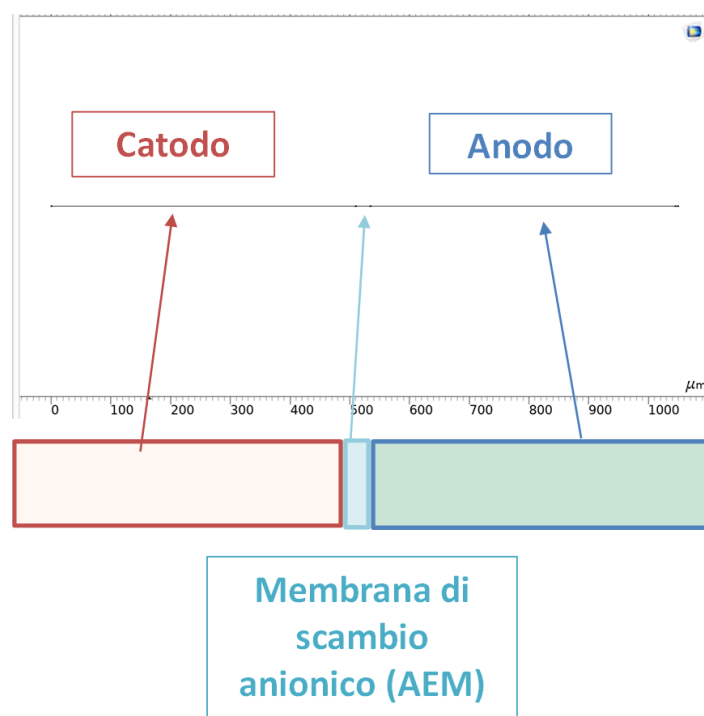


Figura 20 Dominio della cella elettrochimica: AEM (centro), catodo (sinistra) ed anodo (destra)

Tabella 5 Specifiche dimensionali della cella elettrochimica ENEA, utilizzata per la validazione del modello

Sezione	Valore
Spessore Catodo	510 μm
Spessore Anodo	510 μm
Spessore Membrana	25-130 μm

11.1.2 Definizione delle equazioni elettrochimiche implementate in COMSOL Multiphysics

In questa sezione vengono riportate le equazioni rappresentative dei fenomeni elettrochimici, risolte nel continuo in regime stazionario mediante COMSOL Multiphysics, nel dominio descritto nella sezione 11.1.1. Risolvendo le equazioni nel continuo, su scale molto superiori rispetto a quella molecolare, è valida ovunque la Eq.1, che impone le condizioni di elettro-neutralità:

$$(1) \quad \sum z_i c_i = 0$$

Con z si intende il numero di carica e con c la concentrazione delle specie elettrochimiche, con il pedice i , invece, viene fatto riferimento alle specie elettrochimiche presenti nel dominio, che sono complessivamente 5 ed elencate con il numero di carica in Tabella 6:

Tabella 6 Descrizione delle specie elettrochimicamente attive, risolte dal modello, con numero di carica

Specie elettrochimica	Numero di carica
OH	-1
K	+1
H2O	0
H2	0
O2	0

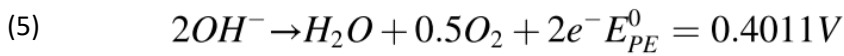
Per quanto concerne i domini, sia elettrodi che membrana di scambio ionico, vengono risolte le seguenti equazioni:

$$(2) \quad \nabla \cdot \mathbf{J}_i + \mathbf{u} \cdot \nabla c_i = R_i$$

Nella Eq. 2, viene riportata la relazione tra la sorgente volumetrica di specie elettrochimiche R_i , nel nostro caso ioni ossidrilici, flussi molari ionici (J_i) e gradienti di concentrazione. Il modello consente di introdurre anche un parametro convettivo, ossia un valore univoco di velocità macroscopica (effetto convettivo), nel nostro caso posto uguale a zero. La sorgente volumetrica di specie viene esplicitata nella Eq. 3:

$$(3) \quad R_i = -\frac{\nu_i i_v}{nF}$$

dove viene messa in relazione con la costante da Faraday (F), il numero di elettroni partecipanti allo scambio elettrochimico n , posto pari a 2, i coefficienti stechiometrici di reazione per le due semi-reazioni degli elettrodi, deducibili dalle equazioni 4 e 5, e la densità volumetrica di corrente di scambio i_v .



La densità volumetrica di corrente di scambio viene ricavata a partire dall'espressione cinetica di Butler-Volmer, in cui viene messa in relazione con il sovra-potenziale, attraverso la Eq.6:

$$(6) \quad i_{loc,expr} = i_0 \left(\exp\left(\frac{\alpha_a F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-\alpha_c F \eta}{RT}\right) \right)$$

$$(7) \quad i_v = a_v i_{loc}$$

$$(8) \quad \eta = E_{ct} - E_{eq}, \quad E_{ct} = \phi_s - \phi_l$$

Nella Eq. 6, la corrente superficiale di scambio è espressa in funzione della densità di corrente di scambio i_0 , i coefficienti di trasferimento catodico ed anodico α_c , α_a , la costante universale dei gas R, la temperatura (T) ed infine il sovra-potenziale η . L'espressione del sovra-potenziale è riportata in Eq. 8, dove vengono introdotti i potenziali di equilibrio di riferimento E_{eq} , ricavabili da Eq. 4 e 5, ed i potenziali elettrico ϕ_s ed elettrolitico ϕ_l . Inoltre, la densità superficiale di corrente di scambio viene messa in relazione con la corrente volumetrica di scambio per il tramite della area della superficie specifica attiva a_v .

I flussi ionici vengono regolati da fenomeni diffusivi e di natura elettrica, per il tramite della equazione di Nernst-Planck, riportata in Eq. 9:

$$(9) \quad \mathbf{J}_i = -D_{i,eff} \nabla c_i - z_i u_{m,i,eff} F c_i \nabla \phi_l$$

Dove con $D_{i,eff}$ vengono definiti i coefficienti di diffusione e di mobilità efficaci, definiti tramite le equazioni 10 ed 11:

$$(10) \quad D_{i,\text{eff}} = \epsilon_l 1.5 D_i$$

$$(11) \quad u_{m,i} = \frac{D_i}{RT}$$

Nelle Eq.10 ed Eq.11 compaiono i coefficienti di diffusione D_i , frazioni di volume dell'elettrolita ϵ_l , parametri noti a priori. Per quanto concerne la parte elettronica, la corrente di conduzione viene regolata dalle Eq. 12 ed Eq. 13, in cui compare l'espressione della corrente nella fase solida i_s , la frazione volumetriche dell'elettrodo e ϵ_s e la conducibilità elettrica elettrodica σ_s

$$(12) \quad \mathbf{i}_s = -\sigma_{s,\text{eff}} \nabla \phi_s$$

$$(13) \quad \sigma_{s,\text{eff}} = \epsilon_s 1.5 \sigma_s$$

Per quanto riguarda la membrana di scambio anionico, sono valide le stesse equazioni, con le dovute differenze relative all'assenza di sorgenti ioniche. Per rappresentare al meglio le condizioni di interfaccia tra elettrodo e membrana, viene utilizzata la condizione di Donnan, che lega lo shift di potenziale elettrolitico con lo shift di carica, dovute alla discontinuità fisica. Tale equazione è riportata in Eq. 14, dove con 1 e 2 si intende la fase elettrolita e la fase membrana, rispettivamente. Tale equazione contribuisce notevolmente a ridurre la complessità computazionale del modello. Da sottolineare che anche per il caso di membrane a scambio ionico, il modello richiede di assegnare un valore del parametro di frazione di volume dell'elettrolita. Tale parametro rappresenta la bagnabilità della membrana, ed ha un notevole impatto sulle caratteristiche di scambio ionico.

$$(14) \quad \phi_{l,1} - \phi_{l,2} = -\frac{RT}{z_{i,2}F} \ln\left(\frac{c_{i,1}}{c_{i,2}}\right)$$

Le equazioni riportate sono sufficienti a risolvere la generazione ed il trasporto ionico all'interno della cella elettrochimica. Da tali campi è possibile ricavare le correnti, i potenziali elettrici, le concentrazioni ed i flussi ionici, valutando così le prestazioni elettrochimiche.

Per la valutazione delle prestazioni elettrochimiche, si fa riferimento a espressioni integrali, utili a comprendere i differenti contributi (cinetico per catodo/anodo) e ohmico per le perdite di potenziali totali di cella, come riportato di seguito.

$$(15) \quad \Delta V_{K,a} = \frac{1}{i_{\text{cell}}} \left(\int i_{\text{loc}} \eta \right)$$

$$(16) \quad \Delta V_{K,c} = \frac{1}{i_{\text{cell}}} \left(\int i_{\text{loc}} \eta \right)$$

$$(17) \quad \Delta V_{Ohmic} = \frac{1}{i_{cell}} \int \left(\frac{(i_{OH^-}^l)^2}{\kappa_{OH^-}^l} \right)$$

Nella Eq. 15 ed Eq. 16 viene riportata l'espressione per la differenza di potenziale, integrata sul dominio dell'elettrodo, per anodo e catodo. Nella Eq. 17, invece, si fa riferimento alle perdite ohmiche dovute al trasporto ionico nell'elettrolita, calcolate soltanto per lo ione ossidrile, soggetto a mobilità per differenza di potenziale elettrico. A denominatore compare la conducibilità ionica, il cui valore viene riportato nelle sezioni seguenti.

11.1.3 Descrizione delle condizioni al contorno

Per la corretta imposizione delle condizioni al contorno rappresentative del caso studio, si faccia riferimento alla Figura 21, tratta da Rakhshani et al. [3].

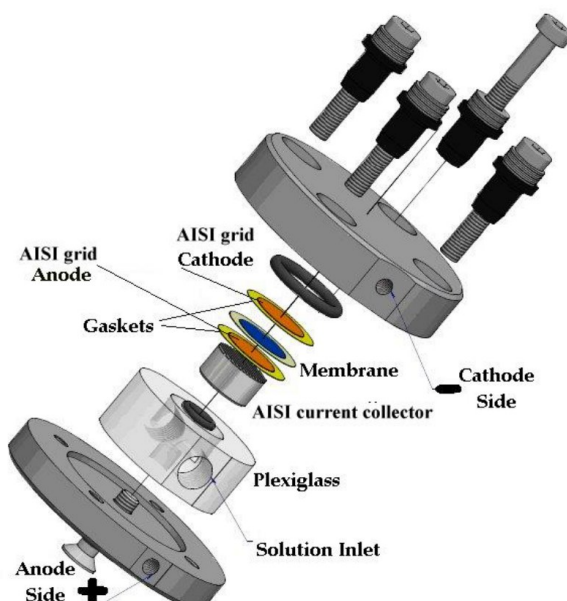


Figura 21 Cella sperimentale utilizzata per la valutazione delle performance elettrochimiche delle AEM.

La soluzione acquosa, ricca di idrossido di potassio, viene inserita nel dominio in corrispondenza della sezione anodica. Pertanto, la condizioni di flusso della specie H_2O sono state imposte in corrispondenza del bordo della sezione anodica, mentre si è imposto flusso nullo sulla sezione di bordo catodica. Per quanto riguarda gli ioni ossidrile, si osserva che all'interfaccia tra elettrodo/membrana la concentrazione di OH^- è massima, mentre alle sezioni esterne agli elettrodi (estremità degli elettrodi) si ipotizza che tutti gli ioni siano stati completamente consumati dagli elettrodi, imponendo una concentrazione di OH^- nulla. Per quanto riguarda l'acqua, è stata imposto un valore elevato di concentrazione sulla parte estrema della sezione anodica, per

rappresentarne la diffusione verso il catodo, secondo quanto condotto durante le campagne sperimentali. Per quanto riguarda la sezione catodica, invece, la condizione di flusso nullo al contorno viene imposta. Le concentrazioni delle specie prodotte (idrogeno ed ossigeno) sono imposte pari a zero in corrispondenza dell'estremità del bordo catodico.

COMSOL Multiphysics consente di imporre una carica fissa di membrana con un valore arbitrario, in modo da simulare la presenza di gruppi funzionali che favoriscano la migrazione ionica. La condizione di elettro-neutralità rimane comunque valida, ma la presenza di questa carica volumetrica causa una discontinuità dei profili di potenziale elettrolitico e di concentrazione delle varie specie. Si è valutato l'impatto della carica spaziale fissa sulle performance elettrochimiche.

Le condizioni al contorno di campo elettrico sono state imposte in modo da avere un valore del potenziale elettrico nullo (ground) sull'estremità catodica, mentre su quella anodica, è stata imposto un valore dato di densità superficiale di corrente.

Imposta la densità corrente e le altre condizioni al contorno, il modello calcola numericamente il valore del potenziale elettrico necessario per la formazione e la migrazione ionica tra i due elettrodi e, dunque, la reazione elettrolitica.

In Tabella 3 sono riassunte le condizioni al contorno imposte sul modello. Si faccia riferimento alla Figura 22 per l'identificazione dei punti del dominio elettrochimico dove sono state imposte le condizioni al contorno.

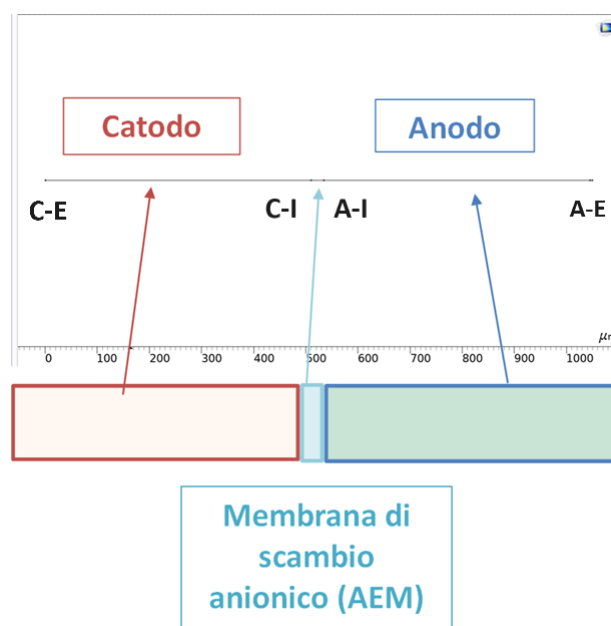


Figura 22 Dominio della cella elettrochimica, con definizione dei punti di applicazione delle condizioni al contorno

Tabella 7 Tabella riassuntiva delle condizioni al contorno implementate nel modello in COMSOL Multiphysics

Condizione al contorno	Posizione	Valore
Concentrazione H₂O	A-E	40000 – 70000 mol/m ³
Concentrazione OH	A-E	0 mol/ m ³
Concentrazione OH	C-E	0 mol/ m ³
Concentrazione H₂	C-E	0 mol/ m ³
Concentrazione O₂	C-E	0 mol/ m ³
Flusso H₂O	C-E	0 mol/m ² s
Flusso H₂O	A-E	INFLOW (Non specificato)
Carica Spaziale fissa membrana	AEM	0 – 2.5 * 10 ⁷ C/m ³
Potenziale elettrico	C-E	0 V
Densità media di corrente elettrodo	A-E	10 – 10000 A/m ²

11.1.4 Descrizione dei coefficienti e parametri elettrochimici imposti

I parametri elettrochimici presentati nelle equazioni costitutive, riportate nella sezione 11.1.2, vengono riportati nella presente sezione. In Tabella 8 vengono mostrati i valori dei parametri elettrochimici e il lavoro di riferimento dal quale di attinto per la loro scelta.

