



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Energetica

**LA SPETTROSCOPIA ELETTRICA A LARGA BANDA
NELLO STUDIO DI CONDUTTORI IONICI PER LO
STOCCAGGIO E LA CONVERSIONE DI ENERGIA
(THE BROADBAND ELECTRIC SPECTROSCOPY IN THE
STUDY OF ION CONDUCTING MATERIALS FOR ENERGY
STORAGE AND CONVERSION)**

Laureando

Michele Piccolo

Relatore

Prof. Massimo Guarnieri

Co-relatore

Prof. Vito Di Noto

Controrelatore

Prof. Matteo Bertocco

*A chi per me c'è stato,
a chi per me c'è,
a chi per me ci sarà.*

Sommario

Grazie ai recenti sviluppi, gli accumulatori elettrochimici a base di magnesio sono diventati un valido candidato per lo sviluppo di sistemi di stoccaggio dell'energia. Il basso costo e la bassa pericolosità dei materiali utilizzati rendono le batterie al magnesio un fronte di ricerca aperto e molto promettente. La realizzazione di prototipi innovativi, con migliori prestazioni, è direttamente collegabile allo sviluppo di nuovi elettroliti in grado di soddisfare le necessità di stabilità elettrochimica e termica. Per ampliare le conoscenze su questi materiali ed avere nuove informazioni sui complessi meccanismi di conduzione degli ioni di magnesio, è necessario sviluppare nuove tecniche di indagine. La spettroscopia elettrica a larga banda è una tecnica che permette di approfondire l'analisi in questi materiali.

Nel lavoro di tesi è stato messo a punto e testato un nuovo sistema di misura, basato su un Network Analyzer ed una sonda coassiale, per permettere la misurazione della permittività elettrica complessa dei materiali analizzati in un range di frequenze da 300 kHz a 20 GHz. Quest'apparato è stato quindi modificato per poter essere utilizzato in una camera termostata, in flusso di azoto, che permette una precisa regolazione della temperatura da -150 a 150 °C. Infine, è stato realizzato un porta-campione che permettesse di caricare i materiali da analizzare all'interno di un dry box e li mantenesse isolati dall'ambiente esterno durante tutta l'operazione di misura. Infatti, gli elettroliti studiati non devono essere contaminati da ossigeno o acqua.

Sono quindi stati sintetizzati due diversi elettroliti, basati sul polimero PEG400, sul liquido ionico EMImBF₄ ed il sale δ -[MgCl₂]_n. Per ciascuno, sono stati realizzati campioni a varie concentrazioni di magnesio e la loro permittività complessa è stata misurata al variare della frequenza e della temperatura. I dati sono stati elaborati per consentire lo studio delle proprietà elettriche e di conduzione di questi materiali. In tutti gli elettroliti sono stati osservati dei rilassamenti dielettrici, alcuni dei quali mai descritti prima d'ora, che hanno consentito di ipotizzare meccanismi di riorganizzazione molecolare legati alla conduzione degli ioni di magnesio.

Abstract

Due to recent developments, magnesium-based electrochemical systems are becoming a valid candidate for energy storage systems. The low cost and the improved safety of the materials make magnesium batteries a very promising avenue for research. The development of new prototypes with improved performance is connected to the preparation of new electrolytes with a high thermal and electrochemical stability. To extend our knowledge in these materials and to achieve a better understanding of the conduction mechanism of magnesium ions, it is necessary to develop new characterization techniques. Broadband electrical spectroscopy allows to improve the understanding of these materials.

In this experimental thesis, a new instrumental setup designed around an Agilent coaxial probe coupled with an Agilent network analyzer is developed, tested and implemented for the study of novel electrolyte materials. This GHz Broadband Electrical Spectroscopy (G-BES) instrument is capable of measuring the electrical response of liquid materials in an oxygen- and water-free atmosphere in the temperature range between 123 K and 423 K and in the range from 300 kHz to 20 GHz. The sample case is conceived to hold the minimum necessary amount of sample and can be filled inside a dry box to avoid contamination with water and oxygen.

Two electrolytes are prepared. The first is based on the PEG400 polymer, and the second on the EMImBF₄ ionic liquid; both include the δ -[MgCl₂]_n salt. Each sample family is comprised by several different salt concentrations; the complex permittivity is measured as a function of frequency and temperature. The data is elaborated to study the electrical properties and the dielectric relaxations, some of which have never been previously reported. These results allow to propose hypotheses of the mechanism of molecular reorganization, which is connected to the conduction of magnesium ions in these electrolytes.

Ringraziamenti

Grazie a Francesca, l'angolino di cielo che illuminava i miei giorni attraverso la finestrella del laboratorio. Grazie per essermi stata vicino e avermi fatto sentire amato, anche nei momenti più difficili. Grazie di tutto quello che hai fatto per me, soprattutto per quello che hai fatto senza che io me ne rendessi conto e per il quale non ti ho ancora ringraziato.

Grazie ai miei genitori, per avermi sempre sostenuto, avermi dato la vostra totale fiducia e avermi dato i mezzi per raggiungere questo importante traguardo. Grazie ai miei parenti, per avermi sempre supportato e per essere con me in questo momento importante della mia vita. Grazie a Rita e Donato, per tutte le volte che mi avete accolto nella vostra casa, come se fossi vostro figlio.

Grazie al Prof. Guarnieri e al Prof. Di Noto, per aver creduto in me, per la pazienza portata e per avermi dato la possibilità di fare questa tesi sperimentale. Non so se nel mio futuro avrò ancora la fortuna di lavorare in un laboratorio, ma questa è stata davvero un'importante e gratificante opportunità che mi è stata data che ricorderò sempre con nostalgia.

Grazie a Enrico, Federico, Gioele, Giuseppe, Gwen, Jonas, Ketì, Matteo e Sandra per tutto l'aiuto che mi avete dato, per tutto quello che mi avete insegnato e per essere stati degli amici, prima che dei colleghi.

Grazie a tutti i tecnici delle officine e dei laboratori, per la pazienza e la disponibilità.

Grazie a tutti i miei amici, per aver colorato le mie giornate di gioia ed aver condiviso con me tanti bei momenti da ricordare.

Indice

Sommario	iv
Ringraziamenti	vii
Elenco delle figure	xvi
Elenco delle tabelle	xvii
Tabella dei simboli	xix
1 Introduzione	1
1.1 Scopo della tesi	2
1.2 Struttura della tesi	3
1.3 Scenari di sviluppo IPCC	4
1.4 Batterie	11
1.4.1 Principio di funzionamento	12
1.4.2 Batterie a base di magnesio	15
1.4.3 Vantaggi e svantaggi delle batterie al magnesio	16
1.4.4 Inquadramento della tesi nell'ambito della ricerca sulle batterie al magnesio	19
1.5 Applicazioni nell'Ingegneria Energetica	21
2 Broadband Electric Spetctroscopy (BES)	23
2.1 Principi base della Spettroscopia Elettrica	24
2.2 Tipi di Polarizzazione	26
2.2.1 Componenti fondamentali della polarizzazione molecolare	27
2.2.2 Componenti fondamentali della polarizzazione in scala macroscopica	35
2.3 Teoria dei Rilassamenti Dielettrici	41
2.3.1 Tipi di rilassamento dielettrico in sistemi complessi	42
2.3.2 Equazioni generali per l'analisi nel dominio della frequenza di $\sigma^*(\omega)$ e $\varepsilon^*(\omega)$	45
2.4 Interpretazione degli Spettri	45
2.5 Tecniche di Spettroscopia Elettrica	53
2.5.1 Condensatore Piano o Medodo ad Elettrodi Paralleli . . .	55
2.5.2 Sonda Coassiale	57
2.5.3 Cavità Risonante	58
2.5.4 Metodi in Trasmissione	60

3	BES con sonda coassiale	65
3.1	Sonda Coassiale	66
3.1.1	Circuito equivalente semplificato	66
3.1.2	Modello quasi-statico	71
3.1.3	Modelli avanzati e setup della sonda coassiale	73
3.1.4	Importanza della calibrazione	76
3.1.5	Il modello adottato	77
3.2	Vectorial Network Analyzer	82
3.2.1	I parametri S	82
3.2.2	Funzionamento di un Vectorial Network Analyzer	85
3.2.3	<i>Agilent Technologies</i> E5071C VNA	90
3.3	Modulo di calibrazione elettronica (ECal)	91
3.4	Sistema di controllo della temperatura	93
3.5	Cella per le misure ad alta frequenza	95
3.5.1	Supporto per la sonda coassiale	96
3.5.2	Porta campione ermetico	98
3.6	Esecuzione delle misure ad alta frequenza	100
4	Preparazione dei materiali	105
4.1	Delta Cloruro di Magnesio δ -[MgCl ₂] _n	106
4.1.1	Purificazione del 1-clorobutano	106
4.1.2	Prelievo e pesata del magnesio	106
4.1.3	Preparazione della vetreria	107
4.1.4	Sintesi del δ -[MgCl ₂] _n	108
4.2	Elettrolita PEG400/ δ -[MgCl ₂] _n	116
4.3	Elettrolita EMImBF ₄ / δ -[MgCl ₂] _n	119
5	Studio dell'elettrolita PEG400/δ-[MgCl₂]_n	125
5.1	Presentazione dei risultati	126
5.2	Analisi degli spettri	126
5.3	Discussione dei risultati	131
6	Studio dell'elettrolita EMImBF₄/δ-[MgCl₂]_n	135
6.1	Presentazione dei risultati	136
6.2	Analisi degli spettri	136
6.3	Discussione dei risultati	149
7	Conclusioni	153
	Bibliografia	155

Elenco delle figure

1.1	Andamento della crescita della popolazione mondiale dal 1950 al 2010 e scenari fino al 2100	4
1.2	Serie storica e scenari di consumo dell'energia primaria e della penetrazione delle fonti carboniose, al 2100	5
1.3	Scenari di emissioni di CO ₂ e dell'andamento della temperatura media superficiale al 2100	6
1.4	Proiezioni geografiche degli incrementi di temperatura media superficiale	8
1.5	Serie storiche delle concentrazioni di anidride carbonica, metano ed ossidi di azoto in atmosfera	9
1.6	Andamento delle emissioni di gas serra ripartite per macrosettori, dal 1970 al 2004	10
1.7	Schema di funzionamento generale di una cella elettrochimica	13
2.1	Polarizzazione di un dielettrico inserito in un condensatore piano	24
2.2	Andamento della polarizzazione in un materiale	28
2.3	Rappresentazione di un dipolo immerso in un campo elettrico	28
2.4	Polarizzazione elettronica	29
2.5	Polarizzazione ionica	30
2.6	Momento di dipolo di un liquido composto da molecole polari	31
2.7	Momento di dipolo di un liquido composto da molecole polari	31
2.8	Profili di $\varepsilon'(\omega)$ e $\varepsilon''(\omega)$ risultanti dall'equazione di Debye	34
2.9	Andamento della densità di carica $\rho(z, t)$ e del campo elettrico $E(z, t)$ in un materiale posto tra due elettrodi paralleli	36
2.10	Circuito equivalente applicabile per un fenomeno di polarizzazione elettrodica	38
2.11	Schematizzazione della polarizzazione di interfaccia	39
2.12	Rappresentazione e circuito equivalente del modello a 2 strati	39
2.13	Esempi dell'andamento di $\tan \delta$ in funzione della temperatura e della frequenza	42
2.14	Andamento di ε'' in una membrana idratata di Nafion [®]	46
2.15	Spettri elettrici della permittività e della conducibilità di un olio conduttore a temperatura variabile	47
2.16	Effetto dei parametri a e b sui profili di permittività reale ed immaginaria dati dall'Equazione (2.84)	49
2.17	Effetto del parametro γ sui profili di permittività reale ed immaginaria dati dall'Equazione (2.84)	49
2.18	Profili di permittività e conducibilità per due materiali	50

2.19	Spettri di conducibilità e permittività di Nafion [®] secco e bagnato a varie temperature	52
2.20	Esempio di fit dei profili di permittività e conducibilità di un materiale	52
2.21	Principali tecniche di Spettroscopia Elettrica e relativi range di frequenza analizzabili	54
2.22	Principali tecniche di Spettroscopia Elettrica ad alta frequenza	55
2.23	Rappresentazione schematica del metodo di misurazione a condensatore piano con elettrodi in contatto diretto con il campione	55
2.24	Rappresentazione schematica del metodo di misurazione a condensatore piano con elettrodi non in contatto con il campione	57
2.25	Funzionamento di una sonda coassiale e ipotesi assunta nel modello	57
2.26	Effetti misurabili nel metodo della cavità risonante	60
2.27	Principio di funzionamento del metodo con linea in trasmissione	61
2.28	Schematizzazione della tecnica coassiale e in guida d'onda per eseguire misure in trasmissione	61
2.29	Schematizzazione della tecnica di misurazione in spazio aperto	62
2.30	Principio di funzionamento del metodo di misurazione in spazio aperto	62
3.1	Sonda coassiale <i>Performance Probe</i>	66
3.2	Circuito equivalente semplificato di una sonda coassiale	67
3.3	Circuito equivalente di un condensatore piano con dielettrico inhomogeneo	70
3.4	Circuito equivalente semplificato di una sonda coassiale	71
3.5	Configurazione di una sonda coassiale	74
3.6	Calibrazione della sonda coassiale con 3 standard di riferimento	76
3.7	Geometria della sonda coassiale e piani di riferimento	78
3.8	Fonti più comuni di errore nelle misurazioni con sonda coassiale	81
3.9	<i>Vectorial Network Analyzer</i> E5071C prodotto da <i>Agilent Technologies</i>	82
3.10	Schematizzazione di una rete a due porte (quadripolo)	83
3.11	Metodo di misurazione dei <i>parametri di scattering S</i>	84
3.12	Schema di principio di un <i>Vectorial Network Analyzer</i>	85
3.13	Schema di principio dell'accoppiamento diretto e inverso in un separatore di segnale	86
3.14	Schema di principio del <i>Transmission/Reflection test-set</i> e del <i>S Parameter test-set</i>	87
3.15	Schema di funzionamento di un <i>network analyzer</i> a tre e a quattro ricevitori	87
3.16	Rappresentazione di un ricevitore a diodo	88
3.17	Rappresentazione di un ricevitore sintonizzato	88
3.18	Schema circuitale di un <i>vectorial network analyzer</i>	89
3.19	Immagine dell'apparato sperimentale costituito dal VNA E5071C collegato tramite un cavo coassiale all'ECal e quindi alla <i>performance probe</i> su cui è montato il porta campione.	90
3.20	<i>Electronic Calibration Module</i> ECal prodotto da <i>Agilent Technologies</i>	91
3.21	Rappresentazione ideale del sistema di misura, con piano di riferimento posto dopo il cavo coassiale di collegamento	92

3.22	Schema di funzionamento del sistema di regolazione della temperatura ed apparato di misura	94
3.23	Fotografia dell'apparato di termostatazione e di misura	95
3.24	Fotografia della struttura in acciaio inox per permettere l'uso della sonda coassiale all'interno della cella termostata	96
3.25	Schema della struttura realizzata per poter utilizzare la sonda coassiale nel sistema di termostatazione esistente	97
3.26	Particolare del bicchierino in teflon porta campione	97
3.27	Fotografia del bicchierino ermetico portacampione installato sulla sonda coassiale	98
3.28	Spettro IR di dimetilcarbonato distillato in atmosfera inerte prima e dopo un ciclo di misurazione ad alta frequenza	99
3.29	Metodi adottati per l'esecuzione della calibrazione della sonda coassiale in cortocircuito	101
3.30	Operazione di trasferimento della cella di misurazione all'interno del dry-box	101
3.31	Operazione di caricamento del bicchierino di teflon all'interno del dry-box	102
3.32	Inserimento della cella all'interno del termostato	102
4.1	Bottiglia utilizzata per stoccare solventi in atmosfera inerte con setacci molecolari 4A	106
4.2	Fotografia del dry box utilizzato per compiere le operazioni in atmosfera inerte	107
4.3	Apparato per la sintesi del δ -[MgCl ₂] _n	109
4.4	Trappole in azoto liquido per la disidratazione del gas utilizzato per realizzare la sintesi in atmosfera inerte	110
4.5	Apparato per la sintesi del δ -[MgCl ₂] _n	111
4.6	Esempio di canulazione di un liquido dalla bottiglia ad un pallone	112
4.7	Procedura di canulazione del 1-clorobutano nel gocciolatore dell'apparato	113
4.8	Confronto visivo tra il colore della soluzione all'inizio e alla fine della sintesi	114
4.9	Fotografia del processo di essiccamento del δ -[MgCl ₂] _n	114
4.10	Risultato finale della sintesi: δ -[MgCl ₂] _n	115
4.11	Formula di struttura del polietilenglicole	116
4.12	Filtrazione della soluzione satura di PEG400 e δ -[MgCl ₂] _n	117
4.13	Fotografia degli elettroliti a base di PEG400 e δ -[MgCl ₂] _n prodotti	120
4.14	Formula di struttura e tridimensionale del liquido ionico EMImBF ₄ usato per la preparazione del secondo elettrolita a base di magnesio	120
4.15	Fotografia del liquido ionico EMImBF ₄	121
4.16	Fotografia degli elettroliti a base di EMImBF ₄ e δ -[MgCl ₂] _n prodotti	122
5.1	Rappresentazione tridimensionale degli spettri di permittività reale e complessa per l'elettrolita PEG400/ δ -[MgCl ₂] ₀ (PEG400 puro) alle varie temperature ed andamenti indicativi dei picchi riscontrati in ϵ''	127

5.2	Rappresentazione tridimensionale degli spettri di permittività reale e complessa per l'elettrolita PEG400/ δ -[MgCl ₂] _{5,08 × 10⁻⁴} alle varie temperature ed andamenti indicativi dei picchi riscontrati in ε''	127
5.3	Rappresentazione tridimensionale degli spettri di permittività reale e complessa per l'elettrolita PEG400/ δ -[MgCl ₂] _{8,08 × 10⁻³} alle varie temperature ed andamenti indicativi dei picchi riscontrati in ε''	127
5.4	Rappresentazione tridimensionale degli spettri di permittività reale e complessa per l'elettrolita PEG400/ δ -[MgCl ₂] _{2,35 × 10⁻²} alle varie temperature ed andamenti indicativi dei picchi riscontrati in ε''	128
5.5	Rappresentazione tridimensionale degli spettri di permittività reale e complessa per l'elettrolita PEG400/ δ -[MgCl ₂] _{7,54 × 10⁻²} alle varie temperature ed andamenti indicativi dei picchi riscontrati in ε''	128
5.6	Rappresentazione tridimensionale degli spettri di permittività reale e complessa per l'elettrolita PEG400/ δ -[MgCl ₂] _{1,40 × 10⁻¹} alle varie temperature ed andamenti indicativi dei picchi riscontrati in ε''	128
5.7	Rappresentazione tridimensionale degli spettri di permittività reale e complessa per l'elettrolita PEG400/ δ -[MgCl ₂] _{2,84 × 10⁻¹} alle varie temperature ed andamenti indicativi dei picchi riscontrati in ε''	129
5.8	Operazione di fitting della permittività reale ed immaginaria dei dati ottenuti dalla misurazione eseguita sugli elettroliti PEG400/ δ -[MgCl ₂] _n	130
5.9	Rappresentazione dell'intensità dei rilassamenti dielettrici, in funzione della temperatura, riscontrati negli elettroliti PEG400/ δ -[MgCl ₂] _n	132
5.10	Rappresentazione della frequenza caratteristica dei rilassamenti dielettrici (pari all'inverso del tempo di rilassamento τ), in funzione della temperatura, riscontrati negli elettroliti PEG400/ δ -[MgCl ₂] _n	132
5.11	Meccanismi di <i>ion-hopping</i> riscontrabili in un elettrolita polimerico per batterie al magnesio	133
6.1	Rappresentazione tridimensionale degli spettri di permittività reale e complessa per l'elettrolita EMImBF ₄ / δ -[MgCl ₂] ₀ (liquido ionico puro) alle varie temperature ed andamenti indicativi dei picchi riscontrati in ε''	137
6.2	Rappresentazione tridimensionale degli spettri di permittività reale e complessa per l'elettrolita EMImBF ₄ / δ -[MgCl ₂] _{5,12 × 10⁻⁶} alle varie temperature ed andamenti indicativi dei picchi riscontrati in ε''	137
6.3	Rappresentazione tridimensionale degli spettri di permittività reale e complessa per l'elettrolita EMImBF ₄ / δ -[MgCl ₂] _{5,97 × 10⁻⁵} alle varie temperature ed andamenti indicativi dei picchi riscontrati in ε''	137

6.4	Rappresentazione tridimensionale degli spettri di permittività reale e complessa per l'elettrolita $\text{EMImBF}_4/\delta\text{-[MgCl}_2\text{]}_{2,00 \times 10^{-4}}$ alle varie temperature ed andamenti indicativi dei picchi riscontrati in ε''	138
6.5	Rappresentazione tridimensionale degli spettri di permittività reale e complessa per l'elettrolita $\text{EMImBF}_4/\delta\text{-[MgCl}_2\text{]}_{4,08 \times 10^{-4}}$ alle varie temperature ed andamenti indicativi dei picchi riscontrati in ε''	138
6.6	Rappresentazione tridimensionale degli spettri di permittività reale e complessa per l'elettrolita $\text{EMImBF}_4/\delta\text{-[MgCl}_2\text{]}_{8,99 \times 10^{-4}}$ alle varie temperature ed andamenti indicativi dei picchi riscontrati in ε''	138
6.7	Rappresentazione tridimensionale degli spettri di permittività reale e complessa per l'elettrolita $\text{EMImBF}_4/\delta\text{-[MgCl}_2\text{]}_{4,31 \times 10^{-3}}$ alle varie temperature ed andamenti indicativi dei picchi riscontrati in ε''	139
6.8	Rappresentazione tridimensionale degli spettri di permittività reale e complessa per l'elettrolita $\text{EMImBF}_4/\delta\text{-[MgCl}_2\text{]}_{9,07 \times 10^{-3}}$ alle varie temperature ed andamenti indicativi dei picchi riscontrati in ε''	139
6.9	Rappresentazione tridimensionale degli spettri di permittività reale e complessa per l'elettrolita $\text{EMImBF}_4/\delta\text{-[MgCl}_2\text{]}_{2,07 \times 10^{-2}}$ alle varie temperature ed andamenti indicativi dei picchi riscontrati in ε''	139
6.10	Rappresentazione tridimensionale degli spettri di permittività reale e complessa per l'elettrolita $\text{EMImBF}_4/\delta\text{-[MgCl}_2\text{]}_{4,55 \times 10^{-2}}$ alle varie temperature ed andamenti indicativi dei picchi riscontrati in ε''	140
6.11	Rappresentazione tridimensionale degli spettri di permittività reale e complessa per l'elettrolita $\text{EMImBF}_4/\delta\text{-[MgCl}_2\text{]}_{7,17 \times 10^{-2}}$ alle varie temperature ed andamenti indicativi dei picchi riscontrati in ε''	140
6.12	Rappresentazione tridimensionale degli spettri di permittività reale e complessa per l'elettrolita $\text{EMImBF}_4/\delta\text{-[MgCl}_2\text{]}_{8,78 \times 10^{-2}}$ alle varie temperature ed andamenti indicativi dei picchi riscontrati in ε''	140
6.13	Rappresentazione tridimensionale degli spettri di permittività reale e complessa per l'elettrolita $\text{EMImBF}_4/\delta\text{-[MgCl}_2\text{]}_{1,17 \times 10^{-1}}$ alle varie temperature ed andamenti indicativi dei picchi riscontrati in ε''	141
6.14	Operazione di fitting della componente reale di permittività e conducibilità, della componente immaginaria della permittività prima e dopo la sottrazione matematica del termine di conducibilità. Dati per l'elettrolita $\text{EMImBF}_4/\delta\text{-[MgCl}_2\text{]}_0$ (liquido ionico puro) a $T=10^\circ\text{C}$	143
6.15	Operazione di fitting della componente reale di permittività e conducibilità, della componente immaginaria della permittività prima e dopo la sottrazione matematica del termine di conducibilità. Dati per l'elettrolita $\text{EMImBF}_4/\delta\text{-[MgCl}_2\text{]}_{4,08 \times 10^{-4}}$ a $T=10^\circ\text{C}$	143

6.16	Operazione di fitting della componente reale di permittività e conducibilità, della componente immaginaria della permittività prima e dopo la sottrazione matematica del termine di conducibilità. Dati per l'elettrolita $\text{EMImBF}_4/\delta - [\text{MgCl}_2]_{2,07 \times 10^{-2}}$ a $T=10^\circ\text{C}$	144
6.17	Operazione di fitting della componente reale di permittività e conducibilità, della componente immaginaria della permittività prima e dopo la sottrazione matematica del termine di conducibilità. Dati per l'elettrolita $\text{EMImBF}_4/\delta - [\text{MgCl}_2]_{8,78 \times 10^{-2}}$ a $T=10^\circ\text{C}$	144
6.18	Rappresentazione della frequenza caratteristica del rilassamento dielettrico definito <i>slow</i> (pari all'inverso del tempo di rilassamento τ), in funzione della temperatura, negli elettroliti $\text{EMImBF}_4/\delta - [\text{MgCl}_2]_n$	145
6.19	Rappresentazione dell'intensità del rilassamento dielettrico definito <i>slow</i> , in funzione della temperatura, riscontrato negli elettroliti $\text{EMImBF}_4/\delta - [\text{MgCl}_2]_n$	145
6.20	Rappresentazione della frequenza caratteristica del rilassamento dielettrico definito <i>fast</i> (pari all'inverso del tempo di rilassamento τ), in funzione della temperatura, negli elettroliti $\text{EMImBF}_4/\delta - [\text{MgCl}_2]_n$	146
6.21	Rappresentazione dell'intensità del rilassamento dielettrico definito <i>fast</i> , in funzione della temperatura, riscontrato negli elettroliti $\text{EMImBF}_4/\delta - [\text{MgCl}_2]_n$	146
6.22	Andamento della conducibilità σ_0 negli elettroliti $\text{EMImBF}_4/\delta - [\text{MgCl}_2]_n$ al variare della temperatura	147
6.23	Sovrapposizione dell'analisi DSC (<i>Differential scanning calorimetry</i>) eseguita per tutti i gli elettroliti $\text{EMImBF}_4/\delta - [\text{MgCl}_2]_n$	148
6.24	Andamento della pseudo energia di attivazione, ottenuta tramite il fitting dell'andamento delle frequenze caratteristiche dei rilassamenti <i>fast</i> e <i>slow</i> , al variare della temperatura, per gli elettroliti $\text{EMImBF}_4/\delta - [\text{MgCl}_2]_n$	149

Elenco delle tabelle

1.1	Comparazione tra i principali metalli utilizzati per produrre elettrodi negativi nelle batterie	17
1.2	Comparazione delle caratteristiche delle principali tipologie di batterie secondarie (ricaricabili)	18
2.1	Rappresentazione piu conveniente delle proprietà elettriche delle varie classi di materiali	27
2.2	Equazioni dei principali modelli di rilassamento dielettrico	43
2.3	Principali tecniche di spettroscopia elettrica con relativi punti di forza	56
2.4	Principali tipi di sonde coassiali e alcune specifiche tecniche . . .	59
2.5	Principali vantaggi e svantaggi del metodo della cavità risonante	60
2.6	Principali vantaggi e svantaggi del metodo in trasmissione	61
4.1	Concentrazione degli elettroliti a base di PEG400 e δ -[MgCl ₂] _n prodotti, determinata tramite ICP-AES	119
4.2	Concentrazione degli elettroliti a base di EMImBF ₄ e δ -[MgCl ₂] _n prodotti, determinata tramite ICP-AES	123

Tabella dei simboli

Notazione	Descrizione	Unità di misura
\vec{E}	Campo elettrico	V m^{-1}
\vec{H}	Campo magnetico	T
\vec{D}	Induzione magnetica o spostamento elettrico	C m^{-2}
\vec{B}	Induzione magnetica	A m^{-2}
\vec{J}	Densità di corrente	A m^{-2}
\vec{J}_c	Densità di corrente di conduzione	A m^{-2}
\vec{J}_d	Densità di corrente di spostamento	A m^{-2}
ρ	Densità di carica	C m^{-2}
ρ_c	Densità di carica (cariche libere)	C m^{-2}
ρ_d	Densità di carica (cariche legate alla polarizzazione)	C m^{-2}
ρ_0	Densità di carica a vuoto	C m^{-2}
t	Tempo	s
σ	Conducibilità	S m^{-1}
σ^*	Conducibilità complessa	S m^{-1}
σ_m^*	Conducibilità complessa misurata	S m^{-1}
σ'	Componente reale della conducibilità	S m^{-1}
σ''	Componente immaginaria della conducibilità	S m^{-1}
σ'_m	Componente reale della conducibilità misurata	S m^{-1}
σ''_m	Componente immaginaria della conducibilità misurata	S m^{-1}
q	Carica elettrica	C
q	Carica elettrica a vuoto	C
V	Tensione elettrica	V
χ	Suscettività elettrica	
$\varepsilon, \varepsilon_s, \varepsilon_r, \varepsilon_c$	Permettività elettrica relativa	
ε_0	Permettività elettrica del vuoto	F m^{-1}
ε^*	Permettività elettrica complessa	
ε_m^*	Permettività elettrica complessa misurata	
ε'	Componente reale della permettività elettrica	
ε''	Componente immaginaria della permettività elettrica	
ε'_m	Componente reale della permettività elettrica misurata	

Continua nella prossima pagina

Continua dalla pagina precedente

Notazione	Descrizione	Unità di misura
ε''_m	Componente immaginaria della permittività elettrica misurata	
C	Capacità	F
C_0	Capacità a vuoto	F
\vec{P}	Polarizzazione	C m^{-2}
ω	Pulsazione angolare	s^{-1}
f	Frequenza	Hz
Z^*	Impedenza complessa	Ω
Z^*	Impedenza complessa misurata	Ω
Z'	Componente reale dell'impedenza	Ω
Z''	Componente immaginaria dell'impedenza	Ω
Z'_m	Componente reale dell'impedenza misurata	Ω
Z''_m	Componente immaginaria dell'impedenza misurata	Ω
Y	Admettenza	Ω^{-1}
G	Conduttanza	S
B	Suscettanza	S
$\vec{\mu}$	Momento di dipolo	C m
\vec{M}	Momento di forza	N m
ξ	Energia totale di un dipolo	J
h	Energia termica di un dipolo	J
w	Fattore di riorientamento	
T	Temperatura	K
k	Costante di Boltzmann	J K^{-1}
Q	Calore	J
δ_e	Angolo di ritardo di fase	rad
\mathcal{D}	Coefficiente di diffusione	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
L_D	Lunghezza equivalente di Debye	m
τ	Tempo di rilassamento	s
Γ, ρ	Coefficiente di riflessione	
$ \Gamma $	Modulo del coefficiente di riflessione	
ϕ	Fase (argomento) del coefficiente di riflessione	
S_{ii}	Parametri di scattering	
E^0	Potenziale elettrodico standard	V
V^0	Potenziale standard	V
E^{id}	Potenziale ideale sviluppato in una cella a combustibile	V
Q_{el}	Carica elettrica coinvolta in una reazione di ossidazione in una cella a combustibile	C
F	Costante di Faraday	C mol^{-1}
$L^{id,0}$	Lavoro elettrico ideale prodotto da una cella a combustibile in condizioni standard	J

Si conclude dalle pagine precedenti

Capitolo 1

Introduzione

In questo capitolo introduttivo viene motivato il lavoro di ricerca svolto e presentato in questa tesi. Analizzando gli scenari energetici previsti per i prossimi decenni, l'aumento della richiesta di energia elettrica e i prospetti di emissione di CO₂, risulta evidente che la società odierna si sta sviluppando in modo non sostenibile sul lungo periodo. E' quindi necessario spingere verso lo sviluppo di nuove tecnologie che rendano l'impatto del genere umano sull'ambiente più sostenibile.

Come conclusione del percorso formativo del Corso di Laurea in Ingegneria Energetica, un'approfondimento sugli sforzi scientifici che si stanno compiendo in questa direzione, è un atto dovuto. Il questo modo ci si può sensibilizzare verso i problemi legati all'impatto ambientale e dare maggior peso a questo fattore nel momento in cui dovranno essere prese delle decisioni in ambito lavorativo.

Si presenterà quindi lo stato dell'arte di due sistemi chiave per lo sviluppo di tecnologie energetiche pulite: le *batterie al magnesio* di nuova generazione e le *celle a combustibile ad acido fosforico (PAFC)*. Queste tecnologie hanno come primo obiettivo l'accumulo di energia elettrica, in modo diretto (batterie) o tramite l'utilizzo di un diverso vettore energetico (idrogeno) che sia possibile accumulare fisicamente. Lo sviluppo di tecnologie di accumulo e conversione dell'energia, ad alta efficienza, è indispensabile per permettere un utilizzo massiccio delle fonti rinnovabili non prevedibili, non continue e per sostituire il sistema attuale di trasporti, basato sulla combustione di combustibili fossili.

Alla fine di questo capitolo si presenterà lo scopo della tesi, soffermandosi sull'innovatività del sistema di misura realizzato e sull'importanza delle misure eseguite. Infatti, il lavoro svolto si caratterizza come il precursore di un nuovo metodo di indagine per lo sviluppo di innovativi e migliori materiali per i sistemi di accumulo dell'energia.

1.1 Scopo della tesi

Lo scopo di questa tesi sperimentale è approfondire la conoscenza di due elettroliti, applicati nella realizzazione di batterie al magnesio, cercano di ricavare nuove informazioni sui meccanismi di conduzione ionica che avvengono al loro interno.

Per assolvere allo scopo preposto, sono state eseguite delle misure di permittività elettrica con la tecnica detta *spettroscopia elettrica a banda larga* o *BES*, esplorando un range di frequenze finora mai raggiunto in questo settore, nel quale si evidenziano i fenomeni legati alla mobilità ionica. Per far ciò è stato necessario progettare, realizzare e verificare un sistema di misura complesso, composto di più parti:

VNA o *Vectorial Network Analyzer*, operante in un range di frequenze compreso tra 300 kHz e 20 GHz, in grado di misurare la componente reale e quella immaginaria della permittività di un materiale, tramite una sonda coassiale;

sonda coassiale o *performance coaxial probe*, in grado di rilevare il coefficiente di riflessione di un segnale applicato sul materiale da analizzare. Questa sonda è predisposta per operare in un range di frequenze comprese tra 500 MHz e 50 GHz, ad una temperatura compresa tra $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $200\text{ }^{\circ}\text{C}$;

porta-campione ovvero un sistema in grado di contenere il materiale da analizzare, senza introdurre errori nella misurazione, ma al contempo garantendo che il materiale analizzato possa essere caricato in atmosfera inerte (all'interno di un dry box) e quindi misurato, senza che questo entri in contatto con aria o acqua, che ne andrebbero a modificarne le caratteristiche;

sistema di calibrazione in grado di adattarsi alla configurazione del porta-campione e di garantire la precisione e l'accuratezza delle misure eseguite;

sistema di termostatazione capace di regolare finemente la temperatura del materiale da misurare, operante tramite un flusso di azoto, tra una temperatura di $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $150\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Dopo aver realizzato tale sistema di misura, capace di operare in un range di frequenze mai investigato e che garantisce un livello di accuratezza e di conservazione delle proprietà del materiale analizzato, tali da poter indagare le variazioni di permittività che avvengono con tempi caratteristici fino ai picosecondi, si sono preparati i materiali da analizzare. Questi sono stati sintetizzati in laboratorio, lavorando in atmosfera strettamente inerte e con materiali ad elevata purezza, per evitare che le eventuali contaminazioni potessero influire sui risultati. Sono stati preparati dei campioni a diverse concentrazioni, per poter avere a disposizione maggiori informazioni, utili alla comprensione dei fenomeni di conduzione ionica.

I dati ottenuti sono stati infine elaborati, descrivendo tramite opportuni modelli i fenomeni osservati, al fine di determinarne le proprietà, quali il tempo caratteristico e l'energia di attivazione. Queste hanno permesso di determinare i fenomeni di trasporto ionico che avvengono a scala molecolare all'interno del materiale.

1.2 Struttura della tesi

Questa tesi è strutturata su diversi capitoli, ciascuno caratterizzato da una breve introduzione. Nell'insieme, verranno descritte: la tecnica di misura utilizzata e i modelli di interpretazione dei dati, la sintesi dei materiali, l'analisi ed interpretazione dei risultati. In particolari, i capitoli sono così suddivisi:

CAPITOLO 1: Introduzione Cerca di dare una motivazione al lavoro sperimentale eseguito, sia dal punto di vista del corso di studi, che dal punto di vista scientifico. Infatti in esso, inizialmente verranno sono gli scenari di sviluppo del genere umano proposti dall'*IPCC* e poi verranno descritte nel dettaglio due tecnologie che si propongono come supporto ad una svolta nei sistemi di produzione di energia elettrica e nei sistemi di trasporto.

CAPITOLO 2: Broadband Electric Spectroscopy (BES) Fornisce una approfondita descrizione matematica della tecnica di misura adottata, descrivendo i modelli utilizzati per l'interpretazione dei fenomeni rilevati e i fenomeni fisici ad essi correlati. Infine propone una breve analisi delle varie tecniche di spettroscopia elettrica esistenti.

CAPITOLO 3: BES con sonda coassiale Mostra il funzionamento della tecnica di misura adottata, in grado di eseguire le misure nel range di frequenze desiderato e nella tipologia di materiali che ci si è preposti di studiare. Si inizia quindi con i modelli utilizzati per correlare il coefficiente di riflessione misurato tramite una sonda coassiale alle componenti reale ed immaginaria della permittività del materiale, in funzione della frequenza. Poi vengono descritte le altre componenti del sistema di misura: il *vectorial network analyzer*, il modulo di calibrazione elettronica, il sistema di termostatazione e di preservazione del materiale misurato. Infine viene descritta la procedura seguita per l'esecuzione delle misure.

CAPITOLO 4: Preparazione dei materiali Descrive la procedura di sintesi adottata per la preparazione degli elettroliti analizzati ed una loro prima caratterizzazione. Inoltre fornisce un approfondimento delle loro proprietà, utile in seguito, nell'interpretazione dei dati misurati e fornisce una base teorica per la descrizione dei fenomeni di conduzione ionica.

CAPITOLO 6: Studio dell'elettrolita $\text{PEG400}/\delta - [\text{MgCl}_2]_n$ Si presentano le misure effettuate sull'elettrolita $\text{PEG400}/\delta - [\text{MgCl}_2]_n$, poi il modello utilizzato per la descrizione dei fenomeni osservati ed infine l'interpretazione e la discussione dei risultati ottenuti, soffermandosi sulla descrizione fisica dei comportamenti riscontrati.

CAPITOLO 7: Studio dell'elettrolita $\text{EMImBF}_4/\delta - [\text{MgCl}_2]_n$ Si presentano le misure effettuate sull'elettrolita $\text{EMImBF}_4/\delta - [\text{MgCl}_2]_n$, poi il modello utilizzato per la descrizione dei fenomeni osservati ed infine l'interpretazione e la discussione dei risultati ottenuti, soffermandosi sulla descrizione fisica dei comportamenti riscontrati.

CAPITOLO 8: Conclusioni Raccoglie un breve sunto del lavoro svolto, soffermandosi sui fenomeni riscontrati nell'analisi dei materiali, secondo quanto descritto nei capitoli precedenti.

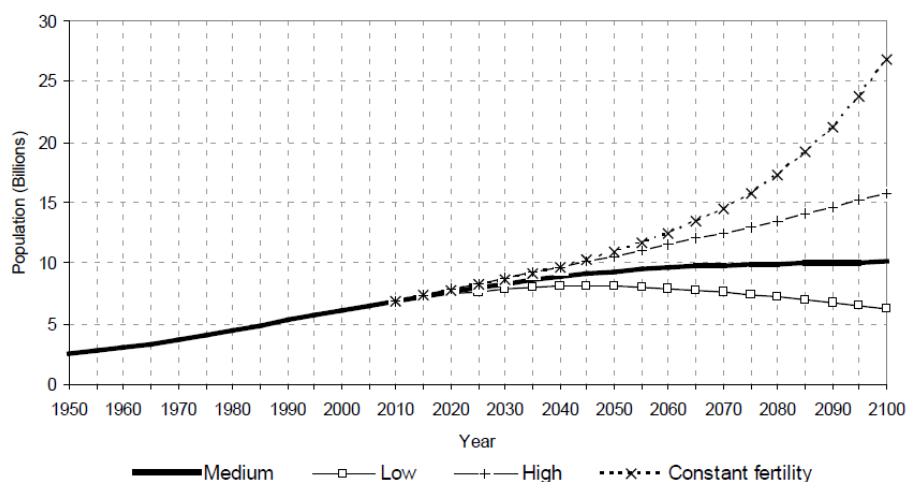


Figura 1.1: Andamento della crescita della popolazione mondiale dal 1950 al 2010 e scenari fino al 2100 in funzione del tasso di fertilità adottato. [1]

1.3 Scenari di sviluppo IPCC

Nell'ultimo secolo e mezzo si ha assistito ad una crescita esponenziale della popolazione umana, grazie alle importanti innovazioni ottenuti nei più svariati campi scientifici e tecnologici: dalla medicina all'agricoltura, dall'istruzione alla produzione industriale, dallo sviluppo culturale a quello economico. Tutti questi progressi hanno indubbiamente migliorato le condizioni di vita dei paesi in cui sono stati compiuti ed attualmente si stanno diffondendo all'intero pianeta, aumentando il benessere delle persone, diminuendo il tasso di mortalità e quindi aumentando la popolazione globale del pianeta. Si stima che entro il 2025 la popolazione raggiungerà gli 8 miliardi di persone e gli scenari al 2100 mostrano che molto probabilmente la crescita continuerà [1]. In Figura 1.1 sono mostrati tre scenari, a diverso tasso di fertilità, proposti dall'*Organizzazione delle Nazioni Unite* nel *World Population Prospects, The 2010 Revision*.

Il metodo di sviluppo fin qui adottato è stato di carattere prettamente antropocentrico, ovvero basato sullo sfruttamento indiscriminato delle risorse a beneficio dell'uomo. Ciò ha consentito lo sviluppo economico e culturale che ha portato alla crescita della società consumistica attuale in quelli che vengono ritenuti i *Paesi industrializzati*, a discapito delle risorse globali. Ora, lo stesso processo di sviluppo economico sta avvenendo in molte aree del mondo e la richiesta di risorse cresce parallelamente alla crescita demografica e al livello di benessere delle Nazioni. Ad esempio Cina ed India, le quali da sole ospitano più del 35% della popolazione mondiale, stanno mostrando una crescita economica molto veloce, la quale è auspicabile, in quanto assieme al benessere economico si accompagna il rispetto dei diritti civili e quindi il benessere sociale, ma d'altra parte questo porta ad un consumo sempre maggiore di risorse primarie [2]. E' anche vero che queste sono state utilizzate dal Vecchio Continente e dai paesi Nordamericani nel loro sviluppo, non è possibile imporre ai cosiddetti *paesi emergenti*, criteri di sviluppo radicalmente diversi da quelli adottati dagli altri Paesi. Ne consegue quindi che la richiesta mondiale di risorse e di energia è

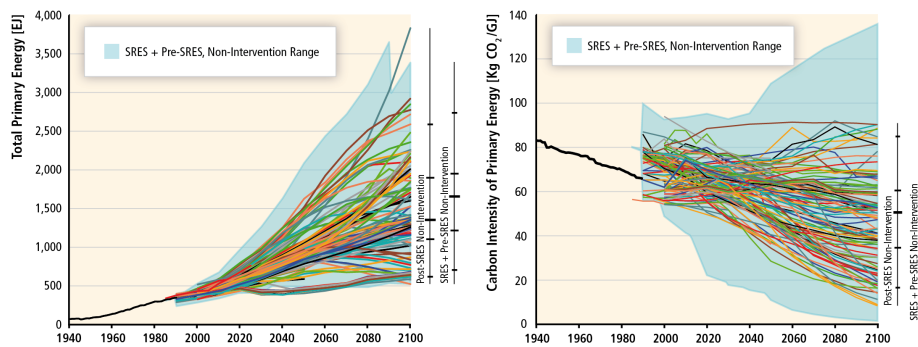


Figura 1.2: A sinistra: andamento storico della richiesta di energia primaria e scenari di sviluppo futuro senza l'adozione di misure per la riduzione dei consumi. A destra: serie storica della penetrazione di fonti di origine carboniosa (carbone, idrocarburi, ecc) tra le fonti di energia primaria. Per entrambi i grafici, in azzurro è rappresentata la forcella in cui rientrano le previsioni fatte prima e dopo la pubblicazione del *SRES-Special Report on Emissions Scenarios* [5] nel 2001. [4]

destinata a crescere almeno con un tasso pari alla crescita demografica, se non ad un tasso maggiore in quanto per sostenere un maggior livello di benessere è necessario un consumo maggiore di risorse.

Visti i presupposti di crescita demografica e di aumento di consumo di risorse, è diventato evidente agli occhi di tutti quanto sia necessario prevedere come questo sviluppo possa influire sull'ambiente e dare delle previsioni, il più precise possibili, sull'andamento futuro di alcuni parametri chiave. Questo compito è assunto dall'*IPCC - Intergovernmental Panel on Climate Change* [3], [4]. Quest'organo sovranazionale, è stato costituito dall'*UNEP - United Nations Environment Programme* e dal *WMO - World Meteorological Organization* nel 1998 per studiare degli scenari di sviluppo a 50 e a 100 anni, aiutare i decisori politici al fine di ad intraprendere le scelte migliori, sia sul piano della sostenibilità ambientale, sia sul diritto di tutti ad accedere alle risorse. L'*IPCC* pubblica annualmente dei rapporti dettagliati contenenti tutte queste previsioni sul futuro, basate su ipotesi scientifiche credibili e, quando ci sono dati disponibili, sui trend del passato per meglio calibrare i modelli per il futuro.

Di particolare interesse, per sottolineare l'aumento previsto dei consumi di risorse, sono gli scenari di sviluppo della domanda di energia primaria e di penetrazione delle fonti carboniose. I grafici, riportati in Figura 1.2, mostrano il trend storico del consumo di energia primaria mondiale e dei kg di CO_2 emessi per ogni GJ di energia prodotta. Giunti attorno al 1985 iniziano a sovrapporsi ai dati storici presenti in letteratura (curva nera), le proiezioni fatte fino al 2100. Le proiezioni ovviamente divergono, a seconda delle assunzioni che fanno e dei modelli che usano, ma nessuna di queste include interventi migliorativi per ridurre il consumo di energia primaria. Come si può vedere, anche nella più cautelativa delle ipotesi, il consumo di energia primaria continuerà a salire. Considerando un andamento lineare, nel 2100 si consumerà il triplo di energia primaria rispetto ad oggi; se invece si considerano gli scenari più pessimistici, l'incremento sarà esponenziale, arrivando a consumi 8 volte maggiori.

A differenza del consumo di energia primaria, la produzione di CO_2 sembra destinata a diminuire, non tanto per la sensibilizzazione ai problemi ambientali,

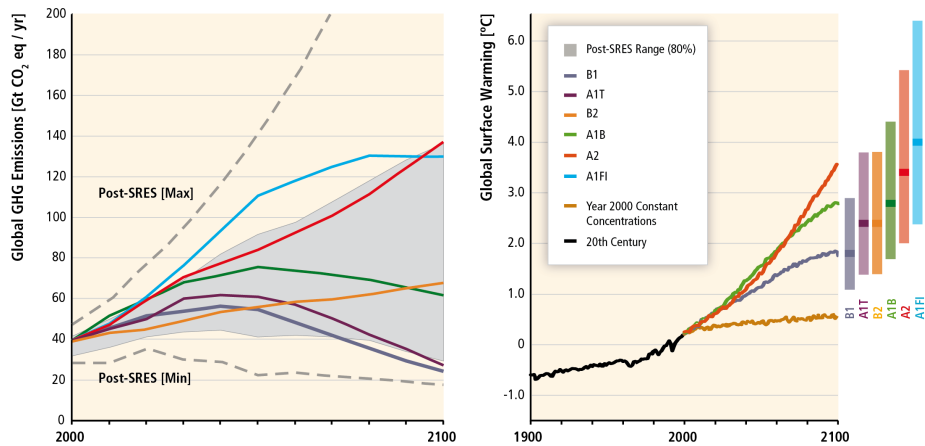


Figura 1.3: Sulla sinistra: scenari di emissione globale di CO₂ dal 2000 al 2100. E' riportata anche la forcella degli scenari pre *SRES* ed in grigio, la forcella con intervallo di confidenza dell'80%. Sulla destra: serie storica dell'andamento della temperatura media superficiale nell'ultimo secolo, seguita dalle proiezioni per i vari scenari riportati. Gli scenari in legenda sono brevemente descritti nel testo. [4]

quanto piuttosto per la diminuzione delle riserve di combustibili fossili e la loro sostituzione con risorse meno inquinanti. Ad esempio, per la produzione di energia elettrica, è prevedibile l'incremento di produzione da fonte nucleare, che ha emissione di CO₂ quasi nulle e da gas naturale, che comportano, a livello globale, una riduzione delle emissioni. In questi scenari sono prese in considerazione anche le fonti rinnovabili, ma con i tassi di applicazioni odierni e le proiezioni che si possono fare in base ai trend attuali di riduzione dei costi delle varie tecnologie, a seguito dell'effetto scala in tale mercato, non è pensabile che l'incremento di domanda di energia possa essere soddisfatto solo tramite queste tecnologie.

Tutti gli scenari, prospettati prima e dopo la pubblicazione del *SRES-Special Report on Emissions Scenarios* [5], sono contenuti nella forcella azzurra di entrambi i grafici. Come si osserva, i consumi aumenteranno sia in seguito alla crescita demografica, sia all'aumento della richiesta di beni e servizi nelle nazioni in via di sviluppo, in un processo che risulta difficilmente controllabile.

Direttamente correlato al grafico dell'aumento della richiesta di energia primaria, è il grafico dell'andamento delle emissioni di CO₂ equivalente e della temperatura media superficiale del Pianeta, mostrato in Figura 1.3. Si parla di CO₂ equivalente per rendere possibile la comparazione del potenziale di effetto serra di una serie di gas, i quali sono pesati grazie ad un coefficiente associabile a ciascuno, detto GWP (*Global Warming Potential*), che tiene conto dei loro reali effetti e li riconduce ad un quantitativo equivalente di CO₂. Per la realizzazione di questi grafici, si sono assunte alcune ipotesi sull'evoluzione dei sistemi di produzione di energia elettrica, rappresentati dagli scenari in legenda (le sigle sono descritte a seguito). Infatti, nel fare previsioni per il futuro, bisogna tenere in considerazione un numero enorme di fattori per ipotizzare i trend di andamento delle emissioni. Ad esempio è necessario fare delle assunzioni di carattere economico, come l'andamento del prezzo del petrolio, del gas, dei sistemi per la produzione di energia da fonte rinnovabile; di tipo tecnologico,

ad esempio sull'aumento dell'efficienza dei sistemi attuali; di tipo sociale, che tengano conto ad esempio dei flussi migratori. Gli scenari rappresentati possono essere, in estrema sintesi, così descritti:

A1 questo scenario presuppone una crescita economica molto rapida, con la popolazione globale che raggiungerà il massimo a metà secolo per poi declinare e con una rapida introduzione di tecnologie nuove e più efficienti. I temi dominanti sono le convergenze regionali, il capacity building e l'aumento delle interazioni culturali e sociali, con una sostanziale diminuzione delle differenze regionali di reddito pro-capite. Questo scenario può a sua volta essere suddiviso in tre sotto gruppi, le quali riassumono la direzione dei cambiamenti tecnologici ipotizzati:

A1FI si basa su un uso intensivo delle fonti fossili;

A1T prevede uno sviluppo focalizzato sulle fonti di energia non fossili (nucleare, rinnovabile);

A1B assume uno sfruttamento bilanciato delle fonti energia disponibili;

A2 questo scenario ipotizza un mondo eterogeneo, in cui il tema dominante è l'auto-sufficienza e la preservazione delle identità locali. La natalità fra le regioni converge molto lentamente, con un conseguente continuo aumento della popolazione. Lo sviluppo economico avviene su base regionale, la crescita economica pro-capite, i cambiamenti tecnologici sono molto frammentati e più lenti rispetto agli altri scenari;

B1 questo scenario propone un futuro con la stessa popolazione globale che, come per il modello A1, raggiungerà il massimo a metà secolo per poi declinare, ma con un rapido cambio verso un'economia dell'informazione e dei servizi, con una riduzione dell'intensità energetica dei materiali e l'introduzione di tecnologie che sfruttino le risorse in modo efficiente. Viene data molta importanza alle soluzioni globali per l'economia, alla sostenibilità sociale ed ambientale, includendo una maggiore equità, ma senza ulteriori iniziative climatiche;

B2 questo scenario descrive un futuro in cui l'enfasi è sulle soluzioni locali per la sostenibilità economica, sociale ed ambientale. E' un mondo in cui la popolazione globale cresce continuamente, ad un tasso minore dello scenario A2, con livelli intermedi di sviluppo economico e cambiamenti tecnologici meno rapidi e più diversificati rispetto alle trame B1 e A1. Questo scenario è orientato verso la protezione ambientale, l'equità sociale e si focalizza sullo sviluppo locale e regionali.

Per maggiori approfondimenti sugli scenari, si rimanda alla letteratura già citata. Il punto essenziale di queste proiezioni è che, anche nel migliore degli scenari previsti, non ci si può aspettare una riduzione repentina delle emissioni di CO₂ prima di mezzo secolo di politiche energetiche sostenibili. Da qui la necessità di non attendere oltre nell'imboccare la strada di uno sviluppo che tuteli l'ambiente.

Il grafico di destra nella Figura 1.3, mostra l'andamento previsto delle emissioni di CO₂ equivalente dal 2000 fino al 2100, evidenziando i trend dei vari scenari sopra descritti e la forcella di confidenza dell'80%. Come si può notare, gli scenari A2 e B2, che non prevedono uno sviluppo rapido di nuove tecnologie

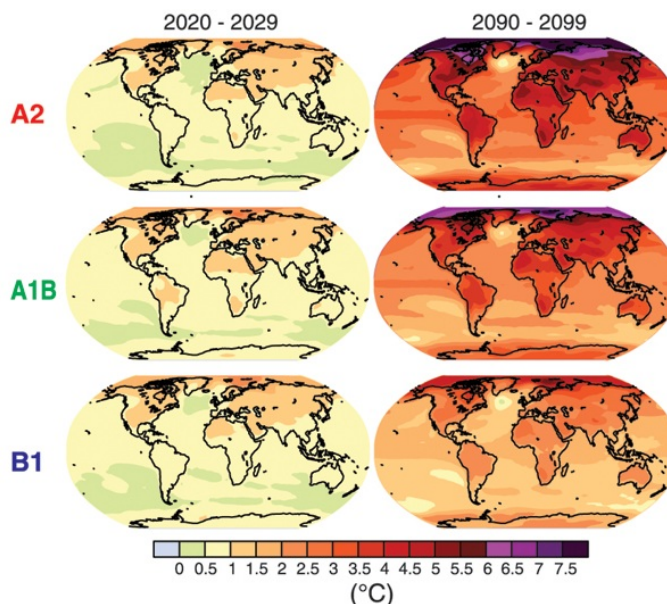


Figura 1.4: Proiezioni degli incrementi di temperatura media superficiale per gli scenari A2, A1B e B1, agli inizi e alla fine del secolo in corso, nelle diverse aree del pianeta. [3]

(il primo) ed una loro applicazione limitata a virtuosismi locali (il secondo), mostrano un trend di crescita costante delle emissioni di gas serra. Solo gli scenari A1T e B1 mostrano la possibilità che le emissioni di CO_2 equivalente al 2100 siano inferiori ai livelli attuali. E' importante sottolineare che questi scenari prevedono un sistema di approvvigionamento fortemente spostato verso le energie rinnovabili e una rapida introduzione di nuove tecnologie energetiche, abbinate ad una maggiore consapevolezza e responsabilità globale del problema energetico. Gli scenari A1 bilanciato e ad alta intensità di utilizzo di fonti fossili, mostrano anch'essi un declino dell'emissione di gas serra nel tempo, in quanto anche questi prevedono l'introduzione di sistemi di produzione a minori emissioni e maggiori efficienze nei processi di produzione e consumo dell'energia.

Il grafico di sinistra di Figura 1.3, invece, mostra una previsione dell'andamento della temperatura media superficiale del pianeta. I meccanismi di feedback ed il funzionamento del processo di riscaldamento a livello globale non sono completamente compresi e probabilmente non lo saranno mai, vista la complessità del fenomeno. Questo però non impedisce di effettuare stime realistiche sulla base delle serie storiche, per determinare come il livello di gas serra sia correlato alla temperatura media superficiale. La cosa certa è che i due fenomeni hanno scale temporali molto diverse, infatti i livelli attuali di CO_2 equivalente, in tutti gli scenari analizzati, produrranno un incremento misurabile della temperatura per tutto il secolo in corso e negli anni a venire. Anche nel caso in cui le emissioni venissero ridotte, adottando lo scenario più spinto verso lo sviluppo sostenibile, un incremento di temperatura da 1 a 3 °C è inevitabile. Probabilmente gli effetti globali delle emissioni attuali si propagheranno per molte centinaia di anni, anche nel caso di una riduzione della produzione di gas serra a livelli inferiori a quelli attuali.

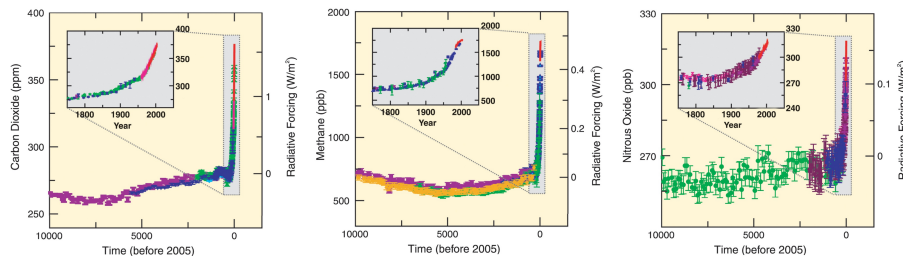


Figura 1.5: Serie storiche delle concentrazioni di anidride carbonica, metano ed ossidi di azoto in atmosfera, ricavati tramite carotaggi nel ghiaccio (bande di confidenza, di diverso colore a seconda degli studi) e tramite campionamenti diretti dell'atmosfera (linee rosse). Nei pannelli sono mostrati i dettagli delle concentrazioni di tali componenti dal 1750 ad oggi e sull'asse destro è riportata in scala la forzante radiativa riferita a tale periodo. [3]

In Figura 1.4 è mostrata la proiezione di come l'incremento di temperatura superficiale sarà distribuito nelle varie aree del pianeta. Sono riportate una previsione nel breve periodo ed una per la fine del secolo. Come si può vedere, gli incrementi maggiori si avranno nelle aree artiche, il che comporterà, da una parte lo scioglimento delle calotte polari, con l'immissione negli oceani dell'acqua fin qui stoccata allo stato solido, ma anche lo scioglimento del permafrost. Quest'ultimo fenomeno è molto preoccupante, in quanto al suo interno sono fissate grosse quantità di metano, che una volta liberato in atmosfera, potrebbe generare un feedback positivo molto forte, in quanto il metano è un gas serra con GWP 11 volte maggiore della CO_2 .

A riprova del fatto che il fenomeno di riscaldamento globale è imputabile alle attività umane, in Figura 1.5 è riportata la serie storica dei livelli di tre gas ad effetto serra negli ultimi 10.000 anni. Questi sono rispettivamente l'anidride carbonica (CO_2), il metano (CH_4) e gli ossidi di azoto (NO_x). I dati sono stati ricavati dai carotaggi nei ghiacci per le serie storiche (mostrati come bande di incertezza colorate a seconda dei diversi studi) e da campionamenti diretti dell'atmosfera (linee rosse). Per ciascun grafico è evidenziato l'andamento dal 1750 ad oggi e per esso è riportata la forzante radiativa sulla scala destra di ciascun grafico. La forzante radiativa è la misura dell'influenza della concentrazione di ciascun gas serra analizzato, nell'alterazione del bilancio tra energia entrante e energia uscente nel sistema terra-atmosfera: una forzante positiva riscalda la superficie terrestre, una negativa la raffredda. Come si può notare in tutti e tre i grafici, è evidente un incremento estremamente accentuato delle concentrazioni di questi gas in atmosfera, nel periodo successivo alla rivoluzione industriale.

Infine, è interessante vedere come le emissioni di CO_2 e degli altri gas serra siano suddivise sia tra tipologia di sorgente (combustibili fossili, deforestazione, emissioni dirette di metano e ossidi di azoto, ...), sia a seconda dell'uso finale. In Figura 1.6, parte a), si possono vedere gli andamenti negli ultimi 4 decenni, delle emissioni di CO_2 equivalente, ripartita tra 4 macrosettori di origine. Come si può notare dal 1970 al 2004 le emissioni di gas serra di origine antropica sono passate da 28,7 a 49,0 kgCO_2 , equiv . Si nota come il livello di emissioni sia prossimo al raddoppio rispetto a soli 40 anni fa e come buona parte dell'incremento delle emissioni sia imputabile al maggior sfruttamento dei combustibili fossili. Se

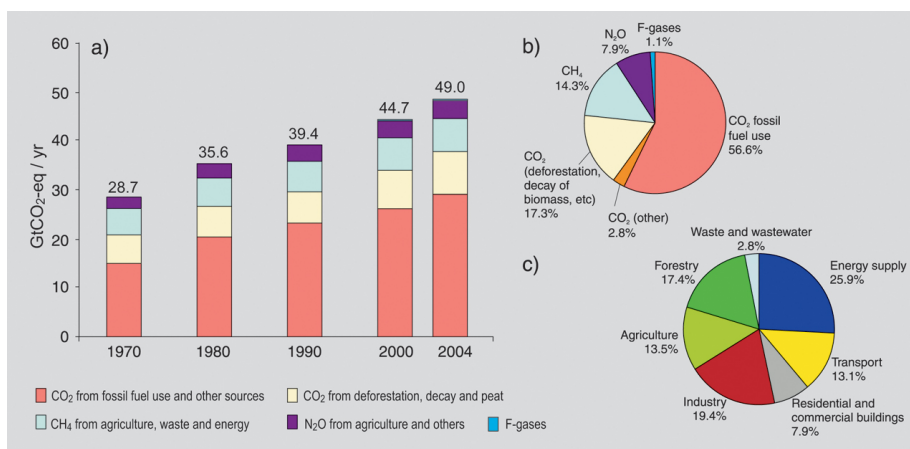


Figura 1.6: Andamento delle emissioni di gas serra, espressa in $\text{kgCO}_2, \text{equiv}$ nelle ultime 4 decadi, ripartite per macrosettori di produzione (parte a). Ripartizione delle emissioni di gas serra nel 2004 (parte b) e, per lo stesso anno, suddivisione delle quote imputate a ciascun settore delle attività umane (parte c). [3]

infatti si prova ad analizzare con maggior dettaglio la ripartizione delle emissioni nel 2004, parte b) della Figura 1.6, si vede come il 56,6% delle emissioni sia imputabile all'uso dei combustibili fossili. Una grossa fetta è però collegata alla deforestazione (circa il 17%) e questo è un fenomeno che troppo spesso non si tiene in considerazione.

Sempre in Figura 1.6, parte c), è mostrata con maggior dettaglio la suddivisione delle emissioni di gas serra per vari settori. Come si può notare, la generazione di energia elettrica è responsabile, da sola, della produzione di più del 25% dei $\text{kgCO}_2, \text{equiv}$ emessi nel 2004. Altre fonti importanti sono l'industria (dove si ha l'uso diretto dei combustibili fossili), la deforestazione e l'agricoltura (che include anche l'allevamento, fonte non trascurabile di gas serra). Leggermente inferiore (circa il 13% del totale) è il livello di emissione imputabile ai trasporti, ma questo è un settore in cui sarebbe facile intervenire per ridurre le emissioni.

