



Ricerca di Sistema elettrico

*Fabbricazione e caratterizzazione di OLED e
di generatori di corrente ecosostenibili con
elettrolita acquoso*

Landi G., La Notte L., Maglione M.G., Palma A. L., Tassini P.

FABBRICAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DI OLED E DI GENERATORI DI CORRENTE ECOSOSTENIBILI CON ELETTROLITA ACQUOSO

Landi G., La Notte L., Maglione M.G., Palma A. L., Tassini P. (ENEA)

Con il contributo di: C. Borriello, P. Morvillo, R. Ricciardi, L. Tammaro (ENEA)

Dicembre 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico (oggi Ministero della Transizione Ecologica) - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - III annualità

Obiettivo: *N. 1 - Tecnologie*

Progetto: *1.5 - Tecnologie, tecniche e materiali per l'efficienza energetica ed il risparmio di energia negli usi finali elettrici degli edifici nuovi ed esistenti*

Work package: *2 - Materiali e soluzioni innovative per ottimizzare l'isolamento dell'involucro edilizio*

Linea di attività: *LA2.12 - Sorgenti luminose OLED e generatori elettrici DC con materiali biodegradabili, Anno 2 di 3*

Responsabile del Progetto: Giovanni Puglisi

Responsabile del Work package: Giovanni Puglisi

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	4
2 OLED DESIGN	6
3 CONDUTTORI TRASPARENTI PER OLED.....	8
3.1 CONDUTTORI TRASPARENTI	8
3.2 OSSIDI CONDUTTIVI TRASPARENTI	8
3.3 STRATI METALLICI SOTTILI.....	9
3.4 POLIMERI CONDUTTIVI TRASPARENTI.....	11
3.5 NANOMATERIALI.....	11
4 REALIZZAZIONE DI OLED	12
5 GENERATORI DI CORRENTE BIODEGRADABILI ED ECOSOSTENIBILI.....	15
6 CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA DEI DISPOSITIVI	18
6.1 MISURE DI CICLOVOLTAMMETRIA	18
6.2 CICLI GALVANOSTATICI DI CARICA E SCARICA.....	19
6.3 SPETTROSCOPIA DI IMPEDENZA	20
6.4 DESCRIZIONE DEL SETUP DI MISURA SPERIMENTALE	21
7 FABBRICAZIONE DEI GENERATORI DI CORRENTE ECOSOSTENIBILI	23
7.1 DEFINIZIONE DEL LAYOUT PER LA STRUTTURA DI TEST	23
7.2 PROCEDURA DI FABBRICAZIONE DEI DISPOSITIVI	25
7.3 FOCUS SUI LEGANTI NATURALI ED ECOSOSTENIBILI UTILIZZATI NEI SUPERCAPACITORI	26
8 ANALISI DELLE PROPRIETÀ ELETTROCHIMICHE DEI DISPOSITIVI	28
8.1 STABILITÀ AI CICLI DI FUNZIONAMENTO E FENOMENI DI INVECCHIAMENTO	34
9 CONCLUSIONI.....	36
10 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	37
11 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	39

Sommario

Le attività di realizzazione di OLED hanno affrontato lo studio della deposizione di materiali conduttori in maniera che lo strato depositato risulti semitrasparente, e la preparazione di dispositivi prototipi in configurazione non invertita che utilizzano tali strati, per rendere l'intero dispositivo almeno parzialmente trasparente, e quindi poterlo in futuro impiegare in sistemi denominati "finestre intelligenti". La deposizione dei vari materiali impiegati è stata effettuata prevalentemente mediante evaporazione termica in vuoto, utilizzando un sistema evaporatore della Kurt J. Lesker Company integrato in una glove box Jacomex in atmosfera inerte, per preservare i materiali dall'esposizione a vapore acqueo ed ossigeno, sostanze che degradano chimicamente molti dei materiali che costituiscono gli OLED. Il materiale iniettore di lacune, PEDOT:PSS, viene depositato invece mediante spin coating a partire da una dispersione acquosa. I dispositivi luminescenti realizzati, di tipo bottom emitting, hanno emissione di luce di colore bianco, area emissiva di circa 1 cm^2 , tensione di accensione di circa 3.5 V e luminanza di 1500 cd/m^2 a 6 V.

Per quanto riguarda l'alimentazione degli OLED, lo studio si è concentrato su strutture di test che funzionino da generatori di corrente in fase di scarica e che siano realizzati con metodi non tossici ed economici. Per la fabbricazione dei dispositivi si è utilizzata la tecnica del blade coating che consente la deposizione di strati funzionali altamente uniformi su substrati di larga area. I biomateriali, ottenuti da risorse completamente rinnovabili, come gelatina, chitosano, caseina, gomma di guar e carbossimetilcellulosa sono stati utilizzati come leganti a basso costo in elettrodi a base di carbone attivo. Inoltre, l'uso di un elettrolita acquoso con NaCl e separatore di cellulosa garantisce maggiore sicurezza e un basso impatto ambientale, rispetto agli elettroliti organici infiammabili e nocivi. I supercapacitori fabbricati mostrano una resistenza in serie inferiore a pochi ohm e valori di capacità specifica compresi tra 30 F/g e 80 F/g. Il dispositivo più performante può erogare 3.6 Wh/kg di energia con una densità di potenza di 3925 W/kg. I dispositivi a base di gelatina, caseina e carbossimetilcellulosa mostrano una stabilità fino a 1000 cicli di funzionamento.

1 Introduzione

Il progetto prevede lo studio e lo sviluppo di dispositivi elettroluminescenti trasparenti o semitrasparenti realizzati con materiali organici (OLED, Organic Light Emitting Diode) da impiegare in finestre intelligenti, ai fini di una migliore efficienza energetica degli edifici (edifici ecofriendly).

Il progetto prevede anche la fattibilità di sviluppo di un prototipo di dispositivo di accumulo elettrico basato su materiali biodegradabili ed ecosostenibili che sia in grado di alimentare gli OLED sviluppati nel progetto. L'utilizzo dei sistemi autonomi, ossia energeticamente autosufficienti, permetterebbe di ridurre i consumi, consentendo, dunque, un risparmio energetico ed una riduzione dei costi di esercizio.

Inserendo sorgenti di luce trasparenti nelle finestre, ed in particolare OLED trasparenti, risulta possibile osservare la scena presente al di là della finestra, senza perdere la funzionalità di questa, ma aggiungendo la possibilità di mantenere il livello desiderato di luminosità all'interno degli ambienti al crepuscolo o di sera, integrando la quantità di luce che attraversa la finestra con la luce prodotta dalle sorgenti in essa inserite, generata in modo controllato. Quando tali sorgenti si accendono, per la loro trasparenza, una parte della luce viene indirizzata anche verso l'esterno dell'edificio, ma ciò viene a costituire una sorta di schermo all'osservazione, una tenda luminosa che impedisce di guardare attraverso le finestre.

L'attività si inserisce nel contesto dello sviluppo di finestre intelligenti, cioè componenti che possano contribuire sia a ridurre il consumo energetico degli edifici sia a favorire il benessere degli occupanti, ed è finalizzata alla realizzazione di prototipi di sorgenti luminose che impiegano materiali emissivi organici. Si

punterà ad utilizzare materiali altamente innovativi e di grande interesse dal punto di vista della sostenibilità e del risparmio energetico, a basso costo e biocompatibili.

Lo studio dell'integrazione delle finestre intelligenti "smart windows" negli edifici ha portato ad un aumento dell'efficienza energetica degli stessi poiché possono modulare il passaggio della luce solare e, interagendo con il sistema di condizionamento, garantire un miglior confort abitativo. Inoltre, l'integrazione degli OLED, come sorgenti luminose, permette di utilizzare le finestre come sistemi di illuminazione avanzati per gli ambienti interni.

Le attività sperimentali prevedono dunque la realizzazione di prototipi di sorgenti luminose OLED, aventi dimensioni dell'area emissiva di alcuni centimetri quadri, preparate su substrati in vetro. La caratteristica principale che si punterà ad ottenere in tali dispositivi è la loro trasparenza quando sono spenti.

Inoltre per le attività sperimentali legate ai sistemi di accumulo, lo studio si è concentrato sulla fabbricazione e caratterizzazione di strutture di test che funzionino da generatori di corrente in fase di scarica e che siano realizzati con metodi non tossici ed economici. I biomateriali, ottenuti da risorse completamente rinnovabili, come gelatina, chitosano, caseina, gomma di guar e carbossimetilcellulosa sono stati utilizzati come leganti a basso costo in elettrodi a base di carbone attivo. Inoltre, l'uso di un elettrolita acquoso con NaCl e separatore di cellulosa garantisce maggiore sicurezza e un basso impatto ambientale, rispetto agli elettroliti organici infiammabili e nocivi.

2 OLED design

La generazione di luce all'interno degli OLED avviene in tutte le direzioni. La struttura del dispositivo determina la direzione verso cui la luce esce da esso. Negli OLED convenzionali, che vengono realizzati su substrati trasparenti (vetro o plastica) ricoperti da un conduttore trasparente (usualmente ITO), su cui vengono depositati gli strati organici e il catodo, la luce prodotta attraversa il contatto inferiore ed il substrato, e vengono denominati di tipo "bottom-emitting".

L'integrazione di OLED su una circuiteria, ad esempio per un display, richiede, invece, l'emissione della luce verso l'alto, attraverso il contatto superiore, che deve quindi essere trasparente. Tali dispositivi sono denominati di tipo "top-emitting". Questa configurazione, oltre a garantire un maggiore rapporto tra area luminosa e area opaca del pixel, è vantaggiosa anche in termini di emissione luminosa. La luce emessa, infatti, non attraversa la circuiteria di pilotaggio, e nemmeno il substrato, e quindi se ne diminuisce l'assorbimento. Nella configurazione bottom-emitting, invece, anche se il substrato è costituito da materiale trasparente, essendo molto più spesso dell'elettrodo, anch'esso trasparente, contribuisce significativamente all'assorbimento della luce.

Nella configurazione OLED top-emitting si distinguono due configurazioni differenti, a seconda di come sono disposti gli strati del dispositivo rispetto alla struttura bottom-emitting: la configurazione invertita e la configurazione a catodo trasparente, o non invertita.

Nella struttura invertita, sul substrato sono depositati in sequenza il catodo opaco, i materiali organici e infine l'anodo trasparente, tipicamente ITO. Anche i layer organici e i buffer layer (Hole Injection Layer, HIL, e Electron Injection Layer, EIL), di conseguenza, sono depositati in ordine inverso rispetto alla configurazione bottom-emitting (Figura 1). Non c'è invece emissione dalla parte del substrato, per via della presenza del catodo opaco.

Il problema è la deposizione dell'ITO quale ultimo strato, quando i materiali organici sono già stati fabbricati. Questa operazione rischia di danneggiare gli organici e di creare problemi nell'interfaccia, perché la crescita di ITO con buone prestazioni (conducibilità e trasparenza) richiede alte temperature del substrato (300°C), sia se realizzato per sputtering che per evaporazione. Tali temperature sono decisamente superiori alle temperature di transizione vetrosa della maggior parte dei materiali organici utilizzati nella fabbricazione degli OLED, che verrebbero degradati già durante il processo di fabbricazione del dispositivo, con una conseguente diminuzione delle prestazioni.

In genere, prima della deposizione dell'ITO si realizza uno strato tampone sugli organici, che serve ad attenuare gli effetti dannosi del processo di deposizione dell'ITO stesso. Tale strato protettivo, che può essere organico o metallico, è spesso poche decine di nanometri. Con esso si risolve il problema del danneggiamento da impatto delle particelle di ITO sui materiali del dispositivo, mentre sussiste ancora il problema della temperatura di deposizione, che va affrontato ricercando dei compromessi ottimali di processo.

In questa fase, al fine di ottenere prestazioni di riferimento per i nostri dispositivi, sono stati fabbricati dispositivi luminosi con catodo non trasparente.

Successivamente il catodo sarà sostituito da un layer di stesso materiale e semitrasparente.