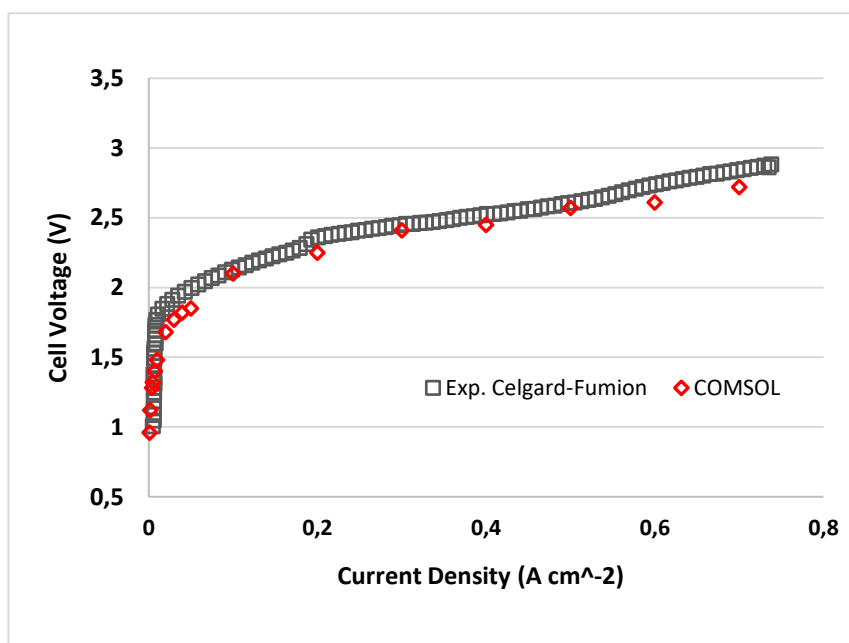
Tabella 8 Parametri introdotti per la risoluzione delle equazioni elettrochimiche

Parametro	Descrizione	Valore	Riferimento
DOH	Coefficiente di diffusione OH	5.27e-9[m ² /s]	[2]
DH₂	Coefficiente di diffusione H ₂	5.8e-9[m ² /s]	[2]
DH₂O	Coefficiente di diffusione H ₂ O	2.272e-9[m ² /s]	[2]
DO₂	Coefficiente di diffusione O ₂	1.9e-9[m ² /s]	[2]
DK	Coefficiente di diffusione K ⁺	1.97e-9[m ² /s]	[9]
T	Temperatura	373.15[K]	[3]
sigma_e	Conduttività elettrica elettrodi	120 [S/m]	[7]
ε_elettrodo	Porosità elettrodo	0.82	[3]
ε_membrana	Frazione volumetrica elettrolita (bagnabilità)	0.08-0.3	[3]
I₀_anodo	Densità di corrente di scambio anodico	9.3 A/ m ²	[2]
I₀_catodo	Densità di corrente di scambio anodico	23.4 A/ m ²	[2]
a	Area della superficie specifica attiva	1e0 [m ² /m ³]	[7]
E₀_pos	Potenziali di equilibrio di riferimento, anodo	-0.4[V]	[2]
E₀_neg	Potenziali di equilibrio di riferimento, catodo	-0.83 [V]	[2]
alpha_pos	Coefficiente di trasferimento anionico	0.5	[7]
alpha_neg	Coefficiente di trasferimento cationico	0.5	[7]
κ_{OH⁻}^l	Conducibilità ionica di OH ⁻	51.1 mS/cm	[7]

11.1.5 Validazione del modello: Curva di polarizzazione per le due membrane

In **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.** viene riportata le curve di polarizzazione della cella, confrontando i dati sperimentali pubblicati in Rakhshani et al. [3] con i risultati del modello. La curva sperimentale riportata è quella a regime, ottenuta dopo un tempo di elettrolisi di 163 h, considerando la membrana Celgard-Fumion (25 μm di spessore). I risultati numerici sono in grado di rappresentare accuratamente la parte centrale della curva, o tratto ohmico (0.2-0.6 A/cm^2). Per valori di corrente inferiori, il modello sottostima leggermente le perdite di attivazione, mentre per valori elevati di corrente (0.6-0.8 A/cm^2) vi è ancora una leggera sottostima del potenziale di cella. Occorre sottolineare come il modello risolva esclusivamente le equazioni della elettrochimica, non considerando altri fenomeni come la diminuita disponibilità dell'area superficiale dell'elettrodo dovuta alla copertura di bolle. Questi effetti verranno considerati negli ulteriori sviluppi del modello.

Figura 23
curva di
polarizzazione
elettrochimica



Validazione
della cella
con AEM

Celgard/Fumion con dati sperimentali

11.1.6. Studio delle concentrazioni e flussi delle specie nel dominio

Per la validazione del modello, è necessaria anche l'analisi della soluzione del campo di concentrazione e dei flussi delle varie specie coinvolte nelle reazioni REDOX. Inoltre, l'analisi dei campi di concentrazione e dei flussi delle specie è necessaria per la valutazione delle corrette condizioni al contorno onde comprendere l'impatto delle modifiche dimensionali sulle performance elettrochimiche. In Figura 24 viene valutata la soluzione numerica della concentrazione delle varie specie nello spessore del dominio, alla condizione di corrente di 0.4 A/cm^2 . Come si evince, la soluzione indica una notevole concentrazione di acqua in entrambe le sezioni, catodiche ed anodiche. Questo è dovuto principalmente al fatto che la membrana (specialmente a bassi valori di frazione volumetrica di elettrolita, condizione assimilabile alla bagnabilità) ostacola la migrazione di acqua dalla sezione anodica a quella catodica, riducendo la disponibilità di acqua al catodo, dove viene consumata per generare ioni ossidrilici ed idrogeno.

Osservando il profilo degli OH attraverso lo spessore della cella, si evince come la concentrazione rispetti il senso fisico delle semi-reazioni, producendosi al catodo e consumandosi all'anodo. Inoltre, la membrana crea un dislivello significativo di OH⁻ tra le due sezioni elettrodiche. Inoltre, si può osservare la discontinuità puntuale causata dalla condizione di Donnan. Idrogeno ed ossigeno vengono rispettivamente prodotti al catodo e all'anodo.

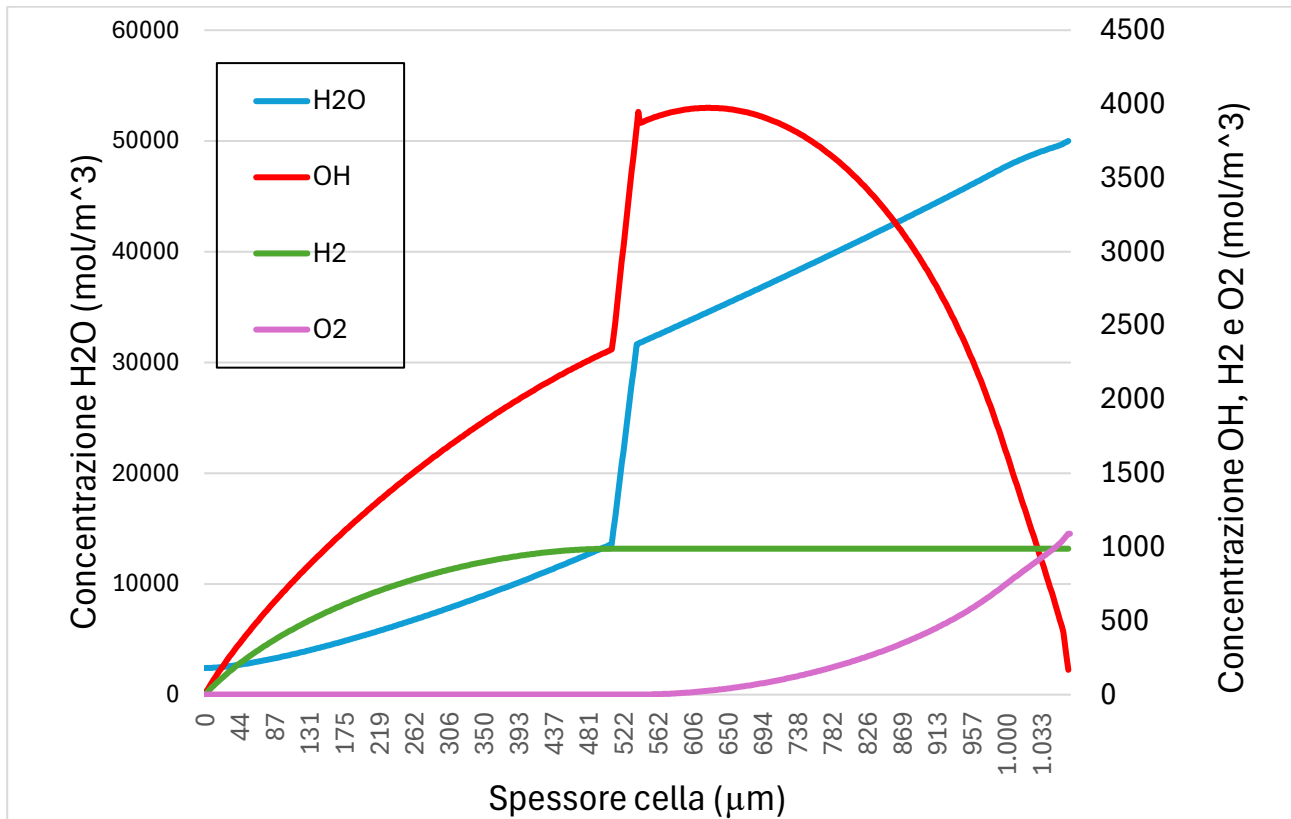


Figura 24 Concentrazioni delle specie elettrochimiche nello spessore della cella, per $I = 0.4 \text{ A/cm}^2$

In Figura 25 viene riportato l'andamento dei flussi di H₂O ed OH⁻, nel dominio. La soluzione che il modello COMSOL Multiphysics trova è un flusso negativo per l'acqua (migrazione da anodo a catodo), come previsto. I fenomeni diffusivi, infatti, inducono la migrazione di acqua dall'anodo, dove viene imposto un flusso entrante, al catodo, quasi completamente consumato (si faccia riferimento a Figura 5. Per quanto riguarda il flusso di OH⁻, il profilo assume nello spessore dei valori quasi esclusivamente positivi, fatta eccezione per la parte iniziale in cui i fenomeni diffusivi prevalgono. Si faccia attenzione come il flusso di ioni ossidrilici tenda ad aumentare nella sezione anodica in quanto i fenomeni di conduzione elettrica e di migrazione diffusiva si vanno a sommare, contrariamente a quanto avviene nel catodo, in concordanza con quanto espresso dall'equazione di Nernst-Planck.

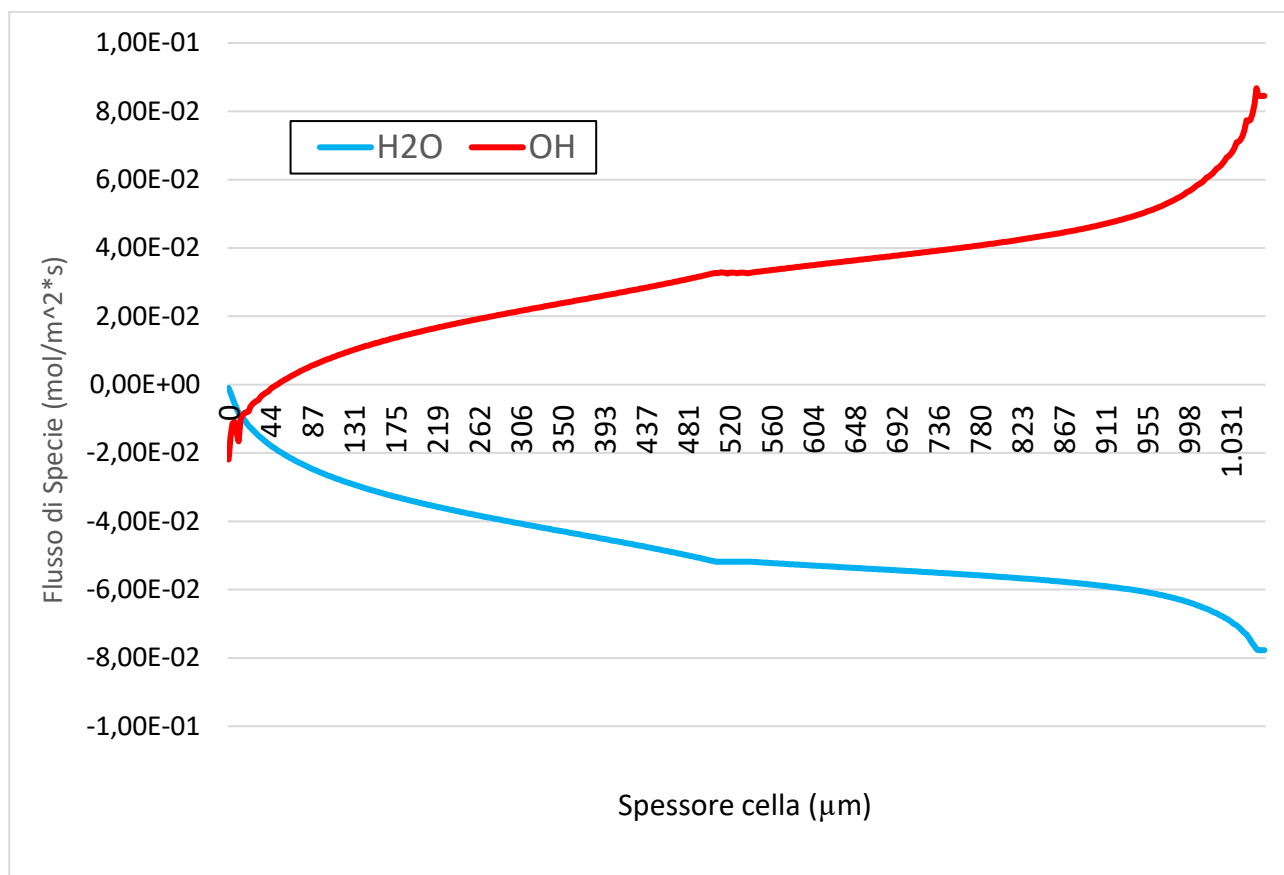


Figura 25 Flusso di H2O ed OH nello spessore della cella, per $I=0.4 \text{ A/cm}^2$

11.1.7 Analisi di sensibilità delle dimensioni geometriche della cella sulle performance elettrochimiche:

Una volta validato il modello, si può passare alla analisi di sensibilità delle caratteristiche geometriche della cella sulle performance elettrochimiche. Per semplicità, vengono presentati in maniera disgiunta i risultati delle simulazioni in termini di influenza dei vari parametri geometrici.

