



UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE
CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA CHIMICA E
DEI PROCESSI INDUSTRIALI

**Tesi di Laurea Magistrale in Ingegneria Chimica e dei
Processi Industriali**

**Invecchiamento dei supercondensatori e analisi dei
materiali interni**

Relatore: Prof. Manuele Dabalà

Laureando: FEDERICO PISCOPO

Matricola n°: 1082609

ANNO ACCADEMICO 2018 - 2019

Sommario

INTRODUZIONE	1
CAPITOLO 1	3
STATO DELL'ARTE	3
1.1 Cenni storici sui supercondensatori	3
1.2 I supercondensatori	5
1.3 Maxwell Technology	10
1.4 Invecchiamento dei supercondensatori	12
CAPITOLO 2	15
MATERIALI E METODI	15
2.1 Invecchiamento dei supercondensatori	15
2.2 Caratterizzazione Elettrica	18
2.2.1 Analisi EIS	18
2.2.2 Dispositivi e preparazione dei campioni	20
2.3 Analisi dei materiali	22
2.3.1 Apertura dei supercondensatori	22
2.4 SEM and EDS	24
2.4.1 Teoria	24
2.4.2 Apparecchi e preparazione dei campioni	28
2.5 Analisi BET	30
2.5.1 Teoria	30
2.5.2 Metodo Dollimore-Heal per il volume e la distribuzione dei pori	32
2.5.3 Apparecchio e preparazione del campione	34
CAPITOLO 3	37
RISULTATI	37
3.1 Caratterizzazione elettrica	37
3.2 Microscopio elettrico a scansione (SEM)	40

3.3 Analisi chimica (EDS).....	51
3.4 Analisi BET.....	55
<i>CONCLUSIONI</i>	59
<i>BIBLIOGRAFIA</i>	61

INTRODUZIONE

Il condensatore elettrico a doppio strato (EDLC, dall'inglese Electric Double Layer Capacitor) è stato ampiamente applicato a molte svariate tipologie di dispositivi e apparecchiature elettrici, sfruttando l'eccezionale capacità di accumulo di carica elettrica.

Recentemente è aumentato l'interesse verso le eccellenti caratteristiche e prestazioni degli EDLC, che non si trovano negli accumulatori a piombo, come il comportamento di carica e scarica ad alta velocità e l'aspettativa di un lungo ciclo di vita. Vi sono grandi speranze per applicazioni nel campo di potenza elettrico, i veicoli elettrici, e così via. (Umemura *et al.*, 2003)

I supercondensatori sono un particolare tipo di condensatori, chiamati anche condensatori elettrochimici a doppio strato (EDLCs); la loro cella elettrochimica è composta da 2 elettrodi immersi in una soluzione elettrolitica. Questi supercondensatori hanno un ciclo di vita superiore rispetto alle classiche batterie.

L'energia e la potenza sono proporzionali al quadrato del voltaggio, così è possibile migliorare le prestazioni del supercondensatore incrementando il voltaggio. Questa operazione però non è priva di rischi: incrementando il voltaggio e/o la temperatura è possibile far partire delle reazioni elettrochimiche tra gli elettrodi e l'elettrolita. Queste reazioni sono una delle cause dell'invecchiamento dei supercondensatori.

In particolare, la capacità diminuisce e la resistenza aumenta. Un supercondensatore può considerarsi invecchiato quando la perdita di capacità è uguale o superiore al 20% e/o, in egual modo, quando l'incremento della resistenza è uguale o superiore al 100%.

Oltre la temperatura e la capacità, esistono molti altri fenomeni che possono causare l'invecchiamento del supercondensatore.

L'elettrolita, per via di reazioni elettrochimiche, si decompone in composti solidi e gassosi (e liquidi); in questo modo le prestazioni del supercondensatore saranno minori.

In primo luogo, i composti solidi formati si andranno a depositare sugli elettrodi, contribuendo al cambiamento della composizione della loro struttura e della superficie

esterna degli stessi, causando così variazioni dei valori di capacità e resistenza del supercondensatore.

In secondo luogo, i composti gassosi incrementeranno la pressione interna degli apparecchi, provocando dei problemi in ambito di sicurezza.

CAPITOLO 1

STATO DELL'ARTE

1.1 Cenni storici sui supercondensatori

I primi esperimenti fatti su quel brevetto che verrà poi chiamato supercondensatore o electric double layer capacitor ebbero inizio nel 1957 nei laboratori della General Electric, che però non diedero molto peso alle alte capacità sviluppate dalle cariche elettriche immagazzinate nella struttura porosa del carbonio. Solo nel 1966 la Standard Oil si interessò al fenomeno, riscoperto per caso nei laboratori studiando i progetti sulle fuel cell. Non ebbe però molto successo e il brevetto fu concesso alla NEC nel 1978 e da quel momento in poi furono chiamati supercondensatori e iniziò la loro produzione per applicazioni industriali e per il backup di energia nelle memorie dei computer. Negli anni Novanta, dopo aver sperimentato diversi materiali per la progettazione dei supercapacitori, si riuscirono ad ottenere componenti molto prestanti e un minor costo visto l'incremento delle vendite.

Negli anni 2000 si continuò lo sviluppo del componente anche a livello industriale, tale da permettere il suo utilizzo anche negli aerei (per consentire l'apertura delle le porte in caso di emergenza).



Figura 1 - Supercondensatori Maxwell

Ad oggi sono svariati gli utilizzi dei supercondensatori, a livello industriale, nell'automotive e addirittura per l'elettronica di consumo.

Utilizzando infatti la caratteristica di elevata potenza specifica, i supercondensatori sono in grado di far fronte a grossi picchi di corrente per breve tempo, senza però aver una sensibile riduzione del rendimento energetico a causa dei continui cicli di carica e scarica. Questo li rende competitivi con le batterie perché, seppur con diverse caratteristiche, entrambi i componenti permettono l'immagazzinamento di energia e la sua portabilità.

Il supercondensatore infatti è caratterizzato da un'elevata capacità, anche dell'ordine dei 5000 F, permette lo stoccaggio di energia a bassi livelli di tensione con un'elevata potenza specifica e con una bassa energia specifica. Sono queste le proprietà che caratterizzano il supercondensatore e che determinano il suo sviluppo a livello industriale e commerciale, sia come supporto alle batterie che come alternativa.

1.2 I supercondensatori

I supercondensatori sono un particolare tipo di condensatori che utilizzano la tecnologia del doppio strato, e sono anche chiamati Electrochemical Double Layer Capacitors (EDLCs).

È necessario introdurre alcune informazioni riguardo i condensatori, per capire meglio come funzionano i supercondensatori.

Un condensatore tradizionale è costituito da due facce parallele (conduttori) separate da un materiale dielettrico (regione non conduttiva).

I due conduttori hanno carica elettrica opposta, una faccia sarà positiva e l'altra negativa, che genera un campo elettrostatico e crea una differenza di potenziale all'interno del dispositivo.

Così è possibile calcolare la capacità del condensatore:

$$C = \frac{q}{\Delta V}$$

Dove q è la carica elettrica delle facce del condensatore (in Coulomb) e ΔV è la differenza di potenziale (in Volt).

Il condensatore può essere costruito in due forme principali:

La prima è il condensatore con due facce piane parallele

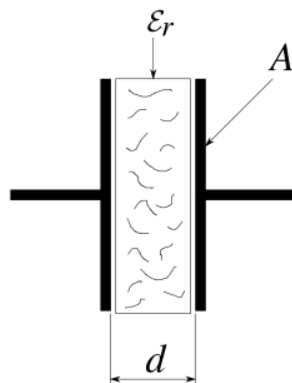


Figura 2 – Schema di un condensatore a facce piane parallele

La sua capacità è calcolata come

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{A}{d}$$

dove $\varepsilon_0 \varepsilon_r$ è la permeabilità dielettrica tra le facce, A è la superficie di una delle due facce e d è la distanza tra i conduttori.

La seconda forma in cui può essere costruito un condensatore è la forma cilindrica

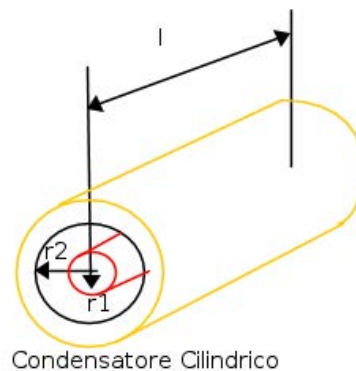


Figura 3 – Schema di un condensatore cilindrico

In questo caso, la capacità sarà data dalla seguente formula

$$C = 2\pi\varepsilon_0\varepsilon_r \frac{l}{\ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)}$$

dove $\varepsilon_0 \varepsilon_r$ è la permeabilità dielettrica tra le facce, l è la lunghezza del cilindro e r_1 e r_2 sono rispettivamente il raggio del cilindro interno ed esterno del condensatore.

I supercondensatori sono dei condensatori che traggono vantaggio dai fenomeni del doppio strato.

Sono composti da due elettrodi immersi in una soluzione elettrolitica per aiutare lo scambio ionico.

È chiamato “a doppio strato” perché il trasferimento di carica è in entrambi gli elettrodi, tra i quali è applicata una differenza di potenziale. Questo potenziale attrae gli ioni negativi sull’elettrodo positivo e gli ioni positivi sull’elettrodo negativo.

La distanza tra i due elettrodi è di pochi Ångström e viene messo un separatore tra essi, solitamente carta.

Gli elettrodi sono costituiti da fogli di alluminio coperti da una superficie di materiale poroso con una grande area superficiale, solitamente carbonio oppure nanotubi.

È presente un separatore che ha il compito di evitare il cortocircuito tra gli elettrodi e permettere, allo stesso tempo, il passaggio degli ioni.

L’avanzamento tecnologico, nello studio degli elettrodi e dell’elettrolita, permette una progressione continua dei supercondensatori

Elettrodo

Esistono in sperimentazione una grossa varietà di elettrodi per i supercapacitori che, a seconda delle loro qualità e delle proprietà ricercate nel supercondensatore, permettono di ottenere componenti con caratteristiche sempre più prestanti e vicine ai target che si vogliono raggiungere per lo stoccaggio di energia.

Gli elettrodi in alluminio sono solitamente rivestiti con uno strato di materiale che tendenzialmente è carbone attivo, ma recentemente si è cercato di utilizzare materiali con proprietà più adatte all’applicazione, come porosità e conduttività, per avere capacità sempre maggiori e quindi la possibilità di immagazzinare più energia.

Il rivestimento più diffuso continua ad essere quello con il carbone attivo. Si è cercato di sostituirlo con un rivestimento composto da nanotubi, ma essi sono ancora in fase di sperimentazione e presentano un elevatissimo costo di produzione soprattutto per la fase di purificazione del carbonio.

Recenti studi sugli animali hanno stabilito che l’inalazione di strutture di nanotubi di carbonio provoca malattie all’apparato respiratorio ed è in fase di accertamento la possibilità di forme di cancro causate proprio da essi

Elettrolita

La tensione ai capi degli elettrodi dei supercondensatori dipende dal dielettrico interposto e quindi dall'elettrolita usato.

Gli elettroliti possono essere in soluzione acquosa come H₂SO₄ KOH con alta conduttività pari a 1 S/cm ma bassi range di tensione dell'ordine di 1V a causa delle reazioni redox che avvengono tra elettrolita ed elettrodo, oppure elettroliti organici ((C₂H₅)₄NBF₄) con alti range di tensione anche fino a 3,5V ma bassa conduttività di circa 1,5x10⁻² S/cm. L'elettrolita più diffuso ora è una soluzione di sali di tetraetilammonio in acetonitrile (CH₃CN) come solvente. In tabella sono riportati alcuni sali utilizzati disciolti in acetonitrile per ottenere diversi range di tensione a seconda delle caratteristiche elettrochimiche del materiale.

Tabella 1 - Sali disciolti in acetonitrile, in base al range di tensione del supercondensatore

Sali di tetraetilammonio	Range di tensione [V]	Concentrazione [M]
Et ₄ NBF ₄	2.3 ÷ -2.7	1.69
Et ₄ NCF ₃ SO ₃	3.0 ÷ -2.5	1.49
Et ₄ NCIO ₄	-2.8	1.13
n-Pr ₄ NCF ₃ SO ₃	3.0 ÷ -3.4	2.5
n-Bu ₄ NCIO ₄	1.5 ÷ -2.77	2.05
n-Bu ₄ NBF ₄	2.3 ÷ -2.74	2.21
n-Bu ₄ NBr	-2.76	1.99

Per ottenere supercondensatori con un'alta energia immagazzinabile è consigliabile utilizzare elettroliti in soluzione acquosa anche se è importante la scelta tra elettrolita e solvente perché essa determina sia la capacità che l'energia del condensatore a doppio strato elettrico. È quindi importante sia la scelta dell'elettrodo e delle sue proprietà ma

anche dell'elettrolita che deve permettere il giusto adsorbimento nell'interfaccia elettrodo-elettrolita.

Separatore

Come detto in precedenza il separatore deve permettere il transito degli ioni tra l'elettrolita ma non deve permettere l'insorgenza di correnti tra i due elettrodi che determinerebbero una perdita di carica energetica accumulata. Esistono sostanzialmente due tipi di separatori: separatori in polimero e fibra di cellulosa, usati per gli elettroliti organici, e separatori in fibra di vetro o ceramici, utilizzati per elettroliti in soluzione acquosa.

1.3 Maxwell Technology

I supercondensatori utilizzati in questo lavoro di tesi sono prodotti da “Maxwell Technology” che si trova in Svizzera. Sono supercondensatori di forma cilindrica.



Figura 4 - Supercondensatori Maxwell 350 F

Essi sono costituiti da due elettrodi al carbone attivo e da un elettrolita organico composto da tetraetilammonio-tetrafluoroborato ($(C_2H_5)_4N^+ BF_4^-$) in acetonitrile (CH_3CN).

Gli elettrodi sono composti da un collettore metallico ricoperto da uno strato di carbone attivo, che è caratterizzato da una alta area superficiale. I due elettrodi sono posizionati uno sopra l'altro e in mezzo vi si inserisce una membrana porosa per separarli. Il sistema viene poi arrotolato e l'elettrolita viene aggiunto in centro.

Il voltaggio massimo dei supercondensatori in questione dipende dalla temperatura, dall'intensità di corrente e dalla durata di vita richiesta. (Gualous et Al., 2010)

Possiamo vedere nelle figure di seguito due esempi di schede dati di supercondensatori della Maxwell tecnologia, uno con capacità nominale di 2.5 V e l'altro con capacità nominale di 2.7 V.

PRODUCT SPECIFICATIONS		TYPICAL CHARACTERISTICS	
ELECTRICAL		LIFE*	
Rated Voltage, V_R	2.3 VDC	Projected DC Life at Room Temperature (At rated voltage and 25°C, EOL ⁹)	10 years
Surge Voltage ¹	2.5 VDC	DC Life at High Temperature (At rated voltage and 60°C, EOL ⁹)	2,000 hours
Rated Capacitance, C^3	50 F	Projected Cycle Life at Room Temperature (Constant current charge-discharge from V_R to $1/2V_R$ at 25°C, EOL ⁹)	100,000 cycles
Min. / Max. Capacitance, Initial	45 F / 60 F	Shelf Life (Stored uncharged at 25°C, \leq 50% RH)	2 years
Typical Capacitance, Initial ^{2,3}	51.2 F		
Rated (Max.) ESR_{DC} , Initial ³	36 m Ω		
Typical ESR_{DC} , Initial ^{2,3}	27 m Ω		
Maximum Leakage Current ⁴	76 μ A		
Maximum Peak Current, Non-repetitive ⁵	20 A		
PHYSICAL			
Nominal Mass	7.0 g		
POWER & ENERGY			
Operating Temp. Range	-25°C to 60°C		
Maximum Stored Energy, E_{max} ^{6,8}	36 mWh		
Gravimetric Specific Energy ⁶	5.2 Wh/kg		
Usable Specific Power ⁶	2.5 kW/kg		
Impedance Match Specific Power ⁶	5.2 kW/kg		
SAFETY			
Certifications	RoHS, REACH		

Figura 5 - Datasheet di un supercondensatore a capacit  nominale di 2.5V

PRODUCT SPECIFICATIONS			
ELECTRICAL	BCAP0001	BCAP0100 T01	BCAP0150
Rated Capacitance	1 F	100 F	150 F
Minimum Capacitance, initial ⁹	0.8 F	100 F	150 F
Maximum ESR_{DC} , initial ⁹	700 m Ω	15 m Ω	14 m Ω
Test Current for Capacitance and ESR_{DC} ³	0.1 A	10 A	15 A
Rated Voltage (65°/85°C)	2.70 / 2.30 V	2.70 / 2.30 V	2.70 / 2.30 V
Absolute Maximum Voltage ¹	2.85 V	2.85 V	2.85 V
Absolute Maximum Current ⁵	0.8 A	36 A	40 A
Leakage Current at 25°C, maximum ⁴	0.006 mA	0.260 mA	0.500 mA
TEMPERATURE			
Operating temperature range (Cell case temperature)			
Minimum	-40°C	-40°C	-40°C
Maximum	65° / 85°C	65° / 85°C	65° / 85°C
Storage temperature range (Stored uncharged)			
Minimum	-40°C	-40°C	-40°C
Maximum	70°C	70°C	70°C
PHYSICAL			
Mass, typical	1.1 g	23 g	32 g
Terminals	Wire Leads	Wire Leads	Snap in
Vibration	-	-	-
Shock	-	-	-

**Figura 6 - Confronto di 3 tipologie di supercondensatori a 2.7V di capacit  nominale
Invecchiamento dei supercondensatori**

1.4 Invecchiamento dei supercondensatori

Per effettuare le prove di invecchiamento dei supercapacitori, vengono definite delle grandezze di riferimento, grandezze che a distanza di periodi di tempo, attraverso delle misurazioni, vengono calcolate e confrontate con il riferimento, rendendo possibile definire l'invecchiamento del condensatore.

