

# POLITECNICO DI TORINO

Corso di Laurea Magistrale  
in Ingegneria dei Materiali

## Tesi di Laurea Magistrale

Funzionalizzazione e caratterizzazione di elettrodi a base carbonio  
per lo sviluppo di supercondensatori in forma di filo.



Relatore  
prof. Andrea Lamberti

Candidato  
Francesco Seller

Relatore Esterno (IIT)  
dr. Mara Serrapede

Anno Accademico 2019/2020

## Sommario

1 INTRODUZIONE.....	3
1.1 DISPOSITIVI PER L'ACCUMULO DI ENERGIA: DENSITA' DI ENERGIA E POTENZA.....	3
1.1.1 BATTERIE.....	6
1.1.2 CONDENSATORI.....	7
1.1.3. SUPERCONDENSATORI.....	8
1.2 MECCANISMI DI ACCUMULO DI CARICA.....	9
1.2.1 EDLC.....	9
1.2.2 PSEUDOCAPACITA'.....	10
1.3 VALUTAZIONE DELLE PERFORMANCE DI UN SUPERCAPACITORE.....	12
1.3.1 RESISTENZA IN SERIE EQUIVALENTE.....	12
1.3.2 TENSIONE MASSIMA.....	12
1.3.3 CAPACITA'.....	13
1.3.4 DALLE MISURE A TRE ELETTRODI AL DISPOSITIVO.....	14
1.4 ELEMENTI COSTITUTIVI DI UN SUPERCAPACITORE.....	20
1.4.1 COLLETTORI DI CORRENTE.....	20
1.4.2 MATERIALE ATTIVO.....	20
1.4.3 ELETTROLITA LIQUIDO O SOLIDO: LE CONDUCIBILITA' IONICHE.....	21
1.5 OBIETTIVI DELLA TESI.....	23
1.5.1 VALUTARE LE PROPRIETA' DI FILATI DI NANOTUBI DI CARBONIO COME.....	23
ELETTRODI FLESSIBILI.....	23
1.5.2 ATTIVAZIONI ELETTROCHIMICHE PER VARIARNE LE PROPRIETA'.....	24
ALL'INTERFACCIA.....	24
1.5.3 FABBRICAZIONE DI ELETTROLITI ALLO STATO SOLIDO: VIA RADICALICA E.....	25
ELETTROPOLIMERIZZAZIONE.....	25
1.5.4 COSTRUZIONE DI DISPOSITIVO A FORMA DI FILO E LE SUE PERFORMANCE.....	26
2 MATERIALI E METODI.....	29
2.1 STRUMENTAZIONE.....	29
2.1.1 WORKSTATION: POTENZIOSTATI/GALVANOSTATI.....	29
2.1.2 CARATTERIZZAZIONI FISICO-CHIMICHE.....	31
<b>2.2 MATERIALI.....</b>	<b>39</b>
2.2.1 REAGENTI.....	39
2.2.2 ASSEMBLAGGIO CELLA ELETTROCHIMICA DI MISURA PER ELETTRODI LIQUIDI.....	40

2.2.3 FORMULAZIONE DI ELETTROLITI SOLIDI IN “GLOVE BOX” .....	42
2.2.4 ASSEMBLAGGIO DI CELLE PER LA MISURA DELLA CONDUCIBILITA' IONICA .....	43
<b>2.3 METODI: CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA .....</b>	<b>45</b>
2.3.1 SPETTROSCOPIA DI IMPEDENZA ELETTROCHIMICA (ERS, $R_p$ , W, C, $\tau$ ).....	45
2.3.2 VOLTAMMETRIA CICLICA.....	53
2.3.3 CARICA/SCARICA GALVANOSTATICA .....	58
2.3.4 TEST DI “RATE CAPABILITY” .....	60
2.3.5 TEST DI CICLABILITA' (CAPACITANCE RETENTION) .....	62
<b>3 DISCUSSIONE DEI RISULTATI.....</b>	<b>63</b>
<b>3.1 CARATTERIZZAZIONI FISICO-CHIMICHE .....</b>	<b>63</b>
<b>3.2 ATTIVAZIONE ELETTROCHIMICA IN ACIDO SOLFORICO ED IN ACIDO NITRICO .....</b>	<b>68</b>
<b>3.3 CONFRONTO PRIMA/DOPO LE ATTIVAZIONI.....</b>	<b>70</b>
3.3.1 CONFRONTO SPETTRI RAMAN.....	70
3.3.2 PROVE MECCANICHE .....	71
3.3.3 CONFRONTO IN ACIDO SOLFORICO.....	72
3.3.4 CONFRONTO IN ELETTROLITA ACQUOSO CON LITFSI .....	76
3.4 CARATTERIZZAZIONE DI ELETTROLITI SOLIDI.....	79
3.4.1 PROVE DI CONDUCIBILITA' .....	80
<b>4 CONCLUSIONI .....</b>	<b>80</b>
4.1 SVILUPPI FUTURI.....	83
<b>5 LISTA DI ABBREVIAZIONI, FIGURE E TABELLE .....</b>	<b>85</b>
5.1 ABBREVIAZIONI.....	85
5.2 FIGURE .....	86
5.3 TABELLE .....	90
<b>6 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....</b>	<b>90</b>
<b>7 RINGRAZIAMENTI .....</b>	<b>96</b>

## 1 INTRODUZIONE

Negli ultimi trent'anni la sempre maggiore richiesta energetica ha comportato la necessità di sviluppare dispositivi di stoccaggio dell'energia sempre più efficienti. Questi sviluppi sono inoltre fondamentali al fine di compiere un passaggio graduale dai combustibili fossili alle risorse energetiche rinnovabili le quali, specialmente l'energia eolica e quella solare, forniscono energia in maniera incostante e necessitano di essere accoppiate a degli accumulatori per permettere un apporto di energia continuo. Un altro aspetto fondamentale da tenere in considerazione è l'incremento della tipologia e del numero di veicoli elettronici e dispositivi portatili che necessitano di dispositivi di stoccaggio energetico non solo efficienti, ma anche leggeri. Un primo approccio per ottenere una diminuzione del peso degli accumulatori è nella scelta di materiali che abbiano una elevata densità di energia e densità di potenza. Un secondo approccio è quello di sviluppare degli elementi strutturali capaci di accumulare energia evitando così il peso di due elementi distinti.

Lo sviluppo di dispositivi supercondensatori filiformi e flessibili permette la loro integrazione non solo all'interno di elementi strutturali rigidi ma anche all'interno di tessuti, tiranti e cavi ottenendo anche in questi casi componenti che possano svolgere contemporaneamente la loro funzione strutturale e la funzione di accumulatori di carica

In questo lavoro, vengono condotte delle analisi sui filati CNT per valutarne il loro utilizzo come elettrodi supercondensatori per dispositivi filiformi. Vengono proposte ed applicate funzionalizzazioni al fine di migliorare le loro proprietà elettrochimiche e viene studiata la conducibilità ionica di un elettrolita solido polimerico (PEO-MA) nel cui è disciolto un sale di litio (Li-TFSI) per verificare la possibilità di accoppiarlo con gli elettrodi sviluppati in questo lavoro per ottenere un dispositivo finito.

### 1.1 DISPOSITIVI PER L'ACCUMULO DI ENERGIA: DENSITA' DI ENERGIA E POTENZA.

Recentemente, lo sviluppo di dispositivi elettronici portatili sempre più prestanti e la conversione di sistemi storicamente alimentati a combustibile in sistemi alimentati elettricamente – principalmente auto elettriche, ma anche stufe e sistemi di continuità – hanno creato richiesta sul

mercato di accumulatori sempre più efficienti in termini di peso e dimensioni a parità di carica accumulata e dunque in termini di densità di energia e di potenza.

La densità di energia è intesa come:

$$\text{Densità di energia: } E_{density} = \frac{1}{2} \frac{C V^2}{m}$$

*Equazione 1*

La densità di potenza invece, è intesa come:

$$\text{Densità di potenza: } P_{density} = \frac{V^2}{4 m R_{ES}}$$

*Equazione 2*

Dove la  $m$  è la massa del dispositivo, spesso espressa in kg,  $R_{ES}$  è la resistenza in serie equivalente espressa in  $\Omega$  e  $V$  ed  $C$  sono rispettivamente il voltaggio e la capacità, espresse in V e F. La densità di energia indica quindi quanta energia è presente per unità di massa, mentre la densità di potenza invece rappresenta quanto velocemente questa possa essere erogata.

Per permettere un confronto tra i diversi dispositivi di carica in termini di densità di energia e potenza, le loro caratteristiche sono inserite all'interno del grafico di Ragone dove vengono rappresentate in scala logaritmica.<sup>[1]</sup>

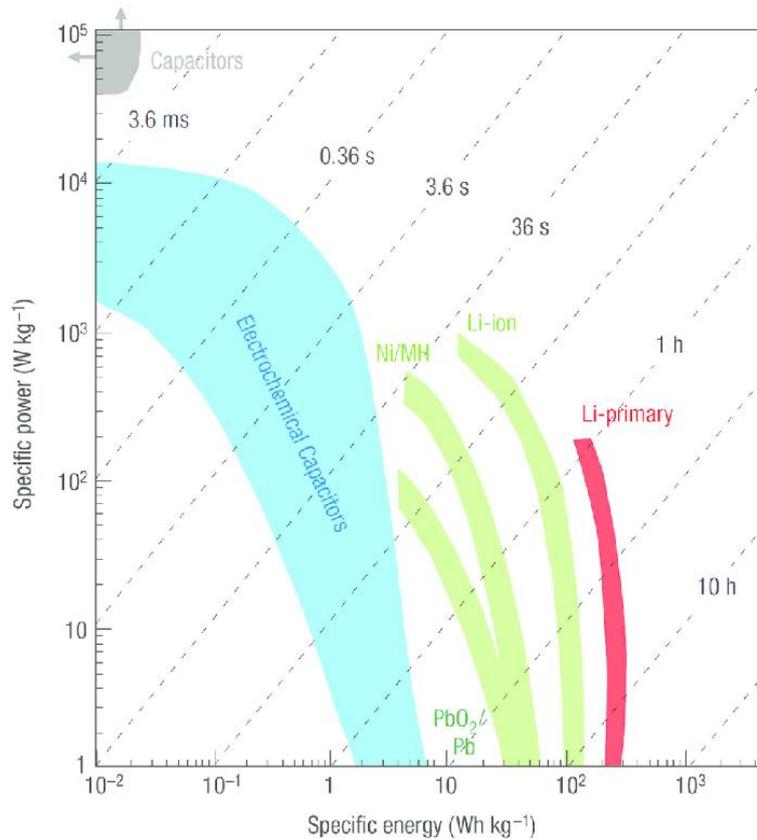


Figura 1: Grafico di Ragone[1], le linee tratteggiate sono le curve isostatiche dei tempi massimi di carica e scarica.

Il tempo in cui un dispositivo di accumulo eroga corrente passando dalla massima carica a zero è dato dal rapporto tra le due grandezze infatti:

$$\frac{\text{Densità di Energia}}{\text{Densità di Potenza}} = \frac{V \cdot I \cdot t}{2m} \times \frac{4m}{V \cdot I} = 2R_{ES} \cdot C_T = 2\tau$$

### Equazione 3

Questo è vero per dispositivi di tutte le dimensioni poiché all'aumentare della massa aumenterebbero anche rispettivamente energia e potenza. Le curve ISO sulle quali i dispositivi hanno la stessa costante di tempo sono linee a pendenza unitaria.

### 1.1.1 BATTERIE

Le batterie sono dispositivi elettrochimici che accumulano carica tramite fenomeni di tipo faradico [3-7], tramite reazioni chimiche di primo ordine. La caratteristica principale di queste reazioni è che non si svolgono solo all'interfaccia elettrodo elettrolita, ma anche all'interno dell'elettrodo stesso: gli ioni presenti in soluzione possono, nel caso dell'elettrodo di tipo batteria, raggiungere i siti di reazione all'interno del materiale tramite fenomeni di tipo diffusivo [Fig.2a].

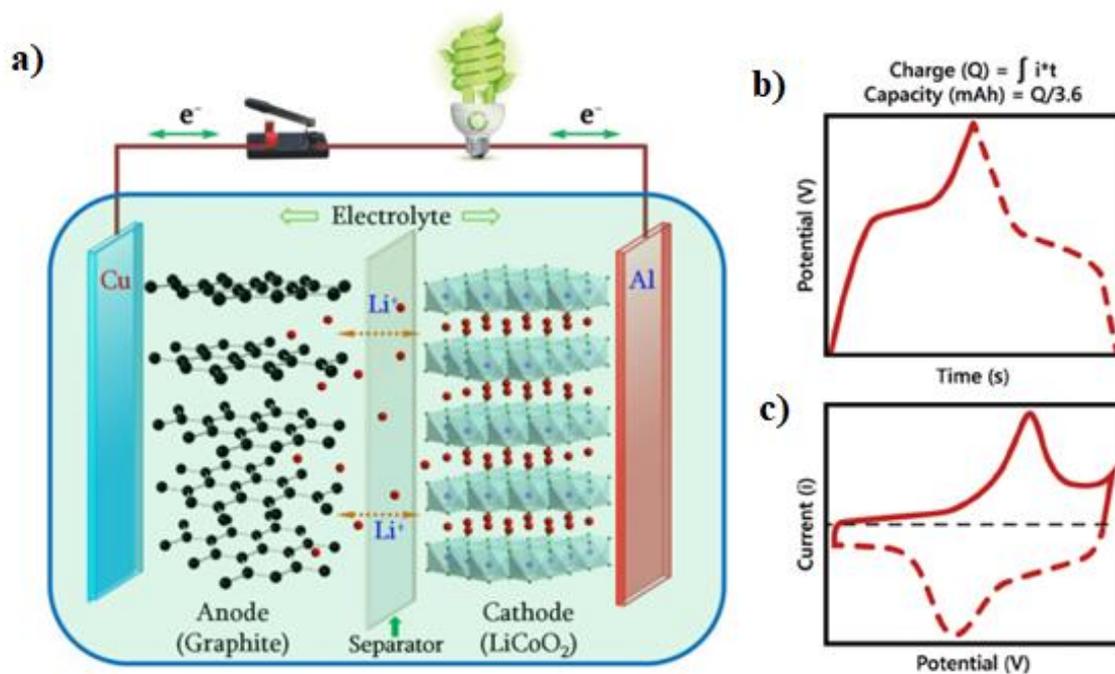


Figura 2 : a) esempio batteria a ioni litio ricaricabile [2] b)CCCD di un elettrodo di batteria[3] c)CV di un elettrodo di batteria[3]

Un elettrodo di batteria può essere facilmente riconosciuto tramite misure di voltammetria ciclica e di carica e scarica galvanostatica (vedi cap. II). Nelle misure di carica e scarica galvanostatica infatti le curva mostra un plateau marcato dovuto all'energia spesa nella reazione di ossidoriduzione [Fig2.b]. Nelle voltammetrie cicliche invece i picchi di ossidazione e di riduzione delle reazioni responsabili dell'accumulo di carica [Fig2.c] hanno la peculiarità di essere molto distanti tra loro in termini di potenziale. Un'ulteriore caratteristica, ricavabile tramite voltammetria ciclica, è la dipendenza dei picchi di corrente dalla radice quadrata della velocità di scansione espressa in V/s. Ciò è dovuto al processo di accumulo della carica il quale è governato da cinetiche diffusive più lente

di quelle superficiali. Questa caratteristica influenza anche la densità di potenza la quale è 1 o 2 ordini di grandezza inferiore rispetto ai supercondensatori [1;4] discussi in dettaglio più avanti. Infine, gli elettrodi di batteria resistono generalmente ad un numero inferiore di cicli di carica e scarica rispetto agli elettrodi dei supercondensatori. Ad ogni ciclo infatti, la diffusione degli ioni e le transizioni di fase locali dovute alle reazioni di ossidoriduzione possono provocare distorsioni e danni all'interno del materiale dell'elettrodo riducendone le prestazioni [4].

### 1.1.2 CONDENSATORI

Un condensatore o condensatore è un elemento elettronico passivo formato da due materiali conduttori, fra i quali è posto un materiale dielettrico isolante [Fig.3]. Questa configurazione permette, nel momento in cui viene applicata una differenza di potenziale, l'accumulo di carica sui due materiali conduttori a causa di fenomeni di tipo induttivo.

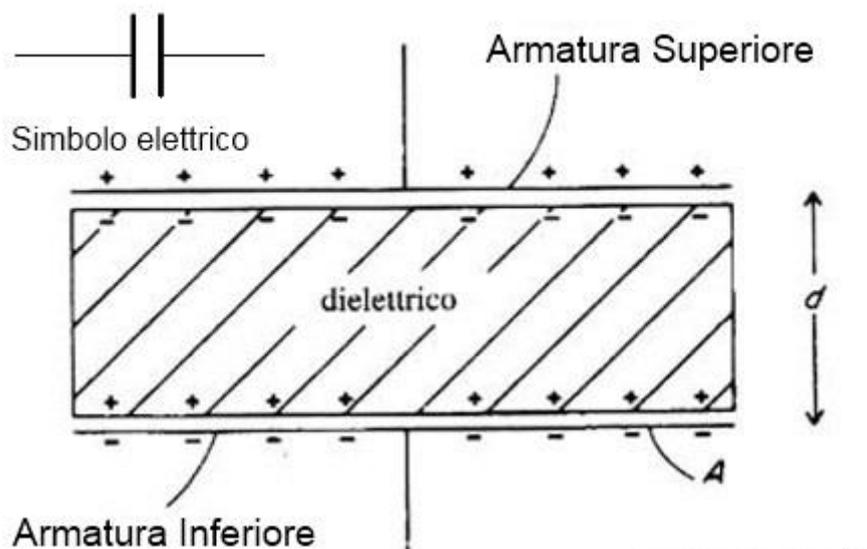


Figura 3: Capacitore a facce piane e parallele.

Esistono diverse categorie di utilizzo dei condensatori. In ognuna di esse le caratteristiche dei dispositivi sono ottimizzate per svolgere al meglio la loro funzione. Alcuni dispositivi ad esempio, detti di timing, hanno costanti di tempo studiate per causare ritardi specifici all'interno di circuiti elettrici. Altri invece, studiati per funzionare nelle linee di alta tensione, hanno finestre di potenziale estremamente ampie. Per utilizzi in alta frequenza vengono invece richieste  $R_{ES}$  molto basse.

Infine, abbiamo i supercondensatori categoria di interesse in cui si inserisce questo lavoro di tesi, i quali sono dispositivi studiati per produrre impulsi di corrente estremamente elevati grazie alle loro grandi capacità a tensioni relativamente basse.

### 1.1.3. SUPERCONDENSATORI

I supercondensatori (SC) sono dispositivi che si differenziano dai normali condensatori per i meccanismi di accumulo della carica che permettono di raggiungere capacità molto più elevate. Questi dispositivi sono infatti basati su fenomeni che si sviluppano sulla superficie degli elettrodi di una cella elettrolitica. La struttura interna di un SC [Fig. 4] è infatti costituita da due elettrodi sui quali è stato depositato del materiale attivo e fra i quali è presente un elettrolita solido o un elettrolita liquido con una membrana porosa centrale la quale ha il compito di evitare cortocircuiti. Se viene applicata una differenza di potenziale ai capi del SC, la carica può venire accumulata o tramite il meccanismo elettrostatico del doppio strato elettrico (EDL), oppure tramite i fenomeni pseudocapacitivi. È anche possibile avere un accumulo della carica misto, dovuto ad entrambi i fenomeni.

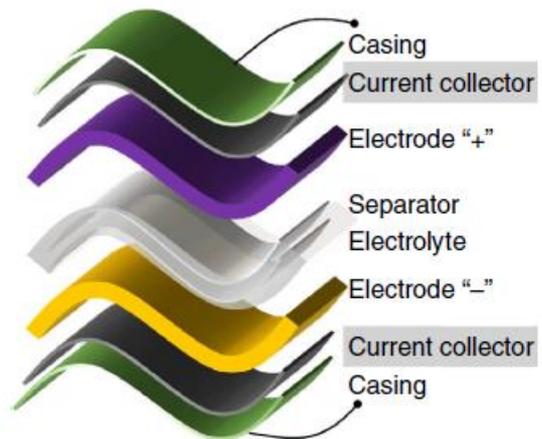


Figura 4: [41] Struttura interna di un Supercapacitore

Come è possibile osservare dal grafico di Ragone [Fig.1], i supercondensatori hanno fino a dieci volte la densità di potenza delle batterie a litio (10000 Wh/kg), ma densità di energia basse fino ad un massimo di circa 10 W/kg. All'interno di questi dispositivi, può essere stoccata una quantità minore di energia rispetto alle batterie, ma al tempo stesso possono sopportare cicli di carica e scarica più rapidi e soprattutto, possono lavorare a diverse tensioni.

## 1.2 MECCANISMI DI ACCUMULO DI CARICA

### 1.2.1 EDLC

Il doppio strato elettrico è un meccanismo di carica dovuto all'accumulo di ioni in prossimità di un elettrodo carico. I SC che sfruttano questo meccanismo sono chiamati "Supercondensatori a doppio strato elettrico", ovvero "electric double-layer capacitors" o EDCL.

Questo meccanismo prende il nome dal modo in cui la carica si accumula, sotto forma di ioni, sulla superficie del materiale attivo dell'elettrodo per mantenere l'elettroneutralità locale [Fig.5].

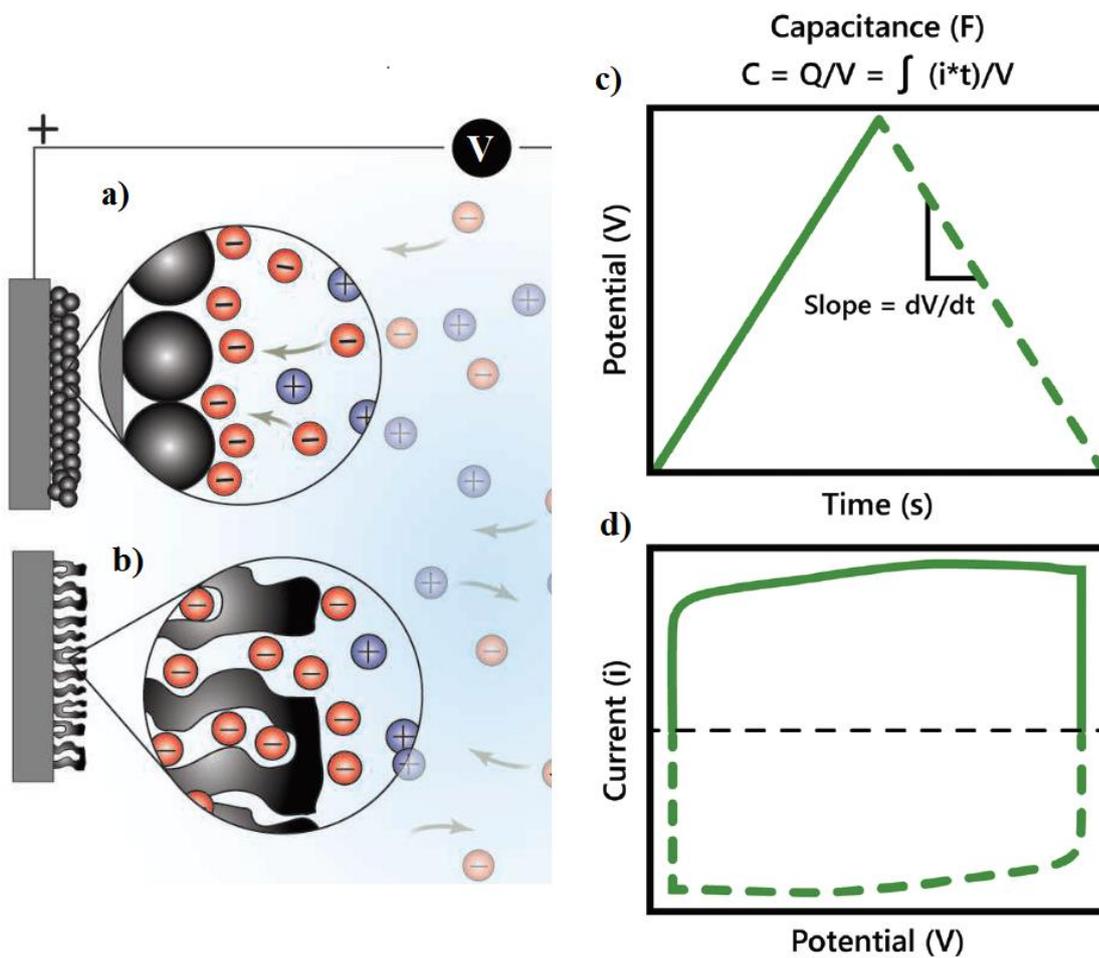


Figura 5: [3;7] Meccanismi di carica elettrostatici a) Doppio strato elettrico classico b) materiale poroso con ioni disposti all'interno dei pori c) CCED e d) CV di un elettrodo che accumula carica tramite meccanismi elettrostatici

Nel momento in cui è applicato un potenziale, positivo ad esempio, le forze elettrostatiche in soluzione provocano tre fenomeni: (a) le molecole del solvente polare dell'elettrolita orientano il loro dipolo in funzione del campo elettrico ruotando quindi il polo negativo in direzione della superficie dell'elettrodo, (b) questo orientamento agevola gli anioni solvatati ad avvicinarsi, a causa delle forze elettrostatiche, alla superficie dell'elettrodo compattandosi sulla sua interfaccia e creando lo strato di Stern, (c) a sua volta lo strato di Stern, in questo caso formato da anioni e quindi carico negativamente, attira i cationi solvatati in soluzione. La forza elettrostatica provocata dall'elettrodo decresce esponenzialmente in soluzione e di conseguenza anche la concentrazione superiore dei cationi solvatati, dovuta ad essa, decresce esponenzialmente fino al normale valore di concentrazione dei cationi in soluzione all'allontanarsi dall'elettrodo. In un EDLC gli ioni accumulati sugli elettrodi mantengono le loro posizioni anche dopo che il potenziale applicato viene meno, consentendo all'elettrodo di rimanere elettrostaticamente carico. Nel momento in cui i due elettrodi vengono collegati, scaricano il potenziale elettrico accumulato e gli ioni si rimescolano in soluzione. Le voltammetrie di questo tipo di elettrodi hanno correnti costanti e assumono pertanto forma rettangolare, mentre le misure di carica e scarica galvanostatica hanno una forma triangolare dovuta al fatto che la caduta di potenziale è lineare. Questi andamenti sono dovuti al fatto che la carica accumulata è linearmente dipendente dal potenziale applicato. Se la superficie dell'elettrodo possiede pori, l'area superficiale aumenta permettendo a più ioni di collocarsi in prossimità dell'elettrodo e migliorandone le prestazioni. Se i pori sono nell'ordine dei nanometri, gli ioni possono penetrare all'interno di questi perdendo la loro sfera di solvatazione e riducendo la loro occupazione serica, migliorando ulteriormente le prestazioni dell'elettrodo [4;8].

### 1.2.2 PSEUDOCAPACITA'

La pseudocapacità è un fenomeno di carica di un SC in cui avvengono delle reazioni elettrochimicamente reversibili sulla superficie dell'elettrodo [Fig.6]. Questo fenomeno è caratterizzato dal trasferimento di elettroni fra gli ioni e l'elettrodo. Le reazioni coinvolte quindi sono di tipo faradico simili a quelle presenti nelle batterie (es: intercalazioni e ossidoriduzioni). Le proprietà elettrochimiche di un elettrodo pseudocapacitivo sono però diverse da quelle di un elettrodo di batteria, poiché le reazioni si svolgono solo all'interfaccia tra l'elettrodo e l'elettrolita.

In particolare, dalle voltammetrie cicliche è possibile notare che i picchi di corrente delle ossidoriduzioni, quando presenti, compaiono a potenziali molto simili tra loro. In secondo luogo, la dipendenza delle correnti registrate, come nel caso di elettrodi a EDL, è direttamente proporzionale alla velocità delle scansioni come è possibile osservare dall'equazione 4.

$$I = C \cdot v$$

Equazione 4

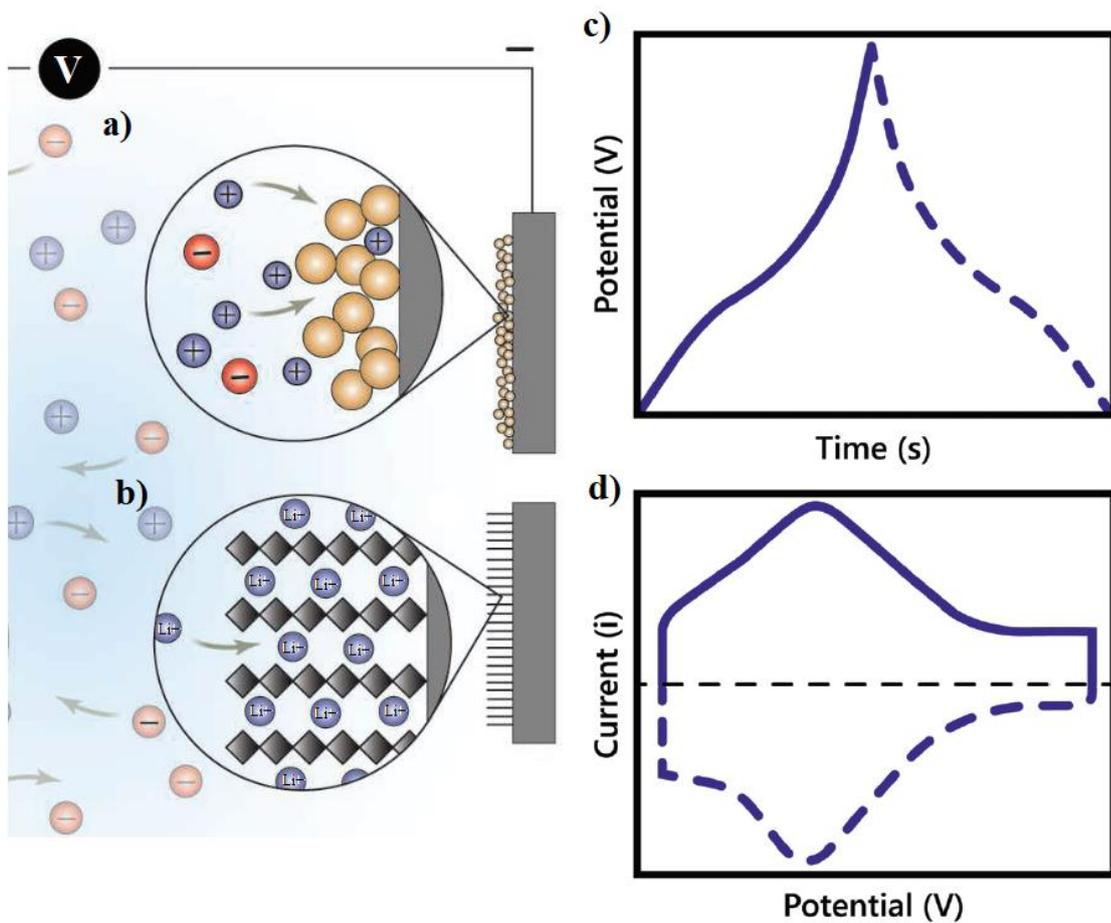


Figura 6: [3,7] Alcuni esempi di meccanismi pseudocapacitivi a) ossidoriduzione all'interfaccia elettrodo-elettrolita b) intercalazione superficiale di ioni c) CCCD e d) CV di un elettrodo pseudocapacitivo.