11.1.8 Water Uptake e spessore della membrana

In Figura 26 viene riportato l'impatto della bagnabilità sulla distribuzione del potenziale ionico (elettrolitico, Φ_l) e elettrico (solido, Φ_s) nello spessore della cella. È stata effettuata un'analisi di sensibilità del sistema a parità di corrente ($I=0.4 \text{ A/cm}^2$) e con quattro differenti valori di bagnabilità: 0.08, 0.1, 0.15 e 0.2, corrispondenti alla frazione di elettrolita nella membrana. Tali valori sono stati scelti in quanto rappresentativi del water uptake di membrane commerciali. Come mostrato in Figura, i potenziali nella sezione catodica sono sovrapposti e non vengono particolarmente impattati da una frazione maggiore di elettrolita nella membrana. Caso contrario invece avviene per la sezione anodica, per la quale una bagnabilità maggiore induce uno scalino lieve di potenziale e comporta potenziali elettrici (Φ_s) inferiori da dover fornire, a parità di corrente, per sostenere stabilmente il processo. Pertanto, i risultati del modello dimostrano come una bagnabilità maggiore della membrana aumenti le performance elettrochimiche del dispositivo. Nella

figura successiva Figura 27 viene riportato l'impatto dal *water uptake* sul profilo di concentrazioni di acqua di ioni ossidrilici nel dominio.

Si deduce come condizioni di ridotta bagnabilità comportino una minore disponibilità di acqua al catodo, dovuta alla realizzazione di un ostacolo più significativo generato da parte della membrana alla migrazione di acqua verso il catodo (Figura 27-sinistra). Occorre tuttavia sottolineare che le curve sono ottenute a parità di corrente, e quindi, a parità di flussi di ioni OH⁻ generati e consumati globalmente dagli elettrodi. Con tale precisazione, si nota in Fig. (Figura 27-destra) che la minore concentrazione di OH nell'elettrodo negativo, dovuta ad una minore *water uptake*, comporti comunque una simile generazione ionica in senso globale.

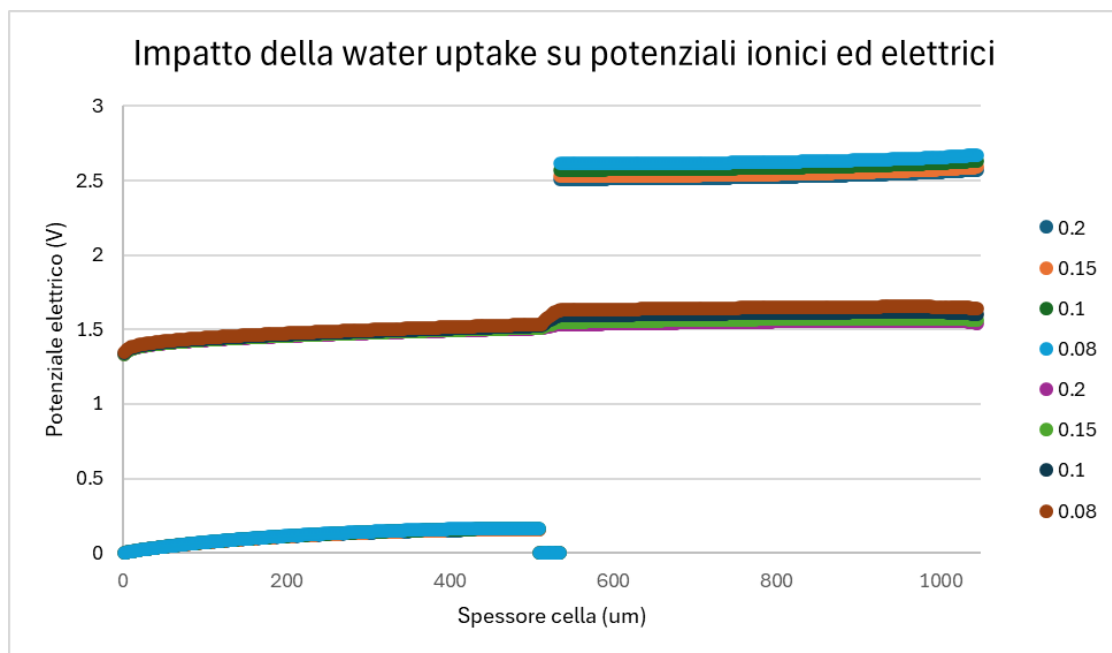


Figura 26 Impatto della *water uptake* sull'andamento dei potenziali ionici ed elettrici nella cella

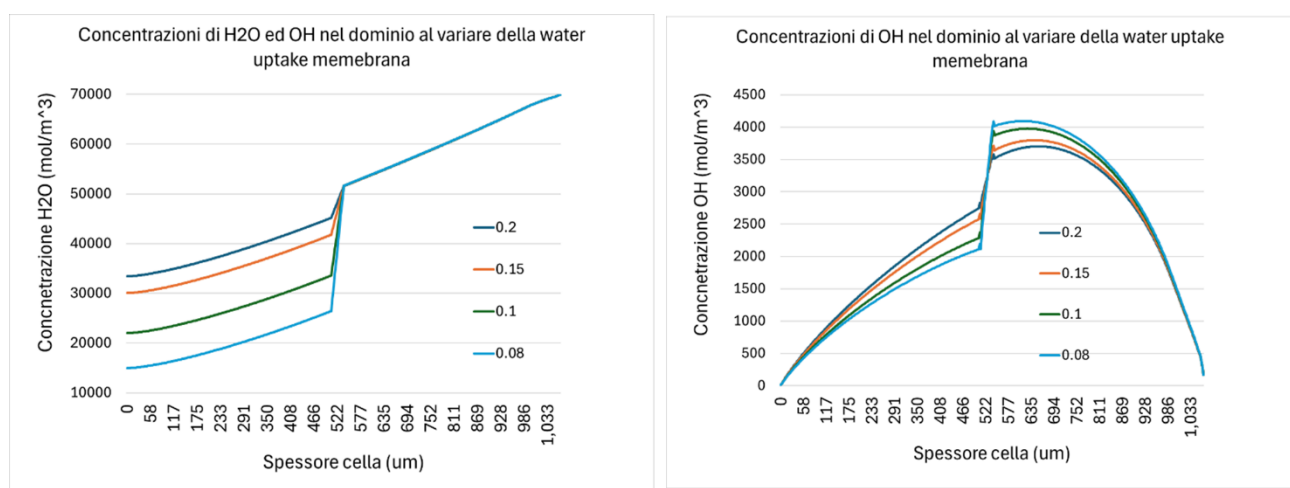


Figura 27 Concentrazione di H₂O (sinistra) ed OH (destra) nello spessore della cella al variare della porosità della AEM

Nelle figure a seguire, viene riportato l'influenza dello spessore della membrana sulla performance della cella, a parità di tutte le altre condizioni. Sono stati considerati due valori di spessore della membrana, 25 μm e 200 μm , condizioni molto diverse per mettere in evidenza i risultati del modello. Da **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.** si può apprezzare l'impatto dello spessore della membrana sul potenziale ionico. È possibile porre in evidenza due principali effetti: da un lato lo spessore maggiore comporta una minore disponibilità di acqua al catodo, che arriva per migrazione dall'anodo (Figura 30); d'altro canto, una membrana più spessa aumenta in senso assoluto anche le perdite ohmiche. Noti questi due differenti effetti negativi sulle performance elettrochimiche, dovuti a una membrana di scambio ionico più spessa, è possibile passare all'analisi della **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.**, che mostra il potenziale elettrico di equilibrio calcolato, al variare delle correnti (curva di polarizzazione) per le due membrane di scambio anionico a differente spessore. Come si osserva, già a partire da bassi valori di densità di corrente, lo spessore della membrana ha un effetto significativo sul potenziale. Per valori di corrente superiore, la differenza tra le due membrane è ancora più significativa, dovuta a superiori perdite ohmiche della membrana più spessa.

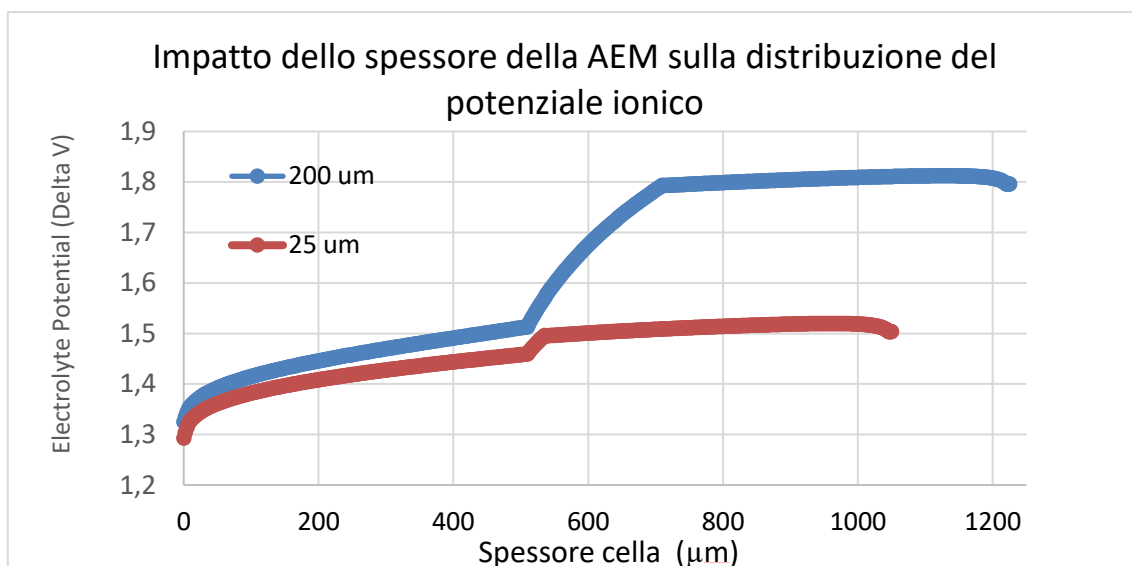


Figura 28 Impatto dello spessore della membrana sulla distribuzione dei potenziali nel dominio elettrochimico.

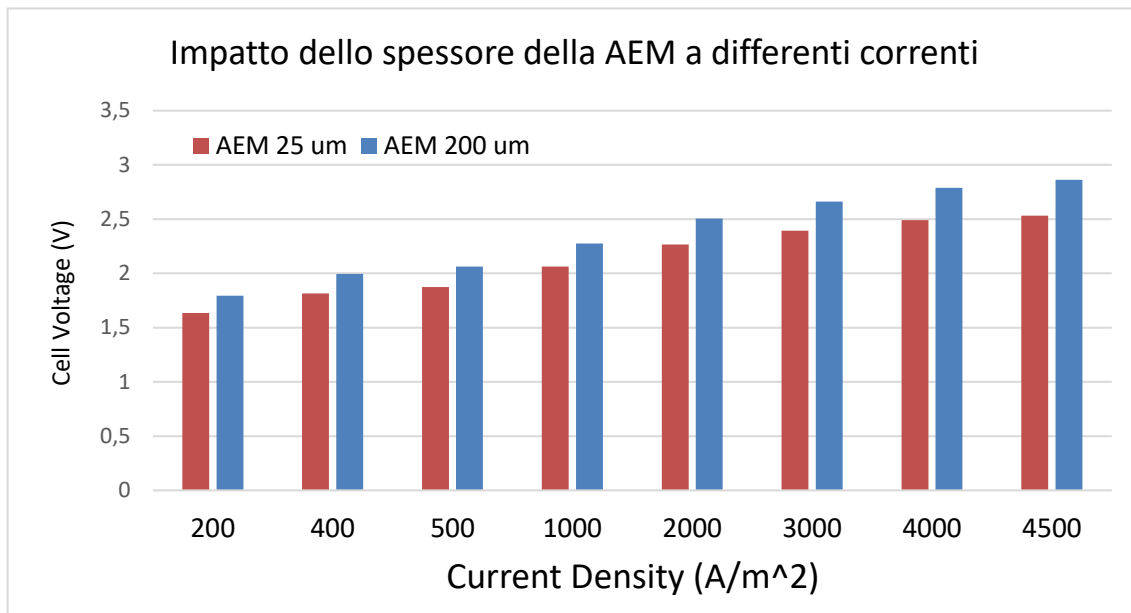


Figura 29 Impatto dello spessore della AEM sulla curva di polarizzazione

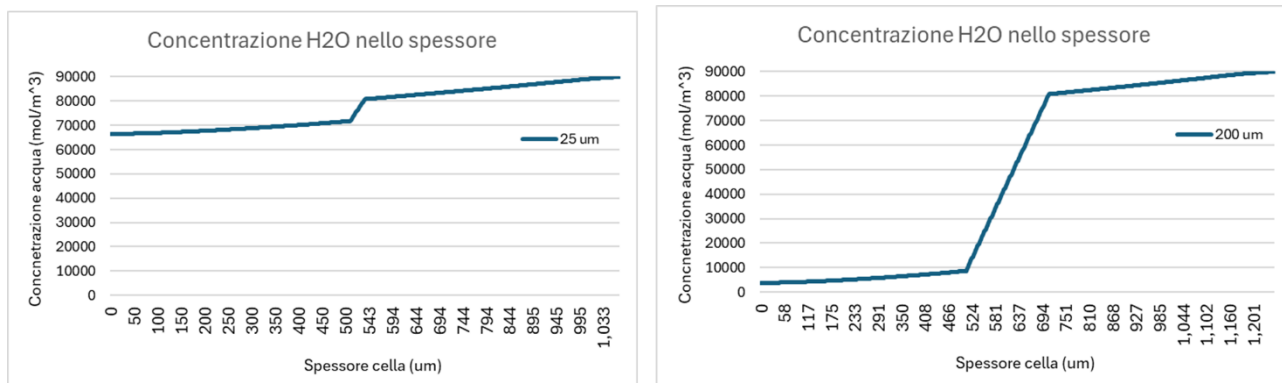


Figura 30 Impatto dello spessore della membrana sulla concentrazione di acqua nel dominio. A sinistra AEM di spessore 25 μ m, a destra AEM di spessore 200 μ m.