I parametri che consentono l'analisi dell'invecchiamento di un supercapacitore sono:

- Capacità faradica
- Rendimento energetico
- Resistenza interna

Esse vengono misurate in banchi di prova dove uno o più supercondensatori in serie con dei circuiti di bilanciamento sono sottoposti a tensioni e correnti di carica e scarica per ottenere le grandezze desiderate.

Capacità faradica

É il parametro che rappresenta la quantità di carica accumulata da un condensatore in rapporto alla tensione applicata ai suoi capi. Rappresenta infatti la capacità vera e propria del condensatore o del banco di condensatori e può essere calcolata essenzialmente in due modi : il primo calcolando la variazione di energia immagazzinata nel componente in rapporto ad una tensione di scarica oppure misurando la quantità di carica q erogata in rapporto con la tensione di scarica.

In ambo i casi i supercondensatori sono sottoposti ad un ciclo di scarica a corrente costante partendo da una tensione iniziale del 90% di V_{max} fino ad arrivare ad una tensione finale del 70% di V_{max} . Durante la scarica si acquisiscono i valori di tensione e corrente sul componente campionati ad una frequenza superiore ai 10 Hz e con le formule riportate di seguito si determina la capacità faradica.

$$C = \frac{2\Delta E}{(0,9V_{max})^2 - (0,7V_{max})^2}$$

$$\text{dove } \Delta E = \int_{t_{in}}^{t_{fin}} u(t) \cdot i(t) dt$$

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta V} = \frac{\int_{t_{in}}^{t_{fin}} i(t) dt}{0,9V_{max} - 0,7V_{max}}$$

Rendimento energetico

Il rendimento energetico rappresenta il rapporto tra l'energia di carica e l'energia di scarica e quindi le perdite di energia che le diverse resistenze all'interno del componente dissipano in calore. Per calcolare il rendimento energetico il componente viene sottoposto a cicli di carica e scarica a corrente costante e di uguale modulo. Le fasi di carica e scarica sono intervallate da un tempo t di 10 s per permettere alla tensione di stabilizzarsi all'interno del supercondensatore. Questa prova è ripetuta per diversi valori di corrente e inizia e si conclude con una fase di carica totale del componente, per avere all'interno di esso lo stesso valore energetico nominale.

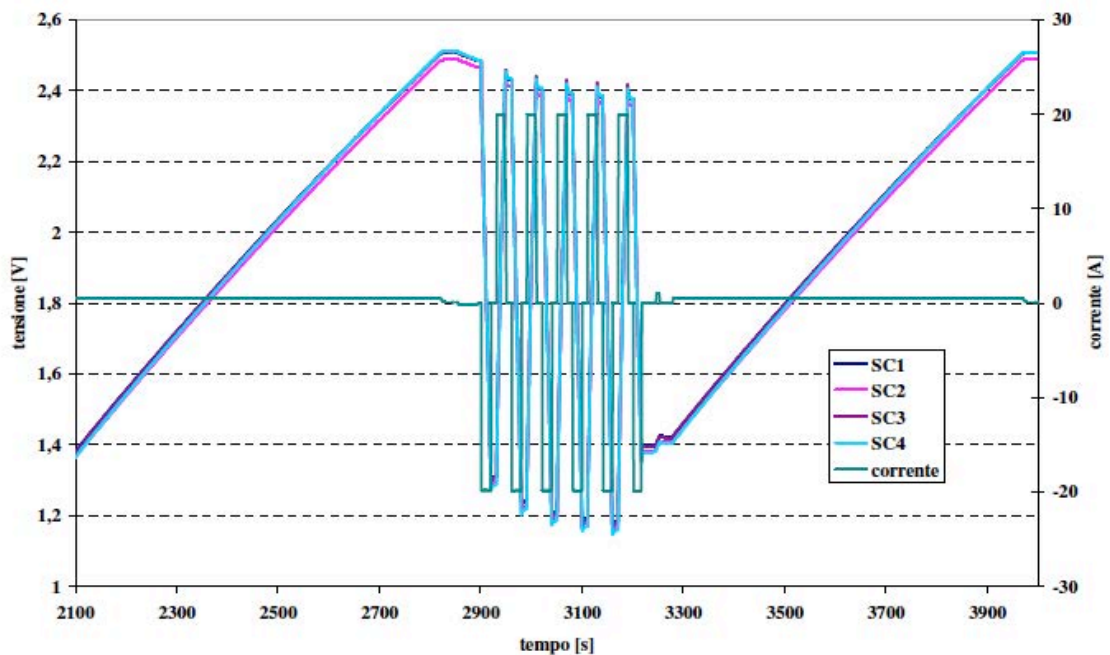


Figura 7 - Esempio di test di rendimento energetico su un banco di quattro supercondensatori

La figura mostra le misurazioni di tensione e corrente in un ciclo per la determinazione del rendimento energetico su quattro capacitori in serie. I valori di corrente e tensione dei componenti in esame sono circa uguali. È facile individuare nel grafico le due fasi iniziale e finale di carica totale dei capacitori e poi i sei cicli di scarica/carica intermedi di essi. Con un' acquisizione di dati durante tutta la prova è possibile ottenere le tensioni e le correnti sia in fase

di carica sia in fase di scarica. Queste misurazioni sono poi utili per calcolare il rendimento energetico utilizzando la formula:

$$\eta_e = \frac{E_{dch}}{E_{ch}} = \frac{\int_{in}^{fin} v_{dch}(t) \cdot i_{dch}(t) dt}{\int_{in}^{fin} v_{ch}(t) \cdot i_{ch}(t) dt}$$

Resistenza interna

La resistenza interna rappresenta la somma di tutte le resistenze che compongono gli elementi del supercondensatore. La misurazione dei parametri utili alla prova di resistenza interna si ricavano dall'acquisizione che viene fatta sul componente nella prova per il rendimento energetico. Viene infatti calcolata dalla differenza di energia tra la carica e la scarica per questo è facile l' analogia con il rendimento energetico e viene ottenuta dalla seguente formula:

$$R = \frac{P_{diss}}{I_{rms}^2} = \frac{E_{ch} - E_{dch}}{I_{rms}^2 \cdot T}$$

dove I_{rms} indica il valore efficace della corrente durante il ciclo e T la durata di esso.

Queste prove vengono eseguite dopo un periodo t dove il componente è stato sottoposto a un numero di cicli di carica/scarica elevato. Con i dati ricavati è possibile determinare l' invecchiamento del componente ed è possibile stimare la fine del ciclo di vita del supercondensatore.

Questi dati vengono forniti dalla casa produttrice ed è quindi possibile stabilire il ciclo di vita dei componenti e il momento della loro sostituzione.

CAPITOLO 2

MATERIALI E METODI

2.1 Invecchiamento dei supercondensatori

L'esperimento è basato sull'invecchiamento dei supercondensatori, per studiare il comportamento elettrico ed elettrochimico con il tempo.

Per eseguire l'invecchiamento è necessario inserire i supercondensatori dentro una camera climatica a temperatura costante e connetterli ad un'alimentazione elettrica per mantenere il voltaggio ad un determinato valore costante.

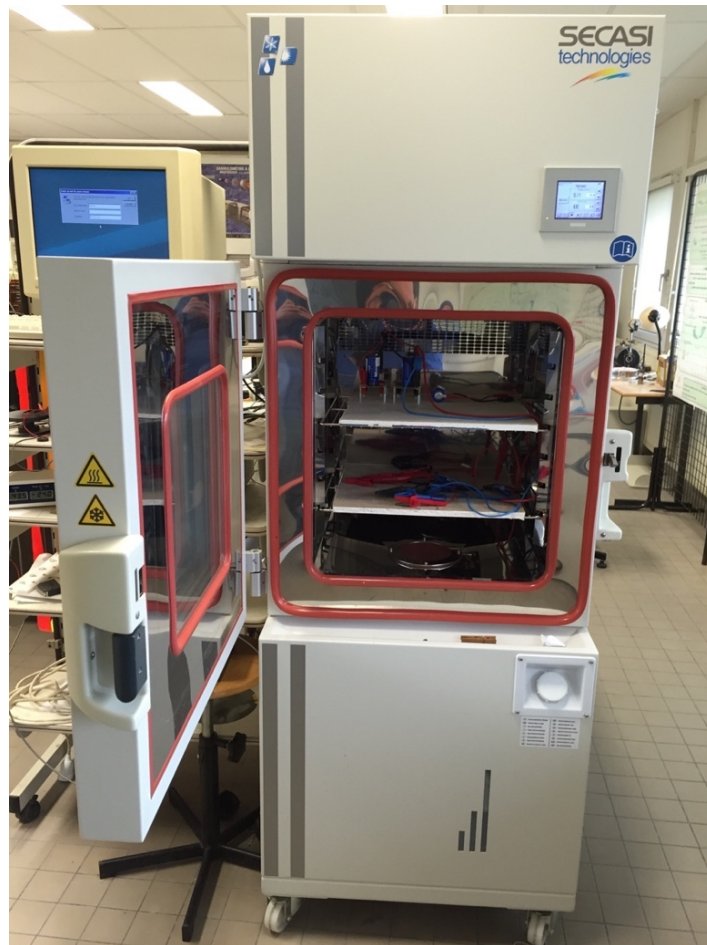


Figura 8 - Camera climatica

Nel caso in questione i valori scelti di temperatura e pressione sono di 65°C e 2.5 V, condizioni limite per queste tipologie di dispositivi.

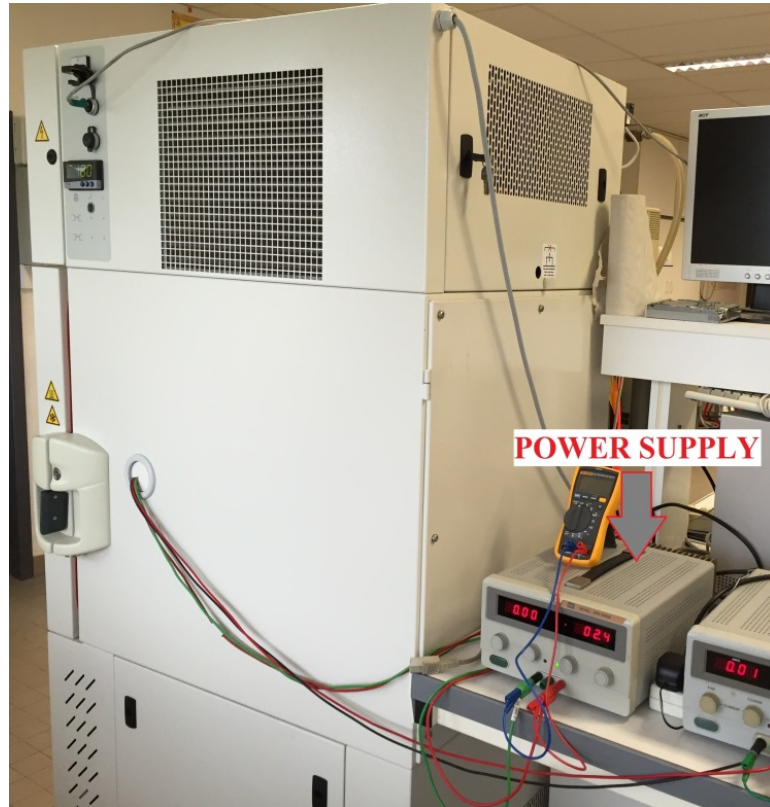


Figura 9 – Alimentazione elettrica della camera climatica

La durata dell'invecchiamento è stata di circa mille ore per otto supercondensatori. Questo tempo è stato diviso in otto passi di invecchiamento e per ogni passo un supercondensatore è stato caratterizzato, aperto ed analizzato.

I tempi che sono stati scelti per i rispettivi passi sono i seguenti:

0h, 115h, 248h, 380h, 480h, 570h e 1000h.

A metà dell'esperimento, esattamente dopo 570h, un supercondensatore è esploso.

L'alta pressione all'interno del dispositivo (dovuta all'alta temperatura e al valore limite del voltaggio) ha creato un buco sulla superficie del supercondensatore, provocando la fuoriuscita dell'elettrolita.



Figura 10 – Supercondensatore “esploso”

È importante sottolineare che, dopo 500h di invecchiamento, il supercondensatore in questione dava i primi segni di instabilità, rappresentati dalla fuoriuscita dell’elettrolita sulla superficie inferiore del dispositivo.



Figura 11 – Perdite di acetonitrile dopo 500h di invecchiamento (09190)

2.2 Caratterizzazione Elettrica

La caratterizzazione elettrica è la prima parte del lavoro.

E' importante fare questa analisi per ogni fase di invecchiamento per capire come variano la capacità e la resistenza in ogni fase dell'invecchiamento.

2.2.1 Analisi EIS

L'Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) è un metodo sperimentale per caratterizzare i sistemi elettrochimici. Questa tecnica misura l'impedenza di un sistema su un determinato intervallo di frequenze, e quindi viene rivelata la risposta di frequenza del sistema, che include anche la conservazione dell'energia e le proprietà di dissipazione.

L'impedenza elettrochimica è solitamente misurata applicando un potenziale con corrente alternata ad una cella elettrochimica e misurando quindi la corrente che attraversa la cella stessa. Si suppone che venga applicata un'eccitazione potenziale sinusoidale. La risposta a questo potenziale è un segnale di corrente alternata, che può essere analizzato come una somma di funzioni sinusoidali.

L'impedenza elettrochimica è normalmente misurata usando un piccolo segnale d'eccitazione, così che la risposta della cella sia pseudo-lineare.

In un sistema lineare (o pseudo-lineare), la risposta della corrente sarà un senoide alla stessa frequenza del caso precedente, ma spostato di fase.

Spesso, i dati ottenuti con il metodo EIS sono espressi graficamente in un diagramma di Bode o in un diagramma di Nyquist.

Con la relazione di Eulero,

$$\exp(j\phi) = \cos\phi + j\sin\phi$$

è possibile esprimere l'impedenza del sistema come un numero complesso.

$$Z(\omega) = \frac{E}{I} = Z_0 \exp(j\phi) = Z_0(\cos\phi + j\sin\phi)$$

Quest'ultima equazione mostra che l'impedenza è composta da una parte reale e una parte immaginaria. Se la parte reale è diagrammata sull'asse delle ascisse e la parte immaginaria sull'asse delle ordinate, è stato creato un diagramma di Nyquist.

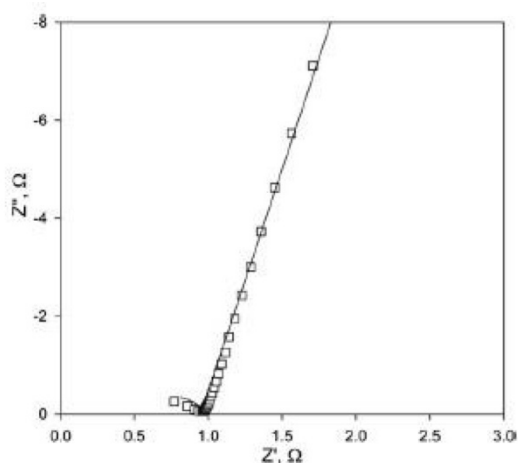


Figura 12 - Esempio di un diagramma di Nyquist

In questo grafico sono presenti i valori della parte reale e della parte immaginaria dell'impedenza, dai quali vengono calcolati i valori di capacità e resistenza.

