



**MISSION
INNOVATION**

accelerating the clean energy revolution

POA MATERIALI AVANZATI PER L'ENERGIA

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

D3.7 - Caratterizzazione elettrochimica di celle AME complete con materiali prodotti

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



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

D3.7 - Modelli FEM e statistici

M. Di Carli (ENEA), A. Pozio (ENEA), 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 3.3: scale up processo di produzione di materiali compositi per membrane anioniche. D3.7

Responsabile del Progetto: Massimo Celino (ENEA)

Responsabile della LA: Mariasole Di Carli (ENEA)

Indice

1	Risultati attesi	5
2	Risultati ottenuti	5
2.1	Avanzamento della ricerca rispetto allo stato dell'arte internazionale con riferimento ai risultati ottenuti	5
3	Prodotti attesi	5
4	Prodotti ottenuti	5
5	Analisi degli scostamenti su attività e risultati	6
6	Sintesi delle attività svolte	6
7	Dettaglio delle attività svolte	6
8	Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte	7
9	Pubblicazioni scientifiche	7
10	Eventi di disseminazione	7
11	Descrizione dei risultati ottenuti	7

Indice delle figure

Figura 1: Collettore piatto per Fluidnatek LE100.....	9
Figura 2. Collettore Roll-to-Roll per Fluidnatek LE100.....	9
Figura 3: Membrane di PSU prodotte in serie.....	10
Figura 4: Membrane di PSU attivate con il Fumion.....	10
Figura 5: Micrografia SEM di membrane in polisulfone (PSU) elettrofilate e post-funzionalizzate.....	16
Figura 6: Fluidnatek LE100 ed ECU.....	18
Figura 7: Collettore Roll-to-Roll per Fluidnatek LE100.....	18
Figura 8: Schema concettuale del voltmetro per la misurazione della conducibilità ionica.....	19

Indice delle tabelle

Tabella 1: Protocolli di produzione per PSU su collettore piatto e R2R
Tabella 2. Piano di produzione di campioni per studio DOE
Tabella 3: Risultati delle caratterizzazioni dei campioni prodotti
Tabella 4: Sezioni 1-4 della ricetta multistep sulla piattaforma SIEMENS per automatizzare le funzionalità roll-2-roll attraverso la GUI e la produzione in serie di membrane in PSU 10x10 cm secondo il protocollo PSU/R2R.
Tabella 5: Protocolli di produzione per PSU su collettore piatto e R2R
Tabella 6. Livelli massimi e minimi dei parametri selezionati per il DOE
Tabella 7: Risultati delle caratterizzazioni dei campioni prodotti
Tabella 8: Risultati delle regressioni e analisi 1 e 2
Tabella 9: Risultati delle regressioni e analisi 3 e 4

1 Risultati attesi

Sulla base dei risultati ottenuti nell'ambito della LA3.2, i risultati attesi comprendono la realizzazione di materiali in condizioni dinamiche tramite la metodologia Roll-to-Roll (R2R), tecnologia per la produzione continua su larga scala. I materiali così ottenuti saranno sottoposti a test in celle di elettrolisi, con l'obiettivo di valutarne l'efficacia in condizioni operative reali e verificarne la potenziale applicazione finale. Inoltre, l'attività prevede la dimostrazione della possibilità di realizzare un intero dispositivo direttamente in-situ, attraverso la fabbricazione di stack multilayer mediante passaggi successivi nel processo R2R, evidenziando la fattibilità di una produzione scalabile e integrata.

I risultati attesi come da capitolato vigente:

- Scalabilità dimostrata con batch di materiali Roll-to-Roll scalabile di qualche metro di lunghezza;
- Dimostrazione di scalabilità dei processi di produzione definiti nella LA 3.2 per la produzione di membrane anioniche composite. Caratterizzazione in celle di elettrolisi di area attiva elevata.

Output:

D3.7 – Rapporto tecnico: "Caratterizzazione elettrochimica di celle AME complete con materiali prodotti " [M42].

2 Risultati ottenuti

- Sintesi di membrane AEM con metodi sia di elettrospinning che di attivazione con diversi ionomeri e rispettiva caratterizzazione chimico fisica. Migliore densità di corrente e conducibilità rispetto alle membrane commerciali (Celgard).
- Utilizzando il software JMP pro 17, i risultati delle misure di conducibilità ed i parametri di processo di tutti i campioni sono stati sottoposti a regressione dei minimi quadrati ed è stata definita una ricetta a più fasi nelle funzionalità avanzate dell'interfaccia grafica SIEMENS della piattaforma Fluidnatek LE100 per automatizzare il processo di produzione.

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

La sintesi di membrane anioniche affidabili ed economiche da utilizzare come membrane a scambio anionico (AM) in elettrolizzatori alcalini a membrana (AEM) è uno dei punti fondamentali per l'ottenimento di tecnologie di produzione dell'idrogeno pulite. In particolare, il miglioramento della conduttività e della stabilità meccanica della membrana uniti alla necessità di una riduzione dei costi di produzione rimangono ostacoli chiave per realizzare il potenziale degli AEM.

Le modifiche e l'ottimizzazione della produzione pilota per la piattaforma Roll-to-Roll (R2R) per l'attrezzatura di elettrofilatura Fluidnatek LE100 contribuiscono ad aumentare il grado di innovazione rispetto alla letteratura.