Oltre ad avere le proprietà sopra descritte, per essere utili all'accumulo di carica di un supercapacitore, le reazioni devono avvenire all'interno della finestra di potenziale in cui l'elettrolita è stabile.

Alcuni esempi<sup>[8;3;4]</sup> di reazioni elettrochimicamente reversibili sono: (a) "underpotential deposition" ossia adsorbimenti di ioni a potenziali inferiori rispetto a quello di Nernst per la riduzione di tali ioni, (b) alcune reazioni redox all'interfaccia elettrodo-elettrolita di ossidi metallici e polimeri in cui si hanno rispettivamente protonazioni e adsorbimenti nella matrice, (d) intercalazioni o inserzioni superficiali ottenute a seguito di reazioni redox nelle quali gli ioni si dispongono tra oggetti lamellari. I condensatori che accumulano carica con questo meccanismo sono detti Pseudocondensatori.

### 1.3 VALUTAZIONE DELLE PERFORMANCE DI UN SUPERCAPACITORE

Le performance di un supercapacitore possono essere valutate tramite una serie di parametri chiave tra cui Resistenza, Tensione massima e Capacità. Inoltre è importante studiare le proprietà elettrochimiche delle componenti (elettrodi e elettrolita) prima di procedere all'assemblaggio del dispositivo.

#### 1.3.1 RESISTENZA IN SERIE EQUIVALENTE

Un capacitore reale è rappresentato da un modello circuitale equivalente [Fig.7] in cui figura una resistenza posta in serie al capacitore ideale.



Figura 7: modello circuitale equivalente di un capacitore.

Questa resistenza, detta anche in serie equivalente  $R_{ES}$ , causa il dissipamento dell'energia all'interno del dispositivo per il movimento delle cariche. È un parametro utilizzato per calcolare diversi fattori tra cui, come vedremo più avanti, la costante di tempo del capacitore e la sua densità di potenza.

#### 1.3.2 TENSIONE MASSIMA

Un altro parametro che deve essere considerato in un capacitore reale è la tensione massima alla quale il dispositivo può essere sottoposto ed in cui continuerà a mostrare le sue proprietà capacitive. Questo parametro detto tensione di lavoro (nel caso di un dispositivo capacitivo) o finestra di

potenziale (nel caso di un elettrodo capacitivo) ed è determinato dall'intervallo di potenziale oltre il quale all'interfaccia, a causa del campo elettrico applicato su di esso, può corrodersi l'elettrodo o degradarsi l'elettrolita a seconda dei materiali utilizzati.

### 1.3.3 CAPACITA'

Infine, abbiamo la capacità proprietà che dipende dai materiali utilizzati e dalla geometria del dispositivo. Ad esempio nel caso di lastre conduttive piane e parallele un dielettrico presente fra loro [Fig.3] essa può essere calcolata con la seguente formula

$$C = \xi \frac{S}{d}$$

#### *Equazione 5*

Dove C è la capacità del dispositivo in Farad,  $\xi$  è la permittività elettrica del dielettrico utilizzato espressa in  $Fm^{-1}$ , S è la superficie delle facce piane in  $m^2$  e d è la distanza fra di esse in m.

In un supercapacitore con elettrodi piani e paralleli che accumula carica con il doppio strato elettrico, la formula può essere comunque utilizzata in quanto l'EDL accumula cariche in maniera simile ad un dielettrico di un condensatore classico. In questo caso però la superficie che viene considerata è quella attiva degli elettrodi, spesso notevolmente maggiore rispetto a quella geometrica a causa della presenza di pori, mentre lo spessore d è relativo agli spessori degli strati ionici ed è quindi molto piccolo. Infine, la permittività nel caso degli elettroliti è generalmente maggiore rispetto a quella dei dielettrici. Questi fattori portano ad avere capacità molto maggiori nel caso dei supercondensatori.

In un supercapacitore che accumula carica tramite fenomeni pseudocapacitivi la capacità è dipendente dalle reazioni chimiche in gioco e non può essere correlata direttamente ai parametri geometrici del dispositivo. La capacità permette di correlare la quantità di carica accumulata nel dispositivo in funzione del potenziale applicato grazie alla formula

$$C = \frac{dQ}{dV}$$

### Equazione 6

Dove  $Q$  è la scarica in Coulomb,  $C$  è la capacità espressa in Farad e  $V$  è la tensione applicata al dispositivo in Volt.

#### 1.3.4 DALLE MISURE A TRE ELETTRODI AL DISPOSITIVO

Al fine di assemblare un dispositivo efficiente, occorre precedentemente studiarne i singoli componenti.

Nello specifico le prestazioni di un capacitore sono strettamente correlate alle proprietà dei suoi singoli elettrodi, a quelle dell'elettrolita, al metodo di assemblaggio e alle contaminazioni presenti nella cella. Solo i primi due elementi verranno presi in considerazione in quanto questa tesi si è focalizzata unicamente su elettrodi e elettroliti.

Inoltre, per effettuare lo studio di un singolo elettrodo è utilizzata la configurazione a tre elettrodi. Questo per evitare eventuali capacità in serie dovute al controelettrodo che falserebbero le misure sull'elettrodo studiato<sup>[9]</sup>.

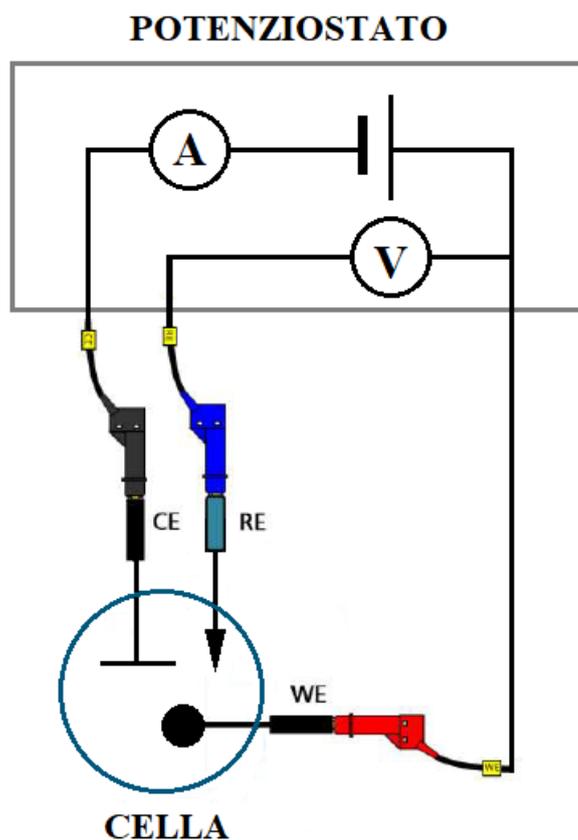


Figura 8: rappresentazione di una misura a tre elettrodi. Il potenziale è misurato tra l'elettrodo di lavoro (WE) e l'elettrodo di riferimento (RE) mentre la corrente è misurata tra l'elettrodo di lavoro ed il controelettrodo (CE)

Nella configurazione a tre elettrodi [Fig.8] l'elettrodo studiato prende il nome di elettrodo di lavoro. Il suo potenziale è misurato rispetto ad un elettrodo di riferimento che è studiato per avere un potenziale stabile e poco influenzabile dalle condizioni sperimentali. La corrente invece fluisce tra l'elettrodo di lavoro e un controelettrodo poco polarizzabile, quindi solitamente con una grande area superficiale e una grande stabilità chimica nell'elettrolita.

Le caratteristiche studiate degli elettrodi sono pressoché le stesse studiate nei SC, salvo alcune precisazioni.

In primo luogo, mentre la tensione di lavoro è una proprietà che si riferisce ad un dispositivo chiuso in cui due elettrodi sono in equilibrio tra loro, nel caso di un elettrodo capacitivo si parla di finestra di potenziale anodica e catodica misurate in un dato elettrolita rispetto ad un determinato elettrodo di riferimento [Fig.9]. Le finestre di potenziale sono raccolte rispettivamente a potenziali superiori ed inferiori rispetto al potenziale di circuito aperto (OCP) che è un valore che dipende anche in questo caso dall'elettrolita e dall'elettrodo di riferimento.

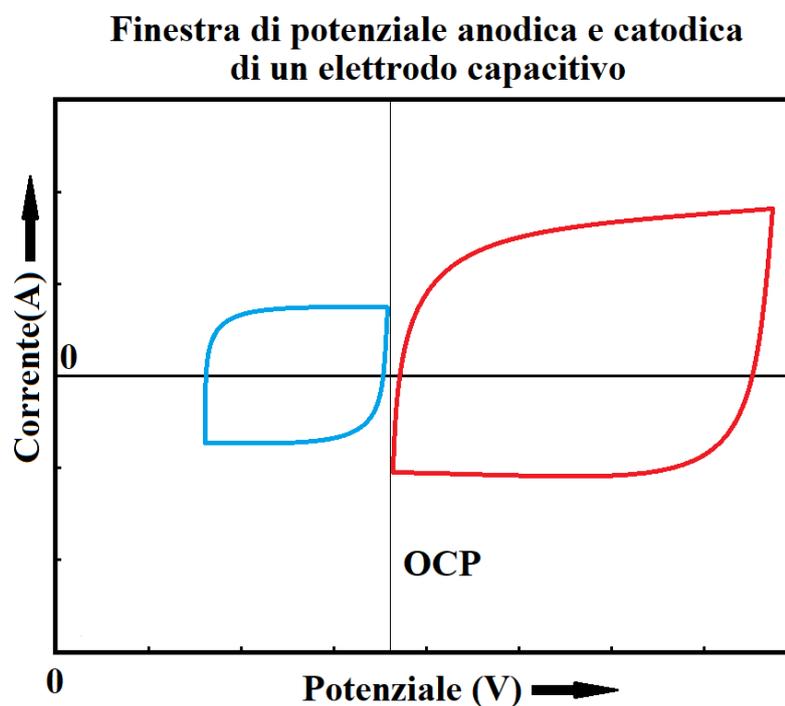


Figura 9: Finestra di potenziale catodica (blu) e anodica (rosso) di un elettrodo capacitivo EDL

In secondo luogo, è importante compiere una distinzione tra resistenza in serie equivalente ( $R_{ES}$ ) e resistenza “uncompensated” ( $R_u$ ): mentre la prima si riferisce alla resistenza intrinseca di un dispositivo, la seconda si riferisce in una misura a tre elettrodi alla resistenza registrata tra elettrodo di lavoro ed il riferimento.  $R_u$  è un parametro che dipende dalla resistenza della soluzione presente tra il riferimento e l'elettrodo di lavoro e la resistenza stessa dell'elettrodo lavoro.

Infine, le capacità sono invece considerate in funzione dell'area o del volume di materiale attivo presente. Queste vengono chiamate capacità specifiche e la formula generica per descriverle è la seguente:

$$C_s = \frac{\Delta Q}{\Delta V \Pi}$$

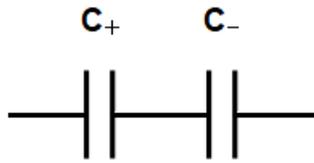
#### *Equazione 7*

Dove  $\Pi$  può essere la massa, il volume o l'area. Le capacità specifiche sono quindi normalizzate ed espresse in termini di F/g (capacità gravimetrica), F/cm<sup>3</sup> (capacità volumetrica), F/cm<sup>2</sup> (capacità superficiale).

Le misure a tre elettrodi non vengono adoperate solo allo scopo di misurare le caratteristiche dell'elettrodo nell'elettrolita di interesse, ma anche per svolgere indagini al fine di studiarne i meccanismi dai quali esse dipendono. Ad esempio, tramite i picchi delle voltammetrie cicliche possono essere condotte ipotesi riguardo i fenomeni chimici presenti all'interfaccia responsabili dei processi pseudocapacitivi. Inoltre, anche il potenziale operativo dell'elettrodo e i processi che determinano il suo limite (degradazione dell'elettrolita o corrosione dell'elettrodo) possono essere studiati tramite le voltammetrie cicliche. Infine tramite misure di spettroscopia di impedenza si può misurare la resistenza "uncompensated", verificare la qualità dell'interfaccia elettrodo-elettrolita, le proprietà conduttive di un materiale attivo prima e dopo eventuali funzionalizzazioni o misurare la conducibilità ionica dell'elettrolita al variare della quantità del sale disciolto in soluzione.

Dopo aver studiato le finestre di potenziale di diversi materiali attivi, viene assemblato il dispositivo.

La tensione di lavoro di un dispositivo e la sua polarità sono strettamente connesse alle finestre di potenziale degli elettrodi<sup>[3]</sup>. I due elettrodi funzionano come due condensatori in serie [Fig.10].



$$\frac{1}{C_{sc}} = \frac{1}{C_+} + \frac{1}{C_-}$$

$$V_{sc} = V_+ - V_-$$

$$Q_+ = Q_- \text{ (Quando Coulomb eff. = 100\%)}$$

Figura 10: circuito equivalente di due elettrodi capacitivi accoppiati in un dispositivo.  $C_+$  è la capacità dell'elettrodo positivo e  $V_+$  è la sua finestra di potenziale anodica mentre  $C_-$  è la capacità dell'elettrodo negativo e  $V_-$  si riferisce alla sua finestra di potenziale catodica. La carica accumulata sui due elettrodi ( $Q_+$  per l'elettrodo positivo e  $Q_-$  per quello negativo) è uguale nel caso ideale (eff.coulombica=100%)

Un dispositivo formato dall'accoppiamento di due elettrodi avrà quindi la capacità totale uguale alla capacità in serie dei due elettrodi. La finestra di potenziale sarà uguale alla somma della finestra di potenziale dell'elettrodo negativo (cambiata di segno) e la finestra di potenziale dell'elettrodo positivo. Infine, La quantità di carica accumulata su entrambi gli elettrodi sarà sempre la stessa.

Utilizzare una coppia di elettrodi simmetrici (realizzati con lo stesso materiale, con la stessa massa e la stessa geometria) per realizzare un dispositivo supercapacitivo non è molto spesso una soluzione ideale. Utilizzare lo stesso materiale può limitare l'estensione della finestra di potenziale, mentre al contrario possono essere accoppiate in maniera efficace una finestra anodica molto

estesa di un materiale con una finestra di potenziale catodica ampia di un materiale differente ottenendo voltaggi operativi più elevati[Fig.11].

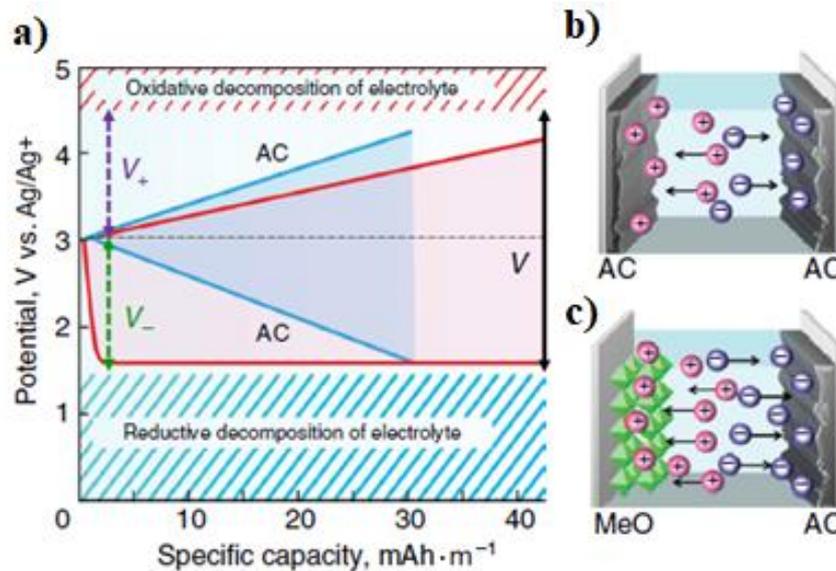


Figura 11:[4] a) Grafico schematico dei potenziali degli elettrodi ( $V_+$  e  $V_-$ ) e del potenziale della cella  $V$  rispetto alla capacità specifica nel caso di un condensatore simmetrico (linee blu) e asimmetrico (linee rosse). b) configurazione simmetrica c) configurazione asimmetrica.

Dal momento che la carica massima accumulabile in un dispositivo è pari alla carica massima accumulabile sull'elettrodo meno performante, progettare dispositivi asimmetrici può essere utile anche allo scopo di accoppiare elettrodi che possano accumulare lo stesso quantitativo di carica. Infatti, nei dispositivi simmetrici spesso questo non accade: ad esempio nei dispositivi EDLC la differenza tra le dimensioni di anione e catione può comportare una differenza nelle capacità specifiche catodiche e anodiche dello stesso materiale.

Solitamente, essendo il peso totale dei dispositivi SC 5-10 volte quello degli elettrodi utilizzati, è importante durante la progettazione della cella elaborare strategie per la riduzione del peso quali ad esempio a) l'utilizzo di materiali attivi che possano fungere anche da collettori di corrente e b) l'utilizzo di elettroliti solidi con cui è possibile evitare i separatori alleggerendo il dispositivo [4].

Sulla base dei tre parametri studiati tramite misure a tre elettrodi (la capacità specifica, la resistenza "uncompensated" e la finestra di potenziale) si possono ricavare i parametri caratteristici del condensatore (la capacità totale  $C_T$ , la resistenza in serie equivalente  $R_{ES}$  e il voltaggio operativo

$\Delta V$ ) e come mostrato dalla seguente tabella, i parametri derivati come la densità massima di energia e di potenza le quali sono calcolate in funzione di un parametro  $\pi$  che indica la quantità di materiale utilizzata all'interno del dispositivo, e la costante tempo  $\tau$  che descrive le tempistiche con cui il dispositivo risponde alle variazioni di potenziale: una costante di tempo  $\tau$  più piccola riflette una risposta più rapida del dispositivo. Questo parametro definisce il tempo che ci vuole per scaricare del 36,8% il potenziale del condensatore espresso in volt attraverso la propria resistenza in serie equivalente<sup>[3]</sup>. Nei supercondensatori la  $\tau$  assume un valore tra 0,5 e 3,6s<sup>[10]</sup>.

[Tab.1] Proprietà derivabili dei condensatori

	$R_{ES}$	$C_T$
$\Delta V$	Potenza $P_D = \Delta V^2 / 4(R_{ES}\pi)$	Energia $E_D = C_T \Delta V^2 / (2\pi)$
$C_T$	Costante di tempo $\tau = C_T R_{ES}$	---

## 1.4 ELEMENTI COSTITUTIVI DI UN SUPERCAPACITORE

### 1.4.1 COLLETTORI DI CORRENTE

Il collettore di corrente è un elemento costituito generalmente da un materiale metallico che ha il compito di creare un contatto elettrico stabile tra il materiale attivo dell'elettrodo e il resto del circuito. Le proprietà principali di questa componente sono l'alta conducibilità elettronica e la possibilità di creare un'interfaccia conduttiva, meccanicamente e chimicamente resistente con la parte attiva dell'elettrodo.

### 1.4.2 MATERIALE ATTIVO

Il materiale attivo interagisce con l'elettrolita al fine di accumulare la carica con i fenomeni sopra descritti. Le proprietà principali di un materiale attivo sono una buona conducibilità elettrica, buone proprietà meccaniche e una debole reattività chimica con l'elettrolita e, nel caso di materiali per EDLC, una scarsa propensione a scambiare elettroni con gli ioni in soluzione.

I materiali a base carbonio come carboni attivi, carboni mesoporosi, nanotubi di carbonio (CNT), sono spesso utilizzati come materiale attivo. Le porosità dei materiali attivi sono essenziali al fine di aumentare la superficie attiva su cui gli ioni del EDL possono essere collocati. Un ruolo importante viene giocato dai nanopori, all'ingresso dei quali gli ioni perdono il loro guscio di solvatazione e possono essere accumulati in maniera più efficiente <sup>[11]</sup>.

Spesso, al fine di aumentare l'efficienza dei materiali attivi carboniosi vengono svolti dei lavaggi in soluzioni specifiche per attivare la superficie <sup>[11]</sup>. Questi lavaggi permettono di liberare i pori da eventuali ostruzioni aumentando l'area superficiale e incrementano i gruppi funzionali presenti che migliorano la bagnabilità del materiale e permettono l'accumulo di carica anche tramite reazioni di tipo pseudocapacitivo.

Altri materiali sono utilizzati appositamente per l'accumulo di carica pseudocapacitivo tra cui alcuni ossidi (es.  $\text{RuO}_2$ ) <sup>[11]</sup> o i più conduttivi nitrili (es.  $\text{Mo}_2\text{N}$ ) <sup>[11]</sup> per i loro numerosi stati di ossidazione a differenti potenziali.

Anche i polimeri come polipirroli e polianiline vengono adoperati per l'accumulo di cariche tramite le interazioni pseudocapacitive di dopaggio protonico. Questi materiali sono più economici, ma anche meno resistenti, sono infatti soggetti a fenomeni di rottura e di perdita di adesione dopo i primi cento cicli<sup>[11]</sup>.

### 1.4.3 ELETTROLITA LIQUIDO O SOLIDO: LE CONDUCIBILITA' IONICHE

Un elettrolita è un materiale che conduce la corrente attraverso il movimento di ioni. Gli ioni sono generalmente ottenuti attraverso dei sali dissociati nei loro cationi e anioni, che durante l'applicazione di un potenziale migrano dal bulk della soluzione verso la superficie degli elettrodi per bilanciare lo squilibrio di carica indotto sul materiale. Questo movimento genera un flusso di cariche in soluzione.

Attualmente, i solventi utilizzati nella produzione degli elettroliti sono divisibili in cinque categorie [Fig.12]

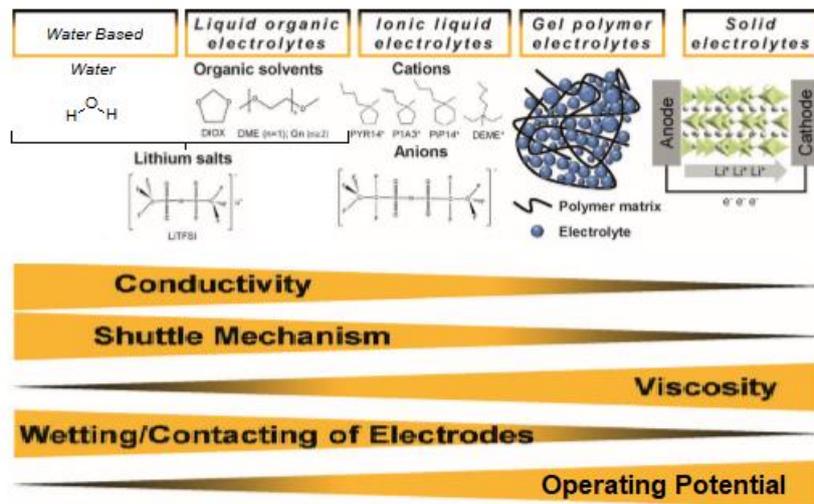


Figura 12: Categorie di elettroliti in base al solvente adoperato.

La prima categoria è quella degli elettroliti costituiti da soluzioni acquose o "Water Based" attualmente utilizzati solo a scopo di ricerca in laboratorio, hanno la migliore conducibilità, ma i dispositivi composti da soluzioni acquose operano generalmente a potenziali bassi per evitare meccanismi di idrolisi. I composti organici polari (OLEs) sono elettroliti allo stato liquido più viscosi

e meno conduttivi degli elettroliti acquosi, ma possono sopportare potenziali più elevati. Questi elettroliti sono però quali sono rischiosi se soggetti a perdite se l'involucro esterno del dispositivo che li contiene viene danneggiato: gli OLEs sono spesso inquinanti e/o infiammabili <sup>[12][13]</sup>. I liquidi ionici sono dei sali allo stato liquido che permettono la conduzione della carica attraverso il movimento dei propri ioni. Come gli OLEs sono liquidi e possono essere pericolosi se dispersi nell'ambiente. Gli elettroliti basati su Gel sono sintetizzati in due differenti passaggi: in un primo step viene disciolto un sale in un liquido ionico, in seguito si aggiunge anche un polimero inerte per ottenere una stabilità meccanica accettabile <sup>[17]</sup>, questo permette di evitare eventuali perdite di elettrolita nel caso si abbia la rottura dell'involucro esterno della cella.

Un discorso differente può essere fatto per gli elettroliti solidi. Questi elettroliti sono composti da una matrice ceramica (CEs) o polimerica (PEs) in grado di condurre ioni. Nel primo caso (CEs) la mobilità ionica è promossa da difetti all'interno del reticolo come vacanze ed eteroatomi metallici e non metallici. Questi elettroliti hanno un'alta conducibilità ionica che può raggiungere oltre i  $10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  a  $25^\circ\text{C}$  <sup>[14][15]</sup>. Nonostante ciò, soffrono di una grande resistenza su bordi di grano e all'interfaccia con gli elettrodi. Inoltre, i materiali ceramici sono estremamente fragili e inadatti per sviluppare dispositivi flessibili.

All'interno della matrice polimerica, la conduzione è permessa dai movimenti di ioni fra gli spazi delle catene polimeriche. Attualmente i polimeri più utilizzati sono quelli a base di PEO e dei suoi derivati, il suo successo è dovuto alle buone capacità meccaniche, alla sua stabilità chimica e all'elevata  $T_g$ . La conduttività ionica del PEO cristallino si aggira sui  $10^{-8}$ – $10^{-6} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  <sup>[16]</sup> un valore relativamente basso che però essere incrementato attraverso differenti strategie per creare percorsi preferenziali per gli ioni o più in generale per ridurre i domini cristallini dove le catene sono più compatte e impediscono il passaggio ionico. Le strategie più comuni comprendono (a) l'utilizzo di molecole a basso peso molecolare o di liquidi ionici per aumentare la plasticità del materiale <sup>[16][17]</sup>, (b) la promozione di cross-linking e ramificazioni delle catene polimeriche tramite additivi per ridurre i domini cristallini, ma al contempo aumentare la resistenza meccanica <sup>[18][19][20]</sup>, (c) l'integrazione di nanopolveri inorganiche, creando elettroliti polimerici compositi (CPEs), al fine di ridurre i domini cristallini, produrre dei percorsi preferenziali per gli ioni all'interfaccia

nanoparticella-polimero e catturare le impurità liquide presenti nell'elettrolita<sup>[21][22]</sup>, (d) "blend" fra due differenti polimeri che impedisce la formazione dei domini cristallini e migliora la  $T_g$  della matrice polimerica<sup>[23][24]</sup>. Un'altra caratteristica di alcuni PEs, e che sono studiati per avere un solo il catione in movimento all'interno della matrice polimerica mentre l'anione è legato tramite legami chimici covalenti ai gruppi funzionali delle catene polimeriche<sup>[25]</sup>. Si evita così che alcuni anioni utilizzati nei sali reagiscano in maniera irreversibile con il materiale attivo dell'elettrodo passivandolo, e si allunga la vita del dispositivo.

In un supercapacitore, gli ioni trasportati all'interno dell'elettrolita sono responsabili dell'accumulo di carica tramite la formazione di doppi strati elettrici o tramite reazioni elettrochimicamente reversibili con la parte attiva degli elettrodi.

## 1.5 OBIETTIVI DELLA TESI

### 1.5.1 VALUTARE LE PROPRIETA' DI FILATI DI NANOTUBI DI CARBONIO COME

#### ELETTRODI FLESSIBILI

Fra i diversi materiali utilizzati per la costruzione di elettrodi per supercondensatori, le forme allotropiche elettricamente conduttive del carbonio sono sicuramente fra le più studiate.

La resistenza chimica elevata e la bassa resistività elettrica fa sì che carboni attivi, nanotubi di carbonio (CNT) e grafeni siano spesso adoperati per ottenere dei film di materiale attivo su elettrodi di metallo<sup>[26]</sup> o per costituire l'elettrodo nella sua interezza.

I nanotubi di carbonio sono strutture cilindriche cave costituite da atomi di carbonio ibridizzati  $sp^2$  che formano un reticolo planare cilindrico a celle esagonali. Possiamo descrivere tre diverse tipologie di nanotubi di carbonio in base all'orientazione del piano grafatico rispetto all'asse del cilindro [Fig.13] "armchair", zigzag e chirale<sup>[27]</sup>. I CNT possono essere ottenuti con differenti metodi di sintesi, a seconda delle quali possiamo ottenere strutture singole (single-wall CNT) o strutture concentriche (multi-wall CNT). I metodi di sintesi principali sono: "chemical vapor deposition" (CVD), "arc discharge" e "laser ablation"<sup>[27]</sup>. La loro alta conducibilità ne permette un largo utilizzo in

campo elettronico: essi vengono adoperati come filler conduttivi in compositi in matrice plastica [27,28], come parte conduttiva di film di materiali attivi su elettrodi di metallo [29].

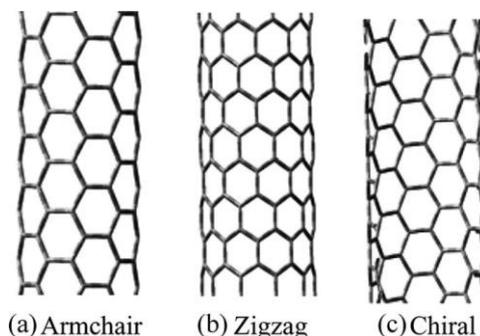


Figura 13: tipologie di nanotubi di carbonio in base all'orientazione del foglio grafittico a)  $\xi=30^\circ$  b)  $\xi=0^\circ$  c)  $30^\circ < \xi < 0^\circ$  [27]

I CNT sovrapposti presentano notevoli forze di Van der Waals [30], che ne favorisce l'impacchettamento spontaneo in fasci e, se sintetizzati in maniera idonea, la produzione di filati molto resistenti e elettricamente conduttivi.

Alcuni processi di CVD possono generare delle matrici [31-33] o aereogel flottanti [34] di CNT idonei alla produzione di un filato. Le caratteristiche chiave per la filatura sono la lunghezza e la distribuzione [35] per le quali gioca un ruolo fondamentale i catalizzatori, principalmente a base di ferro, utilizzati nella sintesi [36,37].

I CNT così prodotti, quando tirati, si attraggono creando una fitta rete fra loro a causa delle forze di VdW. Segue poi un processo di intreccio e densificazione in cui gioca un ruolo chiave l'angolo di torsione e la riduzione dello spessore del filato [38]. Il processo di densificazione viene agevolato dall'utilizzo di solventi polari [39] e può essere implementato con ricotture tramite laser [40].