2.2.2 Dispositivi e preparazione dei campioni

Questa analisi viene fatta attraverso il software Thales



Figura 13 - Dispositivo da lavoro per l'analisi EIS

La prima parte dell'analisi consiste nell'imporre un voltaggio costante al supercondensatore (in modalità potenziostatica) e nel misurare la corrente che attraversa il dispositivo.

Nella seconda parte deve essere impostato un intervallo di frequenze e un'ampiezza, così il software sarà in grado di misurare i valori dell'impedenza e della fase per ogni frequenza. Inoltre, il software ci fornisca i valori sia della parte reale che della parte immaginaria dell'impedenza.

Questi dati trovati danno la possibilità di calcolare capacità e resistenza, utilizzando le equazioni seguenti:

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

$$ESR = Re(Z)$$

dove f è la frequenza, $Im(Z)$ è la parte immaginaria dell'impedenza e $Re(Z)$ è la parte reale dell'impedenza.

In questo specifico caso, i supercondensatori utilizzati hanno una capacità nominale di 350 F.

È stato scelto di caratterizzare otto nuovi dispositivi al voltaggio di 2.5 V; l'intensità di corrente è stata imposta sotto il valore di 19 mA; l'ampiezza scelta è di 10 mA e gli intervalli di frequenza selezionati vanno da 1 KHz a 100 KHz e da 100 KHz a 10 mHz.

2.3 Analisi dei materiali

2.3.1 Apertura dei supercondensatori

Una volta effettuata la caratterizzazione elettrica, è necessario analizzare i materiali interni del supercondensatore per poter vedere gli effetti dell'invecchiamento.

Per fare questo, bisogna aprire il condensatore.



Figura 14 – Le 4 fasi dell'apertura del supercondensatore: 1 - Il becher con l'acetonitrile; 2 – Il supercondensatore senza copertura metallica; 3 – L'elettrodo srotolato; 4 – Un campione di elettrodo tagliato.

Per prima cosa deve essere rimosso l'elettrolita dal dispositivo, l'acetonitrile è molto tossico. E' necessario fare due buchi nelle estremità inferiore e superiore del supercondensatore e attendere che il liquido sia uscito completamente.

Dopo deve essere tolta la copertura esterna, in modo tale da poter facilmente srollare i due elettrodi su un piano da lavoro.

Infine, è utile tagliare gli elettrodi in almeno quattro campioni per poter fare tutte le analisi necessarie; i campioni vengono presi dalle parti esterne e dal centro, per avere un'idea più precisa degli effetti dell'invecchiamento a diretto contatto con l'elettrolita, e poi man mano che ci si allontana da esso.

Adesso sarà possibile fare le analisi necessarie per capire come variano l'area superficiale specifica e la distribuzione dei pori, oppure per vedere quanto si sia degradata la superficie dell'elettrodo e quali composti si siano depositati sulla superficie. Questi composti derivano dalla decomposizione dell'elettrolita, dovuta a temperatura e reazioni elettrochimiche causate dall'alto voltaggio.

Per le prime due analisi, la tecnica più indicata è l'analisi BET (Brunauer, Emmett e Teller). Mentre per la degradazione della superficie dell'elettrodo si guardano i campioni con il microscopio elettronico a scansione (SEM), al quale è connesso un dispositivo di analisi EDS per il riconoscimento dei composti presenti sulla superficie del campione.

2.4 SEM and EDS

2.4.1 Teoria

SEM

La caratteristica migliore del microscopio elettronico a scansione è quella di poter allargare l'immagine della superficie del campione con ottima risoluzione e ampiezza. La qualità dell'analisi risulta essere migliore rispetto al tradizionale microscopio ottico.

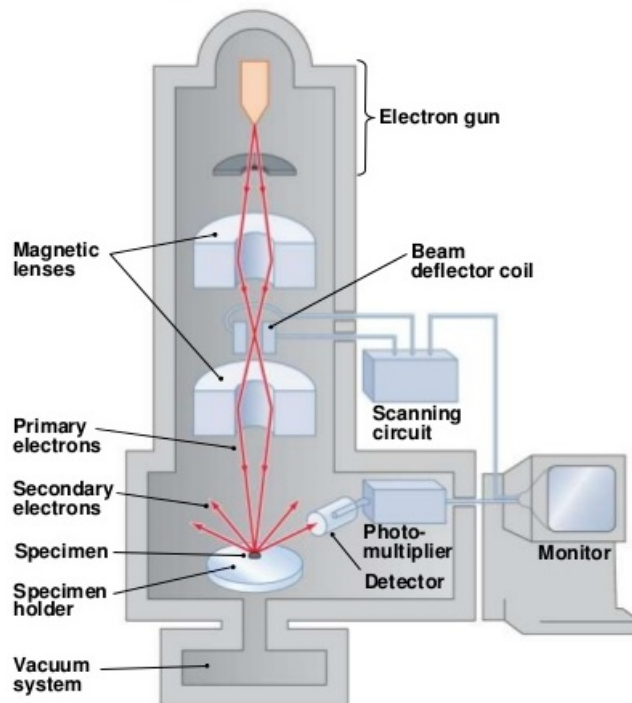


Figura 15 – Schema di un microscopio elettronico a scansione.

Esso è composto da un cannone elettronico che emette un fascio di elettroni sul campione preinserito. Questo fascio deve essere ristretto per essere focalizzato sul campione.

Questo lavoro è svolto in una prima fase da due condensatori (la lente magnetica in alto nella figura 15), che controlla anche la corrente del fascio, e, in una seconda fase, da un obiettivo (la lente magnetica in basso nella figura 15). Nell'obiettivo vi sono

quattro bobine di deflessione che muovono il fascio di elettroni attraverso linee parallele consecutive.

Gli elettroni che colpiscono il campione sono divisi in elettroni primari e secondari.

Gli elettroni primari (o retrodiffusi) vengono riflessi dalla superficie del campione, mantenendo la loro energia iniziale.

Gli elettroni secondari diffondono attraverso la superficie del campione. Molti di quest'ultimi perdono molta energia nel passaggio attraverso la superficie, rispetto alla loro energia iniziale, ma riescono a scappare prima di perderla tutta.

Infine, in prossimità del campione, si trova un rilevatore in grado di attrarre e raccogliere gli elettroni secondari (o anche i primari, se può risultare utile) e direzionarli sul tubo a raggi catodici (CRT) che li trasformerà in immagini. (Borile et Al., 1973)

EDS

EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometry) è un'analisi che permette di sondare la superficie degli elettrodi, identificando gli elementi chimici che la compongono, punto per punto.

I raggi X vengono prodotti da un tubo a raggi X.

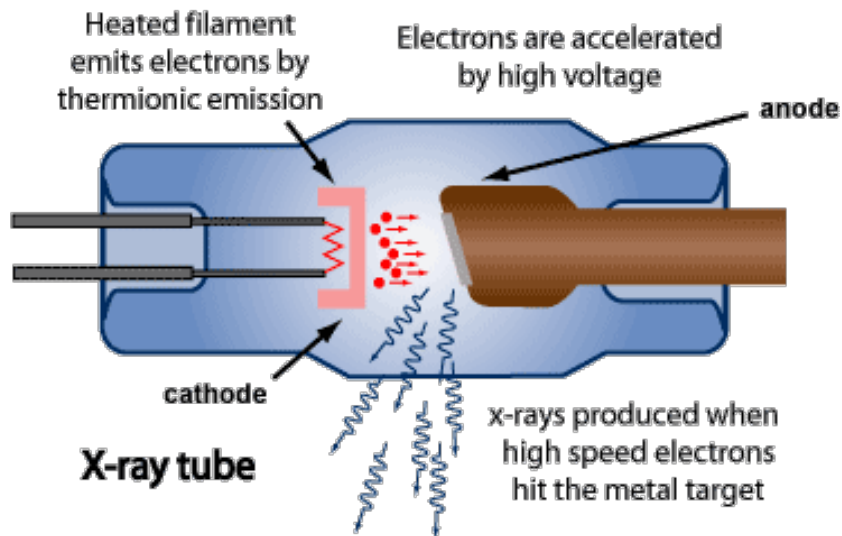


Figura 16 – Schema di un tubo a raggi X

Esso è caratterizzato da un fascio di elettroni che va dal catodo all'anodo.

Questi elettroni sono accelerati da un'alta differenza di potenziale.

I raggi X vengono prodotti quando gli elettroni colpiscono il bersaglio in metallo ad alta velocità.

L'analisi EDS è spesso combinata con il microscopio elettronico a scansione (SEM) nello stesso apparecchio.

Il campione viene irradiato con la fonte di raggi X monocromatici, descritta sopra. Misurando l'energia cinetica degli elettroni che scappano dal campione, è possibile determinare l'energia di legame.

$$E_b = hv - E_k - \Phi_{spec}$$

dove E_b è l'energia di legame, hv è l'energia incidente del fotone, E_k è l'energia cinetica e Φ_{spec} è la funzione di lavoro dello spettrometro. (Chusuei et Al., 2002)

Per ogni valore di intensità dell'energia di legame corrisponde un elemento chimico.

Per i campioni solidi, questa analisi avviene solo sullo strato superficiale. Soltanto gli elettroni in prossimità della superficie riescono a venir fuori senza perdere le informazioni acquisite nell'impatto.

2.4.2 Apparecchi e preparazione dei campioni

Il dispositivo utilizzato per l'analisi (il microscopio elettronico a scansione) è mostrato nella figura sottostante.

In figura 17 è possibile vedere il microscopio elettronico a scansione presente nel laboratorio dell'università di Caen. Nel microscopio è incorporata una fonte di raggi X per poter eseguire la spettrometria EDS sul campione analizzato.

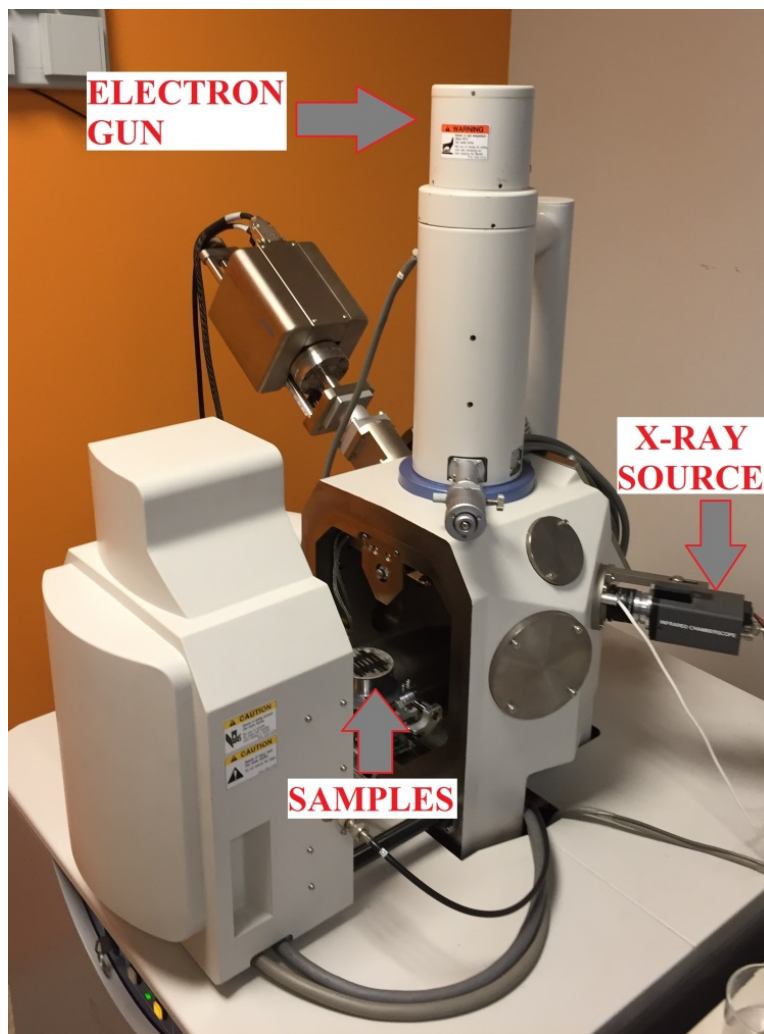


Figura 17 - Microscopio elettronico a scansione con analisi EDS a Cherbourg

La preparazione del campione non è semplicissima.

Nella prima fase è necessario regolare la pressione all'interno del microscopio per poter aprire il dispositivo. La regolazione viene fatta da una pompa. Così è possibile sistemare il campione nell'apposito supporto. Per evitare continui cambi di pressione, è consigliato inserire più di un campione in una sola volta. L'analisi non verrà compromessa.

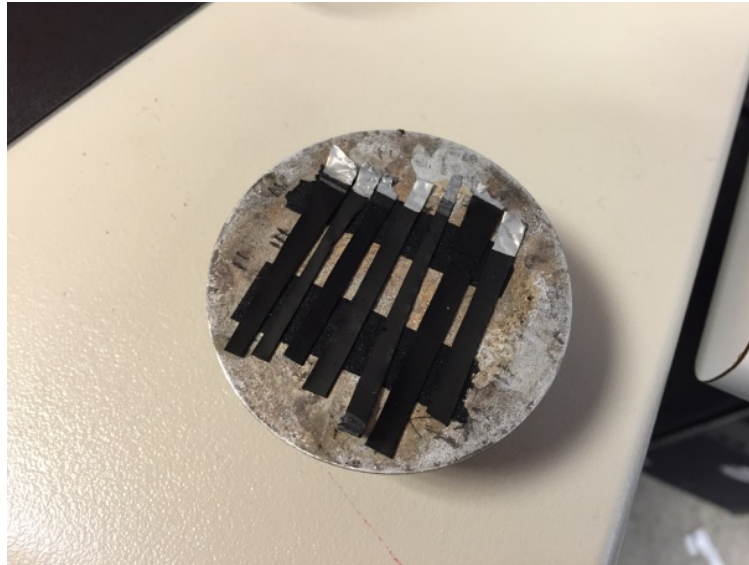


Figure 18 - Campioni di elettrodo inseriti nel supporto e pronti per essere analizzati

Una volta inseriti i campioni all'interno del microscopio, la pompa creerà il vuoto all'interno del dispositivo. Il microscopio sarà così pronto per essere utilizzato.

Adesso bisogna impostare i parametri corretti nel software che gestisce il microscopio e mostra le immagini create dai segnali degli elettroni. Un esempio di parametro da impostare è la distanza tra la fonte di raggi X e il campione. Nel caso specifico di questo lavoro, è stata scelta una distanza di 10 mm.

Bisogna, infine, scegliere l'immagine da analizzare. Il software dà la possibilità di scegliere immagini create dai segnali degli elettroni secondari oppure degli elettroni retrodiffusi.

Le prime vengono usate per analizzare la degradazione della superficie dell'elettrodo.

Le seconde vengono utilizzate per vedere le differenti fasi presenti sulla superficie dell'elettrodo e risultano essere più precise per poter effettuare l'analisi chimica (EDS).

2.5 Analisi BET

2.5.1 Teoria

Brunauer, Emmett e Teller hanno elaborato questa teoria partendo dalla teoria di Langmuir, migliorandola.

Una superficie, a determinate temperature e relative tensioni di vapore, assorbe una certa quantità di gas. Utilizzando la quantità di gas adsorbito e la sua variazione con la tensione di vapore, a temperatura costante, può essere calcolata l'area superficiale specifica.

L'equazione caratteristica della teoria BET è la seguente:

$$\frac{1}{V \left[\left(\frac{P_0}{P} \right) - 1 \right]} = \frac{C - 1}{V_m \cdot C} \left(\frac{P}{P_0} \right) + \frac{1}{V_m \cdot C}$$

dove p è la tensione di vapore, p_0 è la pressione di saturazione, V è la massa assorbita a quella relativa tensione di vapore p/p_0 , V_m è la massa di gas adsorbito che forma un monostrato sulla massa di gas assorbito e C è una costante che esprime il relativo tempo di vita delle molecole nello strato di gas assorbito.

L'equazione per ottenere l'area superficiale specifica è la seguente:

$$S = \frac{V_m \cdot N \cdot A}{m \cdot 22400}$$

dove N è la costante di Avogadro ($6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), A è l'area trasversale effettiva di una molecola adsorbita (in m^2), m è la massa del campione e 22400 è il volume occupato da una mole di gas adsorbito a temperatura e pressione standard (in ml). (Fagerlund et Al., 1973)

Il metodo utilizzato per calcolare la distribuzione della dimensione dei pori (PSD) del campione è un metodo teorizzato da Dollimore e Heal.