11.1.9 Porosità e spessore degli elettrodi

Viene adesso discusso l'impatto delle caratteristiche morfologiche degli elettrodi (porosità e spessore) sulle prestazioni della cella. I seguenti grafici riportano i risultati delle concentrazioni e flussi ionici, della densità di corrente volumetrica di scambio nello spessore della cella. Sono stati analizzati elettrodi con porosità compresa tra il 60-90%. Dall'analisi della prima figura (Figura 31), si può subito notare come elettrodi meno porosi comportino concentrazioni superiori di OH⁻. Questo risultato viene giustificato dall'analisi congiunta con la figura successiva, che dimostra come per elettrodi più porosi si generi più corrente ionica a monte della membrana stessa. Affinché ciò sia possibile, viene richiesto un profilo di concentrazione di OH⁻ meno severo, che comporti un flusso inverso ionico per diffusione di minore entità. Per quanto il flusso ionico abbia

una differente distribuzione, in senso globale la produzione ionica per elettrodi a differente porosità è la medesima, come confermato dalla stessa Figura 12.

Tuttavia, si osserva da **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.** come l'utilizzo dell'elettrodo sia molto differente per elettrodi poco/molto porosi. Questo è dovuto ad una maggiore area elettrochimica attiva per elettrodi più porosi che richiede nel dominio densità di corrente di scambio inferiori.

Da sottolineare il potenziale utilizzo di questo strumento numerico non soltanto come guida per il design di membrane di scambio anionico, ma anche per l'ottimizzazione del design della cella elettrochimica, al variare delle condizioni operative.

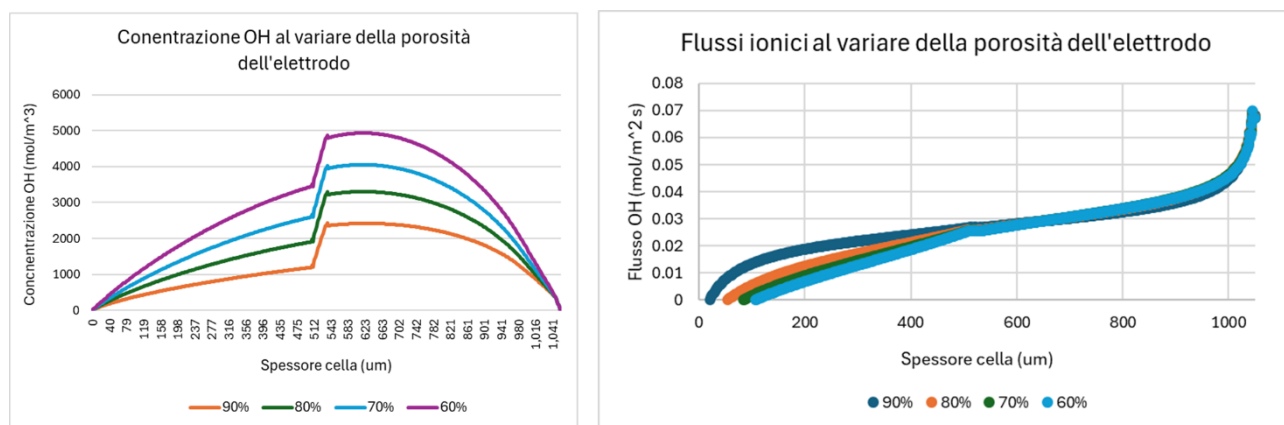


Figura 31 Concentrazione (sinistra) e flussi (destra) dello ione ossidrilico nel dominio al variare della porosità degli elettrodi.

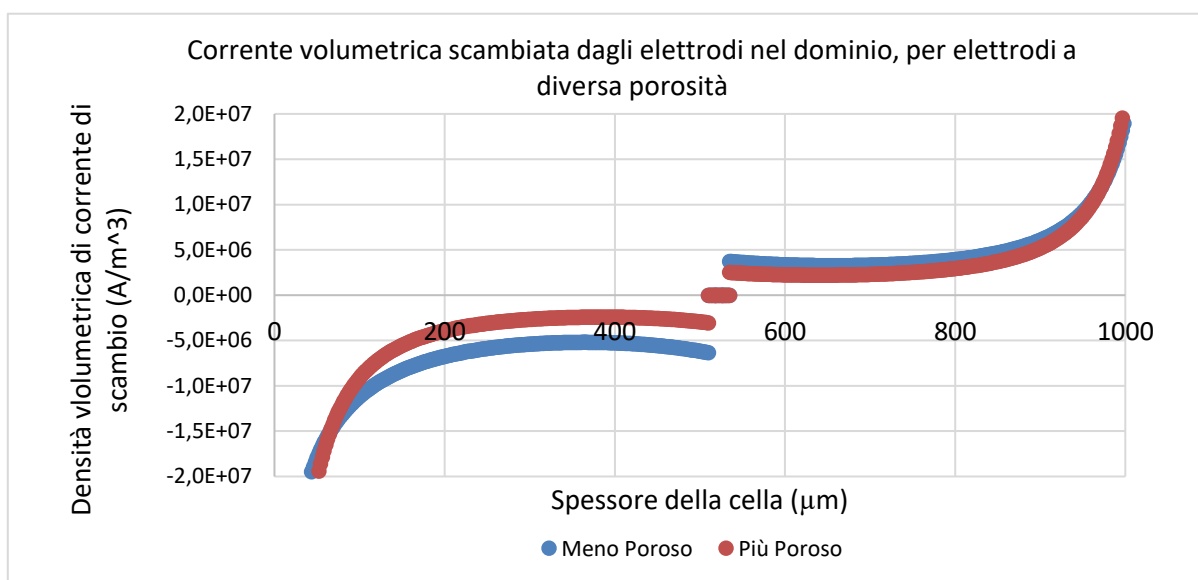


Figura 32 Effetto della porosità degli elettrodi sull'utilizzo degli elettrodi (densità volumetrica di corrente di scambio)

Nel grafico a superficie riportato in Figura 33, viene riportato il mutuo effetto della porosità della membrana (water uptake) e degli elettrodi sulle prestazioni elettrochimiche. In accordo con quanto già discusso,

all'aumentare del water uptake, le prestazioni elettrochimiche migliorano; sorprendentemente, invece, l'aumento di porosità degli elettrodi diminuisce lievemente le prestazioni elettrochimiche. Questo fatto è stato ricondotto all'incremento delle perdite ohmiche, dovuto ad una generazione precoce ionica. Tuttavia, questo fenomeno è maggiormente evidente ad alte correnti, mentre la differenza si riduce notevolmente per basse correnti. Da evidenziare che ha luogo un'inversione di tendenza se si adottano elettrodi con porosità eccessivamente ridotta, in quanto il sovra-potenziale richiesto tende ad aumentare notevolmente.

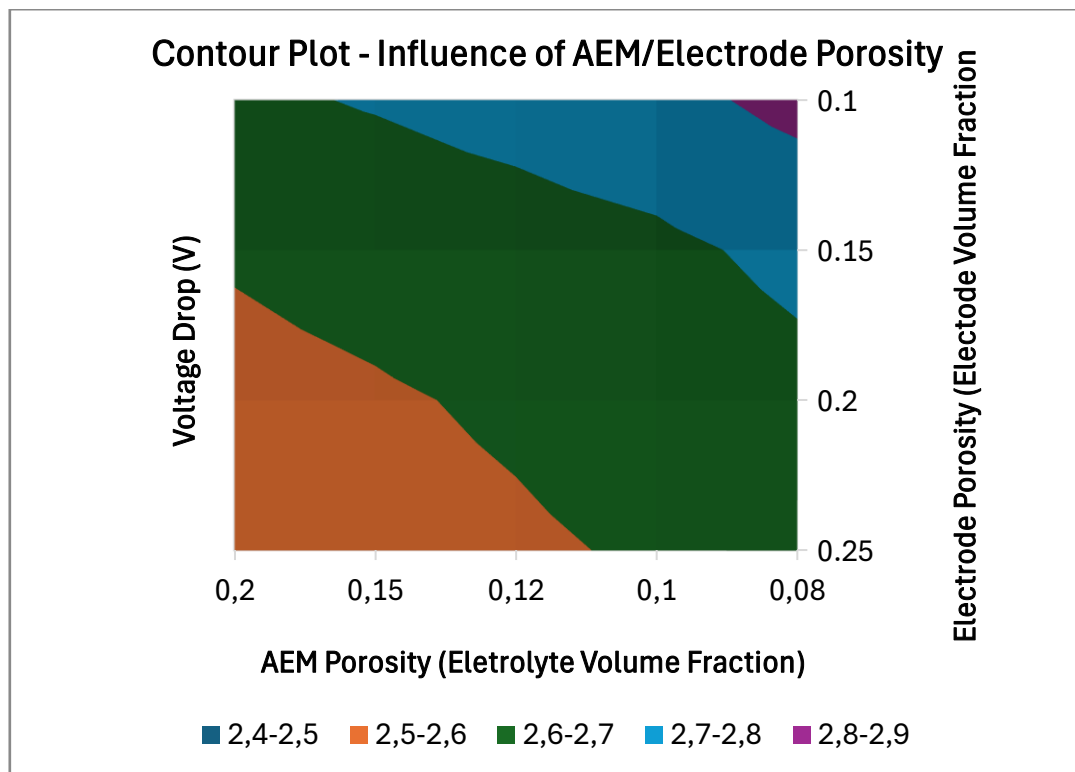


Figura 33 Mappa dei potenziali elettronici in funzione della water uptake della membrana e della porosità degli elettrodi

Nella **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.**, viene rappresentato il profilo della curva di polarizzazione per elettrodi a spessore differente, lasciando inalterate tutti gli altri parametri/dimensioni. Si evince come per spessori di elettrodo molto piccoli, le prestazioni elettrochimiche siano scarse (le curve più in alto per correnti minori di 6000 A/m^2). Questo viene ricondotto al fatto che viene richiesto un sovra-potenziale più elevato e delle densità volumetriche di corrente superiori nel dominio. Come si evince, per valori dell'ordine di 6000 A/m^2 vi è una inversione di tendenza, ossia gli elettrodi con spessore inferiore risultano la scelta più conveniente. Questo è dovuto all'incremento delle perdite ohmiche, sempre più significativo a correnti elevate.

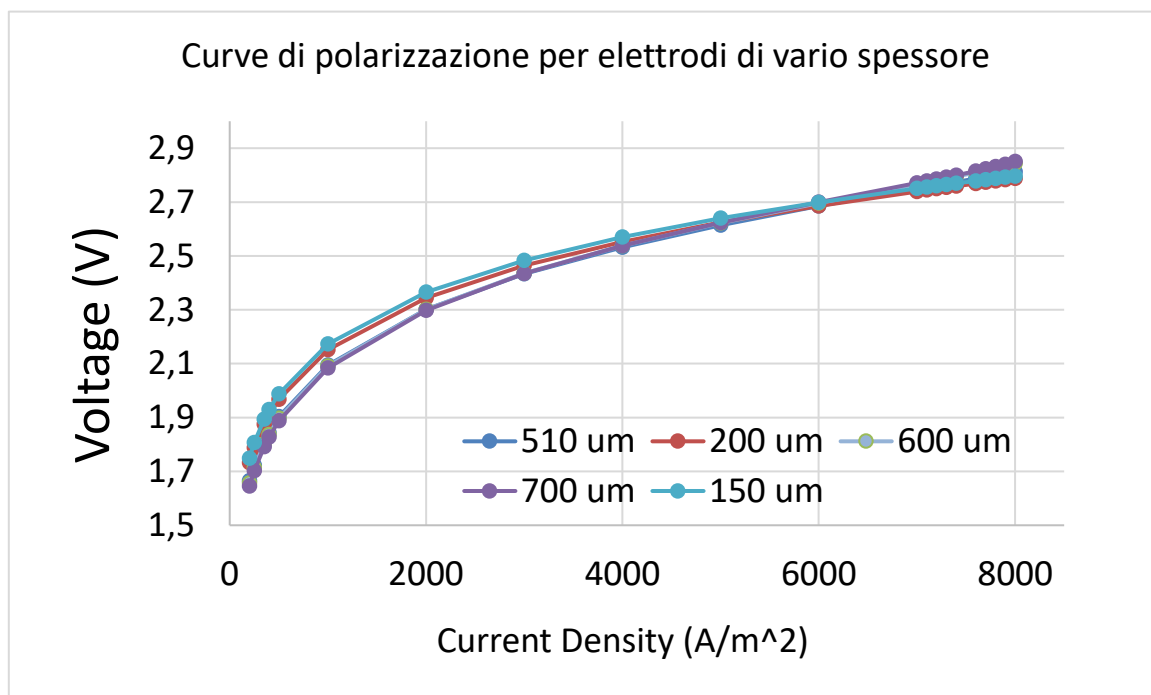


Figura 34 Curva di polarizzazione per elettrodi di vario spessore

11.1.10. Carica fissa sulla membrana

Una ulteriore variabile per l'ottimizzazione della cella secondo quanto calcolato tramite il modello è la densità di carica volumetrica (di segno positivo, in questa applicazione) disposta omogeneamente sulla AEM. In Figura 35, viene riportata distribuzione dei potenziali elettrici e ionici nello spessore della cella. Da notare che, per evidenziare l'effetto della carica volumetrica e la corretta implementazione della corrente di Donnan, è stato riportato un risultato del modello a bassa densità di corrente. Come si evince, l'aumento della carica volumetrica produce un lieve incremento del potenziale elettrico richiesto dalla cella. Questo è dovuto alla maggiore discontinuità di carica all'interfaccia tra elettrodo e membrana.