## 1.5.2 ATTIVAZIONI ELETTROCHIMICHE PER VARIARNE LE PROPRIETA'

### ALL'INTERFACCIA

Per ottimizzare le prestazioni di un materiale attivo, spesso si ricorre a processi di attivazione superficiale, al fine di migliorare e selezionare le reazioni all'interfaccia tra l'elettrolita e il materiale

attivo e migliorarne di conseguenza la sua Capacità Specifica. I filati di CNT sono materiali dalla forte inerzia chimica: il reticolo che compone i CNT, composto da atomi di carbonio ibridizzati  $sp^2$  è molto stabile e necessita di trattamenti severi che possono prevedere l'utilizzo di alte temperature, o trattamenti elettrochimici con acidi o basi forti (come soluzioni acquose concentrate di  $KOH$ <sup>[41][42]</sup> o di  $HNO_3$ <sup>[42][43]</sup>) e potenziali elettrici per aumentare l'area e il numero di gruppi funzionali della superficie.

I trattamenti termici prevedono temperature di circa 800-900 K sotto flusso protettivo di azoto<sup>[41][44]</sup> e producono un incremento dell'area attiva dei CNT e un incremento dell'energia stoccata tramite EDL.

I trattamenti chimici con acidi e basi forti sono spesso affiancati da potenziali elettrici o alte temperature al fine di creare legami chimici con dei gruppi funzionali che possano: migliorare la permeabilità dell'elettrolita, agevolare la creazione del doppio strato elettrico e sviluppare reazioni pseudocapacitive. L'applicazione di gruppi funzionali ha però due controindicazioni: la prima è la riduzione della conducibilità dei filati dovuta al fatto che questa è strettamente connessa all'integrità del reticolo e la seconda è che alcuni gruppi funzionali possono dar luogo a reazioni irreversibili con l'elettrolita agendo da catalizzatori, riducendo così la finestra di potenziale in cui l'elettrodo può operare.

È quindi necessario uno studio accurato degli agenti chimici utilizzati per le attivazioni, di voltaggi e tempi dei potenziali applicati per poter ottenere il giusto equilibrio fra conducibilità, finestra di potenziale e capacità.

### 1.5.3 FABBRICAZIONE DI ELETTROLITI ALLO STATO SOLIDO: VIA RADICALICA E

#### ELETTROPOLIMERIZZAZIONE.

Oltre ai vantaggi di cui abbiamo già parlato, uno dei vantaggi nell'utilizzare matrici di polimeri negli elettroliti è che questi possono essere sintetizzati con molteplici e versatili tecniche. Le polimerizzazioni, i processi per cui le catene polimeriche sono assemblate a partire da piccole molecole dette monomeri, prevedono spesso, specialmente quelle con cinetica di crescita a catena,

l'ausilio di un iniziatore che ha il compito di provocare, autonomamente o dopo uno stimolo esterno specifico, una reazione a catena di tipo radicalico o ionico che porti i monomeri ad autoassemblarsi nelle macromolecole polimeriche. Nello specifico, le polimerizzazioni di tipo radicalico prevedono iniziatori per fotolisi o termolisi o tramite reazioni redox si decompongono omoliticamente formando due radicali. La polimerizzazione inizia nel momento in cui un monomero incontra uno di questi radicali e rompe il suo legame  $\pi$ - $\pi$  e forma un legame con la specie radicalica. Il prodotto di questa reazione creerà a sua volta un radicale più grande a causa dell'elettone spaiato del legame  $\pi^*$ . La polimerizzazione si propaga in questo modo coinvolgendo altri monomeri e creando radicali sempre più lunghi. Al crescere delle dimensioni dei macroradicali si riduce il quantitativo di monomero in soluzione, questo causa un aumento della probabilità che due macroradicali si incontrino. La polimerizzazione termina o per disproporzione, quando un radicale ne inattiva un altro prendendone l'elettone e formando un doppio legame, o per combinazione, quando due radicali reagiscono tra loro formando una macromolecola.

La polimerizzazione radicalica può avvenire anche per via elettrochimica. In questo caso la polimerizzazione non parte da una specie chimica radicalica (l'iniziatore), ha invece inizio a partire dagli elettroni condivisi dall'elettrodo. I primi monomeri reagiscono con la superficie dell'elettrodo diventando a loro volta radicali. Questo processo ha diverse applicazioni come la passivazione dei metalli, e trova anche largo impiego nella produzione film sottili di PE attorno agli elettrodi di batterie e supercondensatori.

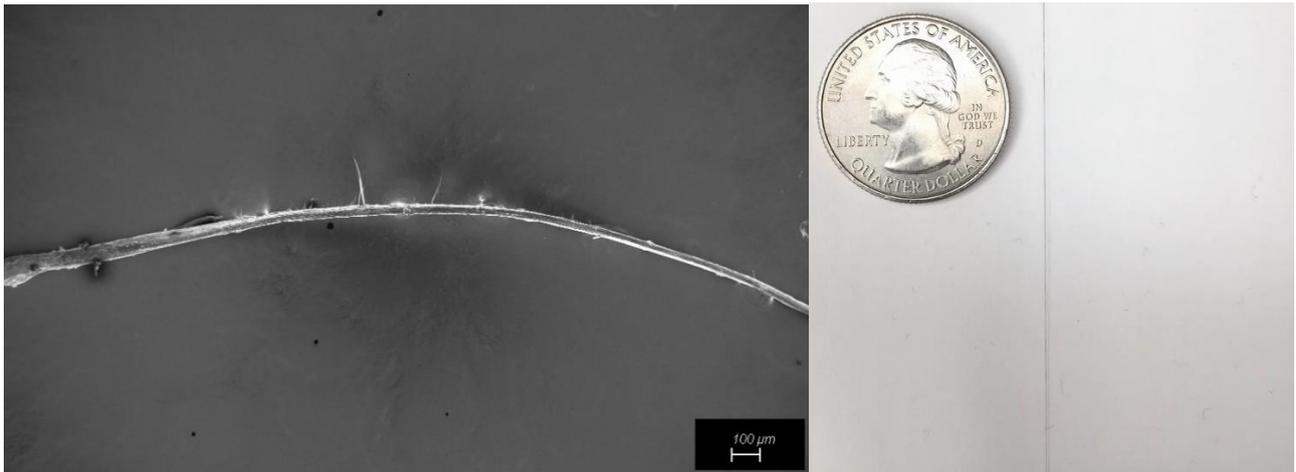
Questa tecnica infatti ha diversi vantaggi infatti (a) produce un film compatto e omogeneo. Questo risultato è dovuto al fatto che più il film diviene spesso meno tenderà a crescere poiché inibisce lo scambio di elettroni. (b) Evita l'utilizzo di iniziatori radicalici migliorando la purezza del film polimerico. (c) Migliora l'interfaccia tra elettrolita riducendone la resistenza.<sup>[45]</sup>

#### 1.5.4 COSTRUZIONE DI DISPOSITIVO A FORMA DI FILO E LE SUE PERFORMANCE.

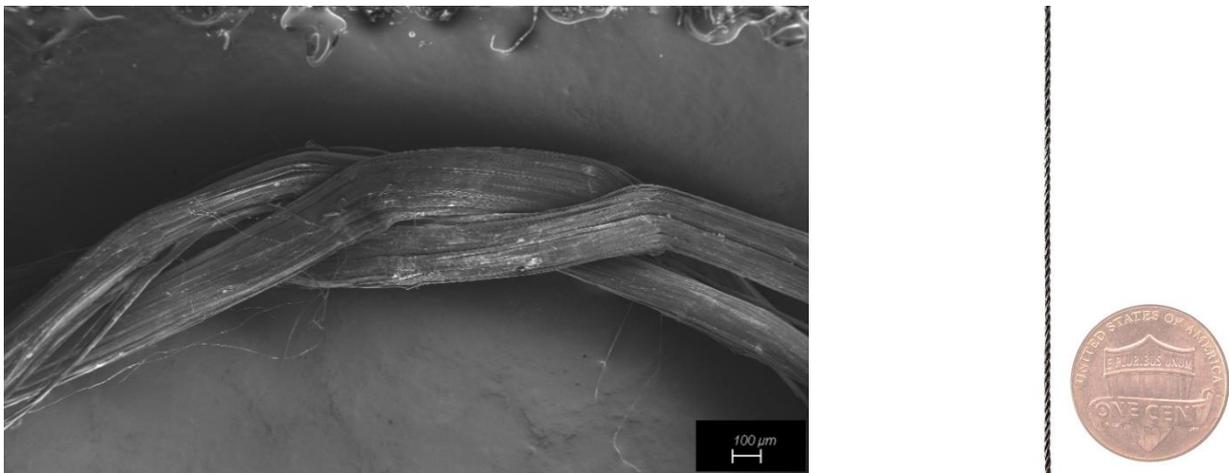
L'obiettivo di questo lavoro è l'assemblaggio di un dispositivo SC filiforme, resistente e flessibile da integrare in vari ambiti: da SC integrati nei cavi di alimentazione a futuri impieghi nel settore tessile o biomedico.

Gli elettrodi sono stati ottenuti a partire da filati prodotti dalla DexMat, composti da nanotubi di carbonio intrecciati e disponibili in vari spessori a seconda del numero di fili che compongono l'intreccio. Al fine dello sviluppo di un elettrodo per questo dispositivo sono stati adoperati tre differenti tipologie di filato: il singolo filo di nanotubi di carbonio "fiber" dallo spessore di 40 micron [Fig.14a], Il filato "twisted" da 130 micron [Fig.14b] e il filato "braided" da 600 micron [Fig.14c].

a)



b)



c)

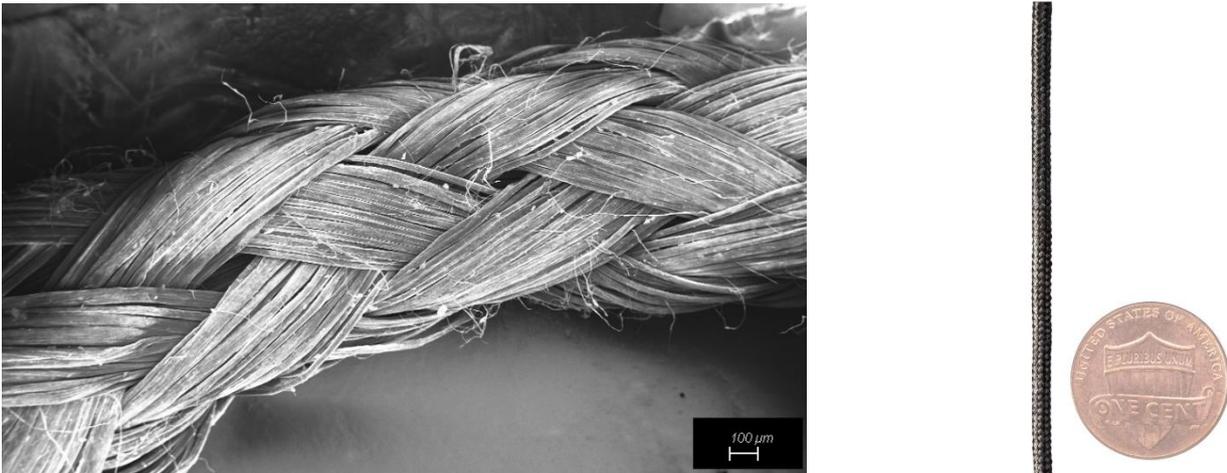


Figura 14: CNT yarn a) "Fiber" b) "Twisted" e c) "Braided" osservate al microscopio FESEM.

L'azienda produttrice fornisce alcune delle proprietà elettriche e meccaniche dei materiali, in particolare possiamo osservare un calo della conducibilità ed un aumento della resistenza al diminuire dello spessore del fascio.

[Tab.2] Parametri tabulati dall'azienda produttrice dei filati.

	600μm	130μm	40μm
Diameter (μm)	600 ±40	130 ±20	40 ±5
Linear Mass (mg/m)	270 ±10	13 ±2	1.7 ±0.2
Density (g/cm <sup>3</sup> )	1.0 ±0.1	1.0 ±0.1	1.4 ±0.1
Resistance (Ω/m)	0.9 ±0.1	17±2	140 ±30
Conducibility (MS/m)	4.0 ±0.6	4.0 ±0.6	6 ±1
Break Force (g)	14 ±1	0.9 ±0.1	100 ±20
Strength (MPa)	500 ±100	600 ±100	800±150
Tenacity (mN/tex)	500 ±100	600 ±100	800 ±100

Al fine di ottenere gli elettrodi in questo lavoro sono state svolte alcune attivazioni di tipo elettrochimico sperimentate in questo lavoro al fine di ottimizzare questi materiali attraverso l'applicazione di gruppi funzionali.

Oltre alla verifica delle caratteristiche elettrochimiche (capacità specifica, resistenza in serie equivalente e finestra di potenziale) prima e dopo le attivazioni, sono state misurate anche le proprietà meccaniche (resistenza meccanica e modulo) dei filati prima e dopo le attivazioni, per verificare eventuali infragilimenti.

Infine, è stato caratterizzato di un PEs costituito da una matrice polimerica di PEO-MA in cui all'interno viene disciolto un sale di litio (Li-TFSI). Sono state studiate le conducibilità ioniche al variare della concentrazione del sale e i parametri per ottenere un'elettrodeposizione omogenea sul filato di CNT.

Lo scopo conclusivo è quello di ottenere un dispositivo composto da due elettrodi intrecciati costituiti da CNT filati e funzionalizzati su cui è stato elettrodepositato un film polimerico di PEs costituito da PEO-MA in cui è disciolto Li-TFSI.

## 2 MATERIALI E METODI

### 2.1 STRUMENTAZIONE

#### 2.1.1 WORKSTATION: POTENZIOSTATI/GALVANOSTATI

Un potenziostato è una workstation studiata per lavorare su una cella elettrolitica a tre elettrodi ed in grado di controllare la differenza di potenziale tra uno o più elettrodi di lavoro rispetto ad un elettrodo di riferimento. Gli hardware sono anche in grado di misurare la corrente presente tra l'elettrodo di lavoro ed un terzo elettrodo detto contro elettrodo. In questo modo possono eseguire misure di voltammetria ciclica (CV), di spettroscopia di impedenza (EIS) o di altri metodi che richiedono l'utilizzo di tre elettrodi.

Spesso una workstation potenziostato è attrezzata per poter essere anche un galvanostato (o anche detto amperostato). I galvanostati sono strumenti in grado di erogare una precisa corrente tra due elettrodi in una cella o attraverso un circuito. Sono dotati di una resistenza interna molto elevata per evitare che la corrente applicata vari di molto in funzione delle resistenze presenti nella cella o nel circuito.

### *2.1.1.a EC-LAB<sup>R</sup>*

L'EC-Lab<sup>R</sup> è uno strumento prodotto dalla Bio Logic Science Instruments usato per effettuare numerose tipologie di caratterizzazioni su elementi elettrochimici quali batterie, SC ed i loro rispettivi elettrodi.

Durante questo studio, l'EC-Lab è stato utilizzato per analizzare i comportamenti degli elettrodi capacitivi a base di CNT filati in vari elettroliti. In questo ambito lo strumento è risultato particolarmente utile in quanto capace di una maggiore sensibilità sulle correnti delle CV, restituendo pertanto valori di efficienze coulombiche più accurati anche in caso di elettrodi più sottili.

Inoltre, a differenza dell'altra workstation utilizzata in questo studio, è in grado di tollerare correnti fino a 400mA caratteristica necessaria per operare elettroattivazioni sui filati CNT.

### *2.1.1.b AUTOLAB METROHM<sup>R</sup>*

La workstation della Metrohm è uno strumento abbinato ad un software "NOVA" dall'interfaccia pratica e semplice da utilizzare. Permette come l'EC-Lab di effettuare misurazioni su celle elettrolitiche, SC, Batterie e elettrodi.

Durante questo studio il Metrohm si è rivelato utile per due peculiarità. In Primis, è fornito di un modulo "FRA impedance" che viene utilizzato nelle tecniche di analisi EIS e che ne permette una particolare accuratezza. In secondo luogo il software durante le misure CV fornisce in diretta la carica ottenuta in scarica e carica dalle quali è possibile ricavare il valore dell'efficienza coulombica. Questo è importante perché permette di verificare durante la misura stessa che l'elettrodo capacitivo o il SC siano in buone condizioni dal momento che le CV, se condotte al di fuori della finestra di potenziale del dispositivo, possono deteriorarne le prestazioni.

## 2.1.2 CARATTERIZZAZIONI FISICO-CHIMICHE

### 2.1.2.a FESEM

Il FESEM, Field Emission Scanning Electron Microscope, è un microscopio elettronico che permette lo studio di superfici con risoluzioni che possono arrivare nell'ordine dei nanometri. A differenza dei microscopi ottici, nei microscopi elettronici gli elettroni utilizzati al posto dei fotoni permettono questi alti livelli di risoluzione questo perché mantengono un cammino libero medio molto corto all'interno del materiale anche se proiettati ad alte energie.

La superficie del materiale può quindi essere studiata da fasci di elettroni ad energie molto alte con lunghezze d'onda più corte che permettono, in base al criterio di Rayleigh [Fig.15], risoluzioni più elevate rispetto ai microscopi ottici.

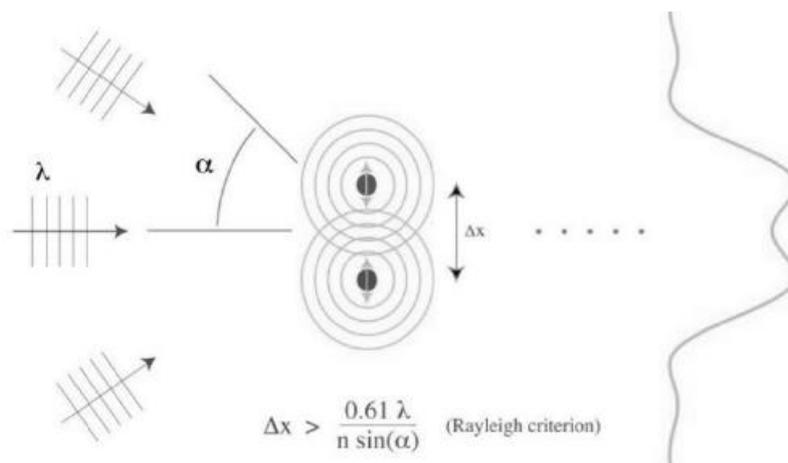


Figura 15: [46] Criterio di Rayleigh che collega la massima risoluzione tra due punti di un'immagine

La sorgente di elettroni utilizzata è generalmente una punta di tungsteno estremamente affilata (dal diametro di  $10^{-7}$  -  $10^{-8}$ m) la quale funziona da catodo posto frontalmente un anodo primario e secondario i quali sono generalmente composti da una griglia metallica. La differenza di potenziale applicata fra il catodo e gli anodi è compresa tra 0,5 e 40 kV. È necessario sia presente un vuoto all'interno della camera con pressioni di  $10^{-8}$  Torr, poiché qualsiasi gas fosse presente all'interno della camera si ionizzerebbe dando vita a scariche elettriche tra anodo e catodo, ed in secondo luogo

perché il cammino libero medio degli elettroni è fortemente ridotto dalla presenza di gas all'interno della camera.

Dopo essere stato emesso il fascio viene modellato per effetto della forza di Lorentz da campi magnetici generati da bobine a forma di anello intorno al fascio, o tramite forze elettrostatiche generate da piastre cariche positivamente o negativamente. Ognuno di questi componenti ha un ben preciso scopo:

a) Le bobine di condensazione sono elementi che determinano lo spessore del fascio. A fasci più sottili è correlata una migliore risoluzione ma anche un rumore più elevato, viceversa un fascio spesso permette una minore risoluzione ma un rumore meno elevato.

b) Le piastre per le aberrazioni sferiche, che sono elementi che si occupano di eliminare eventuali coalescenze del fascio. Sono costituiti da due coppie di piastre metalliche parallele, le prime parallele all'asse Z dove giace il fascio e perpendicolari all'asse X, e le seconde ugualmente parallele all'asse Z ma perpendicolari all'asse Y. A seconda della quantità e del segno della carica presente su esse è possibile allargare e restringere il fascio sull'asse X o Y ottenendo un fascio dalla sezione perfettamente circolare.

c) I "coils" di scansione che deflettono il fascio sul campione eseguendo la scansioni riga per riga del campione con le quali verrà ricostruita l'immagine. Più è rapida la scansione e più è possibile ottenere immagini in tempo reale del campione ma si otterrà meno segnale e quindi più rumore e immagini meno nitide.

d) Sono presenti in tutto il tragitto una serie di lenti composte da bobine che focalizzano e collimano il fascio. Fra queste la lente dell'obbiettivo è l'ultima lente che il fascio attraversa prima di colpire il campione. Questa lavora solitamente ad una corta distanza dal campione e focalizza il fascio su quest'ultimo. Più il fascio sarà focalizzato più l'immagine sarà nitida a discapito però della profondità di campo.

Dopo aver urtato il campione, le interazioni tra il materiale e gli elettroni del fascio provocheranno l'emissione di elettroni secondari che avranno varie angolazioni ed energie. Questi colpiranno lo scintillatore il cui segnale verrà amplificato e trasdotto in un'immagine ottica su uno schermo.

Al fine di poter essere studiato, un campione per il microscopio FESEM deve possedere alcune caratteristiche chiave. In primo luogo, deve essere abbastanza conduttivo da non caricarsi sotto il fascio elettronico. Se questo dovesse accadere, gli elettroni del fascio verrebbero spinti lontano dalla superficie del materiale a causa della carica negativa accumulata da quest'ultimo dovuta al fascio stesso. Per evitare questo problema talvolta sui campioni viene depositato un sottile strato metallico conduttivo (oro, platino ecc..) il quale evita l'accumulo della carica negativa.

In secondo luogo, il materiale deve poter essere esposto al vuoto della camera senza contaminarlo (tramite ad esempio lo sviluppo di gas o materiale volatile) e senza deteriorarsi.

I CNT sono materiali perfetti per essere analizzati tramite FESEM poiché sono altamente conduttivi e non presentano parti volatili. In particolare, è utile condurre questa tipologia di analisi per ispezionare la superficie dei filati di CNT attivati al fine di osservare effetti micrometrici sul materiale dopo le attivazioni (lacerazioni, effetti sulla compattezza del filato) o per verificare l'effettiva deposizione del film polimerico dopo le elettrodeposizioni.

#### *2.1.2.b SPETTROSOPIA RAMAN*

Le spettroscopie sono tecniche di studio della materia condotte mediante l'interazione di un campione con una sorgente di fotoni. Le interazioni dei fotoni con le molecole e gli stati energetici dei loro elettroni e dei loro legami producono tramite urti anelastici assorbimenti o riemissioni caratteristiche che permettono di identificare la specie chimica in questione. Per compiere lo studio di queste impronte digitali caratteristiche della materia che compone il campione, la luce viene raccolta e organizzata in base alla sua frequenza e intensità in un diagramma detto spettro.

Due tra le tecniche di spettroscopia più popolari sono la spettroscopia RAMAN e la spettroscopia infrarossa. Queste tecniche, entrambe di interesse per questo lavoro, seppur basate su principi di funzionamento diversi, forniscono informazioni simili e talvolta complementari.

Il principio di funzionamento della spettroscopia RAMAN è basato sull'interazione del campione con un fascio di luce monocromatica come può essere quella emessa da un LASER. La luce interagisce con il materiale per lo più tramite interazioni elastiche che provocano, a seguito dell'assorbimento di un fotone da parte del materiale, la sua riemissione con la stessa energia. Questo tipo di interazione non è caratteristica del materiale ed è inutile al fine dell'analisi. In un numero inferiore di interazioni invece, la luce assorbita invece è riemessa in maniera anelastica perdendo o acquistando una piccola parte di energia. Queste tipologie di interazioni contengono un'informazione sull'orbitale molecolare con il quale la luce ha interagito e vengono quindi separate, tramite una serie di spettri di diffrazione e raccolte in uno spettro.

L'energia persa o acquisita del fotone è dovuta ad un cambio del livello vibrazionale dell'orbitale molecolare. Questi livelli sono quantizzati e ognuno di essi possiede una ben precisa quantità di energia. Quando un fotone viene assorbito da un legame, questo viene eccitato in uno stato energetico virtuale per poi decadere nuovamente nel suo stato fondamentale riemettendo il fotone. Tuttavia, nel momento in cui decade c'è una piccola probabilità che non ritorni a vibrare con la sua frequenza originaria nello stato fondamentale. L'ammancamento o l'eccesso di energia si traducono rispettivamente nell'emissione di un fotone con un'energia maggiore o minore di quello che ha provocato l'eccitazione. Non tutti gli orbitali molecolari però possono fornire un segnale RAMAN ma solo quelli in cui una variazione nella loro vibrazione provochi anche un cambio della polarizzabilità della molecola a cui appartengono. Inoltre, a differenza dell'IR, nella tecnica RAMAN non è necessario che la molecola abbia un dipolo. Per queste caratteristiche la spettroscopia RAMAN può essere svolta in presenza di acqua e anche attraverso materiali polimerici e vetro. Nel caso dei CNT è in grado di identificare l'integrità del reticolo grafittico e i difetti causati dalle attivazioni, in quanto cambiando le oscillazioni tra gli atomi di carbonio cambia la polarizzabilità del legame  $\pi$  presente sugli anelli aromatici. Inoltre, questa tecnica è sensibile alla presenza del Li-TFSI all'interno del PEO-MA e può essere utilizzata per svolgere un'analisi quantitativa (previa taratura con campioni dalle concentrazioni note).

### 2.1.2.c SPETTROSCOPIA IR

Molti gruppi funzionali assorbono a diverse frequenze nella vasta regione dello spettro infrarosso. La maggior parte dei quali tra i 2,5 e i 20 micron di lunghezza d'onda (o 500 e 4000  $\text{cm}^{-1}$  in accordo con la scala più usata negli spettri ottenuti con la spettroscopia IR.)

Per questo motivo nasce la spettroscopia IR: analizza la luce assorbita da un campione ad ogni frequenza di questa regione (tra 400 e 4000  $\text{cm}^{-1}$ ) raccogliendo le intensità della luce trasmessa da quest'ultimo in uno spettro.

La luce infrarossa non contiene abbastanza energia per eccitare gli elettroni di un orbitale di legame o di uno ione. La sua energia è invece confrontabile con quella dei livelli vibrazionali e rotazionali. I fotoni di questa regione vengono quindi assorbiti se possiedono la quantità di energia caratteristica per permettere il passaggio da un livello rotovibrazionale ad un altro, le energie e quindi le frequenze degli assorbimenti sono quindi caratteristici del legame molecolare che assorbe il fotone.

Il segnale IR è possibile solo per quelle molecole che hanno un dipolo che subisce dei cambiamenti al variare della vibrazione del legame chimico che compie l'assorbimento.

La tecnica IR può essere utilizzata per verificare la polimerizzazione del PEO-MA. Il monomero di PEO-MA500 [Fig.16] contiene un gruppo metilenico e un gruppo carbonile che emettono segnale IR. Il gruppo metilenico assorbe a causa del doppio legame C=C che assorbe aumentando i propri livelli energetici vibrazionali di stretching ( $1640 \text{ cm}^{-1}$ ) e di bending ( $1407 \text{ cm}^{-1}$  e  $810 \text{ cm}^{-1}$ ). Il gruppo carbonile assorbe aumentando solo i livelli energetici vibrazionali dello stretching ( $1710 \text{ cm}^{-1}$ ) del doppio legame C=O. Entrambi questi gruppi reagiscono durante la polimerizzazione diminuendo di numero. L'intensità dei loro segnali quindi è inversamente proporzionale al grado di polimerizzazione. Questo fa sì che la tecnica IR possa essere utilizzata per misurare la qualità della polimerizzazione del PEO-MA. Questa misura è ulteriormente agevolata dal fatto che il Li-TFSI non emette segnali IR in quelle lunghezze d'onda.

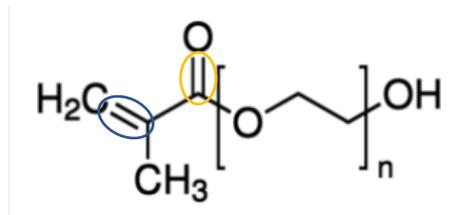


Figura 16: PEO-MA. Sono evidenziati il gruppo Metilenico (in blu) e quello Carbonile (in arancio).

#### 2.1.2.d CURVA DI SFORZO E DEFORMAZIONE

Oltre alle proprietà elettrochimiche dei filati, è importante prendere in considerazione anche le loro proprietà meccaniche al fine di garantire la corretta resistenza meccanica del dispositivo finale nell'ottica di una sua futura integrazione in sistemi più complessi come, ad esempio, tessuti. Le prove meccaniche di trazione sono largamente impiegate sulla maggior parte dei materiali per studiarne il comportamento meccanico ed in particolare per analizzare le deformazioni di tipo elastico e plastico in funzione del carico di trazione applicato. Da queste prove è anche possibile comprendere il massimo carico a trazione che può essere sopportato dal materiale ed infine il suo meccanismo di rottura nel momento in cui viene sottoposto ad un carico superiore al limite. I dati raccolti durante una prova di trazione sono inseriti in un grafico chiamato "Stress and Strain" (sforzo e deformazione) dove è possibile osservare l'allungamento provocato in funzione del carico applicato.

Nel grafico di Stress and Strain di un materiale generico l'allungamento è riportato sull'asse delle ascisse in termini di percentuale rispetto alla lunghezza originaria prima dell'applicazione del carico secondo la formula

$$\frac{l_1 - l_0}{l_0} \cdot 100$$

Dove  $l_0$  è la lunghezza originaria del filato e  $l_1$  è la lunghezza del filato sottoposto al carico.

Mentre sull'asse delle ordinate è riportato il carico sulla superficie della sezione del materiale solitamente espresso in Mpa cioè  $10^6 \text{ N/m}^2$ .

È possibile osservare tre zone. Nel momento in cui il materiale viene sottoposto ad un carico crescente abbiamo una prima zona in cui il materiale si deforma in maniera elastica. Queste deformazioni sono temporanee e qualora lo stress dovesse terminare il materiale ritornerebbe alle sue dimensioni originarie senza deformazioni permanenti. Man mano che il carico aumenta il materiale incomincia a deformarsi in maniera plastica. Queste deformazioni, al contrario di quelle elastiche, sono permanenti ed impediscono al materiale di riprendere la forma originaria anche nel momento in cui il carico applicato venga rimosso. Infine, quando viene superato il carico limite tollerabile, il materiale si rompe e nel grafico è possibile osservare un crollo delle proprietà meccaniche. Da questo grafico è possibile capire se il materiale è fragile (se il tratto di deformazione plastica è inesistente e la rottura avviene rapidamente dopo il tratto elastico) o duttile (se invece abbiamo un lungo tratto di deformazione plastica e la rottura avviene in maniera più graduale). È inoltre possibile ricavare il modulo elastico dalla pendenza del primo tratto della curva e il massimo stress che è possibile applicare al materiale prima di deformato plasticamente (Punto di Snervamento).