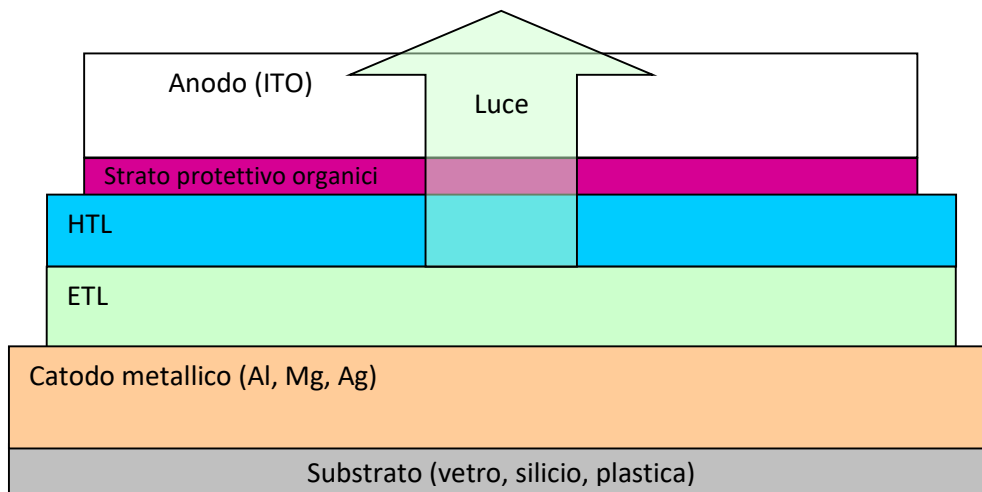


Figura 1: struttura invertita per l’OLED top-emitting.

La struttura a catodo trasparente, o semplicemente struttura non invertita (Figura 2), è analoga alla configurazione bottom-emitting, con la differenza che il catodo deve essere trasparente per avere emissione verso l’alto.

Il problema diventa la realizzazione di un catodo estremamente sottile. I metalli adottati come catodo, infatti, non sono intrinsecamente trasparenti; per ottenere trasparenza devono essere depositati con spessori dell’ordine dei nanometri. Avere un catodo spesso qualche nanometro implica però alte resistenze di contatto, il che ancora una volta diminuisce l’efficienza dei dispositivi.

A questo inconveniente si può ovviare in modi diversi. Una soluzione è quella di depositare sul catodo metallico un ulteriore layer di ITO (quindi un layer trasparente), e realizzare su quest’ultimo il contatto. Come alternativa, si può realizzare il catodo con ITO, ma in questo caso occorre un buffer layer metallico, con bassa funzione lavoro, tra il catodo e gli altri strati organici, per abbassare la barriera energetica per l’iniezione di elettroni e per proteggere gli strati organici durante la deposizione dell’ITO.

Nella configurazione non invertita si può avere emissione sia bottom che top, se l’anodo è ITO, cioè avere un TOLED, Transparent OLED. Qualora questa configurazione non sia desiderata, l’anodo deve essere realizzato con un metallo opaco con un’alta funzione di lavoro, come è per l’ITO ($\phi = 4.7 \text{ eV}$); in alternativa, un layer metallico riflettente deve essere posto tra il substrato di vetro e l’anodo di ITO. La presenza di un layer riflettente sul substrato consente di recuperare, almeno parzialmente, la luce emessa verso il basso per incrementare la luminosità verso l’alto.

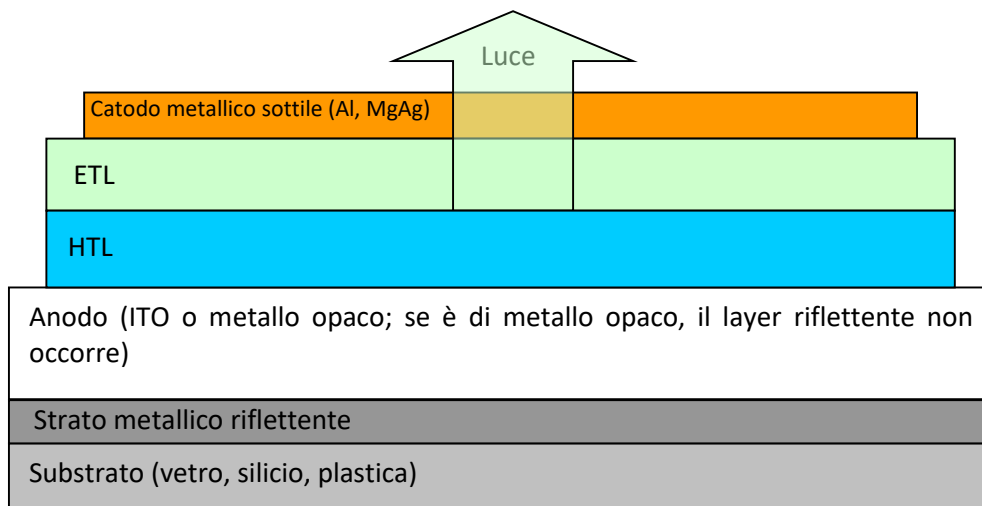


Figura 2: struttura non invertita per l’OLED top-emitting.

3 Conduttori trasparenti per OLED

3.1 Conduttori trasparenti

Per creare un dispositivo OLED che sia integrabile all'interno di sistemi di finestre intelligenti è necessario che esso, quando spento, risulti essere trasparente o semitrasparente, consentendo ad una parte della luce incidente di attraversarlo e quindi di poter osservare, attraverso di esso, lo scenario al di fuori della finestra. Il dispositivo deve quindi necessariamente risultare trasparente nel range di lunghezze d'onda del visibile (400 nm – 800 nm), ed è auspicabile che abbia anche un'elevata riflettività nell'infrarosso, caratteristica ottimale per finestre a risparmio energetico. Quando il dispositivo è acceso, invece, esso emetterà luce da entrambi i lati, ma con una scelta opportuna dei materiali con cui realizzarlo è possibile far in modo che esso emetta una maggiore quantità di luce in una direzione privilegiata.

Se si considerano i differenti layer di materiali organici e inorganici che compongono un OLED, quelli che assorbono maggiormente la luce incidente e rendono il dispositivo opaco sono i materiali usualmente impiegati per realizzare gli elettrodi. Per ottenere un dispositivo trasparente o semitrasparente è necessario realizzare i contatti elettrici impiegando materiali che abbiano un'elevata trasparenza ottica nel range di lunghezze d'onda del visibile.

I parametri chiave che consentono di definire le prestazioni di un contatto in termini di trasparenza e conducibilità sono la trasmittanza (T) e la sheet resistance (R_{sh}). Affinché un contatto elettrico di un dispositivo optoelettronico trasparente abbia elevate prestazioni è necessario che esso presenti un'elevata trasparenza ottica (trasmittanza) nelle regioni spettrali designate e una bassa sheet resistance; se si considera un layer omogeneo di materiale di spessore t e si trascurano effetti di superficie o di interfaccia, la R_{sh} è inversamente proporzionale allo spessore t mentre la trasmittanza decade in maniera esponenziale con lo spessore secondo la legge di Lambert-Beer. L'aumentare dello spessore dello strato comporta quindi sia una riduzione della R_{sh} che della trasparenza. Quest'ultima dipende, oltre che dallo spessore del layer, anche dalla lunghezza d'onda considerata e possono giocare un ruolo fondamentale anche effetti di superficie/interfaccia come ad esempio la rugosità, il patterning, le interferenze ottiche oppure le condizioni di sintesi e di processo del materiale. Nella realtà solo pochi materiali sono in grado di offrire contemporaneamente elevata trasparenza ottica ed elevata conducibilità elettrica, pertanto nella realizzazione di un elettrodo trasparente è auspicabile ottenere un compromesso tra le due proprietà.

Un'altra grandezza che gioca un ruolo critico nella scelta di un materiale con cui realizzare un contatto è la funzione lavoro (WF), parametro che determina l'altezza della barriera all'iniezione dei portatori (elettroni e lacune) all'interno dei layer organici. L'iniezione di un portatore da un materiale a quello adiacente è infatti consentita dal superamento della barriera di potenziale che si crea all'interfaccia per effetto del raccordo tra la funzione lavoro del materiale del contatto e i livelli di HOMO e LUMO del layer organico adiacente.

La ricerca di materiali adatti alla realizzazione di contatti con elevate prestazioni ha da tempo attirato l'attenzione degli studiosi in tutto il mondo. Differenti sono i materiali e le soluzioni adottate, riportate in letteratura, che consentono di ottenere contatti trasparenti per dispositivi optoelettronici organici. E' possibile distinguere quattro gruppi di materiali:

1. Ossidi conduttivi trasparenti (TCO)
2. Strati metallici sottili
3. Polimeri conduttivi trasparenti
4. Nanomateriali

3.2 Ossidi conduttivi trasparenti

Gli ossidi conduttivi trasparenti (TCO) sono materiali basati su Indio (In), Zinco (Zn), Stagno (Sn), Gallio (Ga) impiegati in differenti applicazioni grazie alla loro buona conducibilità elettrica ed elevata trasparenza ottica nella gamma di lunghezze d'onda dello spettro visibile (trasmittanza > 80%). In generale, ossidi come ZnO,

SnO_2 e In_2O_3 , opportunamente drogati, vengono utilizzati singolarmente o in strati separati, oppure anche come composti come ossido di indio-stagno (ITO) e ossido di indio-zinco (IZO) per la produzione di film sottili di TCO. Per la realizzazione di contatti metallici i TCO maggiormente impiegati sono l'ITO, lo ZnO drogato con alluminio (AZO) o con gallio (GZO), lo SnO_2 drogato con fluoro (FTO). Attraverso opportuni valori di drogaggio, la conducibilità dei TCO può essere controllata su un intervallo estremamente ampio in modo tale che essi possano comportarsi come isolanti, semiconduttori o conduttori metallici. I TCO risultano essere però materiali fragili e non flessibili in maniera ripetuta pertanto difficilmente impiegabili su substrati flessibili. L'ITO è tra i TCO quello maggiormente utilizzato nelle applicazioni pratiche grazie alle sue proprietà: buona conduttività elettrica, elevata trasparenza ottica nella regione del visibile, eccellente adesione ai substrati, stabilità chimica e facile modellazione. Uno degli usi più comuni dei rivestimenti ITO è quello di elettrodo trasparente per dispositivi optoelettronici esso, infatti, è generalmente depositato su substrato trasparente di vetro come bottom electrode iniettore di lacune (anodo) e finestra di luce. Un film di ITO di spessore 100 nm presenta una sheet resistance di circa 10 Ω/sq e una trasmittanza nel visibile di circa il 90%. Le tecniche di deposizione adatte alla preparazione di film sottili di ITO sono la deposizione per evaporazione termica, lo sputtering, l'evaporazione del fascio di elettroni, la pirolisi spray, la deposizione chimica da vapore; tra di esse lo sputtering magnetron, DC o RF è quella maggiormente utilizzata. Gli ioni o atomi ad alta energia, insieme alle elevate temperature o le radiazioni che caratterizzano questo processo di deposizione possono causare danni significativi ai film organici sottostanti che limitano così l'utilizzo dell'ITO come elettrodo superiore nei dispositivi optoelettronici a base organica. Quando si utilizza l'ITO come top electrode è preferibile creare degli strati protettivi/sacrificali per proteggere gli organici sottostanti durante la deposizione senza peggiorare le proprietà di iniezione del dispositivo. Tali layer possono essere realizzati sia con metalli (ad esempio di Mg/Ag), sia con ossidi metallici come ad esempio l'MoOx, sia con layer di materiali organici come la CuPc. Le tecnologie di deposizione, le condizioni di processo e i trattamenti post-deposizione influiscono anche sulle proprietà ottiche ed elettriche complessive del materiale. La funzione lavoro dell'ITO dipende fortemente dal processo di produzione e varia tipicamente tra 4.3 e 4.7 eV, valori lontani sia dal livello del più basso dell'orbitale molecolare non occupato (LUMO) sia dal livello del più alto orbitale molecolare occupato (HOMO) della maggior parte dei semiconduttori organici utilizzati nei dispositivi OLED. Per modificare la work function dell'ITO è possibile ricorrere a trattamenti mediante plasma oppure inserire dei buffer layer tra ITO e layer organici, ad esempio layer di MoOx, NiO e WOx per migliorare l'iniezione di lacune e di ZnO o TiOx per facilitare l'iniezione di elettroni.