3 Prodotti attesi

Non ci sono prodotti hardware/software attesi.

4 Prodotti ottenuti

Non ci sono prodotti hardware/software prodotti.

5 Analisi degli scostamenti su attività e risultati

L'acquisizione di materiali e forniture previste per lo svolgimento dell'attività ha subito alcuni ritardi accumulati nel corso dell'ultima annualità, si è resa necessaria la proroga di 6 mesi.

6 Sintesi delle attività svolte

Le attività svolte hanno riguardato lo scale-up su collettore Roll-to-Roll del protocollo per collettore piatto. Lo sviluppo del processo è stato eseguito su AEM in polisolfone (PSU) il cui protocollo di produzione è stato implementato sulla piattaforma Roll-to-Roll (R2R) per produzioni su scala pilota su equipaggiamento per elettrospinning Fluidnatek LE100. Il protocollo originariamente sviluppato per il collettore piatto è stato modificato al fine di mantenere la qualità del filato durante la deposizione sul collettore R2R, considerando le variabili ambientali di temperatura e umidità relativa. Al protocollo PSU/R2R è stato applicato uno studio statistico con metodo DOE con l'obiettivo di eseguire un'analisi sulla conducibilità delle AEM in funzione dei parametri di processo di elettrofilatura. Infine, è stata programmata una ricetta multistep sulla piattaforma SIEMENS per automatizzare le funzionalità Roll-to-Roll attraverso la GUI e la produzione in serie di membrane in PSU 10x10 cm.

7 Dettaglio delle attività svolte

Questa attività si inserisce nel proseguimento del lavoro di sviluppo condotto su scala di laboratorio riguardante la produzione di membrane in AEM (Anion Exchange Membrane) post-funzionalizzate con Fumion. Lo studio iniziale ha avuto come obiettivo l'ottimizzazione dei parametri di processo relativi sia alla fase di elettrofilatura, sia a quella di post-funzionalizzazione. Lo studio è stato incentrato sullo scale-up del processo sperimentale tramite l'impiego della piattaforma avanzata Fluidnatek LE100, con particolare attenzione ai seguenti aspetti:

- Controllo ambientale avanzato (ECU): Utilizzo dell'unità di condizionamento ambientale per garantire condizioni stabili e controllate di temperatura e umidità relativa durante il processo di elettrofilatura.
- Sistema Roll-to-Roll (R2R): Implementazione di un collettore R2R per la produzione continua di elettrofilato su substrato, riducendo al minimo l'intervento manuale e aumentando l'efficienza produttiva. Il sistema consente lo svolgimento e l'avvolgimento del substrato in bobine, sopra un collettore a geometria piatta. Il materiale elettrofilato viene depositato direttamente sul substrato in movimento, che successivamente viene riavvolto in una bobina ricevente (specifiche: diametro esterno max 200 mm, larghezza max 500 mm, anima interna cava da 55-75 mm).
- Ricette Multistep automatizzate: Sfruttamento della funzionalità di ricette multistep per automatizzare la produzione in serie di N membrane, garantendo ripetibilità e controllo sul processo.

□

8 Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte

La società Nanofaber srl è stata individuata per il trasferimento, training e coaching al Team ENEA di metodiche di design e fabbricazione per il Roll-2-Roll con aspetti di statistica applicata inerente a carte di controllo e SPC (Statistical Process Control), con quantificazione della difettività del processo e sensitivity analysis rispetto alle condizioni ambientali; il supporto per il perfezionamento dell'interfaccia lato macchina.

9 Pubblicazioni scientifiche

10 Eventi di disseminazione

- Conferenze: G. Di Lorenzo, E. Stracqualursi, R. Araneo, A. Pozio, A. Rinaldi, L.A. Hein, "3D FEM Simulation of Electrospinning Machine for the Study of Full-Scale Electrostatic Field on the Electrohydrodynamic Process", IEEEIC, Madrid, Spain, 6-9 June 2023.
- M. Di Carli, S. Rakhshani, R. Araneo, A. Rinaldi, C. Giuliani, P. Minei, Mariasole Di Carli, A. Pozio. Synthesis and Characterization of a Composite Anion Exchange Membrane for Water Electrolyzers (AEMWE). Nanoinnovation, Rome 2023.

11 Descrizione dei risultati ottenuti

Le attività di sviluppo di processo sono state eseguite su AEM in polisolfone (PSU) il cui protocollo di produzione è stato implementato sulla piattaforma Roll-to-Roll (R2R) per produzioni su scala pilota su equipaggiamento per electrospinning Fluidnatek LE100.