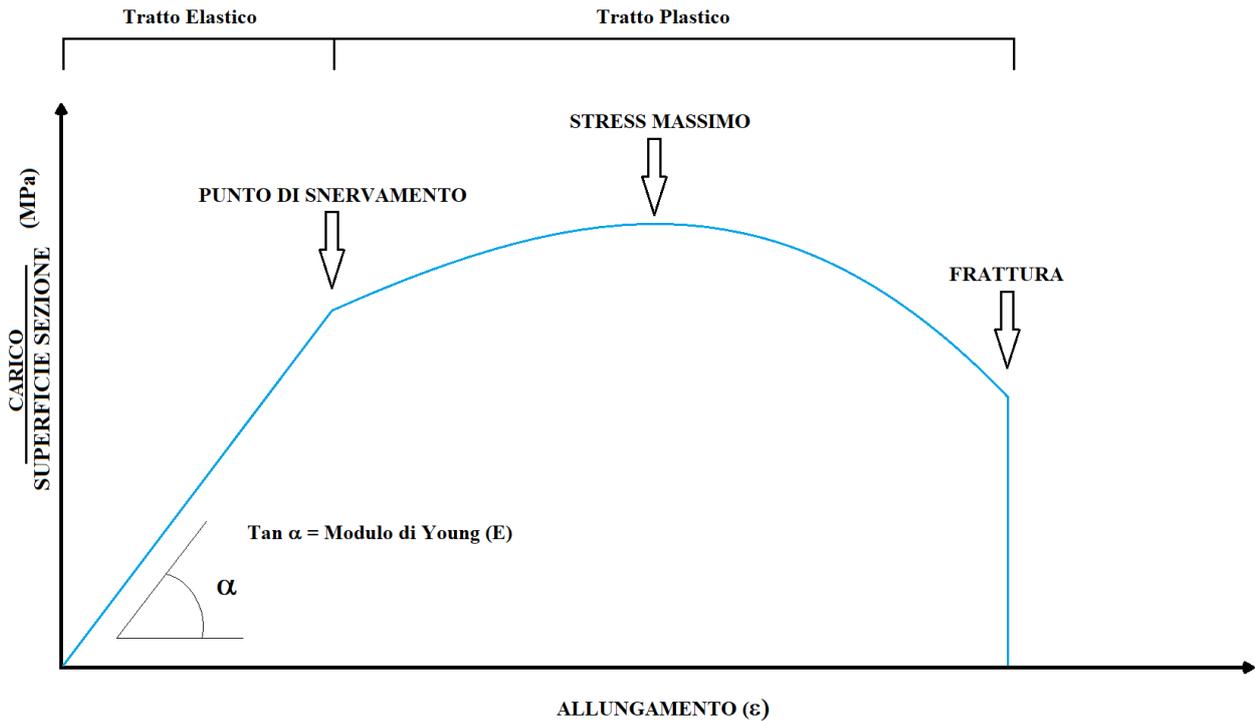


Figura 17: Grafico Stress and Strain di un materiale generico, sull'asse delle y è rappresentato il carico sulla densità lineare in Mpa mentre sull'asse delle x è rappresentato l'allungamento percentuale.

Nel caso specifico dei filati, Il grafico di Stress e Strain è leggermente diverso dal caso generale. In questo grafico è possibile osservare un primo tratto elastico in cui però non si ha un'unica linea continua ma è possibile osservare dei piccoli picchi. Questo è dovuto al fatto che il filato è composto da numerosi CNT intrecciati sui quali la tensione non è perfettamente distribuita in maniera eguale. Inoltre, è statisticamente possibile osservare dei difetti su alcuni CNT che ne possono provocare la rottura prematura. Questi due fattori sono anche i responsabili del meccanismo di rottura tipico di questi oggetti. Quando il carico diventa eccessivo nel grafico è possibile osservare una serie di numerosi picchi prima del calo drastico delle proprietà meccaniche dovuto al fatto che i singoli CNT non si rompano simultaneamente, ma in momenti diversi a seconda del carico a cui sono singolarmente sottoposti e ai difetti che presentano.

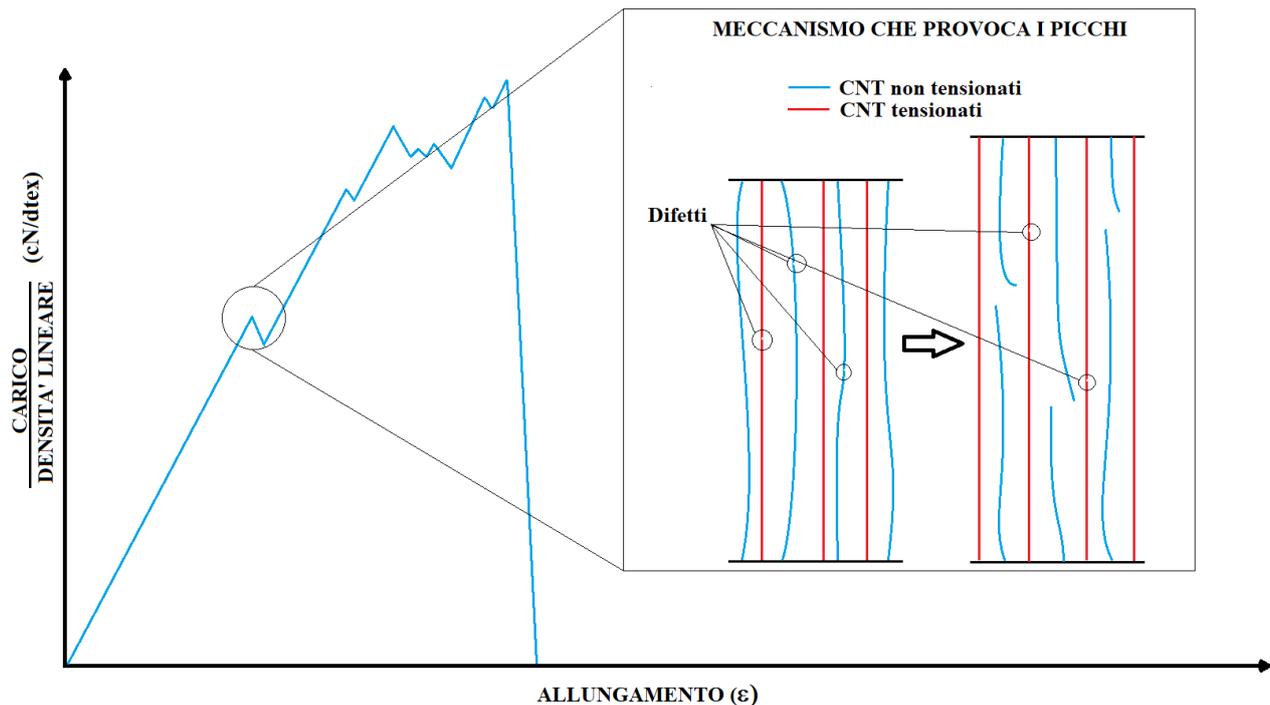


Figura 18: Grafico Stress and Strain di un filato, sull'asse delle y il carico sulla densità lineare espresso solitamente in cN/dtex. Sull'asse delle x l'allungamento percentuale.

Nel grafico Stress and Strain dei filati lo sforzo è espresso sull'asse delle ordinate in termini di centiNewton/dtex dove dtex è l'abbreviazione di deci-tex: un'unità di misura che esprime la densità del filato in  $g/(10 \cdot km)$ . Riportare sulle ordinate un carico fratto la densità al posto del semplice carico è importante al fine di tener conto di eventuali strizioni del materiale.

## 2.2 MATERIALI

### 2.2.1 REAGENTI

I reagenti utilizzati in questo lavoro sono:

- Acido nitrico sotto forma di concentrazione acquosa (Sigma-Aldric, NITRIC ACID 65% 0.005PPM HG FOR ANALYSIS), con il quale si sono ottenute soluzioni acquose 4M utilizzate durante le elettrofunzionalizzazioni dei filati di CNT.
- Acido solforico fumante (Sigma-Aldric, SULFURIC ACID, 95-98%, A.C.S. REAGENT) con il quale si sono ottenute soluzioni acquose 0,5M che sono state utilizzate sia per compiere

elettrofunkionalizzazioni sia come elettrolita acido per ottenere i comportamenti degli elettrodi capacitivi ottenuti dai filati di CNT in ambiente acido.

- Idrossido di potassio sotto forma di pastiglie (Sigma-Aldric, POTASSIUM HYDROXIDE, PELLETS, 85+%) con il quale si sono ottenute soluzioni 1M per compiere delle termoattivazioni dei filati CNT prima di sottoporli alle elettrofunkionalizzazioni in acido nitrico 4M
- Li-TFSI in polvere (99%) , PEO-MA 500 e l'iniziatore radicalico (BPO -dibenzoylperoxide- 75% CAS NUMBER: 94-36-0) per ottenere gli elettroliti solidi in PEO-MA a diverse concentrazioni di Li-TFSI per le prove di conducibilità.

#### 2.2.2 ASSEMBLAGGIO CELLA ELETTROCHIMICA DI MISURA PER ELETTRODI LIQUIDI.

L'apparato sperimentale è composto da una cella "QUO-387793-C1Y5P2-0 prodotta dalla Metrohm" [Fig.19] che è formata da un cilindro di vetro, che compone le pareti della cella, fissato ad una superficie piana di metallo tramite tre bulloni. Il cilindro possiede una guarnizione ad anello (O-ring) per evitare perdite e poggia su un film plastico che compone il fondo della cella. In cima al cilindro un tappo di plastica chiude la cella. Sul tappo sono presenti dei fori per l'eventuale inserimento di elettrodi e una barra metallica semovente che può essere connessa tramite un jack alla workstation.

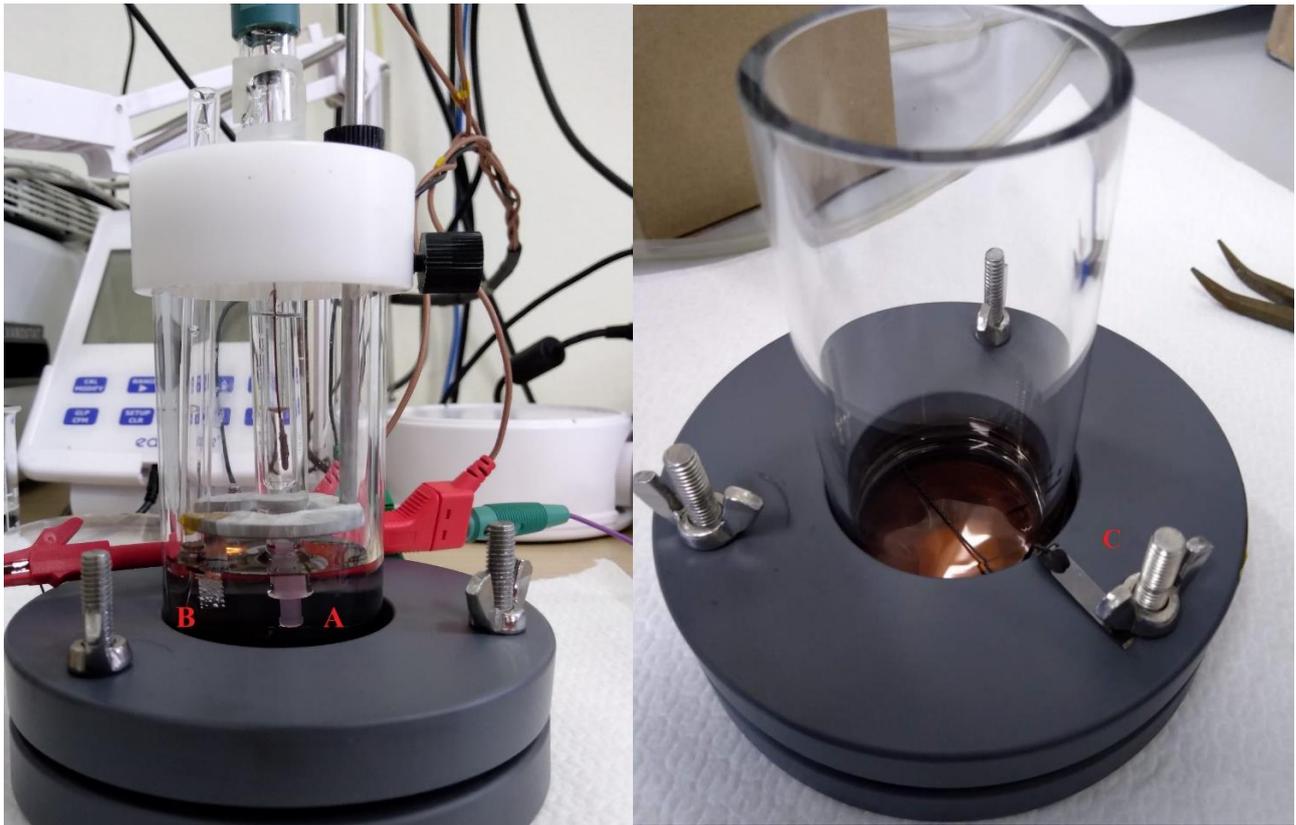


Figura 19: la cella utilizzata per le misure e le attivazioni operate sugli elettrodi capacitivi ricavati dai filati di CNT. A sinistra A) Elettrodo di riferimento Ag/AgCl. B) Controelettrodo in platino. A destra C) Contatto dell'elettrodo di lavoro posizionato sul fondo del cilindro

Come contro elettrodo e elettrodo di riferimento della cella si sono rispettivamente utilizzati un foglietto di platino connesso alla barra metallica (precedentemente foderata con del parafilm onde evitare corrosioni da parte delle soluzioni acide) e un elettrodo di riferimento Ag/AgCl//KCl(sat), immerso in soluzione dall'alto attraverso l'apposito foro nel tappo della cella.

L'elettrodo di lavoro, ossia il filato, viene invece posto in posizione tesa sul fondo della cella in maniera tale da coincidere con il diametro della stessa e passa all'esterno attraverso la guarnizione. In questo modo ogni filato avrà sempre la stessa lunghezza immersa in soluzione. Il filato che fuoriesce dal fondo della cella attraverso la guarnizione viene poi collegato tramite un contatto elettrico alla Workstation.

Il contatto elettrico è costituito da una pasta al carbonio che permette di avere una giunzione elettrica tra la fibra e una piccola striscia metallica. Questa disposizione, nonostante abbia una bassa

resistività elettrica, è particolarmente sensibile a due problemi: (a) le pinze che connettono la striscia metallica alla Workstation possono sollecitare meccanicamente il filato connesso e possono causare la rottura dei filati più sottili o della pasta al carbonio. (b) Le soluzioni utilizzate, altamente corrosive, raggiungano il contatto metallico per capillarità risalendo la fibra e causano o la dissoluzione della pasta al carbonio che è idrosolubile o la corrosione del metallo utilizzato.

Al filato è stata applicata una piccola goccia di smalto qualche millimetro prima del contatto metallico per evitarne i problemi di corrosione: lo smalto impedisce alla soluzione di risalire tramite capillarità l'ultimo tratto della fibra prima del contatto e quindi di compromettere quest'ultimo [Fig.20.a]. Inoltre, è stato scelto il titanio come metallo utilizzato per la sua resistenza chimica alle soluzioni utilizzate. In secondo luogo, al fine di evitare sollecitazioni meccaniche, il contatto metallico viene assicurato sotto uno dei bulloni che bloccano la cella per evitare che possa muoversi [Fig.20.b].

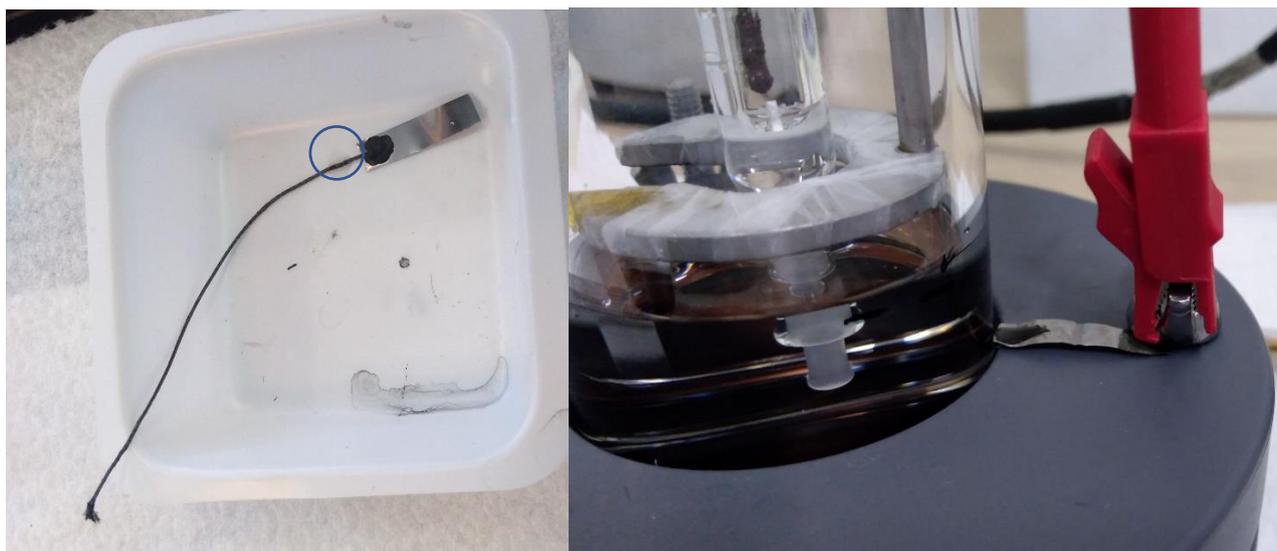


Figura 20 A partire da sinistra a) un filato CNT600 "Braided" connesso con la pasta al carbonio ad una striscetta metallica di titanio. Nel cerchio in azzurro è visibile la goccia di smalto utilizzata per bloccare la soluzione prima del contatto.

### 2.2.3 FORMULAZIONE DI ELETTROLITI SOLIDI IN "GLOVE BOX"

L'elettrolita utilizzato è un polimero di PEO-MA con all'interno disciolto un sale di litio (Li-TFSI).

In atmosfera entrambi i reagenti, polimero e sale, sono soggetti a criticità: nel primo caso, l'ossigeno è un inibitore radicalico che impedisce al PEO-MA di polimerizzare. Nel secondo caso il sale è

soggetto all'umidità presente nell'aria e deve essere soggetto a calcinazione prima di poter essere impiegato.

Al fine di evitare le criticità sopra descritte è opportuno svolgere la formulazione e la polimerizzazione dell'elettrolita solido in glovebox.

La produzione delle membrane in glovebox avviene pesando il monomero a cui viene aggiunto il sale che viene disciolto con l'aiuto della temperatura, 50°, e di un'agitazione meccanica di un'ancoretta magnetica. Dopo aver completamente disciolto il sale la soluzione viene quindi inserito l'iniziatore radicalico. Si porta a temperatura di polimerizzazione, 70°, e si prosegue con l'agitazione meccanica finché l'iniziatore non è completamente disciolto. Dopodiché il contenuto della provetta è steso su di una piastra di petri e lasciato alla temperatura di 70° per 24H in glovebox.

Dopo 24H, la stesa sarà completamente polimerizzata e pronta per essere ritagliata e sottoposta alle prove di conducibilità.

#### 2.2.4 ASSEMBLAGGIO DI CELLE PER LA MISURA DELLA CONDUCIBILITA' IONICA

Per comporre la cella per la misura della conducibilità ionica delle stese di elettrolita solido, si ritagliano da quest'ultime dei dischetti da inserire tra due dischi metallici. La cella così composta viene alloggiata in un "Cell Holder" che permette alla Workstation di operare la misura.

Dal momento che le stese possono avere spessori non omogenei e i diametri possono variare leggermente, è opportuno misurare più volte (5 nel caso di questo lavoro) gli spessori e i diametri dei dischetti di polimero ottenuti e ottenerne un valore medio, al fine di minimizzare l'errore sulla misura della resistività [Fig.21].

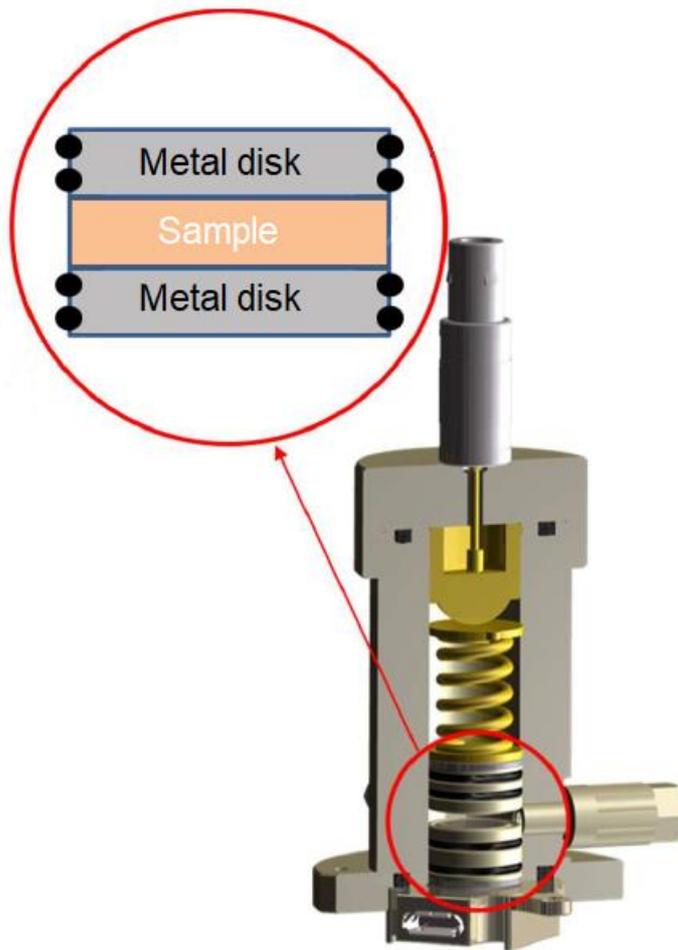


Figura 21: schema dell'apparato sperimentale per la misura della resistenza degli elettroliti solidi. La membrana in analisi è collocata tra due dischetti metallici. Viene applicata una lieve pressione per mantenere l'aderenza tra polimero e metallo durante la misura

La stima della conducibilità ionica viene fatta attraverso misure di impedenza elettrochimica: grazie a questa tecnica è possibile ricavare il valore dell'impedenza reale e quindi della resistenza elettrica del polimero. Le misure EIS sono state condotte da 1000 a 100000 Hz con segnale di 5mV di ampiezza. Dalle misure viene ricavata la  $R_u$  da cui è possibile ricavare la resistività e quindi la conducibilità tramite la seguente formula:

$$\sigma = \frac{l}{\Omega \cdot A}$$

Equazione 8

Dove  $\sigma$  è la conducibilità in Siemens su centimetro,  $l$  ed  $A$  sono i parametri geometrici del dischetto polimerico: rispettivamente lo spessore e l'area misurati con il calibro elettronico espressi in centimetri. Infine,  $\Omega$  è la resistenza elettrica misurata tramite le misure EIS.

## 2.3 METODI: CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA

### 2.3.1 SPETTROSCOPIA DI IMPEDENZA ELETTROCHIMICA (ERS, $R_p$ , $W$ , $C$ , $\tau$ )

La spettroscopia di impedenza (EIS) è una tecnica che indaga un sistema elettrico mediante un piccolo impulso di corrente alternata applicato su un potenziale di corrente continuo. La tecnica studia il sistema tramite l'impedenza mostrata in funzione delle frequenze utilizzate. Se applicata ad un sistema elettrochimico, questa tecnica permette di studiare separatamente le caratteristiche resistive, induttive e capacitive di ogni singolo meccanismo chimico o fisico presente nel sistema.

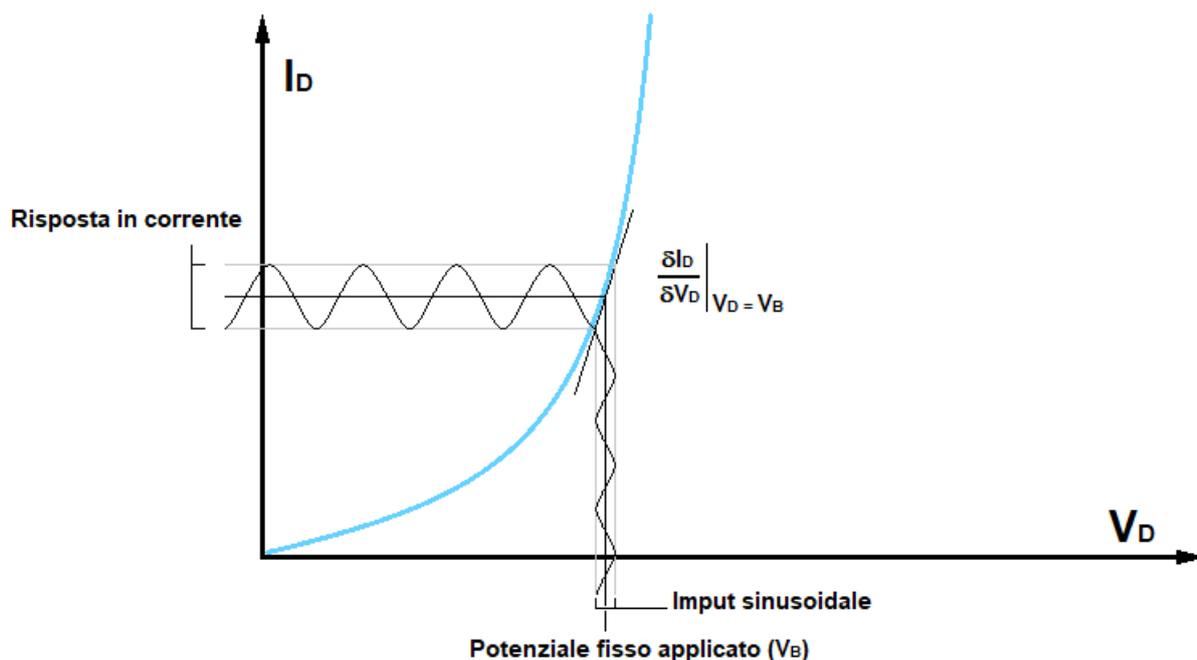


Figura 22: Schema di funzionamento della misura EIS. l'ampiezza del segnale sinusoidale deve essere molto minore del potenziale fisso applicato al fine di garantire la linearità della misura.

Le risposte del sistema in funzione della frequenza vengono comunemente rappresentate in due differenti grafici: quello di Nyquist e quello di Bode. Nel primo viene rappresentata la parte reale

positiva e immaginaria negativa dell'impedenza su assi isometrici. Questo grafico ha il vantaggio di poter visualizzare chiaramente i contributi reali ed immaginari e gli andamenti di quest'ultimi. Nel plot di Bode viene invece mostrato il modulo e la fase del vettore di impedenza in funzione della frequenza utilizzata. Questo plot è utile per visualizzare con semplicità le variazioni di impedenza al variare della frequenza e per osservare direttamente i tempi caratteristici.

La tecnica EIS può essere utilizzata per studiare le proprietà dei fenomeni all'interfaccia di un elettrodo capacitivo o all'interno di un SC. Questi sistemi però hanno un elevato grado di complessità e, al fine di interpretare correttamente i dati, è necessario avere un'idea di base delle tipologie dei fenomeni che si sviluppano sulla superficie degli elettrodi capacitivi. La risposta di impedenza di ognuno di questi fenomeni può essere associata a quella di un elemento circuitale. Viene quindi ottenuto a partire da elementi circuitali semplici un circuito equivalente che abbia una risposta equivalente, in termini di impedenza, al nostro sistema.

In primo luogo, saranno descritti i diagrammi di Bode e Nyquist di elementi elettronici ideali semplici con i quali in seguito comporranno un circuito equivalente al sistema di nostro interesse.

La prima immagine [Fig.23] presenta i diagrammi di Bode e Nyquist di una semplice resistenza ideale.

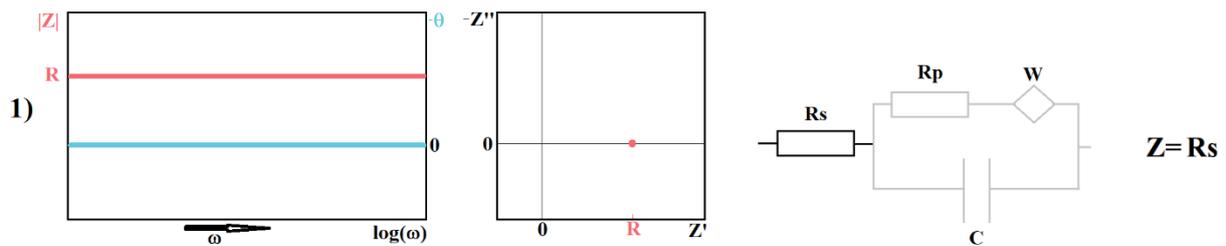


Figura 23

L'impedenza di una resistenza ideale è sempre reale e positiva. Non causa quindi un ritardo o un anticipo sulla risposta del sistema. Sul diagramma di Nyquist otteniamo quindi un punto sull'asse  $Z'$ , mentre sul diagramma di Bode il modulo dell'impedenza è costante ed uguale a  $R$  a tutte le frequenze. La fase è anche nulla a qualsiasi frequenza.

Nel caso seguente aumentiamo la complessità del circuito inserendo un capacitore ideale [Fig.24].

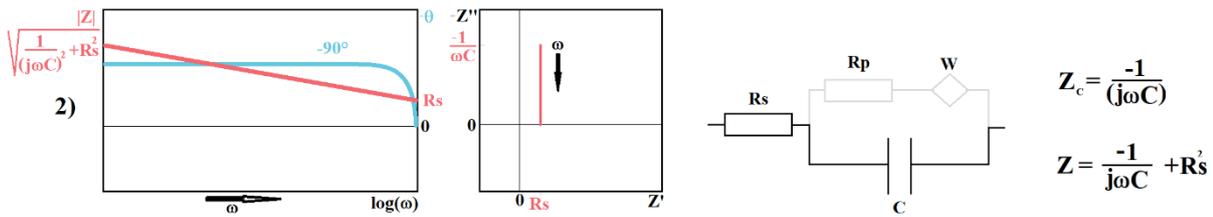


Figura 24

L'impedenza di un capacitore ideale è sempre immaginaria e negativa. Inoltre, è inversamente proporzionale dalla frequenza  $\omega$ . Di conseguenza questo elemento influisce maggiormente a basse frequenze e tende a diminuire il suo contributo ad alte frequenze. Possiamo infatti osservare sul diagramma di Nyquist che l'impedenza immaginaria è negativa e decresce all'aumentare della frequenza, mentre l'impedenza reale sarà sempre positiva ed uguale ad  $R_s$ . Nel diagramma di Bode, il modulo dell'impedenza diminuisce all'aumentare delle frequenze a causa della diminuzione del contributo di  $Z_c$ . Inoltre un capacitore ideale provoca un ritardo nella risposta del sistema, visualizzabile sul grafico di Bode come una fase di  $-90^\circ$ . Anche questo contributo scompare ad alte frequenze.