Infatti, tutti i paesi in via di sviluppo e in buona parte di quelli industriali, la prevalenza dei trasporti avviene tramite mezzi su ruote, alimentati a combustibili fossili (prevalentemente benzina e gasolio) a causa dei grossi vantaggi di gestione che offrono questi combustibili, quali la relativa sicurezza, l'alta energia per unità di massa ed il prezzo che, per quanto stia salendo, non è ancora inaccessibile. Da anni però esistono tecnologie che si propongono di intervenire per la sostituzione dei motori a combustione interna, con motori elettrici, più efficienti e soprattutto meno inquinanti. Qui è necessario fare una piccola digressione, in quanto l'uso di elettricità per la locomozione non ha emissioni dirette di gas serra, ma tali emissioni vengono dislocate spazialmente e magari temporalmente nelle centrali di produzione dell'energia elettrica. Bisogna comunque tenere in considerazione che in tali centrali la produzione di energia elettrica ha rendimenti molto superiori (fino al 60% per impianti a ciclo combinato alimentati a gas naturale) rispetto a un motore a combustione interna per autoveicoli (rendimenti globali inferiori al 30%). Inoltre la produzione di energia elettrica può avvenire tramite fonti ad emissione quasi nulla di gas serra, come le energie rinnovabili, le biomasse o il

nucleare.

Per tali motivi è importante spingere verso lo sviluppo di nuovi sistemi di trasporto, alimentati con sistemi elettrici, in cui l'energia può essere stoccata sottoforma di idrogeno o tramite accumulatori chimici. Questo è un settore in cui l'applicazione di tecnologie avanzate può avere effetti immediati e portare benefici generalizzati. L'esempio più banale, ma probabilmente quello di maggiore impatto, è la riduzione dell'inquinamento nelle metropoli. Questo porterebbe con sé una sensibilizzazione comune verso i problemi ambientali e quindi una più facile applicazione di scelte politiche e sociali orientate verso uno sviluppo sostenibile.

Altre due sono le strade più facilmente percorribili per ottenere una riduzione delle emissioni di gas serra, ovvero l'efficienza energetica e l'aumento di produzione di energia da fonti rinnovabili. Anche per quest'ultime è necessario un progresso tecnologico in direzione di nuovi e più efficienti sistemi di accumulo dell'energia prodotta, in quanto buona parte delle fonti rinnovabili sono scarsamente prevedibili e/o sfasate rispetto ai consumi. Lo sviluppo di sistemi che permettano di stoccare l'energia prodotta quando non è richiesta, è di fondamentale importanza, sia per la gestione del sistema elettrico, sia per un maggiore sviluppo capillare di queste tecnologie.

1.4 Batterie

La batteria, o pila, è un dispositivo elettrochimico che permette la conversione diretta dell'energia chimica in energia elettrica. Il principio chimico-fisico alla base del funzionamento di una batteria, è una reazione di ossido riduzione che avviene al suo interno: una determinata specie atomica si ossida, perdendo degli elettroni, i quali raggiungono una seconda specie atomica, la quale si riduce accettando questi elettroni. La differenza tra la tendenza di queste due specie ad ossidarsi o ridursi, ovvero il *potenziale di riduzione*, è tale da permettere il flusso degli elettroni attraverso un circuito esterno, dal quale è possibile estrarre lavoro. Il potenziale elettrico che è presente ai capi della batteria, quando tale circuito è aperto, è quindi funzione della reazione che avviene all'interno. Le pile, generalmente, sono sistemi ad alta densità energetica in quanto permettono di accumulare al loro interno grandi quantità di energia rispetto alle loro dimensioni, ma normalmente hanno bassa potenza specifica. Esistono due categorie principali in cui possono essere suddivise le batterie:

batterie primarie sono delle pile che vengono costruite cariche e possono essere utilizzate finché al loro interno è presente abbastanza materiale per sostenere la reazione di ossidoriduzione. Tale processo però non è reversibile ed una volta che la pila non riesce più ad erogare una corrente sufficiente per l'applicazione desiderata, deve essere smaltita.

batterie secondarie sono delle batterie all'interno delle quali avviene una reazione di ossidoriduzione reversibile. Sono dette anche *accumulatori di carica* in quanto, quando da esse viene prelevata energia, la reazione di ossidoriduzione che avviene al loro interno trasforma i reagenti nei prodotti di reazione. Quando ad esse viene applicata una opportuna tensione, è possibile realizzare la reazione di ossidoriduzione inversa e le specie generate durante il processo di scarica, tornano nello stato iniziale. In questo modo

è possibile accumulare energia all'interno della batteria, per utilizzarla poi in un momento successivo, a patto che le specie in essa contenute rimangano stabili per il tempo necessario. Ovviamente il processo non è ideale, così come il numero di cicli di carica-scarica realizzabili non è infinito, ma questi dispositivi rappresentano comunque i sistemi più veloci, con maggiore densità di energia e con migliore rapporto di riconversione oggi disponibili per lo stoccaggio di energia elettrica.

Affinché gli elettroni fluiscano attraverso il circuito esterno, è necessario che all'interno della batteria vi sia un flusso di ioni tra i materiali che si ossida e quello che si riduce. Tale flusso è garantito dalla presenza di un conduttore ionico denominato elettrolita, il quale deve garantire anche la separazione elettrica tra i due materiali costituenti la batteria. Infatti, mentre gli ioni devono essere liberi di muoversi attraverso l'elettrolita, gli elettroni devono essere obbligati a percorrere il circuito esterno. Lo studio e la produzione di elettroliti sempre più performanti risulta essere un problema quanto mai attuale, specialmente per l'utilizzo delle batterie nell'elettronica portatile e nell'autotrazione.

Gli obiettivi che si propongono la ricerca e l'industria, nell'ambito delle batterie, sono: elevata capacità, alto numero di cicli di carica-scarica, utilizzo di materiali non inquinanti, non tossici e di basso costo, elevata stabilità elettrochimica e termica.

1.4.1 Principio di funzionamento

Una batteria è sostanzialmente una *cella elettrochimica* grazie alla quale è possibile convertire l'energia chimica direttamente in energia elettrica. Questa è composta da un *elettrodo positivo* e da un *elettrodo negativo*, separati da un *elettrolita* che permette la conduzione degli ioni tra i due elettrodi, ma impedisce il passaggio degli elettroni, agendo quindi da isolante elettrico. La maggior parte dei conduttori ionici, usati come elettroliti, sono costituiti da soluzioni acide, basiche o sali, ma possono essere anche usati sali fusi, ceramiche o polimeri (come nel caso in esame). In Figura 1.7 è mostrata una generica cella elettrochimica funzionante come generatore di corrente (detta *cella galvanica*) e come accumulatore di corrente (detta *cella elettrolitica*).

Gli elettrodi devono essere posizionati il più vicino possibili (senza incorrere in un cortocircuito elettrico), al fine di minimizzare la resistenza interna della cella, dovuta essenzialmente al passaggio degli ioni attraverso l'elettrolita. Quindi, più alta è la mobilità degli ioni nell'elettrolita e minore sarà la resistenza interna della cella. Talvolta si utilizza un *separator*, ovvero un materiale isolante poroso, imbevuto di elettrolita, che permette il passaggio degli ioni, ma impedisce quello degli elettroni. Questo è necessario quando l'elettrolita ha un'alta conducibilità elettrica.

Le reazioni chimiche che generano l'energia elettrica, avvengono ai due elettrodi, su ciascuno dei quali avviene solo una parte della reazione complessiva ed è detta quindi *semireazione*. La parte attiva degli elettrodi è collegata ad un collettore di corrente, che ha lo scopo di convogliare gli elettroni da e verso il circuito esterno. Il flusso di tali elettroni è generato dalla differenza di *potenziale elettrodico* che si sviluppa tra gli elettrodi a seguito delle relative semireazioni. Durante il processo di scarica della batteria (ovvero quando il circuito esterno sottrae energia al sistema), il collettore di corrente dell'elettrodo

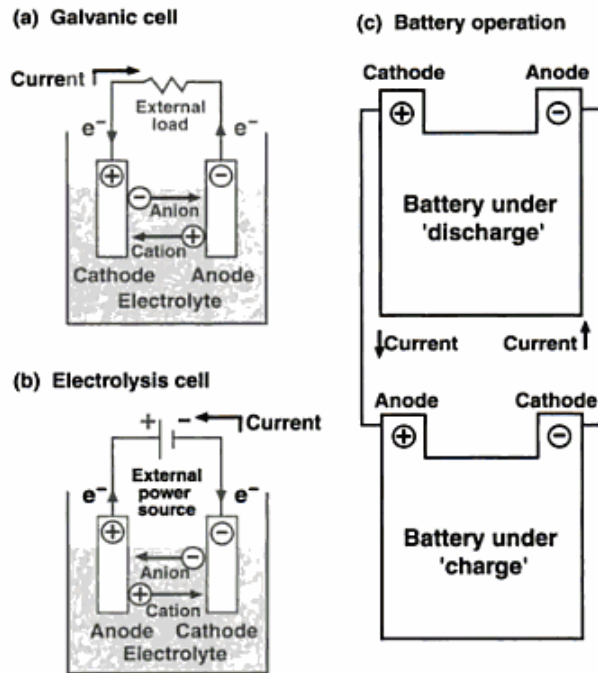
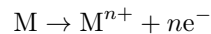


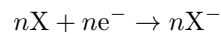
Figura 1.7: Schema di funzionamento generale di una cella elettrochimica, come cella galvanica nel caso in cui venga estratta energia elettrica (parte a) e come cella elettrolitica quando viene fornita energia elettrica (parte b). Sono anche mostrate le corrispondenti fasi di carica e scarica di una batteria, la quale funziona come cella galvanica nel primo caso e come cella elettrolitica nel secondo (parte c). [6]

negativo eroga gli elettroni resi disponibili dalle reazioni chimiche che avvengono sulla sua superficie. Tali elettroni, quindi, attraversano il circuito esterno, cedendo parte della loro energia al carico collegato alla batteria e quindi, tramite il secondo collettore di corrente, sono resi disponibili all'elettrodo positivo per la semireazione complementare che ivi avviene. Le due semireazioni elettrodiche, durante il processo di scarica, possono essere generalmente scritte come :

elettrodo negativo



elettrodo positivo



dove M è un metallo, X è un agente ossidante, come ad esempio un metallo ad alto numero di ossidazione e e^{-} è la carica di un elettrone (durante il processo di carica della batteria, le reazioni sono le medesime, ma avvengono nel verso opposto).

Nel processo di scarica della batteria, gli ioni negativi (*anioni*) si spostano verso l'elettrodo negativo, mentre gli ioni positivi (*cationi*), si muovono verso l'elettrodo positivo. Durante la fase di carica della batteria, il flusso degli ioni è invertito (Figura 1.7). Quando la batteria funziona da cella galvanica (scarica),

all'elettrodo negativo avviene una *reazione di ossidazione*, con il rilascio di elettroni e pertanto tale elettrodo è detto *anodo*. Viceversa, all'elettrodo positivo avviene una *reazione di riduzione* e per tale motivo, esso viene definito *catodo* e riceve gli elettroni, necessari allo sviluppo di tale reazione, dal circuito esterno. Durante la fase di carica della batteria, ovvero quando essa funziona da elettrolizzatore, le reazioni agli elettrodi si invertono: all'elettrodo negativo avviene una reazione di riduzione, diventando quindi il catodo e all'elettrodo positivo si avrà la semireazione di ossidazione e per tale motivo viene denominato anodo. Ovviamente il flusso degli elettroni attraverso il circuito esterno, sarà di verso opposto e mosso da un generatore esterno.

I metalli tipicamente usati per la realizzazione degli elettrodi negativi sono: zinco (Zn), cadmio (Cd), piombo (Pb) e litio (Li). Il magnesio (Mg) rappresenta una valida alternativa, ma lo sviluppo di batterie basate su tale metallo è ancora in fase sperimentale e pone alla base di una nuova generazione di batterie. Per quanto riguarda i materiali costituenti gli elettrodi positivi, le possibilità sono molto maggiori, ma tutti presentano metalli con un alto numero di ossidazione (quindi in prevalenza ossidi o sali corrispondenti dei metalli usati nell'elettrodo negativo). Quando la conducibilità elettrica dei materiali che compongono l'elettrodo positivo non è sufficientemente alta e quindi hanno difficoltà a condurre gli elettroni dal collettore al sito di reazione, vi si aggiunge un materiale conduttore, come ad esempio la grafite.

Il potenziale elettrico che si sviluppa ai capi dei due elettrodi, che consente il flusso degli elettroni attraverso il circuito esterno, è la somma dei potenziali delle semi reazioni che avvengono ai due elettrodi. Non è facile determinare il potenziale di ciascuna di esse, in quanto il potenziale totale misurato dipende anche dalla reazione complementare. Si fa normalmente riferimento al potenziale di un elettrodo di idrogeno in condizioni standard, al quale si assegna il valore di 0 V. In riferimento ad esso, è possibile definire per tutti gli altri tipo di elettrodo, sempre in condizioni standard, il *potenziale elettrodo standard* E^0 , il cui segno è stabilito sulla base del processo di ossidoriduzione. Quindi, la reazione di riduzione che avviene all'elettrodo positivo di una cella galvanica (processo di scarica della batteria), avrà potenziale positivo, mentre la reazione di ossidazione complementare che avverrà all'elettrodo negativo (anodo) avrà segno negativo.

La differenza tra i potenziali delle semireazioni elettrodiche è definito *potenziale reversibile* della cella V^0 o tensione a vuoto. Questo è il potenziale ideale misurabile ai capi dei due elettrodi, in condizioni di circuito aperto. Il potenziale realmente sviluppato dalla cella elettrochimica, quando ad essa è applicato un carico, è sempre minore del potenziale reversibile. L'abbassamento del potenziale è riconducibile a due effetti principali:

perdite per polarizzazione che si localizzano agli elettrodi;

perdite ohmiche le quali sono ricollegabili al flussi degli elettroni negli elettrodi, nei collettori e al flusso di ioni all'interno della cella elettrochimica.

Le perdite di polarizzazione possono essere a loro volta classificate in due fenomeni (descritti in seguito). Questi sono definiti *sovrapotenziali*, in quanto causano una riduzione del potenziale sfruttabile durante il processo di scarica di una batteria. Per lo stesso motivo è necessario applicare alla cella elettrolitica un potenziale maggiore di quello reversibile, durante il processo di

carica. Tale differenza è dovuta principalmente a due effetti che producono i due sovrappotenziamenti:

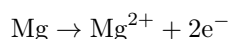
di attivazione imputabile alle limitazioni cinetiche del processo di trasferimento della carica. È un effetto che dipende dalle caratteristiche degli elettrodi e dell'elettrolita, in quanto è prevalentemente un fenomeno di interfaccia;

di concentrazione che si sviluppa a causa del processo di diffusione dei reagenti in prossimità degli elettrodi, i quali sono ostacolati dai prodotti delle reazioni. Questo fenomeno dipende dalle caratteristiche fisiche degli elettrodi, quali spessore e porosità, i quali debbono essere progettati per favorire il moto dei reagenti da e verso l'elettrolita, mettendo a disposizione il maggior numero possibile di siti di reazione.

In definitiva, se la scelta dell'elettrodo negativo condizionata metallo che si vuole utilizzare, l'elettrolita ed il materiale dell'elettrodo positivo presentano un'ampia variabilità. Nella pratica, il primo passo per realizzare una buona batteria, è l'individuazione di una accoppiata elettrolita-elettrodo negativo che produca buoni risultati, soprattutto in termini di conduzione ionica e di stabilità. Solo in seguito si procede con la fase di progettazione degli elettrodi, ottimizzandone forma e dimensioni. Una volta scelti questi due componenti, è possibile calcolare il potenziale reversibile teorico, ma la differenza la determina l'individuazione di materiali stabili, che permettano un elevato numero di cicli di carica/scarica delle batterie (nel caso delle batterie secondarie, di maggior interesse) e la capacità di abbattere le perdite ohmiche e di polarizzazione.

1.4.2 Batterie a base di magnesio

Uno dei principali fronti di ricerca, nel campo delle batterie secondarie, è lo sviluppo di batterie a base di **magnesiogregory:magnesium**, [7], [8]. I vantaggi che questa tipologia di cella elettrochimica prospetta, sono innumerevoli e sono brevemente descritti nel capitolo 1.4.3 a pagina 16. Il magnesio presenta un'alta capacità specifica teorica, pari a 2205 mA h g^{-1} e per la reazione:



presenta un potenziale reversibile molto elevato, pari a $E^0 = 2,73 \text{ V}$ [9].

Ad oggi sono stati proposti e brevettati, pochi prototipi funzionanti di batterie primarie e secondarie a base di magnesio [10]–[12], ma i risultati ottenuti sono incoraggianti.

A differenza delle batterie a base di litio, che tendono a produrre uno strato insolubile dalla decomposizione dell'elettrolita, causata dal forte potenziale riduttivo del litio metallico, il magnesio produce dei composti che sono solubili, ma altamente passivanti [13]. Questi, infatti, riducono il traspotro degli ioni Mg^{2+} . È quindi necessario sviluppare elettroliti diversi da quelli usati nelle batterie al litio (dove la formazione dello strato passivante ha effetti positivi), i quali non devono essere ridotti dal magnesio metallico o non devono formare composti passivanti. Per il catodo, deve essere scelto un materiale con carica specifica sufficientemente alta e con una cinetica di intercalazione degli ioni Mg^{2+} sufficientemente buona e che operi nell'intervallo di potenziale in cui l'elettrolita risulta stabile (in modo tale che questo non si ossidi, né si riduca).

Il lavoro di ricerca nell'ambito delle batterie al magnesio, condotto dagli anni '90 dal gruppo di ricerca del Prof. Di Noto, sta portando avanti gli studi che hanno prodotto il primo brevetto rilasciato per l'applicazione di questa tecnologia. Lo studio è focalizzato sugli elettroliti e segue due principali filoni: gli elettroliti a base polimerica e a base di liquidi ionici [14]. Dati prestazionali non possono essere forniti, in quanto non ancora pubblicati e/o riferiti a prototipi non ancora ottimizzati. La strada è però molto promettente.

Sono invece disponibili maggiori dati sul prototipo proposto da Aurbach e collaboratori, il quale presenta delle buone prestazioni [8], [15]. Il loro prototipo è composto da un elettrodo negativo (anodo), formato da un foglio di magnesio metallico e da un elettrodo positivo (catodo) formato da Mo_3S_4 o da una lega di magnesio del tipo $\text{Mg}_x\text{Mo}_3\text{S}_4$. L'elettrolita usato appartiene alla famiglia degli organoalluminati di magnesio: in particolare i composti sono $\text{Mg}(\text{AlCl}_3\text{R})_2$ e $\text{Mg}(\text{AlCl}_2\text{RR}')_2$, dove i gruppi R e R' sono gruppi alchilici o arilici, usando tetraidrofurano (THF) o polietere come base polimerica. Questo tipo di elettrolita mostra una conducibilità comparabile con quella degli elettroliti sviluppati per le batterie al litio. Le due principali caratteristiche di questa classe di elettroliti sono: la deposizione/dissoluzione del Mg risulta completamente reversibile e il fatto che l'elettrolita sia elettrochimicamente inattivo in una finestra abbastanza ampia di tensione (circa 2,5V). Per elettrochimicamente inattivo, si intende che non partecipa alla reazione di ossidoriduzione; diversamente potrebbero formarsi composti indesiderati e comprometterebbero il funzionamento della cella elettrochimica. La batteria così realizzata mostra un'alta ciclabilità (maggiore di 2000 cicli) e la tensione di cella si assesta sui $1.0 \div 1.3\text{V}$. Si prevede che sviluppando ulteriormente questa famiglia di batterie si possa arrivare a delle energie specifiche dell'ordine di 60 Wh kg^{-1} .

1.4.3 Vantaggi e svantaggi delle batterie al magnesio

Il primo vantaggio offerto dalle batterie a base di magnesio, è la sua abbondanza nella crosta terrestre, che si traduce in un minor costo (fino a 10 volte minore rispetto al litio) [7], [16]. Questo è presente soprattutto in forma di sali di magnesio, come il carbonato di magnesio (MgCO_3) [17]. Un confronto delle principali caratteristiche di interesse dei metalli che vengono maggiormente utilizzati nella produzione di elettrodi negativi per le batterie, è riportata nella Tabella 1.1. Come si può vedere, il magnesio presenta l'abbondanza più alta dopo il sodio (1,94%), il quale però ha una pericolosità molto alta nella sua forma metallica (reagisce violentemente in contatto con l'acqua, sviluppando idrogeno) che lo rende poco adatto allo sviluppo di batterie per applicazioni mobili o domestiche. Al contempo, il magnesio presenta un potenziale elettrodo reversibile molto elevato ($-2,38 \text{ V}$) ed una capacità di carica specifica molto alta (2205 mA h g^{-1}) pari a due terzi circa di quella del litio e da 3 a 10 volte maggiore a quella dei metalli più pesanti. Anche la capacità di carica volumetrica è decisamente alta, pari a $3832 \text{ mA h cm}^{-3}$ [18]. Questo è dovuto al suo minore peso atomico, a cui corrisponde una minore densità e dunque una maggiore energia specifica. Infine, il magnesio ha valenza 2, il che significa che ad ogni ione di magnesio corrispondono potenzialmente due elettroni in grado di generale lavoro. Purtroppo questo presenta anche degli svantaggi; infatti la sua chimica e i suoi meccanismi di trasporto risultano essere molto più complessi rispetto a quelli degli ioni a valenza singola [7], [17].

Tabella 1.1: Comparazione tra i principali metalli utilizzati per produrre elettrodi negativi nelle batterie. [8]

Metallo	Massa Atomica g mol^{-1}	Valenza	Capacità Specifica mA h g^{-1}	E^0 V	Abbondanza %
Li	9.94	1	3862	-3.05	0.006
Na	22.99	1	1166	-2.71	2.64
Mg	24.31	2	2205	-2.38	1.94
Zn	65.38	2	820	-0.76	0.012
Cd	112.41	2	477	-0.40	0.00003
Pb	207.20	2	259	-0.13	0.0018

Un ulteriore importante vantaggio, nell'uso del magnesio nella realizzazione di batterie, è rappresentato dalla sua bassa tossicità. Inoltre, nel caso in cui i componenti venissero dispersi nell'ambiente, comporterebbero un livello di inquinamento molto inferiore rispetto agli altri metalli normalmente utilizzati (Pb e Cd in particolare). Ciò ne semplifica anche la procedura di smaltimento a fine vita, riducendone di conseguenza i costi [7], [16], [17].

Il magnesio, inoltre, è molto meno pericoloso rispetto al litio comunemente utilizzato per la realizzazione di batterie ad alta capacità. Quest'ultimo, infatti, è infiammabile a contatto con l'aria e tende ad esplodere, mentre il magnesio, pur ossidandosi anch'esso in contatto con l'aria, è molto meno reattivo e quindi più sicuro.

Altro vantaggio, dal punto di vista elettrochimico, è che le batterie al magnesio non presentano la formazione di dendriti al loro interno (caratteristica che limita la vita e le prestazioni nel tempo delle batterie al litio). I dendriti sono strutture ramificate che si formano perpendicolarmente agli elettrodi, in seguito a reazioni indesiderate. Queste strutture, oltre ad essere elettrochimicamente inattive (che quindi riducono la capacità delle batterie), tendono a crescere in filamenti durante i cicli di carica/scarica, portando alla formazione di cortocircuiti interni alla batteria. [8], [19]

Ovviamente, le batterie al magnesio non presentano solo vantaggi: oltre alla già descritta complessità dei meccanismi di trasporto degli ioni, assume rilevanza la mancanza di una protezione chimica agli effetti di una carica e scarica eccessiva (le quali devono essere prevenute tramite dispositivi elettronici). Inoltre, la formazione di composti passivanti, descritta brevemente nel capitolo 1.4.2 a pagina 15, vincola la scelta degli elettroliti che possono essere usati. Per tali motivi è necessario ancora molto lavoro di ricerca, prima che questa tecnologia possa assumere le dimensioni commerciali.

E' però possibile confrontare i risultati finora ottenuti e quelli che possono essere predetti, con le prestazioni delle batterie attualmente in commercio, al fine di individuare la categoria di batterie per cui il magnesio si prospetta essere un ottimo sostituto. Nella Tabella 1.2 sono riportate le caratteristiche più importanti delle varie categorie di batterie esistenti, quali l'energia specifica in termini di massa, i range di temperatura e voltaggio di funzionamento, la durata in termini di cicli di carica e scarica, la tossicità e la sicurezza ed infine i costi dei materiali e dell'assemblaggio. Inoltre sono riportati i materiali elettrodi e gli elettroliti utilizzati, per quanto riguarda le batterie al magnesio, si fa riferimento al prototipo di Aurbach e collaboratori [15].

Come si può notare, le batterie al magnesio attuali, in termini di prestazioni,

Tabella 1.2: Comparazione delle caratteristiche delle principali tipologie di batterie secondarie (ricaricabili). [8]

	Magnesio	Piombo	Ni-Cd	Ni-MH	Li-Ion
Anodo	Mg	Pb	Cd	MH (LaNi_5H_6)	LiC_6
Catodo	Mo_3S_4	PbO_2	Ni(OH) ₂	Ni(OH) ₂	$\text{Li}_0.5\text{CoO}_2$
Elettrolita	$\text{Mg}(\text{AlCl}_2\text{BuEt})_2$ in THF	soluzione di H_2SO_4	soluzione di KOH	soluzione di KOH	LiPF_6 in solvente organico aprotico
Energia specifica (teorica) [Wh kg^{-1}]	135	170	220	220	410
Energia specifica (reale) [Wh kg^{-1}]	>60 (ipotizzata)	30÷40	40÷60	75÷100	120÷150
Tensione di lavoro [V]	1.3÷1.0	2.0÷1.8	1.2÷1.0	1.2÷1.0	4.0÷3.0
Temperatura di lavoro [°C]	-20÷+80	-20÷+50	-40÷+45	-20÷+40	-30÷+80
Protezione chimica alla sovraccarica	no	si	si	si	no
Protezione chimica alla sovrascarica	no	no	si	si	no
Numero di cicli utili	>2000	>50	>1000	>1000	>1000
Tossicità	bassa	alta	alta	media	media
Sicurezza	alta	alta	alta	alta	media
Costo dei materiali	basso	medio	medio	medio-alto	alto
Costo di realizzazione	alto	basso	medio	medio	alto

sono lontane dalle batterie al litio più recenti, ma possono superare il confronto con le batterie basate su elettroliti acquosi. Infatti la potenza specifica ponderale è comparabile a quella dei sistemi a base di piombo, Ni-Cd e NiMH, con range di temperatura operativa più ampi. I vantaggi più evidenti delle batterie al magnesio sono l'elevata ciclabilità e i bassi costi dei materiali. I costi di realizzazione sono comparabili con quelli delle batterie al litio, in quanto anch'esse debbono essere assemblate in atmosfera inerte, in assenza di ossigeno, acqua ed inquinanti. Infine le caratteristiche di sicurezza e tossicità le rendono i dispositivi meno pericolosi per l'ambiente e per l'uomo.

Le prospettive migliori per questa tipologia di batterie prevedono la realizzazione di dispositivi ad alta potenza, che necessitano di piccole dimensioni, alta affidabilità, bassa pericolosità, lunga vita operativa e, soprattutto, di basso costo. Ciò le rende ideali per il loro utilizzo in dispositivi elettrici mobili, quali ad esempio, le auto elettriche, ma anche per l'accumulo stazionario di energia. In quest'ultimo caso, infatti, sono molto più importanti il fattore costo e vita utile, rispetto all'energia specifica per unità di massa.

1.4.4 Inquadramento della tesi nell'ambito della ricerca sulle batterie al magnesio

Lo sforzo che la ricerca nel campo delle batterie al magnesio sta attualmente affrontando, è rivolto all'individuazione di nuovi elettroliti in grado di trasportare gli ioni di Mg, che siano al contempo elettrochimicamente stabili [7], [17], [18], [20]. Infatti, la principale limitazione degli elettroliti di prima generazione, basati su alogenati organici di alluminio, è la loro bassa stabilità. Le strade percorribili sono quindi due: il miglioramento dei composti attuali, per ampliare la finestra di tensione in cui l'elettrolita è stabile e non reagisce con i componenti di catodo e anodo (prototipo di Aurbach e collaboratori), o creare una nuova classe di elettroliti appositamente studiati e realizzati per questa tipologia di batteria. Il gruppo di ricerca del Prof. Di Noto, presso il Dipartimento di Scienze Chimiche, sta seguendo questa seconda strada, con l'obiettivo di migliorare i prototipi funzionanti che per primi hanno realizzato e, sfruttano il *know-out* accumulato in questi anni, produrre nuove batterie ancor più performanti.

Le caratteristiche che deve mostrare un buon elettrolita per batterie al magnesio sono:

- elevata densità e conducibilità ionica;
- alta stabilità chimica ed elettrochimica nei confronti dei materiali che compongono gli elettrodi, per evitare la formazione di composti indesiderati all'interno della batteria che, per quanto il processo di deposizione/dissoluzione sia completamente reversibile, ostacolano il flusso degli ioni di magnesio;
- alta stabilità termica, per garantire alla batteria un ampio range di temperature di funzionamento;
- non corrosività nei confronti dei componenti della batteria;
- non volatilità, non infiammabilità, bassa tossicità e basso impatto ambientale.

La scelta e lo sviluppo dell'elettrolita è di fondamentale importanza, in quanto la sua stabilità influisce sulla scelta del materiale con cui realizzare l'elettrodo positivo e quindi le potenzialità, in termini di capacità di carica, della batteria. Allo stesso modo, esso influisce sulla tensione operativa della batteria.

Si è scelto di confrontare le caratteristiche di due tipologie diverse di elettroliti, entrambe realizzate tramite la dissoluzione di una forma altamente disordinata di cloruro di magnesio, denominata δ -[MgCl₂]_n. Questo sale è stato sintetizzato, come descritto nel capitolo 4.1 a pagina 106. Il primo elettrolita è basato su un polimero che presenta un'elevata stabilità sia chimica, che termica, ovvero il PEG400. Una serie di elettroliti a base di PEG400 e δ -[MgCl₂]_n, a diverse concentrazioni, sono stati prodotti secondo la procedura descritta nel capitolo 4.2 a pagina 116 e quindi analizzati. Il secondo elettrolita, invece, si basa su un substrato completamente diverso: un liquido ionico. I liquidi ionici sono sali che si presentano liquidi a temperatura ambiente ed essendo quasi completamente dissociati, sono ottimi candidati per la conduzione degli ioni di magnesio dato l'elevato numero di siti di legame disponibili. Il liquido ionico che è stato utilizzato è denominato EMImBF₄, le sue caratteristiche e la sintesi degli elettroliti a concentrazione variabile di δ -[MgCl₂]_n, sono descritti nel capitolo 4.3 a pagina 119.

Per misurare le proprietà elettriche di questi elettroliti ed indagare i meccanismi di conduzione cationica, si è scelto di utilizzare la tecnica di *Spettroscopia Elettrica a Banda Larga*, il cui funzionamento è descritto nel capitolo 2 a pagina 23. Questa tecnica permette di ricavare informazione sul comportamento elettrico di materiali dielettrici, tramite la misurazione della loro permittività complessa. Per far ciò, esistono diverse tecniche, che rientrano sotto la stessa famiglia e tutte si basano sull'imposizione nel materiale di un campo elettrico armonico. La frequenza di tale campo elettrico è la principale discriminante tra le varie tecniche.

Visto che l'intento principale è analizzare i meccanismi di trasporto degli ioni e che questi avvengono con tempi molto rapidi, è stato realizzato un innovativo apparato di misura che permetta di raggiungere una frequenza di variazione del campo elettrico sufficientemente alta, tale da poter evidenziare questi fenomeni. Infatti i fenomeni ricollegabili ai meccanismi di conduzione, generalmente, hanno tempi caratteristici molto bassi e quindi è necessario raggiungere frequenze molto elevate per osservarli. Ciò ha posto alcuni problemi tecnici, come ad esempio garantire che gli elettroliti non vengano contaminati da aria ed acqua durante la misurazione e permettere l'esecuzione delle misure a temperatura variabile. L'apparato di misura realizzato, descritto nel capitolo 3 a pagina 65, ha permesso di compiere delle misurazioni su questi elettroliti a delle frequenze finora mai raggiunte e di osservare fenomeni finora mai descritti.

Il sistema di misurazione, approntato durante questo lavoro di tesi, ha permesso studiare fenomeni che avvengono con tempi caratteristici estremamente bassi, quali lo *ion-hopping* tra i siti di legame presenti nell'elettrolita, espandendo le potenzialità di una tecnica estremamente utile e sensibile, quale la BES (*Broadband Electric Spectroscopy*). La procedura di misurazione implementata e descritta nel capitolo 3.5 a pagina 95 potrà quindi essere adottata per eseguire nuove misurazioni su elettroliti (anche a base di sali diversi dal magnesio) già noti, migliorando la conoscenza dei fenomeni che avvengono al loro interno, o per studiare nuovi conduttori ionici al fine di ottenere elettroliti sempre più prestanti.

I dati ottenuti dalle analisi eseguite sull'elettrolita a base di PEG400 sono stati presentati al congresso ISPE-13, XIII International Symposium on Polymer Electrolytes, tenutosi il 26-31 Agosto a Selfoss in Islanda, riscontrando un notevole interesse. Attualmente un articolo scritto per presentarli alla comunità scientifica è in fase di revisione. I dati reattivi al secondo elettrolita realizzato ed analizzato, saranno anch'essi pubblicati a breve.

1.5 Applicazioni nell'Ingegneria Energetica

Come descritto nel capitolo 1.4.2 a pagina 15, le batterie secondarie al magnesio sono dei sistemi di accumulo dell'energia elettrica, sottoforma di energia chimica, ad altissima efficienza. Considerando i problemi ambientali, a cui il nostro pianeta sta andando in contro, collegabili direttamente all'abuso di combustibili fossili, come fonte di energia primaria, questa tecnologia si mostra di estrema utilità nel conciliare lo stile di vita a cui si è abituati, a metodi di produzione e consumo dell'energia più sostenibili. Infatti, una parte considerevole delle emissioni di gas serra sono ricollegabili alla produzione di energia elettrica ed ai consumi di combustibili fossili nei sistemi di trasporto. In questo sottocapitolo si darà una breve descrizione di come queste tecnologie possano dare un aiuto fondamentale nel ridurre l'impatto ambientale di questi due settori.

I principali vantaggi delle batterie secondarie al magnesio sono: il basso costo, l'alta energia specifica, la sicurezza, la compattezza e l'alto numero di cicli di carica/scarica che possono essere eseguiti con alta efficienza di riconversione. I principali svantaggi sono ricollegabili alla limitata capacità, al tempo di ricarica e alla necessità di un sistema elettronico di controllo.

Viste le caratteristiche positive e negative, questa tipologia di batterie secondarie si mostra interessante soprattutto per applicazioni su autoveicoli elettrici. Come prestazioni, non raggiungono le energie specifiche ponderali delle batterie al litio, ma il costo decisamente inferiore le rende maggiormente appetibili. Utilizzando queste batterie come sistema di accumulo dell'energia in veicoli a trazione elettrica o ibridi, è possibile fare un grosso passo avanti verso un sistema di trasporti ad emissione zero (le emissioni legate alla produzione dell'energia elettrica sarebbero dislocate in grossi impianti, con sistemi di controllo e abbattimento degli inquinanti e soprattutto con efficienze maggiori dei motori a combustione interna).

Il principale freno attuale allo sviluppo di sistemi di trasporto a trazione elettrica è legato al costo del pacco batterie necessario per garantire un'autonomia adeguata del veicolo. E' ovvio però che se fossero disponibili batterie con una potenza specifica minore, ma un costo molto inferiore, il primo svantaggio è facilmente risolvibile semplicemente aumentando il volume occupato. Il beneficio legato al costo è di enorme importanza, infatti l'avere sistemi di accumulo economici può far pensare ad infrastrutture di ricarica distribuite nel territorio o sistemi di noleggio di pacchi batterie carichi, per sopperire alla necessità di lunghi periodi di ricarica. Certo è che, nel momento in cui iniziasse davvero la diffusione di autoveicoli elettrici, le infrastrutture per la ricarica si diffonderebbero con essi, limitando i problemi legati all'autonomia dei veicoli.

Ulteriore applicazione pensabile per questa tecnologia, sempre ricollegabile al suo basso costo e alla sua lunga vita, sono i sistemi stazionari di accumulo dell'energia. Questi potrebbero facilmente essere abbinati a piccoli impianti di

produzione di energia elettrica da fonti rinnovabili, di dimensioni domestiche. Considerando ad esempio il solare fotovoltaico, che in questi anni ha avuto un'enorme diffusione grazie agli incentivi statali, comparando la curva di consumo elettrico di una famiglia media composta da due lavoratori, con la curva di produzione di un pannello fotovoltaico, si vede uno sfasamento tra domanda e disponibilità. Se i consumi si concentrano alla mattina, nel tardo pomeriggio e sera (eventualmente anche a pranzo), mentre la produzione avviene principalmente nelle ore centrali della giornata. La possibilità di accumulo e riconversione di quest'energia con un'alta efficienza, offerta dalle batterie secondarie, permetterebbe di svincolare la curva di prelievo dalla curva di produzione, con enormi vantaggi sia per il produttore/consumatore, ma anche per la rete elettrica. Lo stesso discorso può essere riferito anche ad altri sistemi di produzione dell'energia di piccole dimensioni, come ad esempio il mini eolico. Da notare che entrambe queste tecnologie di produzione di elettricità da fonti rinnovabili, producono (solare fotovoltaico) o possono produrre (minieolico con generatore a collettore) energia elettrica in corrente continua, il che vuol dire che le batterie possono essere ricaricate direttamente, senza la necessità dell'utilizzo di un inverter (con vantaggi in termini di efficienza di riconversione).

Infine sono da considerare tutte le applicazioni portatili delle batterie al magnesio, che attualmente sono soddisfatte da altri tipi di batterie. Ovviamente non tutte sono sostituibili e i vantaggi sono più legati al loro basso impatto ambientale, alla minore pericolosità e al costo inferiore, piuttosto che a benefici dell'intero sistema energetico.

Capitolo 2

Broadband Electric Spectroscopy (BES)

La spettroscopia elettrica a banda larga è una tecnica di misurazione delle proprietà dielettriche di un materiale al variare della frequenza. Il principio alla base di questa tecnica, è l'applicazione di un campo elettrico il quale interagisce con il momento elettrico di dipolo del materiale investigato. Questo metodo viene anche utilizzato per caratterizzare i sistemi elettrochimici, misurando l'impedenza del sistema al variare delle frequenze, caratterizzando così l'accumulo di energia e la sua dissipazione.

Negli ultimi anni questa tecnica ha assunto sempre maggiore importanza ed è largamente impiegata in vari ambiti, dall'ingegneria (ad esempio per testare celle a combustibile) alla medicina (per indagare le interazioni molecolari) e, più in generale, per caratterizzare la microstruttura dei materiali.

In questo capitolo si cercherà di descrivere la base teorica sottostante a questo tipo di investigazione, l'interpretazione ed il significato dei risultati ottenuti ed infine una breve rassegna delle varie tecniche di spettroscopia elettrica attualmente utilizzate [21].

2.1 Principi base della Spettroscopia Elettrica

In generale, le interazioni nel dominio del tempo, tra un materiale e un campo elettromagnetico, rispettano le *Equazioni di Maxwell* [22]:

$$\begin{aligned} \text{rot } \vec{E} &= -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} & \text{rot } \vec{H} &= \vec{J} \\ \text{div } \vec{D} &= \rho & \text{div } \vec{B} &= 0 \end{aligned} \quad (2.1)$$

dove \vec{E} rappresenta il campo elettrico, \vec{H} il campo magnetico, \vec{D} è l'induzione elettrica (o spostamento elettrico), \vec{B} l'induzione magnetica, \vec{J} la densità di corrente, ρ la densità di carica e t il tempo. In un materiale, la densità di corrente in funzione del tempo, può essere scomposta in due componenti:

$$\vec{J}(t) = \vec{J}_c(t) + \vec{J}_d(t) = \sum_{i=1}^n \sigma_{0,i} \vec{E}_i(t) + \frac{\partial}{\partial t} \sum_{j=1}^m \vec{D}_j(t) \quad (2.2)$$

dove $\vec{J}_c(t)$ e $\vec{J}_d(t)$ sono rispettivamente la componente di conduzione e di spostamento della densità di corrente, $\sigma_{0,i}$ è la conducibilità. La componente di conduzione incorpora tutti i modi di trasporto di carica, mentre la parte di spostamento, corrisponde ai processi di polarizzazione dielettrica. Allo stesso modo, la densità di carica ρ è costituita sia dalle cariche libere ρ_c che dalla carica legata alla polarizzazione ρ_d :

$$\rho = \rho_c + \rho_d \quad (2.3)$$

Quando un materiale dielettrico viene immerso in un campo elettrico, si polarizza, ovvero si sviluppa un accumulo di cariche elettriche sulla sua superficie. Queste cariche indotte creano all'interno del materiale stesso, un nuovo campo che si oppone al campo induttore, detto campo di depolarizzazione. Per quantificare l'effetto della polarizzazione, si può partire considerando l'esempio di un condensatore piano, Figura 2.1.

Si assume che, dopo aver applicato una tensione V ai capi del condensatore, sui suoi piatti si accumulano una carica q_0 . Nel momento in cui viene inserito il materiale dielettrico tra questi, si ha un aumento della carica accumulata $q > q_0$ se il campo elettrico rimane costante. Considerando che la suscettività elettrica χ' e la permittività ϵ' di un materiale dielettrico sono definite come:

$$\chi' = \frac{C - C_0}{C_0} \quad \epsilon' = \frac{C}{C_0} \quad \chi' = \epsilon' - 1 \quad (2.4)$$

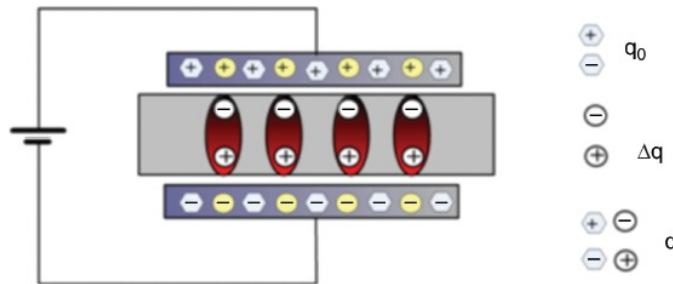


Figura 2.1: Polarizzazione di un dielettrico inserito in un condensatore piano. [21]

dove C e C_0 sono rispettivamente le capacità del condensatore con e senza il materiale dielettrico. Ricordando che $CV = q$, è possibile definire l'aumento di carica accumulata $\Delta q = q - q_0$, come:

$$\Delta q = \chi' q_0 \quad (2.5)$$

la carica totale accumulata sarà:

$$q = q_0 + \chi' q_0 = (1 + \chi') q_0 \quad (2.6)$$

Di conseguenza è possibile definire anche la densità di carica ρ , espressa in C m^{-2} , in termini di densità di carica iniziale ρ_0 e di suscettività:

$$\rho = \rho_0 + \chi' \rho_0 = (1 + \chi') \rho_0 \quad (2.7)$$

La densità di carica accumulata sulla superficie del condensatore, genera il vettore spostamento elettrico \vec{D} , normale alla superficie:

$$\rho = (1 + \chi') \rho_0 = \vec{D} \cdot \vec{n} \quad (2.8)$$

dove \vec{n} è il versore normale alla superficie del condensatore. E' possibile scrivere la seguente relazione tra il campo elettrico tra le armature del condensatore senza dielettrico e la densità di carica. Anche il vettore campo elettrico è perpendicolare alla superficie del condensatore:

$$\rho_0 = \varepsilon_0 \vec{E} \cdot \vec{n} \quad (2.9)$$

La densità di carica che si accumula sulla superficie del dielettrico a seguito dell'instaurarsi del campo di depolarizzazione, equazione (2.5), è associabile ad un vettore polarizzazione \vec{P} , espresso in C m^{-2} anch'esso normale alla superficie su cui è accumulata la carica, quindi sarà:

$$\chi' \rho_0 = \vec{P} \cdot \vec{n} \quad (2.10)$$

Considerando quanto fin qui ricavato, l'equazione (2.7) può essere riscritta come:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (2.11)$$

ed eseguendo le successive sostituzioni, si ottiene:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \varepsilon_0 \vec{E} + \chi' \varepsilon_0 \vec{E} = (1 + \chi') \varepsilon_0 \vec{E} = \varepsilon' \varepsilon_0 \vec{E} \quad (2.12)$$

A questo punto è conveniente riscrivere l'equazione (2.2) nel dominio della frequenza (espressa in termini di pulsazione angolare $\omega = 2\pi f$ dove f è la frequenza espressa in Hz), applicando la *Trasformata di Fourier*:

$$\vec{J}(\omega) = \sigma^*(\omega) \vec{E}(\omega) + i\omega \vec{D}(\omega) \quad (2.13)$$

che combinata con l'equazione (2.12), permette di ricavare la densità di corrente in funzione del campo elettrico:

$$\vec{J}(\omega) = \sigma^*(\omega) \vec{E}(\omega) + i\omega \varepsilon^*(\omega) \varepsilon_0 \vec{E}(\omega) = \left(\frac{\sigma^*(\omega)}{\omega \varepsilon_0} + i\varepsilon^*(\omega) \right) \omega \varepsilon_0 \vec{E}(\omega) \quad (2.14)$$

dove

$$\sigma^*(\omega) = \sum_{i=1}^n \sigma_i^*(\omega) \quad \varepsilon^*(\omega) = \sum_{j=1}^n \varepsilon_j^*(\omega) \quad (2.15)$$

e

$$\sigma_i^* = \sigma_i'(\omega) + i\sigma_i''(\omega) \quad \varepsilon_j^* = \varepsilon_j'(\omega) - i\varepsilon_j''(\omega) \quad (2.16)$$

Si nota come sia la permittività, che la conducibilità vengano scomposte nelle loro componenti reali ed immaginarie. Definendo lo spettro di permittività complessa, misurato per un certo materiale, in funzione della pulsazione angolare

$$\varepsilon_m^*(\omega) = \frac{\sigma_0^*(\omega)}{\omega\varepsilon_0} + i\varepsilon^*(\omega) \quad (2.17)$$

è possibile riscrivere l'equazione (2.14) come:

$$\vec{J}(\omega) = i\omega\varepsilon_0\varepsilon_m^*(\omega)\vec{E}(\omega) \quad (2.18)$$

la quale, applicando la *Legge di Ohm* $\vec{J}(\omega) = \sigma(\omega)\vec{E}(\omega)$, è possibile riscrivere esplicitando lo spettro di conducibilità $\sigma_m^*(\omega)$ misurato per il materiale in esame:

$$\vec{J}(\omega) = \sigma_m^*(\omega)\vec{E}(\omega) \quad (2.19)$$

da cui si conclude che:

$$\sigma_m^*(\omega) = i\omega\varepsilon_0\varepsilon_m^*(\omega) \quad (2.20)$$

Anche in questo caso è possibile esprimere la conducibilità come somma di una componente reale ed una immaginaria. Inoltre considerando che la conducibilità è definibile anche come:

$$\sigma_m^*(\omega) = \frac{1}{KZ_m^*(\omega)} \quad (2.21)$$

dove $\rho_m^*(\omega)$ è lo spettro complesso misurato della resistività del materiale, $Z_m^*(\omega)$ è il suo spettro complesso di impedenza e $K = A/d$ è una costante geometrica espressa in cm ($A =$ area dell'elettrodo, $d =$ spessore del campione), è possibile scrivere le componenti reale ed immaginaria della conducibilità come:

$$\begin{aligned} \sigma_m'(\omega) &= \omega\varepsilon_0\varepsilon_m''(\omega) = \frac{Z_m'(\omega)}{K[(Z_m'(\omega))^2 + (Z_m''(\omega))^2]} \\ \sigma_m''(\omega) &= \omega\varepsilon_0\varepsilon_m'(\omega) = \frac{Z_m''(\omega)}{K[(Z_m'(\omega))^2 + (Z_m''(\omega))^2]} \end{aligned} \quad (2.22)$$

Le relazioni appena ricavate, mostrano che è possibile studiare il comportamento di un materiale sottoposto ad un campo elettrico variabile, analizzandone gli spettri complessi di permittività o conducibilità o di impedenza. Per ciascuna classe di materiale però è possibile individuare quale sia la caratteristica più rappresentativa: Tabella 2.1.

2.2 Fenomeni fisici sottostanti alle proprietà elettriche dei materiali

Il comportamento globale di un materiale sottoposto ad un campo elettrico variabile nel tempo, può essere descritto tramite il *Principio di Sovrapposizione*

Tabella 2.1: Rappresentazione più conveniente delle proprietà elettriche delle varie classi di materiali. [21]

Conducibilità $\sigma_m/\text{S cm}^{-1}$	Tipo di materiale	Rappresentazione conveniente
$10^1 \div 10^{-2}$	conduttore	$\sigma^*(\omega)$ o $Z^*(\omega)$
$10^{-2} \div 10^{-6}$	semiconduttore	$Z^*(\omega)$ o $\sigma^*(\omega)$ o $\varepsilon^*(\omega)$
$10^{-6} \div 10^{-12}$	dielettrico	$\varepsilon^*(\omega)$ o $\sigma^*(\omega)$

degli Effetti. Questo sancisce che in ogni punto del materiale, in un certo istante, il comportamento rilevato è la somma netta degli effetti di tutti i fenomeni che si manifestano, anche a scale dimensionali diverse. L'equazione (2.2) descrive quindi la risposta elettrica del materiale, in cui avvengono diversi fenomeni: tutti contribuiscono a costituire il comportamento globale misurato. Con opportuni accorgimenti, è possibile caratterizzare i singoli fenomeni e da questi trarne conclusioni sul loro contributo al comportamento globale del materiale.

Come mostrato in precedenza, la differenza dell'effetto della presenza di un materiale tra le armature di un condensatore, rispetto al vuoto, è attribuibile al movimento delle cariche, vincolato nel materiale. Quando il materiale è sottoposto al campo elettrico, le cariche positive al suo interno tendono a spostarsi nel verso del campo elettrico, mentre un numero uguale di cariche negative si sposta nel verso opposto. Lo spostamento delle cariche non modifica la carica totale del materiale che rimane neutro anche dopo l'applicazione del campo elettrico, ma ci sarà un accumulo di cariche positive sulla superficie più prossima all'elettrodo negativo e viceversa per l'elettrodo positivo. Se gli elettrodi usati sono solidi, si può osservare un fenomeno di polarizzazione elettrodica all'interfaccia tra gli elettrodi e il materiale, che dipende dalla conducibilità del materiale. Il meccanismo di conduzione e i fenomeni di polarizzazione vanno a costituire la risposta elettrica che dà il materiale. Nella Figura 2.2 sono rappresentati i principali fenomeni di polarizzazione, che si manifestano all'interno di un dielettrico ed il tempo caratteristico di ciascuno.

La polarizzazione si manifesta quando la carica all'interno del materiale non è libera di muoversi, ma è vincolata ad una matrice fissa. La conduzione, invece, si ha quando le cariche all'interno di un materiale sono libere di muoversi attraverso di esso. Quando un dielettrico è sottoposto ad un campo elettrico variabile nel tempo, è possibile individuare due tipologie di polarizzazione: polarizzazioni a livello molecolare ed a scale macromolecolari.

2.2.1 Componenti fondamentali della polarizzazione molecolare

Le componenti fondamentali della polarizzazione molecolare, in un materiale immerso in un campo elettrico, sono la polarizzazione elettronica, atomica e di orientamento.

Prima di approfondire queste tipologie, è bene delineare due grandezze: il momento di dipolo $\vec{\mu}$ ed il vettore polarizzazione \vec{P} . Un dipolo si crea quando

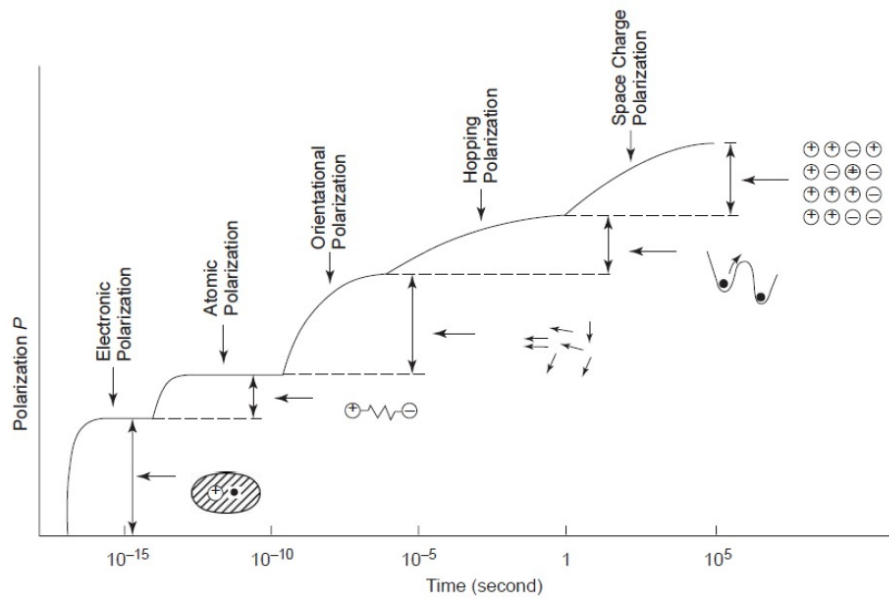


Figura 2.2: Andamento temporale della polarizzazione di un materiale sottoposto ad un gradino di tensione. [23]

due cariche identiche q di segno opposto, sono separate da una distanza d , come esemplificato in Figura 2.3.

Il momento di dipolo corrisponde a:

$$\vec{\mu} = q\vec{d} \quad (2.23)$$

mentre il momento di forza agente sul dipolo immerso in un campo elettrico, corrisponde a:

$$\vec{M} = \vec{\mu} \times \vec{E} \quad (2.24)$$

Nel caso ci fosse una certa distribuzione di cariche $\rho(\vec{r})$ in un volume V , è possibile generalizzare l'equazione (2.23) e calcolare il momento di dipolo complessivo

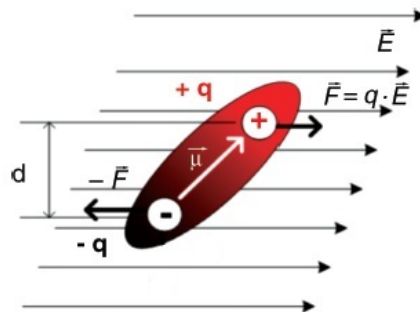


Figura 2.3: Rappresentazione di un dipolo immerso in un campo elettrico e del momento di dipolo. [21]

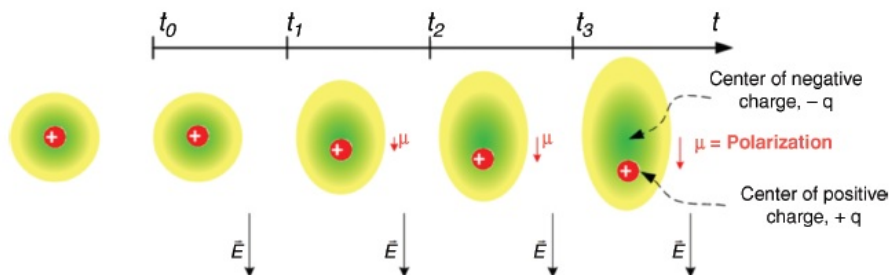


Figura 2.4: Polarizzazione elettronica, il momento di dipolo viene generato dallo spostamento del nucleo rispetto alla nube elettronica per effetto del campo elettrico esterno. [21]

come:

$$\vec{\mu} = \int_V r \rho(\vec{r}) dV \quad (2.25)$$

Il vettore polarizzazione congloba gli effetti della presenza di N momenti di dipolo nel volume V :

$$\vec{P} = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{\mu}_i}{V} \quad (2.26)$$

dove N è il numero di momenti di dipolo presenti in un volume unitario del materiale.

Polarizzazione Elettronica

Quando un atomo è immerso in un campo elettrico, la nuvola elettronica tende a distorcersi sotto l'effetto di questo: si crea così un dipolo costituito dal nucleo (carica positiva) e dalla nuvola elettronica (carica negativa) che, a causa della distorsione, saranno separate da una certa distanza. Si crea così il momento di dipolo $\vec{\mu}$, Figura 2.4.

Tutti i materiali non conduttori sono soggetti a polarizzazione elettronica, questa è anche responsabile della rifrazione della luce nei materiali trasparenti. Lo spostamento spaziale del nucleo rispetto alla nuvola elettronica, è molto limitata, in quanto il campo elettrico applicato è diversi ordini di grandezza inferiore a quello che esiste all'interno dell'atomo. Infatti tra nuvola elettronica e nucleo si raggiungono valori di 10^{11} V m^{-1} , mentre il campo elettrico più intenso applicabile esternamente ad un materiale, tramite apparecchi ad alta tensione, raggiunge al più 10^8 V m^{-1} . Il tempo di rilassamento per la polarizzazione elettronica è dell'ordine dei 10^{-15} s e produce una costante dielettrica relativa per il materiale di circa 2. Normalmente solo nei materiali covalenti puri, come il diamante ($\epsilon'_s \approx \epsilon'_\infty = 5,9$; $n = 2,419$), il silicio ($\epsilon'_s \approx \epsilon'_\infty = 11,7$; $n = 3,4$) o il germanio ($\epsilon'_s \approx \epsilon'_\infty = 16,0$; $n = 4,1$), avviene solo la polarizzazione elettronica. E' interessante notare che la componente della costante dielettrica dovuta alla polarizzazione elettronica, è legata all'indice di rifrazione n dalla legge $\epsilon^*(\omega) = (n^*(\omega))^2$, quindi la spettroscopia dielettrica a banda larga può essere considerata come un'estensione, a frequenze più basse, della spettroscopia ottica.

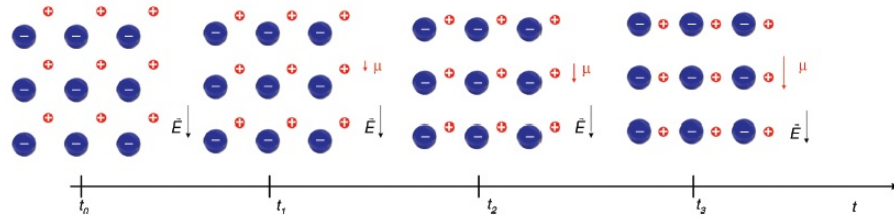


Figura 2.5: Polarizzazione ionica, gli ioni si muovono seguendo il campo elettrico imposto e generando un momento di dipolo. [21]

Polarizzazione Atomica

La polarizzazione atomica si manifesta nei materiali costituiti da legami covalenti, quando sono immersi in un campo elettrico. Il fenomeno fisico alla base di questa polarizzazione è la formazione di un momento di dipolo generato dalla distorsione nell'arrangiamento dei nuclei atomici tramite il riassetto dei legami e le rotazioni relative degli atomi. Visto che il movimento dei nuclei atomici è inferiore a quello della nube elettronica (a causa della maggior massa), la polarizzazione atomica si manifesta a frequenze più basse rispetto alla polarizzazione elettronica. Il tempo caratteristico di rilassamento associato a questo fenomeno è di 10^{-13} s e l'intensità normalmente un ordine di grandezza inferiore rispetto alla polarizzazione elettronica.

Polarizzazione Ionica

I materiali ionici, ovvero che contengono anioni e cationi, manifestano la polarizzazione ionica: si ha uno spostamento omogeneo delle cariche positive in una direzione e delle negative nella direzione opposta, creando così un momento di dipolo, Figura 2.5. L'intensità di questo tipo di polarizzazione può essere maggiore rispetto alle precedenti.

I materiali che manifestano una polarizzazione ionica, presentano anche il fenomeno di polarizzazione elettronica. Alcuni esempi possono essere i cristalli ionici (NaCl) o materiali parzialmente covalenti (SiO_2).

Polarizzazione di Orientamento

Normalmente le molecole o porzioni di esse, sono caratterizzate da un momento di dipolo intrinseco. In assenza di un campo elettrico esterno, l'orientamento casuale delle molecole e quindi dei rispettivi momenti di dipolo, produce un momento di dipolo complessivo nullo, Figura 2.6.

Quando il materiale è sottoposto ad un campo elettrico esterno, la tendenza di questo ad allineare i dipoli, si oppone all'energia di agitazione termica delle molecole che dà l'orientazione casuale. La polarizzazione (ovvero l'allineamento dei dipoli ad opera del campo elettrico) varia quindi in funzione dell'intensità e della direzione del campo elettrico applicato. All'aumentare della temperatura, sarà necessaria una forza maggior per mantenere allineate le molecole e, a parità di campo elettrico, la polarizzazione sarà minore. Il tempo di rilassamento varia quindi in funzione della temperatura.

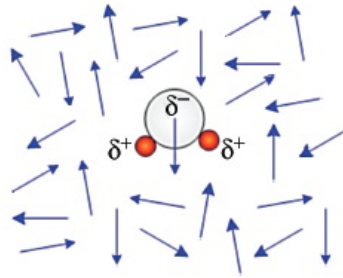


Figura 2.6: Il momento di dipolo netto di un liquido, composto da molecole polari, è nullo. [21]

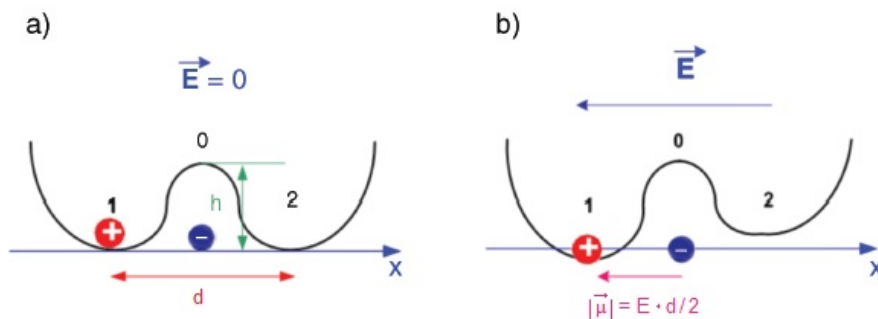


Figura 2.7: Energia potenziale di due cariche puntiformi in due posizioni di equilibrio 1/0 e 2/0, quando il campo elettrico $\vec{E} = 0$ (a) e quando questo è diverso da zero (b). [21]

La *Teoria classica di Debye* [24] può essere usata per quantificare la polarizzazione di orientamento in un materiale composto da molecole polari libere di muoversi, immerse in un fluido dielettrico non polare ed inerte. L'energia totale del dipolo è composta da un termine di energia termica h , e dall'energia legata all'energia elettrostatica $\vec{\mu} \cdot \vec{E}$:

$$\xi = h \pm \mu E \cos \theta \quad (2.27)$$

Il momento di polo è descrivibile come una coppia di cariche di segno opposto che possono occupare due posizioni diverse: la posizione 1/0 e la posizione 2/0 (si considera la carica negativa immobile in posizione 0), vedi Figura 2.7. Le due cariche sono separate da una distanza $\frac{d}{2}$ in entrambi i casi.