Figura 1. Collettore piatto per Fluidnatek LE100

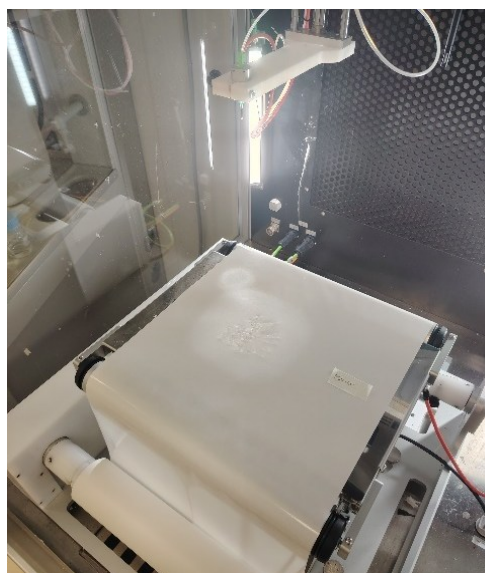


Figura 2. Collettore Roll-to-Roll per Fluidnatek LE100

In primo luogo, il suddetto protocollo originariamente sviluppato per il collettore piatto (fig.1) è stato modificato al fine di mantenere la qualità del filato durante la deposizione sul collettore R2R (fig.2), inoltre sono state aggiunte al controllo di processo le variabili ambientali di temperatura e umidità relativa tramite l'impiego dell'unità ECU (Environment Control Unit). Di seguito il protocollo originale di deposizione di membrane in PSU su collettore piatto e il protocollo sviluppato per la produzione su R2R:

Tabella 1. Protocolli di produzione per PSU su collettore piatto e R2R

Protocolli	Portata soluzione	Distanza dal collettore	Potenziale eiettore	Potenziale collettore	Temp.	Umidità relativa
	ml/h	mm	kV	kV	°C	%
PSU/c.piatto	2	150	4	-15	22.7	52
PSU/R2R	1	185	5	-15	25	50

Al protocollo PSU/R2R è stato inseguito applicato uno studio statistico con metodo DOE con l'obiettivo di eseguire un'analisi sulla conducibilità delle AEM in funzione dei parametri di processo di elettrofilatura. Sono stati quindi selezionati la portata di soluzione (X1) e il tempo di deposizione (X2) come parametri di studio, variabili su due livelli rispettivamente 1-2 ml/h e 30-60 minuti, componendo il seguente piano di produzione:

Tabella 2. Piano di produzione di campioni per studio DOE

PIANO DI PRODUZIONE					
ID Esp.	X1	X2			
	lv	lv	X1	X2	
			Q (ml/h)	t (min)	
E1	-	-	1	30	
E2	+	-	2	30	
E3	-	+	1	60	
E4	+	+	2	60	

Seguendo questo piano sperimentale, sono state prodotte le quattro membrane in duplicato per un totale di 8 campioni (fig.3, 4)), impiegando il R2R e le sue funzioni manualmente dalla GUI e utilizzando come bobina di supporto bobine di carta siliconata, dopo aver dimostrato adatte caratteristiche d'inerzia chimica e di aderenza per le AEM in PSU nel protocollo PSU/collettore piatto.

Le

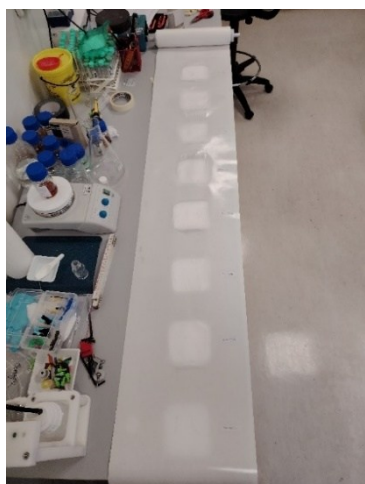


Figura 3. Membrane di PSU prodotte in serie



Figura 4. Membrane di PSU dopo la funzionalizzazione con Fumion

membrane così prodotte sono state sottoposte ad osservazione SEM e a caratterizzazione dello spessore, della permeabilità all'aria e della conducibilità. I risultati, presentati in tabella 3, sono stati utilizzati per la correlazione dei parametri di processo X1 e X2 e la conducibilità delle membrane in PSU post-funzionalizzate con Fumion.

Tabella 3. Risultati delle caratterizzazioni dei campioni prodotti

ID Campione	Xi		Yi		
	PROCESSO		MORFOLOGIA		
	X1	X2	Y1	Y2	Y3
	Portata	Tempo	Conducibilità	Air Permeability	Spessore
	Q (ml/h)	t (min)	mS/cm	(cm/s)	micron
PSU-E01	1	30	5.3	5.8	53.2
PSU-E02	2	30	6.2	3.0	109.8
PSU-E03	1	60	3.5	1.3	137.2
PSU-E04	2	60	0.0	0.1	182.8
PSU-E01b	1	30	2.7	2.5	60.2
PSU-E02b	2	30	0.4	0.9	85.0
PSU-E03b	1	60	0.1	7.4	60.8
PSU-E04b	2	60	0.0	0.0	127.8

La regressione e l'analisi statistica condotta con il software JMP pro 17 ha portato ad escludere dai risultati delle caratterizzazioni i campioni E01b, E02b e E03b. Questi campioni, infatti, a differenza degli altri, sono stati esposti all'aria ambiente del laboratorio (25°C, 40% UR) e data l'alta sensibilità della velocità di asciugatura completa del PSU in NMP in questi si è verificata la coalescenza delle fibre, fenomeno che ne ha modificato la morfologia diminuendone la permeabilità (Y2) e quindi la conducibilità. A conferma, è stata riscontrata dal software la mancanza di correlazione tra i valori di Y1 per questi campioni. A valle di queste e altre considerazioni descritte nella sezione 4 è stato quindi prodotto il seguente modello al secondo ordine (con $R^2=0,86$):

$$Y_1 = 10,72 - 0,16\hat{X}_2 - 0,14\hat{X}_1\hat{X}_2 \quad \text{con } \hat{X}_i = \frac{X_i - (X_i^{max} + X_i^{min})/2}{(X_i^{max} - X_i^{min})/2}$$