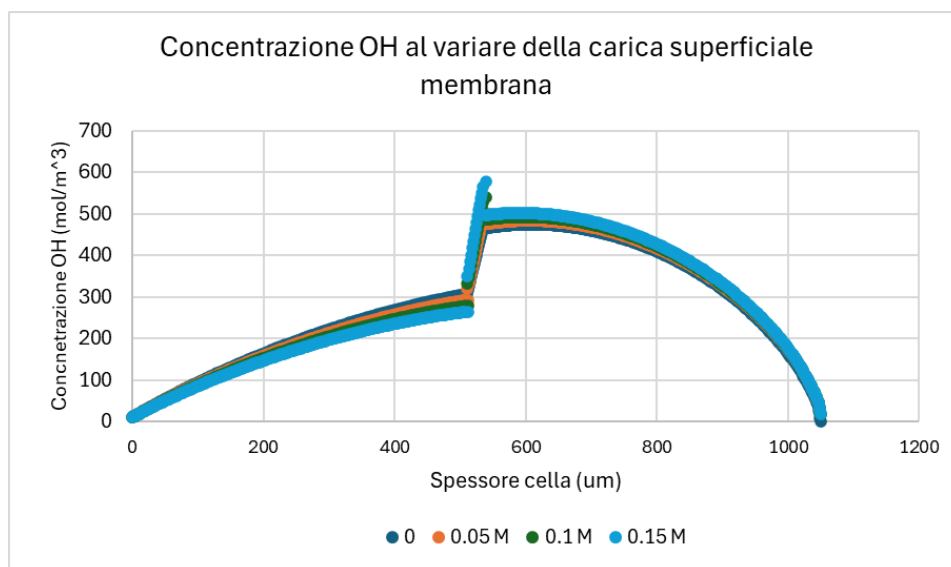


Figura 35 Concentrazione degli ioni ossidrilici nel dominio elettrochimico al variare della concentrazione volumetrica di carica sulla AEM

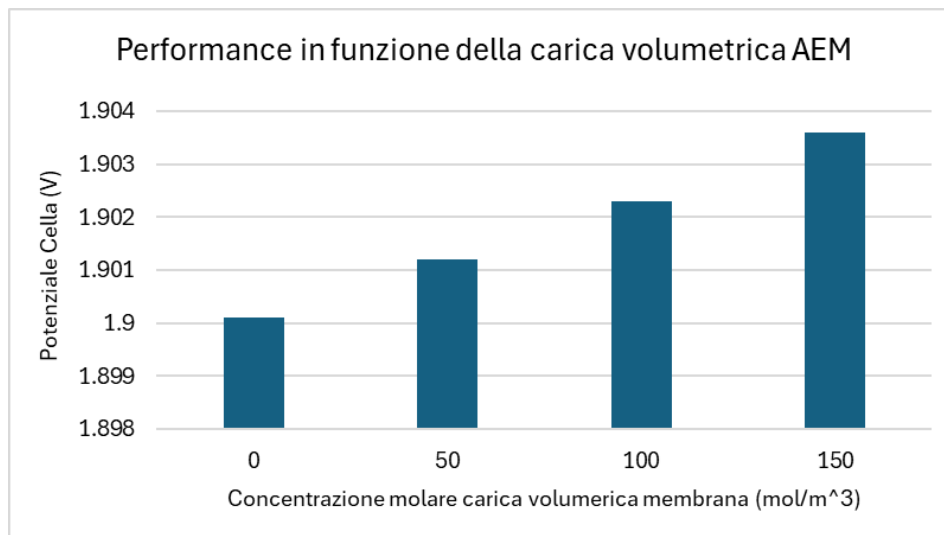


Figura 36 Performance della cella in funzione della differente carica volumetrica sulla AEM

11.1.11. Condizione al contorno di concentrazione di acqua nelle sezioni anodiche/catodiche

In questa sezione si riporta l'effetto della condizione al contorno di concentrazione di acqua al bordo esterno dell'elettrodo positivo (anodo). Questa condizione al contorno ha un impatto non trascurabile sui risultati del modello, in termini di concentrazione di acqua nel dominio e potenziale elettrico di equilibrio. In Figura 37, viene mostrata la concentrazione di H₂O nel dominio, al variare della disponibilità di acqua nella sezione anodica. Come si osserva, mentre il profilo della produzione e consumo di OH⁻ non viene intaccato, la disponibilità di acqua nella sezione di catodica scala apparentemente linearmente con la condizione iniziale. La minore disponibilità di acqua al catodo si riflette in prestazioni performance peggiori, come mostrato nel diagramma a barre di Figura 38. Da notare, come nella stessa figura è stato riportato il risultato delle simulazioni che prevedano l'imposizione della concentrazione di acqua come condizione al contorno del catodo. Dato che il consumo di acqua al catodo è maggiore, una maggiore abbondanza di acqua al catodo sembra una condizione di funzionamento della cella più efficace.

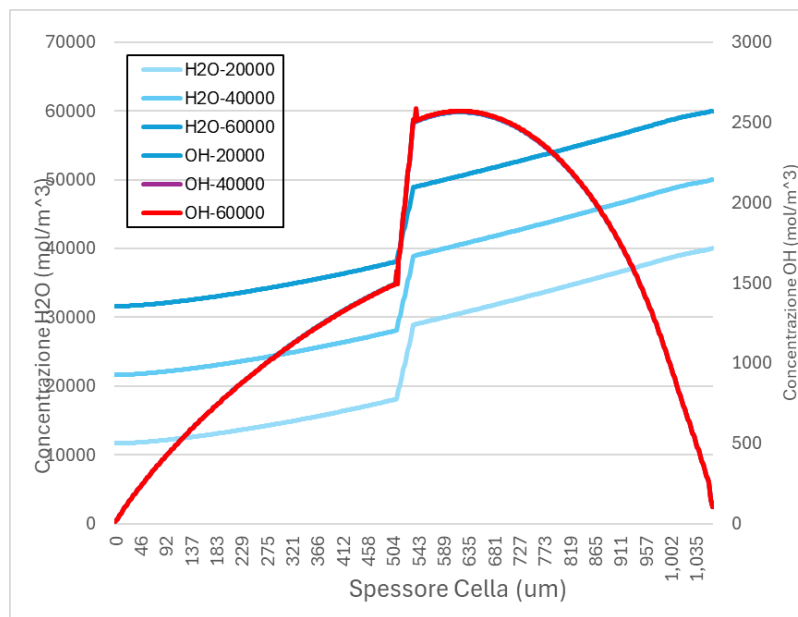


Figura 37 Concentrazione di H2O e OH nel dominio in funzione della condizione al contorno di concentrazione di H2O

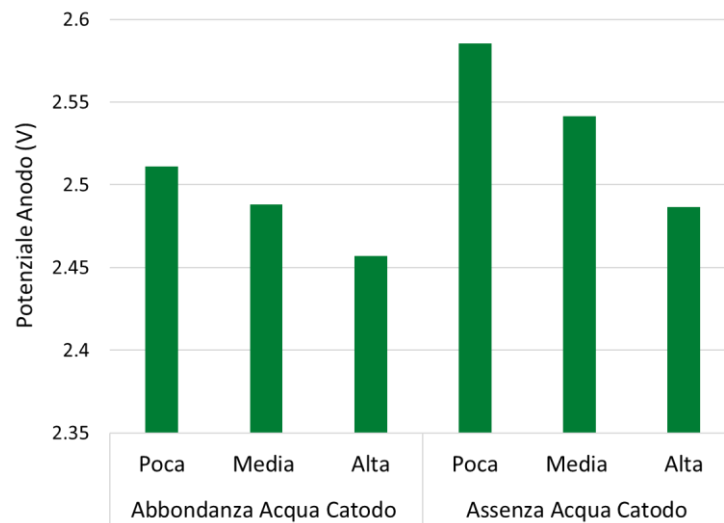
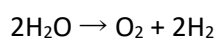


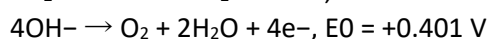
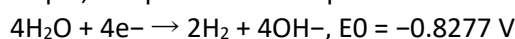
Figura 38 Potenziale elettrico di equilibrio anodico in funzione del tipo dell'entità e posizione della concentrazione di H2O

11.2 Trasporto ionico della membrana

L'elettrolisi dell'acqua con l'utilizzo di energia elettrica rinnovabile può produrre idrogeno senza emissioni di gas serra. Due principali tecnologie di elettrolisi dell'acqua hanno avuto un certo successo commerciale: l'elettrolisi alcalina e la membrana a scambio protonico (PEM). Nell'elettrolisi alcalina, gli elettrodi vengono posti in una soluzione di idrossido e viene fatta passare la corrente per generare idrogeno. L'elettrolisi alcalina utilizza catalizzatori poco costosi a base di nichel, ma a causa della permeabilità dei separatori porosi tipicamente utilizzati, la produzione di idrogeno in pressione è difficile. L'elettrolisi PEM utilizza un PEM come il Nafion® per separare l'idrogeno dall'ossigeno, consentendo un funzionamento a pressione differenziale. Poiché il PEM è fortemente acido, tuttavia, l'elettrolisi PEM si basa sull'uso di costosi catalizzatori di metalli preziosi come il platino. L'elettrolisi AEM combina la flessibilità dei catalizzatori degli ambienti alcalini con la capacità di produrre idrogeno in pressione. In un elettrolizzatore AEM, l'acqua viene convertita elettrochimicamente in idrogeno e ossigeno:



In genere, in un elettrolizzatore AEM, l'acqua viene alimentata all'anodo, dove viene trasportata attraverso l'AEM fino al catodo. Nello strato catalizzatore del catodo (CL), l'acqua viene ridotta in idrossido e idrogeno. L'idrogeno lascia quindi il dispositivo attraverso lo strato di diffusione del gas catodico (GDL) dove può essere catturato. Nel frattempo, l'idrossido trasporta attraverso la membrana per raggiungere il CL anodico, dove viene ossidato. I prodotti sono l'ossigeno, che si diffonde attraverso il GDL anodico, e una piccola quantità di acqua, che può essere trasportata indietro attraverso la membrana verso il catodo.



I sali elettrolitici, in genere idrossido di potassio, possono essere disciolti nell'acqua reagente per aumentarne la conducibilità e migliorare le prestazioni del dispositivo. Recentemente, diversi gruppi di ricerca hanno dimostrato l'elettrolisi AEM utilizzando sia carbonato di potassio che idrossido. Gli elettroliti di carbonato sono meno corrosivi degli elettroliti di idrossido, grazie al loro pH più basso; tuttavia, la presenza di ioni di carbonato nell'AEM comporta prestazioni più scarse. La perdita di prestazioni dovuta all'incorporazione di ioni di carbonato nella membrana è stata osservata anche nelle celle a combustibile AEM esposte all'anidride carbonica.

11.2.1 Inquadramento della fisica

L'elettrolisi si verifica quando una specie chimica nell'elettrolita scambia uno o più elettroni con l'elettrodo. La carica capacitiva si verifica quando il potenziale di un elettrodo cambia, in modo che gli ioni dell'elettrolita siano attratti o respinti dalla superficie, generando una corrente.

Le batterie e le celle a combustibile possono anche prevedere elettrodi porosi, in cui il materiale dell'elettrodo ha una micro o nanostruttura permeabile a una soluzione elettrolitica. Il vantaggio di questo materiale è il grande aumento dell'area dell'interfaccia elettrodo-elettrolita. Si noti che tutte le correnti devono muoversi nei circuiti. Un'interfaccia isolata elettrodo-elettrolita non può assorbire una corrente netta, ma un sistema con due interfacce di questo tipo può farlo. Un sistema elettrochimico con due o più elettrodi a contatto con l'elettrolita è chiamato cella elettrochimica. In una cella elettrochimica con due elettrodi, questi sono identificati come un anodo, in cui la reazione elettrochimica trasferisce gli elettroni dall'elettrolita all'elettrodo, e un catodo, in cui gli elettroni sono trasferiti dall'elettrodo all'elettrolita. Si noti che è la direzione della corrente a determinare se una reazione elettrodica è anodica o catodica. Per una batteria, ad esempio, la posizione dell'anodo e del catodo cambia a seconda che la batteria sia in carica o in scarica (l'abitudine generale nella comunità delle batterie di indicare sempre l'elettrodo positivo come "catodo" è quindi rigorosamente corretta solo durante la scarica della batteria).

La corrente elettrica convenzionale è il flusso di carica positiva che passa dall'anodo al catodo attraverso

l'elettrolita. Un circuito chiuso, che conserva la carica complessiva del sistema, è formato dal flusso di corrente elettrica nei domini degli elettrodi (e di qualsiasi circuito elettrico) dal catodo all'anodo, e dal trasporto di ioni attraverso i domini dell'elettrolita dall'anodo al catodo.

Le caratteristiche sperimentalmente misurabili di un sistema elettrochimico sono la corrente e la tensione esterne (lumped) che agiscono tra i due elettrodi. In generale, è impossibile misurare le densità di corrente o i potenziali locali in punti diversi della superficie di un elettrodo conduttore o in punti arbitrari di un sistema elettrochimico.

Il vantaggio della modellazione fisica è la possibilità di studiare l'intero comportamento del sistema in funzione dello spazio, in un'ampia gamma di circostanze, al fine di identificare le ragioni della relazione corrente-tensione osservata, e quindi di identificare le condizioni fisiche appropriate per ottimizzare la corrente e la tensione come richiesto. La curva complessiva corrente-tensione di una cella elettrochimica è nota anche come curva di polarizzazione o, in un contesto analitico, voltammogramma. Queste curve non sono univoche, ma dipendono piuttosto dal modo in cui la corrente o la tensione vengono modificate, poiché questi parametri forfettari sono legati a molteplici effetti fisici con diverse scale di lunghezza e di tempo. L'isteresi nelle curve di polarizzazione pratiche non è rara. Le curve di polarizzazione sono spesso non lineari. La combinazione di non linearità e isteresi significa che le celle elettrochimiche non assomigliano necessariamente a componenti elettrici "ideali" (come, ad esempio, un circuito di componenti elettrici "ideali" (come un circuito di resistenze e condensatori) nel senso che una risposta prevedibile e lineare alla corrente e alla tensione.

Sotto l'ipotesi di una relazione lineare tra la densità di corrente e il campo elettrico, la legge di Ohm è verificata per la corrente elettrolitica. Questa è l'ipotesi di distribuzione primaria della corrente, in cui si assume anche una cinetica infinitamente veloce degli elettrodi, con trascurabili cadute di potenziale sulle interfacce elettrodo-elettrolita. Se la cinetica di reazione degli elettrodi procede a una velocità finita, allora il sistema ha una distribuzione di corrente secondaria. Nei casi in cui sono necessarie equazioni di conservazione della carica non lineari più avanzate e la introduzione della polarizzazione dell'elettrodo dipendente dalla concentrazione, il sistema viene descritto come obbediente a una distribuzione terziaria della corrente. La velocità delle reazioni elettrochimiche può essere descritta mettendo in relazione la velocità di reazione con il sovrapotenziale di attivazione. Nell'interfaccia di distribuzione della corrente primaria, si presume che le reazioni elettrochimiche siano sufficientemente veloci da influenzare in modo trascurabile la tensione della cella. Di conseguenza, il sovrapotenziale di attivazione, in questa interfaccia fisica è pari a zero. Le membrane a scambio ionico contengono tipicamente una matrice polimerica con un certo numero di gruppi ionici fissi.

Poiché queste cariche sono fisse, non è necessario modellarne esplicitamente il trasporto, ma quando si calcola la somma delle cariche, utilizzata nella serie di equazioni di Nernst-Planck (con elettroneutralità) o di Nernst-Planck-Poisson, è necessario aggiungere questa carica spaziale fissa. All'equilibrio, i potenziali elettrochimici su ciascun lato dell'interfaccia elettrolita libero-membrana di scambio ionico sono uguali.