In assenza di un campo elettrico esterno (caso a), la carica positiva possiede la stessa energia sia che sia nella pozione 1 che in 2. Questo ha anche il significato che la carica occupa mediamente la posizione 1 per lo stesso tempo che occupa la 2 e la probabilità di trovarla in una delle due posizione è pari a $\frac{1}{2}$. Quando invece viene applicato il campo elettrico esterno \vec{E} (caso b), la disposizione 1/0 risulta più probabile, ovvero la carica positiva trascorre un tempo maggiore nella posizione 1. L'orientazione $0 \rightarrow 1$ del momento di dipolo $\vec{\mu}$ risulta quindi la più probabile. Applicando l'*Equazione di Boltzmann*, il fattore di riorientamento

risulta per i due casi:

$$w_{1 \rightarrow 2} = Ae^{\frac{-h + \vec{\mu} \cdot \vec{E}}{kT}} \quad w_{2 \rightarrow 1} = Ae^{\frac{-h - \vec{\mu} \cdot \vec{E}}{kT}} \quad (2.28)$$

Ipotizzando che $h \gg kT$ e $|\vec{\mu} \cdot \vec{E}| \ll kT$, le equazioni (2.29) diventano:

$$w_{1 \rightarrow 2} = Ae^{\frac{-h}{kT}} \left(1 - \frac{\vec{\mu} \cdot \vec{E}}{kT} \right) \quad w_{2 \rightarrow 1} = Ae^{\frac{-h}{kT}} \left(1 + \frac{\vec{\mu} \cdot \vec{E}}{kT} \right) \quad (2.29)$$

All'equilibrio si ha che:

$$N_1 w_{1 \rightarrow 2} = N_2 w_{2 \rightarrow 1} \quad (2.30)$$

dove N_1 e N_2 sono rispettivamente la densità di dipoli con orientamento $1 \rightarrow 2$ e $2 \rightarrow 1$.

Definendo $w_0 = Ae^{\frac{-h}{kT}}$, posso riscrivere l'equazione (2.29) come:

$$N_1 w_0 \left(1 - \frac{\vec{\mu} \cdot \vec{E}}{kT} \right) = N_2 w_0 \left(1 + \frac{\vec{\mu} \cdot \vec{E}}{kT} \right) \quad (2.31)$$

e quindi

$$N_1 - N_2 = (N_1 + N_2) \frac{\vec{\mu} \cdot \vec{E}}{kT} \quad (2.32)$$

Considerando che, in questo caso, il vettore polarizzazione corrisponde a:

$$\vec{P} = (N_1 - N_2) \cdot \vec{\mu} \quad (2.33)$$

si ricava facilmente che

$$\vec{P} = \frac{(N_1 + N_2) \vec{\mu} \cdot \vec{\mu} \cdot \vec{E}}{kT} = \frac{N \cdot \mu^2 \cdot E \cos \theta \vec{i}}{kT} \quad (2.34)$$

dove \vec{i} è il versore che indica la direzione della polarizzazione dei dipoli. La velocità di variazione dell'orientamento del momento di dipolo è calcolabile derivando l'equazione (2.34):

$$\frac{dN_1}{dt} = -\frac{dN_2}{dt} = -N_1 w_{1 \rightarrow 2} + N_2 w_{2 \rightarrow 1} \quad (2.35)$$

e quindi

$$\frac{d(N_1 - N_2)}{dt} = 2 \frac{dN_1}{dt} \quad (2.36)$$

Sostituendo l'equazione (2.29) nella precedente, si ottiene:

$$\frac{1}{2} \frac{d(N_1 - N_2)}{dt} = -N_1 w_0 \left(1 - \frac{\vec{\mu} \cdot \vec{E}}{kT} \right) + N_2 w_0 \left(1 + \frac{\vec{\mu} \cdot \vec{E}}{kT} \right) \quad (2.37)$$

Combinando la relazione appena ottenuta con l'equazione (2.33), si ottiene:

$$\tau \cdot \frac{d\vec{P}}{dt} + \vec{P} = \frac{N \mu^2 \vec{E}}{kT} \quad (2.38)$$

dove $\tau = \frac{1}{2}w_0$. Prendendo:

$$\vec{P} = (\varepsilon^*(t) - 1)\varepsilon_0\vec{E} \quad (2.39)$$

e considerando che

$$\begin{cases} \vec{P} + \vec{P}_\infty = (\varepsilon_s - 1)\varepsilon_0\vec{E} & \text{per } \omega = 0 ; t = \infty \\ \vec{P}_\infty = (\varepsilon_\infty - 1)\varepsilon_0\vec{E} & \text{per } \omega = \infty ; t = 0 \end{cases} \quad (2.40)$$

è possibile calcolare la polarizzazione come:

$$\vec{P} = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\varepsilon_0\vec{E} \quad (2.41)$$

L'equazione differenziale (2.38) diventa allora:

$$\tau \cdot \frac{d\vec{P}(t)}{dt} + \vec{P}(t) = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\varepsilon_0\vec{E}(t) \quad (2.42)$$

che può essere riscritta in notazione complessa come:

$$\tau \frac{dP^*(t)}{dt} + P^*(t) = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\varepsilon_0 E^*(t) \quad (2.43)$$

dove $E^*(t) = E_0 e^{i\omega t}$ e $P^*(t) = P_0 e^{i\omega t}$. La soluzione generale dell'equazione (2.38) per un materiale non polarizzato al tempo $t = 0$ è:

$$P^*(t) = \frac{\varepsilon'_s - \varepsilon'_\infty}{1 + i\omega\tau} \varepsilon_0 E_0 e^{i\omega t} \quad (2.44)$$

Applicando l'equazione (2.41), si ottiene la forma complessa:

$$\varepsilon^*(t) - \varepsilon_\infty = \frac{P^*(t)}{\varepsilon_0 E^*(t)} \quad (2.45)$$

da cui risulta

$$\varepsilon^* - \varepsilon'_\infty = \frac{\varepsilon'_s - \varepsilon'_\infty}{1 + i\omega\tau} \quad (2.46)$$

che scomposta nelle componenti reale ed immaginaria, risulta:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon'_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon'_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \quad \varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (2.47)$$

in accordo con l'espressione ricavata da Debye [24].

Dai profili di $\varepsilon'(\omega)$ e $\varepsilon''(\omega)$ (Figura 2.8), si osserva come la componente reale della permittività $\varepsilon'(\omega)$ presenti una forma sigmoideale che parte da ε'_s per $\omega = 0$ (campo elettrico stazionario) e arriva a ε'_∞ per $\omega = \infty$. ε'_s di solito include le componenti di tutti i processi di orientamento e quindi è normalmente associata al valore del momento di dipolo delle molecole in una precisa condizione. ε'_∞ è la costante dielettrica del campione misurata a frequenza così alta che il contributo della polarizzazione è trascurabile. Quindi il valore di ε'_∞ è correlato solo alla polarizzazione ionica, atomica ed elettrica del materiale. Al punto di flesso del gradino nel profilo di $\varepsilon'(\omega)$, corrisponde un picco nel profilo di $\varepsilon''(\omega)$. L'intensità di tale picco è pari a $\varepsilon'_{\max}(\omega) = \frac{\Delta\varepsilon}{2}$ dove $\Delta\varepsilon = (\varepsilon'_s - \varepsilon'_\infty)$. Il picco si manifesta

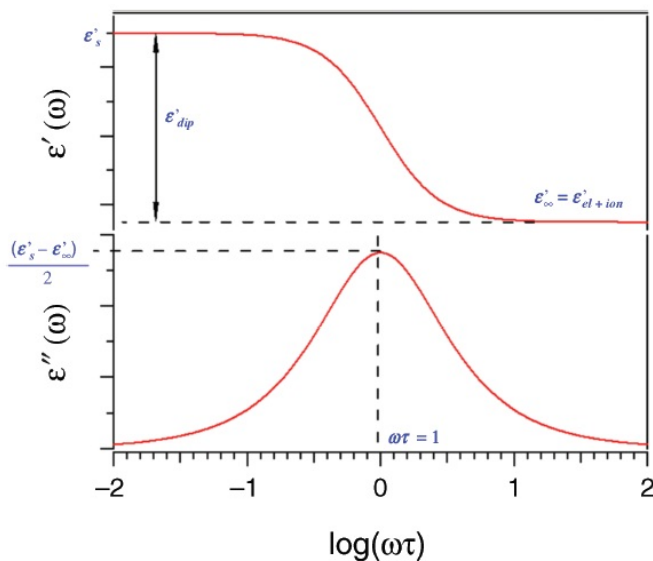


Figura 2.8: Profili di $\varepsilon'(\omega)$ e $\varepsilon''(\omega)$ risultanti dall'equazione di Debye (equazione (2.47)). [21]

alla frequenza corrispondente a $\omega\tau = 1$ ($\omega = 2\pi f$ e la frequenza f è espressa in Hz).

Il valore $\Delta\varepsilon = (\varepsilon'_s - \varepsilon'_\infty)$ rappresenta l'intensità del rilassamento ed è una misura della polarizzazione di orientamento: è possibile calcolare l'energia assorbita dal materiale in un quarto di ciclo (da $t = 0$ a $t = \frac{1}{4}(\frac{2\pi}{\omega})$) che è associabile all'energia persa dal campo elettrico a causa della presenza del materiale. In accordo con la *Dimostrazione di Fröhlich* [25], l'energia ξ dissipata per unità di tempo a ogni unità di volume di materiale, è pari a:

$$\xi = \frac{\omega}{8\pi^2} \int_0^{\frac{2\pi}{\omega}} \vec{E} \left(\frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \right) dt = \int dQ \quad (2.48)$$

Il calore Q prodotto per unità di tempo, per unità di volume di campione, corrisponde all'energia ξ persa dal campo elettrico \vec{E} , quando questo è isteretico. Considerando il campo elettrico complesso E^* e lo spostamento elettrico complesso D^* sono rispettivamente:

$$E^* = E_0 e^{i\omega t} \quad D^* = D_0 e^{i\omega t - \delta_e} \quad (2.49)$$

dove E_0 e D_0 sono rispettivamente le ampiezze del campo elettrico e dello spostamento elettrico, mentre δ_e è l'angolo di ritardo di fase di \vec{D} rispetto a \vec{E} a cui avviene l'evento di polarizzazione. Risulta quindi:

$$\begin{aligned} \xi &= \frac{\omega}{8\pi} E_0^2 \left[\varepsilon'(\omega) \int_0^{\frac{2\pi}{\omega}} \cos(\omega t) d(\cos(\omega t)) + \int_0^{\frac{2\pi}{\omega}} \cos(\omega t) d(\sin(\omega t)) \right] = \\ &= \frac{\omega}{8\pi} E_0 D_0 \sin \delta_e = \frac{\omega}{8\pi} E_0^2 \varepsilon'' \end{aligned} \quad (2.50)$$

Si giunge quindi all'importante conclusione che nell'analisi dielettrica, l'energia dissipata è proporzionale alla componente immaginaria della permittività elet-

trica ε'' . L'equazione (2.50) può essere riscritta esprimendo lo sfasamento δ_e , corrispondente al fenomeno di rilassamento, come:

$$\xi = \frac{\omega}{8\pi} E_0^2 \varepsilon' \tan \delta_e \quad (2.51)$$

Per questa ragione, nei dielettrici l'angolo di fase è detto anche angolo di perdita o fattore di potenza. Si noti che, in assenza di fenomeni di rilassamento, non c'è dissipazione di energia nel materiale: $\varepsilon'' = 0$ e $\varepsilon' = |\varepsilon|$.

2.2.2 Componenti fondamentali della polarizzazione in scala macroscopica

Nella scala macroscopica, rientrano tutti quei fenomeni a livello nanometrico e micrometrico che vanno a influire sulla risposta elettrica di un campione sottoposto ad un campo elettrico. In particolare quando si ha una separazione di carica locale, ricollegabile a disomogeneità presenti nel materiale. Questi eventi sono riassumibili in due categorie principali: la polarizzazione elettrodica (EP) e la polarizzazione di interfaccia (IP), detta anche di *Maxwell-Wagner-Sillars*. Il primo tipo di evento si manifesta quando gli elettrodi sono in contatto con il materiale sottoposto all'analisi, nella seconda categoria rientrano i fenomeni legati alla presenza di superfici di separazione all'interno del materiale, con conseguente accumulo di cariche all'interfaccia dei due domini. Questi tipi di polarizzazione hanno un effetto molto più marcato sulla risposta elettrica del materiale, rispetto all'effetto del riorientamento dei dipoli, con intensità di ordini di grandezza superiore.

Polarizzazione Elettrodica (EP)

La polarizzazione elettrodica si manifesta principalmente in materiali ad alta e media conducibilità e normalmente il suo effetto è visibile alle basse frequenze. Questo fenomeno ha origine dall'accumulo di carica all'interfaccia tra il campione e gli elettrodi di misura, quando questi bloccano o rallentano il trasporto delle cariche nel materiale. Questo accumulo di cariche produce un andamento della densità di carica non costante all'interno del materiale: ciò si traduce in un momento di dipolo. Nella Figura 2.9 è rappresentato l'andamento della densità di carica e del campo elettrico in un campione posto tra due elettrodi paralleli di area A separati da una distanza L , pari allo spessore del campione. Quando è applicato il campo elettrico tra i due elettrodi, i cationi (carica positiva) tendono ad accumularsi all'interfaccia con l'elettrodo negativo, aumentando la densità di carica $\rho(z, t)$ in prossimità di questo. Di conseguenza rimane una densità di carica negativa (anioni) non compensata che tenderà ad accumularsi presso l'elettrodo positivo.

In assenza del campo elettrico, nello spessore del materiale $-\frac{L}{2} \leq z \leq \frac{L}{2}$ i cationi danno una densità di carica omogenea ρ_0 ed è possibile associarvi una mobilità μ . Quando invece il materiale viene sottoposto ad un campo elettrico alternato $E(t) = E_0 e^{i\omega t}$, la densità di carica risulta:

$$\rho(z, t) = \rho_0 + \rho_1(z) e^{i\omega t} \quad (2.52)$$

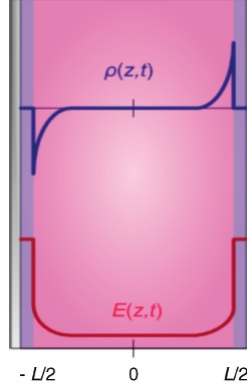


Figura 2.9: Andamento della densità di carica $\rho(z, t)$ e del campo elettrico $E(z, t)$ in un materiale posto tra due elettrodi paralleli. [21]

Analogamente, il campo elettrico $E(z, t)$ ed il potenziale elettrico $V(z, t)$ corrisponderanno a:

$$E(z, t) = \xi(z)e^{i\omega t} \quad V(z, t) = \varphi(z)e^{i\omega t} \quad (2.53)$$

I parametri $\rho_1(z)$, $\xi(z)$ e $\varphi(z)$ sono complessi.

La densità di corrente $J(z, t)$ dipende quindi dall'equilibrio di due fenomeni: la conduzione $\sigma = \rho_0\mu E$ ed il processo di diffusione delle cariche $-\mathcal{D}\Delta n$. Quindi:

$$J(z, t) = -\mu\rho\frac{\partial V}{\partial z} - \mathcal{D}\frac{\partial\rho}{\partial z} \quad (2.54)$$

dove D è il coefficiente di diffusione. Applicando il *Principio di Conservazione delle Cariche* $\frac{\partial\rho}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial z}$, dalle relazioni precedentemente mostrate, è possibile ricavare che:

$$i\omega\rho_s(z) = \mu\rho_0\frac{d^2\varphi(z)}{dz^2} + \mathcal{D}\frac{d^2\rho_1(z)}{dz^2} + \mu\frac{d}{dz}\left[\rho_1(z)\frac{d\varphi(z)}{dz}\right]e^{i\omega t} \quad (2.55)$$

Il terzo termine dell'equazione (2.55) è trascurabile in quanto $\rho_1 \ll \rho_0$. Applicando quindi l'*Equazione di Poisson*:

$$\frac{\partial^2\varphi}{\partial z^2} = -\frac{\rho_1}{\epsilon} \quad (2.56)$$

l'equazione (2.55) può essere semplificata in:

$$(i\omega + \mu\rho_0)\rho_1 = \mathcal{D}\frac{d^2\rho_1}{dz^2} \quad (2.57)$$

Si ricava ora il *tempo di rilassamento* $\tau^{-1} = \frac{\mu\rho_0}{\epsilon} = \frac{\sigma}{\epsilon}$, la relazione appena scritta diventa:

$$\frac{d^2\rho_1}{dz^2} = \frac{1 + i\omega\tau}{\mathcal{D}\tau}\rho_1 \quad (2.58)$$

Sostituendo $a = \frac{X}{L_D}$, dove $X = \sqrt{1 + i\omega\tau}$ e definendo la *lunghezza caratteristica di Debye* come $L_D = \sqrt{\mathcal{D}\tau}$, si ottiene:

$$\frac{d^2\rho_1}{da^2} = \rho_1 \quad (2.59)$$

La soluzione di questa equazione differenziale, con condizioni al contorno $\int_{-L/2}^{L/2} \rho_1(z) dz = 0$ è:

$$\rho_1(z) = A \sinh(\alpha z) \quad (2.60)$$

con

$$\alpha = \frac{\sqrt{1 + i\omega\tau}}{L_D} \quad A = \frac{\sigma E_0}{\mathcal{D}\alpha \cosh\left(\frac{\alpha L}{2}\right)} \quad \sigma = \rho_0\mu$$

E' quindi possibile ottenere il valore di $\xi(z)$ integrando l'equazione (2.60):

$$\xi(z) = \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} \frac{\rho_1(z)}{\varepsilon} dz + E_0 = \frac{2eA}{\varepsilon\alpha} \cosh \alpha + E_0 \quad (2.61)$$

dove E_0 è il campo elettrico costante applicando il potenziale limite agli elettrodi.

Considerando i risultati ottenuti, l'accumulo di cariche all'interfaccia tra gli elettrodi ed il materiale può essere semplificato tramite un *modello a doppio strato*, descrivibile tramite la *lunghezza caratteristica di Debye* L_D . Usando l'*Equazione di Nernst-Einstein* $\mathcal{D} = \frac{\sigma kT}{\rho_0 q^2}$ e $\tau = \frac{\varepsilon}{\sigma}$, la *lunghezza di Debye* può essere calcolata come:

$$L_D = \sqrt{\mathcal{D}\tau} = \frac{1}{q} \left(\frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 kT}{\rho_0} \right) \quad \text{e} \quad \tau = \frac{\varepsilon}{\sigma_0} = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0}{\rho_0 q \mu} \quad (2.62)$$

dove ε_r è la permittività relativa del materiale. Il rapporto tra il semispessore $\frac{L}{2}$ del materiale e la *lunghezza di Debye* vale:

$$M = \frac{\frac{L}{2}}{L_D} = q \frac{L}{2} \sqrt{\frac{\rho_0}{\varepsilon_r \varepsilon_0 kT}} \quad (2.63)$$

Da cui è possibile ricavare il tempo di rilassamento τ_{EP} della polarizzazione elettrodica (EP):

$$\tau_{EP} = M\tau = \frac{L}{2\mu} \sqrt{\frac{\varepsilon_r \varepsilon_0}{\rho_0 kT}} \quad (2.64)$$

Dall'equazione appena ricavata è possibile dedurre che:

- la dipendenza temporale della polarizzazione elettrodica è limitata al processo di carica e scarica, non dell'intero spessore del materiale, ma al solo layer corrispondente alla *lunghezza di Debye* nel modello a doppio strato;
- il tempo di rilassamento τ_{EP} dipende dalla conducibilità del materiale, questo sarà quindi spostato verso frequenze più alte (tempi più bassi) all'aumentare della conducibilità;
- aumentando lo spessore del campione, il tempo di rilassamento τ_{EP} aumenta (rilassamento spostato a frequenze più basse).

Il fenomeno di polarizzazione può quindi essere individuato univocamente variando lo spessore del campione e lasciando le altre condizioni inalterate. In alternativa è possibile cambiare il materiale di cui sono composti gli elettrodi.

Per i materiali conduttori, è possibile caratterizzare l'evento di polarizzazione elettrodica in funzione della frequenza, tramite il circuito equivalente in Figura 2.10. In questo circuito equivalente, rappresentante l'equivalente elettrico

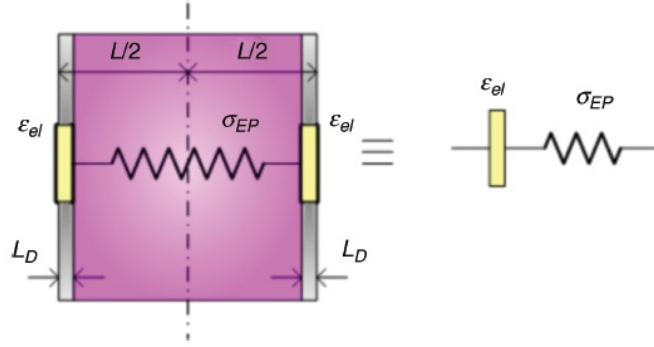


Figura 2.10: Circuito equivalente applicabile per un fenomeno di polarizzazione elettrodica in un materiale posto tra due elettrodi piani a cui è applicato un campo elettrico variabile nel tempo. [21]

del modello a due strati, la polarizzazione elettrodica complessa ε_{el}^* è posta in serie alla conduttanza del materiale σ_{EP} , rappresentabili rispettivamente come un condensatore ed una resistenza. Si può quindi calcolarne la conducibilità complessa totale σ_{EP}^* come:

$$\sigma_{EP}^*(\omega) = \frac{1}{\frac{1}{\sigma_{EP}} + \frac{1}{i\omega\varepsilon_{el}^*(\omega)}} \quad (2.65)$$

Applicando poi la relazione $\varepsilon_{el}^*(\omega) = \varepsilon_{EP}(i\omega)^{\gamma_{EP}-1}$, la conducibilità complessa diventa:

$$\sigma_{EP}^*(\omega) = \frac{\sigma_{EP}(i\omega\tau_{EP})^{\gamma_{EP}}}{1 + (i\omega\tau_{EP})^{\gamma_{EP}}} \quad (2.66)$$

con $\tau_{EP} = \left(\frac{\varepsilon_{EP}}{\sigma_{EP}}\right)^{\frac{1}{\gamma_{EP}}}$. L'ultima equazione mostra che la polarizzazione elettrodica (EP) si manifesta in un rilassamento descritto dall'equazione di Cole-Cole con tempo di rilassamento τ_{EP} ed il parametro γ_{EP} descrive la distribuzione dei tempi di rilassamento. E' infine possibile ricavare l'andamento del profilo di permittività complessa in funzione della frequenza, applicando la relazione $\varepsilon^*(\omega) = \frac{\sigma^*(\omega)}{i\omega}$:

$$\varepsilon_{EP}^*(\omega) = \frac{\sigma_{EP}(i\omega\tau_{EP})^{\gamma_{EP}}}{i\omega[1 + (i\omega\tau_{EP})^{\gamma_{EP}}]} \quad (2.67)$$

L'equazione (2.67) descrive l'effetto della conducibilità σ_{EP} del materiale in esame sulla sua permittività ε_{EP} : questa genera un fenomeno di polarizzazione elettrodica con tempo caratteristico τ_{EP} il quale dipende sia dalla conducibilità che dallo spessore del materiale.

Polarizzazione di Interfaccia o di *Maxwell-Wagner-Sillars* (IP)

Nei materiali eterogenei sottoposti ad un campo elettrico, può verificarsi la polarizzazione di interfaccia, ovvero l'accumulo di cariche all'interfaccia tra domini di materiali diversi con permittività e conducibilità diverse. In tal caso, le loro proprietà elettriche sono però correlabili come:

$$\varepsilon_1\sigma_2 = \varepsilon_2\sigma_1 \quad \tau_1 = \frac{\varepsilon_1}{\sigma_1} = \frac{\varepsilon_2}{\sigma_2} = \tau_2 \quad (2.68)$$

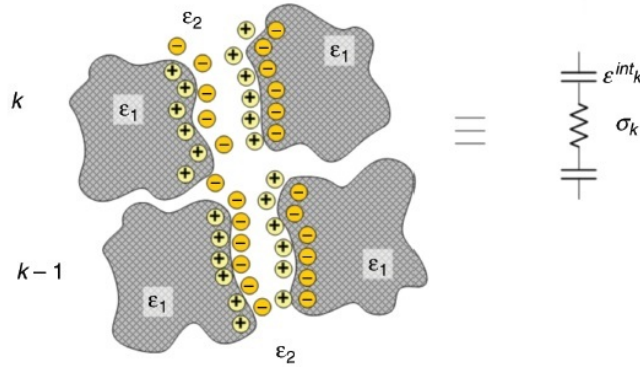


Figura 2.11: La polarizzazione di interfaccia (IP) si ha quando nel materiale sono presenti domini con permittività molto diverse. [21]

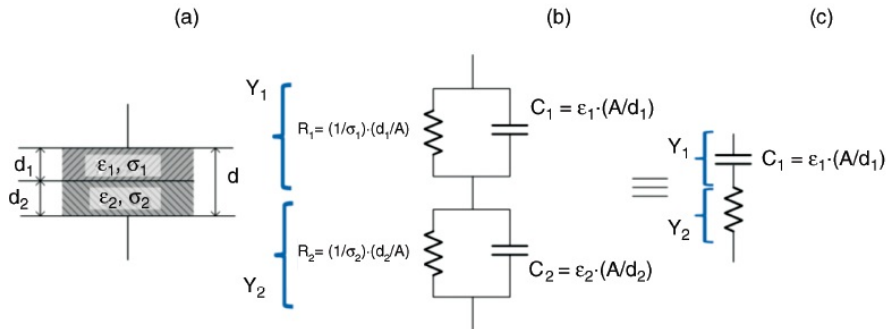


Figura 2.12: Polarizzazione di interfaccia: (a) modello fisico a due strati; (b) circuito equivalente del sistema; (c) circuito equivalente semplificato applicabile quando i materiali hanno proprietà elettriche molto diverse tra loro. [21]

La polarizzazione di interfaccia è schematicamente rappresentata in Figura 2.11, dove ϵ_k^{int} è la permittività associata alla capacità che si crea tra i domini con diversa permittività e σ_k è la conducibilità legata allo scambio di cariche tra i condensatori k e $k - 1$. L'accumulo di queste cariche elettriche crea una distorsione del campo elettrico e una perdita di energia, la quale si traduce in un incremento di ϵ' . Il modello più semplice applicabile per descrivere questo fenomeno è quello del doppio strato: ovvero si suppone il dielettrico composto da due strati di materiali diversi, ciascuno con una propria permittività e conducibilità. Il modello a due strati è rappresentato in Figura 2.12, assieme al circuito equivalente completo e a quello semplificato che si può adottare quando le permittività dei due strati sono molto diverse tra loro.

L'ammettanza totale del circuito equivalente completo è pari a:

$$Y = \frac{Y_1 Y_2}{Y_1 + Y_2} \tag{2.69}$$

dove le ammettenze Y_1 del primo strato e Y_2 del secondo, sono calcolabili come:

$$Y_1 = \sigma_1 \frac{A}{d_1} + i\omega\varepsilon_0\varepsilon_1 \frac{A}{d_1} \quad Y_2 = \sigma_2 \frac{A}{d_2} + i\omega\varepsilon_0\varepsilon_2 \frac{A}{d_2} \quad (2.70)$$

con A pari all'area degli elettrodi e d_i pari allo spessore dello strato i -esimo. Nell'ipotesi sopraccitata che i due materiali abbiano proprietà elettriche molto diverse e, in particolare, quando $\frac{\varepsilon_1}{d_1} \gg \frac{\varepsilon_2}{d_2}$ e $\sigma_2 \gg \sigma_1$, si avrà che le ammettenze dei due materiali diventano:

$$Y_1 = i\omega\varepsilon_0\varepsilon_1 \frac{A}{d_1} \quad Y_2 = \sigma_2 \frac{A}{d_2} \quad (2.71)$$

Con queste semplificazioni, si ottiene:

$$\sigma_{IP}^* = \frac{i\omega\varepsilon_0\varepsilon_1}{1 + i\omega\left(\frac{\varepsilon_0\varepsilon_1}{\sigma_2}\right)} = \frac{1}{\frac{1}{\sigma_2} + \frac{1}{i\omega\varepsilon_0\varepsilon_1}} \quad (2.72)$$

che descrive la conducibilità complessa legata alla polarizzazione di interfaccia. L'equazione ottenuta è molto simile all'equazione (2.65) che descrive la conducibilità in caso di polarizzazione elettroica, quindi assumendo analogamente che la permittività sia definibile tramite la funzione $\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_{IP}(i\omega)^{\gamma_{IP}-1}$ [26], è possibile esprimere la conducibilità come:

$$\sigma_{IP}^*(\omega) = \frac{\sigma_2(i\omega\tau_{IP})^{\gamma_{IP}}}{1 + (i\omega\tau_{IP})^{\gamma_{IP}}} \quad (2.73)$$

dove $\tau_{IP} = \left(\frac{\varepsilon_{IP}}{\sigma_2}\right)^{\frac{1}{\gamma_{IP}}}$. Quindi visto che $\varepsilon^* = \frac{\sigma^*}{i\omega}$, la permittività si può calcolare come:

$$\varepsilon_{IP}^*(\omega) = \frac{\sigma_2(i\omega\tau_{IP})^{\gamma_{IP}}}{i\omega[1 + (i\omega\tau_{IP})^{\gamma_{IP}}]} \quad (2.74)$$

Queste due equazioni descrivono l'effetto della conducibilità σ_2 nella risposta elettrica del materiale, come conseguenza dalla polarizzazione interfaciale nei nanodomini eterogenei che lo costituiscono. Va sottolineato che è possibile la presenza di molteplici polarizzazioni interfaciali all'interno di un materiale, ciascuna con un proprio tempo caratteristico τ_{IP} . L'equazione mostra che il tempo caratteristico del rilassamento decresce all'aumentare della conducibilità del dominio maggiormente conduttivo. Nelle membrane a conduzione protonica, la perdita di energia associata alla polarizzazione interfaciale è riconducibile alla quantità di acqua, o di altri liquidi, presenti al loro interno e dalla geometria che i domini formati da questi fluidi assumono nel materiale. Infatti, essendo costituite principalmente da catene polimeriche idrofobiche, le molecole d'acqua tenderanno a formare eterogeneità all'interno del materiale che portano al manifestarsi del fenomeno di polarizzazione interfaciale. La perdita di energia è proporzionale alla dimensione di questi domini nella direzione del campo elettrico.

La polarizzazione interfaciale può manifestarsi anche in assenza di polarizzazioni di orientamento dei componenti polari del materiale o se questi non sono presenti. Infatti è conseguenza solo delle disomogeneità del materiale. Infine, se i domini hanno caratteristiche elettriche molto diverse, in particolare se uno dei due ha conducibilità molto alta, il flusso di cariche può essere molto veloce, tanto che la polarizzazione si manifesta con tempi caratteristici molto bassi, corrispondenti a frequenze dell'ordine dei kHz.

2.3 Teoria dei Rilassamenti Dielettrici

Il fenomeno del rilassamento dielettrico, detto anche dispersione dielettrica o perdita dielettrica, è descrivibile come la diminuzione esponenziale delle polarizzazioni in un materiale dielettrico, quando il campo elettrico che vi era stato applicato, viene rimosso. I rilassamenti dielettrici provocano una diminuzione misurabile della permittività di un materiale, all'aumentare della frequenza del campo elettrico a cui è sottoposto. Questo a causa del riarrangiamento delle molecole e delle macromolecole al suo interno; il fenomeno può essere descritto dall'equazione:

$$\frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = 1 - i\omega \mathcal{F}|\Phi(t)| \quad (2.75)$$

dove $\varepsilon^*(\omega)$ è la permittività complessa, $\Delta\varepsilon = \varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$ è l'ampiezza del rilassamento, \mathcal{F} rappresenta la *Trasformata di Fourier* e $\Phi(t)$ la funzione che rappresenta macroscopicamente il rilassamento. $\Phi(t)$ può essere misurata come la diminuzione del flusso di cariche a seguito della diminuzione rapida dell'intensità del campo magnetico applicato o viceversa $(1 - \Phi(t))$ descrive l'aumento del flusso di cariche in seguito all'applicazione di un gradino di campo elettrico su un materiale imperturbato al tempo $t = 0$.

Per i materiali composti da macromolecole o comunque con struttura molecolare complessa, è possibile individuare molteplici fenomeni di rilassamento che, in caso di una distribuzione discreta di questi eventi, possono essere descritti con l'equazione:

$$\frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = \mathbf{R}(\omega) = \sum_j x_j \mathbf{R}_j(\omega) = \sum_j x_j (1 - i\omega \mathcal{F}|\Phi_j(t)|) \quad (2.76)$$

dove x_j è la frazione di intensità dell'evento j rispetto al totale e $\mathbf{R}_j(\omega)$ è la funzione complessa che rappresenta il rilassamento nel dominio della frequenza. Assumendo che $\Phi_j(t)$, ovvero la funzione che caratterizza il rilassamento j -esimo, corrisponda ad un tempo di rilassamento discreto, si può osservare che:

$$\Phi_j(t) = e^{-\frac{t}{\tau_j}} \quad (2.77)$$

e quindi $\mathbf{R}_j(\omega)$ risulta:

$$\mathbf{R}_j(\omega) = \frac{1}{1 + i\omega\tau_j} \quad (2.78)$$

Combinando questo risultato con l'equazione (2.76), si ottiene la *descrizione di Debye* di un singolo evento di rilassamento in termini di componenti reale ed immaginaria della permittività [24]:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + \omega^2\tau^2} \quad \varepsilon''(\omega) = \frac{\Delta\varepsilon\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (2.79)$$

Le espressioni empiriche di $\mathbf{R}_j(\omega)$ comunemente usate nell'analisi dei dati sperimentali, sono riassunte nella Tabella (2.2). Le equazioni maggiormente usate sono l'*equazione di Debye* [24], l'*equazione di Cole-Cole* [27] e l'*equazione di Cole-Davidson* [28], le quali possono essere tutte ricondotte a casi particolari della più generale *equazione di Havriliak-Negami (HN)* [29]:

$$\mathbf{R}_j(\omega) = \frac{1}{[1 + (i\omega\tau_j)^a]^b} \quad (2.80)$$

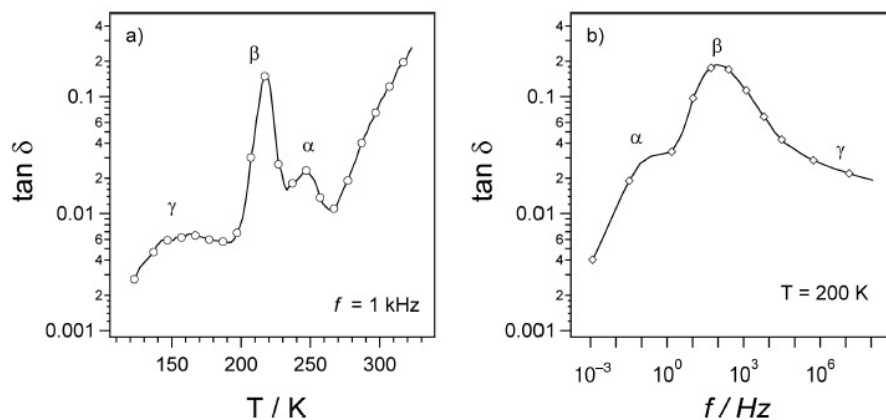


Figura 2.13: Esempi dell'andamento di $\tan \delta$ in funzione della temperatura (a) e della frequenza (b) con l'individuazione di rilassamenti di tipo α , β e γ . [21]

dove $0 \leq a \leq 1$ e $0 \leq b \leq 1$ sono delle costanti empiriche, dette *parametri di forma*. L'equazione di Debye si ottiene per $a = b = 1$, mentre l'equazione di Cole-Cole si ha con $b = 1$ e l'equazione di Cole-Davidson si ottiene con $a = 1$. Ugualmente l'equazione di Havriliak-Nagami può essere considerata come la combinazione delle equazioni di Cole-Cole e di Cole-Davidson. I parametri a e b sono associati alla simmetria/asimmetria della componente immaginaria della funzione dielettrica. Inoltre sono usati per ottenere i parametri di forma del sistema macromolecolare n e m dell'equazione HN:

$$m = a \quad n = ab \quad (2.81)$$

L'intensità dei picchi di ϵ'' , corrispondenti al fenomeno di rilassamento, dipendono dai parametri di forma. Normalmente i picchi si restringono all'aumentare della temperatura e si allargano quando si creano legami intramolecolari tra le macromolecole o quando l'interazione di un particolare fenomeno di rilassamento con l'ambiente, aumenta.

2.3.1 Tipi di rilassamento dielettrico in sistemi complessi

I sistemi complessi composti da macromolecole, come ad esempio i polimeri, possono presentare diversi rilassamenti dielettrici. Lo studio viene normalmente compiuto in due fasi successive. Inizialmente gli spettri di $\tan \delta$ in funzione della temperatura, a frequenza costante, vengono studiati per evidenziare le varie tipologie di fenomeni. Normalmente si usano tecniche quali la DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) e analisi meccaniche dinamiche. Solo successivamente gli spettri di permittività e conducibilità complesse, vengono analizzati. Un esempio degli spettri di $\tan \delta$ in funzione della temperatura (DSC) e della frequenza (BES) per uno stesso materiale, è riportato in Figura 2.13.

Gli spettri di permittività sono ottenuti graficando la permittività reale del campione e/o $\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$ in funzione della temperatura e della frequenza. I vari fenomeni di rilassamento sono denominati n , α , β , γ e δ , normalmente in questo ordine all'aumentare della frequenza.

Tabella 2.2: Equazioni dei principali modelli di rilassamento dielettrico, espresse nel dominio della frequenza. [21]

	Funzione Dielettrica	Parte Reale	Parte Immaginaria
Funzione del Modello	$\frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\Delta\varepsilon}$	$\frac{\varepsilon'(\omega) - \varepsilon_\infty}{\Delta\varepsilon}$	$\frac{\varepsilon''(\omega)}{\Delta\varepsilon}$
Debye [24]	$\frac{1}{1 + (i\omega\tau_D)}$	$\frac{1}{1 + (i\omega\tau_D)^2}$	$\frac{\omega\tau_D}{1 + (i\omega\tau_D)^2}$
Cole-Cole [27]	$\frac{1}{1 + (i\omega\tau_{CC})^{a_{CC}}}$ $0 < a_{CC} \leq 1$	$1 + (i\omega\tau_{CC})^{a_{CC}} \cos(a_{CC} \frac{\pi}{2}) r^{-1}(\omega)$ $r(\omega) = 1 + 2(\omega\tau_{CC})^{a_{CC}} \cos(a_{CC} \frac{\pi}{2}) + (\omega\tau_{CC})^{2a_{CC}}$	$(\omega\tau_{CC})^{a_{CC}} \sin(a_{CC} \frac{\pi}{2}) r^{-1}(\omega)$
Cole-Davidson [28]	$\frac{1}{(1 + i\omega\tau_{CD})^{b_{CD}}}$ $0 < b_{CD} \leq 1$	$\cos(\Phi)^{b_{CD}} \cos(b_{CD} \Phi)$ $\tan(\Phi) = \omega\tau_{CD}$	$\cos(\Phi)^{b_{CD}} \sin(b_{CD} \Phi)$
Havriliak-Negami [29]	$\frac{1}{[1 + (i\omega\tau_{HN})^{a_{HN}}]^{b_{HN}}}$ $0 < a_{HN} \leq 1$ $0 < a_{HN} b_{HN} \leq 1$	$r(\omega) \cos(b_{HN} \Psi(\omega))$ $r(\omega) = [1 + 2(\omega\tau_{HN})^{a_{HN}} \cos(a_{HN} \frac{\pi}{2}) + (\omega\tau_{HN})^{2a_{HN}}]^{-\frac{b_{HN}}{2}}$ $\Psi(\omega) = \arctan \left[\frac{\sin(a_{HN} \frac{\pi}{2})}{(\omega\tau_{HN})^{-a_{HN}} + \cos(a_{HN} \frac{\pi}{2})} \right]$	$r(\omega) \sin(b_{HN} \Psi(\omega))$

rilassamento- n Il modo n è ricollegabile sia alla geometria che alla dinamica delle macromolecole. Il suo contributo è proporzionale alle fluttuazione del vettore ideale che collega l'inizio alla fine della catena polimerica. Il tempo di rilassamento e la diminuzione di permittività $\Delta\varepsilon_n$ dipendono dal peso molecolare della catena. Per questo modo, i parametri di forma normalmente sono $m = 1$ e $n = 0, 7$.

rilassamento- α Il modo α è collegato alla temperatura di transizione vetrosa T_g del materiale, infatti questo tipo di rilassamento è anche detto transizione vetrosa dinamica. La T_g statica determinata tramite DSC, corrisponde ad una T_g dinamica ad una frequenza solitamente di circa 10^{-3} Hz. Questo modo di rilassamento è solitamente associato a riassetamenti lungo le catene delle macromolecole (ad esempio il moto segmentale della catena). In generale i rilassamenti α presentano queste caratteristiche comuni:

- la frequenza a cui avviene il rilassamento è correlata con l'inverso della temperatura secondo l'Equazione di Vogel-Fulcher-Tamman-Hesse (VTFH):

$$\log f_\alpha = \log f_{\infty,\alpha} - \frac{A}{T - T_0} \quad (2.82)$$

dove $f_{\infty,\alpha} \approx 10^{10} \div 10^{13}$ Hz, A è una costante e T_0 è la temperatura di transizione vetrosa ideale ($T_g - 70 \leq T_0 \leq T_g - 30$ K);

- i parametri di forma sono solitamente compresi nei range $0 < n \leq 0.5$ e $0 < m \leq 1$;
- l'entità del rilassamento dielettrico $\Delta\varepsilon_\alpha$ diminuisce all'aumentare della temperatura.

rilassamento- β Il modo β è associato a fluttuazioni locali del momento di dipolo di parti della catena polimerica o dovuto a fluttuazioni rotazionali dei gruppi laterali della catena principale o parti di essi. Generalmente i rilassamenti β presentano le seguenti caratteristiche:

- la frequenza a cui avviene il rilassamento è correlata con l'inverso della temperatura secondo l'Equazione di Arrhenius:

$$f_\beta = f_{\infty,\beta} e^{-\frac{E_a}{kT}} \quad (2.83)$$

dove $f_{\infty,\beta} \approx 10^{12} \div 10^{13}$ Hz è detto fattore preesponenziale ed E_a è l'energia di attivazione. Quest'ultima è correlata con l'energia minima necessaria per innescare il processo di rilassamento e l'interazione delle catene laterali con l'ambiente; i valori che normalmente si riscontrano per E_a sono $20 \div 50$ kJ mol $^{-1}$;

- i rilassamenti di tipo β mostrano normalmente un picco simmetrico, con una mezza ampiezza di $4 \div 6$ decadi. Solitamente l'ampiezza del picco descritta come la distribuzione delle molecole nei pressi della catena che manifesta il rilassamento in questione. L'ampiezza del rilassamento β tende a diminuire all'aumentare della temperatura;
- l'entità del rilassamento è inferiore rispetto al modo α ($\Delta\varepsilon_\beta \ll \Delta\varepsilon_\alpha$) ed aumenta all'aumentare della temperatura.

rilassamenti γ e δ I modi γ e δ sono associati a fluttuazioni locali dei componenti molecolari delle macromolecole e si manifestano solitamente in range di frequenze superiori a quelli studiati in questa tesi.

2.3.2 Equazioni generali per l'analisi nel dominio della frequenza di $\sigma^*(\omega)$ e $\varepsilon^*(\omega)$

Combinando i fenomeni di polarizzazione illustrati nel capitolo 2.2 a pagina 26 e le varie tipologie di rilassamento dielettrico analizzate nel capitolo precedente, è possibile riassumere tutti gli eventi che si possono manifestare in un materiale, sottoposto ad un campo elettrico variabile, nelle seguenti due equazioni:

$$\varepsilon_m^*(\omega) = -i \left(\frac{\sigma_{DC}}{\omega \varepsilon_0} \right)^N + \frac{\sigma_{EP} (i\omega \tau_{EP})^{\gamma_{EP}}}{i\omega [1 + (i\omega \tau_{EP})^{\gamma_{EP}}]} + \sum_{i=1}^n \frac{\sigma_{IP} (i\omega \tau_{IP})^{\gamma_{IP}}}{i\omega [1 + (i\omega \tau_{IP})^{\gamma_{IP}}]} + \sum_k \frac{\Delta \varepsilon_k}{[1 + (i\omega \tau_k)^{a_k}]^{b_k}}$$

conducibilità
polarizzazione elettrodica
(2.84)

polarizzazione di interfaccia
rilassamento dielettrico

$$\sigma_m^*(\omega) = \frac{1}{\omega^{N-1}} \left(\frac{\sigma_{DC}}{\omega \varepsilon_0} \right)^N + \frac{\sigma_{EP} (i\omega \tau_{EP})^{\gamma_{EP}}}{1 + (i\omega \tau_{EP})^{\gamma_{EP}}} + \sum_{i=1}^n \frac{\sigma_{IP} (i\omega \tau_{IP})^{\gamma_{IP}}}{1 + (i\omega \tau_{IP})^{\gamma_{IP}}} + \sum_k \frac{i\omega \Delta \varepsilon_k}{[1 + (i\omega \tau_k)^{a_k}]^{b_k}}$$

conducibilità
polarizzazione elettrodica
(2.85)

polarizzazione di interfaccia
rilassamento dielettrico

dove σ_{DC} , σ_{EP} e σ_{IP} sono rispettivamente la conducibilità diretta, dovuta alla polarizzazione elettrodica e alle polarizzazioni di interfaccia; N , γ_{EP} e γ_{IP} sono i rispettivi fattori esponenziali. Nella maggior parte dei casi $N = 1$, mentre γ_{EP} e γ_{IP} sono compresi tra 0,5 e 1. τ_{EP} , τ_{IP} e τ_k sono i tempi di rilassamento associati alla polarizzazione elettrodica, di interfaccia e ai rilassamenti dielettrici. a_k e b_k sono i relativi parametri di forma.

Le equazioni sopra riportate sono estremamente utili per estrarre quei parametri che caratterizzano ciascun fenomeno, permettendo di descrivere il materiale sottoposto all'indagine a partire dalla sua risposta elettrica.

2.4 Interpretazione degli Spettri

L'analisi degli spettri elettrici inizia con una prima visione d'insieme di tutti i dati, magari in una visione 3D, per individuare gli eventi presenti. Sulla base delle ipotesi fatte nella prima fase, si passa quindi a fittare i dati tramite le equazioni empiriche ricavate nei capitoli precedenti: tramite questo lavoro è possibile ottenere i parametri caratteristici dei vari eventi, quali il tempo di rilassamento, l'intensità dei rilassamenti e il valore della conducibilità. Nel caso in cui i dati fossero stati interpretati in modo errato, magari a causa di qualche evento poco visibile, durante l'operazione di fitting è possibile accorgersi dell'errore e rivedere quindi le ipotesi assunte.

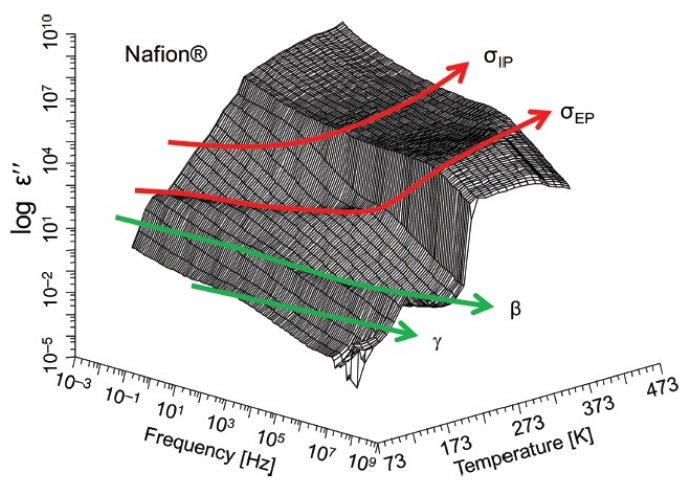


Figura 2.14: Andamento della componente immaginaria della permittività di una membrana idratata di Nafion®. [21]

Nei polimeri altamente conduttivi, quali ad esempio in Nafion®, è spesso difficile distinguere i vari eventi di rilassamento ed assegnarli correttamente. In questo e in molti altri casi, è utile osservare il grafico di $\tan \delta$ che mostra il rapporto tra ϵ'' e ϵ' in funzione della frequenza. Qui gli eventi di rilassamento sono ben visibili come picchi in quanto viene normalmente soppresso il contributo della conducibilità che tende a coprire gli eventi a frequenze più basse. Normalmente nei polimeri complessi, sono visibili i rilassamenti γ , β e α , mentre il modo n si manifesta solitamente a frequenze troppo basse per essere misurato in condizioni sperimentali standard. Come illustrato in Figura 2.13 a pagina 42, l'ordine degli eventi è inverso nel grafico di $\tan \delta$ in funzione della temperatura, rispetto a quello in funzione della frequenza.

Gli spettri elettrici delle membrane ad alta conducibilità, mostrano la coesistenza di fenomeni di polarizzazione molecolare e di polarizzazione macroscopica. Esiste un semplice criterio per distinguerli: i secondi coinvolgono un movimento collettivo di un numero importante di cariche e quindi danno una risposta elettrica molto marcata. Infatti i rilassamenti molecolari, meno intensi, hanno normalmente un valore di permittività inferiore a 100. Quindi costruendo un grafico 3D della permittività in funzione di temperatura e frequenza, risulta più facile distinguere gli eventi tra macroscopici e molecolari, basandosi sul valore di permittività. Ad esempio, in Figura 2.14 è riportato il grafico 3D di una membrana di Nafion® idratato, in cui sono evidenziati gli eventi di polarizzazione. L'aver a disposizione un grosso numero di dati e in serie continua, facilita l'individuazione degli eventi in quanto è possibile seguire lo spostamento dei picchi al variare della temperatura.

La caratteristica più evidente nel grafico è l'aumento repentino della permittività che divide il profilo in due regioni di temperatura. Questo comportamento è normalmente associato ad una transizione di fase all'interno del materiale. In particolare nel Nafion® idratato, il gradino si ha attorno a 273 K ed è associato alla transizione dell'acqua, presente al suo interno, dallo stato solido a liquido e viceversa. Nella regione a bassa temperatura è possibile individuare due polariz-

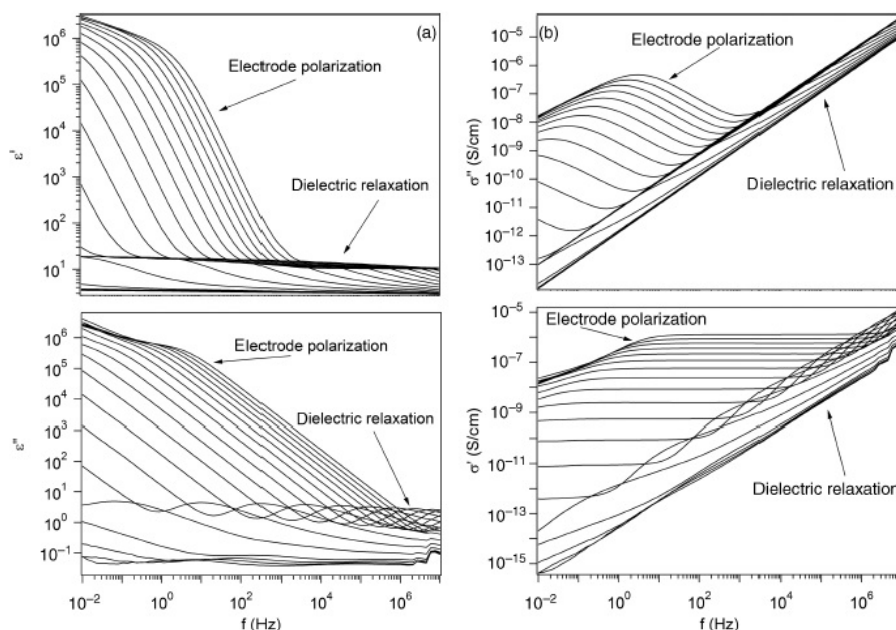


Figura 2.15: Spettri elettrici della permittività (a) e della conducibilità (b) di un olio conduttore a temperatura variabile. [21]

zazioni molecolari, caratterizzate da picchi di debole intensità e molto allargati. Talvolta queste polarizzazioni sono difficili da individuare perché nascoste da fenomeni che presentano intensità maggiori. Nel Nafion[®] questi due picchi sono identificati come modo γ e β , basandosi sul loro range di temperatura.

Nella zona ad alta temperatura sono individuabili due eventi che presentano valori di permittività maggiori di 100, quindi sono associabili al movimento delle cariche libere: uno è associato alla polarizzazione elettrodica σ_{EP} , mentre gli ulteriori eventi sono associabili a polarizzazioni di interfaccia σ_{IP} . Questi eventi sono caratterizzati da picchi che si spostano lentamente all'aumentare della temperatura e quindi normalmente sono presenti in buona parte dei profili elettrici. Essendo in questa zona la permittività così alta, il meccanismo dominante è il movimento delle cariche libere. Ciò comporta che eventuali rilassamenti molecolari risulterebbero invisibili nel grafico di ϵ'' , coperti dagli eventi di maggiore intensità. E' comunque possibile individuarli nel profilo di $\tan \delta$.

Per distinguere ed assegnare i vari modi di rilassamento, è utile analizzare contemporaneamente l'andamento di più caratteristiche elettriche. I rilassamenti molecolari presentano: un picco di intensità minore di 100 in ϵ'' , un andamento a gradino in ϵ' e un picco in σ' . La polarizzazione elettrodica, invece, presenta un comportamento simile nei profili di ϵ' e ϵ'' , anche se con valori più alti, ma presenta un comportamento diverso negli spettri della conducibilità. Infatti al picco in ϵ'' corrisponde un picco in σ'' ed uno spianamento in σ' associato alla conduzione diretta.

I profili delle componenti reali ed immaginare della permittività ϵ e della conducibilità σ di un olio conduttore, sono mostrate in Figura 2.15. E' possibile

individuare un rilassamento dielettrico che raggiunge un valore di circa 10 per la permittività immaginaria e presenta uno spianamento nel profilo di σ' corrispondente a circa $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ alla temperatura più alta.

Una volta individuate e caratterizzate le polarizzazioni dai profili globali delle caratteristiche elettriche, si elaborano i dati per ricavare i parametri che caratterizzano tali comportamenti. Infatti, usando l'Equazione (2.84) e l'Equazione (2.85) a pagina 45 per fittare simultaneamente tutte le caratteristiche elettriche, è possibile ricavare i tempi caratteristici di rilassamento, le ampiezze dei rilassamenti e le conducibilità.

Esistono molteplici formulazioni empiriche, estensione del *modello di Debye* [24] che permettono di modellare la forma dei picchi per meglio adattarsi ai risultati sperimentali, vedi Tabella (2.2). Il *modello Cole-Cole* ad esempio permette di modificare l'ampiezza dei picchi, pur mantenendone la simmetria. Include infatti un fattore esponenziale a , variando il quale tra 0 ed 1, si restringe la base del picco fino a ricadere nella *condizione di Debye* per $a = 1$. Viceversa il *modello di Cole-Davidson* va a modificare l'asimmetria dei picchi, includendo nell'equazione il fattore esponenziale b variabile tra 0 ed 1. Come nel caso precedente, l'asimmetria diminuisce progressivamente fino a $b = 1$, ovvero si ricade nell'*equazione di Debye*. L'*Equazione di Havriliak-Negami* è la combinazione di entrambi i precedenti modelli ed è quindi la più generale e la più usata per modellare le polarizzazioni molecolari. Infatti essa include entrambi gli esponenti per modificare la svasatura del picco e la sua asimmetria. Per qualunque equazione si adotti, il vertice del picco viene spostato variando il tempo τ di rilassamento: un aumento di τ corrisponde ad uno spostamento del picco verso frequenze più basse. Quando però il parametro b , il quale modifica la simmetria del picco nelle *equazioni Cole-Davidson e Havriliak-Negami* è diverso da 1, il tempo di rilassamento deve essere opportunamente corretto. Gli effetti delle variazioni dei parametri di forma a e b sui profili di ε' e ε'' , sono mostrati nella Figura 2.16.

La diminuzione di a produce un allargamento del picco nella componente immaginaria della permittività e una diminuzione della pendenza dell'andamento a gradino di ε' . Come si può notare, la variazione del parametro a non causa uno spostamento del picco in ε'' e del flesso in ε' , quindi non è necessario correggere il valore della frequenza (e quindi del tempo τ del rilassamento). Viceversa, la diminuzione del parametro b provoca un incremento della permittività, sia reale che immaginaria, nella zona a frequenze più alte. Questo, oltre a rendere asimmetrici i profili, ne sposta verso frequenze più alte il massimo e il punto di flesso. Per questo motivo si rende necessario correggere il valore del tempo τ .

Il parametro N , è presente ad esponente del primo termine dell'Equazione (2.84). Come visto, questo termine descrive i fenomeni di polarizzazione a frequenze molto inferiori a quelle analizzate ed il suo effetto è visibile solo nella componente reale della conducibilità (σ') e in quella immaginaria della permittività (ε''). Il contributo descritto da questo termine risulta essere una retta di pendenza N con una leggera dipendenza dalla frequenza, soprattutto nella rappresentazione della conducibilità.

Infine il secondo ed il terzo termine dell'Equazione (2.84), i quali descrivono i fenomeni di polarizzazione macroscopica (polarizzazione elettrodica e polarizzazioni interfacciali), presentano il parametro di forma γ . Una sua diminuzione va a modificare la forma dei profili di permittività, in particolare spianando il picco descritto in ε' ed aumentando il valore di ε'' alle basse frequenze, fino

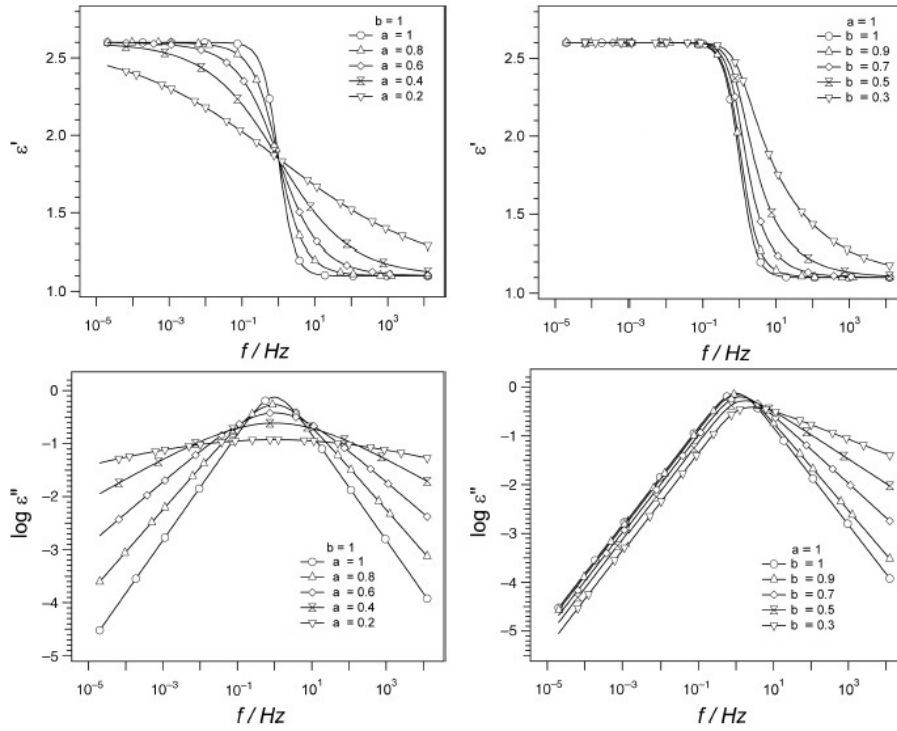


Figura 2.16: Effetto dei parametri a e b sui profili di permittività reale ed immaginaria dati dall'Equazione (2.84). [21]

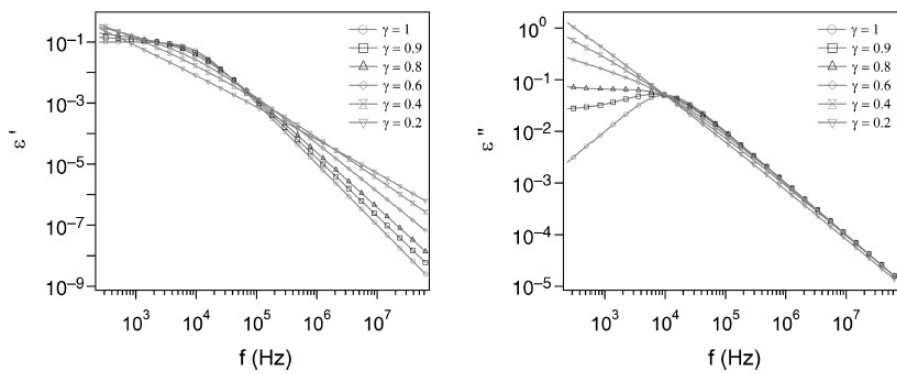


Figura 2.17: Effetto del parametro γ sui profili di permittività reale ed immaginaria dati dall'Equazione (2.84). [21]

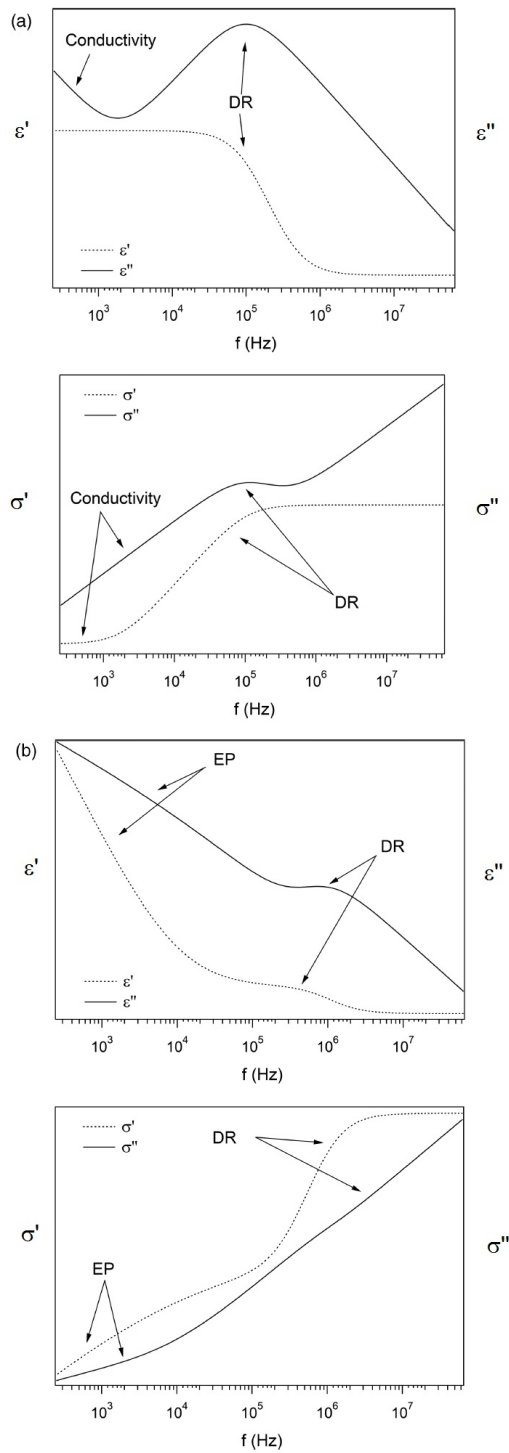


Figura 2.18: Profili di permittività e conducibilità per due materiali, i quali presentano un rilassamento dielettrico DR ed un fenomeno di conducibilità fuori dal range di misura (parte a) ed un rilassamento dielettrico DR associato ad un fenomeno di polarizzazione elettrodica EP (parte b). [21]

a convergere verso una retta per $\gamma = 0$. Questi effetti sono schematicamente rappresentati in Figura 2.17.