3.3 Strati Metallici Sottili

I materiali più ampiamente utilizzati per la realizzazione di elettrodi per dispositivi optoelettronici sono i metalli: alluminio (Al), argento (Ag), oro (Au), rame (Cu), magnesio (Mg). Essi sono generalmente depositati per evaporazione termica, processo a bassa temperatura che consente la deposizione di film su strati organici senza danneggiarli. Layer di metallo di spessore elevato, dell'ordine dei 100nm sono ampiamente utilizzati come elettrodi riflettenti nei più comuni dispositivi elettronici. Strati di metallo ultrasottili, invece, con spessore inferiore a 20 nm, possono offrire un buon compromesso tra trasparenza e conduttività. Uno strato di metallo sufficientemente sottile consente infatti la trasmissione della maggior parte della luce (elevata trasmittanza) ma la discontinuità nella morfologia del film può tradursi in una scarsa conduttività elettrica del contatto. Ad esempio, un film di Au di spessore maggiore di 20 nm può presentare una sheet resistance molto bassa, inferiore a 5 Ω/sq ma per film di spessore inferiore a 10 nm la resistenza aumenta a valori superiori a 50 Ω/sq . Anche la trasmittanza dipende molto dallo spessore del film oltre che dalla lunghezza d'onda considerata. Per film di Au di spessore 7nm è riportato un picco di trasmittanza del 70% ad una lunghezza d'onda di 500 nm che si riduce al 60% per un film di 12 nm. I metalli più utilizzati per la realizzazione di contatti trasparenti e più ampiamente documentati in letteratura sono senz'altro l'argento, l'oro, il rame e il calcio. Quest'ultimo è tra i materiali citati quello che presenta una trasparenza maggiore e costante nel range del visibile. Per un film di Ca di 20 nm è riportata una trasmittanza di circa il 50% per lunghezze d'onda comprese tra 380 nm e 780 nm. Il calcio è però un materiale estremamente sensibile

all'ambiente, che si ossida velocemente se esposto all'aria, pertanto viene solitamente utilizzato in strutture bilayer Ca-Al oppure Ca-Ag nelle quali il film sottile di Al oppure di Ag da un lato protegge lo strato di calcio che regola l'iniezione di portatori, dall'altro migliora la conducibilità del contatto. L'argento è invece il candidato più adatto e più ampiamente utilizzato per ottenere elettrodi trasparenti. Questo materiale infatti mostra un'elevata conducibilità (sheet resistance di circa $7 \Omega/\text{sq}$ per un layer di spessore 14 nm) e una trasparenza media del 40% sul range del visibile per film di spessore 20 nm. Sempre più ricercatori si concentrano sullo sviluppo di dispositivi trasparenti basati su film di Ag. Tuttavia, la realizzazione di film di argento puro incontra alcune difficoltà: l'argento evaporato termicamente cresce formando isole per i primi nanometri per cui, per avere un film planare e conduttivo, è necessario depositare spessori maggiori di 10 nm. Film di Ag con spessore maggiore di 50 nm presentano invece un'elevata riflettività e quindi una bassa trasparenza, non sono pertanto fruibili come elettrodi trasparenti. Per migliorare le proprietà di continuità di layer sottili è possibile depositare l'argento su un seed layer di Al oppure Ca che favorisce una direzione di crescita preferenziale per il film consentendo di migliorare la continuità elettrica del contatto. Per la realizzazione di contatti trasparenti, invece, film sottili di alluminio oppure di magnesio puro non sono ampiamente utilizzati in quanto esibiscono una trasmittanza piuttosto bassa nella gamma di lunghezze d'onda del visibile (inferiore al 10% per l'Al e di circa il 20% per il Mg, considerando layer di spessore 20 nm), inoltre il magnesio similmente al calcio è un materiale estremamente reattivo all'ambiente, che si ossida velocemente e ciò determina una scarsa iniezione di portatori. La trasparenza ottica relativamente bassa degli strati di metallo sottili, rimane però uno dei limiti nella realizzazione di dispositivi ad alte prestazioni in termini di trasmittanza. Per migliorare le caratteristiche di un contatto metallico in termini di trasparenza ottica vengono generalmente utilizzate strutture multilayer Dielettrico/Metallo/Dielettrico (DMD) oppure griglie metalliche macroscopiche. I contatti multilayer DMD sono composti da un sottile strato metallico interposto tra due layer di materiale dielettrico. Lo strato metallico rappresenta lo strato conduttore dell'intera struttura mentre di due strati dielettrici servono a migliorarne la trasparenza. I materiali dielettrici più largamente impiegati nelle strutture DMD sono ossidi metallici (MoOx, ZnO, WO3), solfati metallici (ZnS) oppure anche materiali organici. Lo strato dielettrico più interno di una struttura DMD determina le proprietà di iniezione del contatto mentre quello più esterno contribuisce ad aumentare l'out-coupling dell'intero dispositivo. Le proprietà del contatto in termini di trasparenza e conducibilità dipendono fortemente dallo spessore dei layer, in particolare di quello metallico la cui uniformità è di vitale importanza per le prestazioni del contatto. Con le strutture DMD è possibile ottenere una trasmittanza ottica maggiore del 75% nel range del visibile e sheet resistance anche dell'ordine di 10 Ohm/Sq. Alcune strutture DMD hanno il vantaggio di poter essere facilmente impiegate come top-electrode poiché tutti i layer che le compongono possono essere depositati con processi a bassa temperatura, ad esempio evaporazione termica oppure spin coating, che non danneggiano i layer organici sottostanti. Tra gli esempi riportati in letteratura di contatti multilayer con elevata trasmittanza ottica e conducibilità elettrica vi è un elettrodo multilayer ITO/Ag/ITO. L'elevata trasparenza di questo tipo di struttura è dovuta alla risonanza dei plasmoni di superficie alle due interfacce metallo dielettrico. La deposizione dell'ITO che avviene mediante sputtering e che danneggia gli strati organici sottostanti rappresenta un limite per questa tipologia di contatto. È possibile però impiegare materiali che da depositare mediante evaporazione termica come ad esempio il MoO₃, WO₃, ZnS. Il MoO₃, a differenza degli altri due ha una temperatura di fusione più bassa (795 °C a fronte dei 1473 °C del WO₃ e dei 1830 °C del ZnS), pertanto può essere depositato su layer organici evitando il danneggiamento termico. In letteratura sono riportati dispositivi OLED con elettrodo di catodo realizzato mediante una struttura MAM (MoOx – Ag – MoOx) che esibiscono un picco di trasmittanza di circa il 90% e una trasmittanza media nel range del visibile del 70% quando viene impiegato un layer di argento di spessore compreso tra 10 nm e 14 nm. Lo stack MAM, infatti, diviene più conduttivo all'aumentare dello spessore del layer di Ag ma la sua trasmittanza decresce. Anche per questo tipo di struttura l'elevata trasparenza ottica può essere attribuita all'effetto non lineare di risonanza dei plasmoni di superficie. Un elettrodo MAM esibisce inoltre un'ottima flessibilità meccanica rispetto all'ITO che lo rende adatto ad essere utilizzato su substrati flessibili. Oltre alle strutture Dielettrico/Metallo/Dielettrico, l'altra soluzione ampiamente usata per ottenere elettrodi metallici trasparenti consiste nel realizzare il contatto mediante una griglia metallica costituita da linee

ordinate di metallo di larghezza inferiore al micron. Il loro vantaggio è quello di aumentare notevolmente la trasparenza poiché i gap tra le linee metalliche sono completamente trasparenti (trasmissione del 100%); la trasmissione di una griglia metallica è determinata, infatti, dalla percentuale di area non ricoperta da metallo del film che dipende dalla larghezza delle linee, dalla spaziatura e dal numero di linee totali per unità di area. Per ottenere una bassa sheet resistance è necessario utilizzare linee metalliche di 100 nm o spessori maggiori il che può comportare una riduzione della planarità del film. Le griglie metalliche vengono tipicamente realizzate attraverso la fotolitografia convenzionale sebbene essa risulti essere un metodo complesso, costoso e incompatibile con substrati flessibili. Le aperture delle griglie metalliche determinano però uno scarso contatto elettrico con i materiali organici, che tipicamente hanno una conducibilità molto bassa. In generale può quindi essere necessario inserire un buffer layer conduttivo continuo (ad es. PEDOT:PSS) per planarizzare la superficie delle griglie metalliche e migliorare il contatto dell'elettrodo con gli strati organici.

3.4 Polimeri conduttivi trasparenti

Un'alternativa low-cost ai contatti metallici che consente di ottenere elettrodi con elevata trasparenza, di semplice realizzazione e compatibili anche con substrati flessibili è rappresentata dall'utilizzo di polimeri conduttivi trasparenti come ad esempio polyaniline, polypyrrole, polythiophene opportunamente drogati. Si tratta di polimeri altamente coniugati con conducibilità e trasparenza nel visibile relativamente buone. Tra essi il polimero più ampiamente utilizzato per applicazioni optoelettroniche è il PEDOT:PSS, ossia poli(etilendiossiofene) che drogato con acido polistirensolfonico (PSS) origina una miscela polimerica stabile, disponibile a livello commerciale. Questo materiale viene in genere impiegato come interlayer per ridurre la rugosità dell'ITO e migliorare l'iniezione di lacune tra polimero e ITO. Il PEDOT:PSS è caratterizzato da una bassa conducibilità, circa tre ordini di grandezza inferiore all'ITO, che ne limita l'applicazione come elettrodo stand-alone. Sono però descritti in letteratura differenti metodi per incrementare la conducibilità del materiale senza ridurre la sua trasparenza e mantenendo, allo stesso tempo, un'elevata funzione lavoro; ciò è possibile, ad esempio, realizzando soluzioni acquose con molecole organiche (DMSO, EG, ecc..). Gli elettrodi realizzati attraverso polimeri conduttivi hanno il vantaggio di poter essere depositati direttamente su layer organici utilizzando processi da soluzione come ad esempio lo spin coating, spray o ink-jet printing oppure possono essere depositati in maniera indiretta utilizzando processi di laminazione. I polimeri conduttori sono però sensibili alla foto-ossidazione dovuta a fotoni ad alta energia (UV, gamma, raggi X) pertanto è difficile utilizzarli in contesti con esposizione solare intensa e diretta senza prevedere un adeguato incapsulamento che prevenga il contatto con l'ossigeno.

3.5 Nanomateriali

Il quarto gruppo di materiali impiegati per ottenere contatti trasparenti è costituito dai materiali basati su carbonio quali il grafene e i nanotubi di carbonio (CNTs). Entrambi i materiali presentano un'elevata sheet resistance rispetto ai TCO, ad esempio la R_{sh} del grafene risulta essere maggiore di 300 Ω/sq . Essa può essere ridotta utilizzando strati multipli di materiale oppure attraverso un opportuno drogaggio. In questo modo se da una parte si ottiene un miglioramento della conducibilità dall'altra si ottiene una riduzione della trasmissione. Sia il grafene che i CNTs vengono largamente impiegati come materiali per realizzare elettrodi trasparenti ma ad oggi non esistono metodi per depositarli direttamente su layer organici: è pertanto necessario depositare i film dapprima su substrati addizionali (ad esempio di Cu, Ni, Pt foils) per poi trasferirli sugli strati organici dell'OLED. Anche il patterning del grafene e dei CNTs risulta ancora particolarmente complesso.