Lo studio ha riguardato lo sviluppo di un modello numerico da implementare nel software commerciale agli elementi finiti Comsol Multiphysics, con l'obiettivo di studiare lo scambio di portatori all'interno di una membrana a scambio anionico (AEM).

11.3 Modellistica avanzata per elettrolizzatori

Il lavoro svolto ha riguardato l'analisi del campo elettrico all'interno della macchina per elettrofilatura di Bionica, 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.

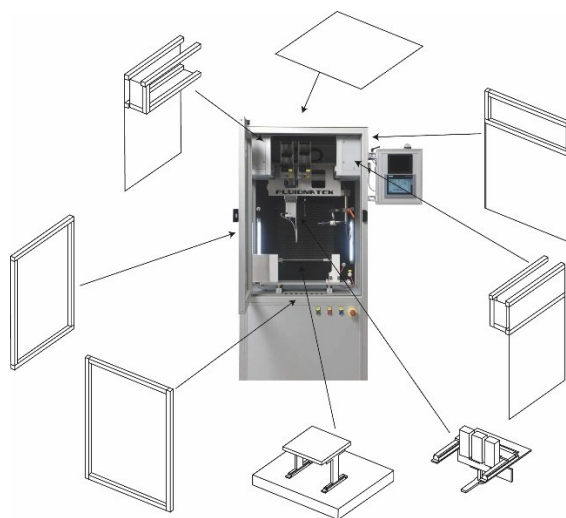


Figura 20: Disegno con vista esplosa della macchina per elettrofilatura/spruzzatura Fluidnatek® LE-100.

La Fig. 20 rappresenta un disegno esploso delle superfici esterne della macchina; 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 specificatamente assegnato, come mostrato nella Fig. 21.

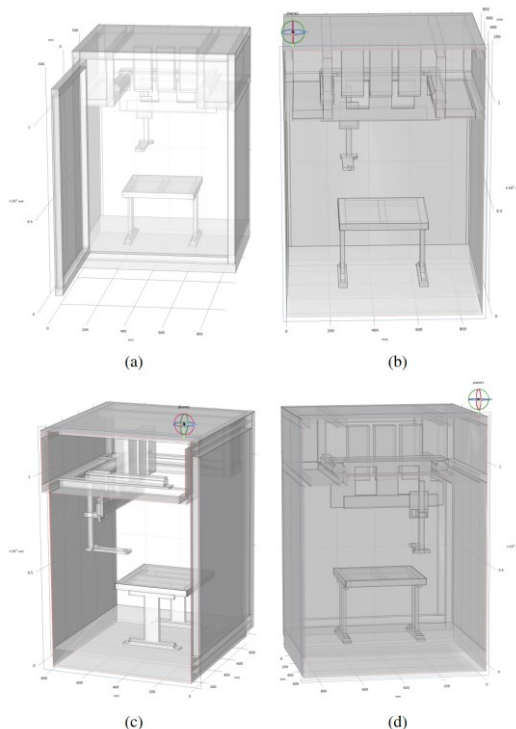


Figura 21: Macchina per elettrofilatura/spruzzatura da laboratorio Fluidnatek® LE-100 modellata in Comsol.

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:

$$\nabla D = \rho_v \quad (1)$$

$$E = -\nabla V \quad (2)$$

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

$$nE = 0 \quad (1)$$

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 artificiale 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. 22.

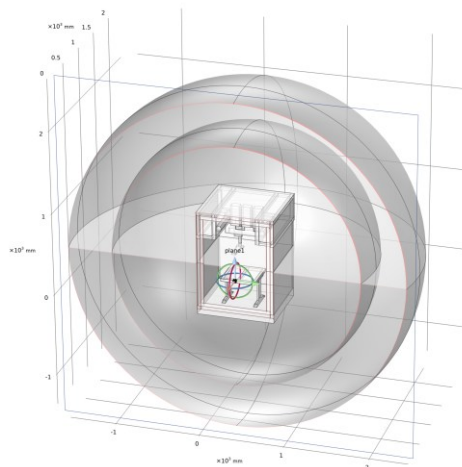


Figura 22: Modellizzazione del dominio agli elementi infiniti

La macchina per l'elettrofilatura modellata in Comsol e discretizzata con una maglia tetraedrica è rappresentata in Fig. 23.

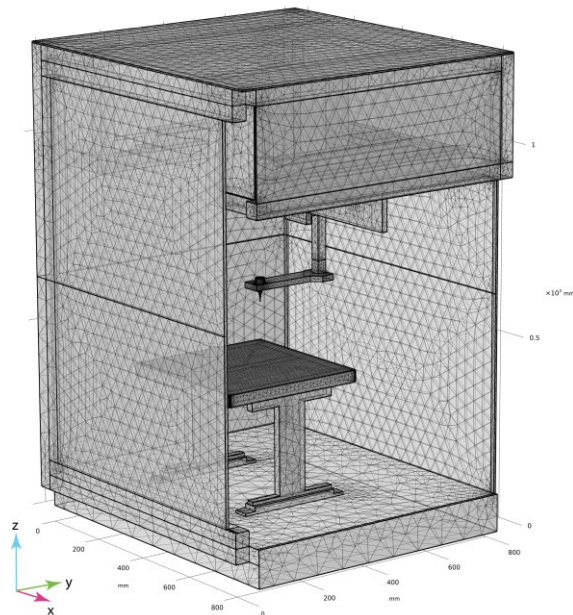


Figura 23: Maglia tetraedrica del box della macchina per l'elettrofilatura e dei suoi componenti interni per il calcolo del campo elettrico nell'intero dominio di simulazione.

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 (Fig. 24);
- l'ago di acciaio sul quale è stato applicato un potenziale $V_0 = 1000V$.

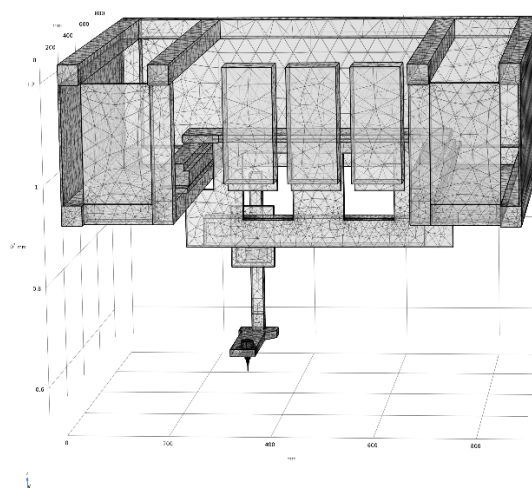


Figura 24: Struttura superiore con piste per il movimento trasversale e longitudinale dell'elemento a L che sostiene l'ago ad alta tensione.

La distribuzione del campo elettrico all'interno del dispositivo è ottenuta in Comsol considerando l'ago mostrato in Fig. 25(a) e il corrispondente modello 3D rappresentato in Fig. 25(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.

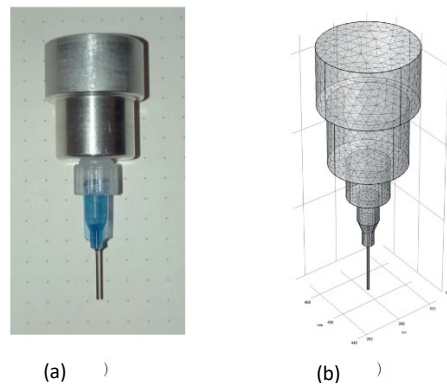


Figura 25: Confronto tra la punta reale e il corrispondente modello Comsol con mesh.

La Fig. 26 mostra la distribuzione del campo elettrico sul piano del tavolo per due diverse posizioni dell'ago: al centro del tavolo (cioè, $x_N = 445$ mm, $y_N = 294$ mm, $z_N = 539$ mm) e vicino al bordo del tavolo (cioè, $x_N = 555$ mm, $y_N = 294$ mm, $z_N = 539$ mm).

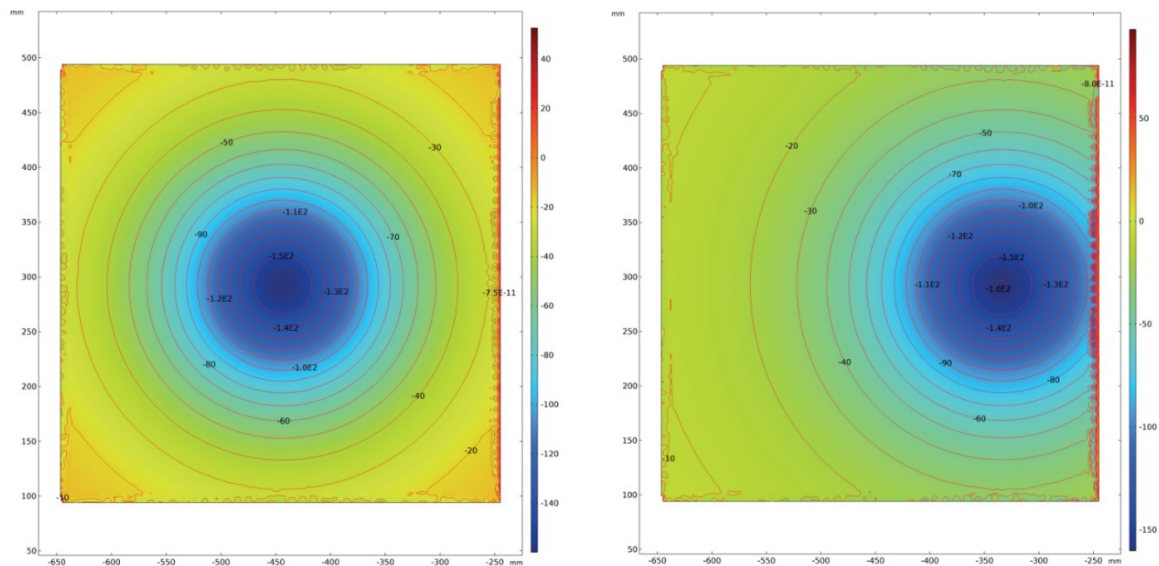


Figura 26: Andamento del campo elettrico per due diverse posizioni dell'ago sopra l'area di lavoro: $x_N = 445$ mm, $y_N = 294$ mm, $z_N = 539$ mm (a) e $x_N = 555$ mm, $y_N = 294$ mm, $z_N = 539$ mm (b).

Nei due casi analizzati, la distribuzione del vettore 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. 27 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.

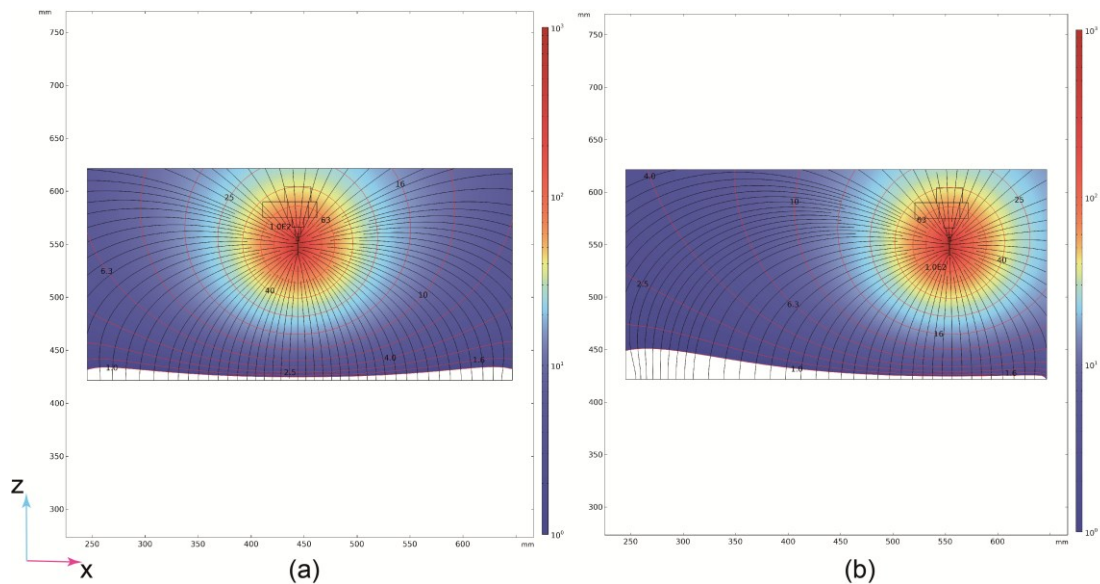


Figura 27: Distribuzione del potenziale elettrico su un piano di taglio frontale, tra l'ago e la superficie del tavolo per due diverse posizioni dell'ago $x_N = 445$ mm, $y_N = 294$ mm, $z_N = 539$ mm (a) e $x_N = 555$ mm, $y_N = 294$ mm, $z_N = 539$ mm (b).

Lo step successivo è stato quello di variare ulteriormente la posizione dello spinneret. Le simulazioni condotte prevedono tre nuove configurazioni:

1. $x_N = 445$ mm, $y_N = 294$ mm, $z_N = 621$ mm (Fig. 9a);
2. $x_N = 545$ mm, $y_N = 394$ mm, $z_N = 621$ mm (Fig. 9b);
3. $x_N = 545$ mm, $y_N = 294$ mm, $z_N = 621$ mm (Fig. 9c).

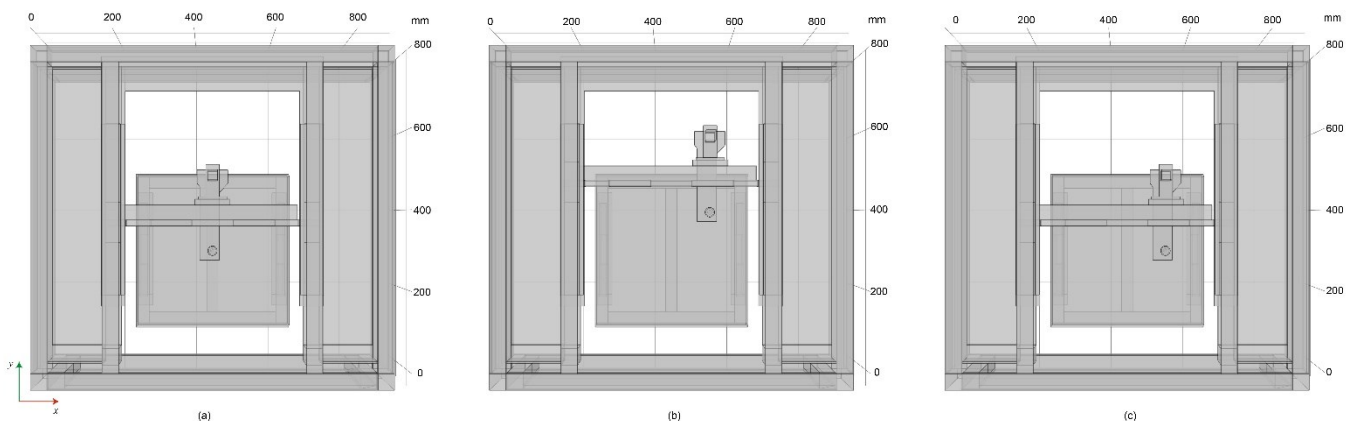


Figura 28: Vista in pianta delle tre configurazioni.