Dove X_i^{max} e X_i^{min} sono pari rispettivamente al livello massimo e minimo del parametro i-esimo. L'analisi statistica ha rivelato una significatività maggiore del tempo di deposizione (X2) rispetto alla portata di soluzione (X1), portando ad escludere il coefficiente di correlazione lineare di quest'ultimo e riportando per il parametro di correlazione di X2 e di interazione binaria p-value pari rispettivamente a 0.06 e 0.23.

Per concludere le attività è stata quindi programmata la seguente ricetta multistep sulla piattaforma SIEMENS per automatizzare le funzionalità Roll-2-Roll attraverso la GUI e la produzione in serie di membrane in PSU 10x10 cm secondo il protocollo PSU/R2R (tabella 4).

In particolare, è stata selezionato il protocollo E01 a 1 ml/h e 30 min per massimizzare la conducibilità delle AEM in PSU, come indicato dal modello di correlazione prodotto.

Tabella 4. Sezioni 1-4 della ricetta multistep sulla piattaforma SIEMENS per automatizzare le funzionalità roll-2-roll attraverso la GUI e la produzione in serie di membrane in PSU 10x10 cm secondo il protocollo PSU/R2R.

SEZIONE 1 della ricetta multistep: avvio dei parametri di processo ad equilibrio ambientale raggiunto (25°C, 50%UR) e produzione di una prima membrana in attesa della stabilizzazione del getto. Tramite i seguenti comandi sequenziali viene attivata la filatura con i parametri del protocollo PSU/R2R, per 15 minuti al fine di eseguire una filatura di avvio per esaurire gocciolamenti e altre instabilità presenti all'avvio della filatura.		
- ID STEP	- COMANDO	- Descrizione
- STEP 1	PUMP ON (pump ID 1; flowrate 1ml/h)	Attiva la pompa di alimentazione n°1
- STEP 2	HV ON (HV ID 1; voltage 5 kV)	Attiva il voltaggio all'eiettore
- STEP 3	HV ON (HV ID 2; voltage -15kV)	Attiva il voltaggio al collettore
- STEP 4	Z AXIS MOVE (185 mm)	Muove l'asse Z alla distanza desiderata dal collettore
- STEP 5	X AXIS CYCLE ON (100 to 200 mm, 50 mm/s)	Attiva il movimento ciclico dell'asse X o Y tra le due posizioni a velocità impostata
- STEP 6	Y AXIS CYCLE ON (100 to 200 mm, 7 mm/s)	
- STEP 7	TIME (15 min)	Imposta un conto alla rovescia prima di passare allo step successivo

SEZIONE 2 della ricetta multistep: attivare lo scorrimento del supporto sul R2R per la deposizione di una nuova membrana senza interrompere la filatura (sezione 1) e avvio della deposizione di membrane a 30 minuti.		
- STEP 8	R2R ON (direction ID 2, speed 10 mm/s)	Attiva lo scorrimento del supporto sul R2R.
- STEP 9	TIME (10 seconds)	Imposta un conto alla rovescia prima di passare allo step successivo
- STEP 10	R2R OFF	Disattiva lo scorrimento del supporto sul R2R.
- STEP 11	TIME (30 minutes)	Imposta un conto alla rovescia prima di passare allo step successivo.

SEZIONE 3 della ricetta multistep: produzione in serie di N membrane 10x10, cioè la ripetizione della sezione 2 per lo scorrimento del supporto di 10 cm		
- STEP 12	JUMP (at step 8, for N times)	La ricetta passa direttamente allo step 8 per N volte, per poi passare allo step successivo.

SEZIONE 4 della ricetta multistep: arresto della produzione con spostamento dell'eiettore per scongiurare gocciolamenti sull'ultimo prodotto.		
- STEP 13	X AXIS CYCLE OFF	Arresta il movimento ciclico dell'asse X
- STEP 14	Y AXIS CYCLE OFF	Arresta il movimento ciclico dell'asse Y
- STEP 15	X AXIS MOVE (0, 100 mm/s)	Porta l'asse X alla coordinata 0 con la velocità impostata.
- STEP 16	Y AXIS MOVE (0, 100 mm/s)	Porta l'asse Y alla coordinata 0 con la velocità impostata.
- STEP 17	PUMP OFF (PUMP ID 1)	Arresta la pompa 1
- STEP 18	HV OFF (HV ID 1)	Disattiva il voltaggio all'eiettore
- STEP 19	HV OFF (HV ID 2)	Disattiva il voltaggio al collettore

Arrestata in questo modo la produzione, lasciare il materiale in cabina per il tempo necessario alla completa asciugatura, cioè 60 minuti, senza incorrere quindi in difettosità dovute alla differenza di temperatura e soprattutto di umidità dell'ambiente dove la Fluidnatek LE100 è posizionata.