Tra le diverse soluzioni precedentemente descritte che consentono di realizzare contatti trasparenti per dispositivi optoelettronici, quelle a cui si è fatto riferimento per ottenere una prima generazione di dispositivi adatti all'integrazione in sistemi di finestre intelligenti sono i TCO, per la realizzazione del contatto di anodo, e i sottili strati metallici, per la realizzazione del catodo.

Per l'anodo si è scelto di utilizzare l'ITO, materiale ben descritto in letteratura e ampiamente utilizzato per la sua elevata trasparenza e conducibilità e per la facile reperibilità sul mercato di substrati di vetro con ITO già depositato al di sopra. Per l'elettrodo di catodo, invece, si è scelto di valutare le prestazioni di contatti

ottenuti adottando e migliorando diverse soluzioni descritte in letteratura che impiegano l'argento, materiale dall'eccellente conducibilità ed elevata trasparenza nel visibile. La prima tipologia di contatto considerata è quella costituita da un sottile layer di Ag puro di spessore non superiore di 20 nm. Successivamente si è fatto riferimento ad un contatto bilayer costituito da due strati sottili depositati in sequenza rispettivamente di calcio e di argento. L'utilizzo di un film di calcio di spessore compreso tra 5 nm e 10 nm consente di formare un buon contatto iniettore di elettroni anche riducendo lo spessore dell'argento a 10 nm. In questo modo il contatto risulterà essere più trasparente rispetto all'utilizzo del solo layer di argento. Il calcio, poi, agendo da seed layer contribuisce a migliorare l'uniformità del film di argento e al contempo assicura al contatto eccellenti proprietà di iniezione dei portatori.

4 Realizzazione di OLED

Il dispositivo OLED con struttura adatta all'integrazione in sistemi di finestre intelligenti è stato realizzato per spin coating e per evaporazione termica in vuoto, con emissione di luce bianca. Questo processo consente la formazione di film omogenei e di spessore controllato, caratteristiche necessarie alla realizzazione di strutture multistrato complesse. L'intero dispositivo è stato realizzato in un singolo processo mediante l'utilizzo di shadow mask e senza interruzione del vuoto (pressione dell'ordine di 10^{-7} mbar). L'architettura dell'OLED realizzato è di tipo convenzionale: il contatto di anodo di ITO è realizzato sul substrato di vetro.

La struttura dell'OLED bianco realizzato è costituita da un film sottile di ITO (indium tin oxide) depositato per sputtering, il catodo da film sottili di Calcio ed Alluminio depositati per evaporazione termica in condizioni di ultra alto vuoto, ovvero a partire da pressioni iniziali dell'ordine di 10^{-8} mbar, lo strato iniettore di lacune (HIL) è costituito da PEDOT:PSS depositato per spin coating. Lo strato emettitore è un polimero luminescente nel bianco che è stato sciolto in toluene e depositato per spin coating.

Sono stati realizzati OLED rettangolari di dimensioni di circa 1 cm^2 .

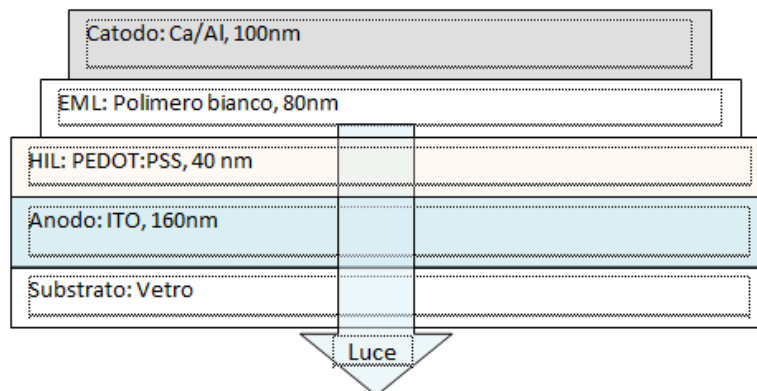


Figura 3. OLED con struttura: vetro / ITO (anodo) / PEDOT:PSS (HIL) / Polimero emettitore / Ca+Al (catodo)

I dispositivi sono stati caratterizzati elettricamente ed otticamente al fine di valutarne le performance, effettuando misure corrente-tensione e misure di elettroluminescenza.

Come si evince dai grafici seguenti, la tensione di accensione è bassa (3.5 V), lo spettro di elettroluminescenza, e le coordinate CIE, mostrano l'evidente luminescenza nel bianco (fig. 4, 5, 6).

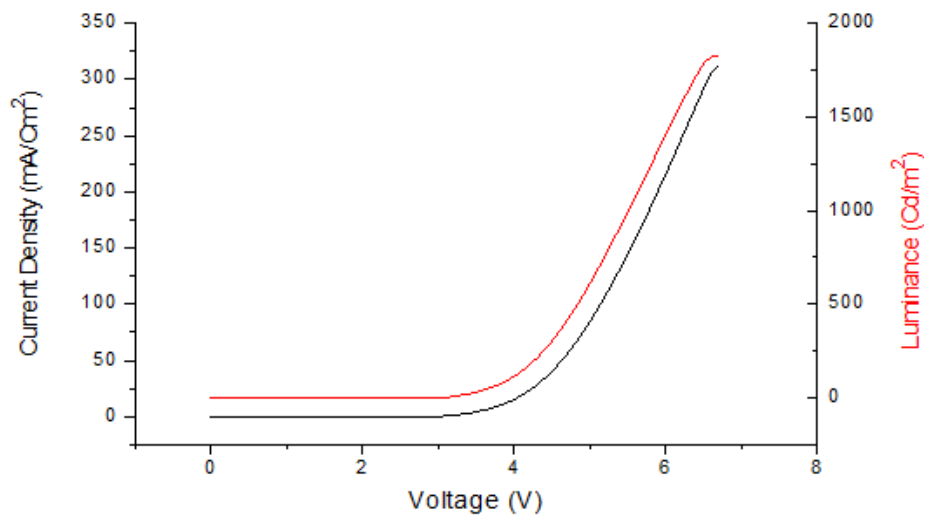


Figura 4: Caratteristiche I-V, EL-V di un OLED luminescente nel bianco

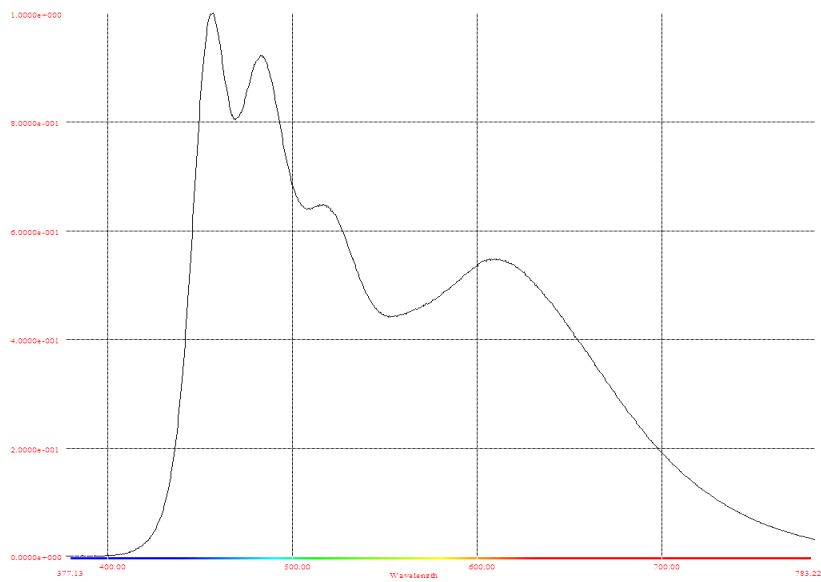


Figura 5: Spettro di elettroluminescenza di un OLED luminescente nel bianco

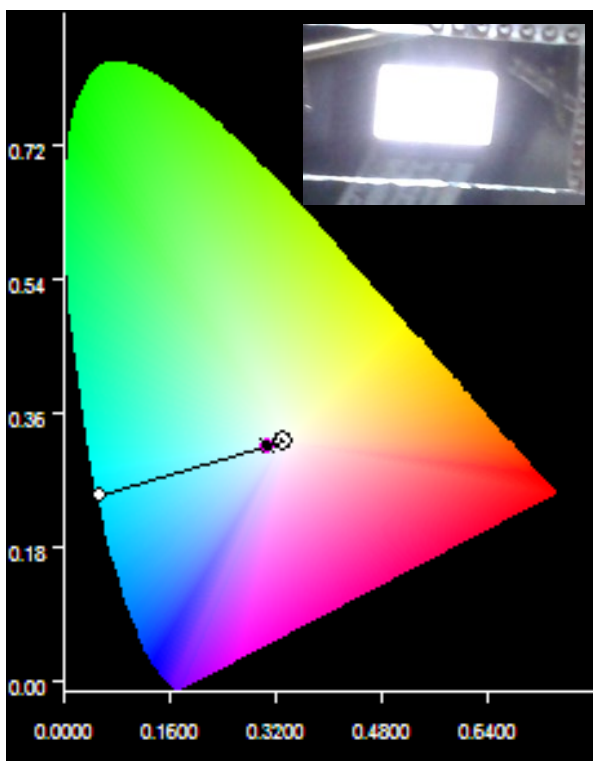


Figura 6: Coordinate CIE degli OLED luminescenti nel bianco realizzati e fotografia di OLED funzionante

Cromaticità			
Tristimulus	Coordinate CIE 1931	Coordinate CIE 1960	Coordinate CIE 1976
X: 5.592e-005	x: 0.3092	u: 0.1960	u': 0.1960
Y: 5.919e-005	y: 0.3273	v: 0.3112	v': 0.4669
Z: 6.575e-005	/	/	/

Figura 7: Coordinate CIE nello spazio del Tristimolo.

In conclusione, sono stati realizzati OLED luminescenti nel bianco, utilizzando materiali polimerici e realizzando il catodo per evaporazione termica. I dispositivi luminescenti realizzati, di tipo bottom emitting, hanno emissione di luce di colore bianco, area emissiva di circa 1 cm², tensione di accensione di circa 3.5 V e luminanza di 1500 cd/m² a 6 V. Le coordinate CIE registrate mostrano che il dispositivo emette luce bianca. Sono state ottenute buone performance in termini di tensione di accensione e luminanza. Tuttavia il dispositivo va ottimizzato al fine di aumentare la quantità di luce emessa e va valutata la stabilità nel tempo.

5 Generatori di corrente biodegradabili ed ecosostenibili

La presente attività di ricerca ha lo scopo di sviluppare prototipi biodegradabili ed ecosostenibili per l'accumulo di energia elettrica che operino come generatori di corrente nella fase di scarica per alimentare OLED semitrasparenti e che possano essere studiati come batterie, supercapacitori o sistemi con caratteristiche ibride. Nel dettaglio lo studio si è concentrato sulla fabbricazione e caratterizzazione di strutture di test che funzionino da supercapacitori (SC) e che siano realizzati con metodi di fabbricazione e materiali non tossici ed economici. Tra i vari leganti identificati nella prima annualità, per la formulazione del materiale attivo, sono stati impiegati tre polisaccaridi (CMC, chitosano e gomma di guar) e due prodotti a base proteica (caseina e gelatina). Al fine di garantire maggiore sicurezza e un basso impatto ambientale, rispetto agli elettroliti organici infiammabili e nocivi, è stato impiegato in questa seconda annualità l'uso di un elettrolita acquoso con NaCl e separatore di cellulosa.

Sebbene il funzionamento dei supercapacitori sembri abbastanza simile alle batterie ricaricabili, ovvero il dispositivo può essere caricato attraverso una corrente costante e scaricato collegando un carico agli elettrodi, il funzionamento della batteria si basa sulle reazioni di ossido-riduzione (redox), diversamente dal principio elettrostatico presente nei supercapacitori [1]. Le differenze di energia e potenza specifiche tra supercapacitori e batterie sono in gran parte dovute alla differenza nel principio di funzionamento. Questi parametri sono spesso presentati nel diagramma di Ragone che ha tipicamente energia specifica (Wh/kg) sull'asse delle ascisse e potenza specifica (W/kg) sull'asse delle ordinate. In Figura 8 è riportato un esempio di grafico che mostra le proprietà dei supercapacitori e di vari tipi di batterie e condensatori.