Rispetto ai layout precedenti è stata incrementata la distanza tra la punta dello spinneret e il collettore, portandola a 20 cm. In Fig. 10 è rappresentata la distribuzione del campo elettrico su un piano di taglio frontale xz tra l'ago e la superficie del tavolo. Nello specifico, per le Fig. 29a e 29c la coordinata y_N del piano di taglio è la medesima e pari a 294 mm, mentre in Fig. 29b $y_N = 394$ mm.

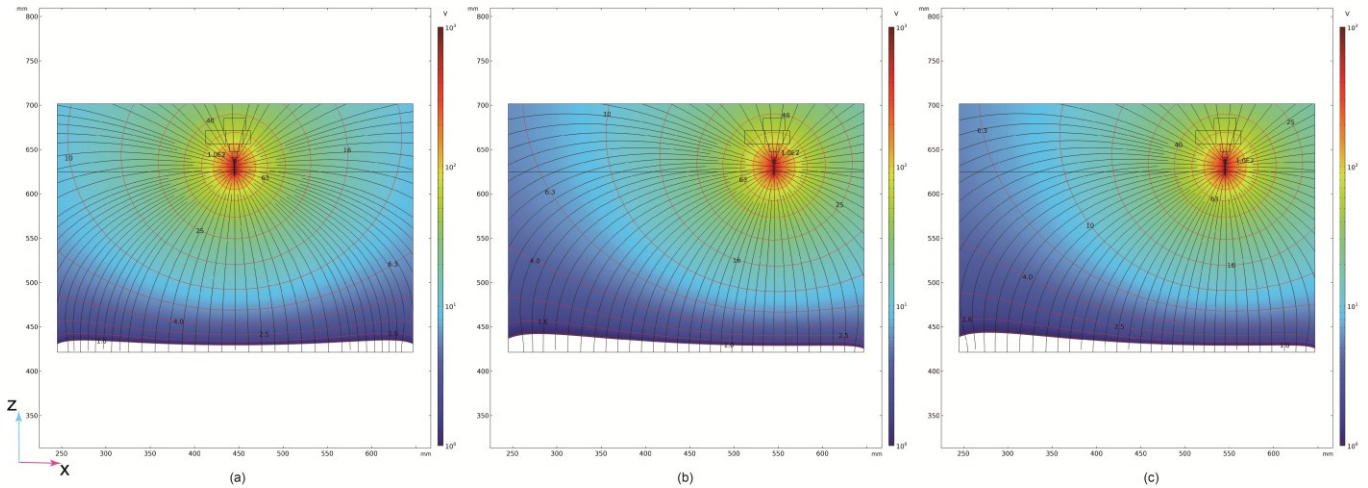


Figura 2: Distribuzione del campo elettrico e del potenziale su un piano di taglio frontale, tra l'ago e la superficie del tavolo, per le tre diverse configurazioni.

Per ogni configurazione sono stati valutati sulla superficie del collettore l'andamento del campo elettrico e i valori massimo, minimo e medio dello stesso, presi in modulo. Sulla base dei valori ottenuti sono stati definiti due coefficienti di uniformità calcolati attraverso le seguenti equazioni:

$$U_1 = \frac{|E_z|_{\min}}{|E_z|_{\text{medio}}} \quad (2)$$

$$U_2 = \frac{|E_z|_{\min}}{|E_z|_{\text{MAX}}} \quad (3)$$

dove $|E_z|$ rappresenta il modulo della componente del campo elettrico diretta secondo l'asse z . I valori dei parametri sono rappresentati in Tabella 5.

Tabella 5: Valori minimo, medio e massimo del campo elettrico per le tre configurazioni.

Configurazione	$ E_z _{\min}$ [V/m]	$ E_z _{\text{MAX}}$ [V/m]	$ E_z _{\text{medio}}$ [V/m]	U_1	U_2
1	0.21	94.58	34.93	5.98E-03	2.21E-03
2	2.19E-03	152.83	29.89	7.33E-05	1.43E-05
3	0.02	98.91	32.32	4.91E-04	1.61E-04

La superficie del collettore è stata poi suddivisa attraverso una maglia di trentuno punti sia in direzione x sia in direzione y , con spaziatura rispettivamente $\Delta x = 12.95$ mm e $\Delta y = 12.9$ mm. In ogni punto è stato

valutato il campo elettrico E_z per poi calcolarne la differenza in valore assoluto tra due punti successivi, prima lungo x e poi lungo y , secondo le seguenti relazioni:

$$\Delta E_{z,m,x} = E_{z,m,x+1} - E_{z,m,x} \quad (4)$$

$$\Delta E_{z,y,n} = E_{z,y+1,n} - E_{z,y,n} \quad (5)$$

dove $\Delta E_{z,m,x}$ è la differenza di campo elettrico calcolata lungo x con $m = 1, \dots, 31$ e $x = 1, \dots, 30$, mentre $\Delta E_{z,y,n}$ è la differenza di campo elettrico calcolata lungo y con $y = 1, \dots, 30$ e $n = 1, \dots, 31$.

I valori ottenuti sono stati normalizzati per i rispettivi passi e poi rappresentati mediante linee che congiungono i punti con lo stesso valore ΔE_z , come mostrato nelle Fig. 30-32.

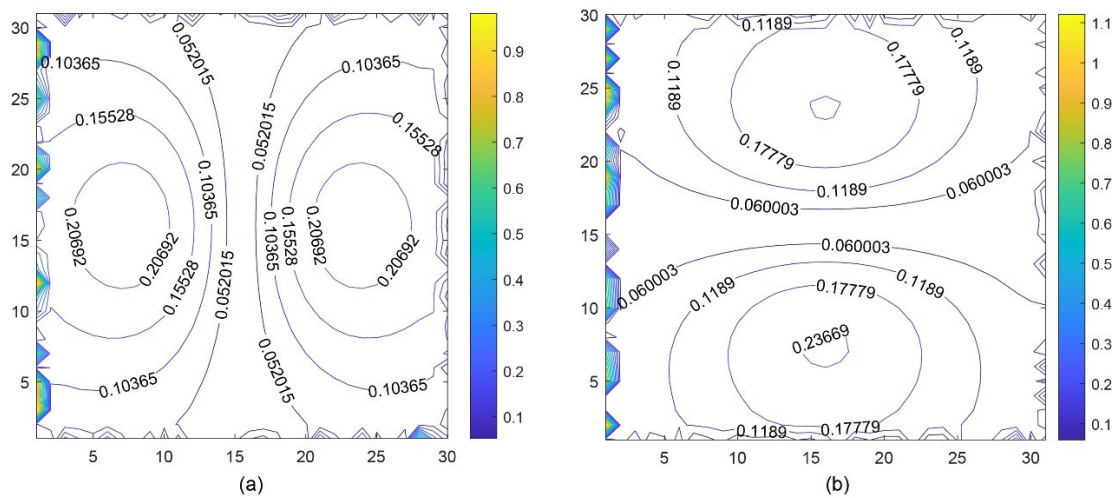


Figura 30: Andamento di ΔE_z lungo x (a) e lungo y (b) per la configurazione 1.

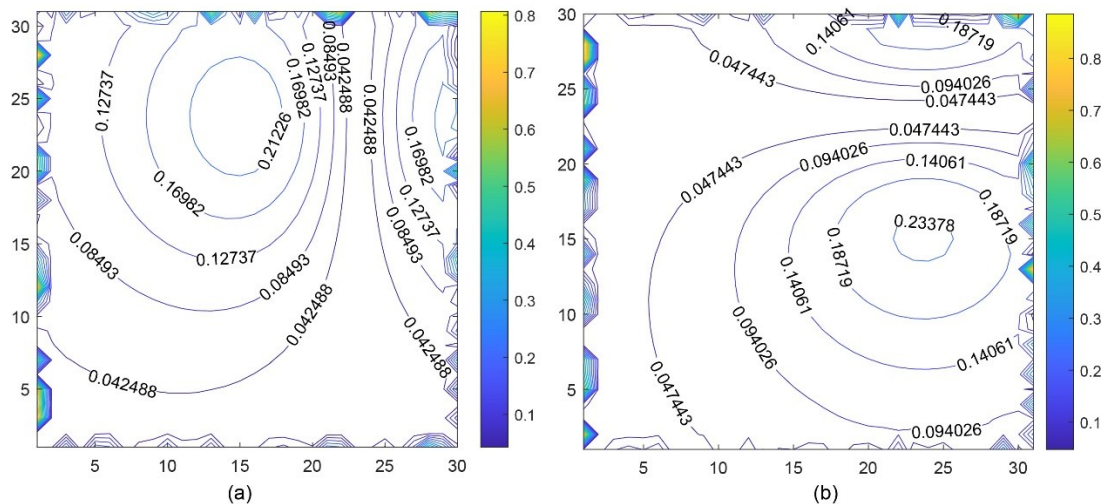


Figura 31: Andamento di ΔE_z lungo x (a) e lungo y (b) per la configurazione 2.

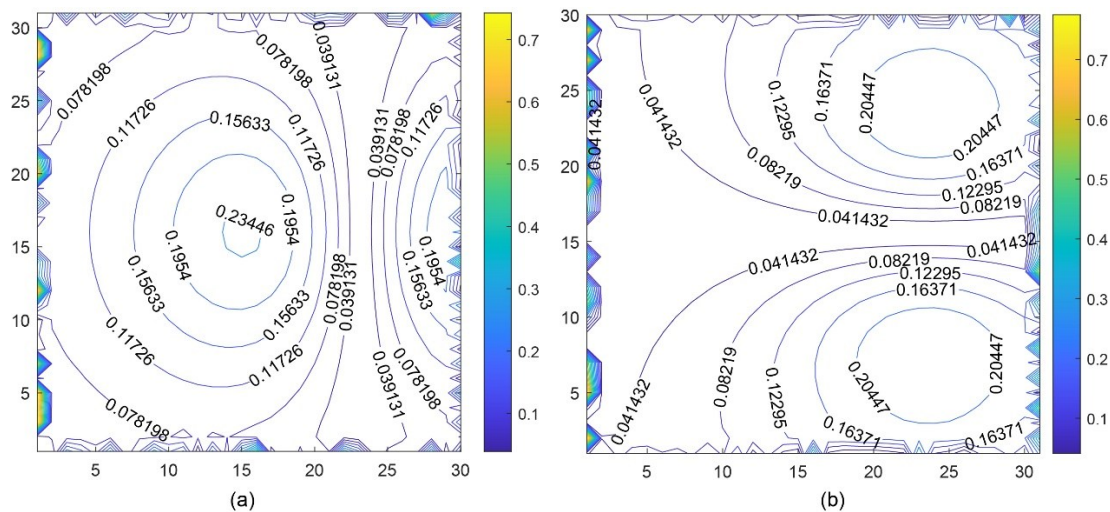


Figura 32: Andamento di ΔE_z lungo x (a) e lungo y (b) per la configurazione 3.

11. Modellizzazione discreta della soluzione polimerica

La soluzione polimerica spruzzata dalla macchina può essere rappresentata attraverso un modello discreto Lagrangiano, come mostrato in Figura .

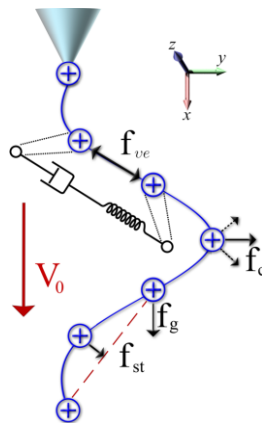


Figura 33: Modello di getto elettrofilato in flessione.

È possibile considerare il filamento come una serie di n microsfere a distanza reciproca l ed ogni coppia di queste è connessa da un elemento viscoelastico. La lunghezza l è più grande del raggio del filamento. Ogni sfera i -esima ha massa m_i e carica q_0 assunta uguale per tutte le particelle. Lo spinneret viene considerato come un punto singolo, senza massa, con carica q_0 e coordinata $x=0$. In prossimità della punta di spruzzatura, la sezione trasversale del filamento di soluzione polimerica può essere assunta di raggio a_0 prima che inizi il fenomeno di allungamento, che porterà all'elongazione con conseguente riduzione della sezione del corpo fluido. Inizialmente si considera una sola sfera inserita nell'ago di spruzzatura, che si muove con velocità iniziale lungo l'asse x pari a v_s e posizionata ad una distanza l_{step} dall'ugello. Quando la microsfera raggiunge una distanza dall'ugello pari a $2l_{step}$ avremo in totale tre particelle. l_{step} definisce quindi la lunghezza degli step utilizzati per discretizzare il getto di liquido all'ugello, prima che inizi il fenomeno di allungamento. Ovviamente la procedura si ripete portando a una serie di microsfere che rappresentano il getto. La particella più vicina al collettore verrà indicata con $i=1$.

Il getto può essere modellato come un corpo costituito da un fluido viscoelastico di Maxwell dove σ_i è lo sforzo che agisce sul manubrio che connette la sfera i con la sfera $i+1$ ed è dato dall'equazione:

$$\frac{d\sigma_i}{dt} = \frac{G}{l_i} \frac{dl_i}{dt} - \frac{G}{\mu} \sigma_i \quad (6)$$

dove l_i è la lunghezza dell'elemento, G il modulo elastico, μ è la viscosità del fluido e t il tempo. La lunghezza l_i può essere calcolata come la distanza tra la sfera i ed $i-1$. Essendo a_i il raggio del filamento alla sfera i , la forza viscoelastica $\vec{f}_{ve}$ che tira la sfera i sia verso la particella $i-1$ che verso la $i+1$ può essere espressa come:

$$\vec{f}_{ve,i} = -\pi a_i^2 \sigma_i \vec{t}_i + \pi a_{i+1}^2 \sigma_{i+1} \vec{t}_{i+1} \quad (7)$$

dove $\vec{t}_i$ è il versore che punta dalla particella $i-1$ alla i . La forza $\vec{f}_{st}$ dovuta alla tensione superficiale per la particella i -esima è data da:

$$\vec{f}_{st,i} = \alpha k_i \pi \left(\frac{a_i + a_{i-1}}{2} \right)^2 \vec{c}_i \quad (8)$$

dove α è il coefficiente di tensione superficiale, k_i è la curvatura locale, $\vec{c}_i$ è il versore che punta il centro della curvatura locale dalla sfera i . La forza $\vec{f}_{st}$ tende a ripristinare la forma rettilinea del getto andando ad agire proprio sulla parte curvata.