Questa attività si basa sul lavoro di sviluppo di AEM in PSU post-funzionalizzato con Fumion condotto su scala di laboratorio che ha avuto come oggetto lo studio dei parametri di processo elettrofilatura e di post-funzionalizzazione.

Il servizio di sviluppo oggetto di questo rapporto, quindi, è stato improntato sullo scale-up di processo del sopra citato studio mediante l'impiego di componentistica e funzionalità avanzate della piattaforma Fluidnatek LE100:

1. Impiego dell'unità di condizionamento ambientale (ECU) per il controllo stabile delle variabili di processo Temperatura e Umidità Relativa.
2. Impiego del collettore Roll-to-roll (R2R) per la produzione in serie di elettrofilato senza interruzioni da parte dell'operatore per lo scarico del materiale prodotto.
3. Impiego della funzione Multistep Recipes per la produzione automatica di N membrane.

La tecnologia del collettore R2R consiste nello svolgimento e avvolgimento di un substrato in bobine sopra ad un collettore a geometria piatto. L'elettrofilatura della soluzione polimerica viene deposta sul substrato che in seguito viene avvolto nella bobina ricevente (diametro esterno massimo 200 mm, larghezza massima 500 mm, anima interna cava da 55-75 mm).

SCALE UP su collettore Roll-to-Roll e design of experiment

- **Portabilità su R2R del protocollo per collettore piatto**

Il protocollo per la produzione di membrane in PSU su collettore piatto è stato verificato sul collettore R2R a seguito delle seguenti considerazioni:

- Possibile interferenza sul campo elettrico della componentistica aggiuntiva presente nel R2R;
- Necessità di dare sufficiente tempo all'evaporazione del solvente residuo della membrana prima che questa venga avvolta nella bobina ricevente.

Mentre non sono state rilevate interferenze nel campo elettrico durante la filatura, è stata riscontrata l'importanza di lasciare per almeno 60 minuti le membrane esposte all'ambiente condizionato a 25°C e 50% UR. Per consentire questa esposizione è stato necessario implementare il processo per membrane di dimensioni contenute (10x10cm) nonché aumentare la distanza elettore-collettore per massimizzare l'evaporazione durante la filatura e diminuire la portata di soluzione.

Il protocollo per il collettore piatto è stato quindi aggiustato come segue in tabella 5:

Tabella 5. Protocolli di produzione per PSU su collettore piatto e R2R

Protocolli	Portata soluzione	Distanza dal collettore	Potenziale elettore	Potenziale collettore	Temp.	Umidità relativa
	ml/h	mm	kV	kV	°C	%
PSU/c.piatto	2	150	4	-15	22.7	52
PSU/R2R	1	185	5	-15	25	50

- **Design of experiment**

Lo studio degli effetti dei parametri di electrospinning sulla conducibilità dei materiali in PSU è stato progettato secondo un piano sperimentale fattoriale a due livelli e due parametri, risultando in un piano di produzione di 4 materiali differenti (2²) per morfologia.

Come parametri variabili sono stati selezionati la portata di soluzione (X1) e il tempo di deposizione (X2), (tabella 6).

Tabella 6. Livelli massimi e minimi dei parametri selezionati per il DOE

- Parametro	- X1: Portata di soluzione	- X2: Tempo di deposizione
	ml/h	Min.
Livello -1	1	30
Livello +1	2	60

Questi parametri sono stati selezionati per via del loro impatto previsto sulla porosità e sullo spessore della membrana e quindi sull'efficienza del processo di post-funzionalizzazione con permeazione di Fumion liquido. D'altra parte, questi due parametri rappresentano la base per il calcolo dei tempi di processo su R2R in quanto la durata della produzione in serie è limitata dal tempo necessario per esaurire la soluzione polimerica, perciò dalla portata e dalla grammatura delle singole membrane.

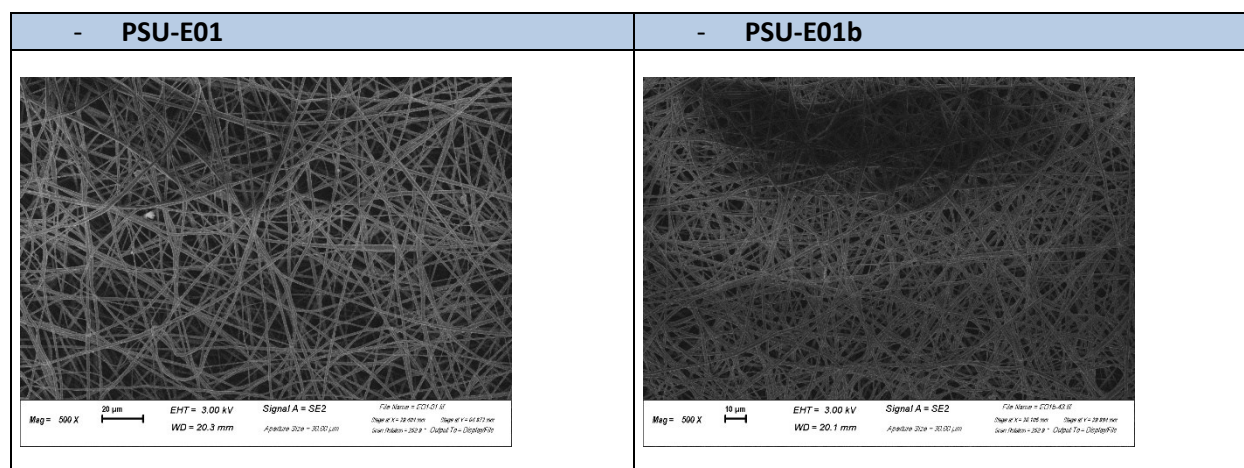
- **Piano di produzione e osservazione SEM**