Questa tipologia di analisi viene eseguita nello stesso apparecchio usato per il calcolo dell'area superficiale BET. Essa utilizza la quantità di azoto liquido assorbita e desorbita sulla superficie del campione per poter calcolare la dimensione e la distribuzione dei pori.

2.5.2 Metodo Dollimore-Heal per il volume e la distribuzione dei pori

Generalmente il ciclo di desorbimento di un'isoterma di assorbimento è utilizzato per correlare la quantità di assorbito persa, in un teorico step di desorbimento, con la dimensione media dei pori vuoti nello step stesso. Un poro perde il liquido condensato adsorbito ad una pressione correlata al raggio del poro dall'equazione di Kelvin (con l'assunzione di poro cilindrico); la tensione superficiale adsorbita, l'angolo di contatto e il volume molare possono essere calcolati dalla temperatura di assorbimento. La difficoltà nel calcolo deriva dal fatto che, spesso, quando un poro viene svuotato dal liquido condensato, il multi-strato di molecole adsorbite rimane all'interno della superficie dei pori. Questi multistrati continuano ad assottigliarsi parallelamente al procedimento di desorbimento. Il desorbimento misurato è quindi costituito dalla rimozione di liquido condensato da alcuni pori, più l'adsorbito perso dalle superfici esposte nei passaggi precedenti.

Se l'ammontare del materiale assorbito, in ogni punto dell'isoterma, è convertito in volume del liquido, e la quantità persa nello step di desorbimento è ΔV ; allora ΔV è la somma del desorbimento capillare ΔV_c e del desorbimento multistrato ΔV_m .

$$\Delta V = \Delta V_m + \Delta V_c$$

Il numero di molecole nel multistrato varia sopra la superficie, ma per ogni pressione relativa P/P_0 può essere determinato lo spessore medio t e la diminuzione di t (Δt) per la fase di desorbimento.

Dalla quantità ΔV_c , dallo spessore del multistrato t e dal raggio dei pori calcolato dall'equazione di Kelvin, è possibile ricavare il volume dei pori dalla seguente equazione:

$$\Delta V_p = \Delta V_c \cdot [r/(r - t)]^2$$

Il metodo teorizzato da Dollimore e Heal si basa sul calcolo di t in maniera più efficace con l'equazione di Halsey:

$$t = 4 \cdot 3 \left(\frac{5}{\ln P/P_0} \right)^{\frac{1}{3}}$$

Con assorbimento dell'azoto a $-195,8^{\circ}\text{C}$

Questo valore di t coincide con i valori dei calcoli dei metodi precedenti per valori di pressione relativa maggiori di 0.5, ma presenta valori più alti per pressioni più basse.

Da questi valori e dalle quantità di gas assorbito e desorbito vengono estrapolati i valori delle quantità di pori sulla superficie analizzata.

2.5.3 Apparecchio e preparazione del campione

Lo strumento utilizzato per eseguire l'analisi BET è il Micromeritics TriStar II

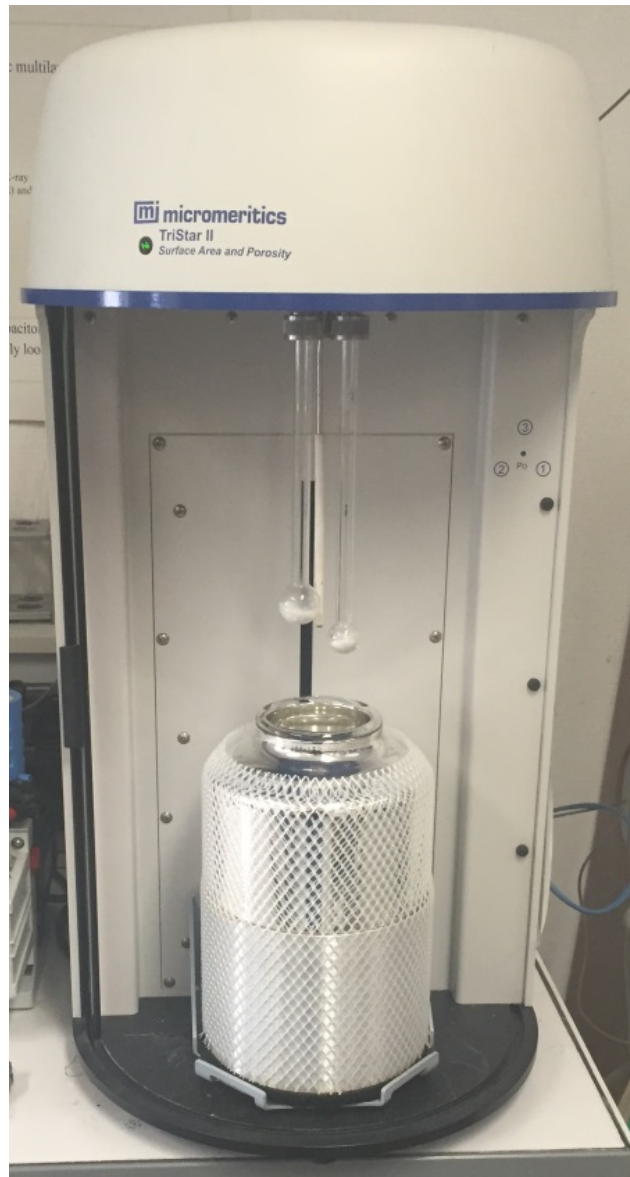


Figura 19 - Micromeritics TriStar II a Cherbourg

Essa calcola l'area superficiale specifica e la distribuzione e dimensione dei pori per i campioni analizzati.

Prima di poter iniziare con l'analisi vera e propria, è necessario una lunga preparazione dei campioni perché devono essere completamente asciugati per poter essere inseriti nella macchina.

In generale, è sufficiente inserire una parte del campione da analizzare in una provetta e riporla in un dispositivo di degassificazione per circa 15/30 minuti,



Figura 20 - Apparecchio di degassificazione a Cherbourg

Dove il campione è tenuto alla temperatura di circa 300°C per fare evaporare la parte liquida; l'apparecchio è anche dotato di una pompa supplementare che rimuove costantemente il gas che viene prodotto dall'evaporazione.

Nel caso degli elettrodi del supercondensatore, la preparazione risulta essere più lunga del normale. Essi sono più difficili da seccare, probabilmente per via dei residui di acetonitrile sulla superficie del campione.

Così è necessario un'ulteriore fase di essiccazione precedente al dispositivo di degassificazione; essa prevede l'uso di un forno (o camera climatica) in cui inserire le provette alla temperatura di 350°C per 3 o 4 ore.



Figura 21 - Forno per la prima fase di preparazione del campione

Una volta finita la prima fase di essiccazione, si inseriscono le provette nel dispositivo di degassificazione e vi si lasciano per almeno 8h.

Infine, si posizionano le provette nel Micromeritics TriStar II, si riempie il contenitore in figura 25 con azoto liquido e si fa partire l'analisi BET tramite software specifico.

CAPITOLO 3

RISULTATI

3.1 Caratterizzazione elettrica

Questa analisi mostra i comportamenti della capacità e della resistenza del supercondensatore al variare della frequenza.

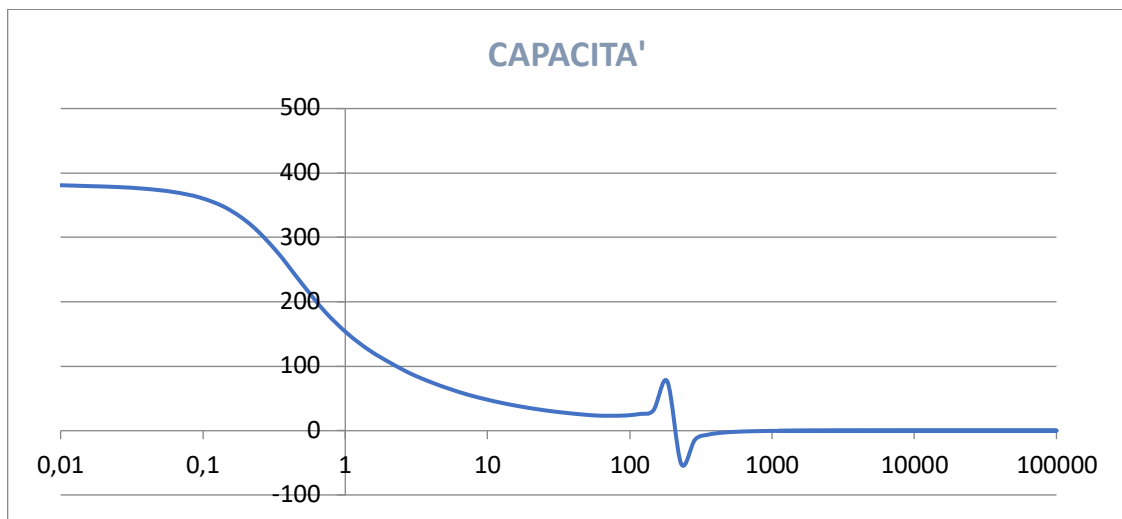


Figura 22 – Capacità (scala numerica) al variare della frequenza (scala logaritmica) – numero di referenza 08380

Questo è un esempio di supercondensatore nuovo.

La capacità iniziale (381 F) è più alta della capacità nominale (350 F). Inoltre, il valore della capacità ad alte frequenze tende a zero e a circa 200 Hz vi è una perturbazione dovuta al passaggio da comportamento induttivo a comportamento conduttivo del supercondensatore.

Ripetendo lo stesso processo per ogni fase dell'invecchiamento avremo differenti valori di capacità e resistenza per ogni fase. Così è semplice costruire un grafico che mostra il comportamento di queste caratteristiche al variare del tempo di invecchiamento

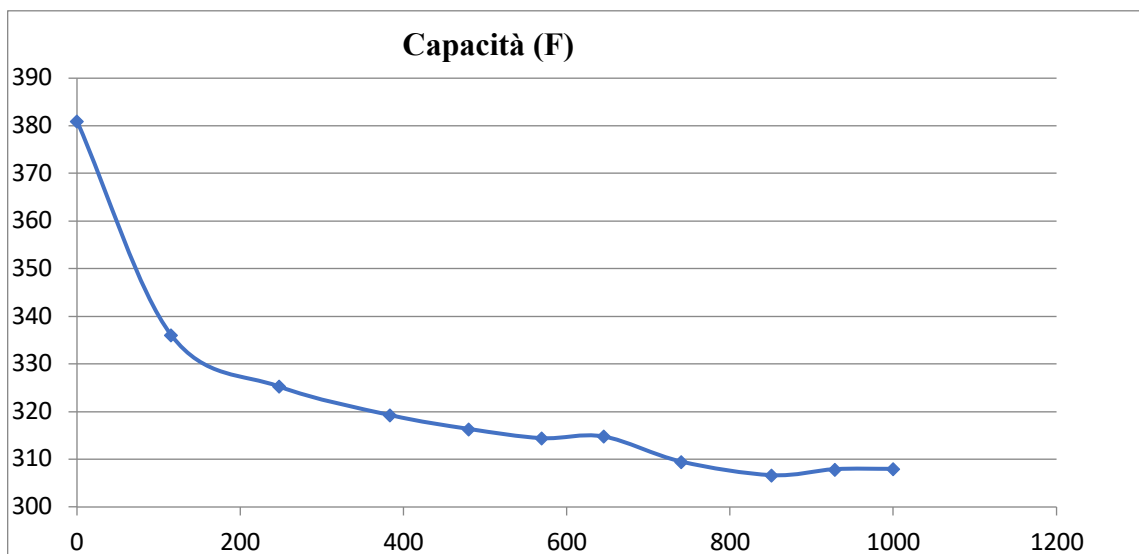


Figura 23 – Capacità con tempo di invecchiamento (08380)

La capacità decresce col tempo di invecchiamento, come previsto.

Essa decresce molto velocemente nelle prime fasi di invecchiamento, per poi rallentare fino al raggiungimento del valore limite (310 F nel caso della figura 10), che rimane costante fino alla morte del supercondensatore.

È notevole considerare che, dopo 1000 ore, la diminuzione di capacità è del 19.5%. Ovvero non possiamo ancora considerare invecchiato il supercondensatore.

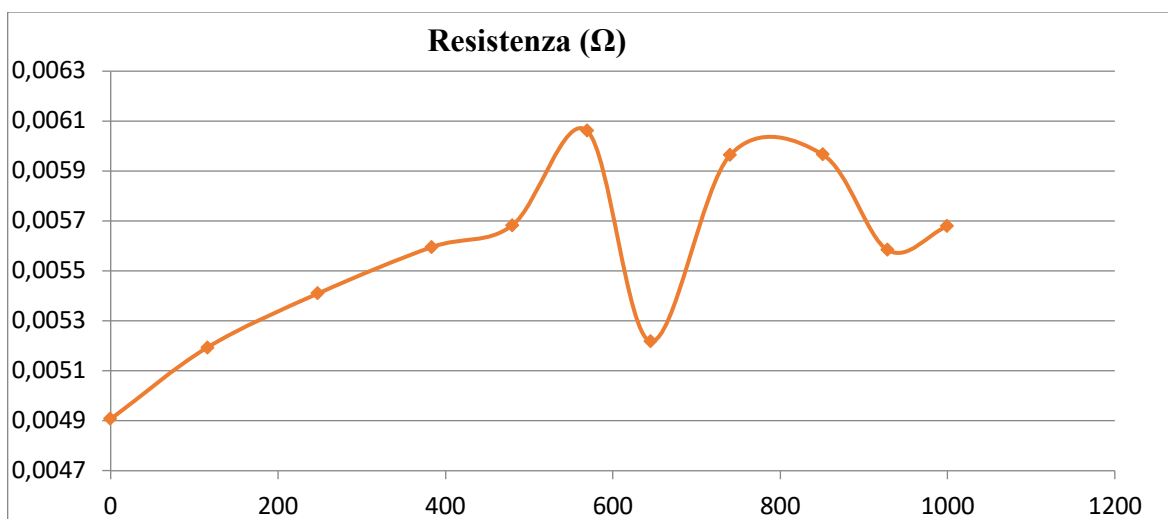


Figura 24 – Resistenza con Tempo di invecchiamento (08380)

La resistenza, invece, mostra un comportamento atteso fino a 570 h di invecchiamento, dopodiché l'andamento diventa atipico. Questa evoluzione irregolare

della curva, con valori alti e bassi della resistenza che variano senza regole precise, può essere correlata alla pressione interna del supercondensatore, che aumenta con il tempo di invecchiamento.

Come menzionato prima, sono state rilevate perdite di elettrolita dopo 500h di invecchiamento.

I valori di capacità e resistenza sono stati presi ai più bassi valori della frequenza.

3.2 Microscopio elettrico a scansione (SEM)

Sono stati analizzati sei supercondensatori a diversi tempi di invecchiamento.

Il primo ad essere analizzato è stato il supercondensatore nuovo, il secondo dopo un tempo di invecchiamento di 100 h, e così via; fino ad arrivare al supercondensatore con un tempo di invecchiamento di circa 1000 h.

Sono stati analizzati tre campioni per ogni elettrodo: uno preso dalla parte esterna dell'elettrodo, uno preso dalla parte interna e uno dal centro.

Da questi risultati è possibile notare che l'elettrodo positivo risulta più danneggiato rispetto all'elettrodo negativo.

Elettrodo positivo:

La quantità e la profondità delle fratture sulla superficie dell'elettrodo aumentano con il tempo di invecchiamento e, conseguentemente, con il diminuire della capacità.