Introduciamo ora un elemento detto CPE, ossia "elemento a fase costante" il quale è simile nel comportamento ad un capacitore, ma provoca un ritardo nella risposta del sistema con una fase inferiore a  $-90^\circ$ . Nella sua impedenza compare un fattore  $Q$  detto "CPE prefactor" e  $\beta$  detto "CPE index". Se  $\beta$  fosse uguale ad 1, l'impedenza del CPE sarebbe identica a quella di un capacitore con capacità =  $Q$ , se invece  $\beta$  fosse uguale a 0 l'impedenza del CPE sarebbe identica a quella di una resistenza con  $R = \frac{1}{Q}$ . Nel caso del nostro circuito inseriamo un particolare elemento CPE con un ritardo di fase pari a  $-45^\circ$  chiamato elemento di Warburg [Fig.25].

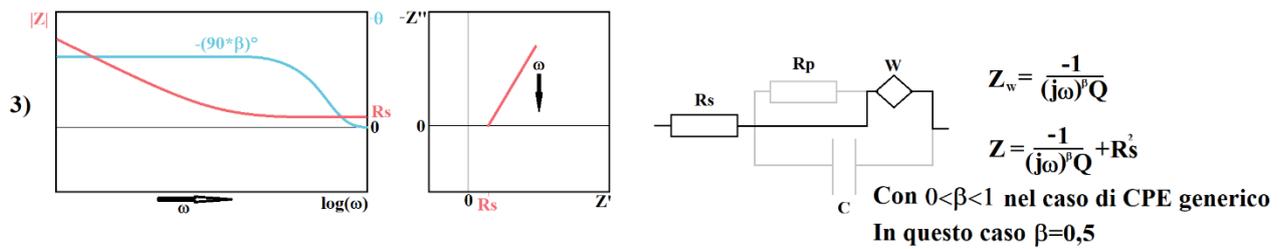


Figura 25

Il significato fisico di questo elemento è correlato agli ioni ed al loro comportamento diffusivo in soluzione. Gli ioni non hanno la possibilità di muoversi a frequenze alte a causa della loro inerzia fisica. A basse frequenze invece si muovono di molto e il loro contributo all'impedenza del sistema diventa importante. Allo stesso modo l'impedenza dell'elemento di Warburg è elevata a basse frequenze. Inoltre, avendo un comportamento intermedio fra un capacitore ed un resistore possiede un'impedenza reale ed una immaginaria come possiamo osservare dal diagramma di Nyquist, ed entrambe vanno a zero all'aumentare della frequenza.

Dal diagramma di Bode possiamo inoltre vedere che, per quanto concerne la fase, il CPE ritarda la risposta del sistema con una fase minore di  $-90^\circ$  ed uguale a  $-90^\circ * \beta$ . Nel caso dell'elemento di Warburg la fase viene ritardata di  $-45^\circ$  quindi  $\beta = 0,5$ .

Tornando al secondo sistema descritto (quello del capacitore in serie ad una resistenza) osserviamo la risposta nella misura EIS nel caso venga aggiunta una seconda resistenza in parallelo al capacitore. Questa resistenza ( $R_p$ ) è anche chiamata Resistenza del trasferimento di carica e ci permette di descrivere in maniera reale l'interfaccia elettrodo-elettrolita [Fig.26].

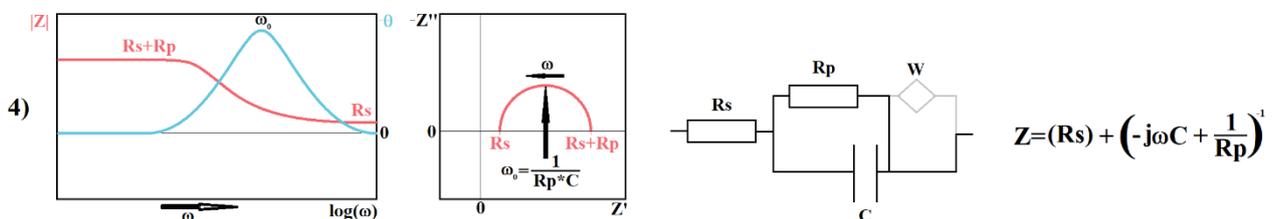


Figura 26

In questo caso osserviamo che a basse frequenze è presente solo l'impedenza reale di  $R_p+R_s$  in quanto in corrente continua a frequenza pari a zero il capacitore, dopo essersi caricato, si comporta come un ramo aperto del circuito. Ad altissime frequenze invece il capacitore si comporta come un cortocircuito dal momento che non riesce mai a caricarsi e l'unica impedenza è quella della resistenza  $R_s$ .

Osservando il diagramma di Nyquist possiamo vedere che esisterà una frequenza in cui l'impedenza immaginaria sarà minima. Questa frequenza è detta  $\omega_0$  ed è data dalla formula

$$\omega_0 = \frac{1}{R_p * C}$$

### Equazione 9

Dal diagramma di Bode invece possiamo vedere un picco nello shift di fase che coinciderà con il massimo contributo immaginario dell'impedenza e quindi proprio alla frequenza  $\omega_0$ . La resistenza in parallelo può descrivere due differenti fenomeni. a) La resistenza è correlata con il trasferimento di carica. b) La resistenza dovuta all'impedenza dell'interfaccia elettrodo-elettrolita. Nel primo caso  $\omega_0$  e quindi  $R_p$  varieranno al variare del potenziale in cui l'EIS viene condotta. Mentre nel caso di resistenza correlata all'impedenza dell'interfaccia di carica  $\omega_0$  e  $R_p$  saranno costanti a tutti potenziali. In quest'ultimo caso il grafico EIS varierà, al variare del potenziale, solo a basse frequenze a causa della struttura porosa dell'elettrodo <sup>[3]</sup> [Fig.27].

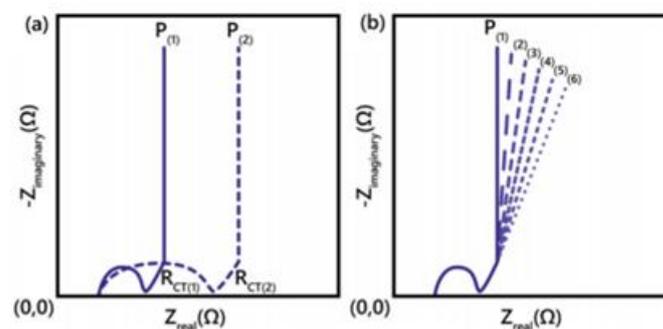


Figura 27: [3] Variazione del grafico EIS in funzione del potenziale applicato. a) Caso in cui  $R_p$  sia correlata al trasferimento di carica. b) Caso in cui  $R_p$  sia correlata all'impedenza di interfaccia Elettrodo-Elettrolita.

Reintroduciamo ora l'elemento di Warburg nel nostro circuito [Fig.28].

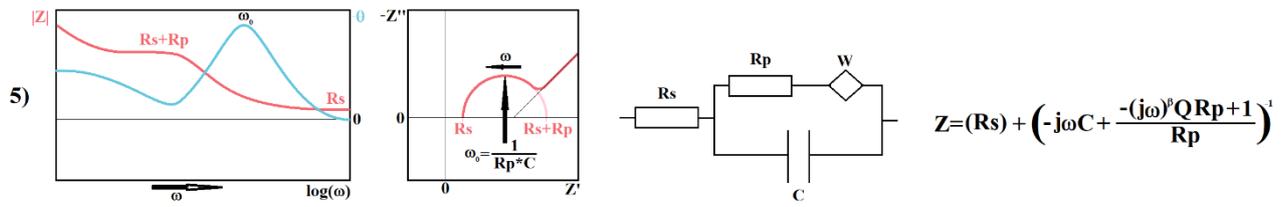


Figura 28

Osserviamo quindi il diagramma di Nyquist e vediamo che per alte frequenze l'impedenza è uguale ad  $R_s$  come nel caso sopracitato. Per frequenze basse invece entra in gioco l'impedenza dell'elemento di Warburg il cui contributo aumenta al diminuire della frequenza, anche nel diagramma di Bode possiamo osservare un incremento del modulo che del ritardo nella risposta del circuito dovuto a Warburg.

Per concludere il circuito con cui approssimare degli elettrodi capacitivi, manca il contributo all'impedenza dovuto al fatto che tutti gli elettrodi capacitivi sono porosi al fine di incrementare lo spazio fisico a disposizione degli ioni del EDL. Questo contributo viene descritto dal modello della [Fig.29] linea di trasmissione.

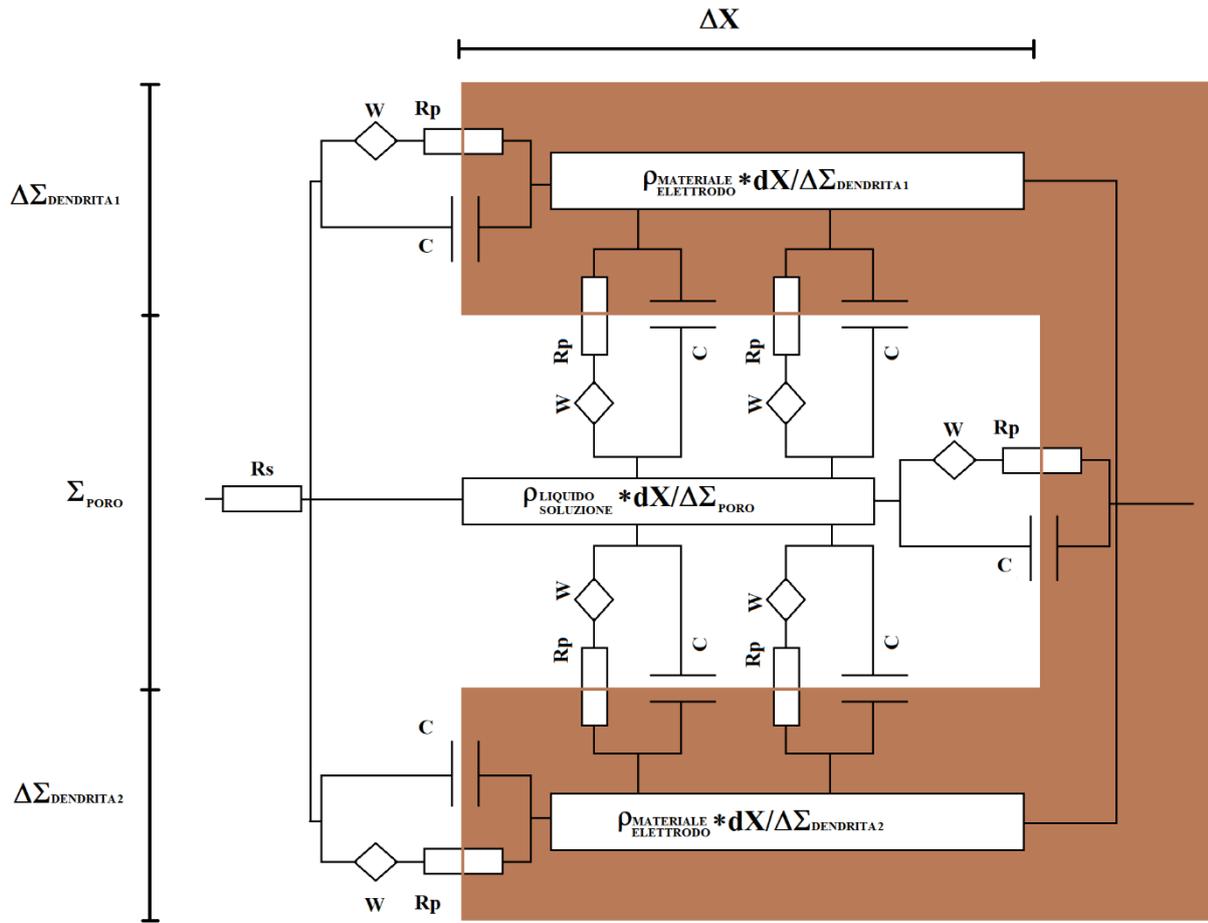


Figura 29: Circuito della linea di trasmissione rappresentato su uno dei pori dell'elettrodo. Dove con  $W$  sono espresse la larghezza della superficie occupata dai pori e dai dendriti,  $\Delta X$  è la profondità del poro e  $\rho$  è la resistività del materiale.  $\rho \Delta X$  si riferisce agli spessori di soluzione e di dendrita rispettivamente attraversati prima e dopo le reazioni all'interfaccia dalla carica.

Gli elettrodi porosi sono stati ampiamente studiati tramite tecnica EIS. Il modello della linea di trasmissione descrive accuratamente l'impedenza di questi elettrodi<sup>[50]</sup>. In questo modello, il principale elemento resistivo che compone  $R_s$  è la resistenza interna totale della cella composta dalle resistenze in serie degli elettroliti e degli elettodi. All'aumentare della  $R_s$  viene dissipata una parte maggiore dell'energia immagazzinata dal dispositivo e ne limita le prestazioni di potenza e di energia. Gli elettrodi capacitivi porosi e gli SC hanno costanti di tempo molto alte. Ne deriva che a basse frequenze si abbia sui diagrammi di Nyquist e Bode [Fig.30] un comportamento simile al secondo esempio sopra riportato [Fig.24], con un andamento verticale del diagramma di Nyquist e un aumento di fase e modulo al diminuire della frequenza nel diagramma di bode.

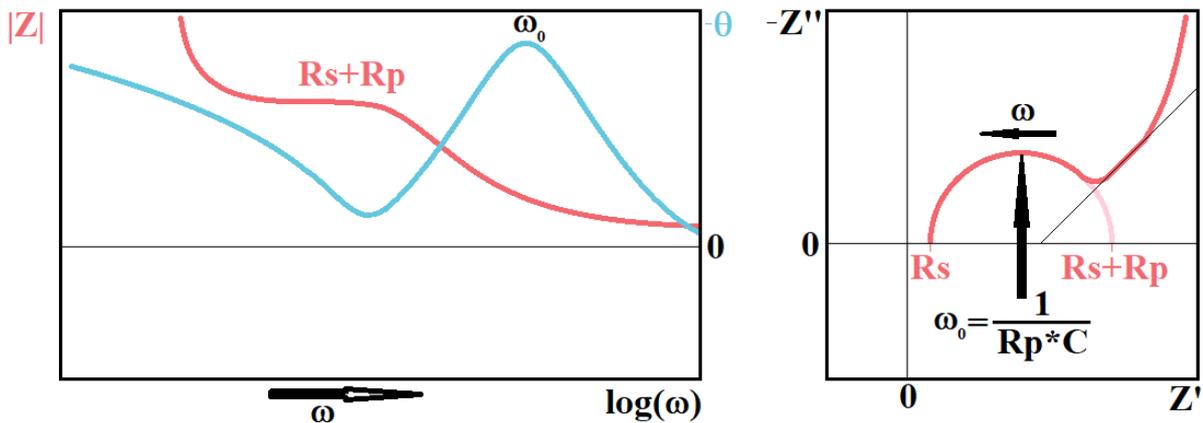


Figura 30: Diagramma di Bode e Nyquist generici di un circuito della linea di trasmissione.

L'EIS presenta importanti vantaggi: in primis, è una tecnica non invasiva che permette di studiare un equilibrio chimico senza alterarlo. Fornisce inoltre risposte separate dei diversi fenomeni chimici presenti in base alle loro costanti di tempo.

A fronte di questi enormi vantaggi però, la tecnica ha lo svantaggio di fornire informazioni utili solo se applicata su sistemi noti: le frequenze infatti non sono caratteristiche uniche di un determinato meccanismo. Sistemi diversi possono quindi dare risposte simili e, senza conoscere il sistema, le informazioni ricavate con questa tecnica rischiano di essere inconcludenti.

Al contrario invece, su sistemi conosciuti permettono di ricavare informazioni importanti fra cui cinetiche di trasporto di carica o di materia, superfici attive effettive o stato di salute del sistema.

Nel corso di questo lavoro la tecnica EIS è usata per conoscere la capacità e la resistenza in serie equivalente sia del materiale per implementare SC che della cella SC, ad un determinato potenziale in ogni frequenza.

La  $R_{ES}$  sarà facilmente individuabile nel diagramma di Nyquist poiché corrisponderà al valore di impedenza reale per il quale abbiamo la più bassa impedenza immaginaria, mentre per ottenere la capacità in funzione della frequenza occorre calcolarla dalla componente immaginaria dell'impedenza mediante la seguente formula:

$$C = \frac{1}{2\pi \cdot f \cdot \text{Im}(Z)}$$

Equazione 10

### 2.3.2 VOLTAMMETRIA CICLICA

La voltammetria ciclica (CV) è una tecnica di indagine elettrochimica in cui, data una determinata rampa di potenziale ed una determinata velocità di scansione, si registra in output l'intensità di corrente passante in una cella a due elettrodi o fra l'elettrodo di lavoro e il controlettrodo presenti in una cella a tre elettrodi. È una tecnica versatile che permette di compiere analisi su una cella SC completa oppure su un determinato materiale attivo in uno specifico elettrolita [Fig.31].

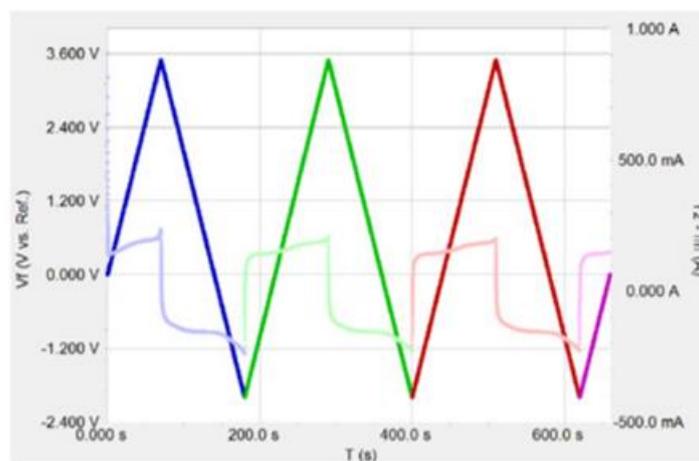


Figura 31:[47] Voltammetria ciclica di un condensatore. il voltaggio è rappresentato dal tracciato più marcato, le correnti da quello più chiaro. Ogni ciclo è rappresentato da un colore diverso.

La corrente registrata dallo strumento durante la scansione è strettamente correlata ai fenomeni chimici e fisici che sono sviluppati dal potenziale applicato. Nel campo dei supercondensatori, si ha lo sviluppo di tre diversi fenomeni a fronte dei quali si ottengono andamenti di corrente caratteristici.

In primo luogo, abbiamo il fenomeno del doppio strato dielettrico. Questo fenomeno, dovuto all'accumulo di carica mediante la migrazione degli ioni dal bulk dell'elettrolita alla superficie attiva

dell'elettrodo, è strettamente capacitivo e a fronte di una rampa di potenziale ciclica fornirà una risposta di corrente che nel caso ideale sarà costante e positiva all'aumentare del potenziale e costante negativa al diminuire dello stesso.

Gli altri due fenomeni sono di tipo chimico e hanno un comportamento di tipo nernstiano, si tratta di fenomeni pseudocapacitivi e fenomeni chimici irreversibili [Fig.32].

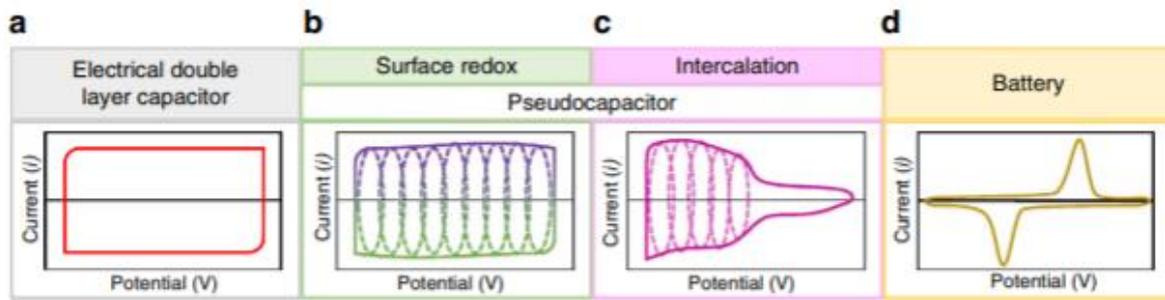


Figura 32:[4] Alcuni esempi di voltammetrie cicliche. a) CV di un EDLC b) CV di un pseudocapacitore con un meccanismo di carica dovuto ad una graduale ossidoriduzione superficiale. c) CV di uno pseudocapacitore con meccanismo di intercalazione. d) CV di un elettrodo di batteria con i picchi di ossidoriduzione evidenti e a potenziali distinti.

I fenomeni pseudocapacitivi, in quanto elettrochimicamente reversibili, hanno idealmente (a) potenziali di ossidazione e riduzione simili, ciò si traduce nelle voltammetrie cicliche in picchi di corrente anodica e catodica allo stesso potenziale, e (b) stesso quantitativo di energia speso e sviluppato rispettivamente all'aumentare e al diminuire del potenziale, e dunque l'integrale di corrente dei picchi risulta simile.

Nella pratica, l'ossidazione di un materiale pseudoridotto e la riduzione di un materiale pseudossidato possono avvenire a potenziali differenti per via di una differenza di tipo cinetico. Queste differenze divengono più marcate all'aumentare della velocità a cui la reazione viene condotta.

I fenomeni chimici irreversibili invece sono deleteri nel caso di un SC in quanto spendono l'energia del potenziale applicato per sviluppare sostanze chimiche che non partecipano più al processo di carica e scarica del capacitore. Tendono inoltre a produrre degradazione dell'elettrolita e/o dell'elettrodo provocando in pochi cicli il deterioramento delle proprietà capacitive del dispositivo.

### 2.3.2.a CARICHE ACCUMULATE/CARICHE RILASCIATE ED EFFICIENZA COULOMBICA

Al fine di studiare l'efficacia delle reazioni che sviluppano corrente nell'accumulare carica all'interno dell'SC, viene introdotto il concetto di efficienza coulombica, la quale viene calcolata nel seguente modo:

$$\frac{Q_s}{Q_c} \cdot 100 = \text{Eff. Coulombica}(\%)$$

#### Equazione 11

Dove  $Q_c$  e  $Q_s$  sono rispettivamente la carica in carica e scarica, calcolate tramite l'integrale della corrente registrata dalla CV nel tempo.

Questo parametro che ci permette di capire quanta dell'energia assorbita dal dispositivo è spesa durante la carica del dispositivo viene restituita durante la sua scarica. L'EDL e le reazioni pseudocapacitive idealmente restituiscono tutta la carica accumulata, mentre fenomeni come le reazioni elettrochimicamente irreversibili e la dissipazione dell'energia dovuta a resistenza in serie equivalente, non restituiscono l'energia investita durante la carica e vanno pertanto evitate.

### 2.3.2.b MASSIMA FINESTRA DI POTENZIALE

Il calcolo dell'efficienza coulombica è utilizzato nelle tecniche di voltammetria ciclica, per misurare la differenza di potenziale massima a cui un elettrodo capacitivo può funzionare in un dato elettrolita.

La ricerca della finestra di potenziale viene svolta con una serie di CV che hanno come potenziale di partenza il potenziale di circuito aperto dell'elettrodo, e si dividono in due differenti step, detti scan anodico e scan catodico.

Durante lo scan anodico vengono fatte ciclare CV con potenziali finali sempre più alti fino a quando non viene misurata una diminuzione dell'efficienza coulombica che è indice di un aumento delle

reazioni chimicamente irreversibili indesiderate. Questa riduzione di efficienza segna il limite della finestra di potenziale anodica.

Nello scan catodico, viene ricercato il potenziale più basso a cui l'elettrodo capacitivo può lavorare in maniera analoga allo scan anodico, tramite cioè della CV che terminano a potenziali sempre più bassi fino a quando non si riscontra una riduzione dell'efficienza coulombica [Fig.33].

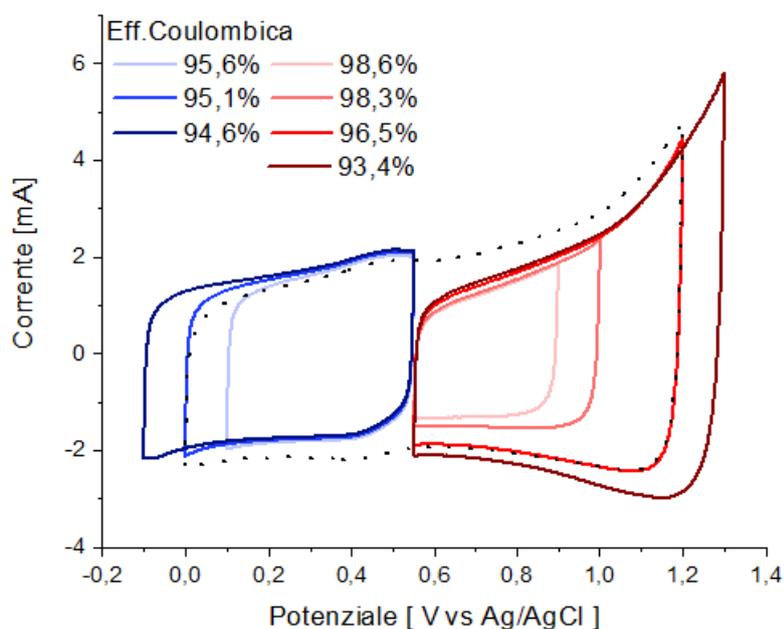


Figura 33: Illustrazione di una ricerca di potenziale di un filato di CNT "braided" da 600 $\mu$ m di spessore svolto a 4mV/s con step di 0,1V. in questo caso si è ricercata la finestra di potenziale che mostra, a questa velocità di scansione, un'efficienza coulombica

Durante la ricerca di potenziale gioca un ruolo sulla sensibilità degli scan anodici e catodici nel rilevare attraverso l'efficienza coulombica i limiti della finestra di potenziale.

Più lenta è la scansione infatti, più tempo l'elettrodo passa intorno ad ogni potenziale, inclusi quelli limite nei quali avvengono le reazioni chimiche di degradazione. Questo significa che a velocità di scansione più basse le CV sono più sensibili alle perdite di efficienza dovute alle reazioni elettrochimicamente irreversibili presenti ai margini della finestra di potenziale. Tuttavia, più è lenta la velocità di scansione più tempo sarà necessario per sondare la finestra di potenziale. É quindi

importante trovare il giusto compromesso tra sensibilità della misura e il tempo necessario a svolgerla, così come è importante rendere più stringenti i limiti delle efficienze coulombiche all'aumentare della velocità di scansione a cui viene effettuata la misura.

La velocità di scansione gioca anche un ruolo sull'intensità delle correnti registrate durante le analisi di elementi capacitivi in base alla seguente relazione:

$$v_{CT} = i$$

#### *Equazione 12*

Nel caso di un elettrodo capacitivo, gli scan anodici e catodici ne permettono di misurarne la finestra di potenziale "ΔV" massima in una data interfaccia, la misura viene condotta tramite la configurazione a tre elettrodi e permette di misurare la capacità specifica  $C_S$  calcolata nel seguente modo:

$$C_S = \frac{\int i dt}{\Delta V \Pi}$$

#### *Equazione 13*

Dove  $\int i dt$  è l'integrale della corrente in scarica della finestra di potenziale e  $\Delta V$  è la finestra di potenziale dell'elettrodo capacitivo nell'elettrolita in cui è stata compiuta la misura.

Nel caso di un dispositivo la scansione tramite CV permette di determinarne la tensione massima applicabile polarizzando il dispositivo da 0 V (completamente scarico) a valori sempre maggiori fino alla diminuzione dell'efficienza coulombica, indice anche in questo caso di irreversibilità delle reazioni.

Tramite la tensione massima applicabile ad un dispositivo SC e l'integrale della corrente di scarica nel tempo (e quindi la carica rilasciata durante la scarica del dispositivo), può essere trovata la "capacità totale"  $C_T$  che è una caratteristica analoga alla  $C_S$  dell'elettrodo capacitivo e viene calcolata tramite:

$$C_T = \frac{\int i dt}{V_0}$$

#### Equazione 14

Dove  $V_0$  è in questo caso la tensione massima applicabile al dispositivo,  $i dt$  è sempre l'integrale della corrente di scarica nel tempo.

Dalla tensione massima ricavata dalla CV è inoltre possibile cercare la densità di energia massima e di Potenza massima date rispettivamente dalle equazioni 1 e 2.

#### 2.3.3 CARICA/SCARICA GALVANOSTATICA

La CCCD, ossia la Costant Current Charge and Discharge anche detta carica e scarica galvanostatica è un metodo di caratterizzazione basato sulla ripetuta carica e scarica del dispositivo o dell'elettrodo capacitivo a corrente imposta e costante. Come output della tecnica viene misurata la variazione del potenziale in funzione del tempo [Fig.34].

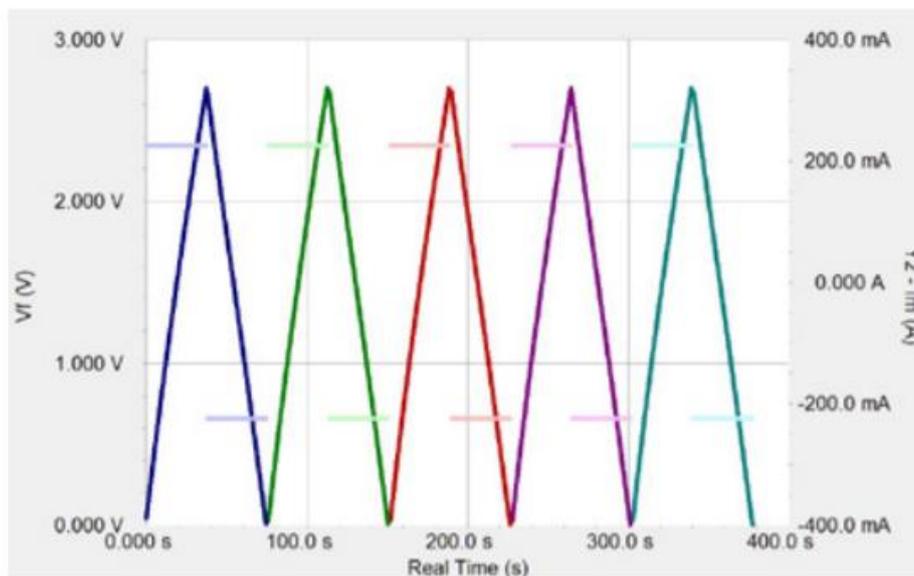


Figura 34:[47] Carica e scarica galvanostatica di un capacitore. il voltaggio è rappresentato dal tracciato più marcato, le correnti da quello più chiaro. Ogni ciclo è rappresentato da un colore diverso.

Questa tecnica permette di dare informazioni paragonabili a quelle ottenute mediante voltammetria ciclica, ma tendenzialmente viene preferita quando si testa un dispositivo: le proprietà che vengono misurate con questa tecnica sono il voltaggio massimo applicabile ( $V_0$ ) e la capacità. Infatti, se al dispositivo applichiamo una corrente costante per tempi sempre più lunghi il potenziale crescerà fino a saturare al massimo valore di potenziale che può sopportare (per l'appunto  $V_0$ ). È però necessario procedere con cautela aumentando la durata del ciclo di carica e scarica a corrente costante gradualmente al fine di non deteriorare il dispositivo [Fig.35], esattamente come adoperando la voltammetria ciclica.