A valle delle attività preliminari di valutazione e verifica dei parametri di elettrofilatura e dei loro livelli è stato quindi stabilito il seguente piano di produzione e di caratterizzazione (tabella 7):

ID Campione	Xi		Yi		
	PROCESSO		MORFOLOGIA		
	X1	X2	Y1	Y2	Y3
	Portata	Tempo	Conducibilità	Air Permeability	Spessore
	Q (ml/h)	t (min)	mS/cm	(cm/s)	micron
PSU-E01	1	30	5.3	5.8	53.2
PSU-E02	2	30	6.2	3.0	109.8
PSU-E03	1	60	3.5	1.3	137.2
PSU-E04	2	60	0.0	0.1	182.8
PSU-E01b	1	30	2.7	2.5	60.2
PSU-E02b	2	30	0.4	0.9	85.0
PSU-E03b	1	60	0.1	7.4	60.8
PSU-E04b	2	60	0.0	0.0	127.8

Tabella 7. Risultati delle caratterizzazioni dei campioni prodotti

Inoltre, i campioni sono stati osservati al SEM per accertarne la qualità (figura 5).



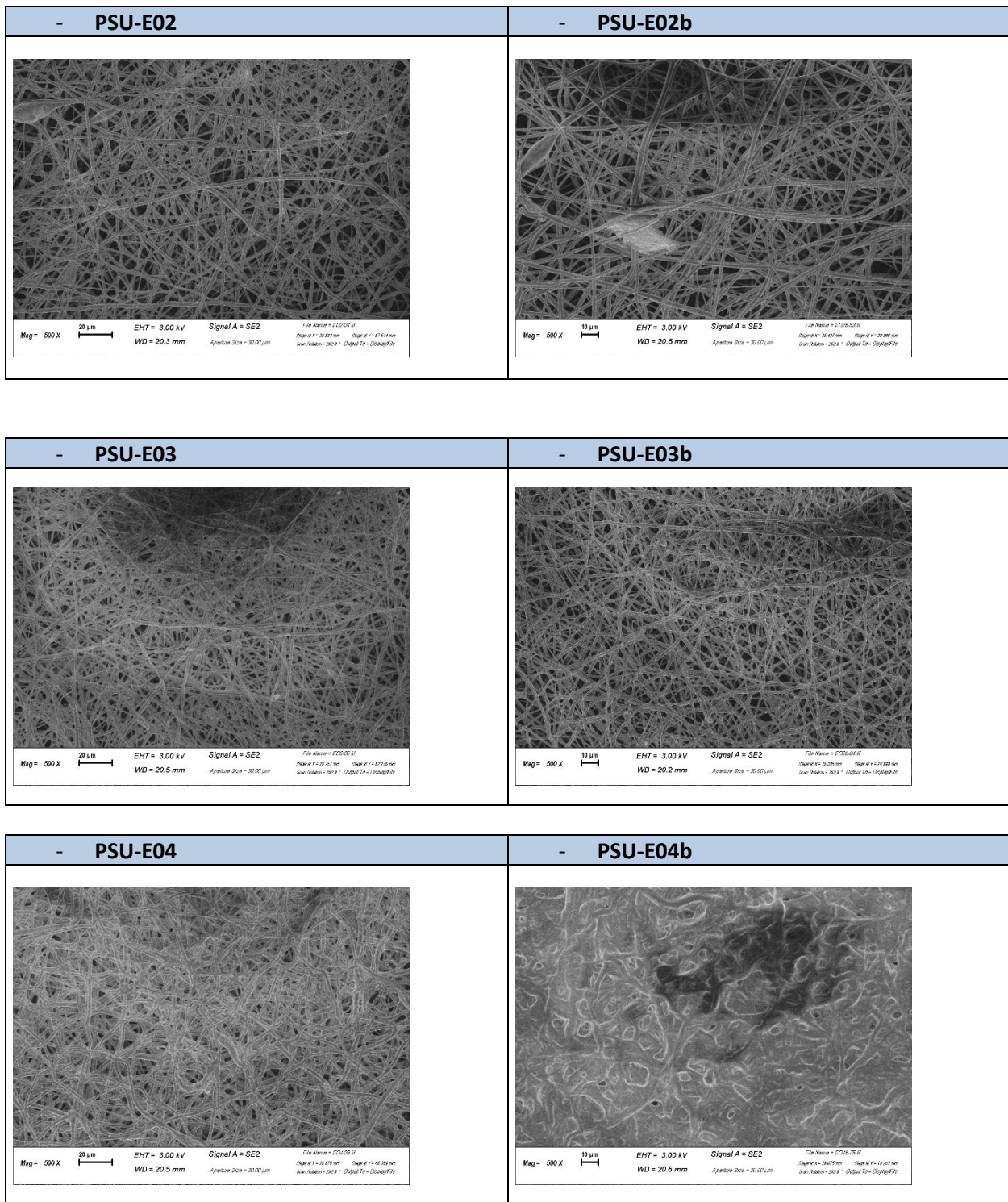


Figura 5. Micrografia SEM di membrane in polisulfone (PSU) elettrofilate e post-funzionalizzate