Vediamo inizialmente come sia liscia la superficie dell'elettrodo nel supercondensatore nuovo, non sottoposto ad invecchiamento:

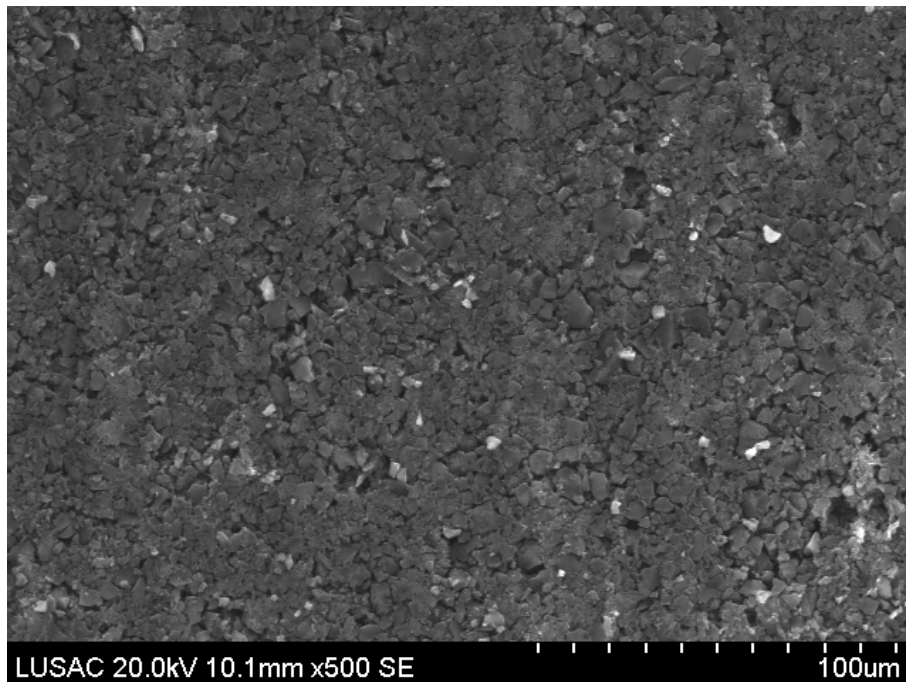


Figura 25 - Elettrodo positivo, tempo di invecchiamento 0 h

Dopo 115h si iniziano a vedere i primi effetti causati dall'invecchiamento, anche se in maniera molto lieve.

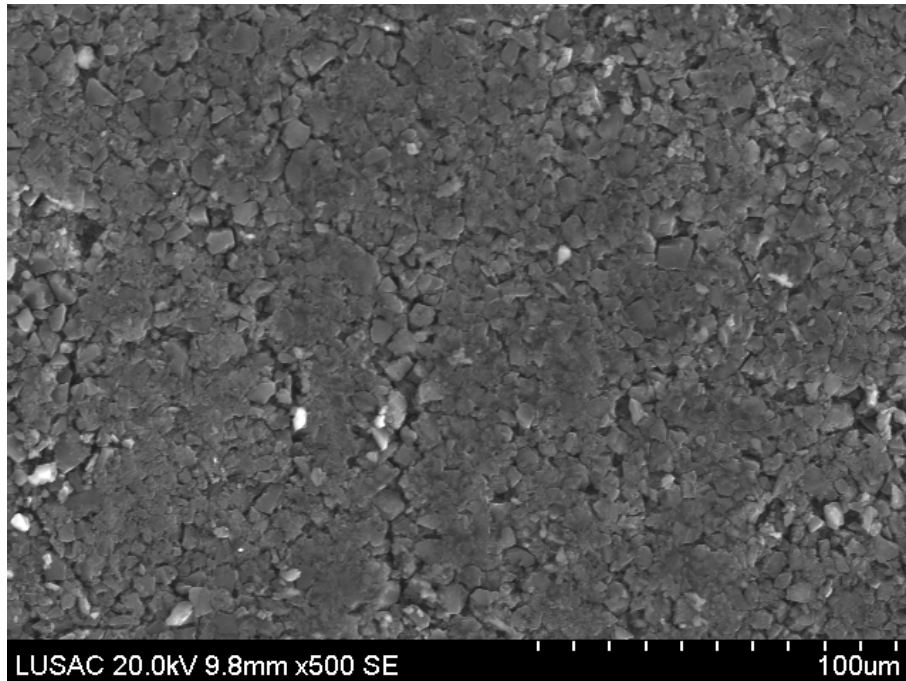


Figura 26 -Elettrodo positivo, tempo di invecchiamento 115 h

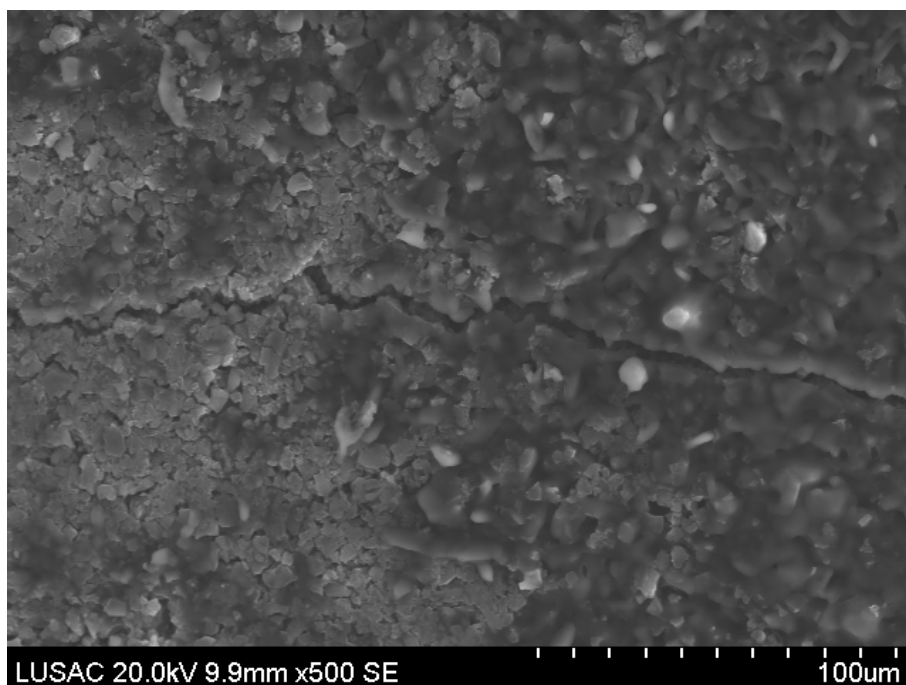


Figura 27 - Elettrodo positivo, tempo di invecchiamento 115 h

In quest'ultima immagine si vede una piccola frattura sulla parte esterna dell'elettrodo.

Andando avanti con l'invecchiamento, aumenta la quantità di fratture presente sulla superficie e aumenta anche la quantità di depositi di sostanze dovuti alla decomposizione dell'elettrolita.

Di seguito le immagini dopo 480h di invecchiamento.

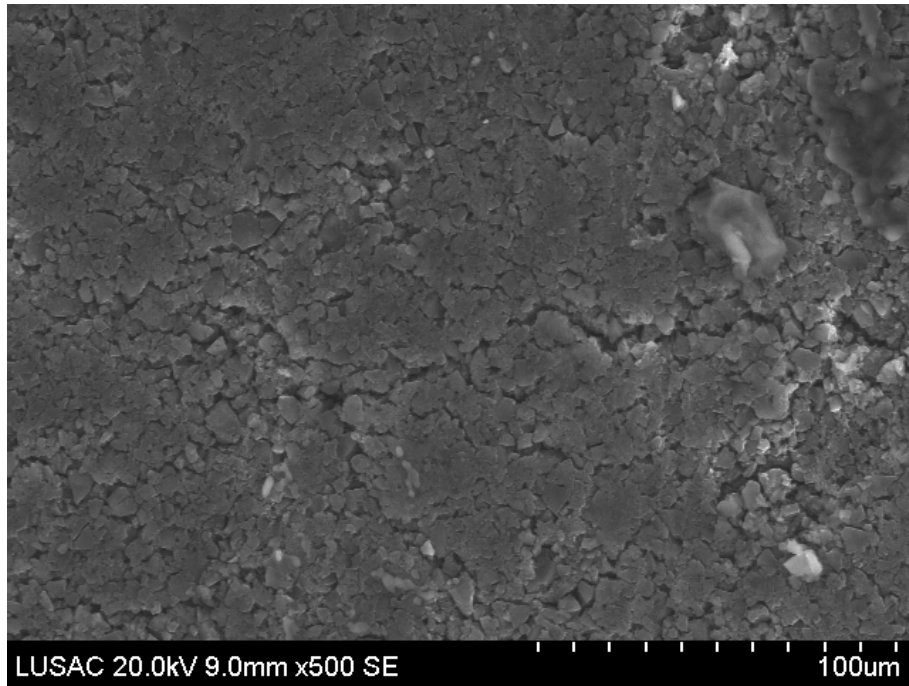


Figura 28 - Elettrodo positivo, tempo di invecchiamento 480 h

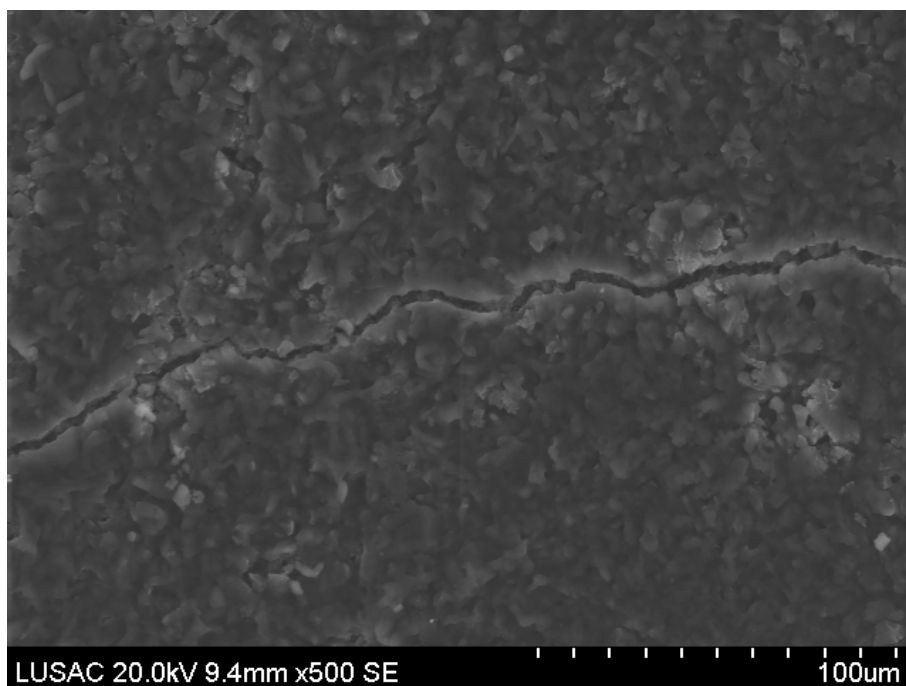


Figura 29 - Elettrodo positivo, tempo di invecchiamento 480 h

Infine, come aspettato dall'andamento dell'analisi, i risultati dopo 1000h di invecchiamento mostrano una superficie deteriorata da cricche in quasi tutta l'area superficiale e l'aumento dei depositi di decomposizione dell'elettrolita.

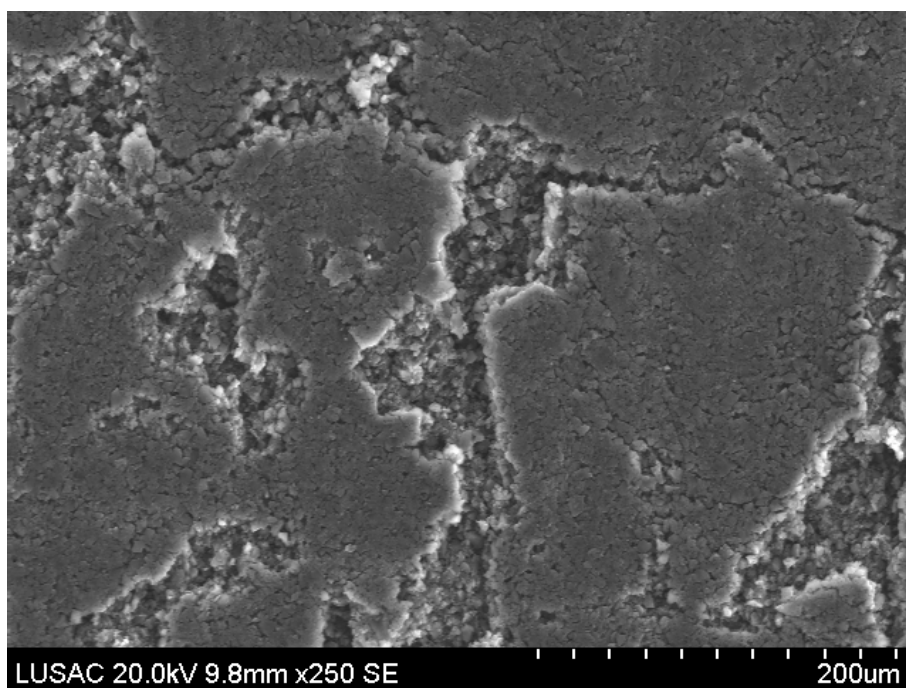


Figura 30 - Elettrodo positivo, tempo di invecchiamento 1000 h

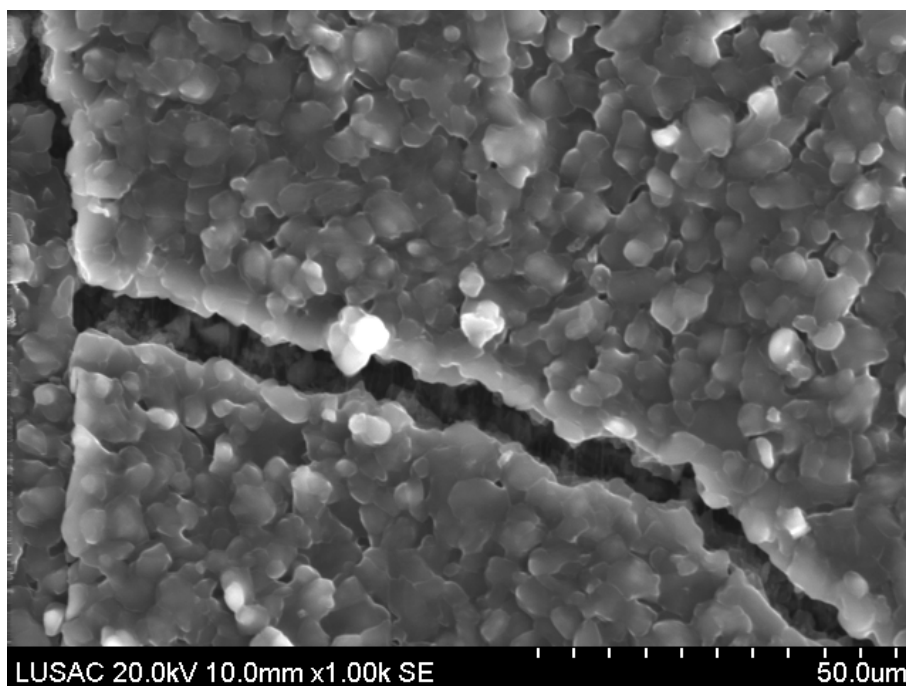
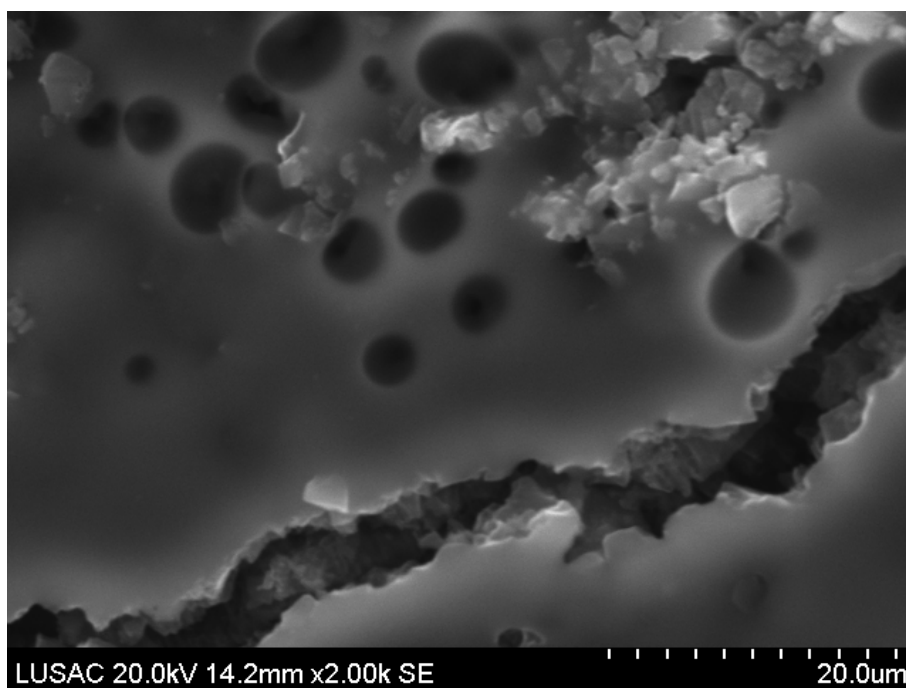


Figura 31 - Elettrodo positivo, tempo di invecchiamento 1000 h

È importante segnalare anche l'analisi fatta sul supercondensatore esploso dopo 570h di invecchiamento. La superficie presenta una grossa quantità di deposito di fluoro, maggiore anche rispetto al supercondensatore invecchiato per 1000h.