Nei materiali conduttori, quasi sempre, la risposta elettrica al campo elettrico variabile imposto esternamente, è la combinazione di diversi fenomeni che accadono nel materiale: rilassamenti dielettrici e polarizzazioni macroscopiche. Per rendersi conto di come i profili di permittività appaiono realmente al variare della frequenza, in Figura 2.18 sono riportati due esempi. Nel primo caso (parte a) è possibile individuare un andamento a scalino in ε e un corrispondente picco in ε'' . Anche la componente reale della conducibilità presenta una diminuzione repentina in corrispondenza della stessa frequenza, mentre la reale mostra uno spianamento. A questo comportamento dei profili, è possibile associare univocamente un fenomeno di rilassamento dielettrico (che potrà essere ulteriormente confermato nel caso in cui il valore di permittività sia inferiore a 100). A frequenze più basse invece, è presente un aumento praticamente della sola componente immaginaria della permittività ε'' , come visto questo è associabile ad un fenomeno di polarizzazione con tempi caratteristici al di fuori del range indagato. Per rappresentare analiticamente il comportamento di questo materiale, è quindi necessario usare solo il primo ed il quarto termine dell'Equazione (2.84).

Nel secondo caso (parte b), invece, è individuabile un fenomeno di rilassamento dielettrico ad alta frequenze, per gli stessi effetti sui profili elencati in precedenza, ma in aggiunta è presente un fenomeno di polarizzazione elettrodica. Questo è individuabile dalla presenza di un picco e di un andamento a scalino rispettivamente nelle componenti immaginaria e reale della permittività, anche se presentano massimo e punto di flesso fuori del range di frequenze analizzato. Ma il fenomeno distintivo è che, a differenza del rilassamento dielettrico, la componente reale della conducibilità non si assesta su un valore costante, ma aumenta all'aumentare della frequenza. Infine i valori stessi della permittività misurati sono un buon indice per ipotizzare il tipo di fenomeno (i rilassamenti dielettrici normalmente partono da una permittività minore di 100).

Quando il materiale presenta più di una polarizzazione macroscopica, per distinguere la polarizzazione elettrodica dalle polarizzazioni interfacciali, è necessario un approfondito esame degli spettri di permittività e conducibilità. In Figura 2.19 ad esempio, sono riportati i profili di σ' e ε'' per una membrana di Nafion[®] secco (parte a) e completamente idratato (parte b). Si può notare che la membrana secca presenta un rilassamento dielettrico e la polarizzazione elettrodica. Quando invece la si inzuppa d'acqua, si manifesta la polarizzazione di interfaccia che si crea tra i domini del polimero e le molecole d'acqua. La polarizzazione di interfaccia produce un secondo spianamento nel profilo di σ' ed un nuovo picco è distinguibile nel profilo di ε'' .

Una volta ottenuti gli spettri elettrici ed individuati i fenomeni che si manifestano, si procede con il fit dei dati: si sceglie quanti e quali termini dell'Equazione (2.84) usare in funzione del comportamento che ci si aspetta. Se l'individuazione dei fenomeni di polarizzazione e rilassamento fosse errata, durante questa fase di elaborazione dei dati l'errore diverrebbe evidente. Infatti fittando contemporaneamente i profili di permittività e conducibilità, modificando i termini dell'equazione empirica singolarmente, se questi non fossero adeguati a descrivere il fenomeno, la composizione di tutti i termini darebbe una risultante discordante dai dati sperimentali. In Figura 2.20 è mostrato il fit dei profili di un materiale in cui sono presenti una polarizzazione elettrodica,

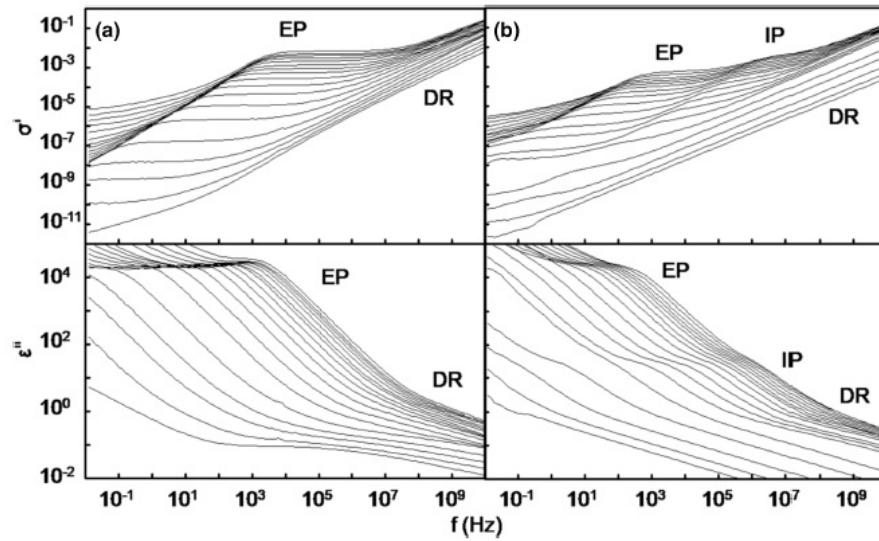


Figura 2.19: Spettri di conducibilità e permittività di Nafion[®] secco (parte a) e bagnato (parte b) a varie temperature. [21]

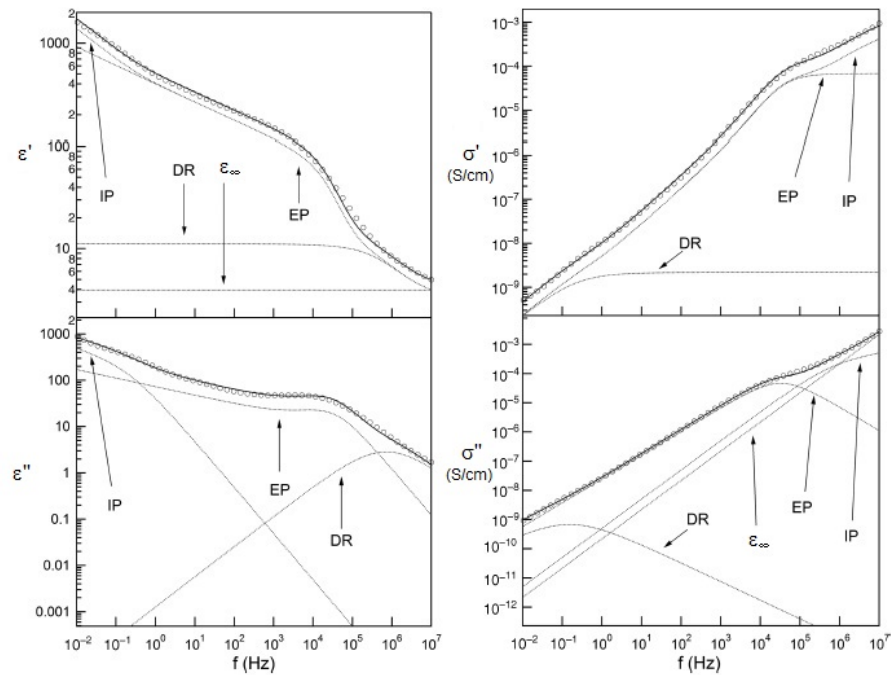


Figura 2.20: Esempio di fit dei profili di permittività e conducibilità di un materiale che presenta due eventi di polarizzazione (IP e EP) ed un rilassamento dielettrico all'interno del range di frequenza indagato. [21]

una polarizzazione di interfaccia e un rilassamento dielettrico. In questo caso il fenomeno di polarizzazione di interfaccia (IP) non è completamente sviluppato all'interno del range di frequenza analizzato, ma la sua presenza risulta indispensabile per un corretto fit del profilo. Talvolta però alcuni eventi possono essere di debole intensità o sovrastati da altri eventi più importanti, quindi risultano non visibili a prima vista. Ma il loro contributo, spesso, diventa necessario per far combaciare la composizione dei termini dell'equazione con i dati sperimentali in tutte le componenti di permittività e conducibilità. Infine i profili empirici di ϵ' , ϵ'' , σ' , σ'' e $\tan \delta$ dovranno sovrapporsi bene ai dati sperimentali.

Alla fine del processo di fitting è possibile calcolare i parametri che caratterizzano gli eventi che occorrono nel materiale al variare della frequenza e di come questi vengano influenzati dalla temperatura:

- la conducibilità che caratterizza il materiale σ_{DC} , la sua polarizzazione elettrodica σ_{EP} ed eventuali polarizzazioni interfacciali $\sigma_{IP,i}$;
- l'intensità di ciascun processo di rilassamento $\Delta\epsilon_{DR,i}$;
- il tempo caratteristico di ciascun evento individuato e la sua variazione in funzione della temperatura τ_{EP} , $\tau_{IP,i}$ e $\tau_{DR,i}$.

L'analisi di questi parametri al variare della pressione, della temperatura e dell'umidità relativa, permette di esplorare i meccanismi di conduzione nei conduttori ionici, la loro struttura, la loro dinamica e la migrazione delle cariche.

2.5 Tecniche di Spettroscopia Elettrica

Attualmente la Spettroscopia Elettrica a Banda Larga può coprire un grande range di frequenze, approssimativamente da 10^{-6} Hz a 10^{12} Hz. Questi 18 ordini di grandezza non possono essere coperti da un'unica tipologia di strumento. Esistono invece diverse tecniche di misurazione, ciascuna specifica per un determinato intervallo di frequenze. Inoltre i diversi metodi hanno caratteristiche peculiari e limiti intrinseci sulla tipologia del materiale analizzabile, sulle dimensioni e sulla precisione. Data la vasta scelta di tecniche, ciascuna delle quali porta con sé i propri vantaggi e svantaggi, è interessante fare un veloce excursus dei vari metodi prima di approfondire il metodo usato per eseguire le misurazioni in questo lavoro sperimentale. In tal modo si potrà apprezzarne i vantaggi e soppesare meglio gli svantaggi, in rapporto alle altre tecniche esistenti. In Figura 2.21 sono rappresentate le principali tecniche di misurazione ed il range tipico di misurazione, come si può notare queste sono parzialmente sovrapposte il che consente, in alcuni casi, di preferire taluna tecnica piuttosto che un'altra.

La tecnica normalmente più usata consiste nel disporre il materiale da analizzare tra le facce di un condensatore piano, al quale corrisponde un circuito equivalente composto da una serie o un parallelo di un condensatore ideale e un resistore ideale. Il responso elettrico viene analizzato tramite spettrometri nel dominio del tempo, frequency-response analyzer o AC bridge, in un range di frequenza che solitamente è compreso tra 10^{-6} Hz a 10^7 Hz. In questo caso, gli effetti della dimensione del campione e della sua geometria sono trascurabili. Ma all'aumentare delle frequenze, queste proprietà diventano cruciali, limitando le misurazioni a 10 MHz. Inoltre, già a partire da 100 kHz l'impedenza parassita

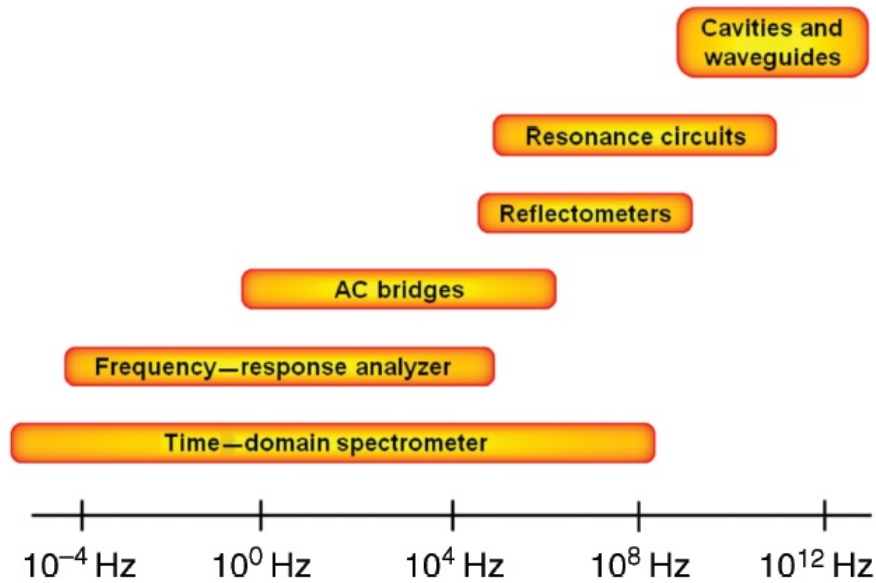


Figura 2.21: Principali tecniche di Spettroscopia Elettrica e relativi range di frequenza analizzabili. [21]

generata da cavi, connettori e contatti elettrici deve essere considerata. Per misurare le risposte elettriche dei materiali a frequenze superiori, bisogna cambiare completamente tecnica, potendo scegliere tra diverse possibilità in funzione al tipo di materiale che si vuole analizzare, in particolare in funzione della sua perdita dielettrica ε'' (Figura 2.22).

I principali metodi di spettroscopia elettrica sono:

- elettrodi paralleli** (o metodo del condensatore), il campione viene posizionato tra le armature parallele di un condensatore piano il quale viene collegato ad un misuratore di impedenza. Questo metodo viene solitamente usato a basse frequenze (minori di 1 MHz);
- sonda coassiale** si usa una sonda coassiale con un'estremità aperta, la quale viene messa a contatto con il materiale od immersa in un liquido. Se si misurano materiali solidi, è necessario che la superficie di contatto sia perfettamente piana e liscia. Le misure elettriche vengono eseguite tramite un *network analyzer* e il range di frequenza tipico è da 200 MHz a 50 GHz;
- cavità risonante** un *network analyzer* misura la frequenza di risonanza ed il fattore di qualità della cavità con e senza il campione. Dal confronto di questi dati si ricava la permittività. Questa tecnica possiede in assoluto la miglior accuratezza sul fattore di perdita;
- in trasmissione** raccoglie un insieme di tecniche che comprendono guide d'onda, sonde coassiali, trasmissione in spazio aperto, accomunate dal fatto che un *network analyzer* misura il segnale trasmesso attraverso il campione. A seconda del metodo utilizzato, il range di frequenza è vario.

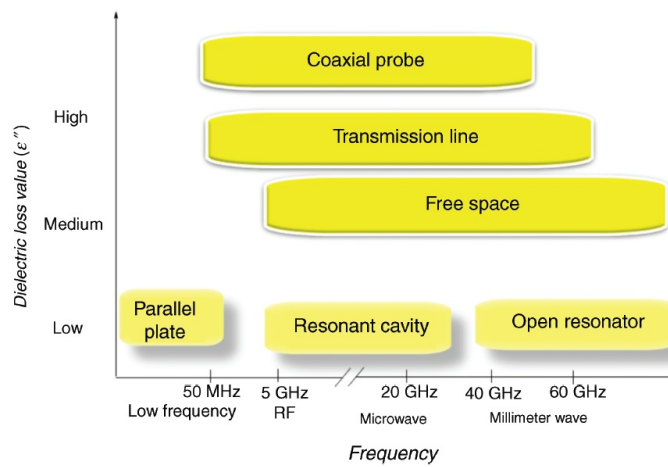


Figura 2.22: Principali tecniche di Spettroscopia Elettrica ad alta frequenza. [21]

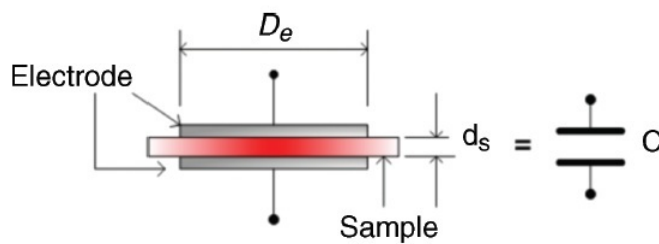


Figura 2.23: Rappresentazione schematica del metodo di misurazione a condensatore piano con elettrodi in contatto diretto con il campione. [21]

Sono molti i fattori da tenere in considerazione quando si sceglie una tecnica di misurazione piuttosto che un'altra, i principali sono: range di frequenza e di temperatura, tipo di materiale (solido, liquido, polvere, ecc), la sua quantità e lavorabilità, proprietà dei materiali (omogeneità, isotropia, ecc), valori attesi di permittività, misurazioni a contatto o a distanza, distruttive o non distruttive ed infine, l'accuratezza e risoluzione. Nella Tabella 2.3 sono elencate le tipologie di misurazione e le principali caratteristiche, queste verranno brevemente approfondite a seguito.

2.5.1 Condensatore Piano o Metodo ad Elettrodi Paralleli

Il metodo del condensatore piano è il più usato, in quanto è molto semplice e permette di analizzare un'ampia banda di frequenze. Il campione viene posizionato tra le armature di un condensatore piano, queste normalmente sono di forma circolare.

Esistono due varianti per questo metodo, nella prima gli elettrodi sono direttamente in contatto con il campione, nella seconda, uno od entrambi gli elettrodi non sono in contatto con il materiale, pur essendo questo frapposto tra essi. Nel primo caso, rappresentato nella Figura 2.23, la permittività del

Tabella 2.3: Principali tecniche di spettroscopia elettrica con relativi punti di forza. [21]

TECNICA	PUNTI DI FORZA
condensatore piano	bassa frequenza migliore per materiali sottili e piatti (membrane)
sonda coassiale	migliore per liquidi non distruttivo
linea in trasmissione	larga banda di frequenze migliore per solidi lavorabili
condensatore piano	larga banda di frequenze migliore per campioni sottili, polveri alte temperature senza contatto diretto
cavità risonante	singola frequenza massima accuratezza piccole quantità di campione, anche molto sottile migliore per materiali con bassa perdita dielettrica

materiale è ricavata direttamente dalla capacità complessa, quando il materiale è un dielettrico. Se lo spessore del campione è molto minore della superficie a contatto con gli elettrodi, la permittività può essere così calcolata:

$$\varepsilon_m^* = \varepsilon_r \varepsilon_0 = C \frac{d_s}{A} \quad (2.86)$$

dove d_s è lo spessore del campione, A è la superficie degli elettrodi e C_P è la capacità misurata. Il caso ideale prevede una superficie infinita per gli elettrodi ed il materiale misurato, per evitare l'effetto delle capacità parassite ai bordi. In realtà gli elettrodi hanno dimensioni finite ed è possibile ridurre l'influenza degli effetti di bordo tramite degli elettrodi di guardia.

Nel secondo metodo, Figura 2.24, solo uno degli elettrodi è a contatto con il campione. Per calcolarne la permittività è quindi necessario eseguire due misurazioni: una senza il campione per misurare il comportamento del sistema a vuoto e una con il campione. In tal modo, comparando le due misurazioni è possibile analizzare gli effetti associati alla presenza del materiale indagato. Il calcolo della permittività risulta quindi più complesso, ma anche in questo caso deriva dalla capacità complessa misurata nelle due prove:

$$\varepsilon_m^* = \varepsilon_r \varepsilon_0 = \frac{1}{1 - \left(1 - \frac{C_{s2}}{C_{s1}}\right) \frac{d_{ag}}{d_s}} \quad (2.87)$$

dove C_{s1} e C_{s2} sono rispettivamente le capacità misurate con e senza il campione tra gli elettrodi, d_{ag} è lo spessore dello strato d'aria e d è lo spessore del campione.

Il metodo del condensatore piano può essere utilizzato agevolmente anche per misurare i liquidi, tramite opportuni supporti. Il range di frequenza va normalmente da qualche decina di Hz fino a 50 MHz, mentre il range di temperatura dipende principalmente dai materiali che si adottano, quindi non presenta vincoli particolari.

Uno dei principali vincoli di questo metodo è che il contatto tra elettrodo e campione deve essere perfetto, evitando che si formino bolle d'aria. Quindi

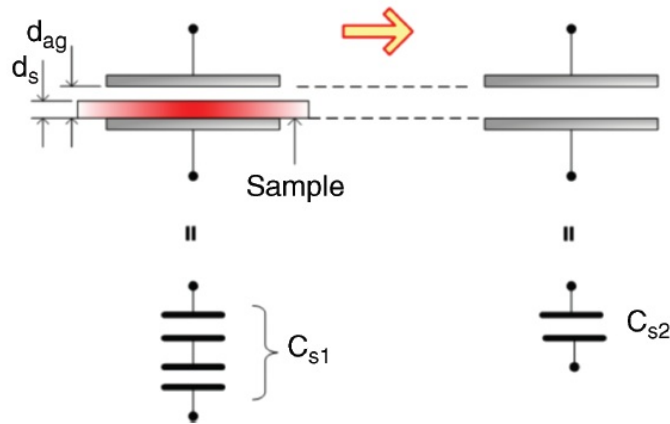


Figura 2.24: Rappresentazione schematica del metodo di misurazione a condensatore piano con elettrodi non in contatto con il campione. [21]

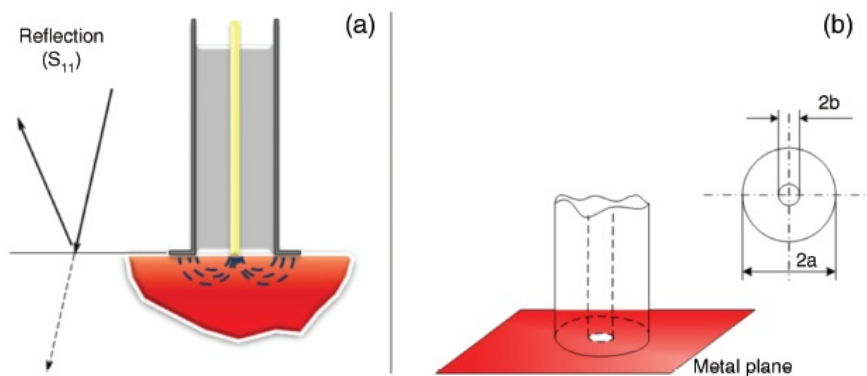


Figura 2.25: Funzionamento di una sonda coassiale (a) e ipotesi assunta nel modello (b). [21]

la misurazione di solidi duri diventa complessa. Inoltre il campione deve essere almeno delle dimensioni degli elettrodi in modo da coprirli completamente.

2.5.2 Sonda Coassiale

La sonda coassiale è un metodo di misurazione non distruttivo che permette di indagare un range di frequenze piuttosto esteso, a seconda della tipologia di sonda utilizzata si va da 200 MHz fino a 50 GHz. Il suo svantaggio è che è poco adatto ad eseguire misurazione sui solidi, in quanto il contatto tra la sonda ed il campione deve essere perfetto. E' quindi l'ideale per eseguire misurazioni su liquidi, solidi morbidi e polveri sottili isotrope e non magnetiche. Inoltre ci sono vincoli sulle dimensioni del materiale analizzato, infatti questo deve avere uno spessore almeno sufficiente a contenere tutte le linee di campo emesse dalla sonda, il che significa uno spessore di almeno 1 cm. Infine la sua accuratezza è minore rispetto ad altri metodi che coprono le stesse bande di frequenza.

La sonda coassiale è costituita dall'estremità piana di un cavo coassiale, vedi Figura 2.25, ovvero l'estremità del conduttore centrale entra in contatto con il materiale e trasmette all'interno di esso il segnale elettrico che in parte viene riflesso e catturato dalla superficie metallica piana (infinita nell'ipotesi ideale) che circonda l'emettitore. La profondità di propagazione del campo elettrico all'interno del campione dipende dalle caratteristiche elettriche di questo, dalle dimensioni della sonda e soprattutto dalla frequenza. E' comprensibile che la presenza di irregolarità sulla superficie di contatto che includano aria o altre impurità, vadano a modificare il responso elettrico.

La teoria del metodo di misura tramite sonda coassiale, si basa sull'emissione di una apertura coassiale in una superficie metallica piana infinita. Il segnale riflesso (S_{11}) può essere misurato e correlato alla permittività del campione tramite un complesso sistema di equazioni. Infatti bisogna tenere conto della relazione tra la distribuzione del campo magnetico all'interno e all'esterno della regione coassiale, del coefficiente di riflessione del materiale e del campo elettrico tangenziale [30]. Una soluzione relativamente semplice si riesce a trovare considerando solo l'effetto del campo elettrico tangenziale, in tal caso l'ammittenza normalizzata (Y_L) è esprimibile tramite l'equazione 3.42 qui riscritta per semplicità di lettura:

$$\tilde{Y}_L = \frac{ik_m^2}{\pi k_c \ln\left(\frac{b}{a}\right)} \int_a^b \int_a^b \int_0^\pi \cos \phi \frac{e^{-ik_m R}}{R} d\phi dr dr'$$

dove

$$\begin{aligned} R &= \sqrt{r^2 + r'^2 - 2rr' \cos \phi} \\ k_c &= \omega \sqrt{\mu_0 \varepsilon_c \varepsilon_0} \\ k_m &= \omega \sqrt{\mu_0 \varepsilon_m \varepsilon_0} \end{aligned}$$

dove il pedice m si riferisce alla misura, ovvero al materiale sottoposto all'analisi, mentre il pedice c si riferisce al materiale compreso tra i due conduttori all'interno della sonda coassiale; a e b sono rispettivamente il raggio interno ed esterno della sonda, come mostrato anche in Figura 2.25. Non esiste una soluzione analitica per quest'equazione, quindi il valore dell'ammittenza \tilde{Y}_L viene calcolato tramite uno sviluppo in *Serie di Taylor* dell'esponenziale. Esistono diverse tipologie di sonde coassiali, in funzione del tipo di materiale da analizzare, del range di frequenza e di temperatura. Nella Tabella 2.4 sono elencati e descritti 3 tipi di sonde coassiali.

2.5.3 Cavità Risonante

Il metodo di analisi tramite cavità risonante consiste nell'utilizzare una apposita cavità risonante collegata ad un network analyzer tramite due cavi coassiali. Le proprietà elettriche del materiale possono essere ricavate dal segnale trasmesso all'interno della cavità, comparando i valori ottenuti con e senza il campione all'interno. La permittività può essere facilmente ricavata dalle relazioni:

$$\varepsilon' = 1 + \frac{V_c(f_s - f_c)}{2V_s f_s} \quad (2.88)$$

$$\varepsilon'' = \frac{V_c}{4V_s} \left(\frac{1}{Q_s} - \frac{1}{Q_c} \right) \quad (2.89)$$

Tabella 2.4: Principali tipi di sonde coassiali e alcune specifiche tecniche. [31]

Tipo di sonda	ALTA TEMPERATURA	SLIM	PERFORMANCE
frequenza	200 MHz ÷ 20 GHz	500 MHz ÷ 50 GHz	500 MHz ÷ 50 GHz
temperatura	-40 °C ÷ 220 °C	0 °C ÷ 125 °C	-40 °C ÷ 220 °C
grandezza sonda	grande	molto sottile	sottile
vincoli sul campione	dimensioni infinite, amagnatico, isotropico e omogeneo. In caso di solidi, superficie perfettamente piana ed adesione perfetta	dimensioni infinite, amagnatico, isotropico e omogeneo	dimensioni infinite, amagnatico, isotropico e omogeneo. In caso di solidi, superficie perfettamente piana ed adesione perfetta
dimensioni minime	diametro > 20 mm spessore > $\frac{20}{\sqrt{ \epsilon_r }}$ mm dimensione polveri < 0,3 mm	immersione almeno 5 mm, volume di raggio 5 mm attorno a sonda	immersione almeno 5 mm, volume di raggio 1 mm attorno a sonda
limiti		consigliato $\epsilon' < 100$ consigliato $\tan \delta < 0.05$ sconsigliato per materiali con $\tan \delta < 0.5$ e $\epsilon' > 5$	
accuratezza		$\epsilon' = \epsilon' \pm 0.05 \epsilon^* $; $\epsilon'' = \epsilon'' \pm 0.05 \epsilon^* $	
vantaggi		basso costo	tenuta ermetica
applicazioni	misurazioni rapide di solidi con superfici dure e liquidi a basse frequenze quando il volume di campione non è un limite	applicazioni in cui il costo è il fattore principale. Applicazioni usa e getta	analisi in atmosfera inerte, alte temperature, necessità di non contaminare il campione o quando questo è aggressivo

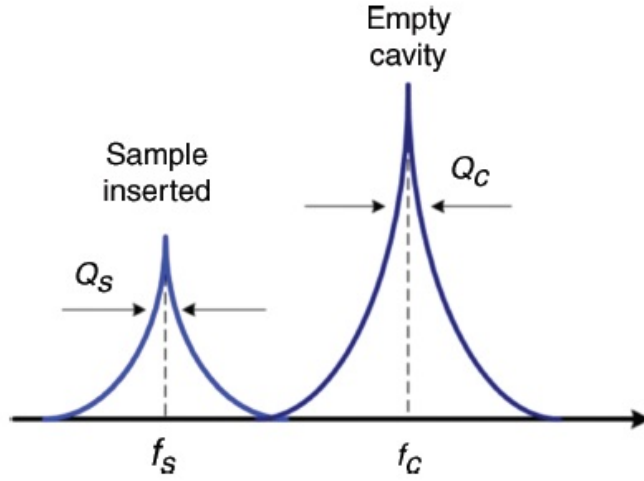


Figura 2.26: Effetti misurabili nel metodo della cavità risonante. [21]

Tabella 2.5: Principali vantaggi e svantaggi del metodo della cavità risonante. [21]

Vantaggi	Svantaggi
ottima accuratezza ($\Delta\varepsilon'' < 10^{-4}$) può misurare materiali con bassa perdita dielettrica	copre una singola frequenza i campioni di materiali con alta perdita dielettrica devono avere dimensioni molto piccole
campione di piccole dimensioni possibilità di misurare in tempo reale fluidi che attraversano la cavità	l'analisi può essere complessa i materiali solidi devono essere trattati per essere inseriti nella cavità, tecnica distruttiva

dove f_c e f_s sono rispettivamente le frequenze di risonanza della cavità vuota ed in presenza del campione, mentre Q_c e Q_s sono i rispettivi fattori di merito (vedi Figura 2.26); V_c e V_s sono rispettivamente il volume della cavità vuota e con il campione.

La misurazione avviene ad una singola frequenza, ma questo metodo garantisce un livello di precisione irraggiungibile con qualsiasi altro metodo. Inoltre non è necessaria la calibrazione, questo lo rende un metodo abbastanza semplice da usare e lo strumento di misurazione è più semplice rispetto agli altri casi (analizzatore scalare e non vettoriale). I principali vantaggi e svantaggi di questa tecnica sono elencati nella Tabella 2.5.

2.5.4 Metodi in Trasmissione

Questa tecnica si basa sul principio che, quando un'onda elettromagnetica colpisce un materiale, una parte viene riflessa ed un'altra parte viene trasmessa attraverso il materiale (Figura 2.27). Un'accurata misurazione delle frazioni riflessa e trasmessa, permette di determinare le proprietà del materiale.

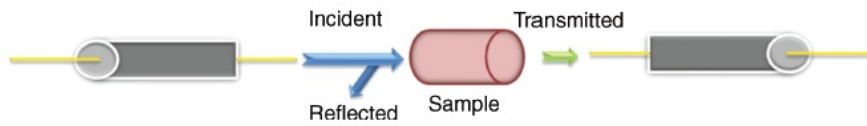


Figura 2.27: Principio di funzionamento del metodo con linea in trasmissione. [31]

Tabella 2.6: Principali vantaggi e svantaggi del metodo in trasmissione. [21]

Vantaggi	Svantaggi
ampia disponibilità di sistemi coassiali o guide d'onda, adattabili alle varie esigenze	richiede lavorazione precisa del campione, tecnica distruttiva
ampia banda di frequenze, da 100 MHz a 110 GHz	le dimensioni del campione aumentano all'abbassarsi della frequenza
ottimo con materiali duri, se ben preparati	liquidi, polveri e gas devono essere contenuti in appositi porta campione
può misurare materiali magnetici	poco accurato per materiali con perdita dielettrica molto bassa

Questa tecnica è la migliore per eseguire misurazioni su solidi modellabili per essere inseriti all'interno di un porta campione che si affacci su due sonde coassiali o su una guida d'onda. E' possibile, anche se maggiormente complesso, eseguire misure su liquidi e polveri, usando appositi contenitori progettati allo scopo. La tecnica che usa una linea coassiale riesce a coprire una banda di frequenze abbastanza ampia, ma la preparazione dei campioni risulta più complessa rispetto ad una guida d'onda che d'altra parte offre un range di frequenze più ristretto. Questo metodo risulta più accurato della semplice sonda coassiale, ma è meno preciso nell'analizzare materiali con bassa perdita dielettrica. I principali vantaggi e svantaggi di questa tecnica sono elencati nella Tabella 2.6.

Guida d'onda

Quando si usa una sonda coassiale od una guida d'onda in riflessione, il campione deve essere omogeneo, con superfici di contatto piane e perfettamente lisce, deve riempire completamente la sezione tra le due estremità delle sonde, senza includere bolle d'aria (Figura 2.28).

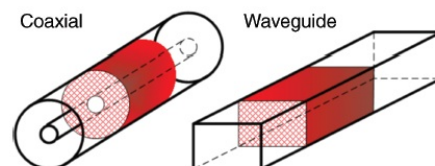


Figura 2.28: Schematizzazione della tecnica coassiale e in guida d'onda per eseguire misure in trasmissione. [31]

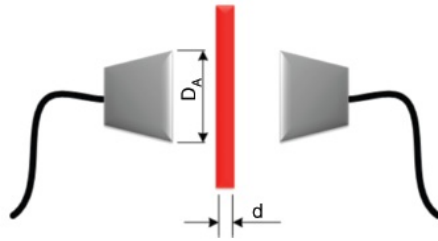


Figura 2.29: Il metodo più semplice per eseguire una misurazione in spazio aperto, è posizionare il campione tra due antenne. [31]

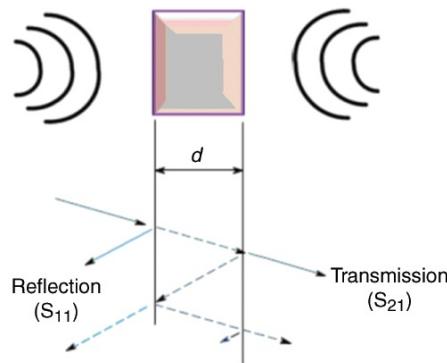


Figura 2.30: Principio di funzionamento del metodo di misurazione in spazio aperto. [31]

Il principale svantaggio di questa tecnica è il dover preparare un campione di forma e dimensione molto precisa. In particolare lo spessore è molto importante e direttamente collegato al range di frequenza che si vuole analizzare. Infatti questo deve essere abbastanza spesso da contenere una buona parte dell'onda: sarebbe l'ideale che contenesse un semiperiodo del segnale trasmesso (180°), ma è sufficiente che contenga almeno 20° della sinusoide a lunghezza d'onda più grande. Già a frequenze inferiori a 5 GHz lo spessore deve essere di almeno 2 cm e diminuendo ancora la frequenza lo spessore può divenire un grosso problema. Allo stesso modo al di sopra di 75 GHz le dimensioni diventano molto ridotte ed è difficile preparare campioni con la qualità superficiale richiesta di così piccoli spessori.

Misurazione in spazio aperto

La tecnica detta in spazio aperto è una variante della tecnica in trasmissione. Il sistema più semplice è costituito da due antenne collegate ad un analizzatore, poste una di fronte all'altra, vedi Figure 2.29 e 2.30. Il campione viene posto in mezzo alle due antenne, senza entrare in contatto con esse, ma perturba il campo elettrico che si propaga tra la sorgente ed il ricevitore, permettendone così l'analisi delle caratteristiche elettriche.

Questo metodo ovvia ai problemi di preparazione del campione tipici del sistema coassiale o a guida d'onda e, essendo il campione non a contatto con le sonde, è possibile eseguire analisi a temperature particolarmente elevate o

basse, con sistemi di riscaldamento a microonde o induzione e in atmosfera inerte. Questa è la tecnica ottima per analizzare materiali sottili e con facce parallele, per polveri e liquidi. Il range di frequenze può estendersi fino a 325 GHz. I principali svantaggi di questo metodo sono la necessità di avere facce parallele e piane, lo spessore minimo del campione è correlato alle frequenze utilizzate e infine le prestazioni diminuiscono per materiali con alta perdita dielettrica.

Come nel caso precedente, la dimensione minima del campione deve essere almeno sufficiente a contenere 20° della sinusoide alla frequenza più bassa, anche se l'ideale sarebbe almeno un semiperiodo. Anche la posizione rispetto le due antenne è molto importante, questo infatti deve essere posizionato esattamente nella mezzadria e ad una distanza di almeno $\frac{2D_A^2}{d}$ dove D_A è la dimensione maggiore dell'antenna.

Capitolo 3

BES con sonda coassiale

Il metodo della sonda coassiale permette di esplorare una vasta banda di frequenze: a seconda dei casi, da 200 kHz fino a 50 GHz . Inoltre questo è un metodo di indagine non distruttivo e può essere adattato per eseguire misurazioni in atmosfera inerte o, in alternativa, su campioni isolati ermeticamente dall'atmosfera. Questo è un enorme vantaggio, anzi una necessità, quando si debbano eseguire studi su materiali altamente igroscopici o che reagiscono con l'ossigeno o l'acqua, quali ad esempio gli elettroliti. Il principale vicolo dell'uso di una sonda coassiale, ovvero la necessità di avere un contatto perfetto tra sonda e materiale analizzato, non è un problema quando si vogliono studiare gli elettroliti liquidi. Tale metodo risulta quindi essere l'ideale per esplorare range di frequenze non raggiungibili tramite i metodi classici (condensatore piano) ed in atmosfera controllata.

Per raggiungere l'obiettivo prefissato, è stato necessario creare *ex-novo* un apparato di misura, in modo da poterlo adattare alle strumentazioni esistenti. Inoltre, una volta preparato il sistema, si sono rese necessarie molteplici prove per verificarne le caratteristiche e migliorarne le prestazioni. Quando queste non risultavano adeguate, sono state eseguite modifiche, anche sostanziali, ricominciando da zero i test di funzionamento. Alla fine di questo lungo processo iterativo, si è ottenuto un apparato innovativo ed affidabile che per primo ha permesso l'analisi ad alta frequenza di elettroliti in atmosfera controllata, con elevata accuratezza.

In questo capitolo si descriverà lo stato dell'arte raggiunto in questo tipo di analisi, analizzando prima i singoli componenti del sistema di misura, illustrandone il funzionamento e le caratteristiche. Verranno esposti alcuni modelli elaborati per l'utilizzo della sonda coassiale nell'esecuzione di misure di permittività elettrica ad alta frequenza. Successivamente si illustrerà il funzionamento globale del sistema, in una visione d'insieme, poi la procedura sperimentale adottata nel preparare i campioni e nell'esecuzione delle misure.

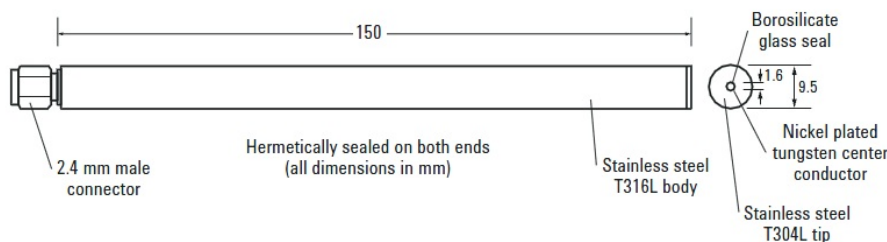


Figura 3.1: Rappresentazione schematica della sonda coassiale *Performance Probe* prodotta da *Agilent Technologies* [31]

3.1 Sonda Coassiale

La sonda coassiale utilizzata per le misurazioni è prodotta dalla compagnia americana *Agilent Technologies* [31], leader mondiale nella produzione di strumenti di misura nei campi delle analisi chimiche, biologiche, genomiche e delle misure elettriche. In particolare, la sonda in questione è denominata *Performance Probe* e permette di eseguire misurazioni accurate nel range di frequenza $500 \text{ kHz} \div 50 \text{ GHz}$ e all'interno del range di temperatura $-40 \text{ }^\circ\text{C} \div 220 \text{ }^\circ\text{C}$.

La sonda è composta da un'asta di acciaio che la rende rigida e ne protegge il conduttore filiforme centrale, il quale termina su una finestra di quarzo che a sua volta lo protegge e lo isola dal materiale analizzato. All'estremità opposta vi è un connettore dorato tramite il quale la sonda viene collegata allo strumento di acquisizione. La sonda così strutturata, pur mantenendo dimensioni estremamente ridotte, è altamente resistente, può essere autoclavata e sottoposta a pressioni assolute fino a 10^{-4} mBar (può quindi essere sottoposta ai cicli di lavaggio necessari per introdurla in un *dry box*). Lo schema tecnico della *Performance Probe* e le relative dimensioni, sono mostrate in Figura 3.1.

3.1.1 Circuito equivalente semplificato

Usando una linea coassiale aperta come sensore per misurare la permittività di un materiale, è possibile ottenere dei risultati accurati se le dimensioni di questo sono ottimali e se si dispone di un preciso sistema di acquisizione del modulo e della fase del coefficiente di riflessione. Dopo aver misurato il coefficiente di riflessione, per ricavare la permittività complessa $\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon''$ è necessario adottare un circuito equivalente che modelli il sistema. Una eccessiva complessità di questo, rende il calcolo complesso, mentre una eccessiva semplicità porta degli errori non trascurabili. Un buon metodo è partire da un circuito abbastanza completo, introducendo poi delle assunzioni che ne semplifichino la risoluzione a patto di verificare successivamente il campo di applicabilità delle ipotesi fatte. In Figura 3.2 è schematizzato un primo circuito equivalente proposto per il calcolo della permittività di un materiale testato tramite una sonda coassiale [32].

La capacità C_f è relativa all'interno della sonda coassiale, ove il conduttore centrale e l'armatura esterna sono separati da un dielettrico. La capacità $C_0(\varepsilon)$ e la conduttanza $G(\varepsilon)$ sono invece relative al materiale di permittività complessa ε posto alla fine della sonda coassiale, entrambe sono funzione della frequenza del campo elettrico applicato tra i conduttori della sonda coassiale. Per linee

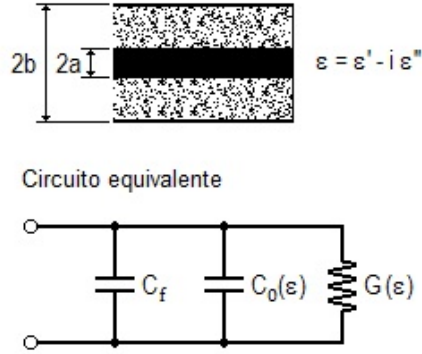


Figura 3.2: Circuito equivalente semplificato di una sonda coassiale

coassiali aperte, di dimensioni comparabili con le lunghezze d'onda in gioco, la parte reale dell'ammettenza del sensore (G_0) è molto inferiore rispetto alla parte immaginaria ($B_0 = \omega(C_0 + C_f)$). Quindi, a basse frequenze, la conduttanza G_0 può essere trascurata. Tale valore però non può essere usato per stimare l'errore commesso ad una data frequenza, in quanto questo cambia in funzione della frequenza stessa.

Una sonda coassiale può essere considerata come un'antenna, è quindi possibile applicarvi il *teorema di Deschamps*, che afferma:

$$Y(\omega, \varepsilon_c) = \frac{1}{\eta} Y(\eta \omega, \varepsilon_0) \quad (3.1)$$

dove ω è la frequenza angolare, ε_c è la permittività, ε_0 è la permittività del vuoto, $\eta = \sqrt{\frac{\mu \varepsilon_c}{\varepsilon_0 \mu_0}}$, μ è la permeabilità magnetica, μ_0 è la permeabilità magnetica del vuoto e Y è l'ammettenza (espressa come funzione di $\omega, \varepsilon_c, \varepsilon_0$ e η). Per materiali per i quali $\mu = \mu_0$, l'equazione (3.1) [33] diventa:

$$Y(\omega, \varepsilon) = \sqrt{\varepsilon} Y(\sqrt{\varepsilon} \omega, \varepsilon_0) \quad (3.2)$$

dove ε è la permittività relativa. Usando l'equazione (3.2) e la relazione empirica ricavata in [34] per una sonda coassiale aperta, si ottiene che:

$$Y = G_0 \varepsilon^{5/2} + i\omega(C_0 + C_f)\varepsilon \quad (3.3)$$

E' così possibile calcolarsi l'ammettenza misurata dalla sonda come:

$$\frac{Y}{Y_0} = i\omega C_f Z_0 \varepsilon + i\omega C_0 Z_0 \varepsilon + G_0 Z_0 \varepsilon^{5/2} \quad (3.4)$$

dove $Y_0 = 1/Z_0$ è l'ammettenza caratteristica della sonda coassiale.

Nel caso in cui si adotti l'ipotesi semplificativa $G_0 = 0$, approssimazione non accettabile per alte frequenze o per materiali con permittività elevata, l'equazione (3.4) permette di ricavare l'ammettenza del campione misurato a partire dal coefficiente di riflessione misurato. La parte reale ed immaginaria

della permittività possono essere calcolate tramite le equazioni:

$$\varepsilon'_{G_0=0} = \frac{-2|\Gamma| \sin \phi}{\omega C_0 Z_0 (1 + 2|\Gamma| \cos \phi + |\Gamma|^2)} - \frac{C_f}{C_0} \equiv A \quad (3.5)$$

$$\varepsilon''_{G_0=0} = \frac{1 - |\Gamma|^2}{\omega C_0 Z_0 (1 + 2|\Gamma| \cos \phi + |\Gamma|^2)} \equiv B \quad (3.6)$$

dove $|\Gamma|$ e ϕ sono rispettivamente il modulo e la fase (argomento) del coefficiente di riflessione misurato. In particolare è possibile scrivere il coefficiente di riflessione come [35]:

$$|\Gamma| e^{i\phi} = \frac{1 - i\omega Z_0 [C(\varepsilon) + C_f]}{1 + i\omega Z_0 [C(\varepsilon) + C_f]} \quad (3.7)$$

Dove $C(\varepsilon)$ è un valore modificato della capacità C_0 che, empiricamente, tiene conto dell'effetto della frequenza del campo applicato su tale capacità.

Se invece non posso adottare la semplificazione precedente e quindi $G_0 \neq 0$, definendo:

$$G_0 Z_0 \varepsilon^{5/2} = (g - ib) G_0 Z_0 \quad (3.8)$$

ottengo:

$$\varepsilon'_{G_0 \neq 0} = A - \frac{G_0}{\omega C_0} b \quad (3.9)$$

$$\varepsilon''_{G_0 \neq 0} = B - \frac{G_0}{\omega C_0} g \quad (3.10)$$

le quali equazioni mi permettono di valutare l'errore commesso quando ε' e ε'' vengono calcolate con la semplificazione $G_0 = 0$. I coefficienti g e b possono essere espressi in funzione di ε' e $\tan \delta = \varepsilon''/\varepsilon'$ utilizzando la relazione:

$$\sqrt{\varepsilon' - i\varepsilon''} = \sqrt{\varepsilon'} \left[\left(\frac{\sqrt{1 + \tan^2 \delta} + 1}{2} \right)^{1/2} - i \left(\frac{\sqrt{1 + \tan^2 \delta} - 1}{2} \right)^{1/2} \right] \quad (3.11)$$

Definendo

$$\alpha = \left(\frac{\sqrt{1 + \tan^2 \delta} + 1}{2} \right)^{1/2} \quad \beta = \left(\frac{\sqrt{1 + \tan^2 \delta} - 1}{2} \right)^{1/2}$$

ottengo:

$$g = \varepsilon'^{5/2} [\alpha(1 - \tan^2 \delta) - 2\beta \tan \delta] \quad (3.12)$$

$$b = -\varepsilon'^{5/2} [\beta(1 - \tan^2 \delta) + 2\alpha \tan \delta] \quad (3.13)$$

Si può quindi valutare l'andamento degli errori relativi di ε' e ε'' in funzione di ε' . Talvolta può risultare più conveniente esprimerli in funzione del modulo del coefficiente di riflessione $|\Gamma|$ e del suo argomento ϕ rispetto che alla permittività [35]. In questo caso allora saranno:

$$\frac{\Delta \varepsilon'}{\varepsilon'} = \left\{ \left(\frac{\Delta C_0}{C_0} \right)^2 + \left(\frac{\Delta Z_0}{Z_0} \right)^2 + \left(\frac{1 - |\Gamma|^2}{1 + 2|\Gamma| \cos \phi + |\Gamma|^2} \times \frac{\Delta |\Gamma|}{|\Gamma|} \right)^2 + \left[\frac{(1 - 2|\Gamma|)/(\cos \phi + |\Gamma|^2)}{1 + 2|\Gamma| \cos \phi + |\Gamma|^2} \times \frac{\Delta \phi}{\tan \phi} \right]^2 \right\}^{1/2} \quad (3.14)$$

$$\frac{\Delta \varepsilon''}{\varepsilon''} = \left\{ \left(\frac{\Delta C_0}{C_0} \right)^2 + \left(\frac{\Delta Z_0}{Z_0} \right)^2 + \left[\frac{4|\Gamma| + 2 \cos \phi + 2|\Gamma|^2 \cos \phi}{(1 - |\Gamma|^2)(1 + 2|\Gamma| \cos \phi + |\Gamma|^2)} \Delta |\Gamma| \right]^2 + \left(\frac{2|\Gamma| \sin \phi}{1 + 2|\Gamma| \cos \phi + |\Gamma|^2} \Delta \phi \right)^2 \right\}^{1/2} \quad (3.15)$$

$$\frac{\Delta \tan \delta}{\tan \delta} = \left[\left(\frac{\Delta \phi}{\tan \phi} \right)^2 + \left(\frac{1 + |\Gamma|^2}{1 - |\Gamma|^2} \times \frac{\Delta |\Gamma|}{|\Gamma|} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (3.16)$$

dove

$$C_0 = \frac{1}{i\omega Z_0 \sqrt{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2}} \quad (3.17)$$

L'equazione (3.16) mostra che l'incertezza sul fattore di perdita $\tan \delta$ non è affetta dall'incertezza sulla capacità C_0 , né sull'impedenza caratteristica della linea coassiale Z_0 . Entrambi gli errori aumentano proporzionalmente alla componente reale della permittività, ma l'errore relativo sulla perdita dielettrica ($\Delta \varepsilon''/\varepsilon''$) risulta molto maggiore dell'errore relativo sulla costante dielettrica ($\Delta \varepsilon'/\varepsilon'$) per materiali con basso fattore di perdita dielettrica ($\tan \delta \leq 0,2$). Invece per materiali con alto fattore di perdita dielettrica ($\tan \delta \geq 0,5$) gli errori sono dello stesso ordine di grandezza. In conclusione quindi, questo primo circuito equivalente semplificato mostra che per sostanze aventi un alto valore della costante dielettrica (quali ad esempio i materiali organici), il termine di conduttanza deve essere incluso anche per basse frequenze. Le equazioni (3.5) e (3.6) forniscono un modello abbastanza approssimato, infatti, per ottenere risultati più accurati, sarebbe necessario ricavare la permittività tramite l'equazione (3.4), risolvendola in modo iterativo.

Quello appena descritto, non è l'unico circuito equivalente semplificato che sia stato sviluppato, infatti è possibile formulare un secondo modello per il calcolo del coefficiente di riflessione misurato da una sonda coassiale posta in contatto con un campione da misurare [36]. I parametri di tale circuito sono ricavabili analiticamente, utilizzando il metodo dei momenti (*MOM*) o misurandoli direttamente tramite circuiti risonanti. Anche questo circuito equivalente è però solo un'approssimazione di primo ordine del fenomeno di riflessione e un modello più accurato è necessario per una completa comprensione del fenomeno fisico. Infatti questo è una buona approssimazione solo per frequenze basse abbastanza da poter ritenere il campione in condizione quasi-statica.

Il circuito equivalente è ricavato per analogia dal modello semplificato che rappresenta un condensatore piano ove, tra le armature, è posto un dielettrico inhomogeneo. Partendo dal caso più semplice, ovvero un dielettrico composto da due soli materiali di permittività ε_1 e ε_2 , questi possono avere l'interfaccia di separazione perpendicolare alle armature o parallela a queste. Considerando il primo caso, rappresentato in Figura 3.3 (a), le linee del campo elettrico saranno parallele alla superfici di separazione. In questo sistema eterogeneo, trascurando gli effetti di bordo, il circuito equivalente può essere rappresentato da due capacità in parallelo, il valore della capacità equivalente C_{eq} è calcolabile come la somma dei contributi delle due capacità C_1 e C_2 riferite ai due dielettrici:

$$C_{eq} = \varepsilon_1 \frac{A_1}{d} + \varepsilon_2 \frac{A_2}{d} \quad (3.18)$$

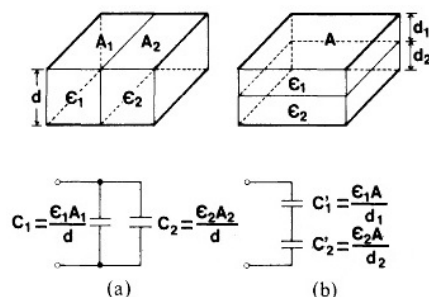


Figura 3.3: Circuito equivalente di un condensatore piano con dielettrico inomogeneo, quando l'interfaccia è perpendicolare alle armature (a) e quando è parallela ad esse (b) [36]

dove

$$C_1 = \varepsilon_1 \frac{A_1}{d} \quad C_2 = \varepsilon_2 \frac{A_2}{d}$$

e A_1 , A_2 e d sono definiti in Figura 3.3.

Nel secondo caso, illustrato in Figura 3.3 (b), la superficie di separazione dei due materiali è assunta parallela alle due armature, quindi le linee del campo elettrico saranno perpendicolari ad essa. Il circuito equivalente sarà quindi rappresentabile con due condensatori C'_1 e C'_2 posti in serie. Il valore della capacità equivalente sarà facilmente calcolabile tramite la relazione:

$$\frac{1}{C'_{\text{eq}}} = \frac{1}{C'_1} + \frac{1}{C'_2} \quad (3.19)$$

dove

$$C'_1 = \varepsilon_1 \frac{A}{d_1} \quad C'_2 = \varepsilon_2 \frac{A}{d_2}$$

e A , d_1 e d_2 sono definiti in Figura 3.3.

Generalizzando il caso semplificato analizzato precedentemente, è ragionevole assumere che in un sistema con un materiale dielettrico disomogeneo complesso, siano presenti interfacce sia parallele che perpendicolari alle linee del campo elettrico. Il circuito equivalente conterrà quindi sia capacità in serie che in parallelo.

Passando quindi ad analizzare la schematizzazione del circuito equivalente per una sonda coassiale che termini in un materiale di permittività ε_2 , bisognerà tenere in considerazione anche il contributo del materiale dielettrico di permittività ε_1 posto all'interno della sonda stessa, Figura 3.4. Come si può notare, per entrambi i dielettrici, sono considerate interfacce sia parallele che perpendicolari alle linee di campo. La rappresentazione matematica di tale circuito può essere descritta dalla seguente equazione:

$$C = C_{p1} + C_{p2} + \frac{C_{s1}C_{s2}}{C_{s1} + C_{s2}} \quad (3.20)$$

dove $C_{s,i}$ sono le capacità in serie e le $C_{p,i}$ sono quelle in parallelo nel circuito equivalente (vedi Figura 3.4 (b)).

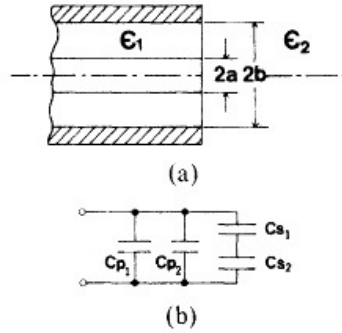


Figura 3.4: Schematizzazione di una sonda coassiale in contatto con un materiale (a) e relativo circuito equivalente semplificato (b) [36]

Le capacità di bordo di una sonda coassiale possono essere calcolate risolvendo tramite il metodo dei momenti (*MOM*) gli integrali [37]:

$$\int \sigma(s') G(s | s') ds' = \phi(s) \quad \text{se } s \text{ è in } S_C \quad (3.21)$$

$$\frac{\epsilon_1 + \epsilon_2}{2} \sigma(s) + (\epsilon_1 - \epsilon_2) \int \sigma(s') \frac{\partial G}{\partial n}(s | s') ds' = 0 \quad \text{se } s \text{ è in } S_I \quad (3.22)$$

dove $G(s | s')$ è la funzione potenziale scalare di Green, $\sigma(s)$ è distribuzione superficiale di cariche sconosciuta e S_C e S_I identificano la superficie del conduttore e di interfaccia rispettivamente.

3.1.2 Modello quasi-statico

Un'evoluzione ai modelli statici, basati su circuiti equivalenti semplificati visti precedentemente, è rappresentata dalla risoluzione dell'equazione generale per un caso quasi-statico [38]. In questo modo è possibile migliorare il calcolo dell'ammettenza a partire dal coefficiente di riflessione misurato dalla sonda, senza appesantire eccessivamente il processo computazionale.

In questo modello si considera una sonda coassiale di raggio interno a e raggio esterno b , vedi Figura 3.4, con una flangia infinitamente estesa. L'isolamento della sonda è supposto senza perdite, omogeneo e di permittività relativa ϵ_c . Il campione posto in contatto perfetto con l'estremità della sonda, è ipotizzato lineare, isotropo, omogeneo, non magnetico e caratterizzato da una permittività complessa ϵ^* . L'onda elettromagnetica incide sul materiale in esame attraverso l'apertura anulare della sonda: in parte viene trasmessa nel materiale ed in parte viene riflessa. Questa genera inoltre una serie di onde elettromagnetiche di ordine superiore al primo (onda incidente). L'onda elettromagnetica incidente infatti non presenta variazioni angolari ed è composta solo dalla componente H_ϕ del campo magnetico lungo la direzione azimutale ϕ e dalla componente E_ρ del campo elettrico lungo la direzione radiale ρ . Il campo elettromagnetico generato da tale onda incidente, presenta una simmetria cilindrica, data la configurazione simmetrica del sistema. Un'espressione dell'intensità del campo magnetico $H_\phi(\rho, z)$, dove z è la direzione assiale uscente dalla sonda, all'interno del campione può essere ottenuta da una combinazione del *Principio di Equivalenza* e della

Teoria delle Immagini [39]:

$$H_\phi(\rho, z) = \frac{i\omega\varepsilon^*}{\pi} \int_a^b \int_0^\pi E_\rho(\rho', 0) \rho' \cos \phi \frac{e^{-ikR}}{R} d\rho' d\phi \quad (3.23)$$

dove

$$\begin{aligned} \varepsilon^* &= \varepsilon - i\frac{\sigma}{\omega} & k^2 &= \omega^2 \mu_0 \varepsilon^* \\ R^2 &= [\rho^2 + \rho'^2 + (z - z')^2 - 2\rho\rho' \cos \phi]^2 \end{aligned}$$

$E_\rho(\rho', z)$ è l'intensità del campo elettrico radiale, ε e σ rappresentano rispettivamente la permittività e la conducibilità del campione misurato. Il campo magnetico all'interno della sonda coassiale, simmetrico lungo la direzione ϕ , può essere espresso dall'equazione [39]:

$$H_\phi(\rho, z) = \frac{A_0}{\rho} [e^{-ik_c z} - \Gamma e^{ik_c z}] + \sum_{\eta=1}^{\infty} A_\eta R_\eta(\rho) e^{\gamma_\eta z} \quad (3.24)$$

dove $k_c = \omega\sqrt{\mu_0\varepsilon_c\varepsilon_0}$, Γ è il coefficiente di riflessione del modo di ordine 1 e γ_η è la costante di propagazione complessa con $\text{Re}(\gamma_\eta) \leq 0$. $R_\eta(\rho)$ rappresenta la dipendenza radiale del campo magnetico e A_0 e A_η sono le ampiezze complesse correlate alla componente radiale del campo elettrico al di là dell'apertura.

Le condizioni al contorno per il campo magnetico tangenziale sono soddisfatte uguagliando la parte destra dell'equazione (3.23) con quella dell'equazione (3.24) per $z = 0$. L'equazione così ottenuta può essere convertita nella forma stazionaria moltiplicandola per $\rho E(\rho)$ e quindi integrando tra $\rho = a$ e $\rho = b$. Così è possibile ricavare la seguente espressione che permette di ricavare l'ammettanza normalizzata della sonda, assunto che $E_\rho(\rho, 0)$ sia inversamente proporzionale a ρ :

$$\bar{Y}_L = i \frac{k^2}{\pi k_c \ln(b/a)} \int_a^b \int_a^b \int_0^\pi \cos \phi' \frac{e^{-ikr}}{r} d\phi' d\rho' d\rho \quad (3.25)$$

dove

$$r = \sqrt{\rho^2 + \rho'^2 - 2\rho\rho' \cos \phi'}$$

Quando l'apertura della sonda è, in termini elettrici, molto piccola, l'equazione (3.25) può essere approssimata ai primi membri dell'espansione in serie del fattore esponenziale. Quindi, tenendo i primi 4 termini dell'espansione in serie, l'equazione (3.25) diventa:

$$\begin{aligned} Y_L \simeq i \frac{k^2}{\pi k_c \ln(b/a)} \int_a^b \int_a^b \int_0^\pi \left\{ \frac{\cos \phi'}{r} - ik \cos \phi' - \frac{k^2 r}{2} \cos \phi' \right. \\ \left. + i \frac{k^3 r^2}{6} \cos \phi' \right\} d\phi' d\rho' d\rho \quad (3.26) \end{aligned}$$

L'ammettanza caratteristica Y_0 della linea coassiale, può essere descritta come segue: è possibile ottenere un'espressione dell'ammettanza che termina la linea coassiale:

$$Y_0 = \frac{2\pi}{\sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_0 \varepsilon_c} \ln(b/a)}} \quad (3.27)$$

attraverso la quale è possibile ottenere un'espressione dell'ammettenza che termina la linea coassiale, combinandola con l'equazione (3.26):

$$Y_L = i \frac{2\omega\varepsilon^*}{[\ln(b/a)]^2} \left[I_1 - \frac{k^2 I_3}{2} \right] + \frac{k^3 \pi \omega \varepsilon^*}{12} \left[\frac{b^2 - a^2}{\ln(b/a)} \right]^2 \quad (3.28)$$

dove

$$I_1 = \int_a^b \int_a^b \int_0^\pi \frac{\cos \phi}{\sqrt{\rho^2 + \rho'^2 - 2\rho\rho' \cos \phi}} d\phi' d\rho' d\rho$$

$$I_3 = \int_a^b \int_a^b \int_0^\pi \cos \phi \sqrt{\rho^2 + \rho'^2 - 2\rho\rho' \cos \phi} d\phi' d\rho' d\rho$$

Il secondo termine dell'espansione in serie va a zero integrando in ϕ , mentre il quarto termine si riduce all'ultimo termine dell'equazione (3.28). Assumendo che il contributo dell'ultimo termine dell'equazione (3.28) sia trascurabile si ottiene l'espressione:

$$Y_L \simeq i \frac{2\omega\varepsilon^*}{[\ln(b/a)]^2} \left[I_1 - \frac{k^2}{2} I_3 \right] \quad (3.29)$$

L'equazione appena ricavata, permette di calcolare le proprietà dielettriche del materiale, ovvero la permittività complessa ε^* a partire dall'ammettenza Y_L misurata. Fintanto che I_1 e I_3 non dipendono dalle proprietà del materiale indagato, un'equazione quadratica in ε^* può essere formulata a partire dall'equazione (3.29) per ricavare il valore di ε^* a partire dal valore di ammettenza Y_L misurato. Si noti che I_1 e I_3 dipendono solamente dalla geometria dell'apertura e gli integrali relativi possono essere risolti numericamente, note le proprietà della sonda coassiale utilizzata (dimensioni e ammettenza caratteristica).

3.1.3 Modelli avanzati e setup della sonda coassiale

Il problema principale dell'eseguire misure elettriche tramite sonda coassiale, è che non esiste una correlazione analitica tra il coefficiente di riflessione Γ misurato e la permittività. Sono stati proposti molteplici modelli approssimati, ma ciascuno presenta dei limiti intrinseci di affidabilità. Quindi, una volta scelto il modello che si voglia adottare (a seconda delle proprie esigenze), bisogna anche determinare le dimensioni ottimali della sonda coassiale da utilizzare e le dimensioni minime richieste del campione. Si riepilogheranno quindi i principali modelli teorici sviluppati negli anni, cercando di evidenziarne i limiti e soffermandosi sugli effetti della geometria della sonda e sulla necessità di determinare le dimensioni minime del materiale sottoposto all'analisi [40].