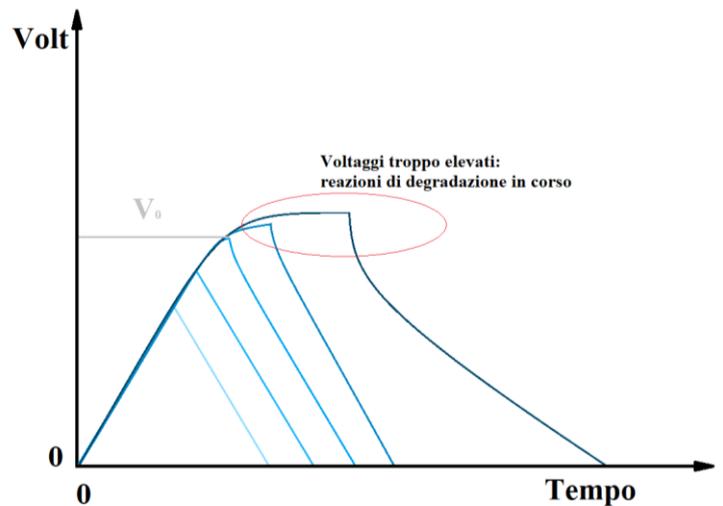


Figura 35: Esempio grafico della ricerca di  $V_0$  tramite CCED.

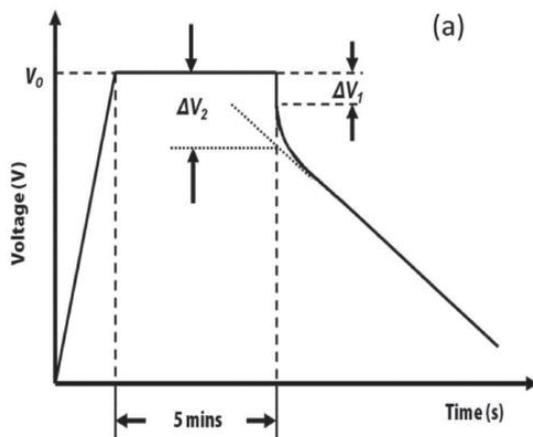


Figura 36: Rappresentazione grafica di  $\Delta V_1$  e  $\Delta V_2$  per il calcolo della  $R_{ES}$ [9]

Anche il valore  $R_{ES}$  calcolabile attraverso un parametro detto IR drop ( $\Delta V_1$  per elettrodi capacitivi o celle SC piccole  $<10F$  o  $\Delta V_2$  per celle grandi  $\geq 10F$  nel grafico [Fig.36]), che è una piccola differenza tra il potenziale di fine carica e quello di inizio scarica. La  $R_{ES}$  sarà quindi uguale a:

$$R_{ES} = \frac{\Delta V_{IR\ Drop}}{I_{scarica}}$$

Equazione 15

Come mostrato nel grafico [Fig.23] La  $R_{ES}$  viene presa in un CCCD in cui la cella è mantenuta per un certo tempo a  $V_0$ . Questo perché l' $IR_{Drop}$  e quindi la  $R_{ES}$  tendono ad essere inferiori al valore reale nelle misurazioni compiute senza la permanenza a  $V_0$ . [Fig.37]

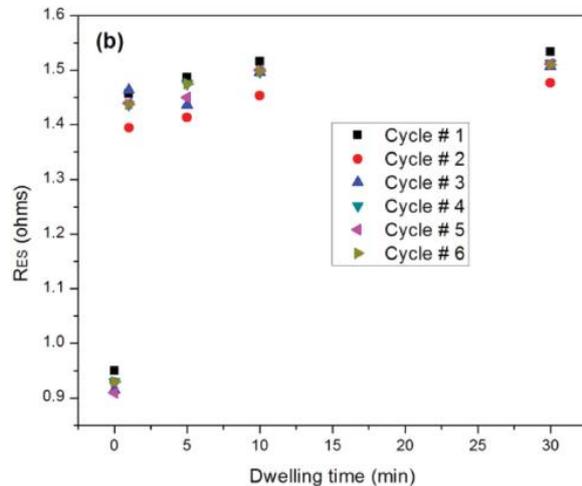


Figura 37: Dipendenza della RES dal tempo di permanenza in  $V_0$  [9]

Infine, la capacità può essere facilmente calcolata tramite la formula:

$$C_T = \frac{I_{dis} \Delta t_{V_0-2V_0}}{V_0 - V_{IR-drop}}$$

A partire dalla capacità, dalla finestra di potenziale e dalla resistenza in serie equivalente, le altre caratteristiche (la costante di tempo, la densità di energia e la densità di potenza, ecc..) sono facilmente calcolabili come mostrato in Tabella 1, nel paragrafo 1.b.

#### 2.3.4 TEST DI "RATE CAPABILITY"

Il test di "rate capability" è utilizzato per studiare la capacità di un dispositivo SC o di un elettrodo capacitivo al variare della velocità di carica e scarica. Il test è svolto mediante una serie di voltammetrie cicliche eseguite a velocità differenti [Fig.38.a], ma può essere anche eseguito tramite cariche e scariche galvanostatiche eseguite a diverse densità di corrente [Fig.38.b].

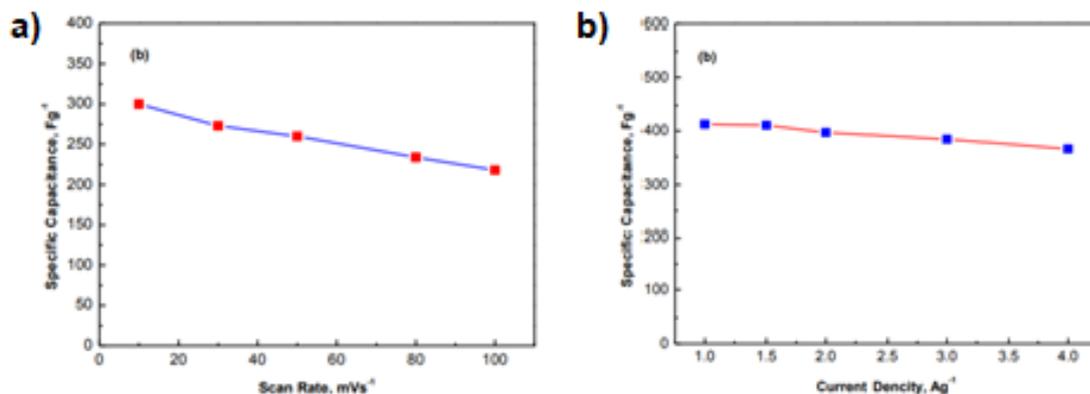


Figura 38: Valutazione della capacità in funzione a) della velocità di scansione delle misure CV e b) della densità di corrente in misure CCD.

In questo studio le misure di “rate capability” sono state svolte tramite voltammetrie cicliche. In questo caso è possibile osservare che, all’aumentare della velocità di scansione del potenziale  $v$ , si ha un aumento dell’intensità di carica e scarica del dispositivo. Questi due fattori sono tra loro correlati tramite la capacità come descritto nell’equazione 4.

Nel caso di dispositivi o elettrodi capacitivi il cui meccanismo di accumulo della carica dipenda da EDL o reazioni pseudocapacitive la capacità rimane costante a qualsiasi velocità di scansione. Alcuni fenomeni possono determinare la variazione della capacità del dispositivo al variare della corrente. In particolare se a) la capacità diminuisce a basse velocità di scansione allora le cause sono imputabili alla degradazione del materiale e di conseguenza la finestra di potenziale non è stata stimata accuratamente, b) se la capacità al contrario aumenta a basse velocità di scansione è possibile che la dipendenza tra l’intensità di corrente e la velocità di scansione non sia lineare, ma segua un comportamento più simile ad un elettrodo di batteria in cui la corrente sia linearmente dipendente dalla radice quadrata della velocità di scansione. Infine, c) se ad alte velocità di scansione la capacità diminuisce è possibile che la  $R_{ES}$  sia molto elevata e tenda a dissipare l’energia accumulata nel dispositivo.

### 2.3.5 TEST DI CICLABILITA' (CAPACITANCE RETENTION)

Tramite tecniche CCD molto lunghe è possibile ottenere un parametro aggiuntivo della cella SC, ossia la sua ciclabilità. Queste tecniche prevedono di caricare e scaricare il SC nella sua finestra di potenziale massimo un numero elevatissimo di volte per osservarne il peggioramento delle caratteristiche [Fig.39].

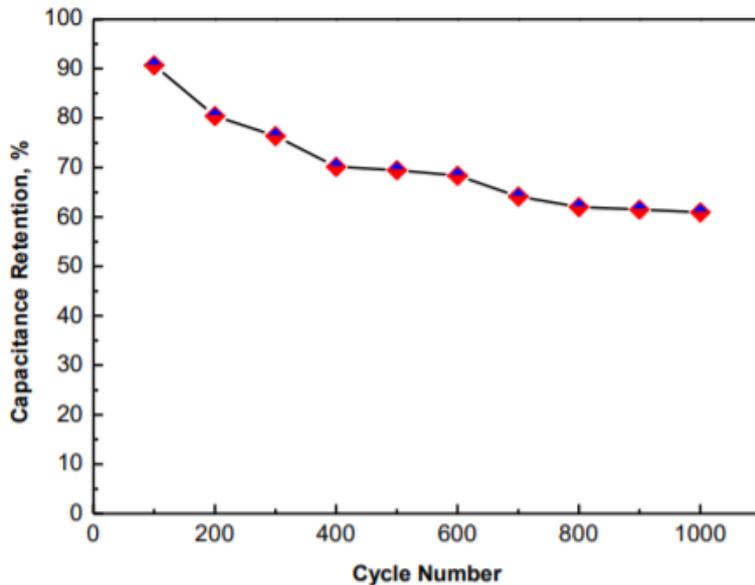


Figura 39: Test di ciclabilità di un dispositivo Capacitivo in cui viene osservata la "capacitance retention" in percentuale sul numero di cicli a cui il dispositivo è stato sottoposto.

Anche in questo caso dei tempi di permanenza al potenziale massimo aiutano ad ottenere misure realistiche del numero di cicli di vita del SC, in quanto il dispositivo solitamente passa un certo periodo di tempo carico all'interno dei circuiti di tempo reali e questa condizione accelera notevolmente il suo deterioramento perché aumenta la probabilità statistica che alcune reazioni irreversibili avvengano deteriorando gli elettrodi o l'elettrolita.

### 3 DISCUSSIONE DEI RISULTATI

#### 3.1 CARATTERIZZAZIONI FISICO-CHIMICHE

I filati CNT 600 micron "Braided" sono stati analizzati tramite spettroscopia Raman al fine di verificare le condizioni del reticolo cristallino dei CNT [Fig.40].

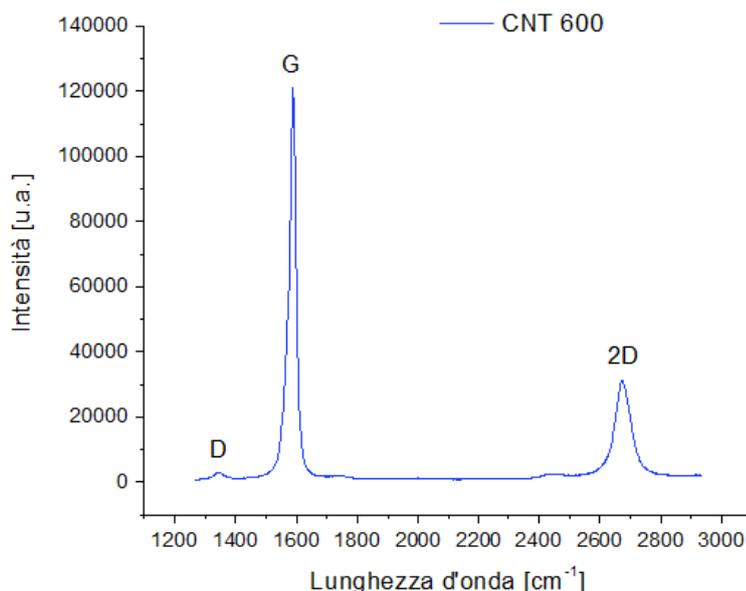


Figura 40: Spettro Raman dei filati CNT 600 micron

Dallo spettro raccolto è possibile osservare un'alta qualità del reticolo. Infatti, il picco D, a  $1350\text{ cm}^{-1}$ , strettamente correlato alle imperfezioni nei CNT, è appena abbozzato. Mentre il picco G, a  $1580\text{ cm}^{-1}$ , correlato alle vibrazioni dei legami carbonio-carbonio, è molto pronunciato e poco esteso. Questa forma molto sottile è associata ad un'elevata regolarità del reticolo. Un'ulteriore conferma dell'elevato ordine del materiale è la pronunciata banda di second'ordine: il picco 2D (o anche G\*).

A seguire si è svolta un'indagine elettrochimica atta a studiare la finestra di potenziale, la capacità e la resistenza in serie del filato in questione. Tutte le indagini qui mostrate, se non diversamente specificato, sono da intendersi svolte in acido solforico 0,5M utilizzando come elettrodo di riferimento Ag/AgCl(Sat).

Il primo parametro indagato è stato quello della resistenza “uncompensated”. Questo parametro è stato studiato tramite la spettroscopia di impedenza (EIS).[Fig.41] Le misure sono state svolte al potenziale di OCP con un’oscillazione imposta con frequenze da 1000 a 100000 Hz ed ampiezza di 0,005 V, campionando 10 punti per decade.

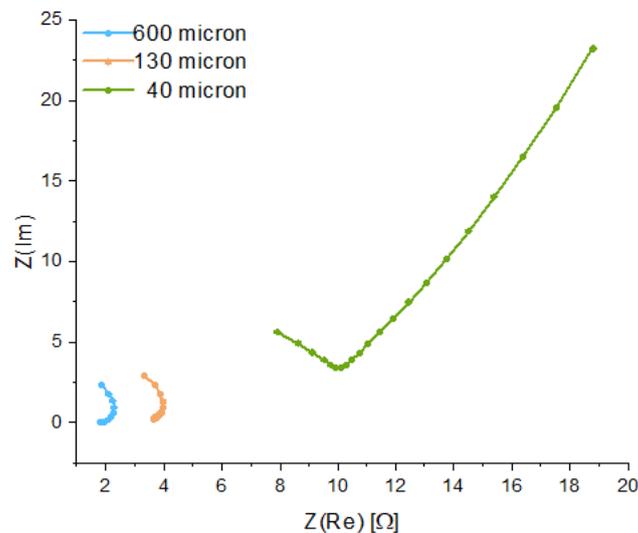


Figura 41: Diagrammi di Nyquist delle misure EIS di tutte e tre le tipologie di filato messe a confronto su 4cm di lunghezza.

È possibile vedere come la resistenza in serie sia inversamente proporzionale allo spessore del filato e quindi sia strettamente correlata alla resistenza di quest’ultimo. In seguito a queste misure, lo studio si è focalizzato sui filati più promettenti al fine di costituire un elettrodo capacitivo dalla buona conducibilità: i 600micron “braided” e i 130micron “twisted”.

L’OCP è 0,57V e 0,55V vs Ag/Ag+ rispettivamente per i filati “twisted” 130 micron e “braided” 600micron, mentre la finestra di potenziale che assicura il 95% dell’efficienza coulombica allo scan rate di 4mV/s risulta di 1,15V (da 0 a 1,15V vs Ag/Ag+) e di 1,2V (da 0 a 1,2V vs Ag/Ag+) come è possibile osservare dalla figura 27 in cui è riportata l’efficienza coulombica per determinare le finestre di potenziale.

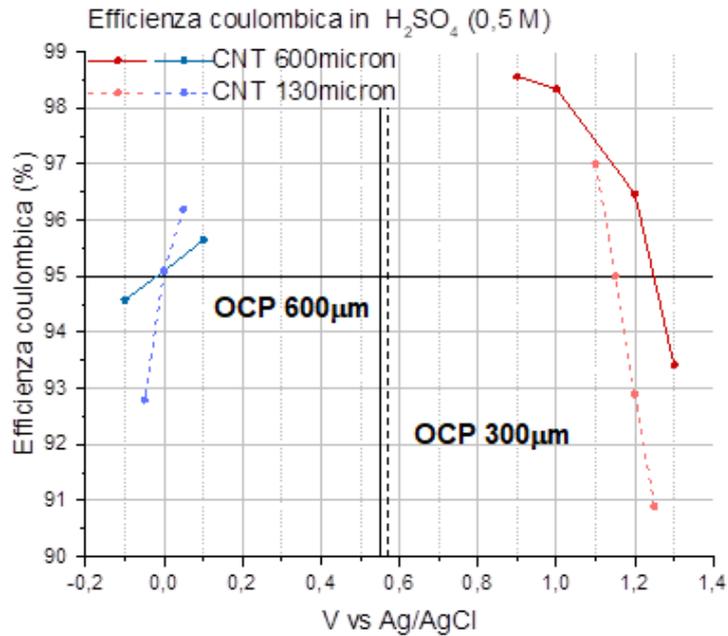


Figura 42: Confronto delle efficienze coulombiche dei filati 600micron e 130micron.

Dal grafico, possiamo osservare andamenti simili di efficienza coulombica anodica e catodica. Intorno ai potenziali limite le efficienze coulombiche delle fibre 130micron diminuiscono più rapidamente rispetto a quelle della fibra 600micron. La piccola riduzione della finestra di potenziale anodica dei filati 130micron rispetto ai filati a 600micron di 0,05 V può essere attribuita all'energia dissipata dalla resistenza "uncompensated" che provoca una riduzione dell'efficienza coulombica a potenziali più bassi di quello dei filati 600micron.

Infine, si è svolta un'analisi delle capacità dei dispositivi sia tramite EIS che tramite CV a velocità di scansione crescente.

Per ottenere le capacità anodiche e catodiche in funzione della frequenza si sono svolte delle misure EIS, registrando 5 punti per decade da 0,001 a 100000 Hz con oscillazioni imposte di 0,005V, effettuate ai potenziali di metà delle finestre anodiche e catodiche dei filati.

Le capacità sono poi state calcolate a partire dai dati raccolti dalle misure EIS, secondo l'equazione 9. Nei seguenti grafici [Fig.43] vengono riportate le capacità registrate tramite la tecnica qui sopra descritta

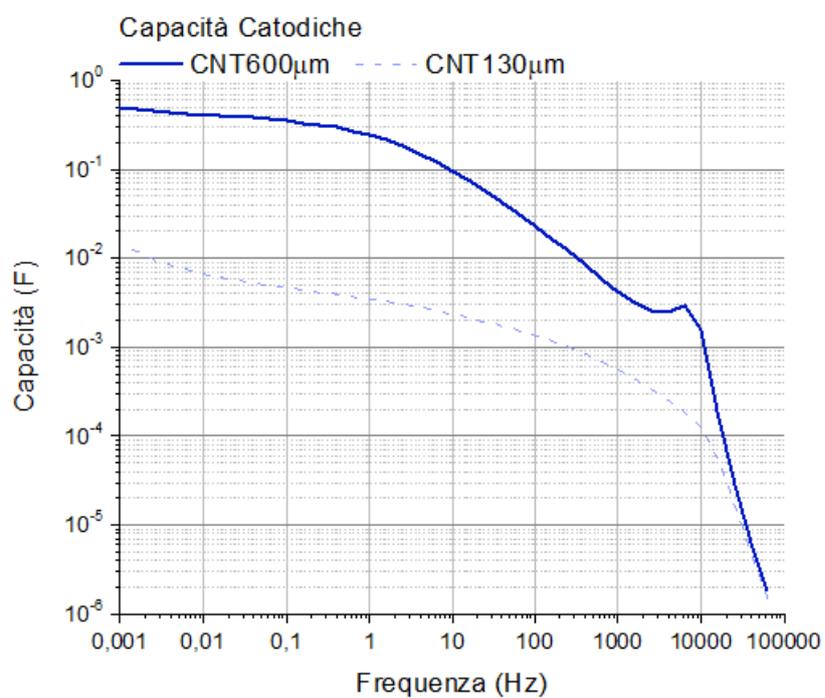
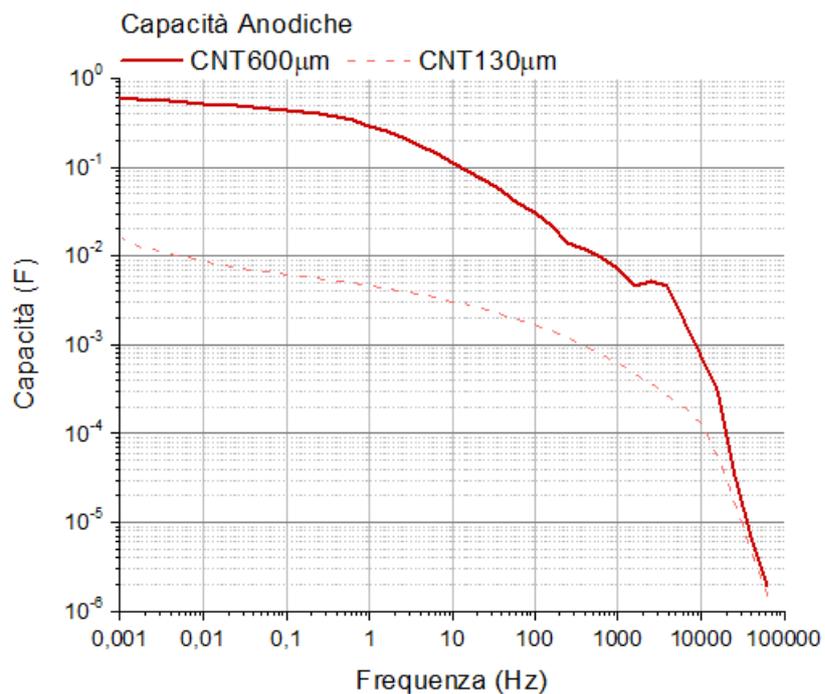


Figura 43: Capacità ottenute alle varie frequenze con la tecnica EIS. (NB: le capacità sono espresse in scala logaritmica)

Con la tecnica CV si è invece analizzata la finestra di potenziale nella sua interezza con velocità di scansioni, nello specifico a 4, 6, 8, 10 e 12 mV/s [Fig.44].

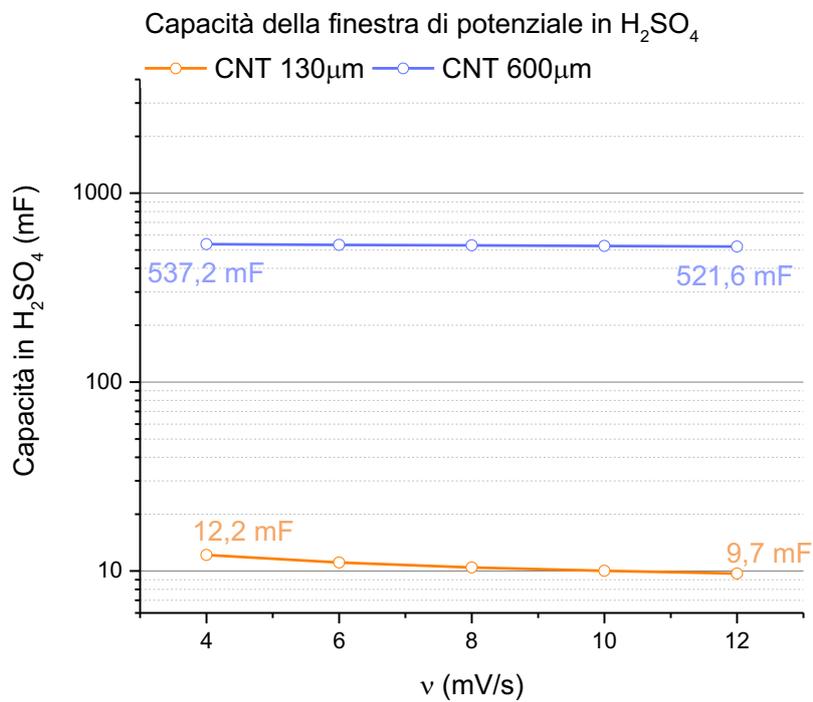


Figura 44: Capacità Misurata con CV ottenute a velocità differenti su filati di lunghezza 4cm.

Dai grafici è possibile notare che le fibre 600micron “braided” sono in un’ampia zona di frequenze quasi cento volte più prestanti in termini di capacità delle fibre a 130micron.

[Tab.3] Proprietà dei filati 130micron e 600 micron in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. (Capacità specifica misurata su 4cm di lunghezza).

Tipologia di Filati CNT	R <sub>U</sub>	Finestra di Potenziale	Capacità specifica a 4mV/s	Costante di Tempo τ
600 micron “Braided”	1,83Ω	0 V ÷ 1,20 V	13,43 F/m	0,9832 s <sup>-1</sup>
130 micron “Twisted”	3,64Ω	0 V ÷ 1,15 V	0,305 F/m	0,0444 s <sup>-1</sup>

### 3.2 ATTIVAZIONE ELETTROCHIMICA IN ACIDO SOLFORICO ED IN ACIDO NITRICO

Sono state adottate due differenti tipologie di attivazioni: la prima attivazione è basata sul lavoro di Weikang Zhu & all <sup>[42]</sup> e la seconda sul lavoro di Youngmi Yi & all <sup>[48]</sup>.

Nella procedura descritta da Weikang Zhu & all, dei fogli di fibre di carbonio sono stati prima attivati in idrossido di potassio 1M per due ore a 60°. In seguito gli elettrodi vengono sonicati in acqua per 30 minuti ed infine funzionalizzati tramite voltammetria ciclica in acido nitrico 4M a partire dal potenziale di -0,5V vs SMSE (0,059V vs Ag/AgCl(Sat)) fino a tre diversi potenziali 1,3V, 1,35V, 1,40V vs SMSE (rispettivamente 1,741V, 1,791V e 1,841V vs Ag/AgCl(Sat)) a 10mV/s per 12 cicli.

Nella seconda invece, basata su un lavoro di Youngmi Yi & all <sup>[42]</sup>, degli elettrodi a base di carbone vetroso sono funzionalizzati tramite l'applicazione di un potenziale stazionario di 1,8V vs RHE, in una cella elettrolitica contenente acido solforico 0,5 M. Nel carbonio vetroso gli atomi di carbonio sono ibridizzati Sp<sup>2</sup> allo stesso modo dei CNT il che rende questa tecnica pertinente all'attivazione di quest'ultimi.

Nel caso della prima attivazione, i parametri delle voltammetrie cicliche in acido nitrico sono stati ottimizzati per la tipologia di filati su cui è stato condotto questo studio. A tal fine sono state provate varie configurazioni di velocità di scansione e potenziali anodici limite come mostrato in [Tab.4].

[Tab.4] Risultati delle attivazioni in acido nitrico sperimentate al variare dei parametri delle voltammetrie cicliche sui filati 130micron. In rosso i risultati negativi e in verde quelli positivi.

		Potenziali anodici limite voltammetrie cicliche		
		+1,791 V	+1,841 V	+1,891 V
Velocità voltammetrie cicliche	10mV/s	Correnti picco troppo alte		
	6mV/s	Riduzione della finestra di potenziale dei filati attivati	Riduzione della finestra di potenziale dei filati  Picchi pseudocapacitivi  Incremento delle capacità dei filati	Filato corroso

Com'è possibile vedere da questa tabella, le attivazioni effettuate tramite voltammetrie cicliche in acido nitrico a 10mV/s restituiscono correnti di picco molto elevate che spesso impediscono di concludere con successo la funzionalizzazione, provocando rallentamenti e la perdita dei filati nella maggioranza dei casi. Gli alti valori di corrente sono dovuti in primo luogo alle alte conducibilità dei filati ed in secondo luogo ai loro comportamenti capacitivi dovuti allo sviluppo di EDL sulla loro area superficiale con un conseguente aumento della corrente sviluppata durante la voltammetria ciclica.

Al fine di evitare alte correnti dovute ai fenomeni capacitivi si è ridotta la velocità di scansione delle voltammetrie cicliche di attivazione da 10mV a 6mV riducendo il numero di cicli da 12 a 6. Infatti, accordo con l'equazione 11, una minore velocità di scansione implica correnti minori. Inoltre, dopo alcune prime attivazioni eseguite sulle fibre 600micron, si è preferito utilizzare quando possibile le fibre 130micron in quanto più resistive e meno capacitive a parità di lunghezza, compatibili con i limiti di corrente massimi delle workstation Biologic.

Si è quindi eseguita un ulteriore step di ottimizzazione al variare del voltaggio limite anodico delle voltammetrie cicliche.

Attivando i filati con limiti anodici provati nello studio di riferimento <sup>[42]</sup> si ottiene sempre come risultato una riduzione delle finestre di potenziale dei filati. Nell'ultimo caso, utilizzando come potenziale limite anodico 1,841V questa riduzione della finestra di potenziale è accompagnata da un incremento della capacità del materiale provocata da un picco pseudocapacitivo all'interno della finestra di potenziale catodica. Attivare il filato a potenziali più elevati provoca invece un forte infragilimento del materiale e la sua inevitabile rottura alla prima sollecitazione meccanica rendendo impossibile lo studio delle sue proprietà.

Nel secondo caso, le attivazioni potenziostatiche in acido solforico basate sul lavoro di Youngmi Yi & all <sup>[48]</sup>, sono state sperimentate con tempi di 5, 10 e 24 ore su filati 130micron "Twisted" per verificare l'evoluzione nel tempo delle proprietà del filato prodotte dall'attivazione. I trattamenti a 10 e 24 ore sono risultati troppo aggressivi con la conseguente rottura dei filati. Pertanto, è stata eseguita solo l'analisi elettrochimica della fibra sottoposta all'attivazione per 5 ore effettuando voltammetrie cicliche per definire le finestre di potenziale. Dal calcolo delle efficienze coulombiche si è osservato che sia nel caso della finestra anodica che nel caso della finestra catodica le efficienze sono sempre inferiori al 95%. Questa tipologia di attivazione è stata pertanto scartata.

### 3.3 CONFRONTO PRIMA/DOPO LE ATTIVAZIONI

Le caratteristiche dei filati attivati sono poi state confrontate con quelle dei filati originali, all'interno dei seguenti ambiti.

#### 3.3.1 CONFRONTO SPETTRI RAMAN

È stato raccolto lo spettro Raman di un filato 600micron attivato in idrossido di sodio e poi funzionalizzato in acido nitrico con potenziale anodico massimo di +1,84V vs Ag/AgCl(sat) rinominata A-CNT 600 (+1,84V). Lo spettro raccolto è stato sovrapposto a quello del filato originario (CNT 600) [Fig.45].