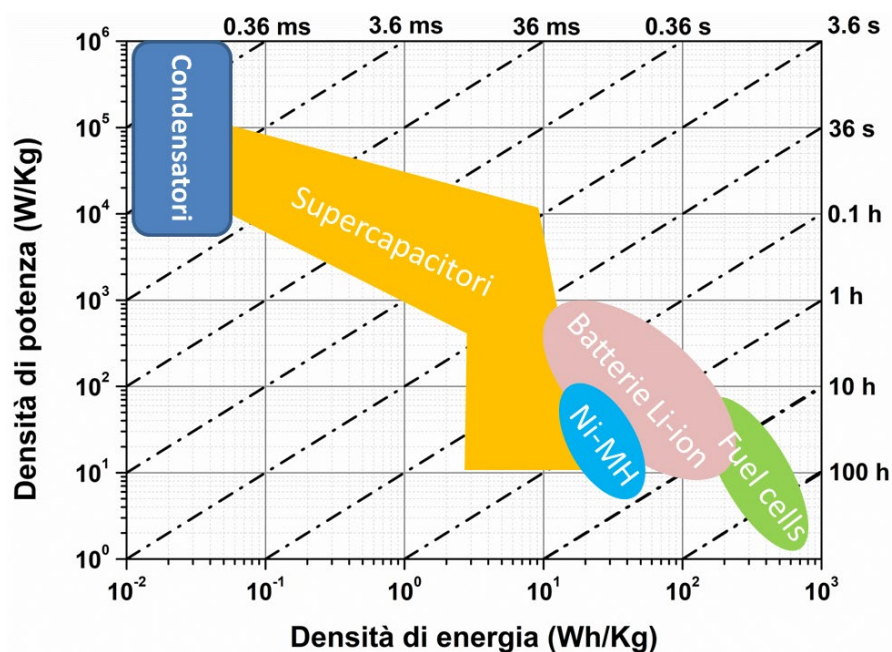


Figura 8. Diagramma di Ragone di diversi sistemi ad accumulo di energia elettrochimica.[2]

In termini di densità di energia, rispetto ai supercapacitori, le batterie sono progettate per fornire valori elevati immagazzinando la carica agli elettrodi. Infatti, i valori di densità energetica per i supercapacitori sono limitati a valori di 5-10 Wh/kg, rispetto a 100-250 Wh/kg delle batterie agli ioni di litio. Tuttavia, le batterie soffrono di varie limitazioni come ad esempio una minore durata del ciclo di funzionamento e basse velocità nei processi di carica/scarica durante il normale funzionamento. A differenza delle batterie, i supercapacitori consentono di ottenere valori di densità di potenza elevate (1-2 ordini di grandezza superiori a quelli delle batterie). Pertanto, l'immagazzinamento e il rilascio di energia nei supercapacitori possono avvenire in pochi secondi o meno, rispetto alle decine di minuti o più per le batterie. Inoltre, la durata dei supercapacitori ai cicli di funzionamento è tipicamente di 2-3 ordini di grandezza superiore alla durata del ciclo delle batterie [3].

I supercapacitori biodegradabili e realizzati con materiali ecosostenibili che funzionano da generatori di corrente in fase di scarica possono essere fabbricati utilizzando due tipologie di architetture [4]. La prima presenta una configurazione verticale ed impilata, in cui l'elettrolita è inserito tra due metalli rivestiti di materiale poroso ed altamente conduttivi. Al contrario, la configurazione complanare utilizza una struttura in piano interdigitata in cui il materiale attivo e l'elettrolita sono applicati direttamente sui contatti [3]. Nel nostro caso si è scelto di utilizzare una struttura verticale perché consente un maggior controllo sulla composizione dei singoli strati fabbricati con materiali ecosostenibili e permette di ottenere strutture con un basso valore di resistenza serie equivalente e maggiori capacità rispetto a quelle in piano. Va inoltre osservato che le strutture verticali, seppure più ingombranti e di difficile integrazione, possono essere utilizzati in combinazione con elettroliti liquidi e gel con opportuni accorgimenti sul piano dell'incapsulamento. La struttura tipica di un supercapacitore con struttura verticale è basata su un sistema simmetrico con due elettrodi immersi in un elettrolita, che sono elettricamente isolati l'uno dall'altro da uno strato isolante (ad es. un separatore di cellulosa).

A seconda del meccanismo di immagazzinamento, i supercapacitori si dividono in pseudocapacitori e capacitori a doppio strato elettrico (EDLC). I primi immagazzinano energia oltre che con il doppio strato anche con veloci reazioni redox superficiali e/o intercalazione degli ioni negli elettrodi. Invece, gli EDLC accumulano elettrostaticamente le cariche all'interfaccia del doppio strato che si forma tra la superficie dell'elettrodo altamente porosa e l'elettrolita. In Figura 9 (a) è mostrata la struttura di un supercapacitore evidenziando gli elementi chiave del sistema, ovvero i collettori di corrente, gli elettrodi, il separatore e l'elettrolita.

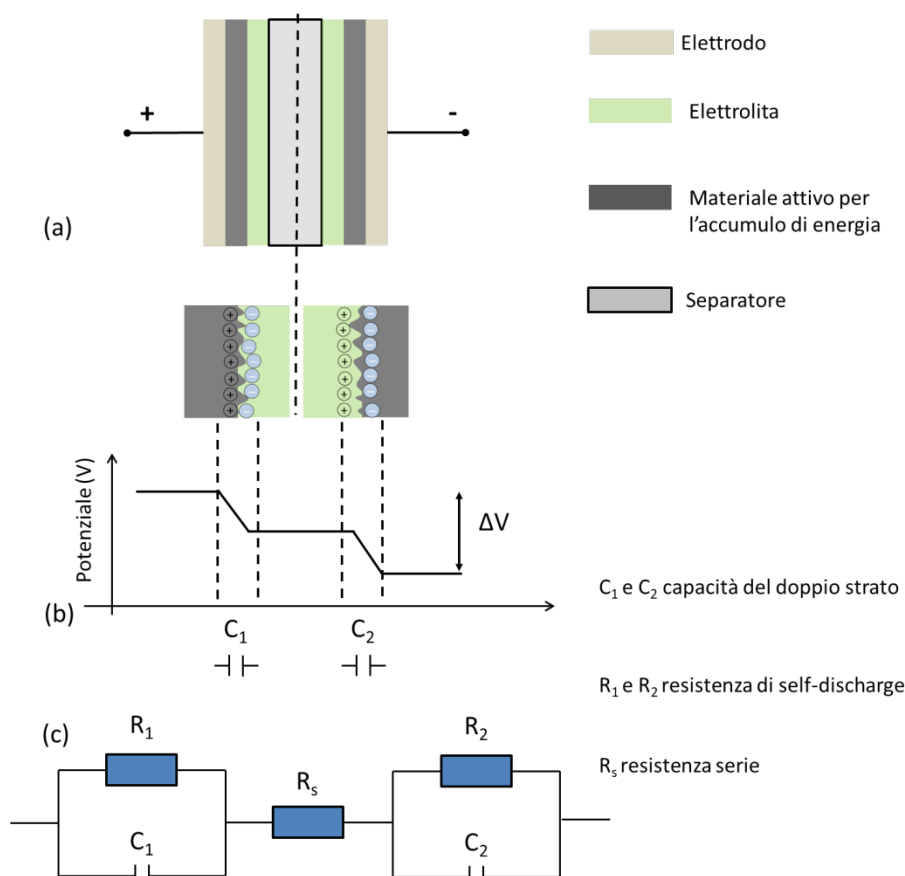


Figura 9. (a) Struttura del supercapacitore con (b) distribuzione del potenziale all'interno della struttura e (c) modello del circuito equivalente.

La distribuzione del potenziale e il modello di circuito equivalente all'interno del supercapacitore sono mostrati rispettivamente nella Figura 9 (b) e (c).

Quando viene applicata la tensione, la differenza di potenziale viene distribuita alle interfacce tra elettrolita ed elettrodi, nonché all'interno dell'elettrolita (a causa della resistenza ionica) e all'interno degli elettrodi e dei collettori di corrente (a causa della resistenza elettrica).

Per ottenere un'elevata capacità è necessario disporre di un'elevata area superficiale dell'elettrodo. In pratica, ciò può essere ottenuto applicando materiali sugli elettrodi altamente porosi. L'elettrolita, inclusi gli ioni, penetra nei pori, generando così un'elevata area di interfaccia elettrolita/elettrodo. Il valore di ogni singola capacità è descritta dalla seguente equazione

$$C_i = \varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{A}{d}, \quad (1)$$

dove A è l'area della superficie specifica degli elettrodi a contatto con l'elettrolita, i valori ε_0 e ε_r sono le costanti dielettriche rispettivamente del vuoto e dell'elettrolita, d è lo spessore del doppio strato e $i = 1,2$ rispettivamente per l'interfaccia dell'elettrodo positivo e negativo.

Poiché un supercapacitore simmetrico contiene due interfacce elettrodo/elettrolita collegate in serie, la capacità totale del sistema può essere calcolata dalla serie delle capacità sull'elettrodo positivo e negativo dalla formula $C = \left(1/C_1 + 1/C_2\right)^{-1}$.

Per evitare cortocircuiti all'interno tra gli elettrodi del dispositivo è necessario utilizzare un separatore poroso realizzato in materiale elettricamente isolante. I pori sono necessari per facilitare il trasporto di ioni all'interno dell'elettrolita. La capacità totale del sistema influisce sulla massima energia immagazzinata nel sistema in base all'equazione

$$E = \frac{1}{2} C \Delta V^2, \quad (2)$$

dove ΔV è la massima tensione del sistema. Poiché l'energia è proporzionale al quadrato della tensione, massimizzare la tensione può aumentare notevolmente la capacità di accumulo di energia. La tensione massima dei supercapacitori disponibili in commercio è spesso dell'ordine di 2,5-2,8 V [5]. Ciò è dovuto al fatto che gli elettroliti più comunemente usati sono composti organici che si dissociano a tensioni più elevate. In alcuni sistemi disponibili in commercio la massima tensione raggiunta è di circa 5 V, che si ottiene collegando due celle separate in serie all'interno del packaging. Nel caso di elettrolita a base acquosa la massima tensione teorica che è possibile raggiungere è di circa 1,23 V [5]. Tuttavia in letteratura sono state raggiunte tensioni di 1,8 V con sistemi acquosi basati su supercapacitori simmetrici a base di carbonio con carboni attivi legati all'agarosio in un elettrolita acido [6].

Simile ad altri sistemi elettrici, esiste una resistenza nei supercapacitori chiamata resistenza serie equivalente (ESR). In generale, diversi componenti del supercapacitore influenzano la resistenza serie del sistema come la resistenza del materiale dell'elettrodo, del collettore di corrente e dell'elettrolita come mostrato in Figura 9 (c). Ci sono anche altri fattori che contribuiscono alla resistenza complessiva come la resistenza di contatto tra il collettore di corrente e l'elettrodo e la resistenza ionica dell'elettrolita all'interno dello strato separatore e dell'elettrodo poroso [7]. L'ESR influisce in particolare sulla potenza disponibile dal supercapacitore. La potenza massima P può essere definita come

$$P = \frac{\Delta V^2}{4ESR}, \quad (3)$$

dove ΔV è la tensione ai capi del supercapacitore. Pertanto, nel caso in cui la tensione sia limitata dalla scelta dell'elettrolita (ad esempio per quello acquoso), l'ESR è il parametro più critico per massimizzare la potenza di uscita. La ESR può essere ridotta applicando collettori di corrente, elettrodi ed elettroliti a bassa resistività. Anche la geometria ottimizzata del supercapacitore è essenziale. I percorsi degli elettrodi e degli ioni possono essere resi più brevi e più ampi per ottimizzare la ESR. Sebbene il separatore poroso tra gli elettrodi sia realizzato in materiale isolante, la struttura dei suoi pori ha effetto sulla resistenza ionica dello strato elettrolitico. In modo simile, la struttura dei pori degli elettrodi contribuisce alla resistenza ionica.