In più è possibile vedere, in alcuni punti, delle cricche significative.



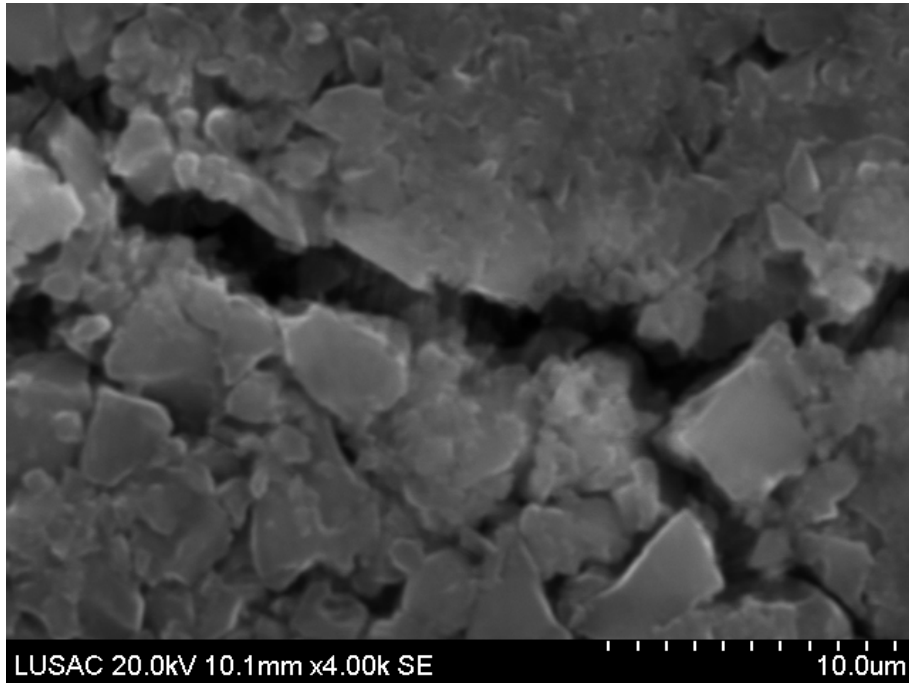


Figure 32 – esploso dopo 570 h – deposito di fluoro sulla superficie e fratture

Elettrodo negativo

La superficie dell'elettrodo negativo non presenta grosse fratture superficiali. Risulta essere danneggiato con il tempo di invecchiamento, ma in minor quantità rispetto all'elettrodo positivo.

La parte interna dell'elettrodo è più danneggiata rispetto alla parte esterna e sono presenti alcune microfrotture sulla superficie.

L'unico campione che presenta delle fratture rilevanti, è quello relativo al supercondensatore esploso dopo 570 h.

Come per l'elettrodo positivo, vediamo prima la superficie del supercondensatore non soggetto ad invecchiamento.

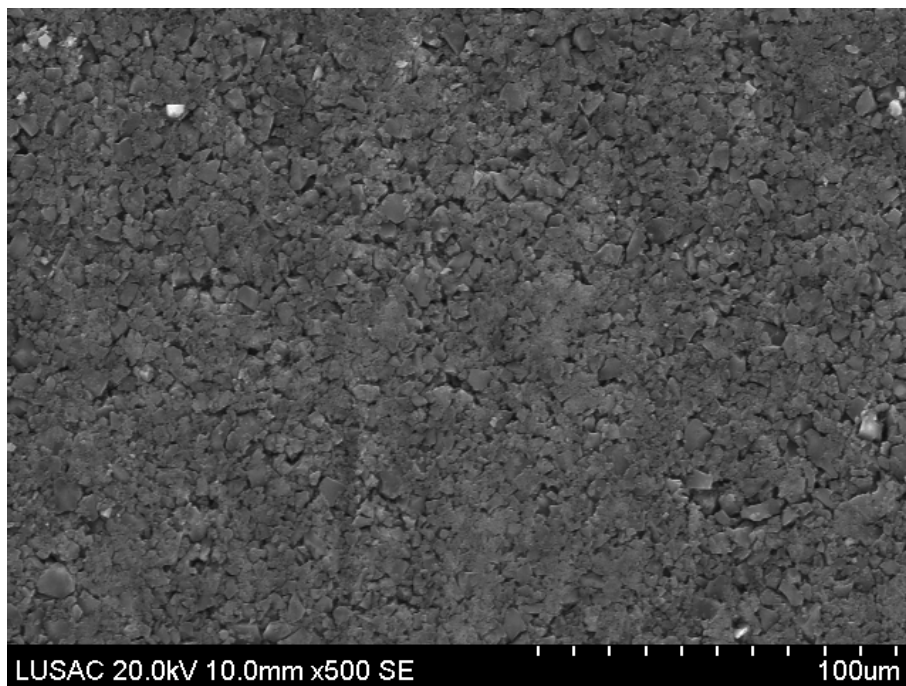


Figura 33 - Elettrodo negativo, tempo di invecchiamento 0 h

Dopo 115h di invecchiamento si iniziano a vedere delle fratture sulla superficie, ma nulla di particolarmente rilevante.

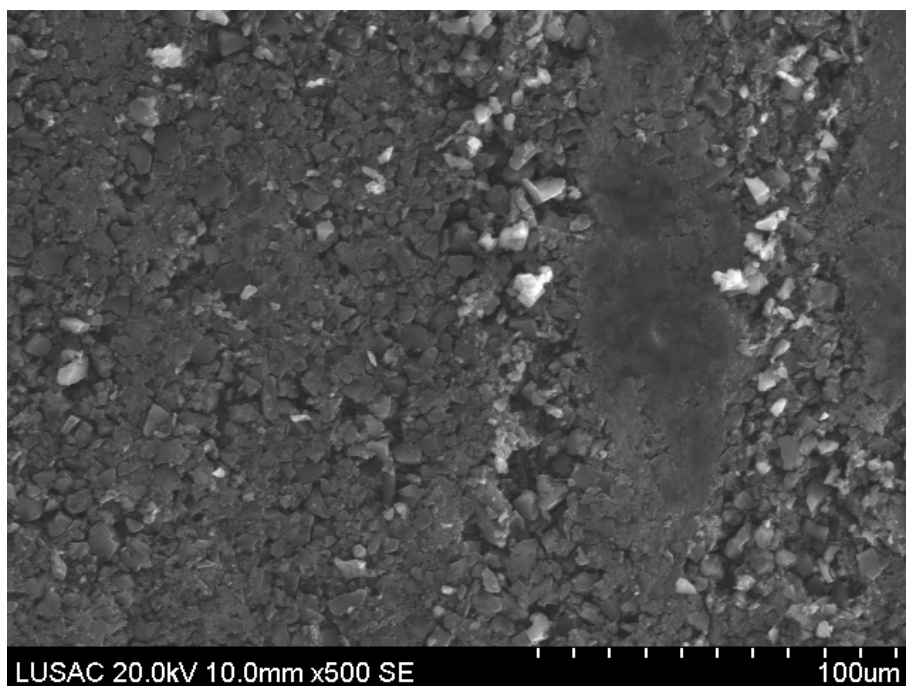


Figura 34 - Elettrodo negativo, tempo di invecchiamento 115 h

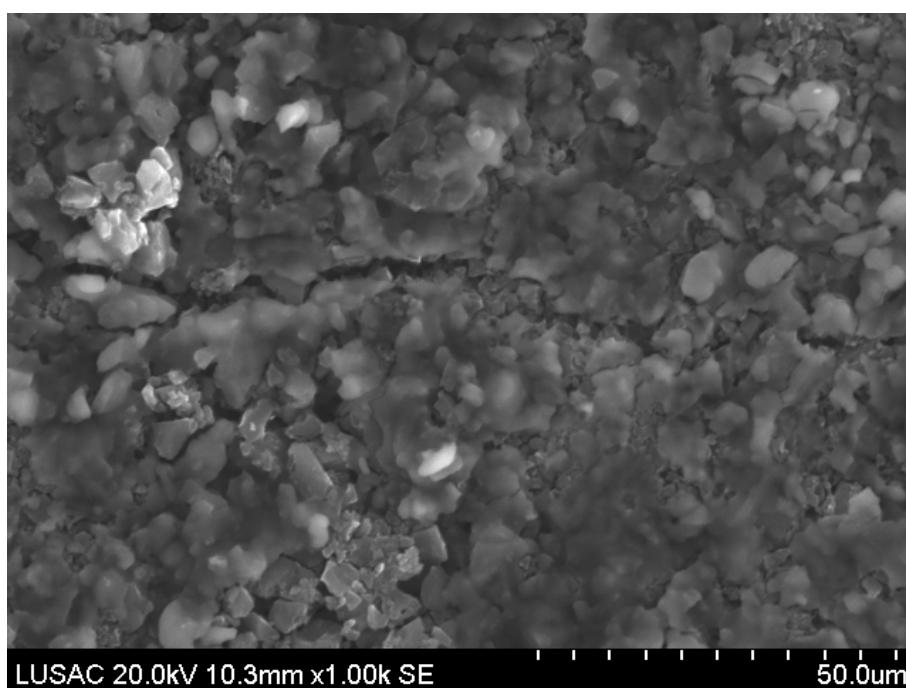


Figura 35 - Elettrodo negativo, tempo di invecchiamento 115 h

Dopo 480h di invecchiamento le fratture sulla superficie continuano ad essere abbastanza piccole.

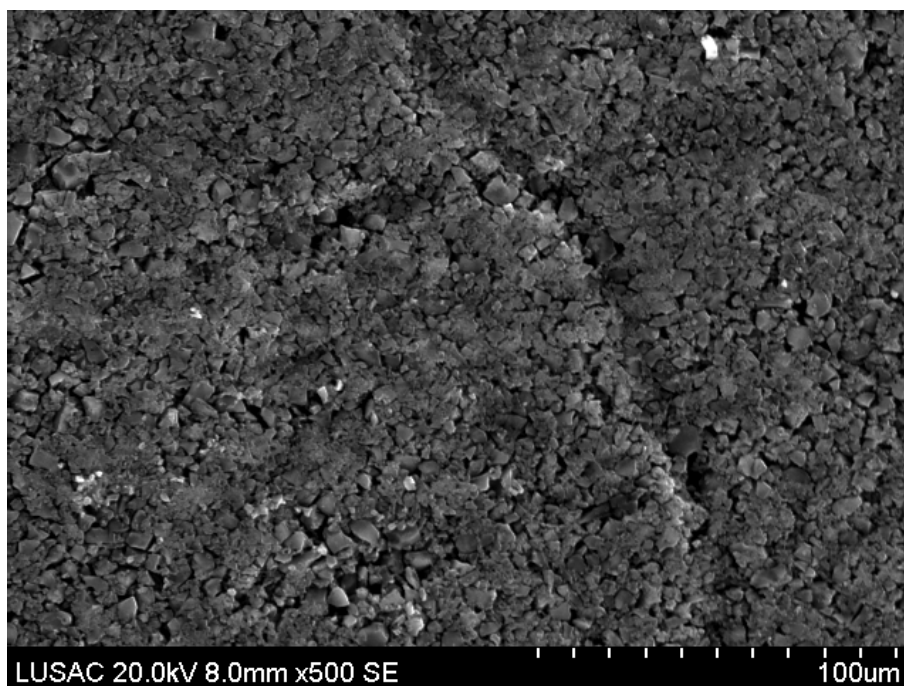


Figura 36 - Elettrodo negativo, tempo di invecchiamento 480 h

Infine, come detto precedentemente, anche dopo 1000h di invecchiamento, la superficie dell'elettrodo negativo non presenta particolare deterioramento dovuto all'effetto del tempo di invecchiamento.

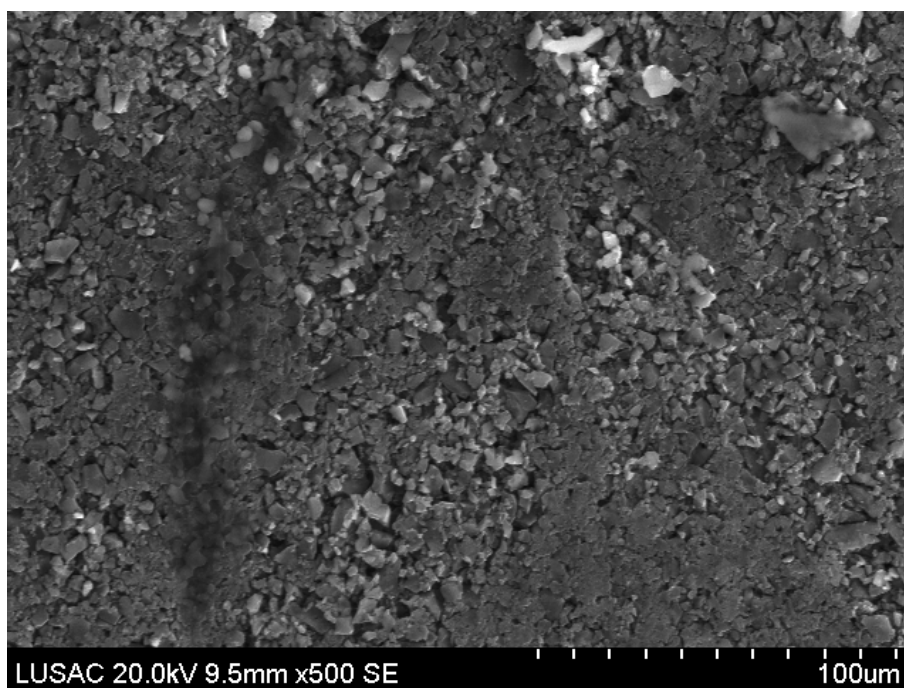


Figura 37 - Elettrodo negativo, tempo di invecchiamento 1000 h

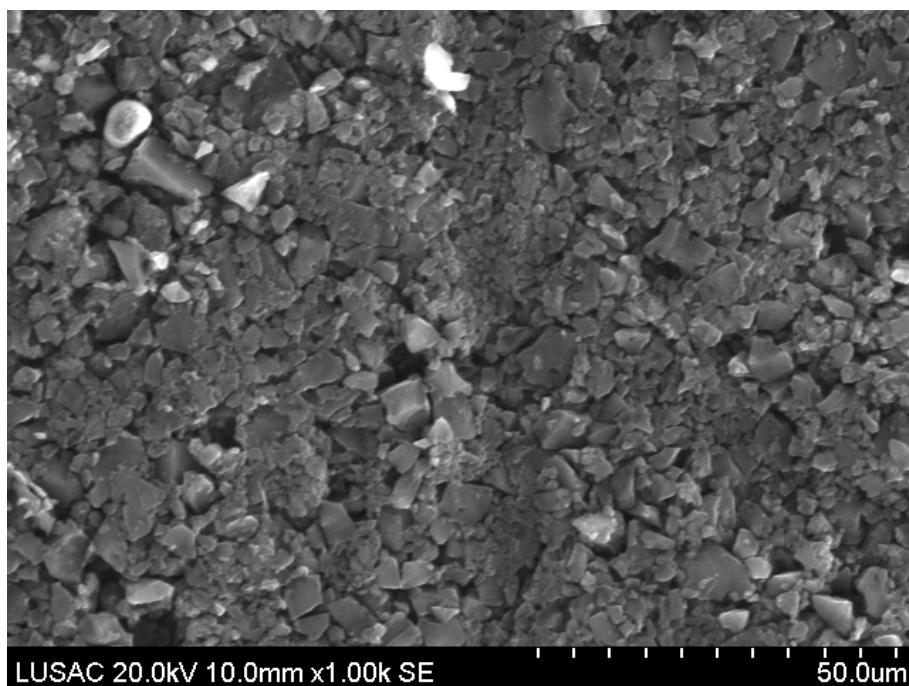
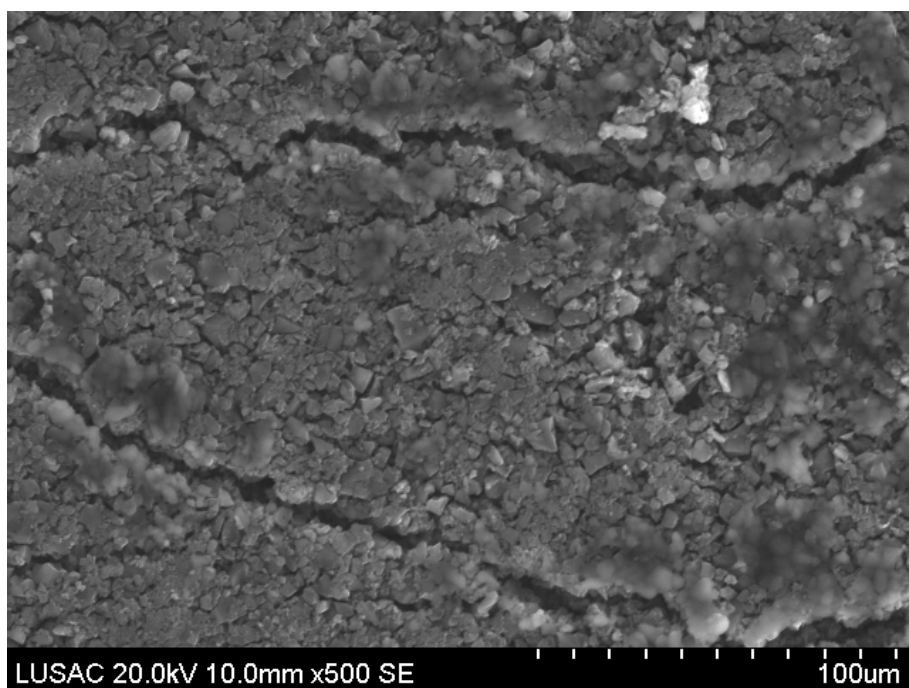


Figura 38 - Elettrodo negativo, tempo di invecchiamento 1000 h

Così come per l'elettrodo positivo, invece, da segnalare una buona quantità di cricche e depositi sulla superficie dell'elettrodo negativo del supercondensatore esploso dopo 570h di invecchiamento.