La maggior parte dei modelli elaborati, fornisce un'espressione dell'ammettenza Y in funzione della permittività ε^* . Possono essere individuati tre livelli di approssimazione successivi; il primo livello di approssimazione consiste nel considerare il circuito equivalente a parametri concentrati. La relativa semplicità di questi modelli permette una facile inversione dell'equazione per ottenere i valori della costante dielettrica in funzione dell'ammettenza misurata alle varie frequenze. Degli esempi di questi modelli sono descritti nei capitoli 3.1.1 e 3.1.2 a pagina 66 e 71 [32], [36], [38], i quali danno risultati coerenti, ma presentano dei vincoli di applicabilità. Il secondo livello di approssimazione consiste nella

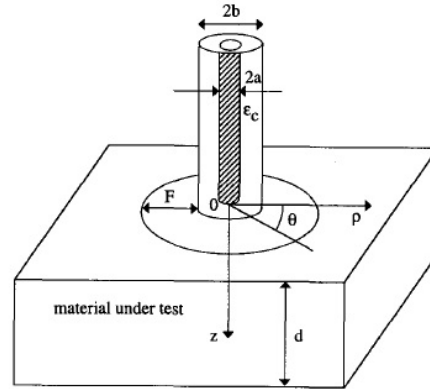


Figura 3.5: Configurazione di una sonda coassiale con flangia di dimensioni finite [40]

risoluzione rigorosa delle equazioni del campo elettromagnetico, applicando i risultati delle simulazioni numeriche a circuiti equivalenti a parametri concentrati. In questo modo si costruiscono modelli analitici più precisi del fenomeno fisico. I modelli generati secondo questi due approcci sono però accumulati dall'ipotesi semplificativa che lo spessore del materiale da misurare sia infinito. Solo modelli analitici più recenti, che rientrano quindi nella terza generazione, sono in grado di considerare le reali dimensioni del campione.

Per le successive considerazioni, si fa riferimento ad una sonda coassiale di diametro interno a ed esterno b , riempita con un materiale dielettrico di permittività relativa ϵ_c , vedi Figura 3.5. La sonda termina con una apertura piana su un piano infinito di metallo conduttore e supporta solo i modi d'onda principali. Questa misura il coefficiente di riflessione Γ del materiale analizzato, il quale presenta una permittività complessa misurata $\epsilon_m = \epsilon'_m - i\epsilon''_m$. Il modello a parametri concentrati maggiormente usato per modellare l'ammittenza della sonda, posta su un campione infinitamente esteso e di spessore infinito, è:

$$Y = i\omega C_f + i\omega C_0(\omega, \epsilon_m) + \omega^4 G_0(\omega) \epsilon_m^{2,5} \quad (3.30)$$

dove ω è la frequenza angolare, C_f è la capacità all'interno della sonda, C_0 è la capacità generata dai fenomeni di bordo nel materiale esaminato e G_0 è un fattore che tiene conto della perdita radiativa. Un primo semplice modello assume che C_f e C_0 siano costanti e dipendano solo dalle dimensioni della sonda e che il termine G_0 sia trascurabile [41]. Questo primo modello, che già forniva risultati accettabili nei tessuti biologici, è stato successivamente rielaborato introducendo la dipendenza dalla frequenza e la non linearità del modello [36]. Lavori successivi degli stessi autori si sono evoluti includendo anche la componente radiativa G_0 [32], mentre altri hanno cercato di svincolarsi dai modelli statici, come descritto nel capitolo 3.1.2 [38]. In tutti questi modelli, gli autori usano analisi statiche o quasi-statiche per determinare i parametri dell'equazione (3.30), ma all'aumentare delle frequenze tutti questi mostrano un grosso limite. Infatti non tengono in considerazione i modi d'onda successivi al fondamentale, diventa quindi indispensabile un'analisi completa dei modi d'onda.

Nella generazione successiva di modelli, sono state adottate espressioni via via più complesse, anche perchè con l'aumentare delle capacità di calcolo degli

strumenti elettronici, i tempi computazionali diventavano via via sempre più accettabili. Ad esempio Misra, partendo dal modello teorico proposto da Marcuvitz [34], lo ha approssimato tramite un'espansione in serie ottenendo un modello computazionalmente risolvibile anche se non considera i modi d'onda successivi al fondamentale [42]. Sono stati proposti anche modelli con l'analisi completa dei modi d'onda, anche se l'elaborazione resta onerosa [43].

Gli studi successivi si sono concentrati principalmente sugli effetti delle dimensioni, in particolare dello spessore d del campione (vedi Figura 3.5), arrivando in prima approssimazione, ad affermare che dev'essere almeno $d > b$. Altri invece hanno cercato di sviluppare dei modelli corretti per materiali multistrato, o per materiali e liquidi frapposti tra la sonda ed un piano metallico parallelo all'apertura.

Influenza delle dimensioni del campione

Negli ultimi anni molti lavori sono stati pubblicati con l'intento di determinare matematicamente le dimensioni minime che il campione debba assumere a seconda del tipo di sonda utilizzato, il tipo di materiale da studiare e del range di frequenze che si vuole indagare. Prima di scendere nei dettagli, è possibile considerare alcuni principi generali sempre validi: per sonde di grosse dimensioni, lo spessore minimo del campione deve essere almeno il doppio del raggio esterno della sonda, mentre per sonde di piccole dimensioni, nel caso si misurino materiali biologici o con alta permittività, lo spessore minimo deve essere doppio rispetto la dimensione dell'apertura della sonda.

Per determinare correttamente la dimensione minima del campione, è necessario conoscere quale componente di questo contribuisce maggiormente alla riflessione del segnale incidente, nel caso questo sia disomogeneo. Questo è possibile tramite l'analisi della densità di potenza mediata nel tempo, che mostra come la potenza presenta una densità maggiore nell'area immediatamente sottostante alla sonda, come era possibile aspettarsi. Però una parte della potenza viene indirizzata verso i confini trasversali del campione, quindi per campioni piccoli, questo fenomeno può compromettere la misurazione del coefficiente di riflessione. Questo problema è correlato anche alle dimensioni minime della flangia che circonda l'apertura della sonda, la quale si ipotizza copra completamente il materiale. Analisi approfondite sono state eseguite tramite simulazioni al computer, ma attualmente non è stato elaborato un modello che simuli gli effetti combinati di una flangia di dimensioni finite e campioni di piccole dimensioni. Come regola generale è sufficiente che il campione rispetti le condizioni:

$$\frac{A}{\pi b^2} > 2 \quad d \gg b$$

dove A è l'area del campione, d è il suo spessore e b è il raggio esterno della sonda coassiale (vedi Figura 3.5).

Il costruttore della sonda utilizzata per realizzare le misurazioni presentate in questa tesi, prescrive che la sonda sia immersa almeno per 5 mm nel campione e che lo spessore del campione sia almeno di 1 mm. Per garantire la qualità delle misurazioni si sono adottate dimensioni più generose di quelle minime richieste.

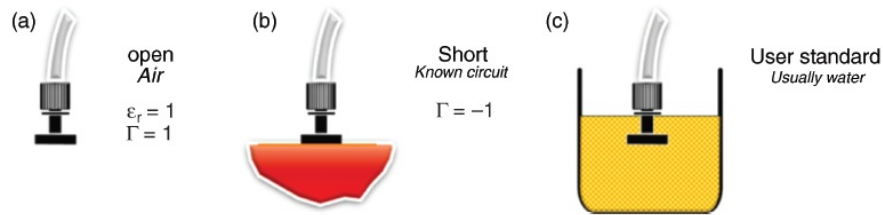


Figura 3.6: Calibrazione della sonda coassiale con 3 standard di riferimento: (a) circuito aperto (aria), (b) corto circuito e (c) liquido di proprietà elettriche ben note (solitamente acqua) [31]

Influenza delle dimensioni della flangia

Una delle assunzioni adottata dai modelli rappresentativi di una sonda coassiale, è che la flangia della sonda sia infinitamente estesa. Ciò ovviamente non corrisponde al caso reale e alcune prove in questo senso sono state eseguite compiendo misure con una sonda con e senza flangia, modellandone il comportamento ed estrapolando infine la dimensione minima richiesta. Per materiali con bassa permittività e supposti senza perdite dielettriche, è sufficiente che la flangia sia una corona circolare di spessore almeno pari a b , ma per alte frequenze è necessaria una dimensione maggiore. L'influenza della dimensione della flangia diminuisce all'aumentare dello spessore del campione.

Influenza dei modi d'onda superiori al primo

L'influenza delle armoniche superiori, diventa via via più forte quanto lo spessore del campione diminuisce, soprattutto per i materiali a bassa permittività. Inoltre questi sono più marcati alle basse frequenze rispetto che alle alte. Normalmente 3 armoniche sono un buon compromesso tra accuratezza del modello e pesantezza computazionale.

3.1.4 Importanza della calibrazione

L'accuratezza con cui viene misurata la permittività di un campione dipende dall'accuratezza con cui viene determinata la sua impedenza. Quando l'impedenza viene misurata tramite un network analyzer, la sua precisione può essere notevolmente incrementata utilizzando una procedura di calibrazione standard [44]. Questa consiste nel misurare il coefficiente di riflessione di 3 standard di impedenza noti e tramite questi correggere il coefficiente di riflessione misurato per il campione indagato. Abituamente gli standard utilizzati sono: il circuito aperto, ottenuto lasciando la sonda in aria, il cortocircuito, che si ha misurando un ottimo conduttore ed infine un dielettrico noto, abituamente si usa acqua bidistillata ad una temperatura, a cui se ne conoscono molto bene le proprietà elettriche.

Come detto, l'uso degli standard di calibrazione permette di correggere il coefficiente di riflessione misurato ρ_m per ottenere il coefficiente di riflessione

complesso reale Γ . L'algoritmo di correzione può essere così riassunto:

$$\Gamma = \frac{\rho_m - S_{11}}{S_{22}\rho_m + S_{12}S_{21} - S_{11}S_{22}} \quad (3.31)$$

$$S_{11} = \frac{\Gamma_1\Gamma_2\rho_3(\rho_1 - \rho_2) + \Gamma_1\Gamma_3\rho_2(\rho_3 - \rho_1) + \Gamma_2\Gamma_3\rho_1(\rho_2 - \rho_3)}{\Gamma_1\Gamma_2(\rho_1 - \rho_2) + \Gamma_1\Gamma_3(\rho_3 - \rho_1) + \Gamma_2\Gamma_3(\rho_2 - \rho_3)} \quad (3.32)$$

$$S_{22} = \frac{\Gamma_1(\rho_2 - S_{11}) + \Gamma_2(S_{11} - \rho_1)}{\Gamma_1\Gamma_2(\rho_2 - \rho_1)} \quad (3.33)$$

$$S_{12}S_{21} = \frac{(\rho_1 - S_{11})(1 - S_{22}\Gamma_1)}{\Gamma_1} \quad (3.34)$$

dove S_{11} , S_{12} , S_{21} e S_{22} sono i parametri di scattering, Γ_1 , Γ_2 e Γ_3 sono i coefficienti di riflessione dei tre standard di calibrazione e ρ_1 , ρ_2 e ρ_3 sono i relativi coefficienti di riflessione misurati. I coefficienti di riflessione Γ_i sono determinati a priori e corrispondono a:

$$\Gamma_1 = -1 \quad \text{per il cortocircuito} \quad (3.35)$$

$$\Gamma_2 = e^{-i^2 \arctan(\omega C_T Z_0)} \quad \text{per il circuito aperto} \quad (3.36)$$

$$\Gamma_3 = \frac{1 - i\omega C_0 Z_0 \varepsilon^* - i\omega C_f Z_0}{1 + i\omega C_0 Z_0 \varepsilon^* + i\omega C_f Z_0} \quad \text{per il liquido di } \varepsilon^* \text{ nota} \quad (3.37)$$

dove $C_T = C_0 + C_f$, C_0 è la capacità dovuta agli effetti di bordo all'esterno della sonda, C_f è la capacità interna alla sonda, ω è la frequenza angolare, Z_0 è l'impedenza caratteristica della linea coassiale e ε^* è la permittività complessa dello standard liquido noto. La permittività del liquido scelto come standard deve essere tale da produrre un coefficiente di riflessione Γ_3 sostanzialmente diverso da Γ_1 e Γ_2 , ciò minimizza gli errori nella calibrazione derivanti da una non perfetta conoscenza di ε . I liquidi che soddisfano queste condizioni sono generalmente polari, mostrano una discreta conducibilità e la loro permittività è funzione della frequenza. Risulta quindi conveniente scegliere dei liquidi, per cui l'andamento della permittività sia ben descrivibile analiticamente tramite l'equazione di Debye:

$$\varepsilon^*(f) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (i2\pi f\tau)^{1-\alpha}} + i\frac{\sigma}{2\pi f\varepsilon_0} \quad (3.38)$$

dove ε_∞ , ε_s , τ e α sono costanti caratteristiche del liquido, σ è la sua conducibilità e $\varepsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$. Per i motivi sopra elencati, solitamente si usa come standard acqua bidistillata di cui sono ben note le caratteristiche elettriche da letteratura [45], almeno nel range di frequenza da 500 MHz a 10 GHz, mentre a bassa frequenza il coefficiente di riflessione tende ad essere troppo prossimo a quello del circuito aperto.

3.1.5 Il modello adottato

Il modello qui trattato, elaborato da David V. Blackham e Roger D. Polard [30], è quello adottata da *Agilent Technologies* per i suoi strumenti. Esso infatti riesce ad essere un buon compromesso tra la velocità di calcolo, l'accuratezza e la banda di frequenze di applicabilità.

La sonda coassiale è modellata come una linea coassiale che si apre su un piano conduttore infinito oltre al quale è posto il materiale da misurare, perfettamente

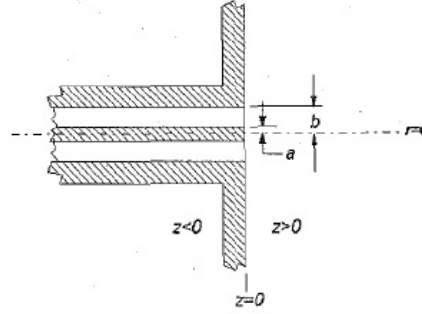


Figura 3.7: Geometria della sonda coassiale e piani di riferimento [30]

aderente ad esso, vedi Figura 3.7. La distribuzione del campo magnetico all'interno della regione coassiale ($z < 0$), può essere assunta radialsimmetrica ed è esprimibile matematicamente come:

$$H_{\phi}^{-}(r, z) = \frac{A_0}{r} (e^{-ik_c z} - \Gamma e^{ik_c z}) + \sum_{n=1}^{\infty} A_n R_n(r) e^{\gamma_n z} \quad (3.39)$$

con

$$\begin{aligned} k_c &= \omega \sqrt{\varepsilon_c \varepsilon_0 \mu_0} \\ \gamma_n &= \sqrt{\lambda_n^2 - k_c^2} \\ R_n(r) &= \frac{\pi \lambda_n J_0(\lambda_n b)}{\sqrt{2[J_0^2(\lambda_n a) - J_0^2(\lambda_n b)]}} \times [J_1(\lambda_n r) Y_0(\lambda_n a) - Y_1(\lambda_n r) J_0(\lambda_n a)] \\ A_0 &= \frac{\varepsilon_c \varepsilon_0 \int_a^b E_r(0, r) dr}{k_c \omega (1 + \Gamma) \ln\left(\frac{b}{a}\right)} \\ A_n|_{n>0} &= \frac{i \omega \varepsilon_c \varepsilon_0}{\gamma_n} \int_a^b E_r(0, r) R_n(r) dr \\ E_r^{-}(r, z) &= -\frac{i}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_c} \frac{\partial H_{\phi}^{-}(r, z)}{\partial z} \end{aligned}$$

dove a è il raggio del conduttore interno, b è il raggio esterno del conduttore e ε_c è la permittività relativa nota del dielettrico all'interno della linea coassiale (vedi Figura 3.7). L'autofunzione $R_n(r)$ è espressa nei termini di *funzione di Bessel* del primo e secondo tipo, di ordine n ($J_n(x)$ e $Y_n(x)$). I suoi autovalori λ_n sono calcolati tramite la *funzione trascendentale*:

$$J_0(\lambda_n a) Y_0(\lambda_n b) = Y_0(\lambda_n a) J_0(\lambda_n b) \quad (3.40)$$

Nella regione esterna alla sonda ($z > 0$), composta dal materiale misurato, di permittività relativa ε_m , il campo magnetico tangenziale correlato al campo elettrico radiale all'apertura ($E_r(r, 0)$) dall'equazione:

$$H_{\phi}^{+}(r, z) = \frac{ik_m^2}{2\pi\omega\mu_0} \int_a^b E_r(r', 0) \int_0^{2\pi} \frac{e^{-ik_m R}}{R} r' \cos \psi d\psi dr' \quad (3.41)$$

dove

$$\begin{aligned} k_m &= \omega \sqrt{\varepsilon_m \varepsilon_0 \mu_0} \\ \psi &= (\phi - \phi') \\ R &= \sqrt{r^2 + r'^2 - 2rr' \cos \psi + z^2} \end{aligned}$$

L'equazione diretta, dà il coefficiente di riflessione Γ per una data permittività ε_m . Viceversa, il problema inverso permette di ricavare la permittività del materiale indagato in funzione del coefficiente di riflessione. Una soluzione al problema, che consideri tutti i modi d'onda, richiede l'applicazione di metodi variazionali ed è computazionalmente molto pesante, soprattutto nella risoluzione del problema inverso, che può essere affrontato con metodi iterativi. In tal caso, la velocità di risoluzione del problema diretto, diventa il limite pratico al sistema di misurazione.

Un'espressione stazionaria del problema è ottenibile uguagliando il campo magnetico dentro (equazione (3.39)) con quello fuori della sonda coassiale (equazione (3.41)) per $z = 0$ e moltiplicando il risultato per $rE_r(r, 0)$, quindi integrando tra $r = a$ e $r = b$. Come visto nel capitolo 3.1.2 a pagina 71, Misra ha applicato l'ipotesi semplificativa $E_r(r, 0) = E_0/r$ per ottenere l'espressione normalizzata dell'ammettenza dell'apertura in forma stazionaria [38], ovvero l'equazione (3.25) qui riscritta con l'adeguamento dei simboli al modello di Blackham-Pollard:

$$\tilde{Y}_L = \frac{ik_m^2}{\pi k_c \ln(\frac{b}{a})} \int_a^b \int_a^b \int_0^\pi \cos \phi \frac{e^{-ik_m R}}{R} d\phi dr dr' \quad (3.42)$$

dove

$$\begin{aligned} R &= \sqrt{r^2 + r'^2 - 2rr' \cos \phi} \\ k_c &= \omega \sqrt{\mu_0 \varepsilon_c \varepsilon_0} \end{aligned}$$

L'espansione in *serie di Taylor* dell'equazione (3.42) produce un'espressione in cui gli integrali sono indipendenti dalle proprietà del mezzo. Quindi, data la geometria della sonda, è possibile calcolarli in modo definitivo e l'espressione polinomiale risultante dall'espansione è facilmente risolvibile per l'elaboratore. L'espressione dell'ammettenza normalizzata risulta quindi:

$$\begin{aligned} \tilde{Y}_L &= \frac{ik_m^2}{\pi k_c \ln(\frac{b}{a})} \left[\left(I_1 - \frac{k_m^2 I_3}{2} + \frac{k_m^4 I_5}{24} - \frac{k_m^6 I_7}{720} + \dots \right) \right. \\ &\quad \left. + \left(I_2 k_m - \frac{k_m^3 I_4}{6} + \frac{k_m^5 I_6}{120} - \dots \right) \right] \quad (3.43) \end{aligned}$$

dove

$$I_n = \int_a^b \int_a^b \int_0^\pi R^{n-2} \cos \phi d\phi dr dr' \quad \text{con } n = 1, 2, 3, \dots$$

La formula (3.43) ricavata per l'ammettenza, produce valori che differiscono dall'ammettenza reale in quanto i modi d'onda più alti non sono inclusi. Gli autori propongono una forma alternativa per il calcolo di I_n , ricavata e verificata

sperimentalmente su molteplici materiali di proprietà note, per frequenze fino a 20 GHz:

$$I'_n = \frac{I_n}{10^{\alpha+\beta(n-1)+\chi(n-1)^2}} \quad (3.44)$$

I coefficienti di riflessione di alcuni materiali di cui si conoscono bene le proprietà elettriche (come aria, acqua, teflon, ...) sono quindi stati misurati, quindi i parametri α , β e χ sono stati aggiustati affinché l'ammettenza predetta dal modello corrisponda a quella misurata. L'analisi dei parametri α , β e χ , mostra che è sufficiente il solo parametro β per caratterizzare la geometria della sonda, gli altri due sono stati introdotti per aumentare i gradi di libertà del sistema.

Nonostante il modello venga ottimizzato grazie ai parametri α , β e χ , che lo rendono affidabile per frequenze $f \leq 100/\sqrt{\varepsilon_m}$ GHz, gli errori sistematici sono inevitabili. Questi possono essere raggruppati in tre categorie principali: di direttività (e_d), di risposta in frequenza (e_f) e di corrispondenza della sorgente (e_s). Questi rendono il coefficiente di riflessione misurato Γ_m dal network analyzer diverso dal coefficiente reale Γ_a , secondo la relazione:

$$\Gamma_m = e_d + \frac{e_r \Gamma_a}{1 - e_s \Gamma_a} \quad (3.45)$$

La procedura di calibrazione è in grado di elidere gli effetti degli errori sistematici, mediante la misurazione di tre standard noti, come visto nel capitolo 3.1.4 a pagina 76. Gli effetti degli errori sistematici possono quindi essere rimossi matematicamente dal coefficiente di riflessione misurato:

$$\Gamma_a = \frac{\Gamma_m - e_d}{e_s(\Gamma_m - e_d) + e_r} \quad (3.46)$$

Altri autori hanno proposto un metodo di correzione alternativo, ma basato sugli stessi principi. Detti ρ_1 , ρ_2 e ρ_3 i coefficienti di riflessione misurati per i 3 standard di calibrazione (corto circuito, circuito aperto e liquido noto) e y_1 , y_2 e y_3 sono le ammettenze degli standard di calibrazione, si può applicare la relazione:

$$\frac{(\rho_m - \rho_1)(\rho_3 - \rho_2)}{(\rho_m - \rho_2)(\rho_1 - \rho_3)} = \frac{(y_m - y_1)(y_3 - y_2)}{(y_m - y_2)(y_1 - y_3)} \quad (3.47)$$

la quale, a partire dal coefficiente di riflessione misurato per il materiale analizzato ρ_m , permette di determinarne l'ammettenza corretta y_m . Entrambi questi metodi si basano sull'assunzione di una perfetta conoscenza dei coefficienti di riflessione o delle ammettenze di alcuni standard di calibrazione. L'uso di liquidi come standard richiede il passaggio matematico attraverso la permittività di tali liquidi e conseguentemente un buon modello per la sonda coassiale. Questo procedimento può introdurre errori, legati alla precisione ed accuratezza del modello stesso, ma permette di effettuare la calibrazione sul piano di misura della sonda invece che collegando specifici terminali alla linea coassiale che collega la sonda al network analyzer. Considerando che aria, acqua bidistillata e un corto circuito sono facilmente disponibili e di proprietà elettriche note, essi sono gli standard più usati, vedi Figura 3.6 a pagina 76. Il coefficiente di riflessione del corto circuito, come visto, è pari a -1 , mentre i coefficienti di riflessione di aria ed acqua sono ottenibili risolvendo il problema diretto del modello della sonda. Dopo la calibrazione, il problema inverso del modello della sonda viene usato per determinare la permittività del campione in contatto con l'estremità della sonda, a partire dal coefficiente di riflessione misurato ed opportunamente corretto.

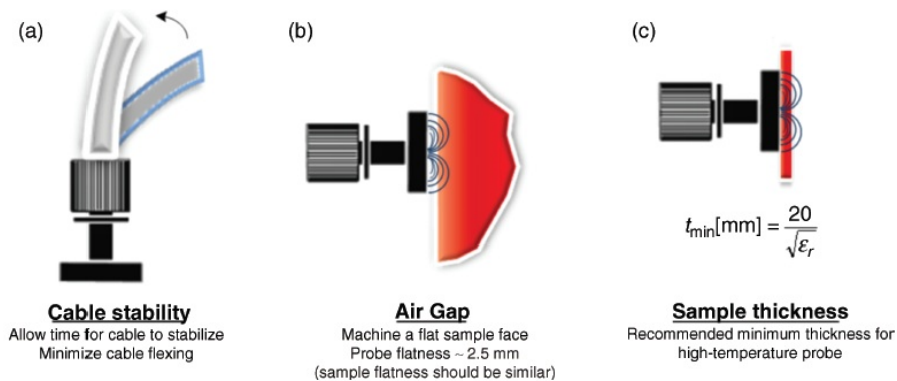


Figura 3.8: Fonti più comuni di errore nelle misurazioni con sonda coassiale: (a) variazioni nella posizione del cavo di collegamento della sonda al network analyzer, (b) presenza di inclusioni d'aria tra il campione e l'apertura della sonda coassiale e (c) spessore o dimensioni insufficienti del campione. [31]

Estrema cautela deve essere prestata durante la procedura di calibrazione, in quanto non bisogna introdurre modifiche al sistema di misura, vedi Figura 3.8. In particolare, lo strumento è estremamente sensibile ad eventuali variazioni nella posizione del cavo che collega la sonda coassiale al network analyzer. Se questo dovesse cambiare posizione, verrebbero introdotti degli errori sistematici che il processo di calibrazione non è più in grado di correggere, falsando la misurazione della permittività. Lo strumento è dotato di una procedura di refresh della calibrazione per sovvenire a questi problemi, ma comporta ugualmente la rimisurazione di almeno uno degli standard. Ovviamente il limite legato alla posizione del cavo persiste anche nella fase di misurazione ovvero tra la calibrazione e la misurazione. Salvo l'adozione di metodi elettronici di ricalibrazione, la posizione dell'intero sistema di misurazione deve rimanere immutata tra calibrazione e misurazione, limitando in modo notevole l'applicabilità di questo metodo di misura. L'alternativa è appunto l'operazione di refresh manuale od elettronico della calibrazione.

Altre possibili fonti di errore sono la presenza di eventuali infiltrazioni d'aria che impediscono la perfetta adesione del campione all'apertura della sonda. Quest'errore è particolarmente insidioso anche in fase di calibrazione, in quanto lo standard utilizzato per il corto circuito è solitamente solido: in questo caso, estrema cura deve essere prestata nella lavorazione della sua superficie. Allo stesso modo si può incorrere in questo errore nella misurazione di materiali solidi o semi solidi, ma anche nei liquidi c'è la possibilità di accumulo di bolle di gas in prossimità della finestra di misura.

Infine è importante anche lo spessore e l'estensione del campione. I criteri per la corretta determinazione delle dimensioni di questo sono già state esposte precedentemente: vedi capitolo 3.1.3 a pagina 73.

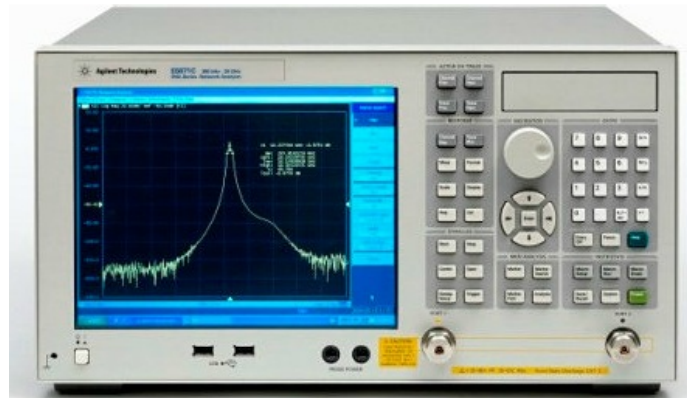


Figura 3.9: *Vectorial Network Analyzer* E5071C prodotto da *Agilent Technologies*. [31]

3.2 Vectorial Network Analyzer

Il *Network Analyzer* è un dispositivo elettronico in grado di misurare i parametri di rete di una rete elettrica nel senso più generico del termine [46], [47]. Infatti anche un carico elettrico può essere definito come rete elettrica, in quanto rappresentabile come un dipolo od un quadripolo. Un esempio di *network analyzer* è mostrato in Figura 3.9. Questi dispositivi possono avere caratteristiche molto varie tra di loro, la principale è il loro campo di funzionamento in termini di frequenza. Tipicamente i *network analyzer* possono lavorare dai 9 kHz ai 110 GHz, ma particolari analizzatori di reti possono anche coprire campi di frequenza inferiori ad 1 kHz, ad esempio per le analisi di stabilità ad anello aperto o per la misura di componenti audio.

Esistono due categorie principali di *network analyzer*:

SNA (Scalar Network Analyzer) Analizzatori di rete in grado di misurare solo le ampiezze dei segnali.

VNA (Vectorial Network Analyzer) Analizzatori di rete in grado di misurare vettorialmente le risposte della rete, ovvero sia il modulo che la fase del segnale.

Gli strumenti del secondo tipo sono i più diffusi, anche perchè forniscono un'analisi completa della rete.

Per caratterizzare una rete, il *network analyzer* invia un segnale al *DUT* (*Device Under Test*) di un determinato modulo e fase, quindi misura modulo e fase del segnale riflesso dal DUT ed eventualmente anche i parametri del segnale trasmesso. I VNA non misurano direttamente il modulo e la fase, ma i *parametri S* che caratterizzano univocamente la DUT.

3.2.1 I parametri S

I *parametri S* sono ideati per caratterizzare una rete ad alta frequenza. La loro definizione si rifà alla *Teoria delle Linee di Trasmissione* [48]. Infatti, una rete lineare a due porte (Figura 3.10) o più un generale una qualsiasi rete multiporta, possono essere caratterizzate tramite dei parametri caratteristici che vanno a

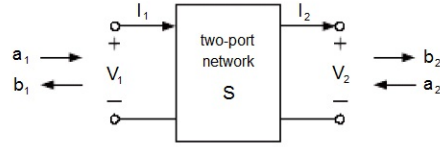


Figura 3.10: Schematizzazione di una rete a due porte (quadripolo).

comporre una matrice. Esistono diversi modi di definire la rete, in funzione della forma che assume questa matrice e al diverso significato che hanno i suoi parametri. Ad esempio si usano abitualmente la matrice di trasmissione, la matrice di impedenza, la matrice di ammettenza e la matrice di scattering (la quale dà i *parametri S* o di scattering).

La *Teoria delle Linee di Trasmissione* permette di definire la matrice di trasmissione per il quadripolo illustrato in Figura 3.10, la quale lega la tensione V e la corrente I alle porte 1 e 2.

$$\begin{bmatrix} V_1 \\ I_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix} \begin{bmatrix} V_2 \\ I_2 \end{bmatrix} \quad (3.48)$$

La matrice di impedenza, invece, fornisce il legame tra la tensione alle due porte e le correnti:

$$\begin{bmatrix} V_1 \\ V_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} Z_{11} & Z_{12} \\ Z_{21} & Z_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} I_1 \\ -I_2 \end{bmatrix} \quad (3.49)$$

La matrice di ammettenza è l'inversa della matrice di impedenza. La matrice di scattering S , invece, lega le onde uscenti b_1 e b_2 alle onde entranti nel quadripolo a_1 e a_2 , tramite i *parametri S* (vedi Figura 3.10):

$$\begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \end{bmatrix} \quad (3.50)$$

$$S = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{bmatrix} \quad (3.51)$$

Gli elementi S_{11} , S_{12} , S_{21} e S_{22} sono detti *parametri di scattering*, in particolare S_{11} e S_{22} hanno corrispondenza fisica come coefficienti di riflessione, mentre S_{12} e S_{21} sono associati ai coefficienti di trasmissione. Le variabili a e b , possono essere definite in funzione di tensione e corrente alle due porte e dell'impedenza caratteristica Z_0 :

$$\begin{aligned} a_1 &= \frac{V_1 + Z_0 I_1}{2\sqrt{Z_0}} & b_1 &= \frac{V_1 - Z_0 I_1}{2\sqrt{Z_0}} \\ a_2 &= \frac{V_2 - Z_0 I_2}{2\sqrt{Z_0}} & b_2 &= \frac{V_2 + Z_0 I_2}{2\sqrt{Z_0}} \end{aligned} \quad (3.52)$$

La matrice di scattering viene preferita alla matrice di trasmissione e a quella di impedenza (usate più comunemente), quando si debba analizzare il responso della rete alle alte frequenze, altrimenti impossibile. La matrice S caratterizza completamente un quadripolo lineare e se questo è reciproco, tale matrice sarà simmetrica ($S_{12} \equiv S_{21}$).

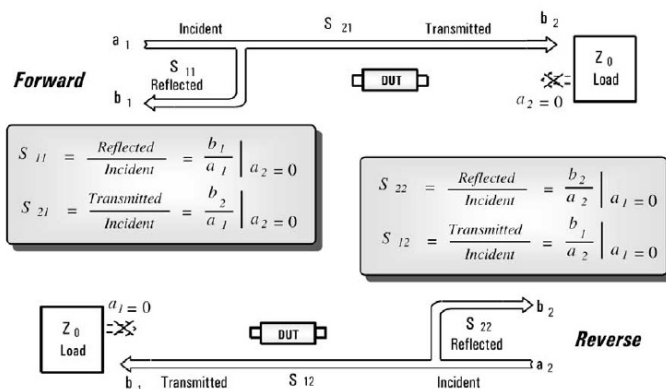


Figura 3.11: Rappresentazione schematica del metodo di misurazione dei *parametri di scattering* o *parametri S*. [46]

I singoli parametri di scattering possono essere misurati singolarmente imponendo delle condizioni opportune al quadripolo, come schematizzato in Figura 3.11. Ad esempio imponendo $a_2 = 0$, ovvero nessun'onda incidente sulla sezione 2 del quadripolo ($V_2 + Z_0 I_2 = 0$), si ha che:

$$S_{11} = \frac{b_1}{a_1} \Big|_{a_2=0} \quad (3.53)$$

che assume il significato di intensità del segnale riflesso dal quadripolo sulla porta 1, rispetto a quella incidente sulla porta stessa (coefficiente di riflessione). Inoltre è possibile calcolare, sempre nelle stesse condizioni:

$$S_{21} = \frac{b_2}{a_1} \Big|_{a_2=0} \quad (3.54)$$

che rappresenta il rapporto tra l'intensità del segnale trasmesso alla porta 2 e l'intensità del segnale incidente sulla porta 1 (coefficiente di trasmissione). Imponendo invece le condizioni $a_1 = 0$, ovvero nessun'onda incidente alla porta 1 del quadripolo ($V_1 + Z_0 I_1 = 0$), è possibile calcolare i rispettivi coefficienti di riflessione e trasmissione riferiti alla porta 2:

$$S_{22} = \frac{b_2}{a_2} \Big|_{a_1=0} \quad (3.55)$$

$$S_{12} = \frac{b_1}{a_2} \Big|_{a_1=0} \quad (3.56)$$

Considerando l'espressione di S_{11} , è possibile notare che:

$$S_{11} = \frac{b_1}{a_1} = \frac{\frac{V_1}{I_1} - Z_0}{\frac{V_1}{I_1} + Z_0} = \frac{Z_1 - Z_0}{Z_1 + Z_0} \quad (3.57)$$

$$Z_1 = Z_0 \frac{1 + S_{11}}{1 - S_{11}} \quad (3.58)$$

con

$$Z_1 = \frac{V_1}{I_1}$$

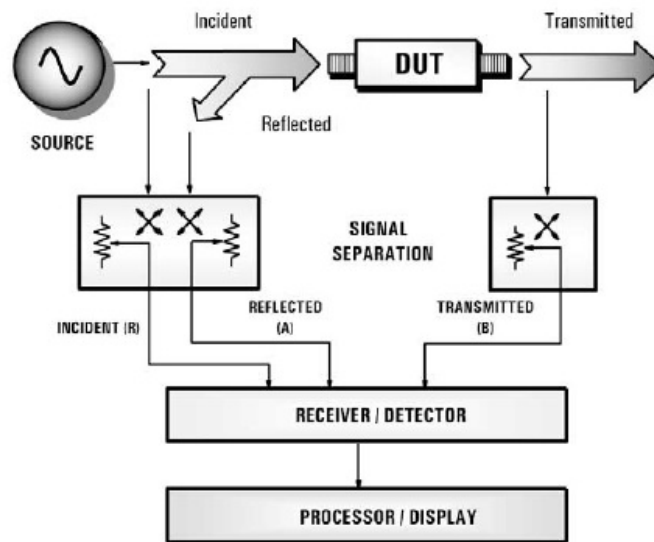


Figura 3.12: Schema di principio di un *Vectorial Network Analyzer*. [46]

dove Z_1 rappresenta l'impedenza alla porta di ingresso. Misurando il parametro S_{11} si effettua quindi, indirettamente, una misura dell'impedenza dell'ingresso (o dell'ammettenza). Quindi una caratterizzazione in frequenza di S_{11} permette di studiare l'impedenza d'ingresso nel dominio della frequenza, ricollegandosi a quanto visto nel capitolo 3.1 a pagina 66.

3.2.2 Funzionamento di un Vectorial Network Analyzer

Il principio di funzionamento di un *network analyzer* è abbastanza semplice: una sorgente genera un segnale di modulo e fase noti, poi lo impone sul materiale testato e ne confronta la componente riflessa e trasmessa (eventualmente sia nella sezione 1 che nella sezione 2) con il segnale di partenza. Lo schema di principio è illustrato in Figura 3.12, dove si possono individuare tutti i componenti, che in seguito saranno descritti singolarmente e la DUT.

Sorgente

La sorgente è costituita da un oscillatore di alta qualità a tensione controllata, agganciato in fase con l'analizzatore vero e proprio. Questa genera un segnale sinusoidale di frequenza nota che verrà imposto sulla DUT per misurarne la trasmissione e la riflessione. Questo oscillatore è generalmente formato da un oscillatore controllato in tensione (VCO) nei sistemi economici, mentre nei sistemi professionali, è costituito da un sintetizzatore di frequenza. Quest'accorgimento permette di ridurre il rumore di fase e consente di eseguire misure a banda più stretta.

Nel network analyzer che è stato utilizzato per la realizzazione di questa tesi, denominato E5071C e prodotto da *Agilent Technologies* (Figura 3.9 a pagina 82), è installato un sintetizzatore di frequenza, per realizzare un'altissima risoluzione e stabilità dell'onda.

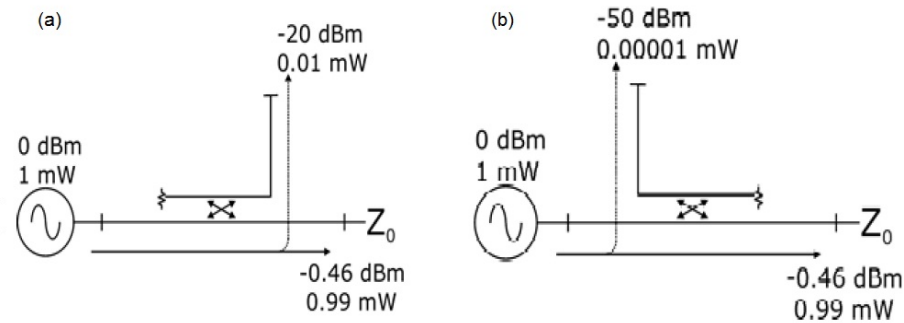


Figura 3.13: Schema di principio dell'accoppiamento diretto (a) e inverso (b) in un separatore di segnale. [47]

Separatore di segnale

Il separatore di segnale, detto anche *test-set* è un componente fondamentale che permette di separare il segnale incidente che arriva dalla sorgente, dal segnale riflesso dalla DUT. In assenza di questo separatore, non sarebbe possibile misurare il segnale riflesso e questo tornerebbe fino alla sorgente, compromettendone il corretto funzionamento. Il separatore di segnale è un circuito elettronico composto da un divisore di potenza, un commutatore e due o tre accoppiatori direzionali. Il divisore di potenza preleva una parte del segnale che giunge dalla sorgente e lo invia ad un campionario, in modo da usarlo come riferimento. Il segnale viene quindi trasmesso dal ricevitore e dopo essere stato agganciato in fase, inviato alla sorgente. Questo procedimento assicura l'accuratezza della misura di frequenza e fase. Il commutatore e gli accoppiatori direzionali hanno la funzione di misurare i parametri di riflessione e trasmissione, sia in direzione diretta che inversa. Infatti esistono due tipi di accoppiamento, vedi Figura 3.13.

accoppiamento diretto questa configurazione permette di calcolare il *fattore di accoppiamento* come:

$$\text{fattore di accoppiamento/dB} = -10 \log \frac{P_{\text{accoppiamento diretto}}}{P_{\text{incidente}}} \quad (3.59)$$

accoppiamento inverso il quale permette di calcolare il *fattore di isolamento* come:

$$\text{fattore di isolamento/dB} = -10 \log \frac{P_{\text{accoppiamento inverso}}}{P_{\text{incidente}}} \quad (3.60)$$

Questi due parametri permettono di calcolare la *direttività* del separatore di segnale, la quale è una misura della sua capacità di separare i segnali che giungono al suo interno da direzioni opposte e quindi la capacità di separare il segnale trasmesso da quello riflesso. La *direttività* si calcola come:

$$\text{direttività} = \frac{\text{fattore di accoppiamento / dB}}{\text{fattore di isolamento / dB}} \quad (3.61)$$

In base all'architettura interna, i *test-set* si possono suddividere in due categorie (vedi Figura 3.14):

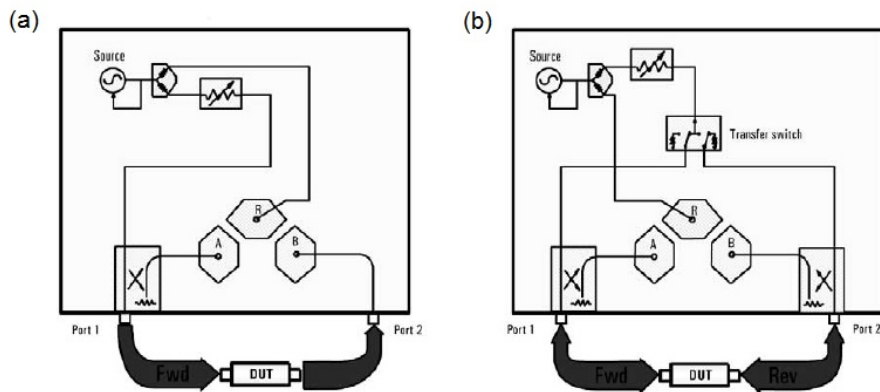


Figura 3.14: Schema di principio del *Transmission/Reflection test-set* (a) e del *S Parameter test-set* (b). [46]

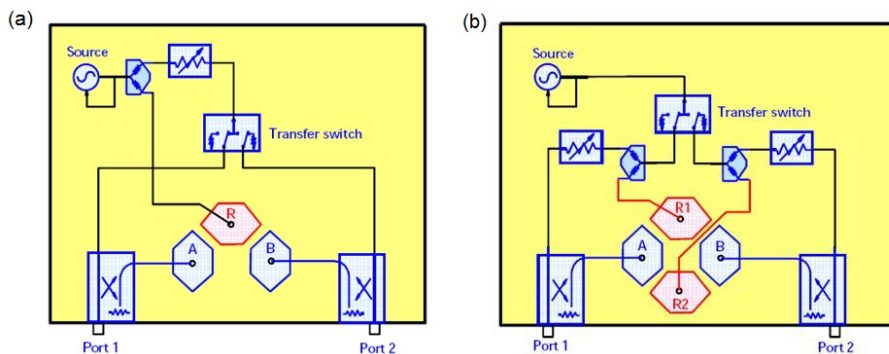


Figura 3.15: Schema di funzionamento di un *network analyzer* a tre (a) e a quattro (b) ricevitori. [47]

Transmission/Reflection test-set in cui il segnale è sempre uscente dalla porta 1, mentre la porta 2 funge da ricevitore;

S Parameter test-set in cui il segnale può essere sia trasmesso, che ricevuto da entrambe le porte. Questo è il *test-set* adottato nella misurazione del coefficiente di riflessione S_{11} tramite sonda coassiale, in quanto è necessario utilizzare una sola porta che funzioni sia da trasmettitore che da ricevitore. Questo sistema è più complesso e più costoso a livello di componenti elettronici, ma permette di eseguire la calibrazione a due porte per la massima accuratezza della misura. Inoltre questo *test-set* permette una configurazione sia a 3 che a 4 ricevitori, nel nostro caso, il *network analyzer* utilizza questa configurazione ed ha un'architettura a 4 ricevitori (vedi oltre).

Infine i *test-set* si possono ulteriormente classificare in base al numero di ricevitori (vedi Figura 3.15):

test-set a 3 ricevitori in cui il segnale è misurato dallo stesso ricevitore per entrambi i canali;

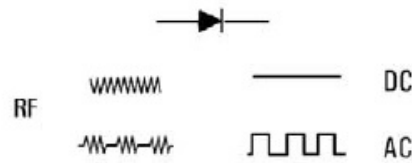


Figura 3.16: Rappresentazione di un ricevitore a diodo. [46]

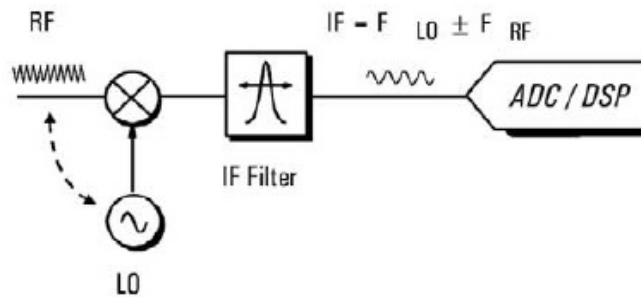


Figura 3.17: Rappresentazione di un ricevitore sintonizzato. [46]

test-set a 4 ricevitori i percorsi del segnale e le componenti elettroniche sono separate per i due canali.

Ricevitore

Il ricevitore è l'apparato che svolge il compito di misurare il modulo e la fase dell'onda che gli viene inviata. Esistono due tipi di ricevitori: il ricevitore a diodo (Figura 3.16) che è in grado di misurare solo l'ampiezza del segnale ed il ricevitore sintonizzato (Figura 3.17) che recupera sia le informazioni in termini di modulo, che di fase, del segnale analizzato.

ricevitore a diodo (ricevitore scalare), Figura 3.16: è un dispositivo che converte l'ampiezza del segnale in ingresso (RF) in uno proporzionale in corrente continua (DC). Se il segnale è modulato in ampiezza, il diodo demodula la portante RF . E' quindi evidente che questo sistema fornisce informazioni solo sull'ampiezza del segnale, mentre la fase viene persa durante la demodulazione. I segnale campionato viene quindi inviato al microprocessore per l'elaborazione. Alla minore accuratezza della misura, si contrappone però la possibilità di analizzare una banda di frequenze molto più estesa. Infatti i principali vantaggi di questo tipo di ricevitore sono:

- ampia banda di frequenze;
- basso costo;
- buona misurazione della risposta in frequenza della DUT;
- miglioramento del range dinamico al crescere della potenza;
- discreta sensibilità nel range dinamico.

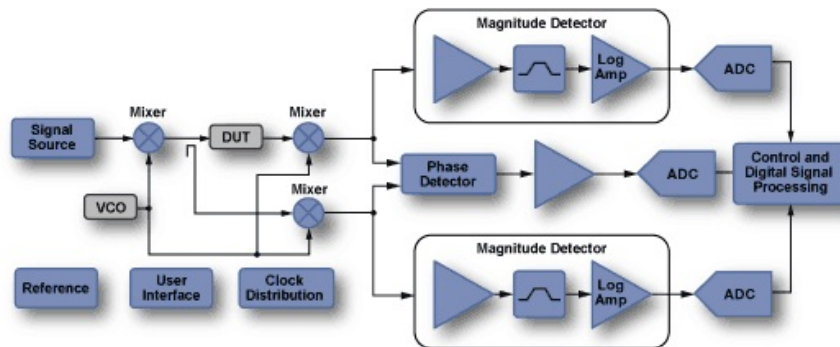


Figura 3.18: Schema circuitale di un *vectorial network analyzer*. [47]

ricevitore sincronizzato (ricevitore vettoriale), Figura 3.17: questo tipo di ricevitore sfrutta un oscillatore locale (LO), agganciato al segnale in ingresso (RF) per abbassare la frequenza di quest'ultimo, tramite un processo di mixing, ottenendo un segnale a bassa frequenza (IF). L'ampiezza e la fase di RF non vengono alterate, ma la diminuzione della frequenza del segnale semplifica e riduce il costo dell'elettronica necessaria per l'elaborazione. Il segnale IF viene quindi filtrato tramite un filtro passabanda che restringe la larghezza della banda di campionamento delle frequenze, aumentando così la sensibilità del rivelatore e la sua risposta dinamica. I *network analyzer* più recenti usano un convertitore analogico/digitale (ADC) e un processore digitale di segnale (DSP) per misurare l'ampiezza e la fase del segnale in ingresso, i quali vengono infine trasferiti al microprocessore. I principali vantaggi di questo ricevitore sono:

- maggiore sensibilità dello strumento;
- migliore risposta dinamica;
- fornisce un'armonica senza segnali spuri;
- miglioramento del range dinamico al crescere della potenza e al diminuire della banda di campionamento;

Questo metodo presenta però anche alcuni svantaggi, oltre al costo molto maggiore rispetto al rivelatore a diodo:

- presenza di rumore di fondo;
- maggiore tempo di misurazione;

Microprocessore ed elaborazione dei dati

Il segnale riflesso e trasmesso dal DUT vengono mandati al ricevitore, composto da due campionatori (A e B, vedi Figura 3.17), uno per ciascuna porta, all'interno del quale anche il segnale di riferimento viene analizzato da uno o due campionatori (R1 e R2). Attraverso uno dei due metodi visti in precedenza, il segnale viene processato e convertito in un segnale digitale che possa essere elaborato matematicamente dal microprocessore, Figura 3.18. Il segnale numerico è rappresentato da una serie di punti, ciascuno rappresenta una misura ad

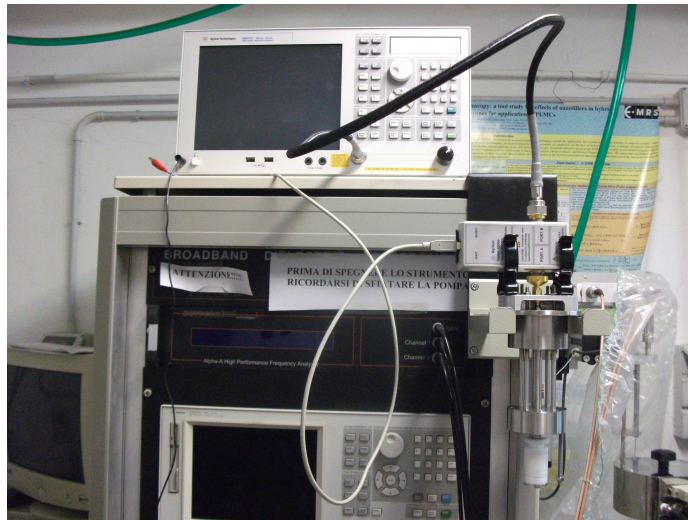


Figura 3.19: Immagine dell'apparato sperimentale costituito dal VNA E5071C collegato tramite un cavo coassiale all'ECal e quindi alla *performance probe* su cui è montato il porta campione.

un singolo valore di frequenza. I fattori di accoppiamento e di isolamento sono quindi calcolati dall'analizzatore confrontando la potenza del segnale incidente con quella del segnale di ritorno e utilizzati per correggere la misura. Infatti il microprocessore si occupa anche della correzione in tempo reale dell'errore sistematico dovuto al rumore introdotto dai cavi di collegamento e dai connettori, il quale può essere eliminato tramite la calibrazione iniziale del sistema. Ciascun punto, costituito da un vettore rappresentabile con il modulo e la fase, viene elaborato per ottenere i parametri S corrispondenti. Infine i dati vengono rappresentati graficamente in formato lineare o logaritmico o tramite diagrammi appositi come diagrammi polari o di Smith.

3.2.3 *Agilent Technologies E5071C VNA*

Lo strumento utilizzato per la realizzazione delle misure sperimentali presentate in questa tesi è un *vectorial network analyzer* (VNA) a due porte, prodotto da *Agilent Technologies*, denominato E5071C (vedi Figura 3.9 a pagina 82). Il range di funzionamento specifico va da 300 kHz a 20 GHz. Questo modello permette di esplorare, tramite una sonda coassiale, un range di frequenze mai raggiunte finora in questo tipo di analisi sui materiali, grazie al setup sperimentale ad esso associato. Le principali caratteristiche di questo strumento sono il suo basso rumore di fondo (0,004 dB rms @ 70 kHz IFBW), il suo ampio range dinamico (>123 dB), la velocità di misura (8 ms con calibrazione a due porte e 401 punti) e l'alta stabilità al variare della temperatura (0,005 dB°C⁻¹) [31].

In Figura 3.19 è possibile vedere il *network analyzer* installato sopra una rack contenente il sistema di controllo del criostato ed altri strumenti che coprono range di frequenza più bassi. Il *network analyzer* è collegato tramite un cavo coassiale ad un ECal (descritto in seguito) e quindi alla sonda coassiale situata al centro della struttura di protezione in acciaio. All'estremità della sonda è



Figura 3.20: *Electronic Calibration Module* ECal prodotto da *Agilent Technologies*. [31]

fissato il porta campione ermetico in teflon (descritto in seguito). Lo strumento è collegato ad un PC attraverso il quale è possibile cambiarne le impostazioni, eseguire le misure ed esportare i dati.

3.3 Modulo di calibrazione elettronica (ECal)

Il modulo di calibrazione elettronica rappresentato in Figura 3.20, detto ECal, è un dispositivo elettronico di fondamentale importanza nel sistema di misura. Il suo principale scopo è ridurre gli errori sistematici, dovuti per esempio a variazioni nella posizione del cavo coassiale, tra la fase di calibrazione del sistema e quella di misura. L'ECal infatti consente di ripetere elettronicamente la fase di calibrazione prima di ogni misura, senza dover collegare direttamente gli standard di misurazione alla sonda (il che risulta impossibile una volta caricato il campione da analizzare nel porta campione).

L'ECal è lo stato dell'arte dei dispositivi elettronici programmabili in grado di riprodurre un'impedenza specifica con altissima precisione e ripetibilità. In questo dispositivo vengono infatti caricati i dati corrispondenti alle impedenze degli standard di calibrazione e questo simula elettronicamente il loro comportamento, ricalibrando effettivamente la parte di rete passiva a monte della sonda (cavo coassiale) e lo strumento stesso.

Questo dispositivo è di fondamentale importanza nell'apparato di misura realizzato, infatti come visto in precedenza (Capitolo 3.1.5, Figura 3.8 a pagina 81) le variazioni di posizione del cavo di collegamento tra la sonda e lo strumento, introducono errori sistematici considerevoli. Nella situazione ideale, infatti, il cavo di collegamento dovrebbe rappresentare solo una rete passiva, permettendo di trasferire il piano di calibrazione/misura all'estremità di questo, vedi Figura 3.21. Il suo comportamento deve quindi essere perfettamente ripetibile e viene conteggiato tramite la calibrazione a tre standard e sottratto alla misura di impedenza eseguita per ottenere il valore reale dell'impedenza misurata dalla sonda coassiale. E' quindi indispensabile che la posizione del cavo non si modifichi tra la procedura di calibrazione e quella di misura, in quanto se ciò avvenisse, varierebbe il suo comportamento e lo strumento produrrebbe risultati errati.

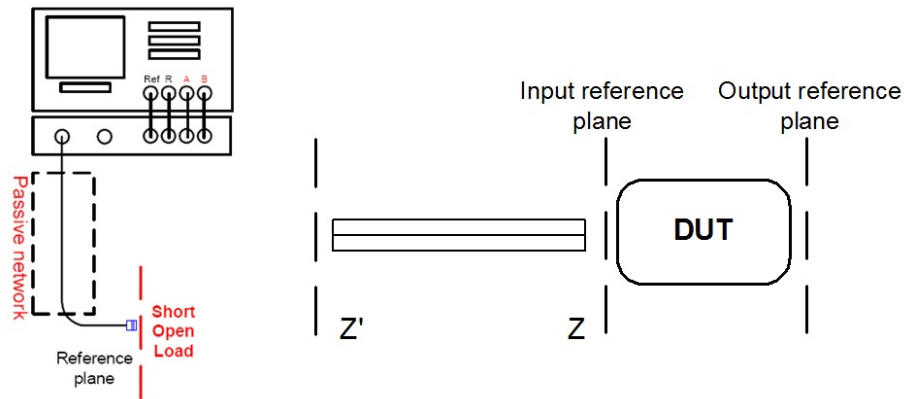


Figura 3.21: Rappresentazione ideale del sistema di misura, in cui il piano di misura è spostato all'estremità del cavo coassiale di collegamento che rappresenta una rete passiva, la quale non deve essere modificata dopo la procedura di calibrazione del sistema. [47]

L'ECal è composto da un numero considerevole di diodi PIN i quali riescono a riprodurre le varie impedenze cortocircuitando il cavo coassiale a massa. Il numero di diodi e la loro collocazione varia a seconda della banda di frequenza di funzionamento del modulo. I coefficienti di riflessione possono essere simulati con altissima fedeltà collegando diverse combinazioni di diodi. Quando invece il modulo non è attivo, ovvero durante la fase di misurazione vera e propria del campione, si comporta come una linea di trasmissione a bassa perdita dielettrica. Sono caricati 4 differenti stati per compensare l'errore per ciascun punto di frequenza, ottimizzando l'accuratezza senza compromettere la velocità dell'operazione. Infatti un maggior numero di coefficienti di riflessione simulati per ciascuna frequenza comporta un maggior tempo di esecuzione del *refresh* della calibrazione. Simulando 4 stati si ottiene un sistema di quattro equazione e tre incognite dal quale si ottengono i parametri necessari per la compensazione dell'errore tramite un algoritmo di fit ai minimi quadrati.

Una variazione di posizione del cavo, nel caso in esame, è inevitabile in quanto la sua posizione viene inevitabilmente modificata in quanto la sonda viene inserita all'interno di un criostato sigillato e quindi risulta impossibile accedervi per compiere le operazioni di calibrazione. Tramite l'utilizzo dell'ECal invece, è possibile eseguire la calibrazione in una posizione comoda, assicurandosi la perfetta stabilità del cavo durante la misurazione dei tre standard richiesti e poi spostate il tutto all'interno del criostato. Così, prima di ogni singola misura, il dispositivo di calibrazione elettronica ripeterà la procedura di calibrazione del sistema dal punto in cui è installato fino allo strumento stesso, aggiornando i parametri di correzione per tenere conto della nuova configurazione. In questo modo il piano di riferimento per la misura resta invariato nonostante le modifiche nella rete a monte della sonda coassiale.

Un altro fondamentale vantaggio offerto da questo dispositivo, è la possibilità di caricare una calibrazione salvata in formato digitale, anche dopo aver riavviato lo strumento. Infatti, come si vedrà in seguito, si ha la necessità di caricare il campione da misurare all'interno di un *dry-box* in atmosfera controllata di

Argon, priva di ossigeno e acqua. Una volta caricato il campione nella cella porta campione in teflon e fissata questa ermeticamente alla sonda coassiale, l'apparato viene trasferito dal *dry-box* al criostato e ricollegato allo strumento. In assenza di un ECal sarebbe necessario eseguire la calibrazione prima di eseguire le misure, ma evidentemente quest'operazione è impossibile una volta caricato il campione. L'ECal, caricando una calibrazione eseguita in precedenza e salvata in formato digitale, permette di eseguire le misure direttamente senza dover ricalibrare lo strumento ogni volta che questo viene scollegato dalla sonda coassiale (operazione che deve avvenire a strumento spento).

L'ECal utilizzato, mostrato in Figura 3.20, ha una banda di frequenze di applicabilità molto estesa, ovvero da 300 kHz a 26,5 GHz, ed è dotato di due porte: la prima viene collegata al cavo coassiale, la seconda, tramite un adattatore, viene collegata alla *Performance Probe*. Infine il modulo presenta una porta USB per collegarlo allo strumento o, nel nostro caso, al PC da cui lo strumento è controllato.

3.4 Sistema di controllo della temperatura

Il controllo della temperatura del campione viene realizzato tramite un criostato mantenuto alla temperatura desiderata tramite un flusso di azoto. Questo sistema, appositamente realizzato, permette di raggiungere due scopi: controllare con estrema precisione la temperatura del campione e mantenerlo in atmosfera di azoto per avere una ulteriore garanzia che il materiale analizzato non entri in contatto con ossigeno e acqua, i quali ne modificherebbero i parametri elettrici. Il sistema adottato è realizzato dalla ditta Tedesca *Novocontrol Technologies* [49] ed è denominato *QUATRO* e permette idealmente di variare la temperatura all'interno del criostato dalla temperatura dell'azoto liquido ($-195,80\text{ }^{\circ}\text{C}$) fino ad una temperatura massima del gas di $250\text{ }^{\circ}\text{C}$. In realtà i limiti di temperatura sono imposti in primis dalla sonda coassiale che prevede un utilizzo tra $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ e poi dalle caratteristiche del materiale, quali la sua temperatura di ebollizione (che non deve essere raggiunta) e la sua temperatura di solidificazione (le misure sul solido risultano più complesse in quanto si potrebbe perdere la perfetta adesione tra il materiale e la sonda). Il criostato è controllato elettronicamente tramite un PC che permette di interfacciare il criostato con altri strumenti di spettroscopia elettrica preesistenti in modo da poter automatizzare le misure impostando una scala di temperature che il sistema regola automaticamente. Essendo questo sistema preesistente, è stato necessario realizzare un supporto adeguato per la sonda coassiale ed intervenire manualmente nel sistema di controllo della temperatura per impostarla ai valori desiderati.

Il funzionamento del sistema è abbastanza semplice, (Figura 3.22): un dewar da 100 L viene caricato con azoto liquido e ne permette la conservazione per un lungo periodo grazie all'intercapedine sotto vuoto che lo isola e lo mantiene a bassa temperatura. All'interno dell'azoto liquido viene inserito un elemento riscaldante che ne permette l'evaporazione quando il sistema è attivo, una sonda di temperatura ed un sensore di pressione controllano lo stato del dewar. Sono presenti sistemi di sicurezza automatici che intervengono nel caso la pressione dell'azoto salga oltre i limiti di sicurezza. L'elemento riscaldante provoca l'evaporazione di una parte dell'azoto liquido che in questo modo assorbe il calore in eccesso e per mantenere l'equilibrio di fase liquido/gas, aumenta la pressione

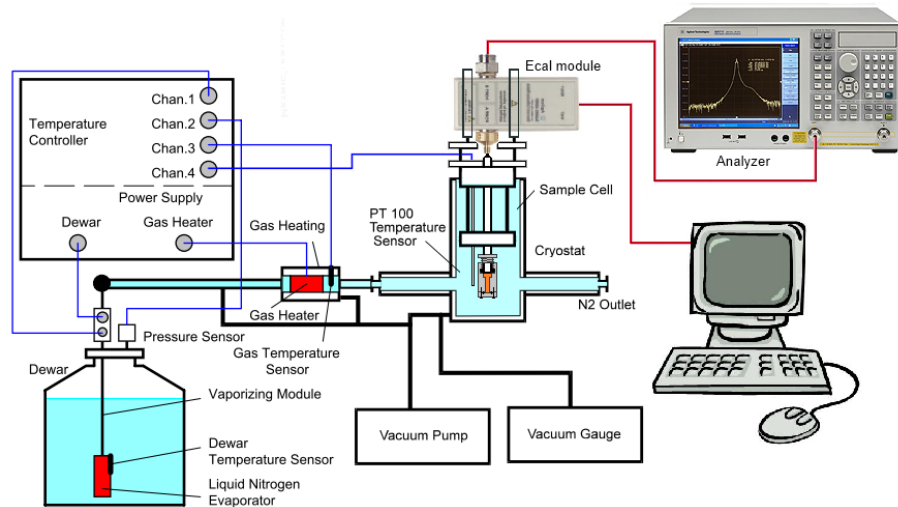


Figura 3.22: Schema di funzionamento del sistema di regolazione della temperatura: l'azoto liquido viene fatto evaporare ed il flusso di gas così generato attraversa prima un elemento riscaldante e quindi la cella termostata. In figura è rappresentato anche l'apparato di misura.

all'interno del dewar. Questa pressione viene mantenuta costante a 30 mbar o a 60 mbar a seconda della temperatura che si vuole mantenere all'interno del criostato. Il dewar è collegato tramite un tubo flessibile in acciaio inox al criostato e quindi tramite un ulteriore tubo, scarica il gas all'esterno. La sovrappressione, mantenuta costante all'interno del dewar, genera un flusso di azoto gassoso che attraversa il sistema e il criostato. Lungo il percorso del gas, prima della cella termostata, una resistenza con ampia superficie di scambio, regola la temperatura del flusso di gas con alta precisione $\pm 0,1^\circ\text{C}$. La temperatura del flusso di gas viene anch'essa misurata tramite una termocoppia.