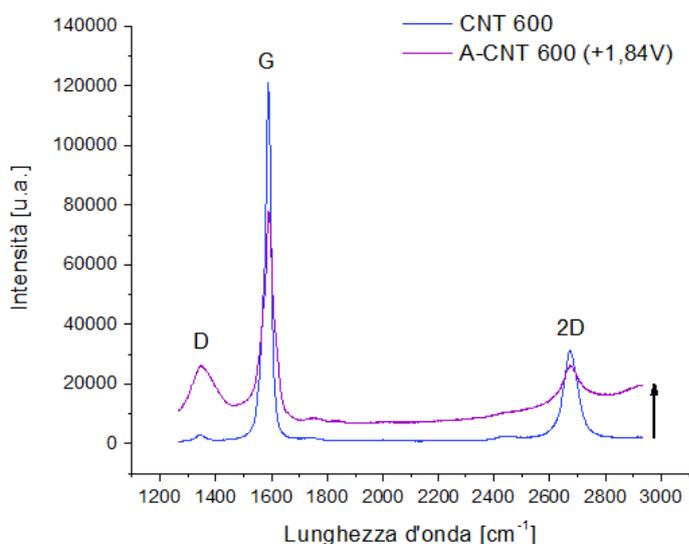


Figura 45: Spettri raman a confronto del filato di CNT600 “braided” talquale e del filato CNT600 “braided” attivato e poi funzionalizzato con 12 CV a 6mV al secondo in acido nitrico al massimo potenziale anodico di +1,84V vs Ag/AgCl(sat).

Nello spettro del filato attivato è possibile osservare un aumento della luminescenza di fondo specialmente a lunghezze d’onda più alte il quale, insieme all’abbassamento del picco G e all’innalzamento del picco D, implica un aumento del disordine all’interno del reticolo grafatico dei CNT. Il processo ha quindi effettivamente provocato modifiche permanenti al filato.

### 3.3.2 PROVE MECCANICHE

Il modulo elastico e la tenacità a frattura sono state studiate tramite prove di trazione sui filati 130micron “twisted” e 600micron “braided”. Le analisi sono state svolte utilizzando due campioni per ogni tipologia di fibra [Tab.5].

[Tab.5] confronto tra le proprietà meccaniche filati originali e quelli attivati.

	Modulo di Young (MPa)	Tenacità (cN/dtex)
CNT 600	5987 ± 209	3.71 ± 0.11
A-CNT 600 (+1,84V)	6103 ± 471	2.21 ± 0.71

CNT 130	25359 ± 641	4.91 ± 1.63
A-CNT 130 (+1,84V)	11462 ± 3995	5.18 ± 2.27

Dai dati è possibile osservare gli effetti delle attivazioni svolte sui filati. Si può osservare che, a parità di spessore, i filati 130 µm risultano essere più resistenti dei filati 600 µm, sia dal punto di vista della tenacità a frattura, sia dal punto di vista del modulo elastico. Nel caso dei filati 600 µm “braided” è possibile vedere una diminuzione importante della tenacità a frattura a seguito delle attivazioni mentre non viene rilevata nessuna variazione del modulo elastico a seguito delle stesse.

Nel caso dei filati 130 µm si può osservare un comportamento meccanico che varia in maniera considerevole anche tra gli stessi filati non attivati. Queste grandi variazioni delle proprietà meccaniche sono attribuibili ad un minore spessore e quindi ad una quantità inferiore di CNT intrecciati fra loro: in questo caso è infatti necessario un numero inferiore di difetti presenti sui nanotubi per ridurre le proprietà della fibra. Essendo la posizione e il numero dei difetti puramente casuale le proprietà meccaniche dei filati più sottili varieranno in maniera notevole a seconda del numero di difetti del tratto considerato.

Dai dati raccolti è possibile osservare, a differenza delle fibre 600 µm, una significativa riduzione del modulo elastico a seguito delle attivazioni. Per quanto riguarda la tenacità questa risulta essere poco omogenea sia prima che dopo le attivazioni. I difetti introdotti dalle attivazioni dunque non sembrano influenzare la tenacità a frattura più di quelli già intrinseci del metodo di produzione dei filati.

### 3.3.3 CONFRONTO IN ACIDO SOLFORICO

Le proprietà elettrochimiche dei filati funzionalizzati sono state ricavate mediante tecniche CV ed EIS al fine di ottenerne le finestre di potenziale, i valori di resistenza in serie equivalente e di capacità. Per analizzare i risultati delle attivazioni verranno qui riportate le misure, raccolte prima e dopo l'attivazione, della finestra di potenziale ottenuta tramite CV in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M a 4mV/s

*[Tab.6] Proprietà elettrochimiche delle finestre di potenziale dei filati CNT600 e CNT130 prima e dopo le attivazioni.*

<i>Attivazione a +1.84 V in 4M HNO3</i>	<b>600 μm</b>			<b>130 μm</b>		
	<b>Parametro</b>	CNT	A-CNT	Variazione	CNT	A-CNT
<b>Potenziale di circuito aperto [V]</b>	0.55	0.75	Spostamento anodico	0.58	0.72	Spostamento anodico
<b>Finestra di potenziale completa [V]</b>	1.2	0.78	-35%	1.15	0.7	-39%
<b>Finestra di potenziale anodica [V]</b>	0.65	0.13	-80%	0.57	0.18	-68%
<b>Finestra di potenziale catodica [V]</b>	0.55	0.65	+18%	0.58	0.52	-11.5%
<b>Resistenza “uncompensated” [Ohm]</b>	1.83	3.19	+74%	3.64	16.7	+360%
<b>Capacità specifica complessiva [F/m]</b>	13.43	34.56	+157%	0.305	0.958	+214%
<b>Capacità specifica anodica [F/m]</b>	13.22	9.16	-31%	0.27	0.32	+18.5%

<b>Capacità specifica catodica [F/m]</b>	9.44	35.30	+274%	0.184	1.012	+450%
--	------	-------	-------	-------	-------	-------

Come è possibile osservare dai dati raccolti in tabella, l'attivazione e successiva funzionalizzazione dei filati ne modifica notevolmente le proprietà elettrochimiche. In primo luogo, la finestra di potenziale complessiva del materiale risulta ridotta sia nel caso del filato 130 micron che nel caso del filato 600 micron. Tuttavia, se prendiamo in considerazione che il potenziale di circuito aperto delle fibre attivate è più positivo di quello delle fibre originali, possiamo osservare che la finestra di potenziale catodica del materiale risulta, più che ridotta, traslata a potenziali maggiori perdendo solo l'11,5% la sua estensione in termini di voltaggio nel caso dei filati 130 micron ed aumentandola del 18,2% nel caso dei filati 600 micron. La finestra di potenziale anodica delle fibre attivate invece perde tra il 70% e l'80% durante l'attivazione dei filati. Questo potrebbe essere dovuto ai gruppi funzionali presenti sui CNT attivati i quali incrementano, tramite proprietà catalitiche, il trasferimento degli elettroni in soluzione, diminuendo l'overpotenziale di idrolisi con la formazione ed evoluzione di ossigeno.

Un'altra conseguenza dell'attivazione dei filati è l'aumento della loro resistenza in serie equivalente la quale è particolarmente evidente nei filati 130micron. Il motivo di questo incremento è da attribuirsi al disordine provocato nel reticolo dei CNT. I difetti introdotti infatti provocano la rottura di alcuni dei legami C=C rendendo così più difficoltosa la conduzione di elettroni.

Infine, possiamo osservare gli effetti provocati dal processo sulle capacità dei filati. Dai dati in tabella possiamo osservare un importante aumento delle capacità che nel caso dei filati 600 micron è più che raddoppiata e nel caso dei filati da 130micron è più che triplicata. La capacità migliora soprattutto nel caso della finestra di potenziale catodica del materiale, nella quale è presente una coppia di picchi pseudocapacitivi.

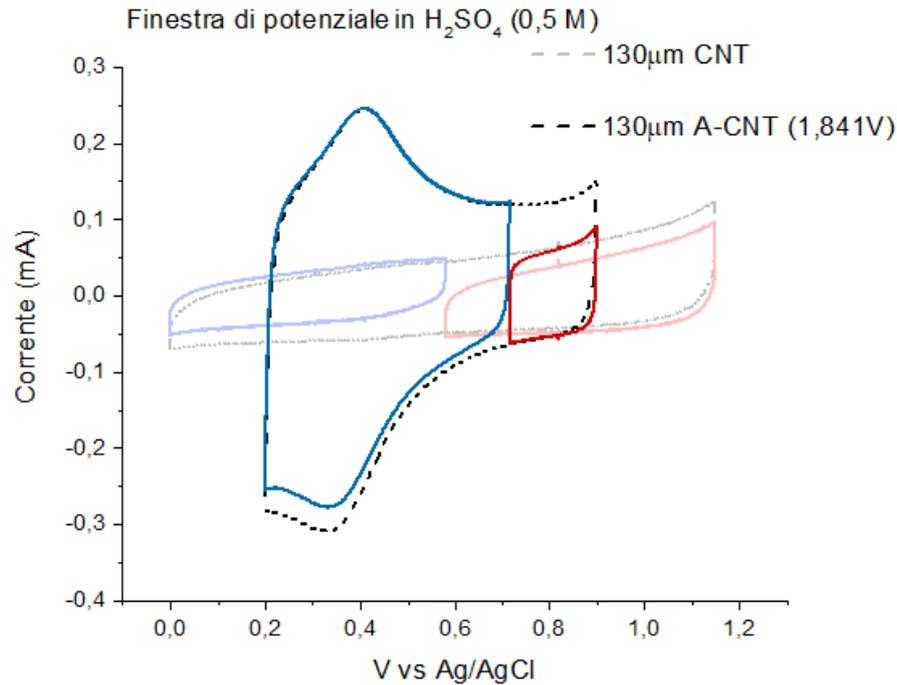


Figura 46: Finestra di potenziale delle fibre 130 prima (130micron CNT) e dopo (130micron A-CNT) l'attivazione. Nella finestra catodica dei filati attivati può essere notato il picco dovuto a reazioni pseudocapacitive intorno a 0,4V vs Ag/AgCl.

Non è stato possibile eseguire tecniche come FT-IR o XPS sui filati attivati per analizzare i gruppi funzionali presenti dopo le attivazioni. Tuttavia, nelle analisi eseguite dopo la stessa tipologia di attivazione nel lavoro di Weikang Zhu & all <sup>[42]</sup> risultano presenti sugli elettrodi di carbonio vetroso gruppi funzionali di tipo C=O, C-OH, C-O-C e COOH.

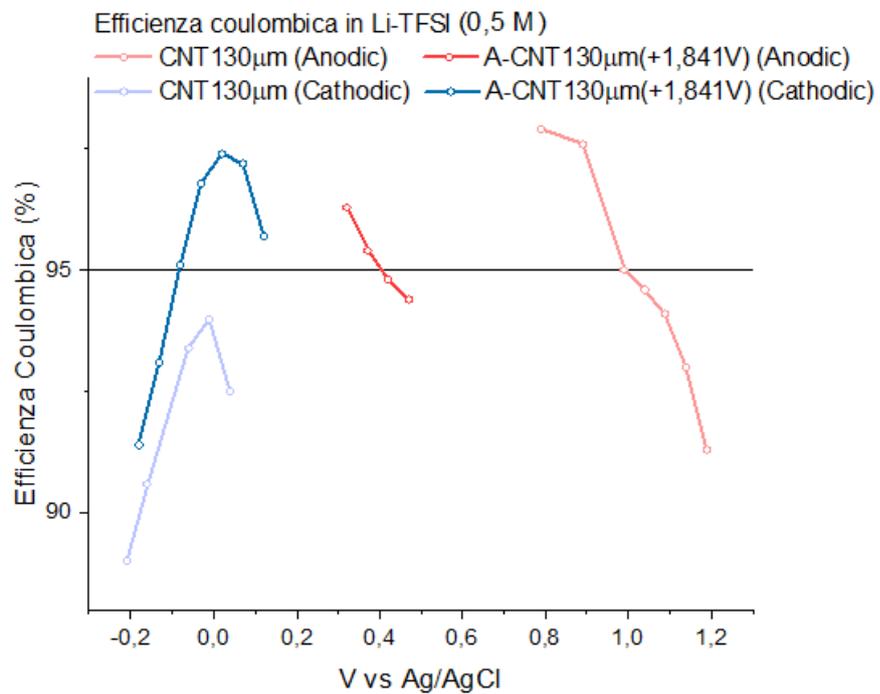
Dai picchi pseudocapacitivi presenti nelle voltammetrie cicliche dei filati attivati a potenziali simili a quelli degli elettrodi attivati di Weikang Zhu & all <sup>[42]</sup> e dall'ossigeno rilevato durante le misure FESEM sulla superficie dei filati dopo le attivazioni è possibile ipotizzare che i gruppi funzionali introdotti siano gli stessi.

Il gruppo carbossile e carbonile in particolare possono aumentare la capacità dei nanotubi di carbonio grazie a reazioni di tipo faradico dalla cinetica rapida che provocano picchi

pseudocapacitivi, mentre il gruppo idrossile non produce reazioni di tipo pseudocapacitivo ma aumenta la carica accumulabile tramite EDL<sup>[49]</sup>.

### 3.3.4 CONFRONTO IN ELETTROLITA ACQUOSO CON LiTFSI

Le proprietà delle fibre 130micron “twisted”, originali e modificate, sono state verificate in un elettrolita liquido formato da una soluzione acquosa di LiTFSI 0,5M per studiarne il comportamento in presenza del sale che verrà inserito nell’elettrolita solito:



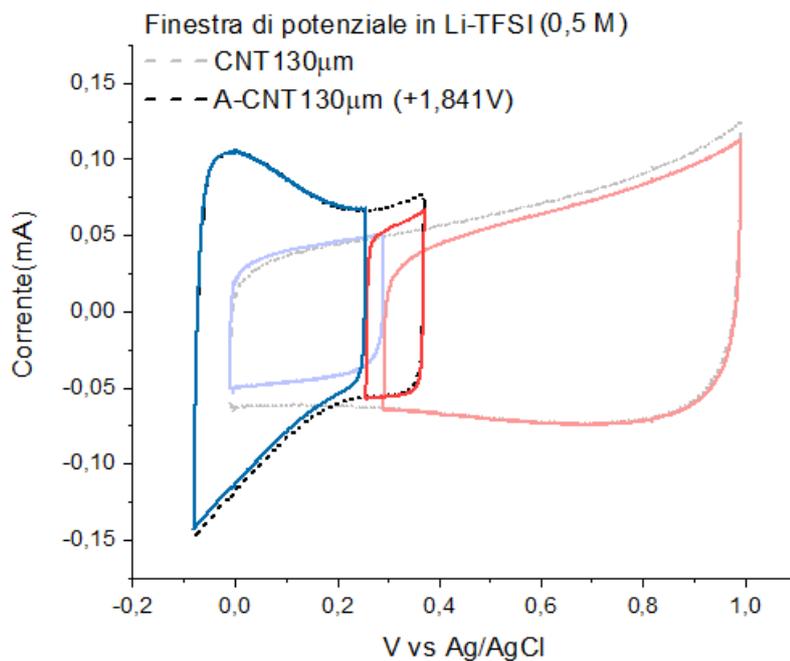


Figura 47: Efficienze coulombiche e finestre di potenziale dei filati 130micron "twisted" attivati e originali.

Come è possibile vedere nel grafico delle efficienze coulombiche, la finestra di potenziale catodica del materiale originario non raggiunge mai l'efficienza del 95%, per segnare il limite è stata utilizzata l'efficienza più alta registrata durante la sua misurazione (93,98% a -0,01V). I dati inerenti alle finestre di potenziale del materiale originario e di quello attivato raccolte tramite CV a 4mV/s mostrate in figura [Fig.47] sono stati disposti in tabella [Tab.7] al fine di effettuare ulteriori confronti.

[Tab.7] Proprietà elettrochimiche delle finestre di potenziale dei filati CNT130 raccolte in  $H_2SO_4$  0,5M e in Li-TFSI 0,5M prima e dopo le attivazioni.

Attivazione a +1.84 V in 4M HNO <sub>3</sub>	0.5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			0.5M LiTFSI		
	CNT	A-CNT	Variazione	CNT	A-CNT	Variazione
<b>Potenziale di circuito aperto [V]</b>	0.58	0.72	Spostamento anodico	0.29	0.26	/

<b>Finestra di potenziale completa [V]</b>	1.15	0.7	-39%	1.01	0.45	-55%
<b>Finestra di potenziale anodica [V]</b>	0.57	0.18	-68%	0.71	0.11	-84.5%
<b>Finestra di potenziale catodica [V]</b>	0.58	0.52	-11.5%	0.3	0.34	+13%
<b>Resistenza "uncompensated" [Ohm]</b>	3.64	16.7	+360%	17.9*	18.4*	+3%
<b>Capacità specifica complessiva [F/m]</b>	0.305	0.958	+214%	0.408	0.496	+21%
<b>Capacità specifica anodica [F/m]</b>	0.27	0.32	+18.5%	0.405	0.338	-17%
<b>Capacità specifica catodica [F/m]</b>	0.184	1.012	+450%	0.253	0.511	+102%

\*Probabile sovrastima: le misure EIS sono state svolte a frequenze troppo basse e hanno registrato una  $-Z(im)$  sempre diversa da 0. I valori tabulati sono stati raccolti in coincidenza con la  $Z(im)$  più prossima allo 0. Saranno in seguito necessari EIS con frequenze più alte per ottenere il valore esatto di  $R_{es}$ .

Osservando i dati, è possibile osservare che la finestra di potenziale anodica del filato originario mostra proprietà migliori nella soluzione di Li-TFSI 0,5M rispetto a quelle mostrate nella soluzione

di acido solforico 0,5M: la finestra di potenziale risulta più ampia di 0,14V e la capacità risulta passare da 0,270F/m a 0,405F/m.

I dati mostrano che in seguito alle attivazioni le caratteristiche elettrochimiche mostrate in Li-TFSI 0,5M e in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M dai filati subiscono variazioni simili: la finestra di potenziale totale subisce una riduzione, la quale è più significativa di quella misurata in acido solforico 0,5M, mentre la capacità totale risulta migliorare (21,5%) anche utilizzando il Li-TFSI 0,5M come elettrolita liquido sebbene in maniera minore rispetto al caso precedente (214,1%).

La finestra anodica risulta anche in questo caso ridotta sia in termini di voltaggio che in termini di capacità perdendo rispettivamente l'84,5% e il 17,2%. La finestra di potenziale anodica risulta invece migliorata sia in termini di voltaggio, incrementando del 13,3% la sua estensione, sia in termini di capacità la quale risulta più che raddoppiare.

### 3.4 CARETTERIZZAZIONE DI ELETTROLITI SOLIDI

Lo studio dell'elettrolita solido è stato condotto a partire da membrane sintetizzate in glovebox in atmosfera di azoto tramite il processo descritto in dettaglio nel capitolo 2. Le membrane possiedono quantitativi disciolti di Li-TFSI differenti come riportato in tabella 8[Tab.8]. allo scopo di condurre delle prove di conducibilità sul materiale e di osservare le variazioni in termini di conducibilità ionica dell'elettrolita solido in funzione della quantità di sale disciolto all'interno del polimero.

[Tab.8] Formulazione delle membrane di elettrolita solido sintetizzate.

MOLARITA' Li-TFSI	MASSA TOTALE	PEO-MA	INIZIATORE	Li-TFSI
0 M	2 gr	1,999 gr	0,001 gr	\
1 M	2,5211 gr	1,999 gr	0,001 gr	0,5211 gr
0,1 M	2,05211 gr	1,999 gr	0,001 gr	0,05211 gr
0,01 M	20,05211 gr	19,9 gr	0,1 gr	0,05211 gr
0,001M	50,013 gr	49,5 gr	0,5 gr	0,013 gr

### 3.4.1 PROVE DI CONDUCIBILITA'

Le membrane sono state sottoposte a prove di conducibilità a diverse temperature ottenendo i seguenti risultati [Fig.48].

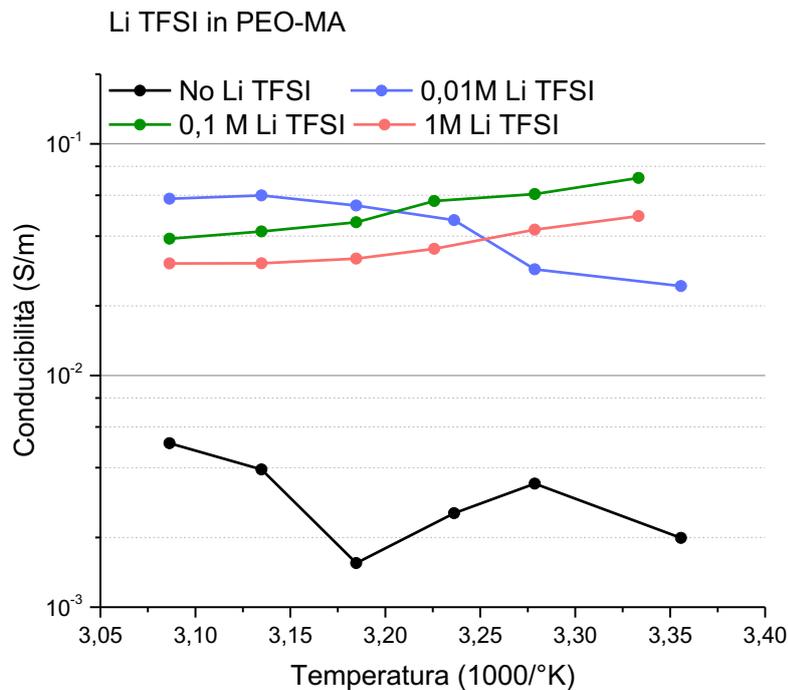


Figura 48: Conducibilità delle membrane di PEO-MA al variare della temperature e della quantità di Li-TFSI presente.

Dal grafico possiamo osservare come la presenza del sale incrementi notevolmente la conducibilità del PEO-MA, ma da questi dati preliminari sembra che la conducibilità a temperatura ambiente segua il trend  $0.01\text{ M} < 1\text{ M} < 0.1\text{ M}$ , mentre a temperature più elevate ( $50^{\circ}\text{C}$ ) il trend sia  $1\text{ M} < 0.1\text{ M} < 0.01\text{ M}$ . Data l'inconsistenza di questi trend, risulta opportuno eseguire nuovamente le sintesi ed adottare dei metodi di caratterizzazione più sensibili.

## 4 CONCLUSIONI

In conclusione, si sono presi in considerazione i filati CNT dagli spessori di  $40\mu\text{m}$ ,  $130\mu\text{m}$  e  $600\mu\text{m}$  dei quali le proprietà elettrochimiche sono state analizzate tramite misure a tre elettrodi. Nello

specifico sono state studiate in soluzione acquosa acida ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M) la resistenza “uncompensated” ( $R_u$ ), la finestra di potenziale e la capacità dei filati (Tabella 3).

In base ai risultati, la bassa  $R_u$  dei filati  $130\mu\text{m}$  e  $600\mu\text{m}$  unita alle alte capacità specifiche e alle estese finestre di potenziale, ne permette un potenziale utilizzo come elettrodi per dispositivi capacitivi.

Al fine di migliorarne le proprietà elettrochimiche, i filati sono stati attivati in KOH 1M per 2ore a  $60^\circ\text{C}$  e successivamente funzionalizzati tramite CV per 12 cicli a  $6\text{mV/s}$  da  $0,059\text{V}$  fino a  $1,841\text{V}$  vs  $\text{Ag}/\text{AgCl}(\text{Sat})$ . Si sono quindi confrontate le caratteristiche elettrochimiche tra i filati attivati e i filati originali in soluzioni acquose di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M (Tabella 6). Inoltre, nel caso delle fibre  $130\mu\text{m}$ , le proprietà elettrochimiche sono state confrontate anche in una soluzione acquosa di Li-TFSI 0,5 M (Tabella 7). Dal confronto è stato possibile osservare un miglioramento della finestra di potenziale catodica dei filati CNT: la capacità risulta incrementata in entrambe le soluzioni anche grazie a picchi di corrente correlati a reazioni di natura pseudocapacitiva dovute ai gruppi funzionali applicati ai nanotubi di carbonio. Inoltre, in soluzione acquosa Li-TFSI 0,5M la finestra di potenziale catodica dei filati attivati raccolta a  $4\text{mV/s}$  raggiunge potenziali più negativi rispetto a quella dei filati originali.

È possibile calcolare in maniera approssimata le caratteristiche di un dispositivo supercapacitivo formato da un elettrodo negativo di filato attivato e da un elettrodo positivo di filato originale in elettrolita acquoso 0,5M di LiTFSI: si può ipotizzare che il potenziale di voltaggio zero sia un valore intermedio intorno a  $0,33\text{V}$  e in base a questo può essere calcolata la finestra di potenziale  $V_0$  tramite la formula  $V_0 = V_+ - V_- = 1,08\text{V}$  con  $V_-$  pari al limite inferiore della finestra di potenziale catodica del filato attivato e  $V_+$  pari al limite superiore della finestra di potenziale anodica del filato originale. Inoltre, può essere calcolata la capacità totale del dispositivo in quanto se si considerano i due elettrodi come due capacitori in serie si può calcolare  $1/C_T = 1/C_{\text{eq}} = 1/C_+ + 1/C_- = 0,009501 \text{ F}$  dove  $C_+$  e  $C_-$  sono rispettivamente le capacità delle sezioni evidenziate nella figura 49 delle finestre di potenziale del filato originale e di quello attivato in Li-TFSI. La capacità può anche essere riportata in  $\text{F/m}$  in funzione della lunghezza del dispositivo  $C = C_T \cdot 0,04\text{m} = 0,2375 \text{ F/m}$ . Infine, può essere

calcolata la resistenza in serie equivalente sommando le resistenze “uncompensated” dell’elettrodo positivo e di quello negativo:  $R_{ES} = R_{u-} + R_{u+} = 18,88 \Omega + 17,38 \Omega = 36,19 \Omega$ .

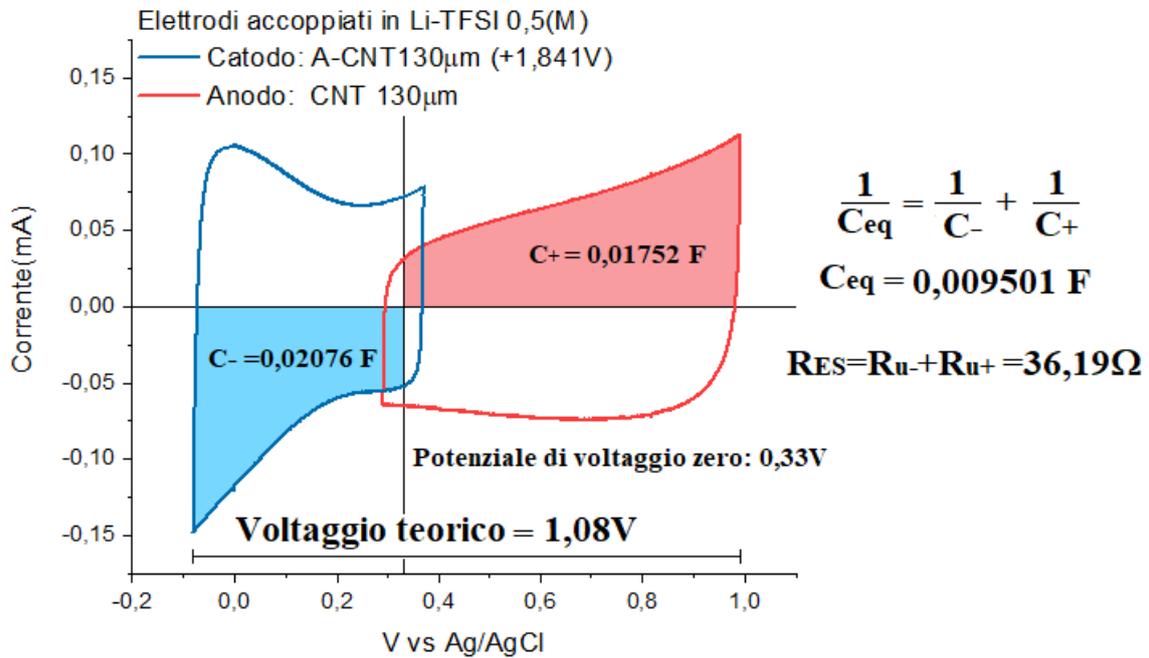


Figura 49: Calcolo delle caratteristiche di un dispositivo formato da un filato 130micron come anodo e un filato 130micron attivato come catodo in soluzione acquosa di Li-TFSI 0,5M

Calcolando la densità di potenza e la densità di energia per metro del dispositivo, rispettivamente tramite l’equazione 1 e l’equazione 2:

$$P_D = \frac{(1,08V)^2}{4 \cdot 36,19\Omega \cdot 4cm} = 2,014 \cdot 10^{-3} \text{ W/cm}$$

Equazione 16

$$E_D = \frac{(1,08V)^2 \cdot 0,009501F}{2 \cdot 4cm} = 1,385 \cdot 10^{-3} \text{ Ws/cm} = 3,850 \cdot 10^{-7} \text{ Wh/cm}$$

Equazione 17

possiamo confrontare con un plot di Ragone il dispositivo con altri presi dalla letteratura [Fig.50]

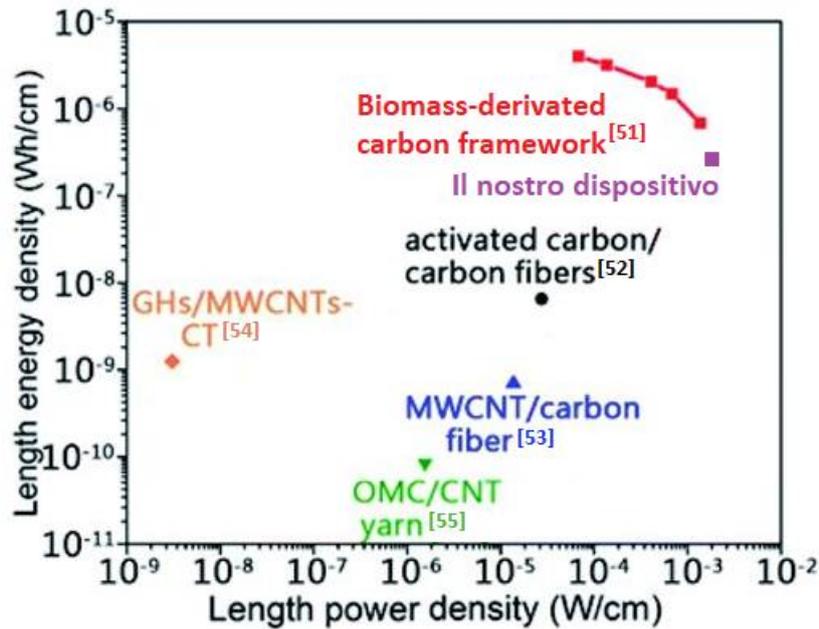


Figura 50: Confronto nel ragone plot tra il dispositivo ottenuto dagli elettrodi sviluppati in questo lavoro e altri ottenuti dalla bibliografia.[51-55]

Nel caso si utilizzi un elettrolita solido a matrice polimerica con la stessa tipologia di sale, in base alla figura 12 possiamo aspettarci un incremento del voltaggio operativo del dispositivo, ma un aumento della resistenza in serie del dispositivo causata dalla conducibilità minore di questa tipologia di elettroliti.

L'elettrolita solido preso in considerazione per lo sviluppo di un dispositivo finito è composto da una matrice polimerica di PEO-MA nella quale viene disciolto il Li-TFSI. Sono state condotte delle prove di conducibilità al variare del sale contenuto nella matrice.