Allo stesso modo dell'energia specifica, la potenza specifica o la densità di potenza possono essere definite in relazione alla massa o al volume del supercapacitore.

6 Caratterizzazione elettrochimica dei dispositivi

Le prestazioni elettriche dei supercapacitori possono essere determinate da tecniche di misurazione come voltammetria ciclica, misure galvanostatiche e spettroscopia di impedenza [8], [9]. L'obiettivo principale di queste misurazioni è determinare proprietà come capacità, corrente di dispersione, resistenza serie equivalente e durata ai cicli di funzionamento dei supercapacitori.

6.1 Misure di ciclovoltammetria

La voltammetria ciclica o ciclovoltammetria (CV) è un metodo comune nelle misurazioni di celle elettrochimiche e supercapacitori e si basa sull'applicare un potenziale che varia linearmente con una velocità detta velocità di scansione o scan-rate e sulla misurazione della corrente risultante. La voltammetria ciclica fornisce informazioni sulla capacità, la durata del ciclo e le prestazioni generali di un sistema di accumulo [8]. Una tipica curva CV di un supercapacitore ideale è mostrata in Figura 10.

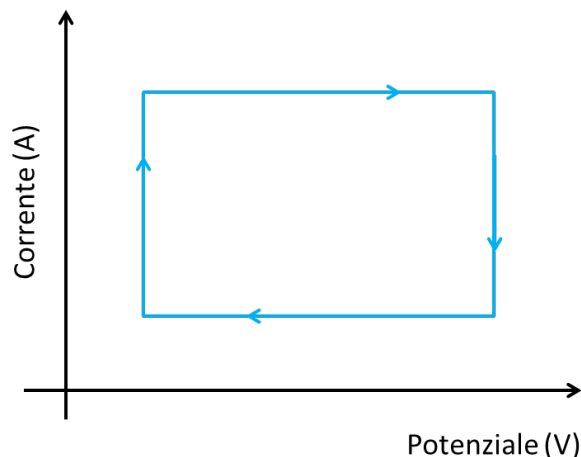


Figura 10. Diagramma di ciclovoltammetria di un supercapacitore ideale.

La forma rettangolare è caratteristica per sistemi in cui l'accumulo di carica avviene mediante il doppio strato ed è descritta dall'equazione

$$I = C \frac{dv}{dt}, \tag{4}$$

dove C è la capacità del doppio strato, I è la corrente e dv/dt è la velocità di scansione del potenziale. I supercapacitori reali non mostrano il comportamento rettangolare nelle curve CV, poiché presentano una resistenza serie ESR non nulla e una corrente di dispersione dell'ordine dei micro-ampere. Di conseguenza, un tipico diagramma ottenuto da misure di ciclovoltammetria è riportato in Figura 11.

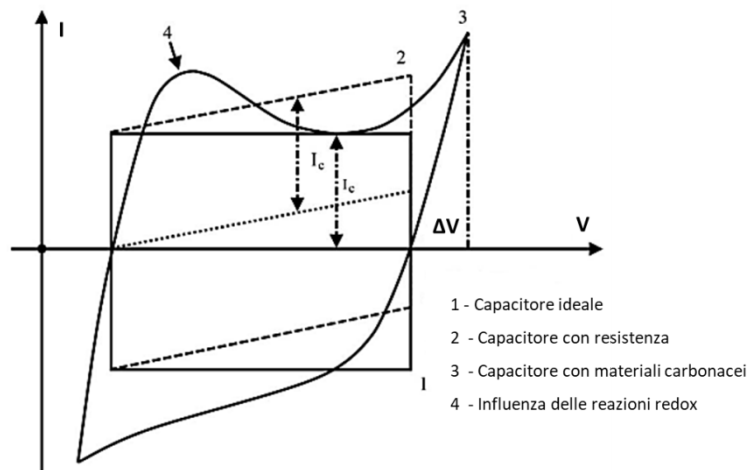


Figura 11. Differenze tra i diagrammi di ciclovoltammetria per supercapacitori reali.

In questa figura, il picco netto alla fine della curva CV per i materiali in carbonio rappresenta la corrente di dispersione del componente. Inoltre, nei supercapacitori con proprietà pseudocapacitive le reazioni redox appaiono come un picco nel diagramma. Nelle misurazioni CV, il valore della capacità di EDLC dipende dalla velocità di scansione. Questo fenomeno nasce dal fatto che a velocità più elevate le particelle cariche non riescono a seguire il segnale e questo si traduce in una diminuzione dei valori di capacità. In generale la capacità che si estrae dal diagramma CV può essere stimata con la seguente formula [8]

$$C = \frac{\int_{V_1}^{V_2} I dV}{2 \cdot (V_2 - V_1) \cdot v} \quad (5)$$

dove C è la capacità della cella, I è la corrente di carica / scarica, $\Delta V = V_2 - V_1$ è la finestra potenziale e v è la velocità di scansione. Per calcolare il valore della capacità specifica C_s occorre dividere la quantità C per la massa attiva di elettrodo m_a

$$C_s = 2 \cdot \frac{C}{m_a} \quad (6)$$

6.2 Cicli galvanostatici di carica e scarica

Un altro metodo per la valutazione della capacità è la misurazione mediante cicli galvanostatici di carica scarica (GCD). Contrariamente alla CV, qui la corrente viene controllata e vengono impostati i limiti di potenziale. Nella forma semplice, il ciclo di carica termina quando viene raggiunta la tensione massima e il ciclo di scarica inizia immediatamente. Lo schema descrittivo di questa misura è illustrato nella Figura 12

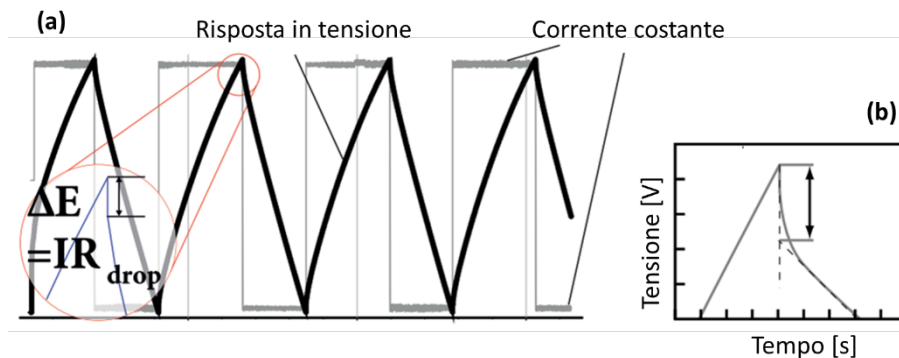


Figura 12. (a) Cicli di carica/scarica di un supercapacitore. Il segnale a onda quadra rappresenta la corrente costante applicata al sistema mentre la forma d'onda triangolare è la risposta in tensione. (b) Caduta di tensione ΔE per l'estrapolazione della IR_{drop} .

In questa analisi la capacità può essere calcolata in base all'equazione

$$C = \frac{Q_{ch/disch}}{\Delta E_{WE}}, \quad (7)$$

dove $Q_{ch/disch}$ è la carica totale immagazzinata o rilasciata dal supercapacitore, ΔE_{WE} è la differenza di tensione in V tra il potenziale iniziale e finale nel processo di carica o scarica.

La capacità gravimetrica specifica è una misura importante nel campo della scienza dei materiali. Se i vincoli del supercapacitore sono legati all'area o al volume dell'elettrodo disponibile, una capacità volumetrica o superficiale è la più appropriata. Per questo motivo, la capacità superficiale viene spesso utilizzata come valore caratteristico per i supercapacitori stampati. La resistenza ohmica ai terminali della cella elettrochimica è nota come resistenza serie equivalente ESR in Ω . Rappresenta la somma di tutte le resistenze originate dal collettore di corrente, dall'elettrodo e dall'elettrolita. L'ESR di un supercapacitore può essere determinato mediante GCD secondo l'equazione (8).

$$ESR = \frac{\Delta E}{2 \cdot I_{ch/disch}}, \quad (8)$$

con differenza di potenziale ΔE è la caduta di tensione espressa in V mentre I_{ch} e I_{disc} sono rispettivamente la corrente di carica e scarica espressa in A. Al fine di tener conto dell'effetto non trascurabile della ESR le equazioni (2) e (3) possono essere riscritte nel seguente modo

$$E = \frac{1}{2} \cdot C_S \cdot (\Delta V)^2 = \frac{1}{2} \cdot C_S \cdot \frac{(V_{max} - V_{min} - \Delta E)^2}{3.6}, \quad (9)$$

e

$$P = \frac{E}{t_{disc}} \cdot 3600, \quad (10)$$

dove V_{max} è la massima tensione applicate al dispositivo, V_{min} è 0.1 V e t_{disc} è il corrispondente tempo di scarica.

6.3 Spettroscopia di impedenza

La spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS) è una delle tecniche utilizzate per caratterizzare i supercapacitori e per individuare la loro risposta a bassa frequenza legata al comportamento capacitivo. Nella spettroscopia di impedenza elettrochimica, il dispositivo in esame è soggetto a un segnale sinusoidale che può essere una tensione alternata (E_t) o una corrente alternata (I_t) di piccola ampiezza.

$$E_t = E_0 \sin \omega t \quad I_t = I_0 \sin \omega t \quad (11)$$

Applicando un potenziale viene misurata la risposta in corrente del dispositivo. In base alla legge di Ohm è valida anche per l'impedenza Z in Ω , come illustrato dall'equazione (11), in cui la risposta della corrente I_t in A è della stessa frequenza del segnale di tensione applicata E_t in V, ma sfasata di ϕ .

$$Z = \frac{E_t}{I_t} = |Z| e^{j\phi} \quad (12)$$

È anche possibile rappresentare l'impedenza come un numero complesso. Come tale, Z è definita come la resistenza elettrica R in Ω e la reattanza complessa X con l'unità immaginaria j e l'angolo di fase ϕ

$$Z = |Z| e^{j\phi} = R + jX. \quad (13)$$

Il grafico dell'impedenza di Nyquist è un modo per visualizzare i dati misurati tracciando la parte immaginaria negativa ($-\text{Im} Z$) dell'impedenza sull'asse y e la parte reale ($\text{Re} Z$) sull'asse x. Questo grafico consente di stimare la resistenza ohmica del campione misurato estraendo l'intercetta del grafico con l'asse x. La resistenza al trasferimento di carica R_{CT} è visibile anche in questo diagramma, rappresentata dalla differenza tra la prima e la seconda intersezione della curva con l'asse x. Questo tipo di visualizzazione dei dati è anche chiamato diagramma di Cole-Cole. Nella rappresentazione dell'impedenza di Nyquist dei dati sperimentali la frequenza viene visualizzata solo indirettamente. Solo il diagramma di Bode mostra le due curve: l'ampiezza e l'angolo di fase dell'impedenza. Entrambe le curve vengono tracciate rispetto alla frequenza. L'analisi degli spettri di impedenza spesso richiedono una procedura di fitting dei dati secondo un modello di circuito elettrico equivalente costituito da elementi passivi come resistori, condensatori e induttori. Inoltre, ci sono altri componenti il cui significato fisico è meno tangibile, come gli elementi costanti di fase (CPE) o gli elementi di Warburg [10]. La Figura 13 (a) mostra uno schema circuitale equivalente che contiene questo particolare elemento di Warburg. Questo cosiddetto circuito di Randles è un semplice modello che rappresenta i processi all'interfaccia elettrochimica. Nella Figura 13 (b) è mostrato il risultato di una simulazione di questo circuito. Il semicerchio ottenuto dalla stimolazione ad alta frequenza rappresenta la resistenza al trasferimento di carica R_{CT} . A frequenza più bassa l'impedenza di Warburg rappresenta un processo di diffusione ed è indicato dalla linea retta con pendenza di circa 45° [10].