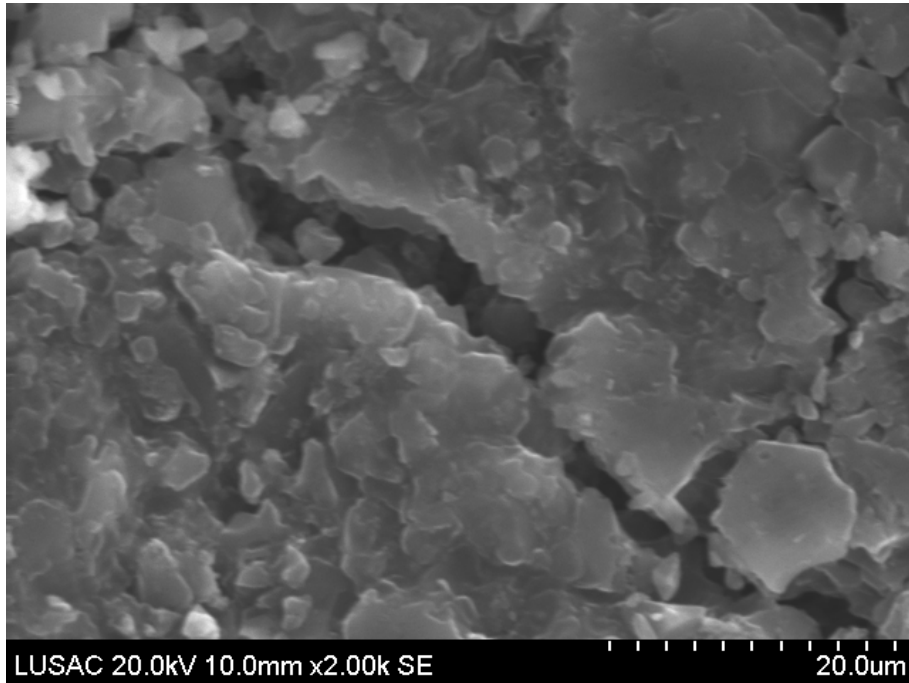


Figura 39 - esploso dopo 570 h – deposito di fluoro sulla superficie e fratture

3.3 Analisi chimica (EDS)

Per quanto riguarda l'analisi chimica, in tutti i campioni analizzati, i principali elementi presenti sulla superficie dell'elettrodo sono Carbonio e Boro.

Sono presenti anche piccole quantità di Alluminio, Ossigeno e Fluoro.

La quantità (percentuale in peso) degli elementi non cambia con il tempo di invecchiamento.

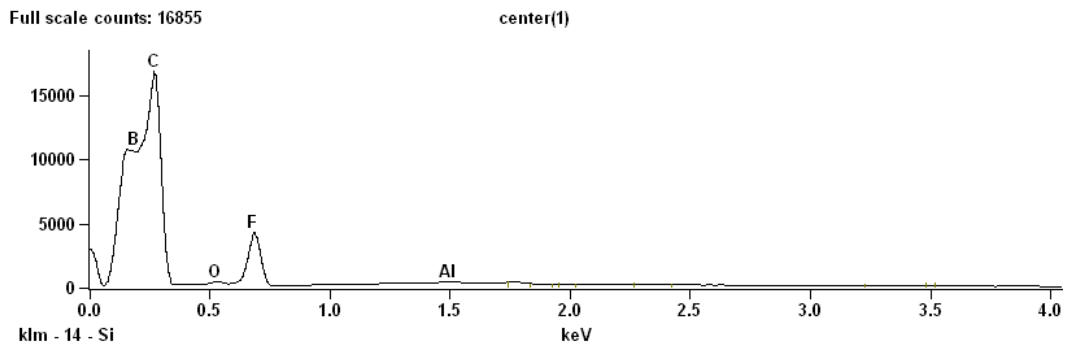


Figura 40 - Analisi chimica del supercondensatore nuovo

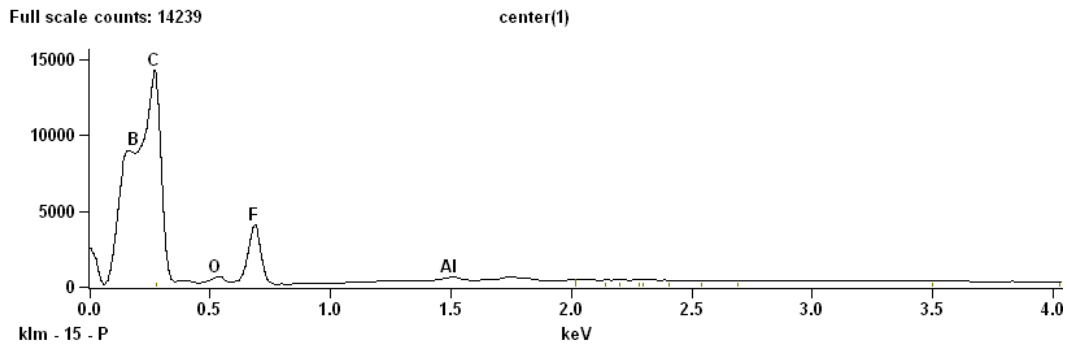


Figura 41 - Analisi chimica dopo 1000h di invecchiamento

Nelle due figure sopra vediamo l'analisi chimica applicata in un punto della superficie dell'elettrodo positivo di un supercondensatore nuovo e di uno invecchiato di 1000h.

Possiamo vedere come gli elementi presenti sulla superficie sono gli stessi in entrambe le situazioni.

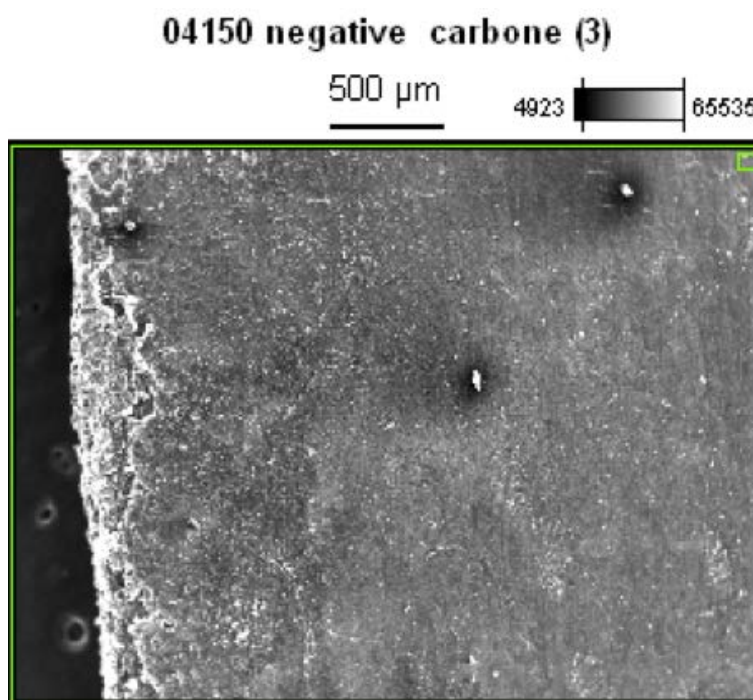
I depositi di fluoro in prossimità del rivestimento metallico riscontrati con il microscopio elettrico a scansione, vengono confermati anche dall'analisi chimica.

Tabella 2 – EDS – quantità di elementi presente sulla superficie degli elettrodi

	NEW	115h	248h	480h	570h	1000h
B	37.72	37.82	35.95	36.29	37.85	37.79
C	47.22	47.49	47.15	49.26	46.68	46.40
O	3.66	4.07	3.67	3.78	4.03	3.66
F	11.29	10.56	13.13	10.53	11.31	12.05
Al	0.11	0.06	0.10	0.14	0.13	0.10
TOT	100	100	100	100	100	100

Vediamo un esempio di distribuzione degli elementi sulla superficie del supercondensatore.

In questo caso specifico abbiamo preso l'elettrodo negativo del supercondensatore nuovo.



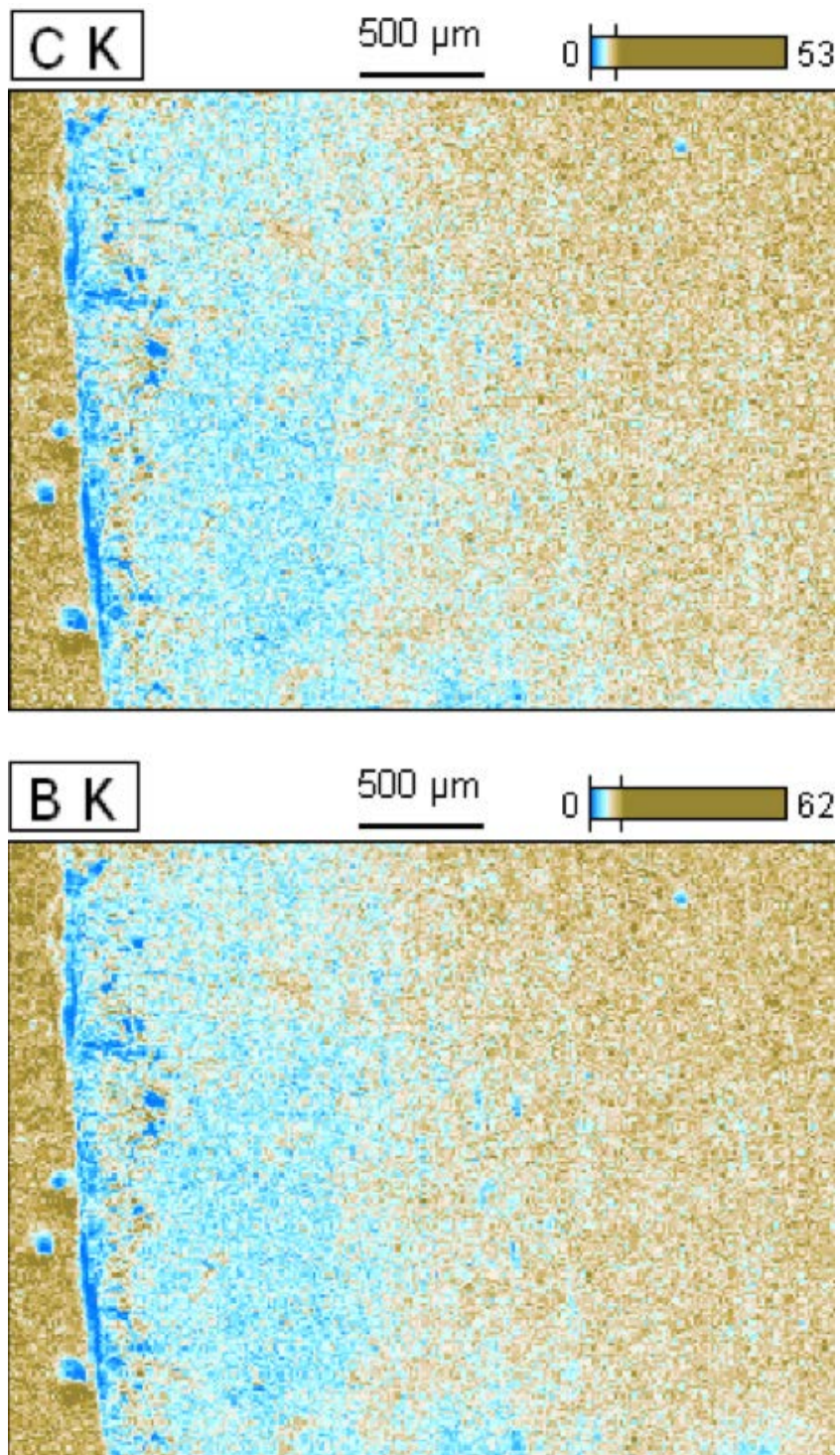


Figure 42 – Esempio di distribuzione degli elementi in prossimità del rivestimento metallico (elettrodo negativo, tempo di invecchiamento 0 h)

La prima immagine della figura mostra la superficie dell'elettrodo vista dal microscopio elettronico a scansione.

Nelle successive tre figure, invece, vediamo la distribuzione degli elementi sulla superficie (Fluoro, Boro e Carbonio). In giallo l'elemento scelto, in azzurro la superficie dell'elettrodo.

3.4 Analisi BET

I risultati ottenuti dall'analisi BET non possono essere considerati molto rilevanti, in quanto la difficoltà nella preparazione del campione ha influenzato l'andamento dell'analisi. I possibili residui di elettrolita, non del tutto evaporati, possono aver causato dei risultati non conformi alle aspettative.

Elettrodo positivo

L'area superficiale specifica presenta dei valori simili per quasi tutti i campioni analizzati. Solamente il supercondensatore esploso (dopo 570 h di invecchiamento) presenta un valore dell'area superficiale molto più piccolo rispetto agli altri, ma è un valore che non può essere preso in considerazione per l'interpretazione dei risultati.

Tabella 3 - Area superficiale specifica nell'elettrodo positivo.

	t invecchiamento (h)	Area superficiale specifica (m²/g)
NEW	0	640
4150	115	735
6218	248	592
6175	480	656
09190 (esploso)	570	139
8380	1000	921

La tabella mostra che l'area superficiale specifica si mantiene sui valori di 700/900 m²/g per tutti gli elettrodi, a parte una netta diminuzione per il supercondensatore esploso. Questo dato non può essere preso in considerazione, in quanto falsato da un eccessivo deposito di acetonitrile sulla superficie.

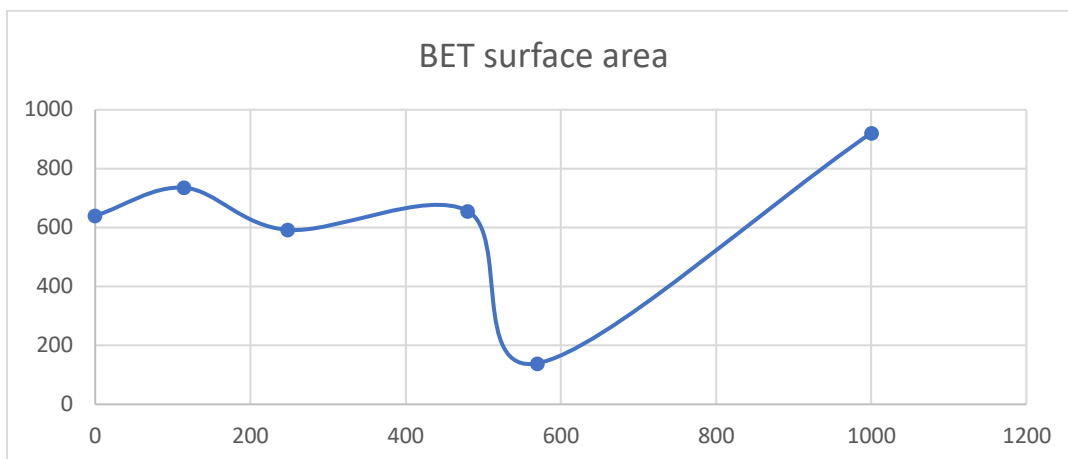


Figura 43 - Area superficiale specifica in funzione del tempo di invecchiamento

Nel grafico si può vedere meglio l'andamento dell'area superficiale in funzione del tempo di invecchiamento e si sottolinea il fatto che l'area superficiale si mantiene pressoché costante con un aumento verso la fine dell'invecchiamento dovuto alle fratture creatasi, che abbiamo visto con il microscopio a scansione, e all'aumento della porosità, che possiamo vedere nel grafico sotto.