L'osservazione al microscopio elettronico ha mostrato una forte coalescenza delle fibre nei campioni E04 ed E04b, fenomeno che ne ha determinato una permeabilità nulla o quasi e quindi l'impossibilità di sottoporli a post-funzionalizzazione. Alla base di questo fenomeno vi sono l'eccessiva presenza di solvente non evaporato per via dell'alta portata e alta grammatura (portata 2 ml/h e 60 minuti di deposizione). La completa

coalescenza del campione E04b è dovuta in aggiunta all'esposizione all'aria ambiente del laboratorio a umidità relativa non controllata e <50%.

- **Regressione e analisi statistica**

Tramite l'utilizzo del software JMP pro 17 sono stati sottoposti a regressione ai minimi quadrati i risultati delle misurazioni di conducibilità e i parametri di processo di tutti gli 8 campioni. L'obiettivo dell'analisi è stato quello di costruire una correlazione di secondo grado tra conducibilità (Y1), portata di soluzione (X1) e tempo di deposizione (X2), nella forma che segue:

$$Y_1 = \text{Intercetta} + C1\hat{X}_1 + C2\hat{X}_2 + C12\hat{X}_1\hat{X}_2 \quad \text{con } \hat{X}_i = \frac{X_i - (X_i^{\max} + X_i^{\min})/2}{(X_i^{\max} - X_i^{\min})/2}$$

Nelle iterazioni di regressione è stato escluso almeno un coefficiente di correlazione affinché il modello non si saturasse artificialmente (R-quadro=1) e come indici di valutazione sono stati osservati l'R-quadro della regressione e il p-value dei coefficienti.

La prima analisi (tab.5) è stata condotta con tutte le righe della tabella 3 ed escludendo l'interazione di secondo grado. Questa ha prodotto una correlazione insufficiente a spiegare la variabilità dei dati (R-quadro basso) e dei coefficienti statisticamente non significativi (p-value alto). Escludendo invece nell'analisi 2 (tab.8) le righe PBI-E01b, E02b ed E03b, cioè dei campioni la cui morfologia è stata influenzata dall'esposizione ad un ambiente non controllato, ha prodotto una regressione migliore.

Tabella 8. Risultati delle regressioni e analisi 1 e 2

Analisi 1	R-quadro	0.401	p-value	Analisi 2	R-quadro	0.836	p-value
Intercetta	8,275		0.067	Intercetta	12,486		0.062
- C1	-1,250		0.478	- C1	-1,614		0.404
- C2	-0,092		0.152	- C2	-0,144		0.107
- C12	/		/	- C12	/		/

Constatata l'influenza negativa dei campioni difettosi sulla bontà della regressione, e osservato che il parametro X1 possiede un elevato p-value soprattutto in confronto al parametro X2, l'analisi 3 (tab. 6) è stata condotta mantenendo l'esclusione delle righe dei campioni difettosi ed escludendo il coefficiente C1 e reintroducendo il coefficiente di interazione C12. A seguito del miglioramento dei risultati prodotto dall'esclusione parziale di X1, è stata condotta l'analisi 4 (tab.9) escludendo totalmente X1 dai parametri di processo:

Tabella 9. Risultati delle regressioni e analisi 3 e 4

Analisi 3	R-quadro	0.896	p-value	Analisi 4	R-quadro	0.746	p-value
Intercetta	10,725		0.034	Intercetta	10,333		0.028
- C1	/		/	- C1	/		/
- C2	- 0,157		0.060	- C2	- 0,153		0.059
- C12	- 0,140		0,232	- C12			

L'abbassamento da 0.60 a 0.59 del p-value associato a C2 non supporta la diminuzione da 0.896 a 0.746 del R-quadro. Quindi i risultati dell'analisi 3 sono stati scelti come i migliori per questa regressione.

Le membrane sono state prodotte utilizzando la macchina per elettrofilatura LE100 di Fluidnatek - Bionicia, dotata di un'unità di condizionamento ambientale (ECU) per controllare la temperatura e l'umidità della camera di produzione (fig.5 e 6).

Le soluzioni polimeriche sono state erogate da una siringa da 20,05 mm di diametro ed espulse da un ago con diametro interno di 0,4 mm sul collettore piano da 400x400 mm del Roll-to-Roll. Un supporto in bobina di carta siliconata è stato utilizzato per queste attività.

Le soluzioni polimeriche utilizzate sono state prodotte come segue:

- Soluzione PSU: PSU 24% in 1-metil-2-pirrolidone (N-Methyl-2-pyrrolidone) (NMP).