Il flusso di azoto, alla temperatura desiderata, giunge quindi nella cella termostata, la quale è costituita da un pozzetto in acciaio inox sigillato in cui vengono inseriti la sonda coassiale ed il porta campione, vedi Figura 3.23. Tale cella presenta un'intercapedine esterna in cui viene fatto il vuoto per garantire l'isolamento termico e quindi la massima stabilità della temperatura. Un ulteriore strato di isolamento viene posto esternamente al criostato. Nella struttura metallica realizzata per adattare la sonda coassiale al sistema di termostatazione, è stato realizzato un pozzetto tramite un sottile tubo di alluminio cieco all'interno del quale è inserita una sonda di temperatura. Tale sonda di temperatura è denominata PT100, di classe 1/10 DIN, che permette di ottenere una precisione di misurazione di $0,03^\circ\text{C}$ a 0°C . Si tratta di un filamento di platino di resistenza complessiva di $100\ \Omega$ a 0°C , il suo valore di resistenza varia in funzione della temperatura e tramite un apposito sistema a ponte, è tradotto in un valore di tensione associabile precisamente ad una certa temperatura. La sonda, tramite il pozzetto precedentemente descritto, viene posta in prossimità della cella porta campione, garantendo un'accurata misurazione della temperatura reale del materiale analizzato. Anche quest'ultima sonda di temperatura è collegata al sistema di controllo, il quale agisce sulla resistenza per riscaldare il flusso



Figura 3.23: Fotografia dell'apparato di termostatazione: in basso a destra è visibile il dewar contenente l'azoto liquido e i relativi sensori, in primo piano è visibile la camera termostata e la parte superiore della cella per le misure con la sonda coassiale (è visibile l'ECal collegato tramite il cavo coassiale al *network analyzer* fuori campo).

di azoto affinché la temperatura del campione sia pari a quella impostata. Il sistema di retroazione agisce quindi per mantenerla costante una volta raggiunta la temperatura desiderata, garantendo un elevato grado di stabilità.

Una volta che il criostato raggiunge la temperatura desiderata, questa viene mantenuta stabile per almeno 30 minuti per permettere al campione di raggiungere la temperatura impostata e stabilizzarsi termicamente. Il tempo minimo necessario per questa fase è stato deciso eseguendo misurazioni sul campione dopo vari intervalli di tempo, per verificare dopo quanto non si sarebbero avute variazioni misurabili sulle proprietà elettriche del materiale, segno che questo ha raggiunto una condizione di equilibrio termico.

3.5 Cella per le misure ad alta frequenza in atmosfera controllata

Per poter eseguire le misurazioni elettriche oggetto di questa tesi, si sono dovuti affrontare e risolvere due principali problemi di carattere tecnico: adattare una strumentazione nuova ad un sistema di termostatazione esistente e ideare un metodo per effettuare misurazioni su materiali preparati in atmosfera inerte (in quanto igroscopici e reattivi in contatto con l'ossigeno) senza che questi entrassero in contatto con ossigeno od acqua. Per far questo si è progettata e realizzata, con la collaborazione delle officine del Dipartimento di Scienze Chimiche e Chimica Organica, una cella di misura e se ne è verificato il corretto funzionamento, ai fini degli obiettivi preposti. Quest'apparato ha consentito per la prima volta di eseguire misure in questo range di frequenze sui materiali qui analizzati, mantenendoli in atmosfera controllata, aprendo la strada a nuovi futuri utilizzi con altri materiali.

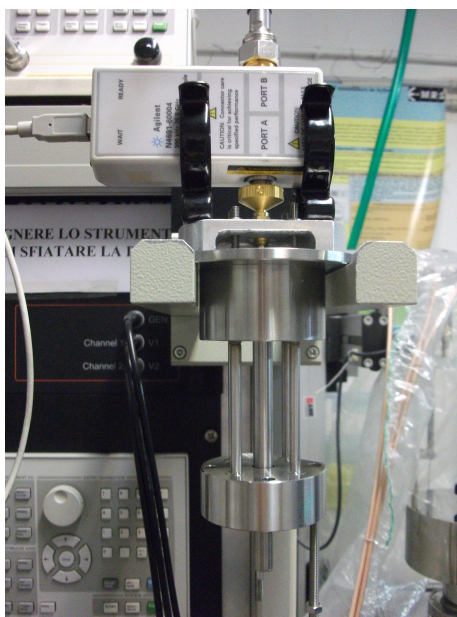


Figura 3.24: Fotografia della struttura in acciaio inox per permettere l'uso della sonda coassiale all'interno della cella termostata.

3.5.1 Supporto per la sonda coassiale

Per poter utilizzare la sonda coassiale abbinata al criostato preesistente, è stato necessario inserirla all'interno di una struttura di acciaio in grado di posizionarla correttamente all'interno della cella termostata. Si è quindi realizzato un primo disco di metallo al centro del quale è stato inserito un sistema di blocco della sonda coassiale tramite un o-ring. Un successivo corpo d'acciaio è stato fissato al primo tramite 4 colonnine, anche questo presenta un alloggiamento centrale per la sonda, sempre fissata tramite un o-ring (Figura 3.24). Questa struttura permette di posizionare la sonda all'interno del pozzetto termostato e di sigillarlo tramite gli apposti morsetti, inoltre mantiene rigida e protegge la sonda coassiale, ma permette di eseguire agevolmente le procedure di calibrazione ed il caricamento del campione. La struttura presenta inoltre un foro passante, realizzato per ospitare un pozzetto per la sonda di temperatura. Questo infatti è costituito da un tubo di alluminio di 4 mm di diametro esterno, cieco ad un'estremità, all'interno del quale è inserita la sonda di temperatura. La sonda è collocata all'altezza della testa della sonda coassiale per permettere una corretta rilevazione della temperatura del campione.

Sulla parte superiore della struttura di acciaio, è stato realizzato un sistema di aggancio per il modulo ECal, che ne sorregge il peso e al contempo permette il corretto fissaggio della sonda al connettore del dispositivo. Un disco di alluminio è stato sagomato e scavato lateralmente per consentire l'accesso al connettore, mentre sulla sua sommità sono state piazzate pinze elastiche in grado di bloccare saldamente l'ECal. E' necessario garantire l'accesso al connettore in quanto, come si vedrà in seguito, il modulo ECal deve essere scollegato dalla sonda, prima che questa venga trasferita in dry-box per il caricamento del campione

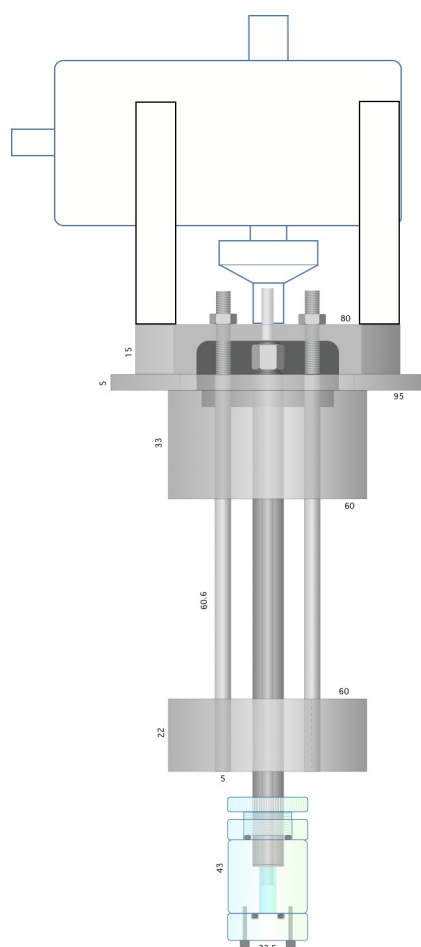


Figura 3.25: Schema della struttura realizzata per poter utilizzare la sonda coassiale nel sistema di termostatazione esistente, in disegno sono riportate alcune quote.

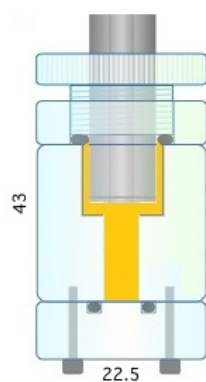


Figura 3.26: Particolare del bicchierino in teflon porta campione, realizzato per poter effettuare misurazioni sui materiali senza che questi entrino in contatto con l'ossigeno e l'acqua presenti nell'atmosfera.

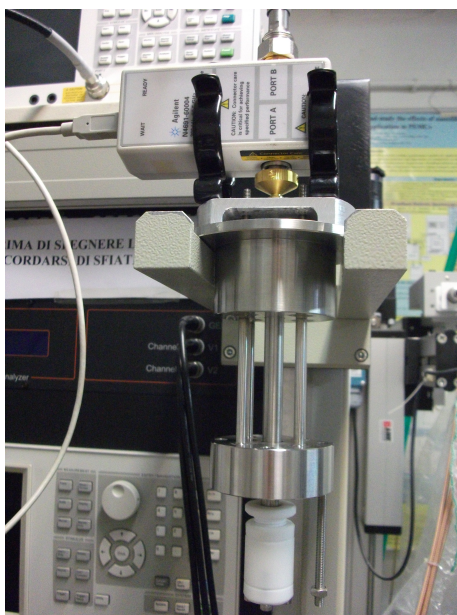


Figura 3.27: Fotografia del bicchierino ermetico portacampione correttamente installato sulla sonda coassiale.

da misurare. Particolare cura deve essere prestata al fissaggio dei connettori, in quanto potrebbero introdurre errori consistenti durante la misurazione. Infatti per queste operazioni si utilizza una chiave dinamometrica tarata.

3.5.2 Porta campione ermetico

Per poter realizzare il secondo obiettivo posto all'inizio di questo sotto paragrafo, ovvero poter eseguire misurazione su materiali preparati in atmosfera inerte senza che questi vengano in contatto con ossigeno o acqua, è stato ideato e realizzato il bicchierino portacampione mostrato in Figura 3.26. Per realizzarlo si è scelto di utilizzare del teflon, materiale che presenta una permittività relativa $\epsilon_r = 2,1$, quindi molto bassa e assumibile costante nel range di frequenze studiato. Si è scelto questo materiale, sia per l'alta compatibilità chimica che presenta, ma soprattutto per influenzare il meno possibile il campo elettrico generato dallo strumento, garantendo quindi la precisione della misura.

All'interno del bicchierino di teflon è stata praticata una cavità che consente l'inserimento del materiale minimo necessario prescritto per ottenere una misurazione affidabile. Il volume di materiale stipabile all'interno della cavità soddisfa ampiamente le dimensioni minime richieste. In questo senso sono state eseguite alcune verifiche, misurando dei liquidi di proprietà elettriche note, quali metanolo, isopropanolo, etanolo, glicerina, dimetilcarbonato ed altri. Le misurazioni sono state eseguite inizialmente immergendo la sonda in un becher contenente un grande volume del liquido analizzato e successivamente ponendo lo stesso liquido all'interno del porta campione. I risultati ottenuti sono sovrapponibili e ripetibili, segno del rispetto delle dimensioni minime di materiale da misurare.

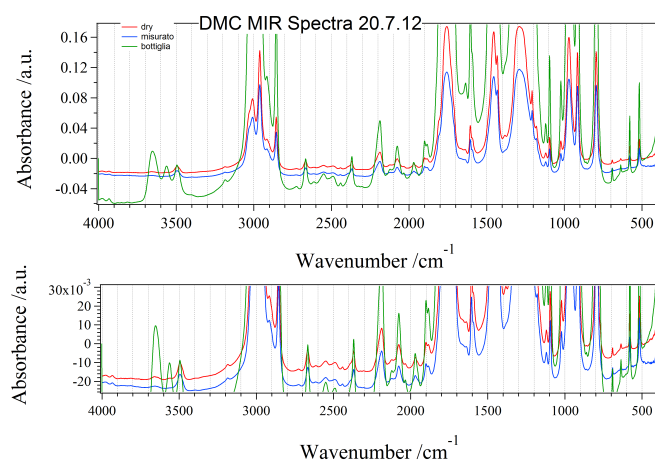


Figura 3.28: Spettro IR di dimetilcarbonato distillato in atmosfera inerte e reso anidro (rosso), dello stesso dimetilcarbonato sottoposto ad un ciclo di misurazione di 6-8 ore (blu) e del dimetilcarbonato idratato venduto commercialmente (verde). Sono visibile per confronto i picchi dell'acqua a 3500 cm^{-1} e 1650 cm^{-1} , presenti nello spettro verde, ma assenti nei primi due. Gli spettri sono schiftati verticalmente a causa delle quantità di materiale analizzato.

Il fondo del bicchierino è rimovibile e fissato al corpo tramite 4 viti. La tenuta ermetica è garantita da un o-ring posto in una apposita cavità. La parte superiore del bicchierino è invece studiata per garantire la tenuta ermetica sul corpo della sonda. Questa viene realizzata tramite un o-ring aderente alla sonda, il quale viene pressato tramite una ghiera in teflon che si avvita sul corpo del bicchierino. In questo modo il campione viene isolato dall'ambiente esterno, vedi Figura 3.27. Sono state eseguite alcune prove per verificare la bontà della tenuta ermetica eseguendo delle misurazioni degli spettri infrarossi del materiale analizzato prima e dopo una sessione di misura per verificare od escludere la presenza di acqua o eventuali altre modifiche negli spettri. In particolare, le prove sono state eseguite su del dimetilcarbonato anidro di cui è stato misurato lo spettro di trasmissione infrarossa da tenere come riferimento. Il campione è stato quindi caricato nel bicchierino di teflon all'interno di un dry-box e montato sulla sonda coassiale. Il tutto è stato quindi estratto dal dry-box e posto nella cella termostata. Si è quindi eseguito un ciclo di misurazione di durata di 6-8 ore, alla fine del quale la sonda è stata riportata all'interno del dry-box. A questo punto il bicchierino è stato aperto e si è effettuata una nuova misurazione in infrarosso dello spettro di trasmissione del campione sottoposto a misurazione. I due spettri sono riportati in Figura 3.28 assieme allo spettro dello stesso materiale esposto all'aria, il quale ha assorbito dell'acqua. Come si può vedere, gli spettri del campione prima e dopo la misurazione ad alta frequenza, rimangono invariati, a differenza del materiale esposto all'aria. Quest'ultimo presenta infatti i picchi tipici dell'acqua: un grosso picco ad un numero d'onda di 3500 cm^{-1} ed una spalla a 1650 cm^{-1} .

A causa della diversa quantità di materiale misurata, gli spettri risultano traslati, ma nonostante ciò non si evidenzia nessuna modifica tra lo spettro ottenuto misurando il dimetilcarbonato prima o dopo la sessione di misurazione in alta frequenza. Questo conferma la tenuta ermetica del bicchierino porta

campione, se infatti si avesse avuto una contaminazione da parte di acqua, il suo effetto sarebbe stato evidente.

Una breve precisazione deve essere fatta sulla scelta degli o-ring da utilizzare in questo sistema. Infatti il materiale di cui sono formati deve mantenere le caratteristiche elastiche almeno nell'intervallo di temperatura da -40°C a 220°C (campo di funzionamento della sonda coassiale *Performance Probe*) per mantenere il campione isolato dall'ambiente esterno. Inoltre il materiale usato deve presentare elevata resistenza all'aggressione chimica in quanto i materiali analizzati possono essere molto aggressivi. La scelta è ricaduta sul Viton[®] che si è dimostrato un ottimo materiale in quasi tutti i casi, ma non per il dimetilcarbonato per il quale è stato necessario adottare degli o-ring in Kafflon[®] gentilmente forniti dalla ditta *Fluorotech, Inc* [50] i quali hanno resistito all'aggressione del solvente mantenendo l'integrità.

3.6 Esecuzione delle misure ad alta frequenza

Nelle sezioni precedenti di questo capitolo si sono descritti singolarmente tutti i componenti del sistema di misura, mentre in quest'ultima sezione si potrà descrivere il procedimento adottato per compiere le misurazioni.

Ogni sessione di misura inizia con la calibrazione dello strumento. L'importanza di questa fase è stata precisata precedentemente: una corretta calibrazione consente di abbattere gli errori sistematici e di dare una corretta interpretazione del coefficiente di riflessione misurato (vedi capitolo 3.1.4 a pagina 76 e capitolo 3.3 a pagina 91). Come visto in precedenza, una corretta calibrazione prevede la misura di tre standard di riferimento di proprietà elettriche ben note. Solitamente si esegue una calibrazione di tipo *open*, *short*, *load* in cui vengono misurati:

- il circuito aperto (*open*), ovvero viene montato il bicchierino portacampione vuoto sulla sonda, verrà quindi eseguita una misurazione sull'aria contenuta al suo interno, la quale rappresenta il primo standard di riferimento richiesto;
- il cortocircuito (*short*), rappresentato da un conduttore più ideale possibile;
- lo standard di riferimento (*load*) ovvero un materiale di permittività nota, solitamente si utilizza acqua bidistillata. Questa viene caricata nel bicchierino e questo montato sulla sonda come si è fatto in precedenza per la calibrazione del circuito aperto. È importante conoscere la temperatura dell'acqua che costituirà lo standard di calibrazione, in quanto la permittività varia in funzione della temperatura. Al momento dell'avvio della procedura di calibrazione è possibile selezionare la temperatura dell'acqua che verrà misurata.

Una piccola digressione deve essere fatta sulla calibrazione del cortocircuito, infatti sono stati adottati due diversi metodi, vedi Figura 3.29. Inizialmente è stato realizzato un cilindro di oro 24 carati massiccio, di dimensioni adeguate per essere infilato attraverso l'apertura sul fondo del bicchierino. Tramite una molla in acciaio, questo è tenuto in contatto con la testa della sonda ed il bicchierino può essere rimontato. La superficie del cilindro d'oro è accuratamente preparata tramite lappatura per aderire perfettamente alla sonda. In questo modo tutte



Figura 3.29: Metodi adottati per l'esecuzione della calibrazione della sonda coassiale in cortocircuito: a sinistra un cilindro d'oro la cui superficie a contatto con la sonda è stata lappata, a destra un contenitore con polvere micrometrica di grafite.

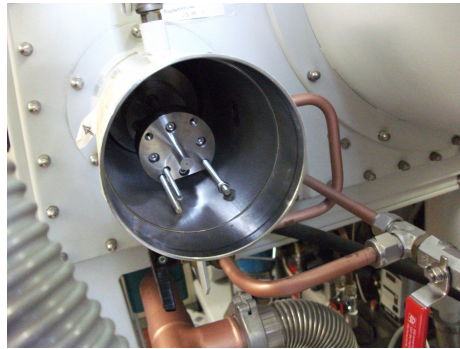


Figura 3.30: Operazione di trasferimento della cella di misurazione all'interno del dry-box per il caricamento del campione da misurare.

e tre le calibrazioni richieste possono avvenire all'interno del bicchierino porta campione per tenere conto della sua presenza (anche se prove pratiche hanno dimostrato che la presenza del bicchierino è ininfluenza ai fini della misura). Successivamente però si è scelto di utilizzare della polvere micrometrica di grafite, all'interno della quale viene pressata la testa della sonda. Questo perché il contatto tra il cilindro d'oro e la sonda, per quanto preciso, è una possibile fonte di errore e si è scelto di passare ad un sistema di calibrazione in cortocircuito più sicuro. Tutte queste prove hanno richiesto molto tempo, in quanto i risultati ottenuti misurando vari materiali a seguito delle procedure di calibrazione adottate, sono stati verificati con quelli ottenuti tramite la procedura di calibrazione standard prevista dal costruttore. Le prove hanno dimostrato l'efficacia dei metodi adottati e quindi l'affidabilità e la ripetibilità delle misure eseguite.

Dopo aver effettuato la calibrazione correttamente, questa viene salvata sul PC per poter essere ricaricata in seguito tramite il modulo ECal. A questo punto lo strumento viene spento e la cella scollegata dall'ECal. Infatti questa deve essere trasferita all'interno del dry-box in atmosfera di Argon per il caricamento del campione (Figura 3.30). Oltre alla sonda, deve essere portato all'interno del dry-box anche il bicchierino che deve prima essere seccato in stufa sottovuoto per rimuovere l'umidità eventualmente presente sulla sua superficie.

Un volta introdotto l'apparato di misura nel dry-box, il campione da misurare



Figura 3.31: Operazione di caricamento del bicchierino di teflon all'interno del dry-box con un campione (PEG400 con δMgCl_2).



Figura 3.32: Inserimento della cella per le misure ad alta frequenza all'interno del termostato per il controllo della temperatura del campione.

viene versato all'interno del bicchierino di teflon e questo successivamente fissato sulla testa della sonda. In questa fase bisogna prestare attenzione che non si formino bolle ne durante la fase di versamento del campione, ne durante la fase di inserimento della sonda nel bicchierino. Una volta fissato il tutto, si procede con l'estrazione dell'apparato montato dal dry-box.

La cella viene quindi inserita all'interno del criostato precedentemente descritto, vedi Figura 3.32 e fissata con gli appositi morsetti. A questo punto è possibile ricollegare la cella allo strumento e riavviarlo assieme al PC. Come visto, grazie al modulo ECal sarà possibile ricaricare la calibrazione eseguita inizialmente per eseguire le misure sul campione appena caricato. Tramite lo strumento è possibile effettuare anche un'operazione di *averaging* sulle misure effettuate, ovvero la misurazione di uno stesso punto in frequenza, viene effettuata più volte e si considera poi la media delle misurazioni. Normalmente viene adottato un *averaging* pari a 5, il che significa che ciascun punto sarà misurato 5 volte dallo strumento al fine di eliminare eventuali errori di origine casuale. Si

imposta quindi la temperatura di cella desiderata tramite il sistema di controllo del criostato e quando il sistema ha raggiunto l'equilibrio termico è possibile eseguire la misurazione.

Capitolo 4

Preparazione e caratterizzazione dei materiali

La preparazione dei materiali utilizzati come elettroliti nelle batterie è una fase cruciale dell'intero processo di realizzazione di un accumulatore. Infatti la purezza del composto di partenza è essenziale per evitare reazioni indesiderate legate alle impurità presenti negli elettrodi e nell'elettrolita. Quando si opera con batterie al magnesio e con tutte le batterie ad elettrolita non acquoso, tutte le operazioni devono essere eseguite in atmosfera inerte. Questo perchè i materiali utilizzati sono reattivi a contatto con l'ossigeno e l'acqua, entrambi contenuti nell'aria. Inoltre, lavorando a potenziali di cella $> 1,2$ V, la presenza di H_2O nei materiali, causerebbe la produzione di H_2 e O_2 per elettrolisi dell'acqua, i quali precluderebbero il funzionamento della cella. Per questo motivo si opera all'interno di dry-box dotati di guanti, perfettamente sigillati, all'interno dei quali è mantenuta un'atmosfera priva di ossigeno e di acqua, riempiendo la camera di gas inerti secchi, quali azoto, elio o argon. Appositi filtri e sistemi di depurazione mantengono sotto controllo i livelli di vapore acqueo e ossigeno presenti nell'ambiente. Inoltre, per portare materiali all'interno del box o per estrarli, bisogna seguire una rigorosa procedura per evitare contaminazioni.

Viste le accortezze che debbono essere prestate nell'assemblaggio delle batterie al magnesio, risulta evidente che i materiali utilizzati debbano essere altrettanto accuratamente preparati. Infatti questi, oltre ad essere di un alto grado di purezza, devono essere perfettamente anidri. Quest'ultima operazione risulta decisamente complessa, in quanto non sempre le procedure di purificazione e disidratazione possono essere eseguite in un dry box ad atmosfera controllata, per problemi di carattere tecnico, ma anche perchè i composti volatili utilizzati nella preparazione contaminerebbero l'ambiente. Tali operazioni devono quindi essere eseguite in laboratorio di sintesi, ma assicurandosi che i preparati non vengano contaminati da ossigeno e acqua.

In questo capitolo verranno presentati i vari composti utilizzati e il procedimento utilizzato per la loro preparazione e purificazione (quando necessaria) al fine di assolvere alle necessità sopra elencate.



Figura 4.1: Fotografia della bottiglia predisposta per contenere solventi anidri: sulla sommità presenta un rubinetto ed un collo. Questi sono necessari per poter collegare la linea vuoto-azoto alla bottiglia e per posizionare un setto in gomma, necessari per eseguire l'operazione di canulazione quando si voglia estrarre il contenuto della bottiglia. Sul fondo sono visibili i setacci molecolari 4A.

4.1 Delta Cloruro di Magnesio δ -[MgCl₂]_n

Il δ -[MgCl₂]_n è un sale di magnesio con un alto grado di disordine strutturale ed è utilizzato come fonte degli ioni Mg²⁺ necessari per la realizzazione di elettroliti per batterie al magnesio. Questa forma cristallografica rende particolarmente efficace la complessazione del Mg²⁺ da parte di diversi solventi, sia liquidi che polimerici. La forma δ del sale è normalmente ottenuta per attivazione chimica o meccanica della forma più comune, denominata α , la quale presenta un grado di disordine nettamente inferiore. Recentemente è stato sviluppato un metodo più semplice, con rese migliori e che garantisce un maggior livello di purezza del sale [51]. Tale metodo è stato adottato per produrre il sale che in seguito sarà utilizzato per produrre due diversi elettroliti a base di magnesio.

La produzione di questo sale deve avvenire in atmosfera strettamente priva di ossigeno e di acqua per non compromettere il risultato della sintesi, inoltre i composti utilizzati per produrlo devono essere altrettanto anidri.

4.1.1 Purificazione del 1-clorobutano

Il solvente, nonché reagente, utilizzato è il 1-clorobutano CH₃(CH₂)₃Cl. Questo solvente è acquistabile direttamente da *Sigma Aldrich* [52], anidro, ad alto grado di purezza e conservato in una bottiglia in atmosfera inerte. Tale solvente viene conservato in un'apposita bottiglia, sempre in atmosfera inerte, al cui interno sono inseriti dei setacci molecolari 4A. Questi setacci, dopo essere stati attivati essiccandoli a 350 °C in vuoto, sono in grado di assorbire l'acqua che eventualmente dovesse essere presente. La bottiglia contenente il 1-clorobutano anidro e i setacci molecolari 4A è rappresentata in Figura 4.1.

4.1.2 Prelievo e pesata del magnesio

Per la sintesi del δ -[MgCl₂]_n è necessario partire da magnesio metallico. Per aumentarne la reattività, si utilizza in forma di polvere, di granulometria



Figura 4.2: Fotografia del dry box utilizzato per compiere le operazioni in atmosfera inerte. All'interno di questo è presente un'atmosfera di Argon, mentre ossigeno ed acqua vengono eliminati tramite appositi filtri chimici ed i loro livelli sono costantemente monitorati. Si possono introdurre od estrarre i materiali dal dry box attraverso le due precamere visibili sulla destra, tramite un'apposita procedura che alterna lo svuotamento (tramite pompa da vuoto rotativa) della precamera, al suo riempimento col gas inerte contenuto nel box. Il processo va ripetuto per almeno tre volte, rispettando i tempi prescritti ed in tal modo è possibile introdurre materiali all'interno del dry box senza contaminarne l'atmosfera. All'interno del box si opera grazie ai quattro guantoni visibili sulla finestra attraverso la quale si può vedere l'interno dell'ambiente.

mesh 50. Questa viene acquistata direttamente da *Sigma Aldrich* [52] ad elevato grado di purezza e viene poi conservata all'interno del dry box dove rimane in atmosfera inerte, senza rischi di contaminazione e per evitare che entri in contatto con l'ossigeno, vedi Figura 4.2. Si ricorda infatti che il magnesio si ossida facilmente a contatto con l'aria. La polvere di magnesio si presenta di colore grigio scuro.

E' necessario prelevare 2,5 g di polvere di magnesio, per fare ciò è necessario utilizzare una bilancia che non è presente all'interno del dry box. Si versa quindi la polvere di magnesio all'interno di un vial pulito e tarato e dopo averlo sigillato, si porta il vial fuori dal box tramite l'apposita precamera e quindi lo si pesa. Ovviamente il vial dovrà rimanere sigillato per non compromettere l'atmosfera in cui è conservato il magnesio al suo interno. Si ripete quindi l'operazione finchè non si raggiunge la quantità di polvere di magnesio desiderata.

Si conserva quindi la polvere di magnesio, all'interno del vial, nel dry box fintanto che questa non sarà utilizzata.

4.1.3 Preparazione della vetreria

Per la sintesi del δ -[MgCl₂]_n sono stati utilizzati i seguenti componenti di vetreria:

- pallone da 1 L a tre colli;
- ricadere a bolle;

- gocciolatore da 100 mL graduato;
- filtro con setto poroso;
- beuta codata da 250 mL;
- 2 bottiglie da 250 mL;
- 2 rubinetti per collegamento alla linea di azoto;
- canule per il travaso di liquidi in atmosfera inerte;
- 3 ancorette magnetiche;
- setti in gomma e tappi di vetro;

Tutta la vetreria deve essere dotata delle apposite corna per il fissaggio tramite elastici.

Tutta la vetreria deve essere accuratamente lavata e quindi lasciata a seccare in stufa a 120 °C per una notte. Dopo tale periodo, la vetreria ancora calda viene trasferita all'interno del dry box per essere montata. In questo modo si cerca di mantenerla più secca possibile e l'eventuale acqua che si fosse depositata sul vetro durante il trasferimento nel dry box, viene eliminata dai cicli vuoto/gas inerte che vengono compiuti nell'apposita precamera prima di introdurla nel dry box.

Si procede quindi al montaggio della vetreria all'interno del dry box in modo tale che al suo interno sia presente fin dalla partenza l'atmosfera inerte necessaria. Ovviamente poi questa verrà conservata tale durante la sintesi. La vetreria va raccordata utilizzando del grasso siliconico da vuoto per garantire la tenuta all'aria. Poi, tramite degli elastici, si fissano i pezzi raccordati sfruttando le apposite corna, in modo tale che questi non si separino accidentalmente o a causa della sovrappressione che sarà creata al loro interno.

Si versa la polvere di magnesio precedentemente preparata ed un'ancoretta magnetica all'interno del pallone da 1 L. Quindi si fissa un rubinetto al primo collo del pallone, al collo centrale si fissa il ricadere a bolle, mentre sul terzo collo si fissa il gocciolatore (anch'esso è dotato di rubinetto). All'estremità del ricadere si fissa un secondo rubinetto, mentre all'estremità del gocciolatore si posiziona un setto di gomma, anch'esso bloccato con un elastico. Una volta chiusi i rubinetti, è possibile portare l'apparato così realizzato all'esterno del dry box, mantenendo all'interno un'atmosfera priva di ossigeno e di acqua. Tale apparato è rappresentato in Figura 4.3, già posizionato nel laboratorio di sintesi con il bagno d'olio ed il riscaldatore/agitatore che saranno utilizzati per la sintesi.

4.1.4 Sintesi del δ -[MgCl₂]_n

Prima di iniziare la sintesi, si deve preparare la linea di azoto: infatti bisogna accertarsi che il gas che verrà iniettato all'interno dei componenti sia perfettamente secco. Per far ciò si usano 3 trappole poste in successione attraverso le quali passa il gas prima di giungere all'apparato. Le prime due trappole sono immerse in azoto liquido, contenuto nei piccoli dewar visibili nella Figura 4.4. In questo modo la temperatura della parete della trappola raggiunge quella dell'azoto liquido facendo condensare l'umidità eventualmente presente nel gas. La seconda e la terza trappola, inoltre, contengono dei setacci molecolari BIS

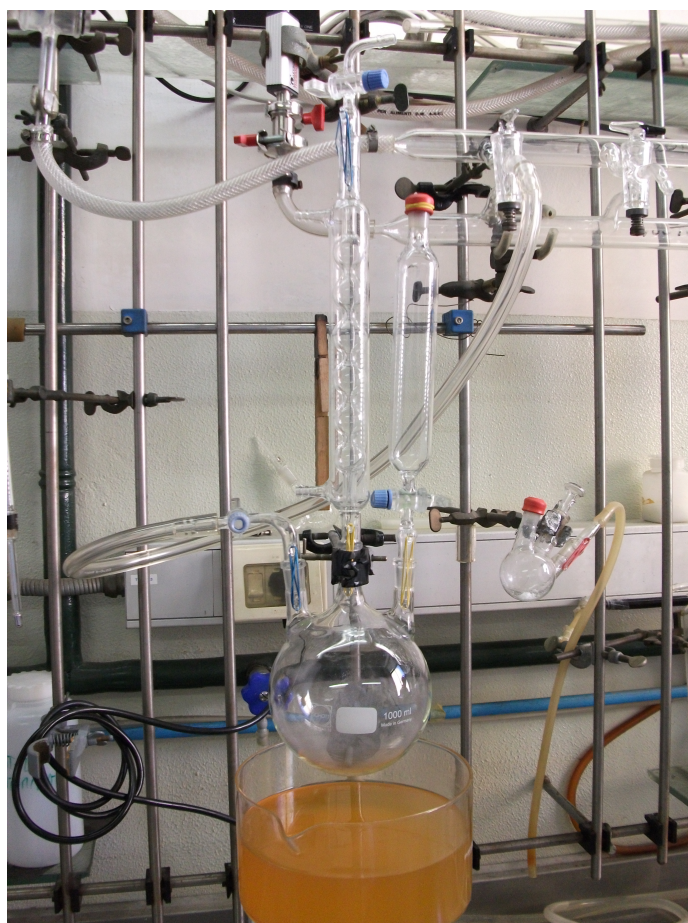


Figura 4.3: Fotografia dell'apparato montato in atmosfera inerte per la sintesi del δ -[MgCl₂]_n. All'interno del pallone è visibile la polvere grigia (magnesio metallico), sul primo collo è collegato un rubinetto per la connessione alla linea di vuoto-azoto, sul collo centrale è montato il ricadere a bolle con un ulteriore rubinetto sulla sommità e sull'ultimo collo è posizionato il gocciolatore, chiuso con un setto di gomma (rosso). Sotto il pallone è predisposto un bagno d'olio che sarà utilizzato per fornire il calore necessario alla sintesi tramite un riscaldatore/agitatore elettrico.



Figura 4.4: Fotografia delle trappole poste sulla linea di azoto per seccare completamente il gas in entrata. Le prime due sono inserite in altrettanti dewar contenenti azoto liquido in modo da far condensare sulle pareti della trappola l'umidità eventualmente presente nel gas. Per lo stesso scopo, la seconda e la terza trappola contengono al loro interno anche dei setacci molecolari.

che contribuiscono a loro volta ad assorbire l'acqua e l'ossigeno che dovessero essere presenti.

Si inizia fissando l'apparato con il pallone da 1 L, il quale è stato montato in dry box e contiene al suo interno un'atmosfera inerte in quanto è perfettamente sigillato, come mostrato in Figura 4.3. Il principio base di tutte le operazioni sarà il mantenere l'interno dell'apparato in sovrappressione così che, nel momento in cui si dovessero aprire delle aperture, non entri aria dall'esterno, ma esca il gas inerte interno. Tramite un tubo di gomma, si collega il rubinetto posto sul pallone alla linea di azoto. Sempre tramite un tubo di gomma, si collega poi il rubinetto sulla sommità del ricadere a bolle ad una trappola con all'interno dell'olio di silicone il quale servirà da scarico del gas.

Si procede quindi facendo almeno tre cicli di vuoto, seguiti da altrettanti riempimenti con azoto, nel tubo che collega il pallone alla linea di azoto in modo da eliminare tutta l'aria in esso contenuta. Fatto ciò si può aprire il rubinetto del pallone così che l'azoto secco possa fluire all'interno del pallone. Si apre quindi il rubinetto sulla sommità del ricadere per far uscire il gas tramite la trappola. Se tutto è corretto, si vedranno delle bolle formarsi all'interno della trappola perché il gas sta uscendo. Si agisce quindi sul rubinetto sulla cima dell'apparato in modo da ridurre la frequenza con cui si producono le bolle, in questo modo si avrà una maggiore pressione all'interno dell'apparato, corrispondente ad una portata minore in uscita.

Si fissa quindi la bottiglia del 1-clorobutano, leggermente inclinata ed a una distanza sufficiente dal pallone per permettere l'operazione di canulazione, vedi Figura 4.5. Si collega quindi il tubo della linea di azoto alla bottiglia e anche qui si eseguono almeno tre cicli azoto/vuoto per assicurare la pulizia del tubo di collegamento ed evitare che vi siano tracce d'acqua e ossigeno all'interno. Si apre quindi il rubinetto della bottiglia la quale andrà in sovrappressione. Sfruttando questa sovrappressione ed operando velocemente, si può rimuovere il tappo di vetro sulla sommità della bottiglia a sostituirlo con un setto in gomma (visibile in Figura 4.5). Il fatto che all'interno della bottiglia ci sia una pressione maggiore dell'esterno, assicura che il gas inerte in essa contenuto esca attraverso l'apertura impedendo all'aria umida di entrare. Ovviamente è necessario operare



Figura 4.5: Fotografia dell'apparato montato in atmosfera inerte per la sintesi del δ -[MgCl₂]_n, pronto per la canulazione del 1-clorobutano. La bottiglia va fissata inclinata ad una distanza sufficiente per poter inserire agevolmente la canula nel setto della bottiglia e nel gocciolatore. Sul retro è visibile anche la trappola per lo sfiato, collegata tramite un tubo di gomma al rubinetto sulla sommità del ricadere a bolle.

velocemente per maggiore precauzione.

Si procede quindi con la canulazione del 1-clorobutano all'interno del gocciolatore dell'apparato.

canulazione Questa è una procedura standard che si usa ogni volta che è necessario trasferire un liquido od una sospensione da un contenitore ad un altro, mantenendo l'atmosfera inerte [53].

Per la canulazione si usano dei lunghi aghi flessibili, detti appunto canule. Questi vanno accuratamente lavati e seccati in stufa a 120 °C prima di essere utilizzati. Mantenendo la bottiglia del liquido da travasare in sovrappressione di azoto secco, si inserisce la prima estremità della canula attraverso il setto di gomma. In questo modo inizierà a fluire l'azoto attraverso la canula e il flusso si potrà sentire accostando la mano all'estremità libera. Dopo qualche minuto in flusso di azoto, necessario per pulire l'interno della canula, si inserisce la seconda estremità di questa attraverso il setto in gomma del contenitore ove si vuole trasferire il liquido; nel nostro caso verrà inserita sulla sommità del gocciolatore. A questo punto, anche l'interno del secondo contenitore sarà in sovrappressione di azoto, è invece necessario mantenere un flusso di azoto all'interno della canala. Allora si inserisce un ago di siringa nel setto del contenitore ricevente, dal quale uscirà un leggero flusso di azoto.

A questo punto è possibile iniziare il trasferimento del liquido: basta immergere la punta della canula al di sotto della superficie del liquido nel contenitore di partenza e la sovrappressione che andrà a crearsi nella bottiglia spingerà il liquido attraverso la canula, il quale finirà nel contenitore di destinazione, vedi Figura 4.6. Quando si è trasferito un quantitativo



Figura 4.6: Esempio di canulazione di un liquido dalla bottiglia ad un pallone. Si possono notare i setti rossi, la canula che collega i due contenitori e l'ago (con il puntale ricoperto di parafilm) applicato per lo sfiato del gas.

sufficiente di liquido basta sollevare la canula al di sopra della superficie del liquido nel contenitore di partenza e questa si svuoterà del liquido rimasto e riprenderà a fluire azoto.

Per rimuovere la canula, si inizia rimuovendo l'ago della siringa dal contenitore di destinazione. Si rimuove quindi anche la canula da questo ed infine la si rimuove anche dalla bottiglia di partenza. Questa è la procedura corretta per assicurarsi di non contaminare l'atmosfera all'interno dell'apparato o della bottiglia di stoccaggio del solvente anidro.

Si procede quindi a canulare, seguendo la procedura appena descritta, 100 mL di 1-clorobutano all'interno del gocciolatore, vedi Figura 4.7. A questo punto è necessario trasferirli all'interno del pallone dove è già presente la polvere di magnesio. Per fare quest'operazione è necessario un *polmone*, il quale ha lo scopo di consentire il fluire del 1-clorobutano dal gocciolatore nel pallone. Infatti man mano che il liquido esce dal gocciolatore, al di sopra di questo si crea una depressione che deve essere bilanciata iniettando del gas inerte attraverso il setto. E' quindi necessario disporre di un ulteriore contenitore pulito e secco, dotato di un setto e di un rubinetto: si collega il rubinetto alla linea di azoto e dopo aver effettuato i cicli di lavaggio vuoto/azoto del tubo di collegamento, si mette in sovrappressione il contenitore. Quindi, esattamente come nella canulazione, si inserisce la canula nel polmone e si attende che questa venga lavata dal flusso di azoto uscente. Si può quindi inserire la canula nel setto del gocciolatore per fornire la pressione necessaria a far scendere il liquido. Nel nostro caso, si è utilizzata la bottiglia di 1-clorobutano come polmone, lasciano la canula inserita nei due setti di gomma.

L'utilizzo del polmone, per quanto necessario, non garantisce che il liquido esca dal gocciolatore e precipiti nel pallone in quanto la pressione all'interno di quest'ultimo potrebbe essere maggiore di quella al di sopra del gocciolatore. In tal



Figura 4.7: Procedura di canulazione del 1-clorobutano nel gocciolatore dell'apparato, eseguita secondo la procedura descritta a pagina 111.

caso si formeranno delle bolle nel gocciolatore. Bisogna allora agire sui rubinetti dell'apparato (in particolare, normalmente si apre il rubinetto dello sfiato) per diminuire la pressione all'interno del pallone e consentire al 1-clorobutano di fluire. Per precauzione, non si svuota mai completamente il gocciolatore, lasciando sempre qualche mL di liquido sul fondo per impedire all'atmosfera all'interno del gocciolatore di miselarsi con quella del pallone (per quanto siano entrambe inerti e secche). Inizialmente si versano 200 mL di 1-clorobutano nel pallone, poi si pone un agitatore/riscaldatore elettrico su un elevatore e ci si posiziona sopra un bagno d'olio con un ancorotta magnetica all'interno. Tramite l'elevatore si solleva il tutto e si immerge parzialmente il pallone nel bagno d'olio in modo da poter riscaldare il composto in esso contenuto. Si pone un termometro nel bagno d'olio per tenerne controllata la temperatura. Si accende quindi l'agitatore ed il riscaldatore: le ancorotte contenute nel bagno d'olio e all'interno del pallone, verranno trascinate dal campo magnetico rotante generato e mescoleranno sia l'olio che il 1-clorobutano permettendo una distribuzione uniforme del calore.

Si porta il bagno d'olio ad una temperatura di almeno 80 °C (la temperatura di ebollizione del 1-clorobutano è di 78 °C). Nel frattempo che il bagno si scalda, si collega la camicia esterna del ricadere a bolle alla rete idrica in equicorrente così che questo si riempia uniformemente d'acqua. Quando il 1-clorobutano avrà raggiunto la temperatura di ebollizione, il suo vapore tenderà ad uscire attraverso lo sfiato posto sulla sommità del ricadere, ma entrando in contatto con le pareti fredde di questo, raffreddate dall'acqua corrente, condenserà riprecipitando nel pallone. Si utilizza questo sistema per poter fornire energia termica alla soluzione senza perdere materiale per evaporazione. Si deve prestare attenzione che non si formi condensa anche all'interno del tubo di alimentazione dell'azoto.

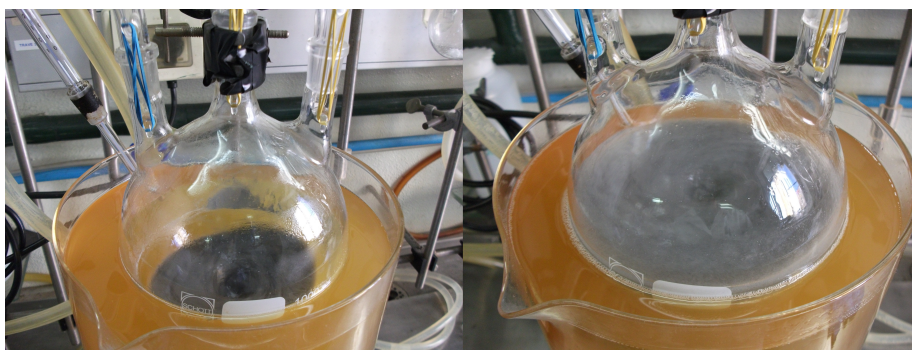


Figura 4.8: Confronto visivo tra il colore della soluzione all'inizio della sintesi e dopo 3 ore di riflussaggio: la polvere di magnesio metallico (grigio scuro) ha reagito con il 1-clorobutano per formare il δ -[MgCl₂]_n (povere grigio chiaro).



Figura 4.9: Fotografia del processo di essiccazione del δ -[MgCl₂]_n: dal pallone sono stati rimossi il gocciolatore ed il ricadere, si fa evaporare il solvente facendo il vuoto all'interno del pallone e lo si fa condensare all'interno di due trappole immerse in azoto liquido visibili sulla destra. Il pallone è immerso in un bagno d'acqua per evitare che la temperatura scenda troppo.

Si lascia il sistema a riflussare per almeno 3 ore e nel frattempo si aggiungerà altro 1-clorobutano fino ad un totale di 600 mL. Si vedrà lentamente il colore della polvere di magnesio cambiare da un grigio scuro ad un grigio bianco, segno che la reazione sta procedendo correttamente, vedi Figura 4.8. Eventuali punti in cui dovesse apparire una colorazione rosa, indicano che il sistema è stato contaminato da acqua e la sintesi deve essere rifatta.

A questo punto si spegna il riscaldatore, ma non l'agitatore, si abbassa l'elevatore e si toglie il bagno d'olio caldo per lasciar raffreddare la soluzione in aria. Si immerge poi il pallone in un bagno d'acqua e lo si continua ad agitare, il bagno d'acqua servirà inizialmente per assorbire il calore durante la fase di evaporazione e successivamente come fonte di calore per la fase di evaporazione del solvente. Sempre mantenendo l'interno dell'apparato in sovrappressione, si toglie il gocciolatore e lo si sostituisce velocemente con un tappo in vetro, il quale verrà fissato con gli elastici e sigillato con del parafilm. Allo stesso modo, si toglie il ricadere dal collo centrale del pallone e lo sostituisco con un tappo che andrà fissato con il parafilm e gli elastici.

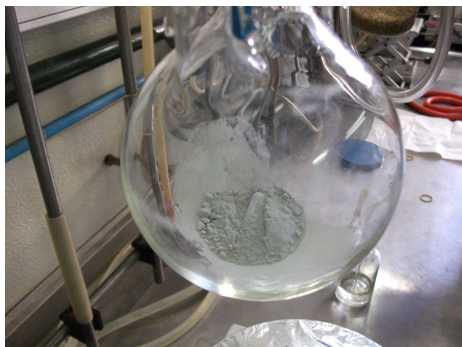


Figura 4.10: Risultato finale della sintesi: la polvere di δ -[MgCl₂]_n rimane sul fondo del pallone assieme all'ancoretta magnetica, si può notare il caratteristico colore grigio chiaro che indica il corretto avvenimento della reazione.

Si procede ora con la fase di essiccazione del δ -[MgCl₂]_n, per far ciò bisogna evaporare tutto il solvente. Si preferisce effettuare quest'operazione non riscaldando la soluzione, ma effettuando il vuoto all'interno del pallone e facendo condensare il solvente con delle trappole, vedi Figura 4.9. Si preparano quindi due trappole di grosse dimensioni collegate in successione e le si immergono in altrettanti dewar contenenti azoto liquido. Si scollega la prima trappola alla pompa da vuoto, mentre la seconda la si collega al rubinetto presente sul pallone, dopo averlo ovviamente chiuso e aver tolto il tubo di collegamento con la linea di azoto. Si avvia quindi la pompa da vuoto la quale svuoterà inizialmente tutti i tubi dell'aria presente e quando ha raggiunto un grado di vuoto sufficientemente alto, si apre il rubinetto del pallone. Il solvente inizierà così ad evaporare: si deve tenere il tutto agitato per favorire la formazione di bolle di piccole dimensioni, altrimenti un'evaporazione vigorosa provocherebbe uno sporcamento del pallone che renderebbe più difficile recuperare il sale sintetizzato. Il bagno d'acqua è necessario per evitare che il pallone si raffreddi troppo durante questa fase che potrebbe portare alla formazione di ghiaccio al suo esterno. Il solvente evaporato attraverserà le due trappole e condenserà sulle pareti interne, le quali sono alla temperatura dell'azoto liquido.

Bisogna regolarmente controllare il livello raggiunto dal solvente all'interno delle trappole e sostituirle prima che ce ne sia troppo all'interno, altrimenti non assolvono più allo scopo a cui sono preposte ed il solvente finirebbe nella pompa da vuoto. Per sostituire le trappole, come prima cosa si chiude il rubinetto del pallone e poi si stacca il tubo di collegamento dal pallone. Se si staccasse il tubo prima dall'ultima trappola, la depressione presente all'interno dei tubi di collegamento aspirerebbe il solvente presente all'interno delle trappole. Si sostituisce quindi la trappola con una vuota, si riposizionano i tubi di collegamento e i dewar di azoto liquido ed infine si ricollega la pompa da vuoto. Quando il vuoto raggiunge un livello maggiore o uguale a quello presente prima di chiudere il rubinetto del pallone, si può procedere con l'apertura del rubinetto e proseguire con l'operazione di essiccazione del sale. Altrimenti, se il vuoto all'interno del pallone fosse maggiore di quello presente nelle tubature, all'apertura del rubinetto esisterebbe il rischio che il pallone aspiri al suo interno l'aria contenuta nei tubi e quindi potrebbe contaminarsi il prodotto della sintesi.

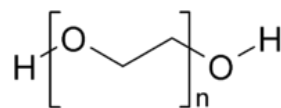


Figura 4.11: Formula di struttura del polietilenglicole, $n \simeq 9$.

Una volta evaporato tutto il solvente, sul fondo del pallone rimarrà l'ancoretta magnetica ed una polvere grigio chiaro che è il risultato della nostra sintesi: $\delta - [\text{MgCl}_2]_n$, vedi Figura 4.10. A questo punto si chiude il rubinetto del pallone e si scollega il tubo di gomma che lo collega alle trappole. Si sigilla quindi il rubinetto con del parafilm e si assicurano i tappi ed il rubinetto stesso al pallone con del nastro adesivo. Infatti il pallone verrà portato subito all'interno del dry box in quanto al suo interno è presente il vuoto ed è facile che il prodotto si contami in caso trafile dell'aria. Il nastro adesivo è necessario per evitare che i tappi si sfilino durante i cicli di lavaggio nella precamera del dry box. Dopo aver portato il pallone all'interno del dry box, è possibile aprire uno dei colli e pulirlo accuratamente. Quindi con l'ausilio di una spatolina, si raccoglie tutto il sale presente sul fondo e sulle pareti del pallone e lo si divide tra le due bottiglie da 250 mL, preparate in precedenza. Infatti metà del sale verrà utilizzato così com'è per la preparazione del primo elettrolita a base di PEG400, mentre il secondo verrà disciolto in un liquido ionico. In entrambe le bottigliette si inserisce un'ancoretta magnetica che servirà per la fase di dissoluzione del sale.

4.2 Elettrolita PEG400/ $\delta - [\text{MgCl}_2]_n$

Il primo elettrolita per batterie al magnesio che si vuol studiare in questo lavoro, è basato su un polimero organico denominato PEG400. La formula di struttura del PEG400 è rappresentata in Figura 4.11. Questo composto è un polietere di massa molecolare media di 400 g mol^{-1} . La sua bassa temperatura di fusione (circa 5°C) permette di mantenerlo liquido in condizioni operative normali e nel momento in cui vi è aggiunto il sale di magnesio, rimane liquido fino a temperature di -10°C . Inoltre questo polimero è termicamente stabile fino a temperature di 250°C .

Il range di temperatura, entro il quale è stabile un elettrolita realizzato utilizzando il PEG400 come base polimerica, è quindi molto ampio e comprende l'intera fascia di applicazioni normali per le batterie. Inoltre il PEG400 presenta altri enormi vantaggi, quali l'alta stabilità chimica ed elettrochimica, la non tossicità (viene ampiamente utilizzato come base per la preparazione di farmaci), la bassa volatilità e la non infiammabilità. Risulta quindi un ottimo materiale per realizzare elettroliti per batterie a basso costo, a basso impatto ambientale nel caso di dispersione nell'ambiente e di ottime proprietà termiche e chimiche. Ovviamente ci sono anche degli svantaggi legati a questo materiale, primo tra tutti l'alta igroscopicità. Bisogna quindi lavorare sempre in atmosfera inerte, priva di ossigeno ed acqua per evitare di contaminare il materiale, modificandone le prestazioni.

Inoltre il PEG400, come matrice polimerica per realizzare elettroliti polimerici, è studiato da più di 30 anni ed esiste molta bibliografia su di esso. E' quindi un



Figura 4.12: Filtrazione in atmosfera inerte della soluzione satura di PEG400 e δ -[MgCl₂]_n: si utilizza un imbuto a setto poroso ed una beuta codata. All'interno della beuta viene fatto il vuoto per consentire la filtrazione del composto che si presenta molto denso e viscoso.

polimero modello di cui si ha una conoscenza approfondita, il che permette di evidenziare al meglio l'effetto della presenza del sale disciolto al suo interno.

Per tutti questi motivi si è scelto il PEG400 come base per il primo elettrolita di magnesio studiato. Come tutti gli elettroliti, questo si comporta da dielettrico in assenza di sali in esso disciolti ($\sigma_{DC} \simeq 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ [51]). Quando il δ -[MgCl₂]_n viene disciolto nel polimero, questo si dissocia parzialmente consentendo, in prima approssimazione, la migrazione degli ioni Mg²⁺ all'interno della matrice polimerica. Gli ioni di magnesio trasportano la carica dall'anodo al catodo, ma al contempo il polimero separa elettricamente l'anodo e il catodo, obbligando gli elettroni a percorrere un circuito esterno, attraverso il quale sarà possibile produrre del lavoro elettrico.

Il PEG400 è acquistato da *Sigma Aldrich* [52] e per ottenerne la forma anidra è stato necessario riscaldarlo ad una temperatura di 100 °C in vuoto rotativo (10⁻³ bar) per 3 settimane. In questo modo è stata rimossa tutta l'acqua contenuta al suo interno, successivamente lo si è conservato all'interno del dry box. Si presenta perfettamente trasparente e di alta viscosità. Per la preparazione dell'elettrolita, si versano circa 100 mL di polietilenglicole nella prima bottiglietta contenente il δ -[MgCl₂]_n preparato secondo la procedura descritta nel capitolo 4.1 a pagina 106 e l'ancoretta magnetica. L'intera operazione viene svolta all'interno del dry box. Si pone quindi la bottiglietta su un agitatore/riscaldatore e si scalda il composto ad una temperatura di circa 100 °C, per favorire la dissoluzione del sale e si agita il tutto. Si lascia in agitazione il composto per un paio di giorni, a quel punto la soluzione sarà satura di sale.

Non tutto il sale si sarà disciolto ed è quindi necessario separare l'insoluto per avere un elettrolita omogeneo. L'elettrolita si presenta estremamente viscoso e opaco, di colorazione grigia e leggermente verde, per effetto della complessazione degli ioni Mg²⁺ in esso contenuto e si nota la presenza di particelle di sale insoluto in sospensione. E' quindi necessario filtrare il composto, si utilizzano

l'imbutto con il setto poroso e la beuta codata descritti in precedenza, vedi Figura 4.12. La beuta viene collegata ad una pompa da vuoto per favorire la filtrazione, altrimenti impossibile vista l'alta viscosità del composto. Anche con l'utilizzo della filtrazione sotto vuoto, per la completa filtrazione del composto sono necessari alcuni giorni.

Una volta effettuata la filtrazione, l'elettrolita si presenta trasparente, di colore leggermente verde, senza presenza di particelle in sospensione. Sul setto del filtro, infatti, rimane tutto il sale di magnesio che non si è disciolto. Si procede quindi alla determinazione della concentrazione, in termini di magnesio, dell'elettrolita. Per quest'operazione si utilizza un ICP-AES (*Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy*). Lo strumento richiede però la mineralizzazione dei campioni per poter essere misurati, per rimuovere la parte organica del campione

mineralizzazione Si preleva una massa nota del materiale che si vuole analizzare, in questa fase non è necessario mantenere il materiale in atmosfera inerte, in quanto anche se dovesse subire modificazioni a causa di ossigeno e acqua, non cambierebbe la concentrazione degli atomi di magnesio rispetto alla massa totale di campione. L'operazione di mineralizzazione deve essere eseguita sotto cappa aspirante e con estrema cautela per impedire qualsiasi tipo di contaminazione, vista l'alta sensibilità dello strumento. Si pone quindi il campione all'interno di un crogiolo di ceramica e gli si aggiunge dell'acqua regia (composta per tre parti di acido cloridrico e una parte di acido nitrico). Si riscalda il tutto tramite un bunsen e si continua ad aggiungere acqua regia man mano che questa evapora. Dopo un tempo variabile a seconda del tipo di materiale e della sua quantità, l'intero campione sarà mineralizzato: i metalli in esso presenti saranno sotto forma di ioni in soluzione, mentre le catene polimeriche saranno state decomposte per azione degli acidi. Si riduce quindi il volume della soluzione e la si lascia raffreddare fino a temperatura ambiente.

Si travasa quindi il campione in un matraccio tarato, pulito accuratamente, e si porta a volume con acqua bidistillata o acqua regia a seconda delle necessità. A questo punto il campione è pronto per essere analizzato tramite l'ICP-AES.

Dopo aver effettuata la misurazione del campione preparato secondo la procedura precedentemente descritta, nota la massa iniziale di materiale, il volume a cui è stato portato il campione mineralizzato e la concentrazione di ioni magnesio determinata dallo strumento, è possibile determinare la concentrazione per unità di massa di ioni magnesio all'interno dell'elettrolita.

L'elettrolita così preparato sarà denominato *soluzione madre* in quando è l'elettrolita a concentrazione più alta di cui si dispone. Questo sarà usato per produrre elettroliti di concentrazioni inferiori tramite diluizione con PEG400 puro. Si versa la soluzione madre in una bottiglietta sufficientemente grande e la si conserva per le operazioni successive, conservandola sempre all'interno del dry box.

Si procede quindi stabilendo le concentrazioni indicative dei vari elettroliti che si vogliono produrre, nel nostro caso si è scelto di produrre ulteriori 5 elettroliti di concentrazioni inferiori, in modo tale da disporre di un totale di 7 campioni (contando anche la soluzione madre ed il PEG400 puro). Si determinano quindi le masse di soluzione madre e PEG400 necessarie per produrre le soluzioni alle

Tabella 4.1: Concentrazione degli elettroliti a base di PEG400 e δ-[MgCl₂]_n prodotti, determinata tramite ICP-AES.

campione	numero	$c_{Mg} / \text{mol kg}^{-1}$	$n=n_{Mg}/n_{PEG}$	$r=n_{Mg}/n_O$
PiM17	1	$6,84 \times 10^{-1}$	$2,84 \times 10^{-1}$	$2,96 \times 10^{-2}$
PiM18	2	$3,42 \times 10^{-1}$	$1,40 \times 10^{-1}$	$1,45 \times 10^{-2}$
PiM14	3	$1,86 \times 10^{-1}$	$7,54 \times 10^{-2}$	$7,77 \times 10^{-3}$
PiM15	4	$5,86 \times 10^{-2}$	$2,35 \times 10^{-2}$	$2,42 \times 10^{-3}$
PiM13	5	$2,02 \times 10^{-2}$	$8,08 \times 10^{-3}$	$8,33 \times 10^{-4}$
PiM11	6	$1,27 \times 10^{-3}$	$5,08 \times 10^{-4}$	$5,23 \times 10^{-5}$
PEG400	7	0	0	0

concentrazioni desiderate. Si preleva quindi la soluzione madre dal suo contenitore tramite una siringa pulita e se ne versa quantità variabili all'interno di 5 vial tarati, cercando di rispettare le quantità previste. Si sigillano i vial e portano fuori del box per l'operazione di pesatura, quindi li si riporta all'interno del dry box. Si ripetono i calcoli adeguandoli alle masse di soluzione madre effettivamente prelevate e ricavare di conseguenza le masse di PEG400 da aggiungere.

Tramite una siringa pulita si aggiunge il quantitativo di PEG400 desiderato nei vari vials contenenti la soluzione madre per produrre i campioni diluiti. Se necessario è possibile eseguire ulteriori pesate per avvicinarsi il più possibile alla concentrazione desiderata, senza però la necessità di essere estremamente precisi. Infine si agitano vigorosamente i vials contenenti gli elettroliti diluiti per omogeneizzare il composto. Una volta prodotti i campioni diluiti, si ripeterà per ciascuno di essi la procedura di mineralizzazione descritta a pagina 118 per determinare l'esatta concentrazione di Mg²⁺ tramite l'ICP-AES. Una volta eseguite le misure di concentrazione degli ioni magnesio, si possono elaborare i dati per produrre altre informazioni utili, quali il rapporto tra gli ioni di magnesio e le molecole di PEG400 e gli atomi di ossigeno (contenuti nella struttura del polimero). Le concentrazioni e i rapporti relativi delle specie presenti nei campioni, sono elencati in Tabella 4.1 per tutti i campioni prodotti. I vials contenenti gli elettroliti sono raffigurati in Figura 4.13, dove si può notare che la colorazione dell'elettrolita varia a seconda della concentrazione di magnesio presente, partendo da quella più verde corrispondente alla soluzione madre contenuta nella boccettina tozza in primo piano, fino ad una colorazione quasi totalmente trasparente per i campioni più diluiti. Le boccettine sono numerare e siglate per permetterne il riconoscimento.