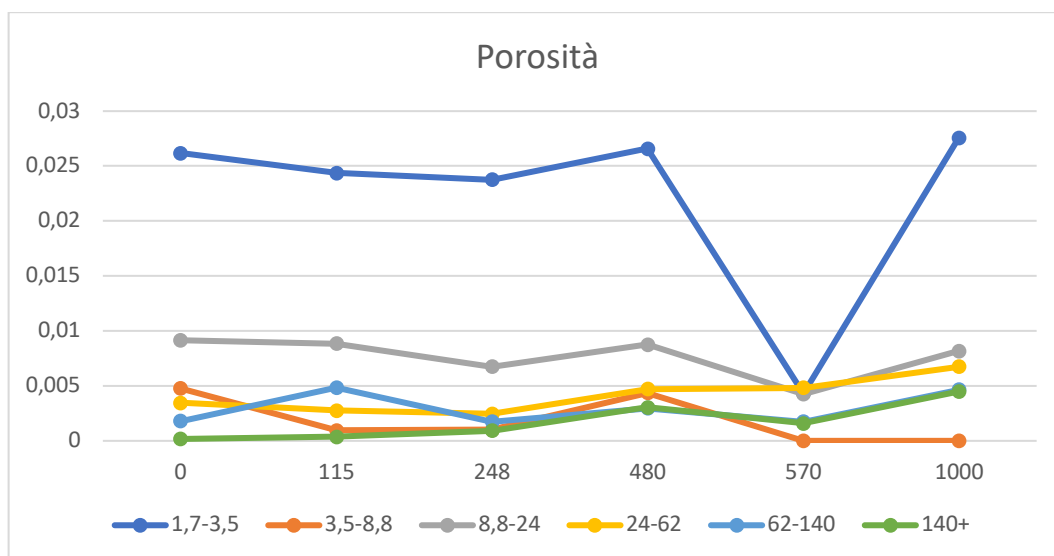


Figura 44 - Porosità in funzione del tempo di invecchiamento

Anche per quanto riguarda la porosità, il grafico mostra un andamento pressoché costante, con un aumento verso la fine dell'invecchiamento e con una concentrazione maggiore di piccoli pori rispetto ai pori più grandi.

Elettrodo negativo

Per l'elettrodo negativo l'andamento dell'area superficiale e della porosità risulta essere molto simile a quello dell'elettrodo positivo.

Tabella 4 – Area superficiale specifica dell'elettrodo negativo

	t ageing (h)	BET surface area (m²/g)
NEW	0	658
4150	115	894
6218	248	636
6175	480	695
09190 (exploded)	570	393
8380	1000	1237

In questo caso è possibile notare che la diminuzione dell'area superficiale sul supercondensatore esploso è meno marcata rispetto all'elettrodo positivo.

In più è necessario sottolineare che l'analisi fatta sul campione 04140 (tempo di invecchiamento di 115h) non risulta attendibile, in quanto vi sono state aggiuntive difficoltà nella preparazione del campione e nella successiva analisi, che è stata fatta due volte. Inoltre, il valore dell'area superficiale risulta essere non conforme ai risultati attesi.

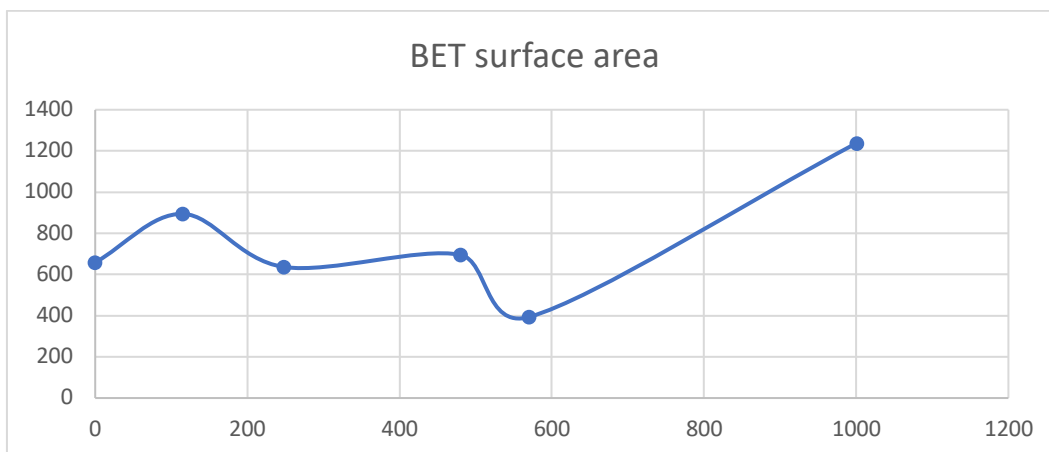


Figura 45 - Area superficiale specifica in funzione del tempo di invecchiamento

Oltre al valore non conforme di area superficiale, non è stato possibile ricavare i valori di porosità dalle due analisi del campione 04150.

E' possibile comunque vedere l'andamento della porosità simile a quello dell'elettrodo positivo.

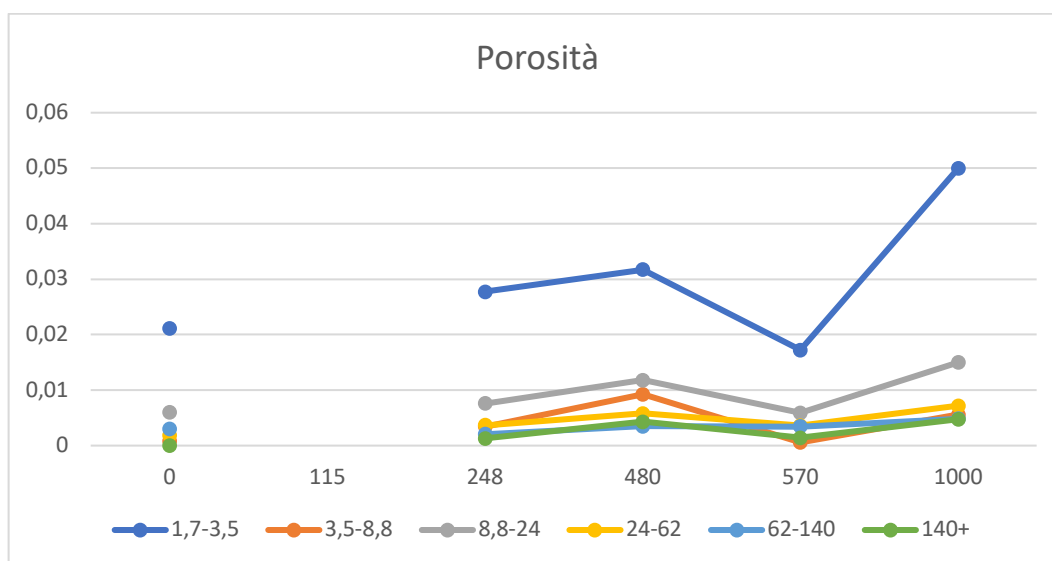


Figura 46 - Porosità in funzione del tempo di invecchiamento

Anche in questo caso vi è una maggiore concentrazione di piccoli pori rispetto ai pori più grandi.

L'andamento della quantità di pori rispetto al tempo di invecchiamento risulta sempre crescente, come aspettato.

CONCLUSIONI

In questo lavoro abbiamo avuto dei buoni risultati nella caratterizzazione elettrica e nell'analisi al microscopio elettronico a scansione (SEM).

Per quanto riguarda l'analisi BET per l'area superficiale specifica e la dimensione e distribuzione dei pori, i risultati non sono stati precisi e affidabili, in quanto sono state riscontrate delle difficoltà non aspettate nella preparazione dei campioni da utilizzare.

Nella caratterizzazione elettrica, è stato riscontrata una diminuzione del valore della capacità col tempo di invecchiamento, in conformità con i dati sperimentali.

La resistenza, invece, ha mostrato degli strani comportamenti in due dispositivi. Essa cresce con il tempo di invecchiamento, come aspettato, fino al tempo di 500h; dopo cresce e decresce senza regole, comportamento dovuto principalmente all'aumento della pressione interna del dispositivo e alle conseguenti perdite di elettrolita.

Analizzando la superficie degli elettrodi dei supercondensatori con il microscopio elettronico a scansione (SEM) si nota come il deterioramento della superficie sia diverso nei due elettrodi, positivo e negativo.

L'elettrodo positivo presenta un maggior numero di fratture e depositi di sostanze, dovuti alla decomposizione dell'elettrolita, rispetto all'elettrodo negativo.

Questi depositi di sostanze vengono fuori dall'analisi chimica (EDS), in modo particolare sono stati riscontrati depositi di fluoro sulla superficie degli elettrodi, con maggiore concentrazione sulle parti esterne.

Gli elementi presenti sugli elettrodi risultano essere per la maggior parte carbonio e boro, con tracce di ossigeno ed alluminio.

L'area superficiale misurata dall'analisi BET risulta essere del valore di 800/900 m²/g per tutti gli elettrodi analizzati. L'andamento della quantità dei pori è crescente con il tempo di invecchiamento, con una maggior quantità di pori di piccoli diametri.

Altre analisi dovranno essere fatte per poter studiare meglio il deterioramento dei materiali con il tempo di invecchiamento:

XRD (X-ray diffraction) per vedere le differenti fasi sulla superficie degli elettrodi;
XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) per analizzare gli elementi sulla superficie degli elettrodi in modo più accurato rispetto all'analisi chimica (EDS) del microscopio elettronico a scansione;

Ripetere in maniera più accurata l'analisi BET, con una preparazione dei campioni più semplice

BIBLIOGRAFIA

- Aloisi, Ilaria, Giuliana Taglieri, e Pier Ugo Foscolo. 2013. «Caratterizzazione strutturale e morfologica di sorbenti dell' anidride carbonica». *ENEA, Report RdS/2013/210*: 1–28.
- Azaïs, Philippe et al. 2007. «Causes of supercapacitors ageing in organic electrolyte». *Journal of Power Sources* 171(2): 1046–53.
- Barrón, Vidal. 2016. «X ray powder diffraction Laue 1914». : 5–8.
- Bhambhani, M. R., P. A. Cutting, K. S W Sing, e D. H. Turk. 1972. «Analysis of nitrogen adsorption isotherms on porous and nonporous silicas by the BET and α s methods». *Journal of Colloid And Interface Science* 38(1): 109–17.
- Bittner, A. M., et al. 2012 “Ageing of electrochemical double layer capacitors” *Journal of power sources* 203: 262-273
- Bohlen, Oliver, Julia Kowal, e Dirk Uwe Sauer. 2007. «Ageing behaviour of electrochemical double layer capacitors». *Journal of Power Sources* 173(1): 626–32.
- Borile, F., and C. Donolato. 1973 "Il microscopio elettronico a scansione e le sue applicazioni in metallurgia." *La metallurgia italiana* 7: 425-434.
- Braun, A. et al. 2002. «Evolution of BET internal surface area in glassy carbon powder during thermal oxidation». *Carbon* 40(3): 375–82.
- Centeno, T. A., e F. Stoeckli. 2006. «On the specific double-layer capacitance of activated carbons, in relation to their structural and chemical properties». *Journal of Power Sources* 154(1): 314–20.
- Centeno, T. A., e F. Stoeckli. 2010. «The assessment of surface areas in porous carbons by two model-independent techniques, the DR equation and DFT». *Carbon* 48(9): 2478–86. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2010.03.020>.
- Cericola, D., R. Kötz, e A. Wokaun. 2011. «Effect of electrode mass ratio on aging of activated carbon based supercapacitors utilizing organic electrolytes». *Journal of Power Sources* 196(6): 3114–18. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.11.157>.
- Chusuei, Charles C., and D. Wayne Goodman. 2002. "X-ray photoelectron spectroscopy." *Encyclopedia of physical science and technology* 17: 921-938.
- Cingano, Giovanni. 2011. «IL SUPERCONDENSATORE : CARATTERISTICHE e PROSPETTIVE». : 1–27.
- Dollimore, D., and G. R. Heal. 1964 "An improved method for the calculation of pore size distribution from adsorption data." *Journal of Applied Chemistry* 14.3: 109-114.
- Energy, E D X, e Dispersive X-ray. «Spettroscopia EDX». : 1–3.
- Fagerlund, Göran. 1973. "Determination of specific surface by the BET method." *Matériaux et Construction* 6.3: 239-245.

- Fernández, J. A. et al. 2009. «Effect of mesoporosity on specific capacitance of carbons». *Carbon* 47(6): 1598–1604.
- Groen, Johan C., Louk A.A. Peffer, e Javier Pérez-Ramírez. 2003. «Pore size determination in modified micro- and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis». *Microporous and Mesoporous Materials* 60(1–3): 1–17.
- Gualous, H. et al. 2010. «Supercapacitor ageing at constant temperature and constant voltage and thermal shock». *Microelectronics Reliability* 50(9–11): 1783–88. <http://dx.doi.org/10.1016/j.microrel.2010.07.144>.
- Horvath, G. and Kawazoe, K. 1983. «Method for calculation effective pore size distribution in molecular sieve carbon». *J. Chem. Eng. Japan* 16(12): 470–75.
- Kötz, R., M. Hahn, e R. Gally. 2006. «Temperature behavior and impedance fundamentals of supercapacitors». *Journal of Power Sources* 154(2): 550–55.
- Kötz, R., P. W. Ruch, e D. Cericola. 2010. «Aging and failure mode of electrochemical double layer capacitors during accelerated constant load tests». *Journal of Power Sources* 195(3): 923–28.
- Kurzweil, P, B Frenzel, e R Gally. 2005. «Capacitance Characterization Methods and Ageing Behaviour of Supercapacitors». *The 15th International seminar on double layer capacitors: 5–7*. http://www.hawaw.de/fileadmin/user_upload/users/ku/PK_Florida2005.pdf.
- Kurzweil, P., e M. Chwistek. 2008. «Electrochemical stability of organic electrolytes in supercapacitors: Spectroscopy and gas analysis of decomposition products». *Journal of Power Sources* 176(2): 555–67.
- Lajnef, W. et al. 2007. «Characterization methods and modelling of ultracapacitors for use as peak power sources». *Journal of Power Sources* 168(2): 553–60.
- Landers, John, Gennady Yu Gor, e Alexander V. Neimark. 2013. «Density functional theory methods for characterization of porous materials». *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 437: 3–32. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.01.007>.
- Leddy, Neal. 2006. «Presentation_Surface Area and Porosity». *Developments in Clay Science* 1(C): 1–28.
- Lewandowski, Andrzej, Pawel Jakobczyk, e Maciej Galinski. 2012. «Capacitance of electrochemical double layer capacitors». *Electrochimica Acta* 86: 225–31. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.10.083>.
- More, Doll. 1964. «an Improved Method for the Calculation of Pore». 2(3).
- Ratajczak, Paula, Krzysztof Jurewicz, and François Béguin. 2014 "Factors contributing to ageing of high voltage carbon/carbon supercapacitors in salt aqueous electrolyte." *Journal of Applied Electrochemistry* 44.4: 475-480.
- Ruch, P. W. et al. 2010. «A comparison of the aging of electrochemical double layer capacitors with acetonitrile and propylene carbonate-based electrolytes at elevated voltages». *Electrochimica Acta* 55(7): 2352–57. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2009.11.098>.

- Ruch, P. W. et al. 2010. «Aging of electrochemical double layer capacitors with acetonitrile-based electrolyte at elevated voltages». *Electrochimica Acta* 55(15): 4412–20. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2010.02.064>.
- Ruch, P. W., et al. 2010. "Aging of electrochemical double layer capacitors with acetonitrile-based electrolyte at elevated voltages." *Electrochimica Acta* 55.15: 4412- 4420.
- Seaton, N. A., J. P.R.B. Walton, e N. quirke. 1989. «A new analysis method for the determination of the pore size distribution of porous carbons from nitrogen adsorption measurements». *Carbon* 27(6): 853–61.
- Umemura, T. et al. 2004. «Life expectancy and degradation behavior of electric double layer capacitor part I». : 944–48.
- Walton, Krista S., e Randall Q. Snurr. 2007. «Applicability of the BET method for determining surface areas of microporous metal-organic frameworks». *Journal of the American Chemical Society* 129(27): 8552–56.
- Zhu, M. et al. 2008. «Chemical and electrochemical ageing of carbon materials used in