Dalle prove effettuate, il materiale risulta aumentare notevolmente la propria conducibilità anche per piccole concentrazioni di Li-TFSI (0,001 M).

#### 4.1 SVILUPPI FUTURI

Lo studio svolto fa parte di un progetto più ampio finalizzato alla progettazione e all'assemblaggio di un dispositivo supercapacitivo filiforme. Nel seguente paragrafo vengono condotte delle ipotesi sui prossimi passaggi da affrontare per raggiungere questo risultato.

In primo luogo, oltre a quelle esaminate in questo studio, altre funzionalizzazioni possono essere prese in considerazione a partire dalla letteratura e applicate ai filati al fine di migliorarne le proprietà elettrochimiche tramite l'applicazione di gruppi funzionali e/o l'aumento dell'area superficiale tramite l'introduzione di difetti.

In secondo luogo, è necessario studiare il processo di elettrodeposizione del PEO-MA sui filati di CNT al fine di ottenere un film aderente, omogeneo e compatto per ridurre  $R_p$  e permettere agli ioni in soluzione di raggiungere facilmente la superficie degli elettrodi (Figura 50). Durante questo studio, saranno ottimizzati i parametri della voltammetria ciclica dell'elettrodeposizione (potenziali limite, velocità di scansione, numero di cicli) e la quantità di sale Li-TFSI disciolto nella miscela di monomero in cui avviene l'elettropolimerizzazione.

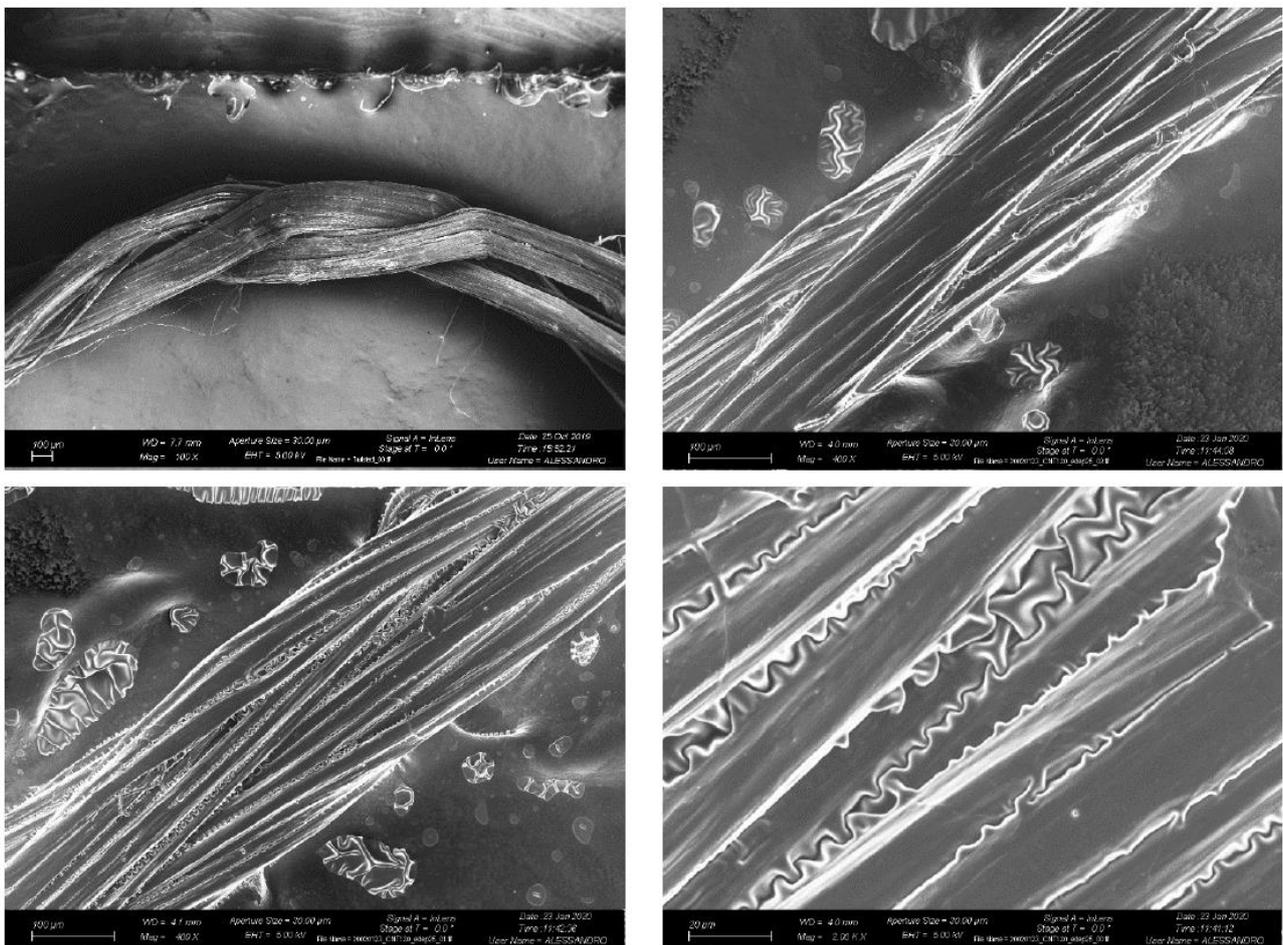


Figura 51: Filato CNT 130micron analizzato al FESEM prima (in alto a destra) e dopo (in alto a sinistra e sotto) l'elettrodeposizione di uno strato di PEO-MA.

Infine, sarà possibile procedere all'assemblaggio del dispositivo in base ai risultati ottenuti nei precedenti passaggi. Al fine di costruire il dispositivo sarà necessario non solo accoppiare l'elettrodo positivo con la migliore capacità anodica con l'elettrodo negativo con la migliore capacità catodica, ma anche progettare il dispositivo in maniera tale che i due elettrodi non possano entrare in contatto tra loro indipendentemente dalle sollecitazioni meccaniche che interessano il dispositivo.

Lo spessore di elettrolita solido necessario ad evitare il cortocircuito tra gli elettrodi è un parametro importante da tenere in considerazione durante la progettazione del dispositivo. Se lo spessore in questione risultasse essere di pochi nanometri allora il film depositato sui due elettrodi potrebbe già essere sufficiente ad evitare il cortocircuito e il dispositivo potrebbe essere semplicemente costituito da i due elettrodi intrecciati tra loro. Nel caso in cui sia necessario uno spessore più consistente, può essere sviluppato un sistema più complesso come ad esempio un intreccio tra gli elettrodi e dei fili di tessuto inerte impregnati di elettrolita solido.

Questa soluzione garantirebbe presenza di uno spessore costante di elettrolita solido tra i due elettrodi anche durante la flessione o la torsione del dispositivo.

## 5 LISTA DI ABBREVIAZIONI, FIGURE E TABELLE

### 5.1 ABBREVIAZIONI

CCCD: Costant Current Charge Discharge (Carica e scarica galvanostatica)

CNT: Carbon NanoTube (Nanotubi di carbonio)

CV: Cyclic Voltammetry (Voltammetria ciclica)

EDL: Electrical double layer (Doppio strato elettrico)

EDLC: Electrical Double Layer Supercapacitor (Supercapacitore a doppio strato elettrico)

EIS: Electrochemical Impedence Spettroscopy (Spettroscopia di impedenza)

LI-TFSI: Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide  $\text{LiC}_2\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2$

PEO-MA: poly(ethylene glycol) monomethacrylate  $H_2C=C(CH_3)CO(OCH_2CH_2)_nOH$

PC: Pseudocapacitor (Pseudocapacitore)

$R_{ES}$ : Resistenza in serie equivalente

$R_u$ : Resistenza "uncompensated"

$R_p$ : Resistenza in parallelo

SC: Supercapacitor (Supercapacitore)

## 5.2 FIGURE

Figura 1: Grafico di Ragone[1], le linee tratteggiate sono le curve isostatiche dei tempi massimi di carica e scarica. ....	5
Figura 2 : a) esempio batteria a ioni litio ricaricabile [2] b)CCCD di un elettrodo di batteria[3] c)CV di un elettrodo di batteria[3] .....	6
Figura 3: Capacitore a facce piane e parallele. ....	7
Figura 4: [41] Struttura interna di un Supercapacitore .....	8
Figura 5: [3;7] Meccanismi di carica elettrostatici a) Doppio strato elettrico classico b) materiale poroso con ioni disposti all'interno dei pori c) CCCD e d) CV di un elettrodo che accumula carica tramite meccanismi elettrostatici .....	9
Figura 6: [3,7] Alcuni esempi di meccanismi pseudocapacitivi a)ossidoriduzione all'interfaccia elettrodo-elettrolita b)intercalazione superficiale di ioni c) CCCD e d) CV di un elettrodo pseudocapacitivo. ....	11
Figura 7: modello circuitale equivalente di un capacitore. ....	12
Figura 8: rappresentazione di una misura a tre elettrodi. Il potenziale è misurato tra l'elettrodo di lavoro (WE) e l'elettrodo di riferimento (RE) mentre la corrente è misurata tra l'elettrodo di lavoro ed il contro elettrodo (CE) .....	14
Figura 9: Finestra di potenziale catodica (blu) e anodica (rosso) di un elettrodo capacitivo EDL.....	15
Figura 10: circuito equivalente di due elettrodi capacitivi accoppiati in un dispositivo. $C_+$ è la capacità dell'elettrodo positivo e $V_+$ è la sua finestra di potenziale anodica mentre $C_-$ è la capacità	

dell'elettrodo negativo e V- si riferisce alla sua finestra di potenziale catodica. La carica accumulata sui due elettrodi (Q+ per l'elettrodo positive e Q- per quello negativo) è uguale nel caso ideale (eff.coulombica=100%) .....	17
Figura 11:[4] a) Grafico schematico dei potenziali degli elettrodi (V+ e V-) e del potenziale della cella V rispetto alla capacità specifica nel caso di un condensatore simmetrico (linee blu) e asimmetrico (linee rosse). b) configurazione simmetrica c) configurazione asimmetrica. ....	18
Figura 12: Categorie di elettroliti in base al solvente adoperato. ....	21
Figura 13: tipologie di nanotubi di carbonio in base all'orientazione del foglio grafite a): $\xi=30^\circ$ b) $\xi=0^\circ$ c) $30^\circ < \xi < 0^\circ$ [27] .....	24
Figura 14: CNT yarn a) "Fiber" b) "Twisted" e c) "Braided" osservate al microscopio FESEM. ....	28
Figura 15: [46] Criterio di Rayleigh che collega la massima risoluzione tra due punti di un'immagine .....	31
Figura 16: PEO-MA. Sono evidenziati il gruppo Metilenico (in blu) e quello Carbonile (in arancio). ....	36
Figura 17: Grafico Stress and Strain di un materiale generico, sull'asse delle y è rappresentato il carico sulla densità lineare in Mpa mentre sull'asse delle x è rappresentato l'allungamento percentuale. ....	38
Figura 18: Grafico Stress and Strain di un filato, sull'asse delle y il carico sulla densità lineare espresso solitamente in cN/dtex. Sull'asse delle x l'allungamento percentuale. ....	39
Figura 19: la cella utilizzata per le misure e le attivazioni operate sugli elettrodi capacitivi ricavati dai filati di CNT. A sinistra A) Elettrodo di riferimento Ag/AgCl. B) Controelettrodo in platino. A destra C) Contatto dell'elettrodo di lavoro posizionato sul fondo del cilindro .....	41
Figura 20 A partire da sinistra a) un filato CNT600 "Braided" connesso con la pasta al carbonio ad una striscetta metallica di titanio. Nel cerchio in azzurro è visibile la goccia di smalto utilizzata per bloccare la soluzione prima del contatto.....	42
Figura 21: schema dell'apparato sperimentale per la misura della resistenza degli elettroliti solidi. La membrana in analisi è collocata tra due dischetti metallici. Viene applicata una lieve pressione per mantenere l'aderenza tra polimero e metallo durante la misura .....	44
Figura 22: Schema di funzionamento della misura EIS. L'ampiezza del segnale sinusoidale deve essere molto minore del potenziale fisso applicato al fine di garantire la linearità della misura. ....	45

Figura 23.....	46
Figura 24.....	47
Figura 25.....	48
Figura 26.....	48
Figura 27: [3] Variazione del grafico EIS in funzione del potenziale applicato. a) Caso in cui $R_p$ sia correlata al trasferimento di carica. b) Caso in cui $R_p$ sia correlata all'impedenza di interfaccia Elettrodo-Elettrolita. ....	49
Figura 28.....	50
Figura 29: Circuito della linea di trasmissione rappresentato su uno dei pori dell'elettrodo. Dove con $\phi$ sono espresse la larghezza della superficie occupata dei pori e dai dendriti, $\phi X$ è la profondità del poro e $\rho$ è la resistività del materiale. $\phi X$ si riferisce agli spessori di soluzione e di dendrita rispettivamente attraversati prima e dopo le reazioni all'interfaccia dalla carica. ....	51
Figura 30: Diagramma di Bode e Nyquist generici di un circuito della linea di trasmissione. ....	52
Figura 31:[47] Voltammetria ciclica di un condensatore. il voltaggio è rappresentato dal tracciato più marcato, le correnti da quello più chiaro. Ogni ciclo è rappresentato da un colore diverso. ....	53
Figura 32:[4] Alcuni esempi di voltammetrie cicliche. a) CV di un EDLC b) CV di un pseudocapacitore con un meccanismo di carica dovuto ad una graduale ossidoriduzione superficiale. c) CV di un pseudocapacitore con meccanismo di intercalazione. d) CV di un elettrodo di batteria con i picchi di ossidoriduzione evidenti e a potenziali distinti. ....	54
Figura 33: Illustrazione di una ricerca di potenziale di un filato di CNT "braided" da 600 $\mu$ m di spessore svolto a 4mV/s con step di 0,1V. in questo caso si è ricercata la finestra di potenziale che mostra, a questa velocità di scansione, un'efficienza coulombica.....	56
Figura 34:[47] Carica e scarica galvanostatica di un condensatore. il voltaggio è rappresentato dal tracciato più marcato, le correnti da quello più chiaro. Ogni ciclo è rappresentato da un colore diverso.....	58
Figura 35: Esempio grafico della ricerca di $V_0$ tramite CCCD. ....	59
Figura 36: Rappresentazione grafica di $\Delta V_1$ e $\Delta V_2$ per il calcolo della RES[9] .....	59
Figura 37: Dipendenza della RES dal tempo di permanenza in $V_0$ [9].....	60

Figura 38: Valutazione della capacità in funzione a) della velocità di scansione delle misure CV e b) della densità di corrente in misure CCCD. ....	61
Figura 39: Test di ciclabilità di un dispositivo Capacitivo in cui viene osservata la "capacitance retention" in percentuale sul numero di cicli a cui il dispositivo è stato sottoposto. ....	62
Figura 40: Spettro Raman dei filati CNT 600 micron .....	63
Figura 41: Diagrammi di Nyquist delle misure EIS di tutte e tre le tipologie di filato messe a confronto su 4cm di lunghezza. ....	64
Figura 42: Confronto delle efficienze coulombiche dei filati 600micron e 130micron. ....	65
Figura 43: Capacità ottenute alle varie frequenze con la tecnica EIS. (NB: le capacità sono espresse in scala logaritmica) .....	66
Figura 44: Capacità Misurata con CV ottenute a velocità differenti su filati di lunghezza 4cm. ....	67
Figura 45: Spettri raman a confronto del filato di CNT600 "braided" talquale e del filato CNT600 "braided" attivato e poi funzionalizzato con 12 CV a 6mV al secondo in acido nitrico al massimo potenziale anodico di +1,84V vs Ag/AgCl(sat). ....	71
Figura 46: Finestra di potenziale delle fibre 130 prima (130micron CNT) e dopo (130micron A-CNT) l'attivazione. Nella finestra catodica dei filati attivati può essere notato il picco dovuto a reazioni pseudocapacitive intorno a 0,4V vs Ag/AgCl. ....	75
Figura 47: Efficienze coulombiche e finestre di potenziale dei filati 130micron "twisted" attivati e originali.....	77
Figura 48: Conducibilità delle membrane di PEO-MA al variare della temperature e della quantità di Li-TFSI presente.....	80
Figura 49: Calcolco delle caratteristiche di un dispositivo formato da un filato 130micron come anodo e un filato 130micron attivato come catodo in soluzione acquosa di Li-TFSI 0,5M.....	82
Figura 50: Confronto nel ragone plot tra il dispositivo ottenuto dagli elettrodi sviluppati in questo lavoro e altri ottenuti dalla bibliografia. ....	83
Figura 51: Filato CNT 130micron analizzato al FESEM prima (in alto a destra) e dopo (in alto a sinistra e sotto) l'elettrodeposizione di uno strato di PEO-MA.....	84

### 5.3 TABELLE

Tabella.1: Proprietà derivabili dei condensatori .....	15
Tabella.2: Parametri tabulati dall'azienda produttrice dei filati. ....	21
Tabella.3: Proprietà dei filati 130micron e 600 micron in H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	50
Tabella.4: Risultati delle attivazioni in acido nitrico sperimentate al variare dei parametri delle voltammetrie cicliche sui filati 130micron.....	51
Tabella.5: confronto tra le proprietà meccaniche filati originali e quelli attivati.....	52
Tabella.6: Proprietà elettrochimiche delle finestre di potenziale dei filati CNT600 e CNT130 prima e dopo le attivazioni.....	53
Tabella.7: Proprietà elettrochimiche delle finestre di potenziale dei filati CNT130 raccolte in H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M e in Li-TFSI 0,5M prima e dopo le attivazioni.....	56
Tabella.8: Formulazione delle membrane di elettrolita solido sintetizzate.....	57

### 6 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

[1] Cheng Zhong, Yida Deng, Wenbin Hu, Jinli Qiao, Lei Zhangd and JiuJun Zhangd “A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitor” Chem. Soc. Rev., 2015,44, 7484-7539

[2] Liu, Chaofeng & Neale, Zachary & Cao, Guozhong. (2016). “Understanding electrochemical potentials of cathode materials in rechargeable batteries”. Materials Today. 19. 109-123. 10.1016/j.mattod.2015.10.009.

[3] Adv. Energy Mater. 2019, 9, 1902007

[4] Lukatskaya, M. R. et al. “Multidimensional materials and device architectures for future hybrid energy storage”. Nat. Commun. 7:12647 doi: 10.1038/ncomms12647 (2016).

- [5] Journal of The Electrochemical Society, 162 (5) A5185-A5189 (2015)
- [6] NATURE MATERIALS j VOL 12 j JUNE 2013 j www.nature.com/naturematerials
- [7] DOI: 10.1126/science.1249625 Science 343, 1210 (2014); Patrice Simon et al.
- [8] Aiping Yu, Victor Chabot, Jiujuun Zhang and Jiujuun Zhang “*Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Delivery : Fundamentals and Applications*” ,CRC Press LLC,2013-04-09, CAP.3
- [9] Zhang, S. Pan, N. ( 2015). “*Supercapacitors Performance Evaluation*”. Adv. Energy Mater., 5: 1401401. doi: 10.1002/aenm.201401401
- [10] A. Burke , M. Miller , J. Power Sources 2011 , 196 , 514 .
- [11] Aiping Yu, Victor Chabot, Jiujuun Zhang and Jiujuun Zhang “*Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Delivery : Fundamentals and Applications*” ,CRC Press LLC,2013-04-09, CAP.4.2.8.1 - 4.2.8.3
- [11] Aiping Yu, Victor Chabot, Jiujuun Zhang and Jiujuun Zhang “*Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Delivery : Fundamentals and Applications*” ,CRC Press LLC,2013-04-09, CAP.4.2.5 – 4.2.6; 4.2.9.
- [12] Gebrekidan Gebresilassie Eshetu, Sylvie Grugeon, Stéphane Laruelle, Simeon Boyanov, Amandine Lecocq, Jean-Pierre Bertrand and Guy Marlair “*In-depth safety-focused analysis of solvents used in electrolytes for large scale lithium ion batteries*” Phys. Chem. Chem. Phys., 2013,15, 9145-9155
- [13] L. Chancelier,ab A. O. Diallo,cd C. C. Santini,\*a G. Marlair,\*c T. Gutel,b S. Mailleyb and C. Lend “*Targeting adequate thermal stability and fire safety in selecting ionic liquid-based electrolytes for energy storage*”, Phys. Chem. Chem. Phys., 2014,16, 1967-1976

- [14] Li, Y.; Zhou, W.; Xin, S.; Li, S.; Zhu, J.; Lü, X.; Cui, Z.; Jia, Q.; Zhou, J.; Zhao, Y. “*Fluorine-Doped Antiperovskite Electrolyte for All-Solid-State Lithium-Ion Batteries*”. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016, 128, 9965–9968.
- [15] Xu, H.; Wang, S.; Wilson, H.; Zhao, F.; Manthiram, A. “*Y-doped NASICON-type LiZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> Solid Electrolytes for Lithium Metal Batteries*”. *Chem. Mater.* 2017, 29, 7206–7212.
- [16] Jiang, Y.; Yan, X.; Ma, Z.; Mei, P.; Xiao, W.; You, Q.; Zhang, Y. “*Development of the PEO Based Solid Polymer Electrolytes for All-Solid State Lithium Ion Batteries*”. *Polymers* 2018, 10, 1237.
- [17] Vito Di Noto, Sandra Lavina, Guinevere A. Giffin, Enrico Negro; *Polymer electrolytes: “Present, past and future”*. *Electrochimica Acta* 57 (2011) 4– 13
- [18] Hawker, C.J.; Chu, F.; Pomery, P.J.; Hill, D.J.T. “*Hyperbranched Poly(ethylene glycol)s: A New Class of Ion-Conducting Materials*”. *Macromolecules* 1996, 29, 3831–3838. [CrossRef]
- [19] Nishimoto, A.; Agehara, K.; Furuya, N.; Toshiyuki Watanabe, A.; Watanabe, M. “*High Ionic Conductivity of Polyether-Based Network Polymer Electrolytes with Hyperbranched Side Chains*”. *Macromolecules* 1999, 32, 1541–1548. [CrossRef]
- [20] Itoh, T.; Hirata, N.; Wen, Z.; Kubo, M.; Yamamoto, O. “*Polymer electrolytes based on hyperbranched polymers*”. *J. Power Sources* 2001, 97, 637–640. [CrossRef]
- [21] M. Popall, M. Andrei, J. Kappel, J. Kron, K. Olma, B. Olsowski, *Electrochim. Acta* 43 (1998) 1155.
- [22] H.Y. Sun, H. –J. Sohn, O. Yamamoto, Y. Takeda, N. Imanishi, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 1672.
- [23] Wang, H.; Liu, X.; Yu, S.; Shi, T.; Jiang, S. “*Preparation of P(AN-MMA)/SiO<sub>2</sub> hybrid solid electrolytes*”. *J. Appl. Polym. Sci.* 2010, 114, 1365–1369. [CrossRef]

- [24] Tanaka, R.; Sakurai, M.; Sekiguchi, H.; Mori, H.; Murayama, T.; Ooyama, T. *Lithium ion conductivity in polyoxyethylene/polyethylenimine blends. Electrochim. Acta* 2001, 46, 1709–1715. [CrossRef]
- [25] Bouchet, R.; Maria, S.; Meziane, R.; Aboulaich, A.; Lienafa, L.; Bonnet, J.P.; Phan, T.N.; Bertin, D.; Gigmes, D.; Devaux, D. *Single-ion BAB triblock copolymers as highly efficient electrolytes for lithium-metal batteries*. *Nat. Mater.* 2013, 12, 452–457.
- [26] Frackowiak E, Be'guin F. *Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors*. *Carbon* 2001;39:937–50.
- [27] Enkeleda Dervishi , Zhongrui Li , Yang Xu , Viney Saini , Alexandru R. Biris , Dan Lupu & Alexandru S. Biris (2009) *Carbon Nanotubes: Synthesis, Properties, and Applications*, *Particulate Science and Technology*, 27:2, 107-125, DOI: 10.1080/02726350902775962
- [28] Claudio Badini, *“Compositi per l’ingegneria” Celid*, 03,2013.
- [29] Hughes M, Chen GZ, Shaffer MSP, Fray DJ, Windle AH. *Electrochemical capacitance of a nanoporous composite of carbon nanotubes and polypyrrole*. *Chem Mater* 2002;14:1610–3.
- [30] Zhang X, Jiang K, Feng C, Liu P, Zhang L, Kong J, et al. *Spinning and processing continuous yarns from 4-inch wafer scale super-aligned carbon nanotube arrays*. *Adv Mater* 2006; 18: 1505-10.
- [31] Lepró X, Lima MD, Baughman RH. *Spinnable carbon nanotube forests grown on thin, flexible metallic substrates*. *Carbon* 2010; 48: 3621-7.
- [32] Miao M, McDonnell J, Vuckovic L, Hawkins SC. *Poisson’s ratio and porosity of carbon nanotube dry-spun yarns*. *Carbon* 2010; 48: 2802-11.
- [33] Miao M. *Electrical conductivity of pure carbon nanotube yarns*. *Carbon* 2011; 49: 3755-61.

- [34] Zhang Q, Wang D-G, Huang J-Q, Zhou W-P, Luo G-H, Qian W-Z, et al. *“Dry spinning yarns from vertically aligned carbon nanotube arrays produced by an improved floating catalyst chemical vapor deposition method”*. Carbon 2010; 48: 2855-61.
- [35] Zheng L, Sun G, Zhan Z. *“Tuning array morphology for high-strength carbon-nanotube fibers”*. Small 2010; 6: 132-7.
- [36] Zhang Y, Zou G, Doorn SK, Htoon H, Stan L, Hawley ME, et al. *“Tailoring the morphology of carbon nanotube arrays: From spinnable forests to undulating foams”*. ACS Nano 2009; 3: 2157-62.
- [37] Kim J-H, Lee KH, Burk D, Overzet LJ, Lee GS. *“The effects of pre-annealing in either H<sub>2</sub> or He on the formation of Fe nanoparticles for growing spin-capable carbon nanotube forests”*. Carbon 2010; 48: 4301-8.
- [38] Liu K, Sun Y, Zhou R, Zhu H, Wang J, Liu L, et al. *“Carbon nanotube yarns with high tensile strength made by a twisting and shrinking method”*. Nanotechnol 2010; 21: 045708.
- [39] Li S, Zhang X, Zhao J, Meng F, Xu G, Yong Z, et al. *“Enhancement of carbon nanotube fibres using different solvents and polymers”*. Compos Sci Technol 2012; 72(12): 1402-7.
- [40] Liu K, Zhu F, Liu L, Sun Y, Fan S, Jiang K. *“Fabrication and processing of high strength densely packed carbon nanotube yarns without solution processes”*, Nanoscale 2012; 4: 3389- 93.
- [41] Bin Xua, FengWub, Yuefeng Sub, Gaoping Caoa, Shi Chenb, Zhiming Zhoub, Yusheng Yanga; *“Competitive effect of KOH activation on the electrochemical performances of carbon nanotubes for EDLC: Balance between porosity and conductivity”*; Electrochimica Acta 53 (2008) 7730–7735
- [42] Weikang Zhu, Xiangwen Zhang, Yan Yin, Yanzhou Qin, Junfeng Zhang, Qingfa Wang, *“In-situ electrochemical activation of carbon fiber paper for the highly efficient electroreduction of concentrated nitric acid”*. Electrochimica Acta 291 (2018) 328e334.

- [43] Yong-Ming Dai, Wen-Jay Liu, Tsung-Chi Pan, Jih-Mirn Jehng; *“Surface activation on multi-wall carbon nanotube for electrochemical capacitor applications”*; Applied Surface Science 258 (2012) 3027– 3032;
- [44] Q. Jiang · Y. Zhao · X. Y. Lu · Q. Zhan · Y. L. Zhou; *“Effects of activation temperature on the electrochemical capacitance of activated carbon nanotubes”*. Mater Sci: Mater Electron (2006) 17: 373–377
- [45] Girish D. Salián, Chrystelle Lebouin, A. Demoulin, M.S. Lepihin, S. Maria, A.K. Galeyeva, A.P. Kurbatov, Thierry Djenizian, *“Electrodeposition of polymer electrolyte in nanostructured electrodes for enhanced electrochemical performance of thin-film Li-ion microbatteries”*. Journal of Power Sources 340 (2017) 242e246.
- [46] Immersion lens microscopy of photonic nanostructures and quantum dots - Scientific Figure on ResearchGate. Available from: [https://www.researchgate.net/figure/Schematic-representation-of-Rayleigh-criterion-showing-the-minimum-detectable-separation\\_fig1\\_3409489](https://www.researchgate.net/figure/Schematic-representation-of-Rayleigh-criterion-showing-the-minimum-detectable-separation_fig1_3409489) [accessed 6 May, 2020]
- [47] Testing Super Capacitors, Gamry instruments. Parte1.
- [48] Youngmi Yi, Gisela Weinberg, Marina Prenzel, Mark Greiner, Saskia Heumann, Sylvia Becker, Rober Schlögl; *“Electrochemical corrosion of glassy carbon electrode”*. Catalysis Today 295 (2017) 32-40.
- [49] LI Li-xiang, LI Feng<sup>2</sup> *“The effect of carbonyl, carboxyl and hydroxyl groups on the capacitance of carbon nanotubes”*. New Carbon Materials, 2011, 26(3):224–228.
- [50] Hilario, Fanny & Roche, Virginie & Jorge Junior, Alberto & Nogueira, Ricardo. (2017). *“Application of the transmission line model for porous electrodes to analyse the impedance response of TiO<sub>2</sub> nanotubes in physiological environment”*. Electrochimica Acta. 253. 10.1016/j.electacta.2017.09.045.

[51] Chunghsuan Hsiao, Chiyoung Lee and Nyanhwa Tai. “*Biomass-derived three-dimensional carbon framework for a flexible fibrous supercapacitor and its application as a wearable smart textile*” RSC Adv., 2020,10, 6960-6972

[52] S. Zhai , W. Jiang , L. Wei , H. E. Karahan , Y. Yuan and A. K. Ng , et al., All-carbon solid-state yarn supercapacitors from activated carbon and carbon fibers for smart textiles, Mater. Horiz., 2015, 2 , 598 —605

[53] V. T. Le , H. Kim , A. Ghosh , J. Kim , J. Chang and Q. A. Vu , et al., Coaxial Fiber Supercapacitor Using All-Carbon Material Electrodes, ACS Nano, 2013, 7 , 5940 —5947

[54] Q. Zhou , C. Jia , X. Ye , Z. Tang and Z. Wan , A knittable fiber-shaped supercapacitor based on natural cotton thread for wearable electronics, J. Power Sources, 2016, 327 , 365 —373

[55] J. Ren , W. Bai , G. Guan , Y. Zhang and H. Peng , Flexible and weaveable capacitor wire based on a carbon nanocomposite fiber, Adv. Mater., 2013, 25 , 5965 —5970

## 7 RINGRAZIAMENTI

Si ringraziano Stefano Stassi per l'aiuto fornito per la sezione inerente alle prove Meccaniche, Stefano Bianco per le misure raman e Alessandro Pedico per le foto scattate al Fesem.