4.3 Elettrolita EMImBF₄/δ-[MgCl₂]_n

Il secondo elettrolita per batterie al magnesio che si vuol studiare in questo lavoro, si basa su un liquido ionico. In particolare viene usato il tetrafluoroborato di 1-etil-3-metilimidazolio, in sigla EMImBF₄. La sua struttura chimica è rappresentata in Figura 4.14, dove sono evidenziati anche i possibili siti di legame dello ione tetrafluoroborato e la rappresentazione tridimensionale della molecola in una delle configurazioni possibili. I liquidi ionici sono composti

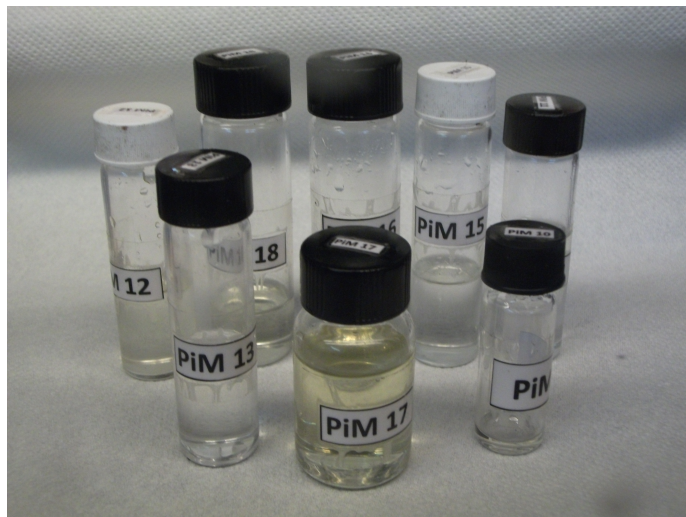


Figura 4.13: Fotografia di tutti gli elettroliti a base di PEG400 e δ -[MgCl₂]_n prodotti, stoccati all'interno del dry box. Si può notare come la colorazione vari in seguito la diminuzione di concentrazione di magnesio, partendo dal verde/trasparente fino ad un elettrolita quasi totalmente trasparente.

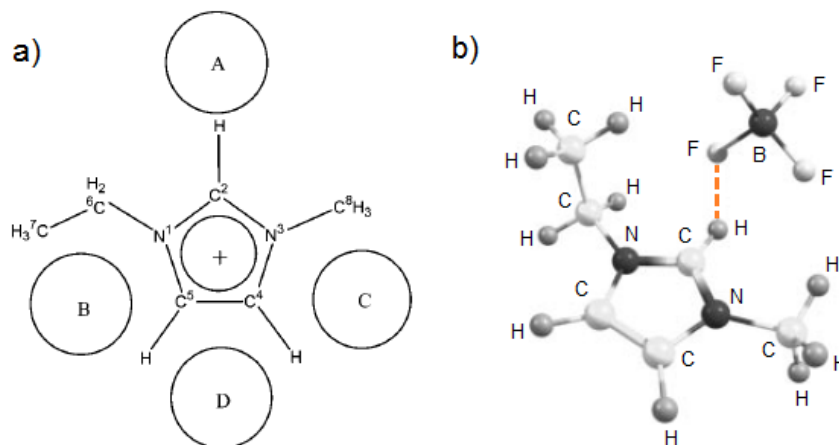


Figura 4.14: Rappresentazione di a) schema di struttura del catione [EMIm]⁺ e dei possibili siti di legame dell'anione BF₄⁻ e b) rappresentazione tridimensionale del sale con il gruppo BF₄⁻ in posizione A con il legame ionico evidenziato in arancione, ottenuta applicando la minimizzazione dell'energia libera di Gibbs. [54]



Figura 4.15: Fotografia del liquido ionico EMImBF₄ conservato all'interno del dry box: si presenta trasparente e di colore arancione quando è puro.

chimici composti esclusivamente di ioni, ma a differenza dei sali, sono liquidi a temperatura ambiente senza che sia necessaria la presenza di un solvente molecolare. Questi liquidi si comportano da dielettrici, impedendo la migrazione degli elettroni, ma garantiscono un'alta conducibilità ionica sia per la varietà di configurazioni che essi possono assumere, sia per l'alta disponibilità di siti di legame che essi offrono. Il meccanismo di conduzione, infatti, non è ancora completamente chiaro, nonostante i numerosi studi a cui sono stati sottoposti.

Il liquido ionico qui preso in considerazione, il tetrafluoroborato di 1-etil-3-metilimidazolio è stato scelto come base per la preparazione di un elettrolita per batterie al magnesio per le sue caratteristiche di stabilità termica (fino a 280 °C), il basso punto di fusione (15 °C per il liquido ionico puro), per la bassa volatilità, la non infiammabilità, l'elevata densità ionica e conducibilità ed infine per l'elevata finestra di stabilità elettrochimica. Inoltre è relativamente semplice modificare il liquido ionico in quanto composto da una molecola organica (il catione) e da un anione a base metallica, entrambi facilmente modificabili al fine di ottimizzare le prestazioni del composto.

Questo liquido ionico è stato sintetizzato e conservato all'interno del dry box per evitare contaminazioni, soprattutto da parte di ossigeno ed acqua, in quanto anche questo è estremamente igroscopico. Su di esso sono state eseguite caratterizzazioni di tipo elettrico, termico e a raggi infrarossi per ampliare il più possibile le conoscenze sul materiale e quindi migliorare l'interpretazione dei fenomeni che vi si riscontrano.

Il liquido ionico EMImBF₄ si presenta limpido e trasparente, con un marcato colore arancione, vedi Figura 4.15. La procedura di preparazione degli elettroliti a base di magnesio è molto simile a quanto visto per l'elettrolita a base di PEG400 nel capitolo 4.2 a pagina 116. Si versano 100 mL circa di liquido ionico all'interno

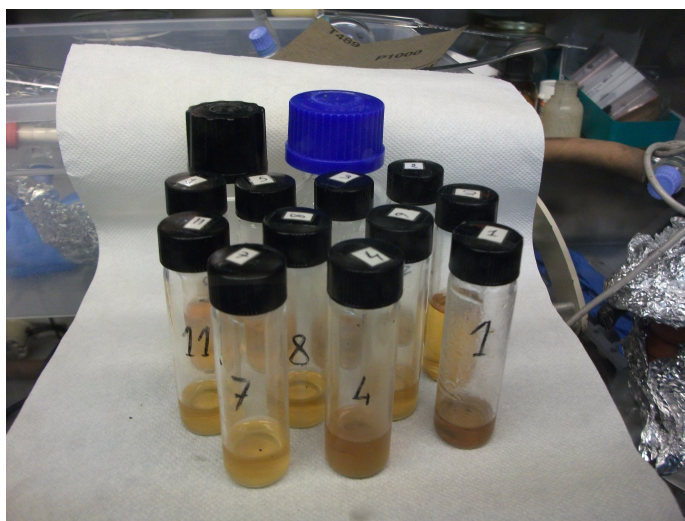


Figura 4.16: Fotografia di tutti gli elettroliti a base di EMImBF₄ e δ -[MgCl₂]_n prodotti, stoccati all'interno del dry box. Si può notare come la colorazione vari in seguendo la diminuzione di concentrazione di magnesio, partendo dal giallo scuro/grigio fino ad un elettrolita arancione/trasparente.

della seconda bottiglietta contenete il δ -[MgCl₂]_n preparato secondo la procedura descritta nel capitolo 4.1 a pagina 106 e l'ancoretta magnetica. L'operazione deve essere eseguita all'interno del dry box in atmosfera inerte. Si pone quindi la bottiglietta contenente il sale ed il liquido ionico su un riscaldatore/agitatore e si riscalda il tutto a 100 °C agitando costantemente per consentire la dissoluzione del sale nel solvente. Si lascia ad agitare per almeno un paio di giorni per assicurarsi che la soluzione si saturi di sale di magnesio.

Trascorso il tempo necessario per la dissoluzione del δ -[MgCl₂]_n, l'elettrolita si presenterà opaco e di un colore arancione/grigio in quanto è presente in sospensione il sale di magnesio insoluto. Si versa quindi la soluzioni in una *falcon* e la si sigilla accuratamente. Si porta il contenitore fuori del dry box e lo si centrifuga per mezz'ora per far precipitare l'insoluto. Si riporta quindi il tutto all'interno del dry box. Si è potuto seguire una procedura di separazione diversa rispetto al primo elettrolita in quanto il liquido ionico è molto meno viscoso del PEG400 e permette la separazione per centrifugazione.

Tramite una siringa pulita si preleva la parte superiore del centrifugato che si presenta di colore giallo scuro, tendente al grigio, presentando ancora un certo grado di torbidità, ma non imputabile alla presenza di insoluto al suo interno. L'elettrolita così prelevato viene posto all'interno di una bottiglietta di adeguate dimensioni e costituirà la *soluzione madre* per la preparazione di tutti gli elettroliti a concentrazione minore, realizzati per diluizione della soluzione madre con del liquido ionico puro.

Si procede quindi con la determinazione analitica della concentrazione di magnesio nella soluzione madre: si preleva una massa nota di essa e dopo aver eseguito la procedura di mineralizzazione, descritta a pagina 118, si effettua la misurazione tramite l'ICP-AES. Si è stabilito di produrre 11 elettroliti diluiti, per aver un riscontro più chiaro sul comportamento del materiale che si mostra

Tabella 4.2: Concentrazione degli elettroliti a base di EMImBF₄ e δ-[MgCl₂]_n prodotti, determinata tramite ICP-AES.

campione	$c_{\text{Mg}} / \text{mol kg}^{-1}$	$n=n_{\text{Mg}}/n_{\text{EMImBF}_4}$
0	$5,91 \times 10^{-1}$	$1,17 \times 10^{-1}$
1	$4,44 \times 10^{-1}$	$8,78 \times 10^{-2}$
2	$3,62 \times 10^{-1}$	$7,17 \times 10^{-2}$
3	$3,30 \times 10^{-1}$	$4,55 \times 10^{-2}$
4	$1,04 \times 10^{-1}$	$2,07 \times 10^{-2}$
5	$4,58 \times 10^{-2}$	$9,07 \times 10^{-3}$
6	$2,18 \times 10^{-2}$	$4,31 \times 10^{-3}$
7	$4,54 \times 10^{-3}$	$8,99 \times 10^{-4}$
8	$2,06 \times 10^{-3}$	$4,08 \times 10^{-4}$
9	$1,01 \times 10^{-3}$	$2,00 \times 10^{-4}$
10	$3,02 \times 10^{-4}$	$5,97 \times 10^{-5}$
11	$2,59 \times 10^{-5}$	$5,12 \times 10^{-6}$
12	0	0

abbastanza complesso e potrebbe dipendere fortemente dalla concentrazione del sale in esso disciolto. Quindi, nota la concentrazione della soluzione di partenza, è possibile stabilire a priori le concentrazioni degli elettroliti diluiti e calcolare le masse di soluzione madre e liquido ionico che è necessario prelevare per produrli.

Si preparano 11 vials puliti e tarati, poi all'interno del dry box, tramite una siringa si preleva la soluzione madre e se ne versa in ciascuno la quantità prestabilita. Si sigillano quindi i contenitori, li si porta fuori dal box e li si pesa per determinare il quantitativo esatto di elettrolita concentrato presente in ciascuno, poi li si riporta all'interno del box. Si ripetono quindi i calcoli per i quantitativi di liquido ionico da aggiungere in ciascun campione, nota la massa reale di soluzione madre presente nei vials. Tramite una siringa si versa in ciascun contenitore un quantitativo adeguato di liquido ionico puro per portare il tutto circa alla concentrazione desiderata, se necessario si possono effettuare ulteriori pesate per affinare la procedura. Infine si agitano vigorosamente gli elettroliti diluiti per renderli omogenei. Si sono quindi prodotti un totale 12 elettroliti (contando anche la soluzione madre) e anche il liquido ionico puro verrà misurato.

Come per la soluzione madre, la concentrazione del magnesio in ciascun elettrolita deve essere accuratamente determinata tramite ICP-AES. Si preleva quindi una massa nota di ciascun elettrolita diluito e lo si mineralizza, come descritto a pagina 118, per poi sottoporlo alla misurazione ICP. Una volta ricavati i dati di concentrazione del magnesio in ciascun elettrolita, si possono ricavare altri parametri come il rapporto tra gli ioni di magnesio e le molecole di liquido ionico. I dati così ricavati sono riportati nella Tabella 4.2.

Gli elettroliti prodotti, contenuti nei relativi vial stoccati in dry box, sono mostrati in Figura 4.16. Come si può vedere la colorazione degli elettroliti varia

a seconda della concentrazione di $\delta\text{-}[\text{MgCl}_2]_n$: partendo dal giallo scuro/grigio opaco della soluzione madre, si arriva ad una colorazione arancione trasparente, simile a quella del liquido ionico puro, per i campioni maggiormente diluiti.

Bisogna sottolineare che, tempo dopo la preparazione degli elettroliti, si è riscontrata una separazione di fase per alcuni campioni di concentrazione intermedia, in particolare per i campioni siglati 4, 5 e 6. Quindi, prima di qualsiasi operazione di misurazione, sono stati vigorosamente agitati per ripristinare l'omogeneità e, quando necessario, riscaldati per alcuni minuti. Questo comportamento, piuttosto strano, dovrà essere ulteriormente approfondito ed è presumibilmente imputabile alla complessità chimica del sistema.

Capitolo 5

Studio dell'elettrolita PEG400/ $\delta - [\text{MgCl}_2]_n$

Il primo elettrolita per batterie al magnesio analizzato, basato sul polimero PEG400 ed il sale delta magnesio cloruro ($\delta - [\text{MgCl}_2]_n$), è stato sintetizzato secondo la procedura descritta nel capitolo 4.2 a pagina 116. I campioni, preparati a diverse concentrazioni di sale, sono quindi stati misurati tramite l'apparato di misura descritto nel capitolo 3 a pagina 65, secondo la procedura illustrata nel capitolo 3.6 a pagina 100.

In particolare, sono state misurate le componenti reale ed immaginaria della permittività dei 6 elettroliti realizzati, a concentrazioni variabili di sale disciolto e del PEG400 puro per confronto. I dati sulle concentrazioni sono riportati nella tabella 4.1 a pagina 119. Le misure sono state eseguite nel range di frequenze massimo consentito dal network analyzer utilizzato (E5071C, *Agilent Technologies*), ovvero da 300 kHz a 20 GHz per avere informazioni sul comportamento del materiale nell'intera banda di frequenze, ma sono state ritenute corrette solo le misure compiute all'interno del range di frequenze per cui è stata progettata la sonda di misura (*Agilent Technologies - Performance Probe*), ovvero da 500 MHz a 20 GHz.

Le misure sono state effettuate in un intervallo di temperatura compreso tra 10 e 80 °C, in quanto al di sotto della temperatura minima si incorre nella solidificazione del materiale e si è preferito non estendere l'analisi al comportamento dell'elettrolita allo stato solido. Le misurazioni sono state eseguite partendo dalla temperatura più alta e via via raffreddando il campione.

In questo capitolo verranno inizialmente presentate le misure effettuate, poi il modello utilizzato per la descrizione dei fenomeni osservati ed infine l'interpretazione e la discussione dei risultati ottenuti, soffermandosi sulla descrizione fisica dei comportamenti riscontrati.

5.1 Presentazione dei risultati

Per ciascuno dei 7 campioni misurati, si ottiene uno spettro dell'andamento della componente reale ε' ed immaginaria ε'' della permittività in funzione della frequenza, per ogni temperatura. Per una migliore comprensione, i dati sono stati riportati sottoforma di grafici 3D, ove i valori di permittività sono mostrati in funzione di frequenza e temperatura (Figura 5.1-5.7). Nei grafici della permittività immaginaria sono anche mostrati gli andamenti indicativi dei picchi corrispondenti ai rilassamenti dielettrici riscontrati, di cui di discuterà in seguito.

5.2 Analisi degli spettri

Dall'analisi degli spettri è possibile individuare la presenza di tre diversi rilassamenti dielettrici nel materiale. Questi non sono visibili in tutti i campioni, in quanto le condizioni di concentrazione degli ioni Mg²⁺ e della temperatura, influiscono sui tempi caratteristici di questi eventi di rilassamento, che talvolta possono essere mascherati da altri fenomeni o possono trovarsi al di fuori del range di frequenze misurato.

Data la presenza di tre diversi eventi di rilassamento dielettrico, per i fitting dei dati è stato adottato il modello generale semplificato, applicando quanto descritto dall'equazione (2.84) a pagina 45:

$$\varepsilon_m^*(\omega) = -i \left(\frac{\sigma_{DC}}{\omega \varepsilon_0} \right)^N + \frac{\Delta\varepsilon_{\alpha_{inter}}}{[1 + (i\omega\tau_{\alpha_{inter}})^{\alpha_{inter}}]^{b_{inter}}} + \frac{\Delta\varepsilon_{\alpha_{intra}}}{[1 + (i\omega\tau_{\alpha_{intra}})^{\alpha_{intra}}]^{b_{intra}}} + \frac{\Delta\varepsilon_{\alpha_{PEG400}}}{[1 + (i\omega\tau_{\alpha_{PEG400}})^{\alpha_{PEG400}}]^{b_{PEG400}}} \quad (5.1)$$

conducibilità
INTERMOLECOLARE
INTRAMOLECOLARE
PEG400

Il primo termine esprime il contributo della conducibilità a frequenze lontane dal range investigato, mentre i tre termini successivi rappresentano tre rilassamenti dielettrici che avvengono a frequenze via via crescenti. Questi non sono visibili in tutti i campioni, ma dipendono da temperatura e concentrazione del sale. Per tale motivo i campioni sono stati suddivisi in due gruppi:

GRUPPO I composto dagli elettroliti PEG400/ δ -[MgCl₂]_n con n compreso tra 0 (PEG puro) e 5×10^{-2} . In questi elettroliti sono visibili solo i due rilassamenti dielettrici denominati *PEG400* e *intramolecolare*.

GRUPPO II formato dagli elettroliti a concentrazione maggiore di sale δ -[MgCl₂]_n, con n compreso tra 5×10^{-2} e $2,84 \times 10^{-1}$. In questi elettroliti non è visibile il rilassamento dielettrico denominato *PEG400* in quanto avviene con tempi caratteristici inferiori a quelli rilevabili e/o non è distinguibile dall'evento denominato *intramolecolare*. In questi elettroliti, però, è visibile un ulteriore fenomeno, il rilassamento dielettrico *intermolecolare*, il quale avviene a frequenze più basse. Visto che il tempo di rilassamento di questo evento diminuisce all'aumentare della concentrazione del sale di magnesio, nel GRUPPO I non è visibile perché si sviluppa a frequenze troppo basse per essere registrato.

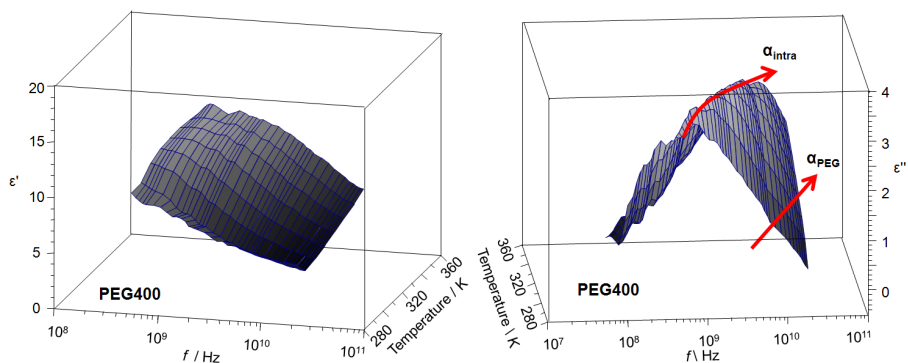


Figura 5.1: Rappresentazione tridimensionale degli spettri di permittività reale e complessa per l'elettrolita PEG400/ δ -[MgCl₂]₀ (PEG400 puro, GRUPPO I) alle varie temperature ed andamenti indicativi dei picchi riscontrati in ϵ'' .

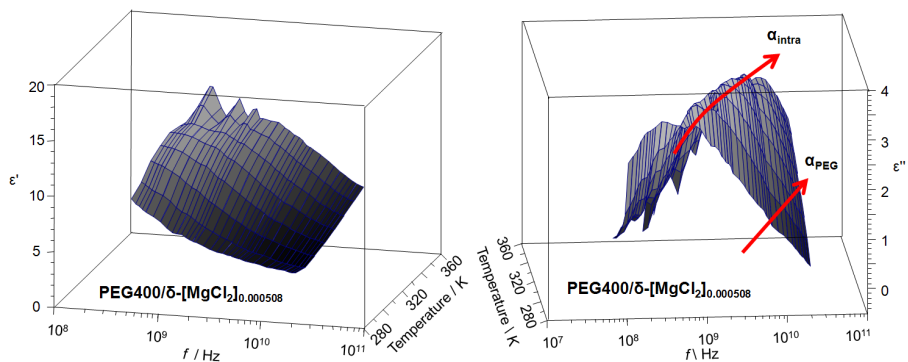


Figura 5.2: Rappresentazione tridimensionale degli spettri di permittività reale e complessa per l'elettrolita PEG400/ δ -[MgCl₂] _{$5,08 \times 10^{-4}$} (GRUPPO I) alle varie temperature ed andamenti indicativi dei picchi riscontrati in ϵ'' .

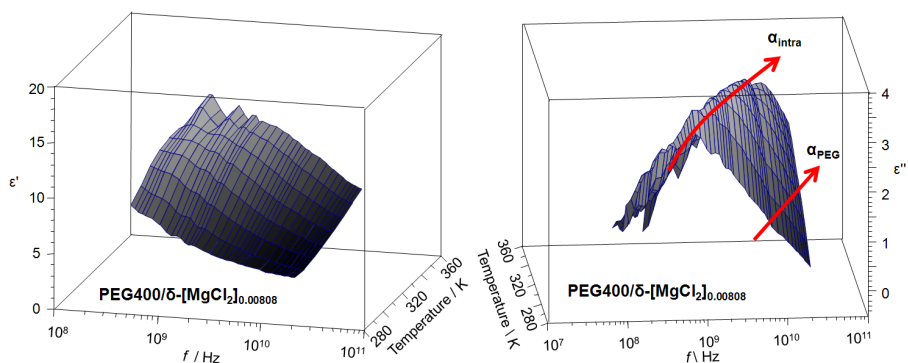


Figura 5.3: Rappresentazione tridimensionale degli spettri di permittività reale e complessa per l'elettrolita PEG400/ δ -[MgCl₂] _{$8,08 \times 10^{-3}$} (GRUPPO I) alle varie temperature ed andamenti indicativi dei picchi riscontrati in ϵ'' .

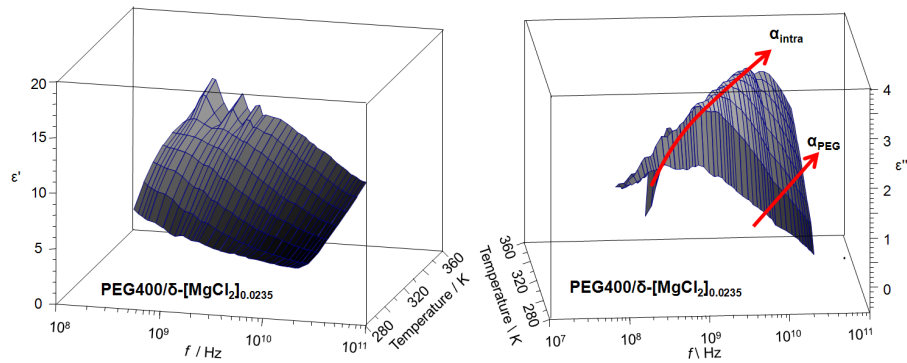


Figura 5.4: Rappresentazione tridimensionale degli spettri di permittività reale e complessa per l'elettrolita PEG400/ δ -[MgCl₂]_{2,35 × 10⁻²} (GRUPPO I) alle varie temperature ed andamenti indicativi dei picchi riscontrati in ϵ'' .

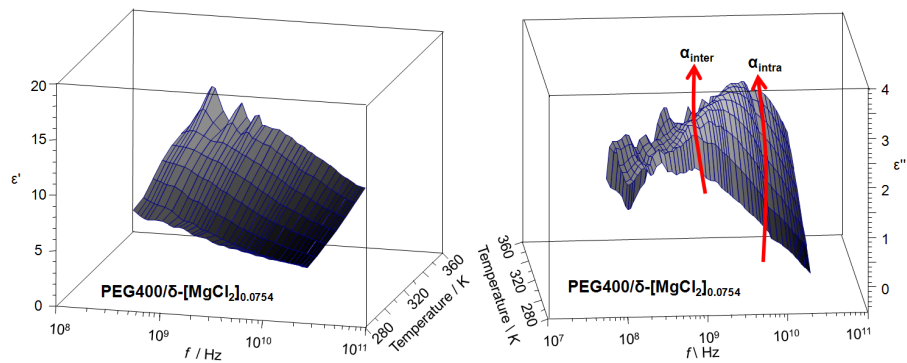


Figura 5.5: Rappresentazione tridimensionale degli spettri di permittività reale e complessa per l'elettrolita PEG400/ δ -[MgCl₂]_{7,54 × 10⁻²} (GRUPPO II) alle varie temperature ed andamenti indicativi dei picchi riscontrati in ϵ'' .

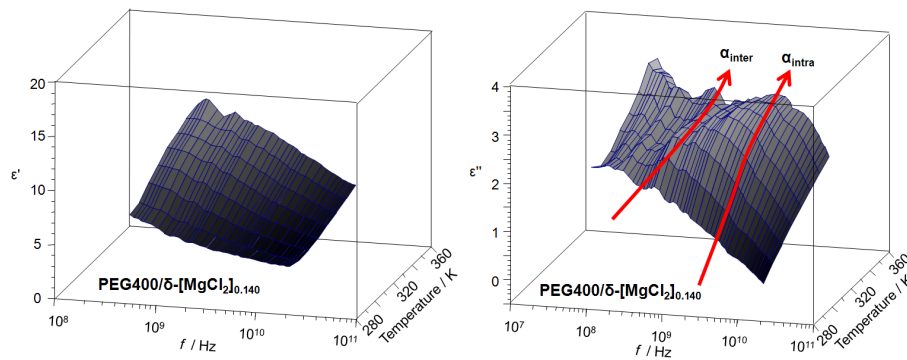


Figura 5.6: Rappresentazione tridimensionale degli spettri di permittività reale e complessa per l'elettrolita PEG400/ δ -[MgCl₂]_{1,40 × 10⁻¹} (GRUPPO II) alle varie temperature ed andamenti indicativi dei picchi riscontrati in ϵ'' .

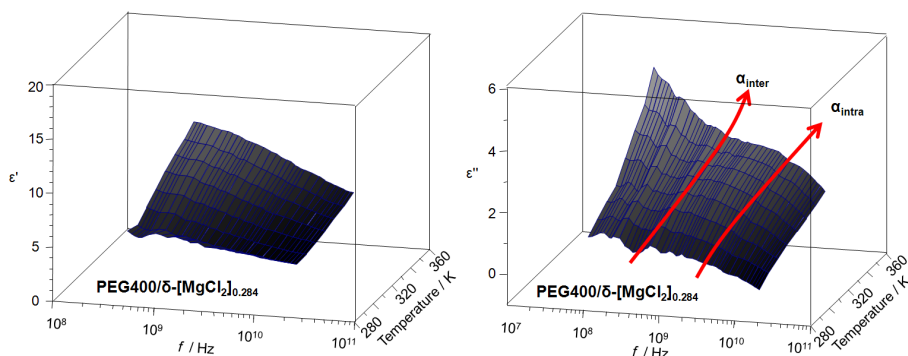


Figura 5.7: Rappresentazione tridimensionale degli spettri di permittività reale e complessa per l'elettrolita PEG400/δ-[MgCl₂]_{0.284} (GRUPPO II) alle varie temperature ed andamenti indicativi dei picchi riscontrati in ϵ'' .

In Figura 5.8 sono mostrate le curve di fitting della componente reale ed immaginaria della permittività di tre campioni, alla temperatura di 20 °C ed evidenziando le curve date dai quattro termini dell'equazione (5.1). In rosso sono riportati i dati misurati, nel range di frequenze da 100 MHz a 20 GHz e in blu la curva ottenuta dalla composizione dei singoli termini ottimizzati. In rosa è riportato il termine ϵ_0 costante (visibile solo nella componente reale della permittività), in nero il termine di conducibilità (visibile solo nella componente immaginaria della permittività), in arancione il rilassamento dielettrico denominato α_{PEG400} , in verde il rilassamento dielettrico denominato α_{intra} e in azzurro il rilassamento dielettrico denominato α_{inter} . Come si può notare, la composizione dei termini dell'equazione di fitting, cerca di mediare l'andamento dei dati, i quali presentano un discreto livello di rumore, a causa della permittività abbastanza bassa del materiale (come visto nel capitolo 3, la tecnica di misura con sonda coassiale è più performante con materiali ad alta permittività).

La procedura di fitting è stata ripetuta per tutti i elettroliti, alle varie concentrazioni e a tutte le temperature. I parametri del modello sono stati ottimizzati affinché la curva risultante dalla composizione dei vari termini dielettrici e di quello conduttivo, rispecchi il comportamento misurato.

Dopo aver eseguito il fitting di tutti i dati misurati, è stato possibile estrarre i parametri significativi, quali l'entità del rilassamento dielettrico $\Delta\epsilon$ ed i tempi di rilassamento τ , applicando le equazioni del modello generalizzato adottato. Questi parametri sono quindi stati graficati in funzione della concentrazione di magnesio e della temperatura (come $1000/T$), per permettere la comprensione dei fenomeni sottostanti.

In Figura 5.9 è rappresentato l'andamento dell'intensità dei rilassamenti dielettrici relativi ai tre eventi riscontrati, in funzione della concentrazione di magnesio nell'elettrolita e della temperatura: α_{inter} corrisponde al rilassamento dielettrico denominato *intermolecolare*, α_{intra} fa riferimento al rilassamento dielettrico denominato *intramolecolare* ed infine α_{PEG400} è associato al rilassamento dielettrico denominato *PEG400*. Il grafico è suddiviso in due zone, corrispondenti ai due gruppi individuati (GRUPPO I e GRUPPO II), per una migliore comprensione.

In Figura 5.10 è mostrato l'andamento delle frequenze caratteristiche de-

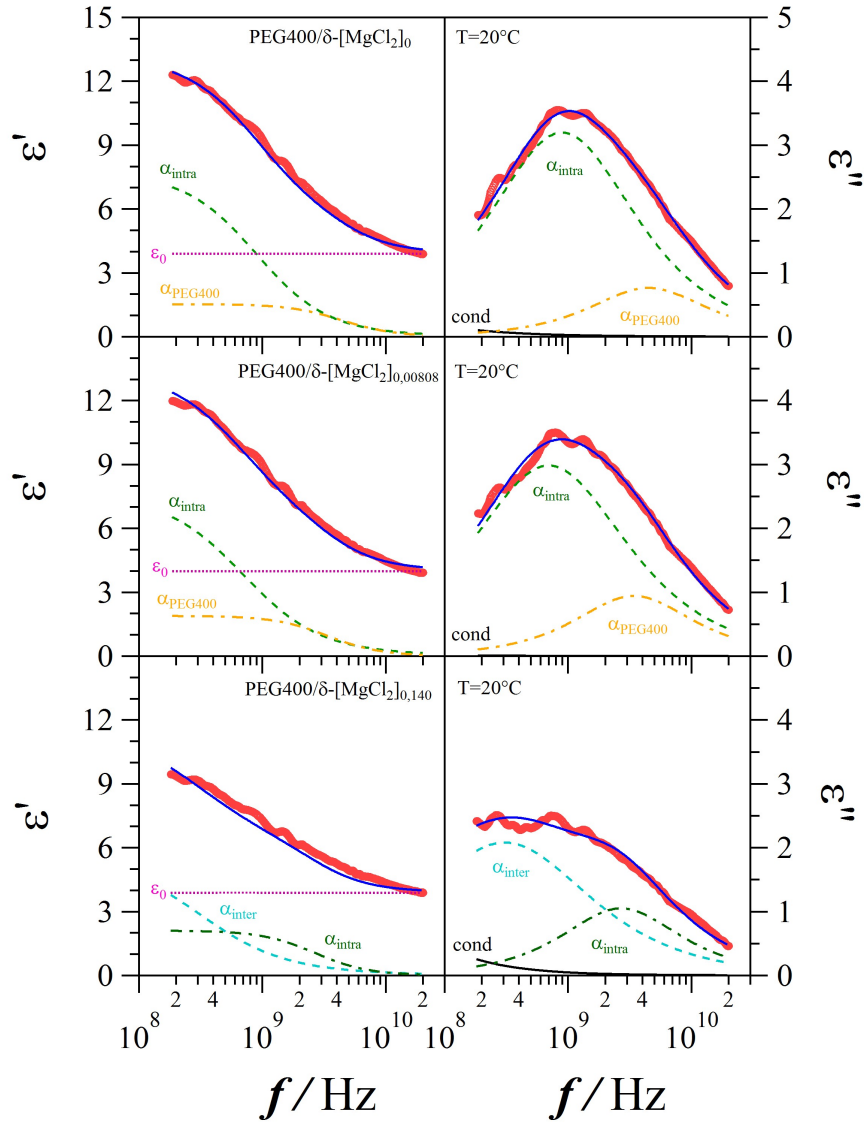


Figura 5.8: Operazione di fitting della permittività reale ed immaginaria dei dati ottenuti dalla misurazione eseguita sugli elettroliti PEG400/ δ -[MgCl₂]_n, con $n = 0$ (PEG400 puro), $n = 8,08 \times 10^{-3}$ e $n = 1,40 \times 10^{-1}$. Sono raffigurati, in colori diversi, i vari termini dell'equazione (5.1), usata come modello per l'interpretazione, in blu la composizione dei vari termini del modello ed in rosso i dati sperimentali.

gli eventi di rilassamento riscontrati (inversamente proporzionali ai tempi di rilassamento τ) in funzione della concentrazione di magnesio nell'elettrolita e della temperatura. Il grafico è suddiviso in tre aree, per una maggiore chiarezza, corrispondenti ciascuna ai tre fenomeni di rilassamento riscontrati a frequenze via via maggiori. Come spiegato in precedenza, i campioni ad alta concentrazione di sale (GRUPPO II) non presentano il rilassamento denominato *PEG400* ed identificato con α_{PEG400} , in quanto questo, per tali campioni, avviene ad una frequenza caratteristica oltre la portata della strumentazione e con intensità via via più bassa. Per lo stesso motivo, gli elettroliti a bassa concentrazione di magnesio ed il PEG400 puro, non mostrano la presenza del rilassamento indicato con α_{inter} , poiché questo si manifesta a frequenze troppo basse.

5.3 Discussione dei risultati

Come evidenziato nella sezione di analisi degli spettri, sono stati individuati tre rilassamenti dielettrici negli elettroliti a base di $\text{PEG400}/\delta\text{-}[\text{MgCl}_2]_n$ misurati. Tutti e tre sono risultati essere dei rilassamenti di modo $-\alpha$, ovvero ricollegabili alla diffusione di stati conformazionali in macromolecole (moti segmentali), costituenti il materiale analizzato, come visto nel capitolo 2.3.1 a pagina 42. Questi eventi non sono visibili in tutti i campioni realizzati, ciò evidenzia la correlazione dei fenomeni con la concentrazione degli ioni Mg^{2+} e quindi gli elettroliti sono stati suddivisi nei due gruppi precedentemente descritti.

Il rilassamento che avviene con una frequenza caratteristica più alta, denominato α_{PEG400} è visibile solo negli elettroliti a concentrazioni più basse di magnesio ($n < 5 \times 10^{-2}$) ed è associabile al moto segmentale delle catene polimeriche di PEG400 che non coordinano ioni Mg^{2+} . Questo evento è chiaramente visibile solo per temperature inferiori a 30°C , per temperature maggiori esso non è chiaramente distinguibile dall'evento α_{intra} . Questa conclusione deriva dal fatto che le catene di PEG, quando non sono influenzate da ioni, presentano un momento di dipolo minore e quindi l'entità del rilassamento dielettrico è bassa, come visibile nel grafico di $\Delta\varepsilon_i$ in Figura 5.9. All'aumentare della concentrazione di ioni Mg^{2+} , diminuisce il numero di catene di PEG400 che non coordinano alcun ione, quindi tale evento è meno visibile e scompare negli elettroliti del GRUPPO II.

Il secondo fenomeno di rilassamento riscontrato, denominato α_{intra} (*intramolecolare*), presenta frequenze caratteristiche intermedie ed è visibile in tutti gli elettroliti, ma anche nel PEG400 puro. Questo è associabile al moto segmentale delle catene di PEG400, ove lo ione di magnesio, come Mg^{2+} o MgCl^+ è coordinato da una sola catena. Infatti, il magnesio può migrare all'interno dell'elettrolita in due diversi modi [55]:

INTERMOLECOLARE quando lo ione MgCl^+ si sposta nell'elettrolita coordinato dagli atomi di ossigeno di due diverse catene di PEG400;

INTRAMOLECOLARE quando lo ione Mg^{2+} o lo ione MgCl^+ sono coordinati da una sola catena di polimero e quindi si muovono lungo di essa.

In Figura 5.11 sono rappresentati graficamente i meccanismi di conduzione degli ioni Mg^{2+} e MgCl^+ nel PEG400. A ciascuno di questi due modi, corrisponde

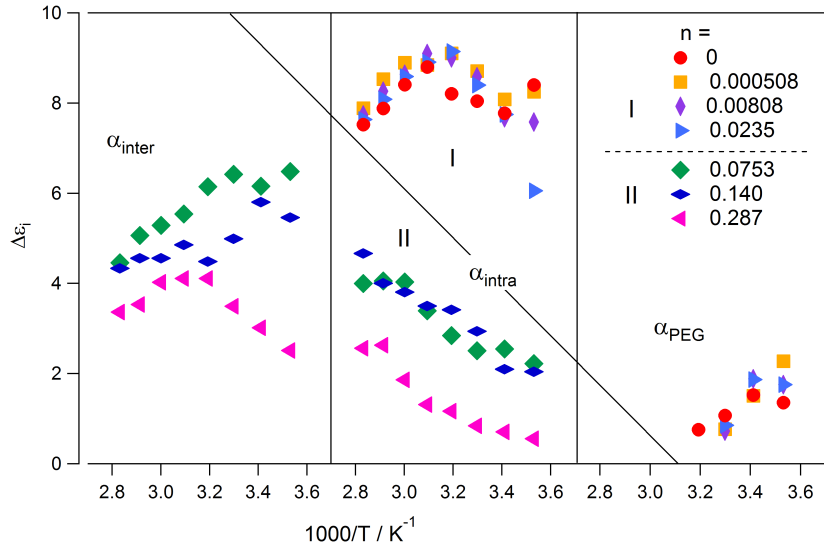


Figura 5.9: Rappresentazione dell'intensità dei rilassamenti dielettrici riscontrati negli elettroliti PEG400/ δ -[MgCl₂]_n, in funzione della concentrazione di magnesio n e della temperatura, come $1000/T$, per tutti gli elettroliti misurati e per il PEG puro. Il grafico è suddiviso in tre aree, corrispondenti ai rilassamenti dielettrici denominati *intermolecolare*, *intramolecolare* e *PEG400* ed in due zone, relative ai due gruppi in cui sono stati suddivisi gli elettroliti (GRUPPO I e GRUPPO II).

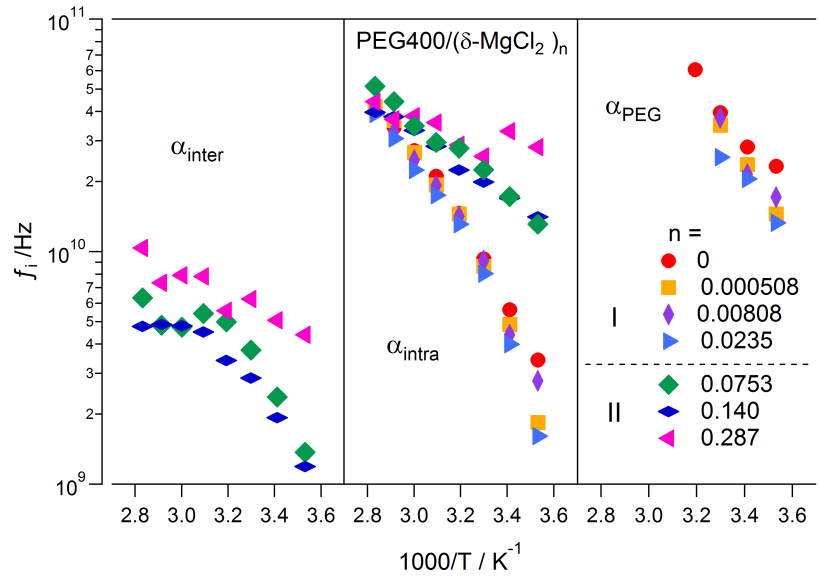


Figura 5.10: Rappresentazione della frequenza caratteristica (pari all'inverso del tempo di rilassamento τ) dei rilassamenti dielettrici riscontrati negli elettroliti PEG400/ δ -[MgCl₂]_n, in funzione della concentrazione di magnesio n e della temperatura, come $1000/T$, per tutti gli elettroliti misurati e per il PEG puro. Il grafico è suddiviso in tre aree, corrispondenti ai rilassamenti dielettrici denominati *intermolecolare*, *intramolecolare* e *PEG400*.

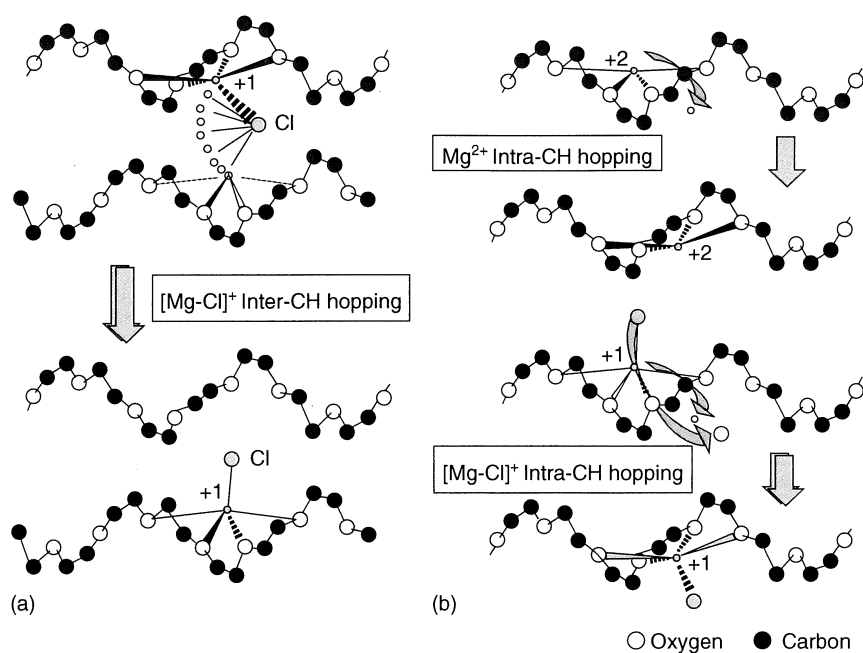


Figura 5.11: Meccanismi di *ion-hopping* riscontrabili in un elettrolita polimerico in cui è stato disciolto il sale $\delta-[MgCl_2]_n$, attraverso un modo intermolecolare (a) e intramolecolare (b). [55]

un diverso rilassamento molecolare, con tempi di rilassamento caratteristici. In questo elettrolita, sono visibili entrambi questi modi nel range di frequenze investigato. In particolare, il rilassamento dielettrico α_{intra} è, come già detto, visibile in tutti i campioni in quanto, nonostante la sua frequenza caratteristica vari con la concentrazione dell'elettrolita, resta all'interno del range di frequenza analizzato. Questo rilassamento è dunque attribuibile al moto segmentale delle catene di PEG400 che coordinano uno ione di Mg^{2+} o di uno ione $MgCl^+$, i quali si muovono lungo la stessa catena polimerica. Questo evento è riscontrabile anche nel PEG400 puro ed è imputabile ai sali in esso disciolti come residuo della sua sintesi.

Le caratteristiche di questo rilassamento variano, però, tra i due gruppi in cui sono stati divisi gli elettroliti. Negli elettroliti del GRUPPO I, i dati sembrano seguire un andamento di *Vogel-Fulcher-Tamman-Hesse* (VTFH), con pseudo energie di attivazione di $2,3 \div 3,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ e temperature T_0 comprese tra -67°C e -43°C , che sono compatibili con la temperatura di transizione vetrosa del PEG400 ($T_{g,PEG400} \simeq -60^\circ\text{C}$ [56]). Il moto segmentale è probabilmente il responsabile del movimento degli ioni di magnesio lungo la catena polimerica (trasporto intramolecolare). Questi valori di pseudo energia di attivazione sono molto simili a quanto riscontrato per la conducibilità in elettroliti a base di PEG400/ $\delta-[MgCl_2]_n$ misurati in passato [56]. Questo suffraga l'ipotesi che il moto segmentale, almeno per il GRUPPO I, è strettamente correlato al meccanismo globale di trasporto degli ioni di magnesio. Nel GRUPPO II, viceversa, il meccanismo è molto più complesso perchè il trasporto degli ioni

(presenti in maggiori quantità) può avvenire sia tramite modo intermolecolare, che intramolecolare e i rilassamenti dielettrici corrispondenti tendono a sovrapporsi. E' però interessante notare che un trend diverso di conducibilità, per gli elettroliti PEG400/ δ -[MgCl₂]_n ad alta concentrazione di magnesio, è già stato riscontrato in passato [56] ed è quindi ipotizzabile l'intervento di un meccanismo diverso dall'intramolecolare, nel trasporto degli ioni Mg²⁺.

Sempre in riferimento all'evento di rilassamento α_{intra} (*intramolecolare*), si nota un fenomeno interessante nell'andamento dell'intensità del rilassamento dielettrico $\Delta\varepsilon_{\text{intra}}$. Questo, infatti, normalmente decresce all'aumentare della temperatura, grazie alla maggiore energia disponibile nel sistema, ma negli elettroliti del GRUPPO II (alta concentrazione di magnesio), questo cresce all'aumentare della temperatura. Tale comportamento è imputabile al fatto che la maggiore energia di agitazione termica posseduta dalle catene di PEG400, all'aumentare della temperatura del sistema, sfavorisce i meccanismi di conduzione degli ioni MgCl⁺ coordinati da due catene, in quanto il sistema è meno stabile. Quindi è possibile che sempre più ioni, inizialmente coordinati agli ossigeni presenti su due catene polimeriche diverse, vengano costretti a muoversi lungo una sola catena, con un meccanismo che diventa quindi di tipo intramolecolare, man mano che aumenta la temperatura.

Infine, il terzo fenomeno di rilassamento riscontrato, denominato α_{inter} (*intermolecolare*) è visibile solo negli elettroliti con concentrazioni di magnesio $n > 5 \times 10^{-2}$ (GRUPPO II). Questo rilassamento dielettrico si verifica infatti, quando è presente un numero di ioni Mg²⁺ sufficientemente alto da rendere statisticamente rilevante la presenza catene di PEG400 che coordinano due diversi ioni di magnesio i quali possono spostarsi in modo intermolecolare e intramolecolare. Questo fenomeno è stato descritto in precedenza [55], [56] e produce un rilassamento dielettrico diverso da quello *intramolecolare*, con energie di attivazione e tempi caratteristici specifici. Infatti, lo ione MgCl⁺ tiene legate le due catene di PEG400 tramite il Cl⁻ che funge da ponte, diminuendo quindi l'ampiezza del moto segmentale delle catene di PEG400 che lo coordinano. Ciò si deduce dal fatto che la frequenza di rilassamento associata a questo moto segmentale è più bassa.

Quindi, negli elettroliti PEG400/ δ -[MgCl₂]_n, la conduzione del magnesio avviene prevalentemente tramite meccanismi di *ion-hopping* intramolecolari per basse concentrazioni di magnesio, favoriti dal moto segmentale delle catene polimeriche. Ma all'aumentare della disponibilità di cationi di magnesio, sarà possibile avere catene di PEG400 che coordinano due cationi di magnesio, i quali possono muoversi in modo intramolecolare e intermolecolare se sono solo parzialmente dissociati (MgCl⁺). Ciò diminuisce la mobilità locale di questo sistema, composto da due macromolecole di PEG400 interconnesse dal catione MgCl⁺ ed è quindi osservabile un diverso rilassamento dielettrico, con frequenze caratteristiche e quindi energie più basse.

Tutti questi eventi, a temperatura ambiente, sono riscontabili solo a frequenze superiori a 1 GHz, che fino ad ora difficilmente sono state indagate, in quanto non raggiungibili tramite le tecniche convenzionali di spettroscopia elettrica. Questi tre rilassamenti dielettrici sono stati qui, per la prima volta, osservati, descritti ed interpretati in attesa di ulteriori e più approfonditi studi.

Capitolo 6

Studio dell'elettrolita

$\text{EMImBF}_4/\delta - [\text{MgCl}_2]_n$

Il secondo elettrolita per batterie al magnesio indagato, basato sul liquido ionico EMImBF_4 ed il sale delta magnesio cloruro ($\delta - [\text{MgCl}_2]_n$), è stato sintetizzato secondo la procedura descritta nel capitolo 4.3 a pagina 119. I campioni, preparati a diverse concentrazioni di sale, sono quindi stati misurati tramite l'apparato di misura descritto nel capitolo 3 a pagina 65, secondo la procedura illustrata nel capitolo 3.6 a pagina 100.

In particolare, sono state misurate le componenti reale ed immaginaria della permittività dei 12 elettroliti realizzati, a concentrazioni variabili di sale disciolto e del liquido ionico puro, per confronto. I dati sulle concentrazioni sono riportati nella tabella 4.2 a pagina 123. Le misure sono state eseguite nel range di frequenze massimo consentito dal network analyzer utilizzato (E5071C, *Agilent Technologies*), ovvero da 300 kHz a 20 GHz per avere informazioni sul comportamento del materiale nell'intera banda di frequenze, ma sono state ritenute corrette solo le misure compiute all'interno del range di frequenze per cui è stata progettata la sonda di misura (*Agilent Technologies - Performance Probe*), ovvero da 500 MHz a 20 GHz.

Le misure sono state effettuate in un intervallo di temperatura compreso tra -10 e 80°C , in quanto al di sotto della temperatura minima si incorre nella solidificazione del materiale e si è preferito non estendere l'analisi al comportamento dell'elettrolita allo stato solido. Le misurazioni sono state eseguite partendo dalla temperatura più alta e via via raffreddando il campione.

In questo capitolo verranno inizialmente presentate le misure effettuate, poi il modello utilizzato per la descrizione dei fenomeni osservati ed infine l'interpretazione e la discussione dei risultati ottenuti, soffermandosi sulla descrizione fisica dei comportamenti riscontrati.

6.1 Presentazione dei risultati

Per ciascuno dei 13 campioni misurati, si ottiene uno spettro dell'andamento della componente reale ε' ed immaginaria ε'' della permittività in funzione della frequenza, per ogni temperatura. Per una migliore comprensione, i dati sono stati riportati sottoforma di grafici 3D, ove i valori di permittività sono mostrati in funzione di frequenza e temperatura (Figura 6.1-6.13). Nei grafici della permittività immaginaria sono anche mostrati gli andamenti indicativi dei picchi corrispondenti ai rilassamenti dielettrici riscontrati. Questo materiale presenta una conducibilità troppo elevata perché i picchi in ε'' , relativi a tali rilassamenti dielettrici, siano chiaramente visibili. Infatti per individuare la loro presenza e per permettere il loro studio, si è adottata una procedura leggermente diversa rispetto a quella utilizzata per gli elettroliti a base di PEG400 e verrà descritta in seguito.

6.2 Analisi degli spettri

Come detto in precedenza, questi elettroliti presentano una conducibilità molto elevata, la quale tende a nascondere gli effetti degli altri fenomeni minori, quali i rilassamenti dielettrici. E' però possibile sottrarre matematicamente ai dati misurati, il contributo della conducibilità dopo che si è determinato il suo valore. Una volta eseguita questa operazione, sono risultati evidenti due fenomeni di rilassamento dielettrico in tutti gli elettroliti, a parte il liquido ionico puro, il quale presenta un solo rilassamento. L'evento a frequenza più bassa è presente in tutti i campioni e a tutte le temperature, mentre quello a frequenza più alta tende ad uscire dal range di frequenza misurabile all'aumentare della temperatura. I suoi effetti sono comunque chiaramente individuabili.

Vista la presenza di due fenomeni di rilassamento dielettrico, per i fitting dei dati è stato adottato il modello generale semplificato, descritto dall'equazione (2.84) a pagina 45:

$$\varepsilon_m^*(\omega) = \underbrace{-i \left(\frac{\sigma_{DC}}{\omega \varepsilon_0} \right)^N}_{\text{conducibilità}} + \underbrace{\frac{\Delta \varepsilon_{\text{slow}}}{[1 + (i\omega \tau_{\text{slow}})^{a_{\text{slow}}}]^{b_{\text{slow}}}}}_{\text{rilassamento dielettrico } \textit{slow}} + \underbrace{\frac{\Delta \varepsilon_{\text{fast}}}{[1 + (i\omega \tau_{\text{fast}})^{a_{\text{fast}}}]^{b_{\text{fast}}}}}_{\text{rilassamento dielettrico } \textit{fast}} \quad (6.1)$$

Il primo termine esprime il contributo della conducibilità a frequenze lontane dal range investigato e viene calcolato per primo, fittando la parte a più bassa frequenza della conducibilità reale. A questo punto è possibile calcolare il suo valore per l'intero range di frequenze e sottrarlo ai dati, così da rendere evidenti anche i contributi degli altri due termini: due rilassamenti dielettrici che avvengono con tempi caratteristici diversi (definito *slow* il rilassamento a frequenza più bassa e *fast* quello a frequenza più alta). I picchi nella componente immaginaria della permittività, corrispondenti a questi due eventi, sono chiaramente visibili a basse temperature e via via che la temperatura sale, tendono ad avvicinarsi, pur restando distinguibili.

Per il fitting di questi dati, quindi, si è seguita una procedura più complicata rispetto all'elettrolita a base di PEG400. Come visto, si è inizialmente fittato il termine di conducibilità a bassa frequenza nel grafico delle componente reale

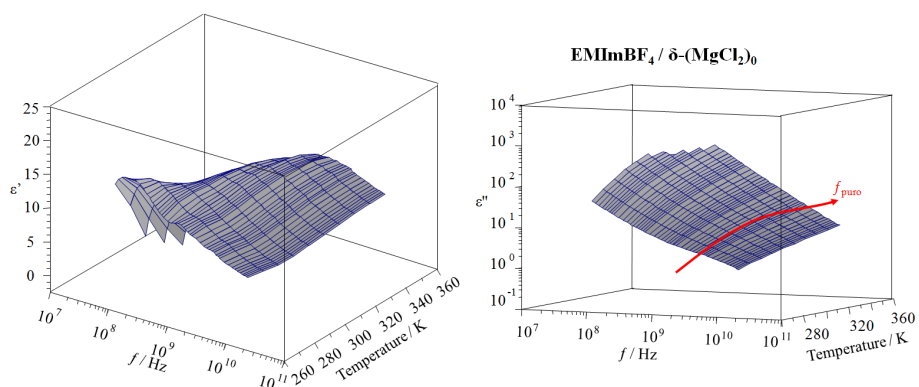


Figura 6.1: Rappresentazione tridimensionale degli spettri di permittività reale e complessa per l'elettrolita $\text{EMImBF}_4/\delta - [\text{MgCl}_2]_0$ (liquido ionico puro) alle varie temperature ed andamenti indicativi del picco riscontrato in ϵ'' .

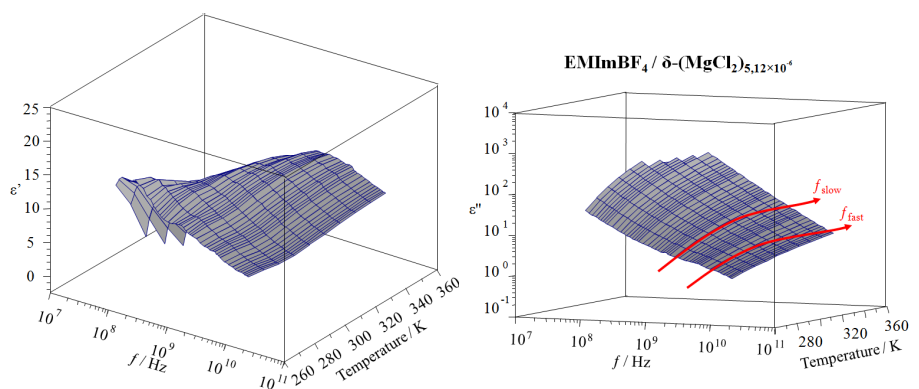


Figura 6.2: Rappresentazione tridimensionale degli spettri di permittività reale e complessa per l'elettrolita $\text{EMImBF}_4/\delta - [\text{MgCl}_2]_{5,12 \times 10^{-4}}$ alle varie temperature ed andamenti indicativi dei picchi riscontrati in ϵ'' .

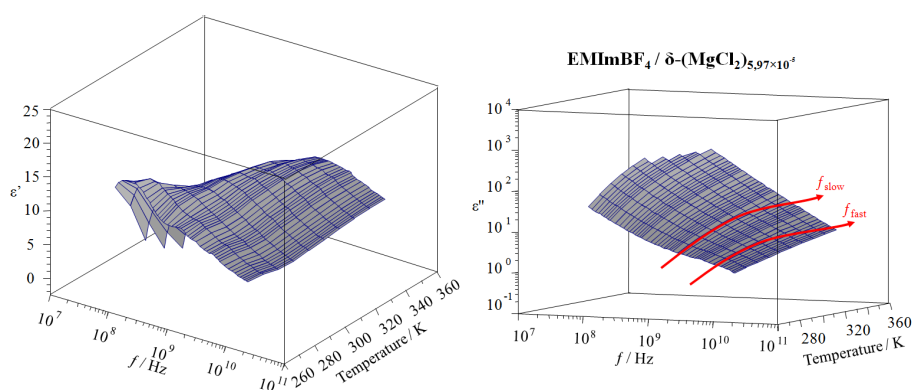


Figura 6.3: Rappresentazione tridimensionale degli spettri di permittività reale e complessa per l'elettrolita $\text{EMImBF}_4/\delta - [\text{MgCl}_2]_{5,97 \times 10^{-5}}$ alle varie temperature ed andamenti indicativi dei picchi riscontrati in ϵ'' .

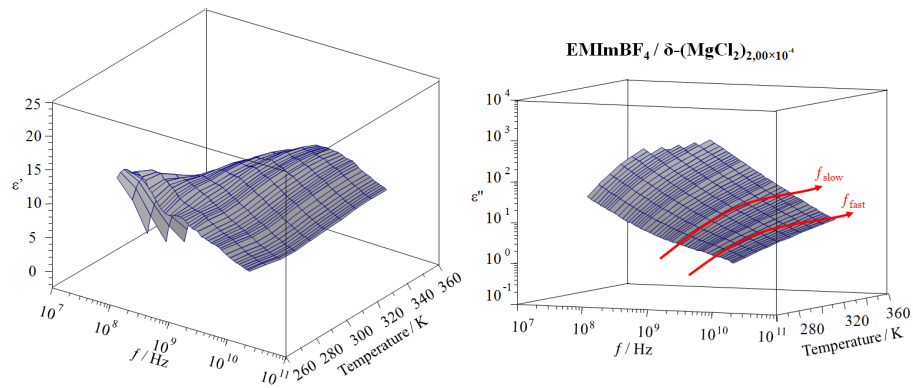


Figura 6.4: Rappresentazione tridimensionale degli spettri di permittività reale e complessa per l'elettrolita $\text{EMImBF}_4/\delta\text{-[MgCl}_2\text{]}_{2,00 \times 10^{-4}}$ alle varie temperature ed andamenti indicativi dei picchi riscontrati in ϵ'' .

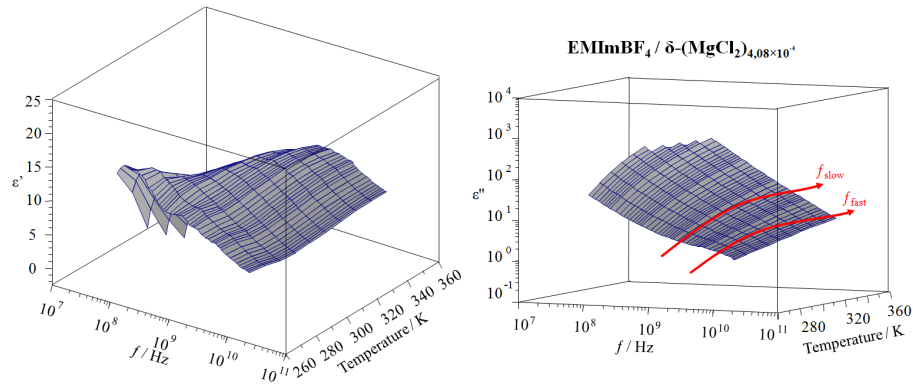


Figura 6.5: Rappresentazione tridimensionale degli spettri di permittività reale e complessa per l'elettrolita $\text{EMImBF}_4/\delta\text{-[MgCl}_2\text{]}_{4,08 \times 10^{-4}}$ alle varie temperature ed andamenti indicativi dei picchi riscontrati in ϵ'' .

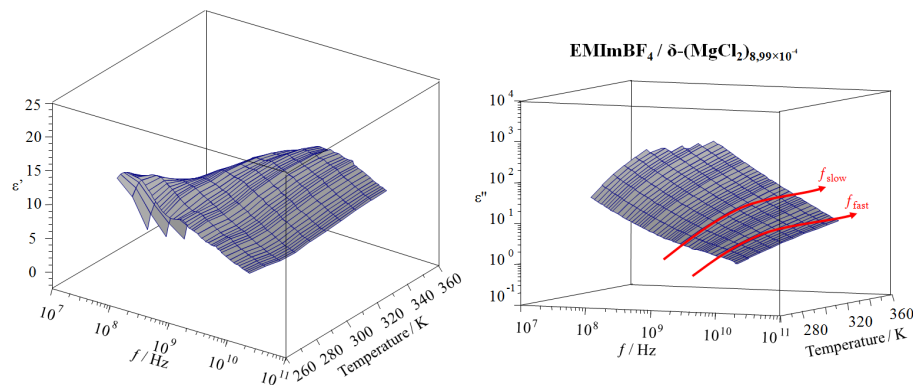


Figura 6.6: Rappresentazione tridimensionale degli spettri di permittività reale e complessa per l'elettrolita $\text{EMImBF}_4/\delta\text{-[MgCl}_2\text{]}_{8,99 \times 10^{-4}}$ alle varie temperature ed andamenti indicativi dei picchi riscontrati in ϵ'' .

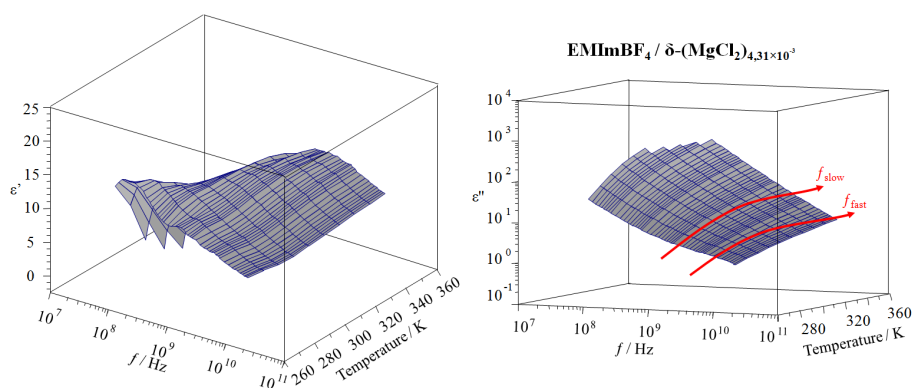


Figura 6.7: Rappresentazione tridimensionale degli spettri di permittività reale e complessa per l'elettrolita $\text{EMImBF}_4/\delta - [\text{MgCl}_2]_{4,31 \times 10^{-3}}$ alle varie temperature ed andamenti indicativi dei picchi riscontrati in ϵ'' .