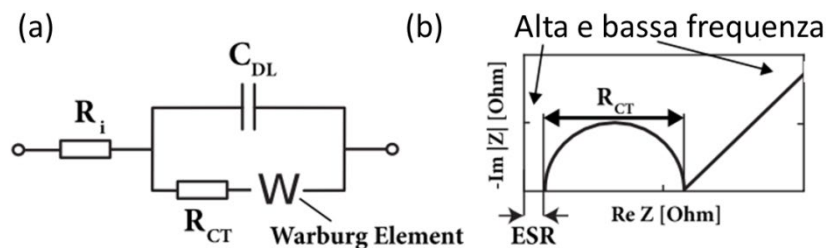


Figura 13. (a) Circuito equivalente di Randles e (b) andamento simulato mostrato nel diagramma di Cole-Cole.

In questo report, gli spettri di impedenza sono stati acquisiti sotto tensione a circuito aperto in un segnale di eccitazione di 50 mV e in un intervallo di frequenza di corrente di 10.000 - 0,1 Hz.

6.4 Descrizione del setup di misura sperimentale

Per la caratterizzazione dei sistemi di accumulo tramite ciclovoltammetria, cicli di carica e scarica e spettroscopia di impedenza è stato utilizzato il sistema modulare denominato ARKEO della Cicci Research. Al fine di definire una procedura standard per la completa caratterizzazione dei vari supercapacitori fabbricati sono state delineate una serie di misure definendo ad esempio intervalli, velocità di scansione e parametri di acquisizione per le misure di CV, GCD ed EIS uguali per tutti. Di seguito sono riportate brevemente le diverse tecniche di caratterizzazione utilizzate e le schermate delle rispettive procedure software implementate in Labview. In Figura 14 è riportata l'immagine dello schermo durante una misura di CV effettuata su un supercapacitore di test avente come legante nel materiale attivo il chitosano. Le misure di ciclovoltammetria possono essere acquisite in un range di corrente che varia dai nA agli A con valori di tensione nell'intervallo compreso tra 0 e 60 V e con una velocità di scansione che varia dai pochi mV/s a V/s.

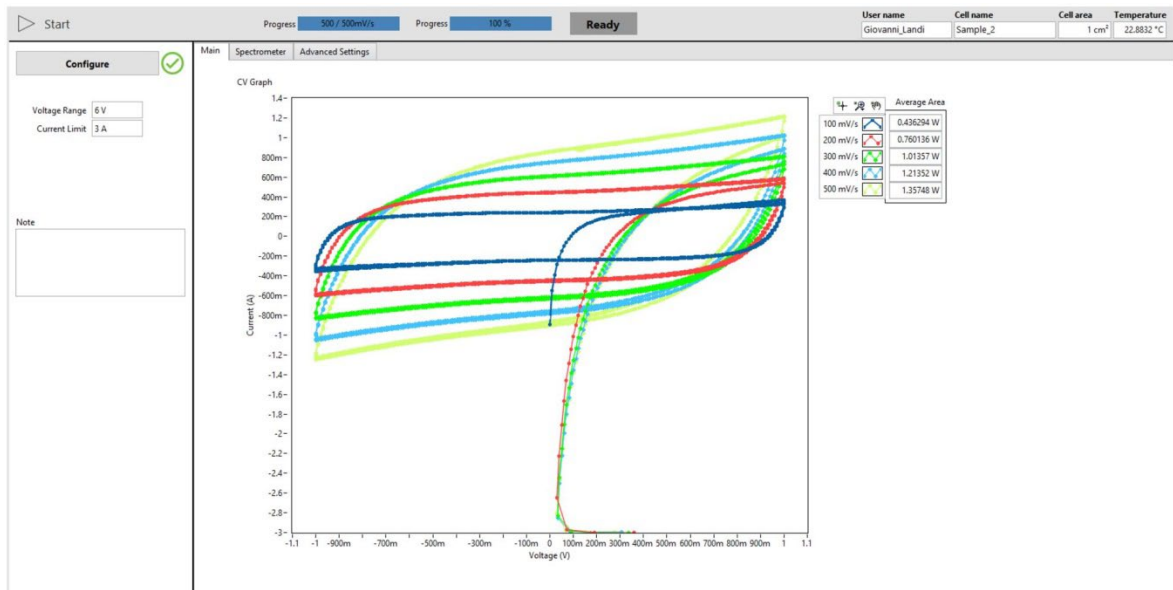


Figura 14. Screenshot della procedura usata in ARKEO durante una misura di ciclovoltammetria a differenti rate di scansione su un campione di test.

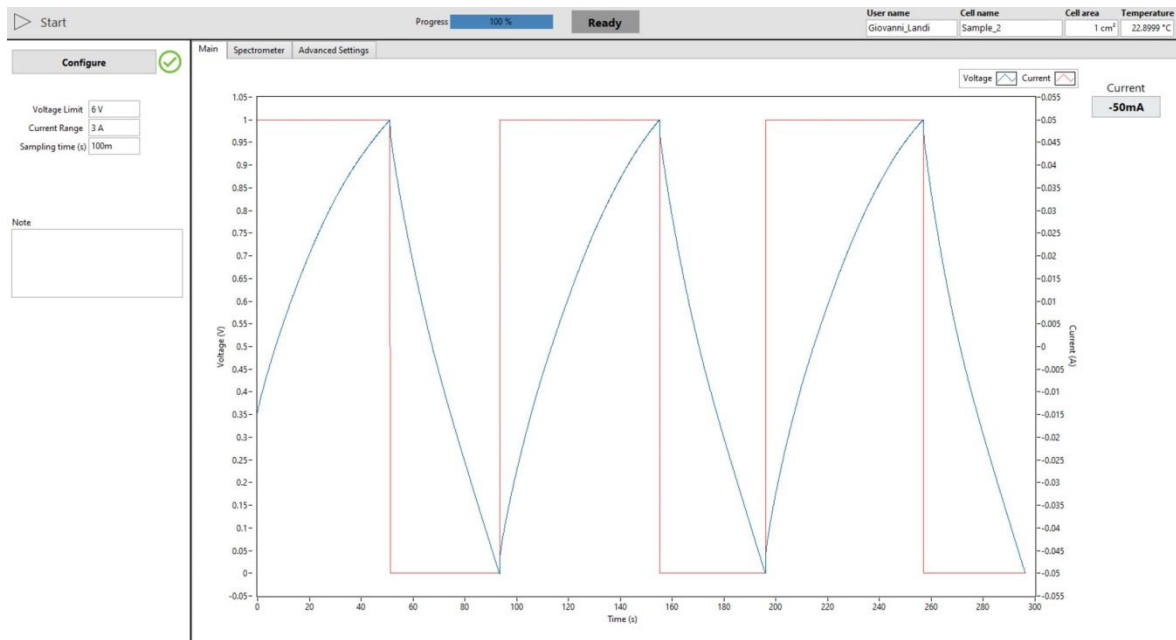


Figura 15. Screenshot della procedura usata in ARKEO durante i cicli di carica/scarica con una corrente di 50 mA a misurate su un campione di test.

Per estrarre parametri caratteristici come ad esempio la ESR e la capacità, lo stesso campione è stato successivamente misurato tramite cicli di carica/scarica seguendo i profili ad onda quadra della corrente riportati in Figura 12. Il risultante andamento temporale della tensione a dente di sega misurata ai capi del dispositivo di test è riportata in Figura 15.

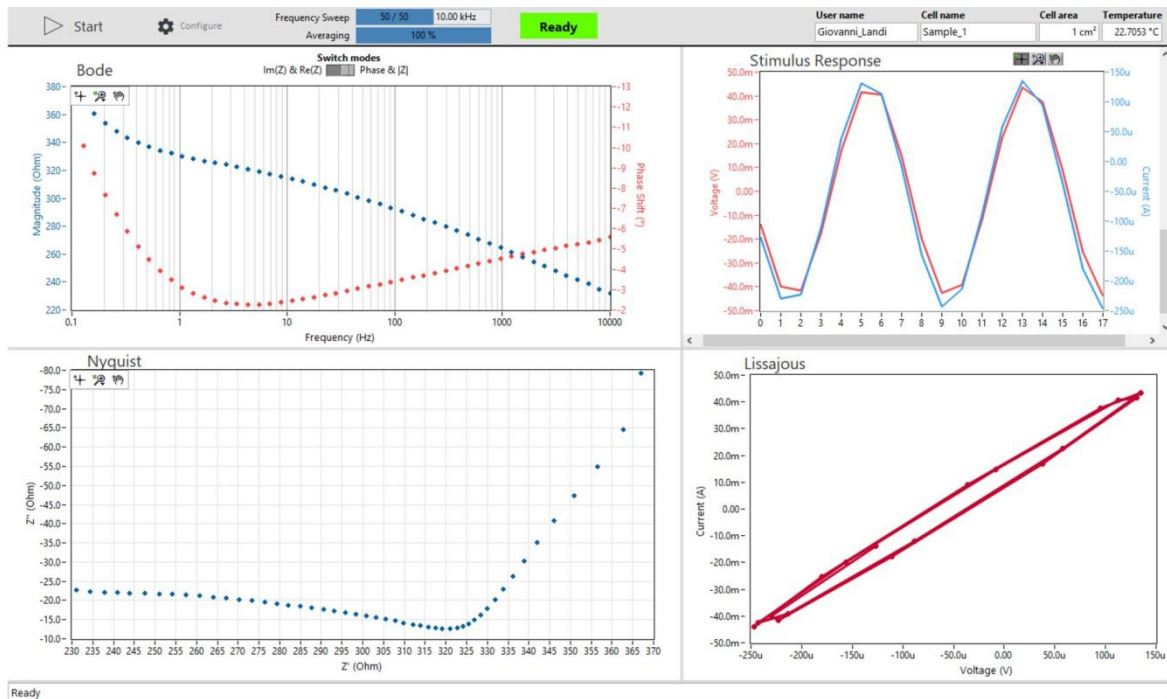


Figura 16. Screenshot della procedura usata in ARKEO per l'acquisizione degli spettri di impedenza su un campione di test.

Inoltre, i campioni sono stati misurati anche in frequenza acquisendo gli spettri di impedenza in un range che varia da 100 mHz a 10 kHz con una eccitazione sinusoidale di 50 mV. In Figura 16 è riportata l'immagine dello schermo della procedura in ARKEO usata per acquisire gli spettri di impedenza. Infine, tutti i dati acquisiti sono stati analizzati con tool opportunamente sviluppati su Origin e Matlab attraverso cui è stato possibile estrarre i parametri caratteristici come ad esempio la resistenza serie, la capacità e l'energia immagazzinata dei sistemi di accumulo fabbricati.

7 Fabbricazione dei generatori di corrente ecosostenibili

7.1 Definizione del layout per la struttura di test

Per la fabbricazione dei dispositivi tramite blade coating sono stati definiti una serie di layout (disegni di processo) che consentono di fabbricare per ogni singolo substrato due o più dispositivi di dimensioni che possono variare da pochi cm² a decine di cm². In questa fase di lavoro, si è scelto di utilizzare un substrato plastico di Poli-Etilen-Tereftalato (PET) della Melinex di spessore pari a 125 µm che può essere facilmente sostituito con plastiche biodegradabili ottenute da risorse naturali oppure da biomateriali di sintesi. Al fine di garantire un basso valore della ESR del dispositivo finale occorre depositare diversi strati conduttivi. Si inizia con un film metallico, comunemente rame o alluminio, con uno spessore che può variare da pochi µm fino a decine di µm. Nel nostro caso è stato applicato un film adesivo di rame da 40 µm. In Figura 17 sono riportate le dimensioni del substrato e la definizione del contatto degli elettrodi.