Figura 6. Fluidnatek LE100 ed ECU



Figura 7. Collettore Roll-to-Roll per Fluidnatek LE100

Per la misurazione dello spessore delle membrane elettrofilate è stato impiegato un “KATSU Comparatore Centesimale Digitale DTI 0-12,7mm 0,001mm/0,00005”. I campioni rettangolari di elettrofilato sono stati frapposti tra due fogli di Mylard e lo spessore è stato mediato sui valori misurati in 5 punti: nei pressi degli angoli e nel punto centrale.

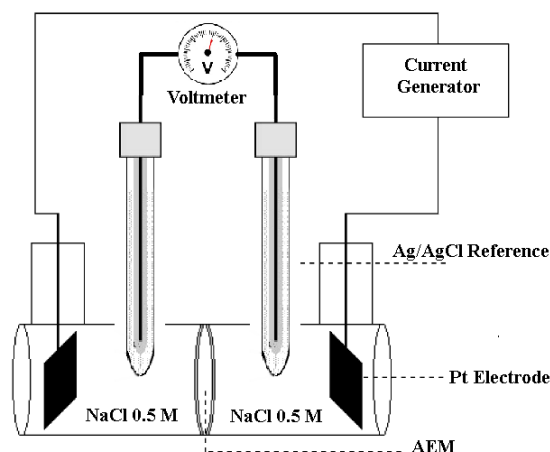
La permeabilità all'aria è stata misurata con un densimetro Gurley (mod.4320). È stato misurato dallo strumento il tempo t (sec.) richiesto a un certo volume di aria V (cm³) di passare attraverso una determinata superficie A (cm²) sotto una pressione uniforme. La permeabilità all'aria viene espressa dalla seguente formula:

$$P = \frac{V}{A \cdot t}$$

Con A pari a 1 inch² e V pari a 100 cm³.

Le misurazioni sono state effettuate su tre campioni differenti per ogni materiale. Gli stessi materiali sono stati poi sottoposti alla misurazione di porosità.

Figura 8. Schema concettuale del voltmetro per la misurazione della conducibilità ionica



La conducibilità della membrana può essere ottenuta misurando la resistività della membrana rispetto al flusso di corrente utilizzando una cella elettrochimica a quattro punti (fig. 7). La cella è composta da due compartimenti che permettono di alloggiare membrane con un diametro di 3,6 cm con una superficie esposta alla soluzione pari a 7,07 cm². Per questo motivo, i campioni sono stati tagliati nella dimensione desiderata per il Cella H (circolare con diametro 36 mm). I campioni così prodotti sono stati immersi in una soluzione di NaCl 0,5 M durante la notte per convertire i controioni in forma Cl. La conducibilità è stata misurata a temperatura ambiente (26 °C).

La conducibilità ionica della membrana è stata determinata mediante sei misurazioni successive della differenza di potenziale tra gli elettrodi di riferimento e quindi calcolata come media. Una scansione lineare di tensione viene applicata in brevi intervalli di tempo (5 s) e la tensione vs. corrente viene tracciata. La pendenza della curva tracciata è pari la resistenza (Ω), senza la membrana e con la membrana tra i due compartimenti. Per questo esperimento, la soluzione di NaCl nella cella è stata mantenuta a 0,5 M. Senza la membrana, la resistenza misurata della soluzione acquosa di NaCl tra i due elettrodi di riferimento è R_{cell} ; con una membrana, la resistenza totale è la somma della resistenza della cellula e di quella della membrana:

$$R_{measure} = R_{membrane} + R_{cell}$$

Conoscendo la resistenza della cellula (R_{cell}) il valore della resistenza della membrana è definito dalla differenza tra le altre due resistenze.

La conducibilità ionica, σ (S/cm) della membrana può essere determinata utilizzando il seguente rapporto:

$$\sigma = \frac{1}{R_{membrane}} \frac{l}{S}$$

Dove "l" è lo spessore della membrana (cm), "S" è la superficie della membrana esposta al campo elettrico (cm²), " $R_{membrane}$ " è la resistenza della membrana (Ω). Il prodotto $R_{membrane} \times S$ rappresenta la resistenza specifica per area (ASR).

Dalle attività sperimentali, i risultati delle caratterizzazioni e dell'analisi statistica possono essere stilate le seguenti conclusioni:

1. Per la produzione di membrane in PSU da soluzione in NMP è di fondamentale importanza la gestione dell'evaporazione del solvente residuo. L'evaporazione può essere assicurata minimizzando l'apporto di solvente (basse portate e bassi tempi di deposizione) e alta umidità relativa (>50%).
2. L'influenza della portata di soluzione sulla morfologia delle membrane in PSU non è statisticamente significativa nel determinarne la conducibilità quando comparata al tempo di deposizione nel range di 1 – 2 ml/h. D'altra parte, una portata da 2 ml/h può ridurre i tempi di produzione qualora la grammatura venisse mantenuta costante tramite il dimezzamento di tempi di deposizione per membrana, per non incorrere in una eccessiva presenza di solvente residuo.
3. Diminuendo i tempi di deposizione per membrana dev'essere considerato il tempo necessario all'evaporazione completa del solvente prima che la membrana venga avvolta nella bobina ricevente. Un adeguato tempo di permanenza all'aria della cabina di produzione può essere impostato nella funzionalità avanzata Multistep Recipes della GUI SIEMENS della piattaforma Fluidnatek LE1.