Nel processo di elettrospinning l'allungamento del getto è maggiormente dovuto al potenziale elettrico V_0 che è applicato tra lo spinneret e il collettore. Definendo h la distanza tra il collettore e il punto di spruzzo, ogni sfera i -esima sarà sottoposta alla forza elettrica:

$$\vec{f}_{el,i} = e_i \frac{V_0}{h} \vec{x} \quad (9)$$

dove $\vec{x}$ è il versore che punta il collettore dallo spinneret. Qualora la microsfera tocchi il collettore, la sua posizione viene bloccata e la sua carica annullata.

La forza di Coulomb $\vec{f}_c$ che agisce sulla particella i -esima per effetto di tutte le altre microsfere è data da:

$$\vec{f}_{c,i} = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \vec{f}_{c,i,j} = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{q_i q_j}{R_{ij}^2} \vec{u}_{ij} \quad (10)$$

dove $R_{ij}^2 = (x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2$ e $\vec{u}_{ij}$ è il versore che dalla microsfera j -esima punta la i -esima.

Bisogna tenere conto anche della forza di gravità calcolata come:

$$\vec{f}_{g,i} = m_i g \vec{x} \quad (11)$$

dove g è l'accelerazione di gravità.

Volendo poi includere nell'analisi anche i termini di resistenza dell'aria e gli effetti aerodinamici è necessario estendere lo studio a un sistema di riferimento 3D. Il termine di resistenza dissipativa dell'aria dipende dalla geometria del getto che cambia nel tempo. Sulla base di dati sperimentali di letteratura [19-21], la componente longitudinale di resistenza dell'aria che agisce su un tratto di getto di lunghezza l è data da:

$$\vec{f}_{\text{air}} = 0.65 l \pi a \rho_a v_t^2 \left(\frac{2v_t a}{v_a} \right)^{-0.81} \vec{t} \quad (12)$$

dove ρ_a è la densità dell'aria, v_a è la viscosità cinematica, $\vec{t}$ il versore tangente e $v_t = (\vec{v} - \vec{v}_{\text{flow}}) \cdot \vec{t}$ rappresenta la componente tangente della velocità totale rispetto al flusso d'aria data dalla differenza tra la velocità del getto v e del flusso d'aria v_{flow} . Sulla base dell'approccio introdotto in [22], l'equazione 12 può essere espressa nella forma:

$$\vec{f}_{\text{air}} = 0.65 l \pi \rho_a \left(\frac{2}{v_a} \right)^{-0.81} a^{0.19} v_t^{1.19} \vec{t} \quad (13)$$

Considerando la microsfera i -esima che rappresenta un tratto del getto e assumendo un volume costante dello stesso abbiamo che $\pi a_i^2 l_i = \pi a_0^2 l_{\text{step}}$, per cui $a_i = a_0 \sqrt{l_{\text{step}} / l_i}$, con l_{step} e a_0 rispettivamente lunghezza e raggio del tratto di getto all'ugello prima dell'allungamento. Riscrivendo quindi l'equazione (13) per la particella i otteniamo:

$$\vec{f}_{\text{air}} = -m_i \gamma_i l_i^{0.905} v_{t,i}^{1.19} \vec{t}_{i-1} \quad (14)$$

dove

$$\gamma_i = 0.65 \pi \frac{\rho_a}{m_i} \left(\frac{2}{v_a} \right)^{-0.81} l_{\text{step}}^{0.095} a_0^{0.19} \quad (15)$$

In un sistema 3D si deve anche considerare una forza laterale di portanza $\vec{f}_{\text{lift},i}$ [20, 23] dovuta alla velocità del flusso e data dalla relazione:

$$\vec{f}_{\text{lift},i} = -l_i k_i \rho_a v_{t,i}^2 \pi \left(\frac{a_i + a_{i-1}}{2} \right)^2 \vec{c}_i \quad (16)$$

L'azione combinata delle componenti longitudinale e laterale, mostrata in dettaglio in Figura , fornisce il termine di forza dissipativa sulla particella i -esima:

$$\vec{f}_{\text{diss},i} = \vec{f}_{\text{air},i} + \vec{f}_{\text{lift},i} \quad (17)$$

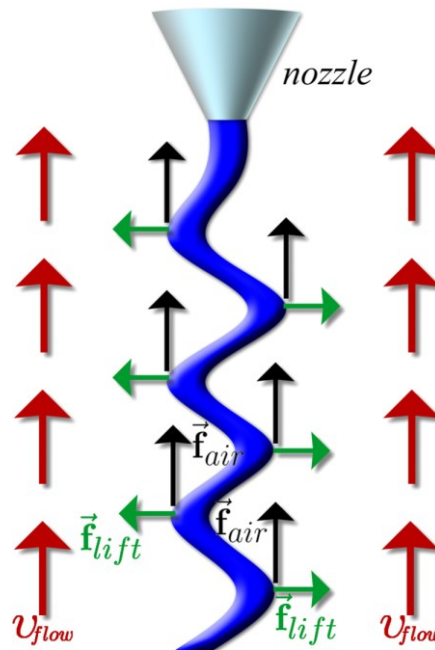


Figura 34: Rappresentazione delle componenti della forza dissipativa agenti sul filamento di soluzione polimerica.

La somma di tutte le suddette forze governa la dinamica del getto secondo la seguente equazione:

$$m_i \frac{d\vec{v}_i}{dt} = \vec{f}_{el,i} + \vec{f}_{c,i} + \vec{f}_{ve,i} + \vec{f}_{st,i} + \vec{f}_{g,i} + \vec{f}_{diss,i} \quad (18)$$

dove $\vec{v}_i$ è la velocità della microsfera i -esima.

11.4 Modellizzazione continua della soluzione polimerica

La soluzione polimerica può essere analizzata anche attraverso un modello geometrico bidimensionale semplificato. All'inizio l'ugello viene caricato con la soluzione polimerica mentre la regione tra ugello e collettore viene caricata con aria.

L'area di interesse è la regione di stabilità e instabilità, che si ipotizza svilupparsi a partire dall'ugello fino al collettore e alla quale viene assegnata una maglia più piccola (Fig. 35) con confini triangolari. Il problema è tridimensionale, tuttavia i modelli 2D hanno il vantaggio della semplicità e del minor numero di elementi e quindi minori necessità computazionali.

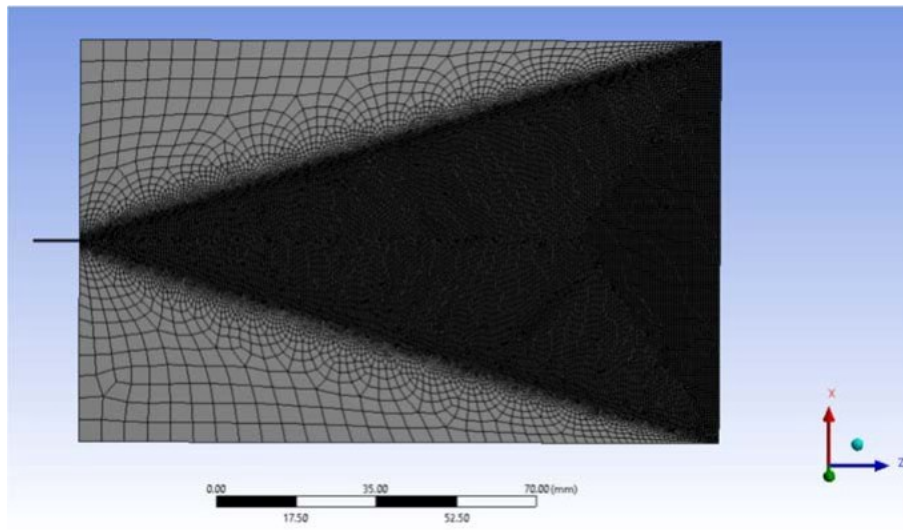


Figura 35: Modello a maglie 2D.

Per simulare l'interazione tra l'aria e il polimero vengono adottati tre modelli:

1. Modello di magnetoidrodinamica (MHD) usato per simulare l'interazione tra il campo di flusso e il campo elettrico;
2. Modello turbolento ($k - \varepsilon$) utilizzato per descrivere flussi turbolenti in campi elettrici;
3. Modello del volume di fluido (VOF) usato per determinare l'interfaccia tra due fluidi.

I campi elettromagnetici sono generalmente descritti con le equazioni di Maxwell:

$$\frac{\partial q_e}{\partial t} + \nabla J = 0 \quad (19)$$

$$\nabla \times E + \frac{1}{c} \frac{\partial B}{\partial t} = 0 \quad (20)$$

$$\nabla \times H + \frac{1}{c} \frac{\partial D}{\partial t} = \frac{1}{c} J \quad (21)$$

dove q_e è la carica elettrica, J è la corrente, E il campo elettrico, B l'induzione magnetica, H il campo magnetico, D il vettore spostamento atomico e $c = 2.998925 \pm 0.00006 \cdot 10^8$ m/s è la velocità della luce nel vuoto.

L'introduzione di termini aggiuntivi nelle equazioni del momento del fluido e dell'energia consente di ottenere l'accoppiamento magnetoidrodinamico. La forza di Lorentz è il termine aggiuntivo dell'equazione del momento del fluido ed è data da:

$$F = J \times B \quad (22)$$

L'effetto Joule è il termine aggiuntivo nell'equazione dell'energia ed è dato da:

$$Q = \frac{1}{\sigma} J \times J \quad (23)$$

dove σ è la conducibilità elettrica del mezzo. In generale il campo elettrico $\vec{E}$ è dato da:

$$\vec{E} = -\nabla \varphi - \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \quad (24)$$

dove φ e $\vec{A}$ sono rispettivamente il potenziale scalare e vettoriale. Per un campo statico e assumendo $\vec{b} \parallel \vec{B}_0$ la legge di Ohm può essere adattata alla forma:

$$\vec{j} = \sigma \left(-\nabla \varphi + (\vec{U} \times \vec{B}_0) \right) \quad (25)$$

La condizione al contorno per il potenziale elettrico φ è data da:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial n} = (\vec{U} \times \vec{B}_0)_{boundary} \cdot \vec{n} \quad (26)$$

per un contorno isolante, dove $\vec{n}$ è il versore normale al contorno e $\varphi = \varphi_0$ per un contorno conduttore, dove φ_0 è il potenziale al contorno.

Il metodo VOF si basa sulla funzione di frazione α_q , definita come l'integrale della funzione caratteristica del fluido nel volume di controllo (volume di una cella della griglia di calcolo). Quando la cella è vuota non c'è traccia del fluido all'interno e $\alpha_q = 0$; quando la cella è piena $\alpha_q = 1$; quando l'interfaccia interfase taglia la cella, allora $0 < \alpha_q < 1$. Il modello deve tenere conto del flusso bifase incompressibile (modello Euleriano a due fluidi), dove le equazioni della frazione di fase sono risolte separatamente per ogni singola fase. Le equazioni per le frazioni di fase sono date da [wei et al 2012]:

$$\frac{\partial q_e}{\partial t} + \nabla(\alpha_q u) + \nabla \left[\alpha_q u_r (1 - \alpha_q) \right] = 0 \quad (27)$$

dove $u_r = u_l - u_a$ è il vettore della velocità relativa, l e a sono rispettivamente le densità di liquido e aria. Visto che il sistema si basa sul metodo agli elementi finiti (FEM), la formulazione mista per velocità, pressione e potenziale elettrico è:

$$\rho c_p \left(\frac{\partial \varphi}{\partial t} + u_i \varphi_{,i} \right) = (k \varphi_{,i})_{,i} + q^B \quad (28)$$

dove ρ è la densità di massa (kg/m^3), c_p è la conducibilità elettrica (J/kgK), φ è il potenziale elettrico, u è la velocità, k la costante costitutiva e q è il vettore flusso di calore (W/m^2).

Per l'equazione (30), la condizione al contorno dovrebbe essere il valore prescritto del potenziale elettrico sulla superficie S_3 :

$$\varphi = \varphi|_{S_3} \quad (29)$$

o il flusso elettrico sulla superficie S_4 :

$$k \frac{\partial \varphi}{\partial n} \Big|_{S_4} = q^s \quad (30)$$

dove $\frac{\partial \varphi}{\partial n}$ è la derivata parziale del potenziale elettrico rispetto alla direzione del versore normale alla superficie S_4 . Naturalmente le superfici S_3 e S_4 , che non si sovrappongono, costituiscono la superficie S . Applicando il metodo di Galerkin e usando le equazioni della velocità e del potenziale elettrico:

$$u_i = H_\alpha u_{i\alpha} \quad (31)$$

$$\varphi = H_{\alpha} \varphi_{\alpha} \quad (32)$$

otteniamo l'equazione in forma matriciale data da:

$$M_{\varphi} \dot{\varphi} + K_{\varphi u} u + K_{\varphi \varphi} \varphi = F_q + F_{s\varphi} \quad (33).$$

L'equazione (35) accoppiata con l'equazione di Navier-Stokes per il fluido restituisce il sistema:

$$\begin{bmatrix} M_u & 0 \\ 0 & M_{\varphi} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \dot{u} \\ \dot{\varphi} \end{Bmatrix} + \begin{bmatrix} K_{uu} + K_{\mu u} + K_{up}^T & 0 \\ 0 & K_{\varphi \varphi} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} u \\ \varphi \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} R_B + R_S \\ F_q + F_{s\varphi} \end{Bmatrix} \quad (34)$$

Inoltre, viene applicato il metodo iterativo incrementale

$$u_{i\alpha}^{t+\Delta t} = u_{i\alpha}^{t+\Delta t(m-1)} + \Delta u_{i\alpha}^{(m)} \quad (35)$$

$$\varphi_{i\alpha}^{t+\Delta t} = \varphi_{i\alpha}^{t+\Delta t(m-1)} + \Delta \varphi_{i\alpha}^{(m)} \quad (36)$$

accoppiato con le equazioni di Navier-Stokes. È necessario incorporare anche un'equazione per la forza elettrostatica, che influenza il campo di flusso e che dipende dalla forza sull'asse y (F_B) e dai coefficienti β e θ_0 . H è la matrice di interpolazione e ρ la densità del materiale.

$$R_B = \int_V H \rho F_B (1 + \beta \theta_0) dV \quad (37)$$

Per quanto riguarda le condizioni al contorno, il modello MHD viene inizializzato con valori noti in ingresso e in uscita del potenziale elettrico; nel VOF l'ago viene considerato totalmente riempito con il polimero ($\alpha_p = 1$) mentre il resto del dominio è costituito di sola aria ($\alpha_p = 0$).

Lo studio ha riguardato 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 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 necessario un'analisi approfondita della possibilità di verifica sperimentale dei risultati ottenuti.