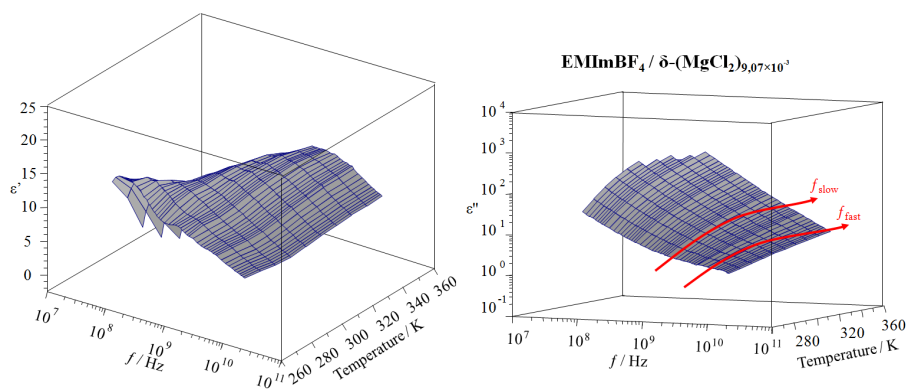


Figura 6.8: Rappresentazione tridimensionale degli spettri di permittività reale e complessa per l'elettrolita $\text{EMImBF}_4/\delta - [\text{MgCl}_2]_{9,07 \times 10^{-3}}$ alle varie temperature ed andamenti indicativi dei picchi riscontrati in ϵ'' .

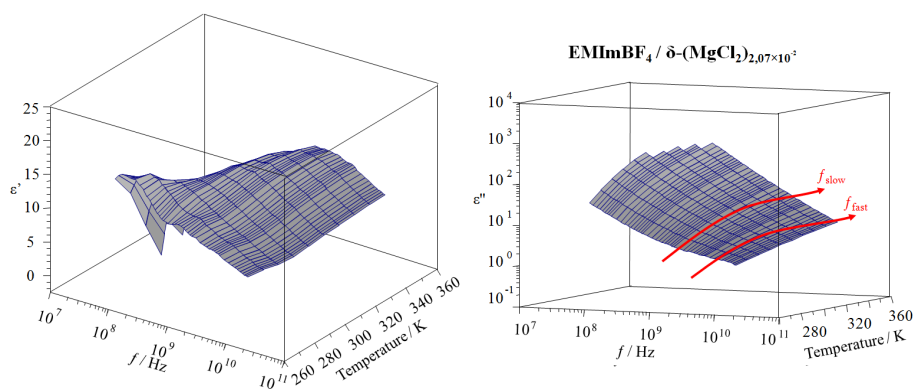


Figura 6.9: Rappresentazione tridimensionale degli spettri di permittività reale e complessa per l'elettrolita $\text{EMImBF}_4/\delta - [\text{MgCl}_2]_{2,07 \times 10^{-2}}$ alle varie temperature ed andamenti indicativi dei picchi riscontrati in ϵ'' .

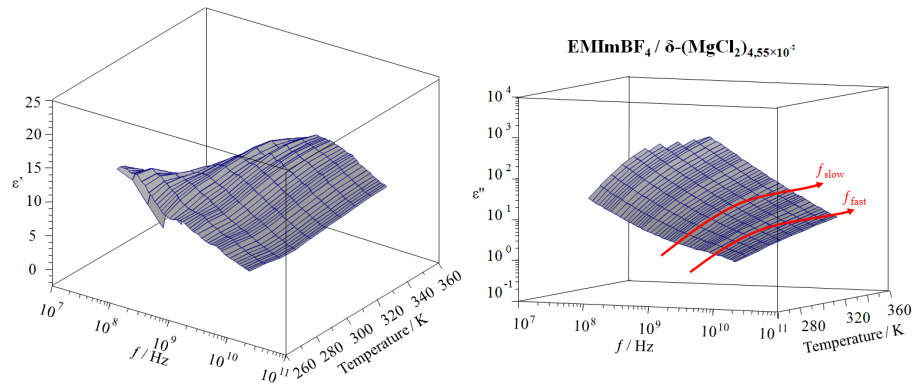


Figura 6.10: Rappresentazione tridimensionale degli spettri di permittività reale e complessa per l'elettrolita $\text{EMImBF}_4/\delta\text{-[MgCl}_2\text{]}_{4,55 \times 10^{-2}}$ alle varie temperature ed andamenti indicativi dei picchi riscontrati in ϵ'' .

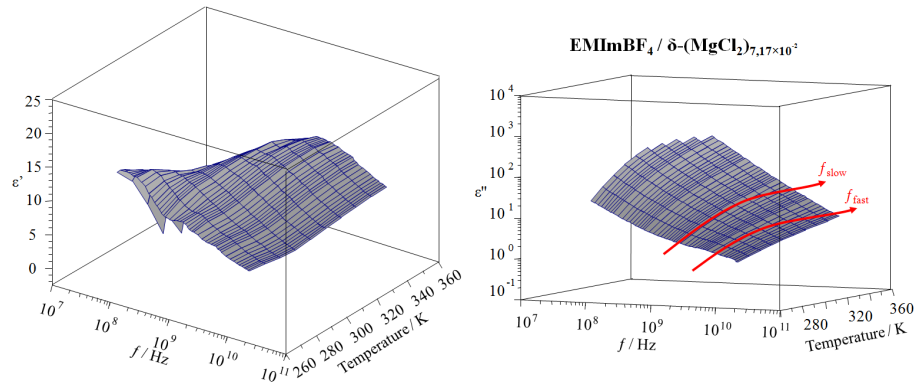


Figura 6.11: Rappresentazione tridimensionale degli spettri di permittività reale e complessa per l'elettrolita $\text{EMImBF}_4/\delta\text{-[MgCl}_2\text{]}_{7,17 \times 10^{-2}}$ alle varie temperature ed andamenti indicativi dei picchi riscontrati in ϵ'' .

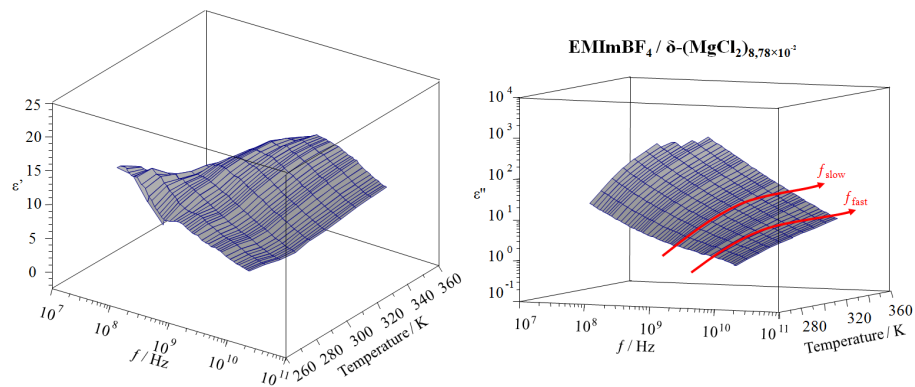


Figura 6.12: Rappresentazione tridimensionale degli spettri di permittività reale e complessa per l'elettrolita $\text{EMImBF}_4/\delta\text{-[MgCl}_2\text{]}_{8,78 \times 10^{-2}}$ alle varie temperature ed andamenti indicativi dei picchi riscontrati in ϵ'' .

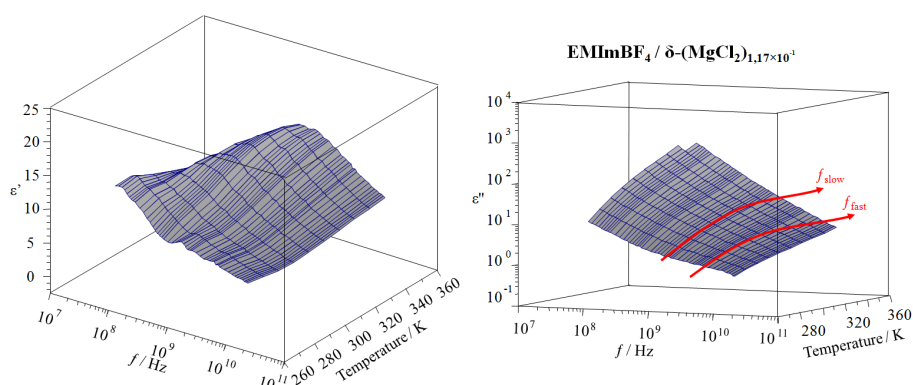


Figura 6.13: Rappresentazione tridimensionale degli spettri di permittività reale e complessa per l'elettrolita $\text{EMImBF}_4/\delta\text{-(MgCl}_2\text{)}_{1,17 \times 10^{-1}}$ alle varie temperature ed andamenti indicativi dei picchi riscontrati in ϵ'' .

della conducibilità (ricavato matematicamente dagli spettri di permittività complessa misurati). Quindi, sempre nel grafico della componente reale della conducibilità, si sono fittati i due rilassamenti dielettrici e poi, sottraendo il termine di conducibilità, i parametri del modello sono stati aggiustati nei grafici della permittività reale ed immaginaria. L'ottimizzazione iniziale dei parametri dell'equazione (6.1) è stata eseguita nel grafico della conducibilità in funzione della frequenza, perché lì gli eventi sono maggiormente visibili quando si devono studiare materiali con conducibilità alta. L'aggiustamento fine deve comunque essere fatto nei profili di permittività, in particolare nel grafico della permittività immaginaria, dopo che è stato sottratto il termine di conducibilità.

Questo processo è stato ripetuto per tutti i campioni misurati e per tutte le temperature, permettendo di ricavare i parametri di fitting. Nelle Figure 6.14-6.17 sono riportati gli esempi del fitting degli elettroliti con $n = 0$ (liquido ionico puro), $n = 4,08 \times 10^{-4}$, $n = 2,07 \times 10^{-2}$ e $n = 8,78 \times 10^{-2}$ alla temperatura di 10°C . Per ciascun campione sono riportati quattro profili: in alto sono rappresentati gli andamenti della componente reale di permittività e conducibilità, in funzione della frequenza; in basso è riportato prima l'andamento della componente immaginaria della permittività, così come è misurata e poi lo stesso parametro dopo che è stato sottratto il termine di conducibilità. È evidente l'effetto della sottrazione, che rende chiaramente visibili i picchi corrispondenti ai rilassamenti dielettrici, che altrimenti non sarebbe stato possibile fittare. In ciascun grafico sono riportate le singole componenti dell'equazione (6.1), usata come modello per descrivere il comportamento del materiale: in viola è rappresentato il contributo del termine costante ϵ_0 (visibile solo in ϵ'), in nero il contributo della conducibilità (visibile in σ' e ϵ'' prima della sua sottrazione), mentre in arancione e verde sono mostrati i due rilassamenti dielettrici. I punti rossi sono i dati sperimentali, mentre la curva blu risulta dalla somma dei contributi di tutti i termini del modello.

Osservando la componente immaginaria della permittività, dopo la sottrazione del termine di conducibilità, a questa temperatura, risultano ben visibili i due picchi, corrispondenti ai due rilassamenti dielettrici, in tutti i campioni, meno che nel liquido ionico puro. Questo lascia presupporre che la presenza del

secondo picco sia direttamente correlabile al $\delta\text{-[MgCl}_2\text{]}_n$ disciolto nell'elettrolita, il quale scompone il rilassamento dielettrico che si manifesta nel liquido ionico puro, in due eventi distinti.

Dopo aver eseguito il fitting di tutti i dati misurati, è stato possibile estrarre i parametri significativi, quali l'entità del rilassamento dielettrico $\Delta\varepsilon$, i tempi di rilassamento τ ed il valore della conducibilità σ_0 , applicando le equazioni del modello generalizzato adottato. Questi parametri sono quindi stati graficati in funzione della concentrazione di magnesio e della temperatura (come $1/T$), per permettere la comprensione dei fenomeni sottostanti.

In Figura 6.18 è presentato l'andamento della frequenza caratteristica del rilassamento dielettrico riscontrato a più bassa frequenza (*slow*), in funzione della concentrazione di magnesio nell'elettrolita e della temperatura. In questo grafico è mostrato anche l'andamento del rilassamento dielettrico individuato nel liquido ionico puro, in quanto le frequenze sono compatibili, ma i fenomeni correlabili sono diversi. Nel grafico sono riportati i fit ottenuti tramite l'*Equazione di Vogel-Tamman-Fulcher* (VTF) (2.82), descritta a pagina 44 nel capitolo 2.3.1. Si può individuare una transizione ad una temperatura di circa 20°C e per tale motivo il grafico è stato suddiviso in due zone: quella di bassa temperatura (I), ove l'aumento della frequenza caratteristica è più alto con l'aumentare della temperatura rispetto alla zona ad alta temperatura (II), in cui l'incremento è meno marcato. Si può notare che tale transizione sembra essere spostata ad una temperatura più bassa per l'elettrolita più concentrato (circa 10°C). E' individuabile una transizione analoga nel liquido ionico puro, ma ad una temperatura più elevata (circa 40°C).

In Figura 6.19 è mostrato l'andamento dell'intensità del rilassamento dielettrico a frequenza più bassa, in funzione della concentrazione di magnesio nell'elettrolita e della temperatura. E' riportato anche l'andamento per il liquido ionico puro. Si può osservare che i vari campioni mostrano un trend simile, presentando un rilassamento che aumenta di intensità con la temperatura, per poi diminuire. La temperatura corrispondente al maggiore $\Delta\varepsilon_{slow}$ è variabile da campione a campione. Si può quindi ipotizzare che la concentrazione di magnesio abbia una forte correlazione con l'intensità del rilassamento dielettrico *slow*, tanto da modificare visibilmente la temperatura a cui la sua intensità è massima.

Nel grafico in Figura 6.20 è presentato l'andamento della frequenza caratteristica del rilassamento dielettrico riscontrato ad alta frequenza (*fast*), in funzione della concentrazione di magnesio nell'elettrolita e della temperatura. Anche in questo caso, i dati sono stati fittati tramite l'*Equazione di Vogel-Tamman-Fulcher* (VTF) (2.82), per ottenere maggiori informazioni sui fenomeni fisici associabili all'andamento dei parametri. Come per il rilassamento dielettrico a frequenza più bassa, si può individuare una transizione ad una temperatura di circa 30°C e per tale motivo il grafico è stato suddiviso in due zone: quella di bassa temperatura (I), ove l'aumento della frequenza caratteristica è lento, l'aumentare della temperatura rispetto alla zona ad alta temperatura (II), in cui l'incremento è più marcato. Si può notare che tale transizione sembra essere spostata ad una temperatura più bassa per gli elettroliti più concentrati (circa 20°C).

In Figura 6.21 è mostrato l'andamento dell'intensità del rilassamento dielettrico a frequenza più alta (*fast*), in funzione della concentrazione di magnesio nell'elettrolita e della temperatura. Si osserva che tutti gli elettroliti mostrano

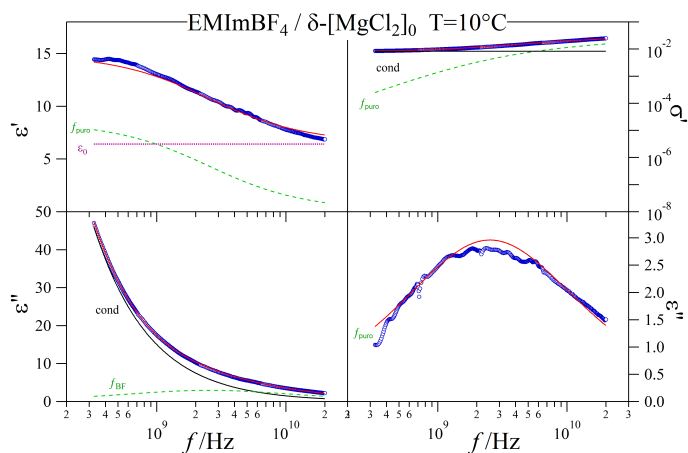


Figura 6.14: Operazione di fitting della componente reale di permittività (in alto a sinistra) e conducibilità (in alto a destra), della componente immaginaria della permittività prima (in basso a sinistra) e dopo la sottrazione matematica del termine di conducibilità (in basso a destra). Dati per l'elettrolita $\text{EMImBF}_4/\delta\text{-[MgCl}_2\text{]}_0$ (liquido ionico puro) a $T=10^\circ\text{C}$. Sono raffigurati, in colori diversi, i vari termini dell'equazione (6.1), usata come modello per l'interpretazione, in blu la composizione dei vari termini del modello ed in rosso i dati sperimentali (nel grafico della permittività immaginaria, dopo la sottrazione della conducibilità, la curva corrispondente al rilassamento dielettrico F_{slow} è sovrapposta alla curva finale di fitting).

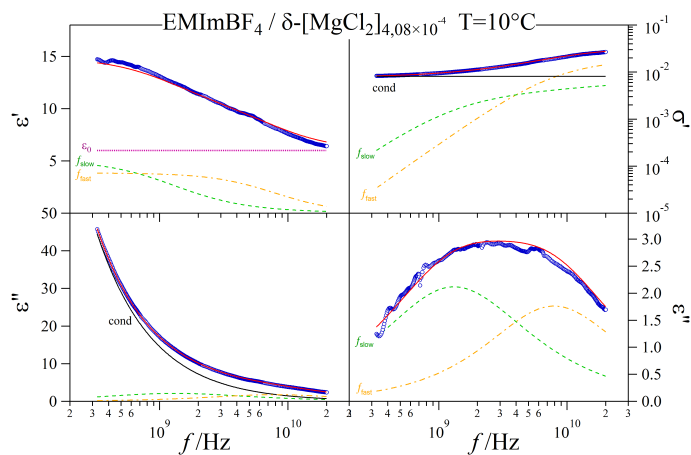


Figura 6.15: Operazione di fitting della componente reale di permittività (in alto a sinistra) e conducibilità (in alto a destra), della componente immaginaria della permittività prima (in basso a sinistra) e dopo la sottrazione matematica del termine di conducibilità (in basso a destra). Dati per l'elettrolita $\text{EMImBF}_4/\delta\text{-[MgCl}_2\text{]}_{4,08 \times 10^{-4}}$ a $T=10^\circ\text{C}$. Sono raffigurati, in colori diversi, i vari termini dell'equazione (6.1), usata come modello per l'interpretazione, in blu la composizione dei vari termini del modello ed in rosso i dati sperimentali.

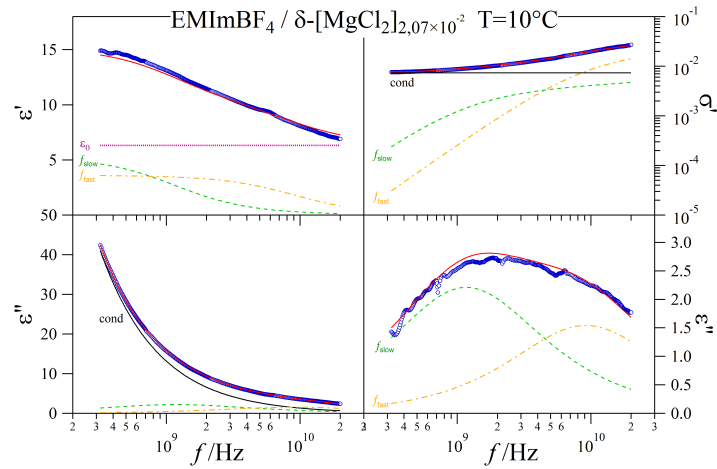


Figura 6.16: Operazione di fitting della componente reale di permittività (in alto a sinistra) e conducibilità (in alto a destra), della componente immaginaria della permittività prima (in basso a sinistra) e dopo la sottrazione matematica del termine di conducibilità (in basso a destra). Dati per l'elettrolita $\text{EMImBF}_4/\delta\text{-[MgCl}_2\text{]}_{2,07 \times 10^{-2}}$ a $T=10^\circ\text{C}$. Sono raffigurati, in colori diversi, i vari termini dell'equazione (6.1), usata come modello per l'interpretazione, in blu la composizione dei vari termini del modello ed in rosso i dati sperimentali.

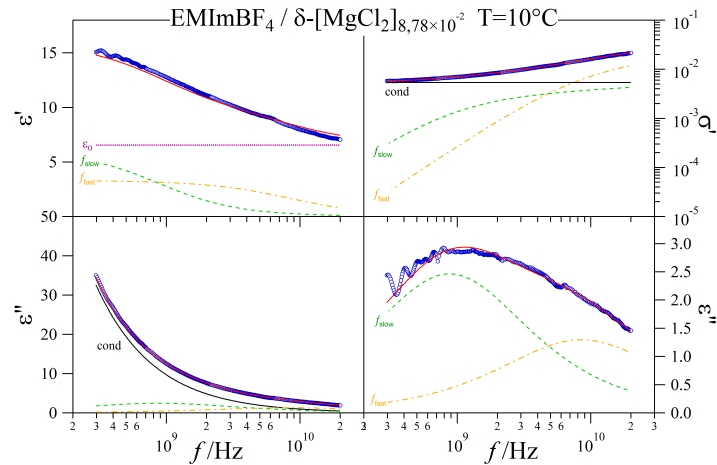


Figura 6.17: Operazione di fitting della componente reale di permittività (in alto a sinistra) e conducibilità (in alto a destra), della componente immaginaria della permittività prima (in basso a sinistra) e dopo la sottrazione matematica del termine di conducibilità (in basso a destra). Dati per l'elettrolita $\text{EMImBF}_4/\delta\text{-[MgCl}_2\text{]}_{8,78 \times 10^{-2}}$ a $T=10^\circ\text{C}$. Sono raffigurati, in colori diversi, i vari termini dell'equazione (6.1), usata come modello per l'interpretazione, in blu la composizione dei vari termini del modello ed in rosso i dati sperimentali.

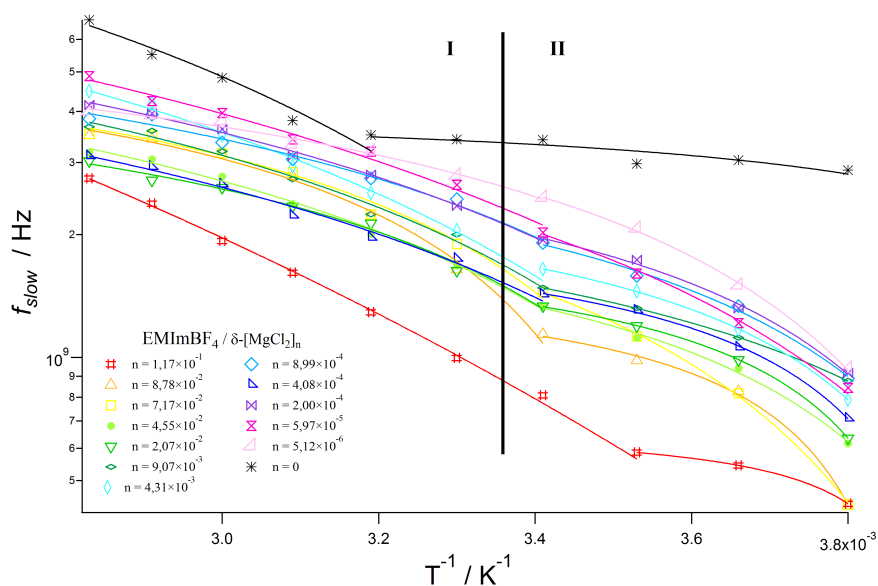


Figura 6.18: Rappresentazione della frequenza caratteristica (pari all'inverso del tempo di rilassamento τ) del rilassamento dielettrico definito *slow* (a frequenza più bassa), riscontrato negli elettroliti $EMImBF_4/\delta-[MgCl_2]_n$, in funzione della concentrazione di magnesio n e della temperatura, come $1/T$, per tutti gli elettroliti misurati e per il liquido ionico puro. Il grafico è suddiviso in due zone (I e II), corrispondenti a due diversi comportamenti al variare della temperatura.

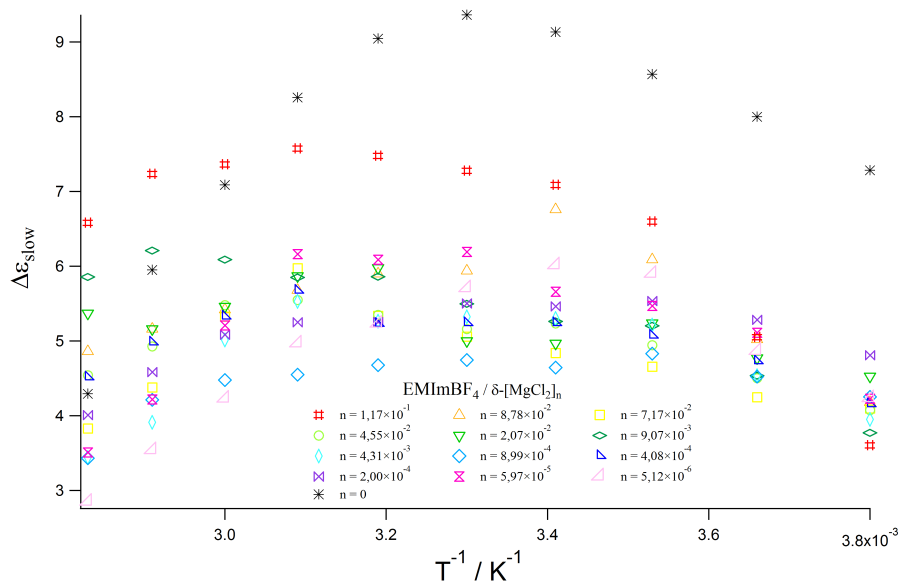


Figura 6.19: Rappresentazione dell'intensità del rilassamento dielettrico definito *slow* (a frequenza più bassa), riscontrato negli elettroliti $EMImBF_4/\delta-[MgCl_2]_n$, in funzione della concentrazione di magnesio n e della temperatura, come $1/T$, per tutti gli elettroliti misurati e per il liquido ionico puro.

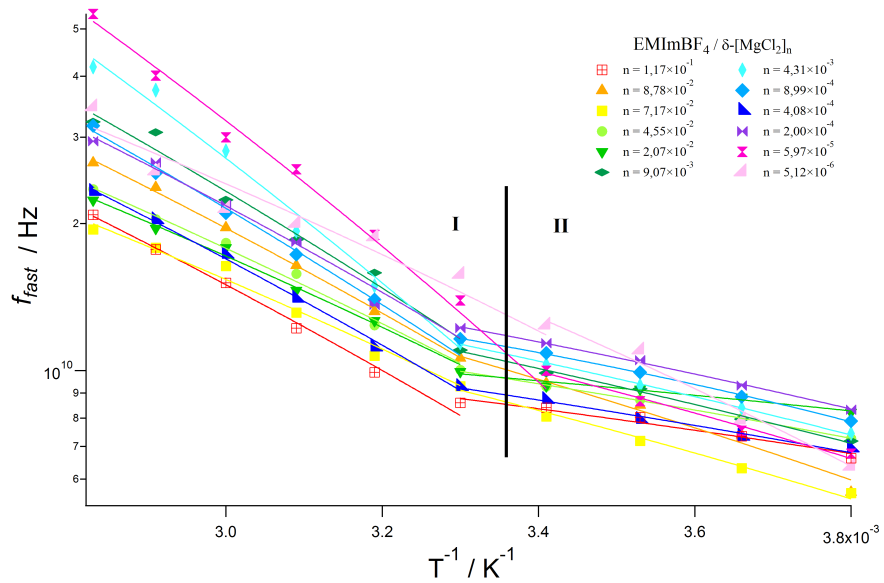


Figura 6.20: Rappresentazione della frequenza caratteristica (pari all'inverso del tempo di rilassamento τ) del rilassamento dielettrico definito *fast* (a frequenza più alta), riscontrato negli elettroliti $\text{EMImBF}_4/\delta\text{-[MgCl}_2\text{]}_n$, in funzione della concentrazione di magnesio n e della temperatura, come $1/T$, per tutti gli elettroliti misurati. Il grafico è suddiviso in due zone (I e II), corrispondenti a due diversi comportamenti al variare della temperatura.

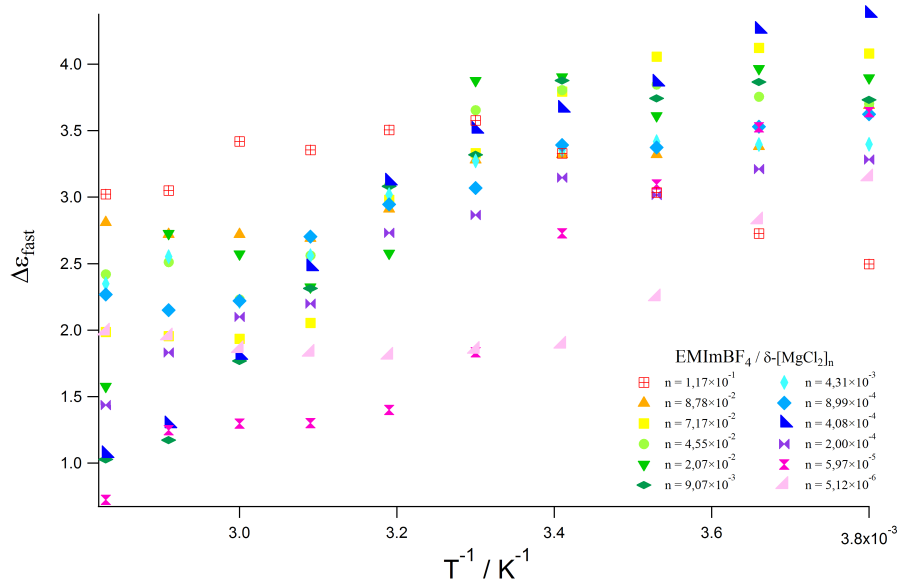


Figura 6.21: Rappresentazione dell'intensità del rilassamento dielettrico definito *fast* (a frequenza più alta), riscontrato negli elettroliti $\text{EMImBF}_4/\delta\text{-[MgCl}_2\text{]}_n$, in funzione della concentrazione di magnesio n e della temperatura, come $1/T$, per tutti gli elettroliti misurati e per il liquido ionico puro.

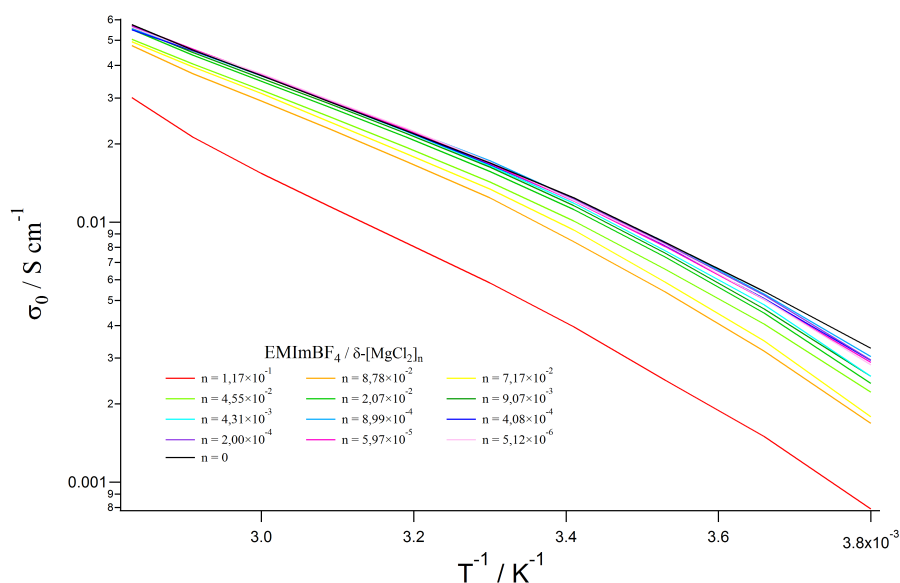


Figura 6.22: Andamento della conducibilità σ_0 negli elettroliti $\text{EMImBF}_4/\delta\text{-[MgCl}_2\text{]}_n$, in funzione della concentrazione di magnesio n , della frequenza f e della temperatura, come $1/T$, per tutti gli elettroliti misurati e per il liquido ionico puro.

un trend decrescente all'aumentare della temperatura, a parte l'elettrolita più concentrato che mostra un comportamento anomalo. Ciò lascia pensare che, in questo caso, la concentrazione del magnesio presente nell'elettrolita abbia effetti indiretti su questo fenomeno di rilassamento dielettrico. Alle alte temperature l'andamento non è ben definito, ma è anche da considerare il fatto che in tali condizioni la conducibilità del materiale è molto alta e quindi i fenomeni di rilassamento sono meno distinguibili, anche dopo la sottrazione del termine di conducibilità.

Infine, in Figura 6.22 è mostrato l'andamento della conducibilità σ_0 in tutti elettroliti e nel liquido ionico puro. È interessante notare che, contrariamente a quanto ci si può aspettare, la presenza del sale di magnesio diminuisce la conducibilità del liquido ionico, la quale è tanto più bassa, tanto è più concentrato il sale. Effetti marcati si notano per $n > 4,5 \times 10^{-2}$. Il liquido ionico risulta avere la conducibilità più alta di tutti gli elettroliti, a tutte le temperature. La conducibilità cresce all'aumentare della temperatura, grazie ai moti di agitazione termica e alla maggiore energia disponibile nell'elettrolita. Il fatto che il $\delta\text{-[MgCl}_2\text{]}_n$ diminuisca la conducibilità del liquido ionico, lascia pensare che il catione Mg^{2+} e l'anione Cl^- interagiscano fortemente con gli anioni ed i cationi che compongono il liquido ionico, modificandone le dinamiche di conduzione.

Come detto in precedenza, gli andamenti delle frequenze caratteristiche dei due rilassamenti dielettrici (*slow* e *fast*), sono stati fittati tramite l'Equazione di Vogel-Tamman-Fulcher (VTF) (2.82). Per fittare il rilassamento *fast*, ad alta frequenza, è stata imposta una T_0 compatibile con la temperatura di transizione vetrosa T_g del materiale. Per quanto riguarda l'evento *fast*, la temperatura T_0 non è stata imposta a priori, ma ricavata dalla procedura di ottimizzazione del modello. Tale parametro varia tra -10 e -50 °C e quindi

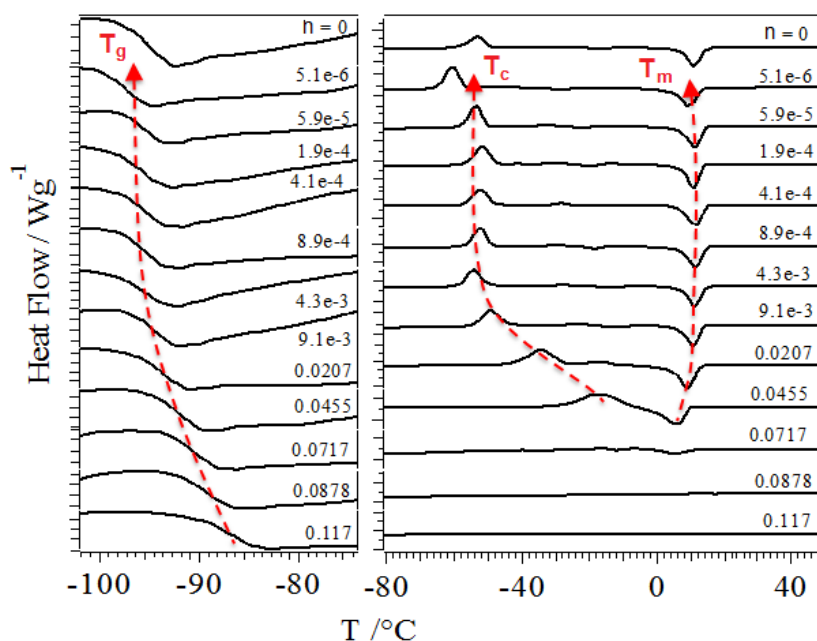


Figura 6.23: Sovrapposizione dell'analisi DSC (*Differential scanning calorimetry*) eseguita per tutti i gli elettroliti $\text{EMImBF}_4/\delta\text{-}[\text{MgCl}_2]_n$. Sono individuabili la temperatura di transizione vetrosa T_g , la temperatura di cristallizzazione T_c e la temperatura di fusione T_m ed il loro andamento in funzione della concentrazione di magnesio nel campione.

non è compatibile con la temperatura di transizione vetrosa del materiale (si ricorda che normalmente, si ha che $T_g - 70 < T_0 < T_g - 40$). La transizione termica associata a questo evento è quindi un'altra. In Figura 6.23 è riportata la sovrapposizione dell'analisi DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) eseguita per tutti i gli elettroliti $\text{EMImBF}_4/\delta\text{-}[\text{MgCl}_2]_n$, dove sono individuabili la temperatura di transizione vetrosa T_g , la temperatura di cristallizzazione T_c e la temperatura di fusione T_m dei campioni. Si nota come questi parametri seguano un trend di variazione caratteristico, in funzione della concentrazione. Infatti l'elettrolita presenta un'alta complessità strutturale con molte riorganizzazioni, in fase di studio e di descrizione. Il rilassamento *fast* ha una T_0 compatibile con la temperatura di fusione del materiale.

In Figura 6.24 è riportato l'andamento della pseudo energia di attivazione, ricavata tramite il fitting delle frequenze caratteristiche dei rilassamenti dielettrici individuati, tramite il modello *Vogel-Tamman-Fulcher*, in funzione della concentrazione di magnesio. Sono mostrati i valori ottenuti per l'evento *slow* (a frequenza più bassa) e per l'evento *fast* (a frequenza più alta), sia nella zona termica ad alta temperatura (I), che in quella a bassa temperatura (II). Sono anche riportati tali valori, per entrambe le zone termiche, per il liquido ionico puro.

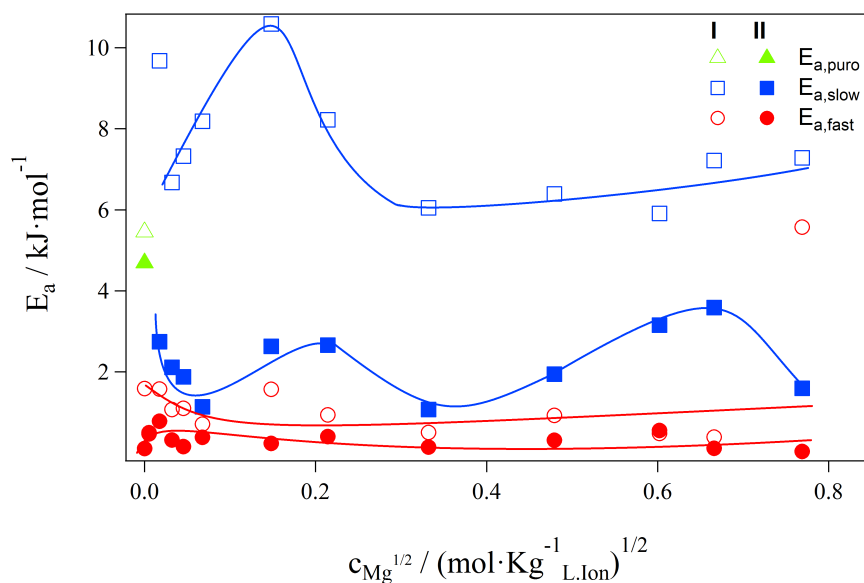


Figura 6.24: Andamento della pseudo energia di attivazione, ottenuta tramite il fitting dell'andamento delle frequenze caratteristiche dei rilassamenti *fast* e *slow*, al variare della temperatura, per gli elettroliti $\text{EMImBF}_4/\delta - [\text{MgCl}_2]_n$. L'andamento è mostrato in funzione della radice quadrata della concentrazione di magnesio nell'elettrolita. Sono evidenziate le due zone termiche individuate in entrambi i fenomeni di rilassamento, quella ad alta temperatura (I) e quella a bassa temperatura (II). Sono riportati anche i valori calcolati per il liquido ionico puro. Infine sono rappresentate delle linee guida che aiutano l'individuazione dell'andamento indicativo della pseudo energia di attivazione.

6.3 Discussione dei risultati

Il liquido ionico EMImBF_4 è un sale complesso, formato dal catione EMIm^+ con struttura quasi planare e dall'anione BF_4^- . Si è visto che i cationi EMIm^+ tendono a disporsi impilati in stack, lungo un asse immaginario perpendicolare al piano definito da ciascuna molecola. Gli anioni, invece, tendono a disposti in modo ordinato tra questi stack [57], [58]. Ovviamente il comportamento è più complesso di quando qui esposto, con vari gradi di ordine della struttura a seconda della temperatura, come evidenziato anche dai recenti lavori svolti nel laboratorio ospitante.

Il rilassamento dielettrico individuato nel liquido ionico puro, è classificabile come un modo- α , in particolare è conseguenza del movimento di rotazione della molecola EMIm^+ attorno ad un asse parallelo al piano su cui giace la molecola. Questo movimento, si traduce un moto segmentale dell'intero stack di cationi impilati. Analizzando i valori della pseudo energia di attivazione per il liquido ionico puro, riportati in Figura 6.24, si nota che essi sono comparabili sia per la zona termica I che per la zona termica II, quindi il moto segmentale del liquido ionico, quando è puro, è scarsamente correlato con la temperatura.

Quando al liquido ionico viene aggiunta una quantità via via maggiore di $\delta - [\text{MgCl}_2]_n$, il sale interagisce con le strutture ordinate formate dai cationi EMIm^+ . Il rilassamento dielettrico individuato per il liquido ionico puro, si

scompono in due eventi distinti, entrambi classificabili di modo- α . Il primo, denominato *fast* ha una alta frequenza caratteristica ed una bassa pseudo energia di attivazione. Ciò significa che è un rilassamento dei dipoli di molecole o catene legate debolmente. Viceversa, l'evento di rilassamento dielettrico a frequenza più bassa (*slow*), presenta energie di pseudo attivazione più alte, associabili a catene più rigide o che presentano legami più forti.

Il confronto delle energie di attivazione degli elettroliti $\text{EMImBF}_4/\delta\text{-}[\text{MgCl}_2]_n$ con quelle del liquido ionico puro, che hanno valori simili, lasciano intuire che i lunghi stack di cationi presenti inizialmente nel liquido ionico vengono spezzati in catene di lunghezze minori dagli ioni di magnesio. Poi, questi frammenti, possono coordinare o meno un catione di magnesio, tramite gli anioni BF_4^- legati agli stack. Quando queste strutture complesse coordinano un atomo di magnesio, presentano legami più forti e quindi una minore mobilità, che si ripercuote in un moto segmentale con un minore grado di libertà, a cui corrisponde una frequenza di rilassamento dielettrico più bassa. L'evento di rilassamento *slow* è quindi associabile al moto segmentale degli stack di EMImBF_4 che coordinano uno ione di magnesio. Questo comportamento è comprovato dall'andamento dell'intensità del rilassamento dielettrico *slow*: la temperatura per cui si ha l'intensità massima è visibilmente legata alla concentrazione del magnesio nell'elettrolita, ciò implica che esso partecipi attivamente al moto segmentale *slow*. Sempre in Figura 6.24 è visibile come la pseudo energia di attivazione associata al rilassamento dielettrico *slow*, sia molto diversa nella zona ad alta temperatura (I) rispetto a quella a bassa temperatura (II). Ciò significa che alla temperatura di circa 10°C , per cui è stata individuata tale transizione, avviene una riorganizzazione molecolare che abbassa bruscamente l'energia di attivazione del moto segmentale degli stack di cationi EMIm^+ e degli anioni BF_4^- , coordinanti uno ione di magnesio. La configurazione a temperatura più alta permette una maggiore mobilità molecolare e quindi anche il meccanismo di conduzione ionica migliore. Il fatto che il moto segmentale degli stack che coordinano uno ione di magnesio, abbia valori di energia di pseudo attivazione, comparabili con quelle del liquido ionico puro, giustifica l'ipotesi fatta inizialmente: ovvero che la presenza del sale di magnesio frammenti gli stack originariamente presenti in catene più corte.

Viceversa, l'evento di rilassamento dielettrico *fast* è associabile al moto segmentale degli stack di cationi EMIm^+ che non coordinano nessuno ione di magnesio e quindi, essendo maggiormente liberi di muoversi, presentano pseudo energie di attivazione più basse. Inoltre, tale valore non varia molto in funzione della zona termica: la riorganizzazione strutturale, legata alla transizione termica visibile a circa 30°C non influisce marcatamente sul moto segmentale, il quale presenta quindi un'energia di attivazione bassa a tutte le concentrazioni di magnesio. Questa è una riprova del fatto che questo evento riguarda gli stack che non coordinano ioni di magnesio.

Si può quindi concludere che l'introduzione del $\delta\text{-}[\text{MgCl}_2]_n$ nel liquido ionico EMImBF_4 complica la configurazione spaziale di anioni e cationi del sale, rompendo le gli stack di EMIm^+ che si formano in condizioni normali. La conduzione degli ioni magnesio è associabile ai moti segmentali delle catene che coordinano tali ioni, ma ulteriori indagini sono necessarie per approfondire questo complesso fenomeno, in quanto sono presenti specie anioniche (BF_4^- e Cl^-) e cationiche (EMIm^+ , Mg^{2+} e MgCl^+) diverse, che rendono ancor più difficile evidenziare le singole interazioni.

Questo fenomeno di split del moto segmentale degli stack in EMImBF_4 è

stato osservato per la prima volta tramite la tecnica di spettroscopia elettrica utilizzata e ha dato conferma alle ipotesi che erano state fatte tramite studi eseguiti con altre tecniche. In particolare il rilassamento dielettrico *fast* associato agli stack che non coordinano alcun ione di magnesio, è osservabile solo a frequenze molto alte, superiori a 10 GHz a temperatura ambiente.

Capitolo 7

Conclusioni

L'apparato di misura messo a punto in questo lavoro di tesi ha permesso di realizzare nuove ed importanti misurazioni su degli elettroliti a base di magnesio. Lo studio di questi materiali è di fondamentale importanza per lo sviluppo di nuovi tipi di batterie al magnesio che permettano di sfruttare i vantaggi, in termini di costo, sicurezza e prestazioni, garantite da questo materiale.

Il complesso sistema di misura progettato, realizzato e verificato, ha permesso di esplorare il comportamento di questi elettroliti in un range di frequenze mai esplorato prima d'ora, per questa categoria di materiali. I risultati ottenuti hanno soddisfatto le aspettative, permettendo di indagare i meccanismi di conduzione ionica a livello molecolare e consentendo di osservare comportamenti finora mai descritti. Il sistema di misura è stato sottoposto a lunghi test di accuratezza e di ripetibilità delle misure, al fine di raccogliere dati affidabili sul comportamento dei materiali studiati. Tale approccio alla progettazione del sistema di misura è indispensabile per ottenere le massime prestazioni garantite da uno strumento di misura sofisticato come il network analyzer che è stato impiegato. E' stato quindi realizzato un apparato che consenta l'uso di un preciso sistema di termostatazione, attraverso il quale è stato possibile studiare le variazioni della permittività complessa in funzione della temperatura. Al tempo stesso, la cella porta-campione ha garantito l'esecuzione delle misure sugli elettroliti senza che questi siano contaminati da acqua e ossigeno. Questo è un requisito fondamentale, quando si voglia studiare questi composti, le cui proprietà di igroscopicità e di reattività, li rendono difficili da preparare e da utilizzare.

I due elettroliti studiati, PEG400/ δ -[MgCl₂]_n ed EMImBF₄/ δ -[MgCl₂]_n, hanno confermato la complessità dei fenomeni di interazione tra gli ioni di magnesio ed il solvente. La spettroscopia elettrica a banda larga, in particolare nel range di frequenze investigato, permette di ottenere accurati dati sperimentali, attraverso i quali è possibile sviluppare dei modelli per descrivere il fenomeno di conduzione ionica a livello molecolare.

In particolare, si è visto che nell'elettrolita PEG400/ δ -[MgCl₂]_n si verificano meccanismi di *ion-hopping* che coinvolgono sia gli ioni di magnesio Mg²⁺ che gli ioni MgCl⁺. Le misure eseguite hanno permesso di confermare che le interazioni di questi cationi con le catene polimeriche possono consentire il loro spostamento sia lungo una stessa catena, che tra catene diverse. Le prove sperimentali dell'esistenza di questi meccanismi, si sono avute grazie all'individuazione di

due distinti rilassamenti dielettrici nel materiale. Il primo è associabile al moto segmentale delle catene di PEG400 che coordinano uno ione di magnesio, il quale si muove lungo una sola catena, con la conseguente riorganizzazione molecolare. Il secondo, individuabile negli elettroliti a più alte concentrazioni di sale, è associato al dipolo creato in catene che coordinano uno ione di magnesio e che condividono un secondo ione, il quale si sposta tramite un moto intermolecolare. Le misure eseguite hanno anche individuato le pseudo energie di attivazione, attribuibili a questi fenomeni. Tramite il modello *VTF* ed il confronto delle pseudo energie di attivazione ottenute in studi precedenti sugli stessi materiali, è stato possibile correlare il meccanismo di *ion-hopping intramolecolare* alla conducibilità dell'elettrolita. E' pertanto possibile affermare che la conduzione di ioni Mg^{2+} e $MgCl^+$ nel PEG400 avviene tramite spostamenti degli ioni di magnesio lungo le catene polimeriche, grazie al moto segmentale delle macromolecole. Si è evidenziato che è anche presente il fenomeno di migrazione dei cationi da una catena polimerica ad una vicina, soprattutto ad alte concentrazioni di magnesio.

Si è visto che la presenza degli ioni di magnesio nei liquidi elettrolitici $EMImBF_4/\delta-[MgCl_2]_n$, provoca uno split del rilassamento dielettrico del liquido ionico puro, associato al moto segmentale degli stack in cui esso si dispone, in due eventi di rilassamento dielettrico distinti. Dall'analisi delle pseudo energie di attivazione dei due fenomeni e dal confronto con quelle del campione puro, è stato possibile determinare che gli ioni di magnesio tendono a frammentare gli stack di $EMIm^+$ e BF_4^- . Inoltre si è osservato che si manifestano due diversi rilassamenti dielettrici a seconda che coordinino o meno uno ione di magnesio. La presenza del catione di magnesio, influisce sul moto segmentale degli stack, il quale ne consente il trasporto, ma al contempo si ha una riduzione della mobilità delle molecole di $EMIm^+$ e dunque il rilassamento dielettrico avviene a frequenze più basse. E' stato possibile individuare una riorganizzazione strutturale, legata ad una transizione termica, sia negli stack che coordinano uno ione di magnesio, che in quelli liberi. Tale riorganizzazione provoca un abbassamento della pseudo energia di attivazione legata al moto segmentale delle strutture che coordinano il magnesio, mentre ha un'influenza più modesta sugli stack isolati. Si conclude quindi che l'elettrolita $EMImBF_4/\delta-[MgCl_2]_n$ ha prestazioni migliori, in termini di conduzione degli ioni di magnesio, al di sopra della temperatura di transizione, rispetto allo stesso elettrolita ad una temperatura inferiore. Infatti, il notevole abbassamento dell'energia di attivazione associata al moto segmentale degli stack ad alta temperatura, favorisce il trasporto dei cationi di magnesio.

Come visto, sono stati indagati i meccanismi di conduzione ionica nei due elettroliti esaminati e sono stati individuati fenomeni di rilassamento dielettrico mai osservati prima d'ora. Ciò ha permesso di sviluppare nuove ipotesi sulle dinamiche molecolari che avvengono all'interno di questi conduttori ionici, fornendo nuove informazioni utili allo sviluppo di elettroliti innovativi.

Bibliografia

- [1] «World population prospects, the 2010 revision», United Nations, Department of Economic, Social Affairs, Population Division, Population Estimates and Projection Section, New York, 2011. indirizzo: <http://esa.un.org/wpp/index.htm>.
- [2] D. Menniti, A. Burgio, N. Scordino e L. Guagliardi, «Crescita demografica, sviluppo, risorse energetiche e ambiente: l'opzione nucleare», D.E.I.S., Università della Calabria e Consorzio Regionale per l'Energia e la Tutela Ambientale (CRETA), Bologna, CONFERENZA NAZIONALE SULLA POLITICA ENERGETICA IN ITALIA, apr. 2005. indirizzo: http://www.tecnosophia.org/documenti/2005_04_conferenza_energia_bologna.htm.
- [3] R. K. Pachauri e A. Reisinger, «Contribution of working groups I, II and III to the fourth assessment report of the intergovernmental panel on climate change», IPCC - Intergovernmental Panel on Climate Change, Geneva, Switzerland, IPCC Fourth Assessment Report, 2007. indirizzo: http://www.ipcc.ch/publications_and_data/ar4/syr/en/contents.html.
- [4] O. Edenhofer, R. Pichs-Madruga, Y. Sokona, K. Seyboth, P. Matschoss, S. Kadner, T. Zwickel, P. Eickemeier, G. Hansen, S. Schloemer e C. von Stechow, «Renewable energy sources and climate change mitigation», IPCC - Intergovernmental Panel on Climate Change, Geneva, Switzerland, IPCC Special Report, 2011. indirizzo: <http://srren.ipcc-wg3.de/report>.
- [5] «Climate change 2001», IPCC - Intergovernmental Panel on Climate Change, Geneva, Switzerland, IPCC Third Assessment Report, 2001. indirizzo: http://www.grida.no/publications/other/ipcc_tar/.
- [6] R. M. Dell e D. A. J. Rand, *Understanding Batteries*. Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry, 2001.
- [7] P. Novák, R. Imhof e O. Hass, «Magnesium insertion electrodes for rechargeable nonaqueous batteries - a competitive alternative to lithium?», *Electrochimica Acta*, vol. 45, pp. 351–367, 1999.
- [8] J. O. Besenhard e M. Winter, «Advances in battery technology: rechargeable magnesium batteries and novel negative-electrode materials for lithium ion batteries», *CHEMPHYSICHEM*, vol. 3, pp. 155–159, 2002.
- [9] B. Peng e J. Chen, «Functional materials with high-efficiency energy storage and conversion for batteries and fuel cells», *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 253, pp. 2805–2813, 2009.

- [10] V. Di Noto e M. Fauri, *Primary (non-rechargeable) and secondary (rechargeable) magnesium base batteries*, Brevetto n°PCT/EP00/07221, lug. 1999.
- [11] D. Aurbach, O. Chasid, Y. Gofer e C. Gizbar, *High-energy, rechargeable electrochemical cells*, Brevetto n°US6713212B2, dic. 2001.
- [12] S. Ito, O. Yamamoto, T. Kanbara e H. Matsuda, *Non-aqueous electrolyte secondary battery with an organic magnesium electrolyte compound*, Brevetto n°US6713213B2, giu. 2001.
- [13] C. Libenow, «Reversibility of electrochemical magnesium deposition from grignard solutions», *JOURNAL OF APPLIED ELECTROCHEMISTRY*, vol. 27, pp. 221–225, 1997.
- [14] V. Di Noto, F. Bertasi, E. Negro, S. Lavina, K. Vezzù e G. A. Giffin, cur., *Magnesium Electrolyte based on EMImBF₄ and δ-[MgCl₂]_n for secondary Magnesium Batteries*, Pacific Rim Meeting, Honolulu, Hawaii, ott. 2012.
- [15] D. Aurbach, Z. Lu, A. Schecheter, Y. Gofer, C. Gizbar, R. Turgeman, Y. Cohen, M. Moshkovich e E. Levi, «Prototype systems for rechargeable magnesium batteries», *Nature*, vol. 407, pp. 724–727, ott. 2000.
- [16] T. D. Gregory, R. J. Hoffman e R. C. Winterton, «Nonaqueous electrochemistry of magnesium. applications to energy storage», *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 137, n. 3, pp. 775–780, 1990.
- [17] D. Aurbach, Y. Gofer, Z. Lu, A. Schecheter, O. Chusid, H. Gizbar, V. Ashkenazi, R. Moshkovich M and Turgeman, Y. Cohen e E. Levi, «A short review on the comparison between li battery system and rechargeable magnesium battery technology», *Journal of Power Sources*, vol. 97-98, pp. 28–32, 2001.
- [18] J. Muldoon, C. B. Bucur, A. G. Oliver, T. Sugimoto, M. Matsui, H. S. Kim, G. D. Allred, J. Zajicek e Y. Kotani, «Electrolyte roadblocks to a magnesium rechargeable battery», *Energy & Environmental Science*, vol. 196, n. 16, pp. 7048–7055, 2012.
- [19] M. Masaki, «Study on electrochemically deposited mg metal», *Journal of Power Sources*, vol. 5, pp. 5941–5949, 2012.
- [20] C. Libenow, «A novel type of magnesium ion conducting polymer electrolyte», *Electrochimica Acta*, vol. 43, n. 10-11, pp. 1253–1256, 1998.
- [21] V. Di Noto, G. A. Giffin, K. Vezzù, M. Piga e S. Lavina, *Solid State Proton Conductors: Properties and Applications in Fuel Cells*, M. L. Di Vona e P. Knauth, cur. Chichester, West Sussex: John Wiley and Sons, Ltd., 2012, cap. 5.
- [22] A. Chelkowski, *Dielectric Physics*. Warszawa: Polish Scientific Publishers, 1980.
- [23] S. Pierri, «Inquadramento e caratterizzazione della spettroscopia dielettrica nel dominio del tempo e della frequenza», Italian National Research Council - Nello Carrara Institute for Applied Physics e CNR Florence Research Area, Technical, Scientific and Research Reports 65-11, dic. 2010.
- [24] P. Debye, *Polar Molecules*. New York: The Chemical Catalog Company Inc., 1929.

- [25] W. Jackson, H. Fröhlich, N. F. Mott e E. C. Bullard, *Theory of Dielectrics: Dielectric Constant and Dielectric Loss*. Oxford: Oxford University Press, 1958.
- [26] J. F. Johnson e R. H. Cole, «Dielectric polarization of liquid and solid formic acid», *Journal of the American Chemical Society*, vol. 73, n. 10, pp. 4536–4540, 1951.
- [27] K. S. Cole e R. H. Cole, «Dispersion and absorption in dielectrics i. alternating current characteristics», *Journal of Chemical Physics*, vol. 9, n. 4, pp. 341–351, 1941.
- [28] D. W. Davidson e R. H. Cole, «Dielectric relaxation in glycerine [11]», *Journal of Chemical Physics*, vol. 18, n. 10, p. 1417, 1950.
- [29] S. Havriliak e S. Negami, «A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers», *Polymer*, vol. 8, n. 4, pp. 161–210, 1967.
- [30] D. V. Blackham e R. D. Pollard, «An improved technique for permittivity measurements using a coaxial probe», *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, vol. 46, n. 5, pp. 1093–1099, ott. 1997.
- [31] Agilent Technologies. (2012). Agilent technologies, indirizzo: <http://www.agilent.com/>.
- [32] M. A. Stuchly, M. M. Brady, S. S. Stuchly e G. Gajda, «Equivalent circuit of an open-ended coaxial line in a lossy dielectric», *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, vol. IM-31, n. 2, pp. 116–119, giu. 1982.
- [33] G. A. Deschamps, «Impedance of an antenna in a conducting medium», *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, vol. AP-10, pp. 648–650, 1962.
- [34] N. Marcuvitz, *Waveguide Handbook*. New York: McGraw-Hill, 1951, pp. 213–216.
- [35] T. W. Athey, M. A. Stuchly e S. S. Stuchly, «Measurement of radio frequency permittivity of biological tissues with an open-ended coaxial line: part i», *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, vol. MTT-30, n. 1, pp. 82–86, gen. 1982.
- [36] G. Gajda e S. S. Stuchly, «An equivalent circuit of an open-ended coaxial line», *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, vol. IM-32, n. 4, pp. 506–508, dic. 1983.
- [37] G. Gajda e S. S. Stuchly, «Numerical analysis of open-ended coaxial lines», *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, vol. MTT-31, pp. 380–384, 1983.
- [38] D. K. Misra, «A quasi-static analysis of open-ended coaxial lines», *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, vol. MTT-35, n. 10, pp. 925–928, ott. 1987.
- [39] J. Galejs, *Antennas in Inhomogeneous Media*. Oxford: Pergamon, 1969, pp. 39–44.
- [40] P. De Langhe, L. Martens e D. De Zutter, «Design rules for an experimental setup using an open-ended coaxial probe based on theoretical modelling», *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, vol. 43, n. 6, pp. 810–817, dic. 1994.

- [41] M. A. Stuchly e S. S. Stuchly, «Coaxial line reflection methods for measuring dielectric properties of biological substance at radio and microwave frequencies - a review», *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, vol. IM-29, n. 3, pp. 176–183, set. 1980.
- [42] D. Misra, M. Chhabra, B. R. Epstein, M. Mirotznik e K. R. Foster, «Noninvasive electrical characterization of materials at microwave frequencies using an open-ended coaxial line: test of an improved calibration technique», *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, vol. 38, n. 1, pp. 8–14, gen. 1990.
- [43] J. P. Grant, R. N. Clarke, G. T. Symm e N. M. Spyrou, «A critical study of the open-ended coaxial line sensor technique for rf and microwave complex permittivity measurements», *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, vol. 22, n. 9, pp. 757–770, 1989.
- [44] A. Kraszewski, M. A. Stuchly e S. S. Stuchly, «ANA calibration method for measurements of dielectric properties», *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, vol. IM-32, n. 2, pp. 385–387, giu. 1983.
- [45] B. B. Owen, R. C. Miller, C. E. Milner e H. L. Cogan, «The dielectric constant of water as function of temperature and pressure», *Journal of Physical Chemistry*, vol. 65, n. 11, pp. 2065–2070, nov. 1961.
- [46] Agilent Technologies. (2012). Agilent - network analyzer basics, indirizzo: <http://cp.literature.agilent.com/litweb/pdf/5965-7917E.pdf>.
- [47] S. Visentin, «Network analyzer, valutazioni tecniche ed economiche», Tesi di Laurea in Ingegneria Meccatronica, UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA - Dipartimento di Tecnica e Gestione dei Sistemi Industriali, 2012.
- [48] A. Paolucci, *Trasmissione dell'Energia Elettrica*. Padova: CLEUP, 1998.
- [49] Novocontrol Technologies. (2012). Novocontrol technologies, indirizzo: <http://www.novocontrol.de/>.
- [50] Fluorotech, Inc. (2012). Fluorotech, indirizzo: <http://www.fluorotech.net/>.
- [51] V. D. Noto, S. Lavina, D. Longo e M. Vidali, «A novel electrolytic complex based on δ -MgCl₂ and poly(ethylene glycol) 400», *Electrochimica Acta*, vol. 43, pp. 1225–1237, 1998.
- [52] Sigma Aldrich. (2012). Sigma aldrich, indirizzo: <http://www.sigmaaldrich.com>.
- [53] D. F. Shriver e M. A. Dredzon, *The Manipulation of Air Sensitive Compounds*. New York: Wiley Interscience Publication, 1986.
- [54] S. A. Katsyuba, T. P. Griaznova, A. Vidis e P. J. Dyson, «Structural studies of the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate in dichloromethane using a combined dft-nmr spectroscopic approach», *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 15, pp. 5046–5051, 2009.
- [55] V. Di Noto, S. Lavina, D. Longo e M. Vidali, *Hybrid inorganic-organic polymer electrolytes*, C. A. C. Sequeira e D. M. F. Santos, cur. Oxford: Woodhead Publishing, 2010, pp. 219–277.

- [56] V. D. Noto e M. Vittadello, «Mechanism of ionic conductivity in poly(ethylene glycol 400)/(MgCl₂)pedx polymer electrolytes: studies based on electrical spectroscopy», *Solid State Ionics*, vol. 147, pp. 309–316, 2002.
- [57] C. J. Dymek, D. A. Grossie, A. V. Fratini e W. W. Adams, «Evidence for the presence of hydrogen-bonded ion-ion interactions in the molten salt precursor, 1-methyl-3-ethylimidazolium chloride», *Journal of Molecular Structure*, vol. 213, pp. 25–34, ott. 1989.
- [58] K. Matsumoto, R. Hagiwara, Z. Mazej, P. Benkič e B. Žemva, «Crystal structures of frozen room temperature ionic liquids, 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (EMImBF₄), hexafluoroniobate (EMImNbF₆) and hexafluorotantalate (EMImTaF₆), determined by low-temperature x-ray diffraction», *Solid State Science*, vol. 8, n. 10, pp. 1250–1257, 2006.

Questa tesi è stata scritta con L^AT_EX.