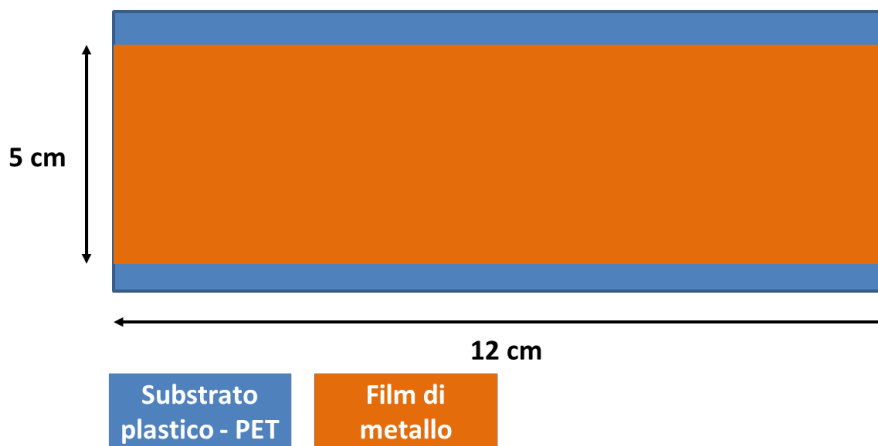


Figura 17. Layout e definizione del contatto degli elettrodi.

Per migliorare la conducibilità del contatto metallico si deposita tramite blade coating un film fortemente conduttivo. Di solito sono utilizzate paste o agenti conduttivi a base di carbonio oppure argento per ottenere dispositivi più performanti con resistenze di superficie (sheet resistance) <math>< 30 \Omega/\text{sq}</math> @ 25 μm . Nel nostro caso è stata utilizzata una pasta commerciale a base di grafite. Per aumentare la porosità del film si è effettuato un trattamento termico di 90°C per 30 minuti.

Successivamente si procede alla deposizione di un ulteriore strato fortemente conduttivo caricato con carbone attivo e legante (binder) naturale per una concentrazione del filler pari ad almeno il 90% in peso. Si noti che uno dei principali obiettivi della presente attività di ricerca si concentra sull'individuazione di biomateriali ottenuti da risorse naturali o da riciclo degli scarti della filiera produttiva di prodotti sia alimentari sia industriale da utilizzare come leganti ecosostenibili nei generatori di corrente. In questa ottica di economia circolare, il carbone attivo utilizzato come filler conduttivo è ottenuto dal processo di carbonizzazione dei gusci delle noci di cocco. In Figura 18 è riportato il layout dell'area attiva del supercapacitore dopo il processo di deposizione del materiale attivo.

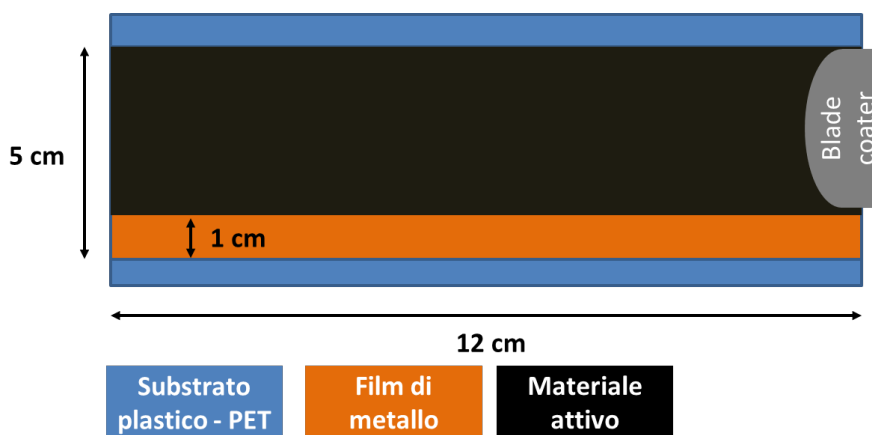


Figura 18. Layout dell'area attiva del supercapacitore.

Infine si è giunti al processo di assemblaggio del dispositivo. Dal campione depositato si ricavano due o più dispositivi. In Figura 19 (a) è riportato il layout di un dispositivo con il separatore dopo l'aggiunta dell'elettrolita mentre in Figura 19 (b) è mostrata la foto del campione di test corrispondente. Una volta bagnato il separatore si procede alla chiusura del supercapacitore che è pronto per la caratterizzazione elettrochimica. L'area attiva del dispositivo è compresa nell'intervallo tra 10-12 cm^2 .

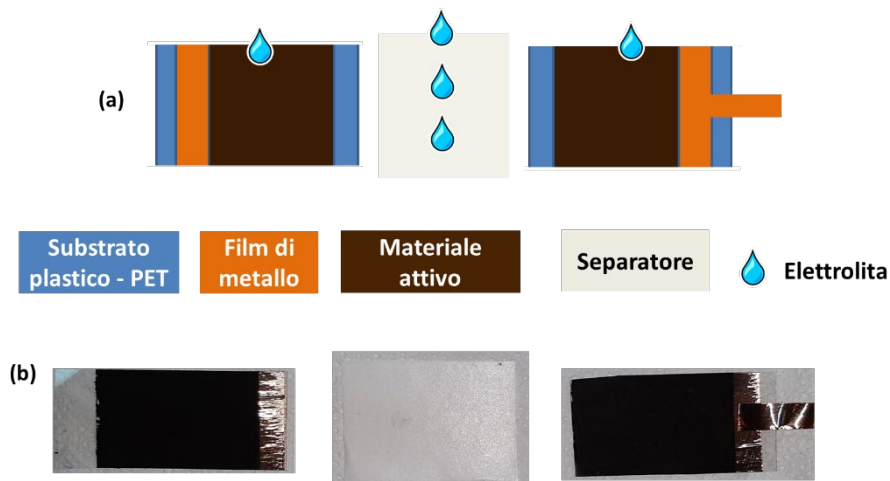


Figura 19. (a) Layout del supercapacitore con il separatore dopo l'aggiunta dell'elettrolita. (b) Foto di un campione di test fabbricato equivalente allo sketch.

7.2 Procedura di fabbricazione dei dispositivi

Per la deposizione degli strati dell'elettrodo tramite blade coating si è usato uno stendifilm automatico Proceq ZAA 2300 dotato di applicatore (blade) ZUA 2000 di larghezza 100 mm. Per ogni strato sono stati ottimizzati parametri sperimentali come l'altezza e la velocità del blade in modo da ottenere un film di stesura uniforme e spessore desiderato sul substrato di PET-rame. A tal fine sono state utilizzate altezze del blade nel range 300-500 μ m e velocità di stesura di 20-30 mm/sec. Il primo step è stata la deposizione di uno strato di inchiostro a base di grafite (Henkel Electrodag PF407C). Il secondo step ha riguardato la deposizione del materiale attivo a base di carbone attivo (Kuraray YP-80F) e binder. In particolare, sono state formulate cinque paste cambiando il binder e dosando i componenti in modo da ottenere una viscosità compatibile con la tecnica del blade coating:

- Carbone attivo - Chitosano – Acqua - Acido acetico
- Carbone attivo - CMC - Acqua
- Carbone attivo - Gomma di guar - Acqua
- Carbone attivo - Caseina - Acqua
- Carbone attivo - Gelatina - Acqua

La composizione delle paste ha previsto una percentuale di binder non superiore al 5-10%.

L'elettrolita, una soluzione di cloruro di sodio (NaCl) in acqua di concentrazione 1M, è stato applicato tramite immersione del separatore (Dreamweaver) in una quantità fissa (500 μ l) tramite drop casting e sulla superficie degli elettrodi precedentemente preparati. L'impiego dell'elettrolita acquoso e del separatore a base di cellulosa garantisce maggiore sicurezza e un basso impatto ambientale rispetto agli elettroliti organici più comunemente usati in questo ambito ma che risultano infiammabili e nocivi. In Figura 20 è riportata la vista laterale della struttura di test del supercapacitore simmetrico parzialmente ecosostenibile. Si noti che per rendere il sistema completamente ecosostenibile basta sostituire il substrato PET con una plastica biodegradabile di sintesi (ad es. PLA e PLGA) oppure ottenuta da risorse naturali (ad es. collagene e cellulosa).

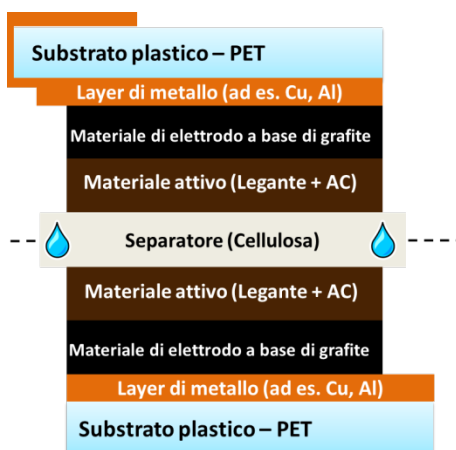


Figura 20. Vista laterale della struttura di test di un supercapacitore simmetrico ecosostenibile da utilizzare come generatore di corrente.

7.3 Focus sui leganti naturali ed ecosostenibili utilizzati nei supercapacitori

Sebbene rappresenti una piccolissima frazione dell'elettrodo (5-10% in peso), il ruolo del legante (binder) nei supercapacitori è essenziale. Esso assicurare la coesione tra materiale attivo e filler conduttivo e la loro adesione al collettore di corrente. L'attività ha previsto lo sviluppo di un binder che sia ecosostenibile per quanto riguarda tre aspetti fondamentali:

- processabilità (solubilità o disperdibilità in solventi come acqua e/o etanolo);
- composizione chimica (assenza di atomi di fluoro nella struttura);
- ampia disponibilità in natura o facilità di sintesi.

Oltre a queste caratteristiche, il binder deve presentare stabilità chimica e termica e insolubilità nell'elettrolita. Tra i vari leganti identificati nella prima annualità, si è partiti analizzando due binder (carbossimetilcellulosa sodica e chitosano) derivanti dai due polisaccaridi più abbondanti in natura (cellulosa e chitina). La *carbossimetilcellulosa sodica* (CMC o gomma di cellulosa) si sintetizza facilmente tramite reazione della cellulosa naturale con soda caustica e acido monocloroacetico, generando i gruppi carbossilici che ne permettono la solubilità in acqua (Figura 21a) [11]. Tra i vari usi, quello più noto è come additivo alimentare in polvere con il codice E466; in particolare, è usata largamente nei dolci, nelle caramelle e nel cake design con la funzione di addensante e stabilizzante (Figura 21b). Il *chitosano* è un biopolimero prodotto tramite deacetilazione della chitina che si trova principalmente negli esoscheletri di crostacei come gamberetti, granchi e aragoste (Figura 22a). A causa della presenza di gruppi amminici (Figura 22b), è un composto basico ed è solubile solo in solventi acquosi acidi. La sua solubilità dipende comunque dal grado di deacetilazione, dal peso molecolare, dal pH e dalla temperatura [12]. È un composto molto economico e di facile reperibilità col grande vantaggio di poter essere prodotto dagli scarti dell'industria alimentare.

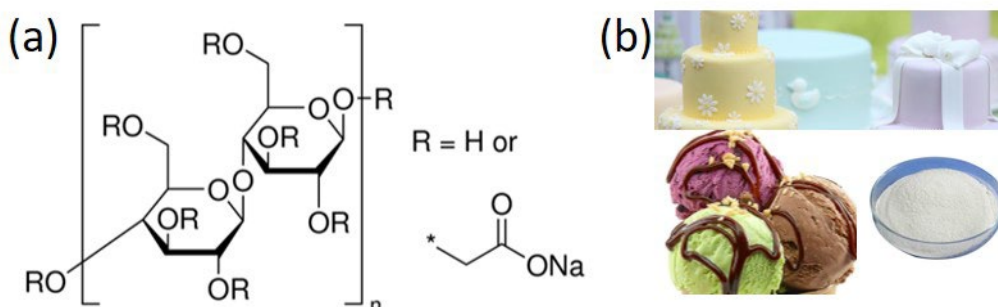


Figura 21. (a) Struttura chimica della carbossimetilcellulosa sodica, (b) tipico impiego come addensante alimentare.

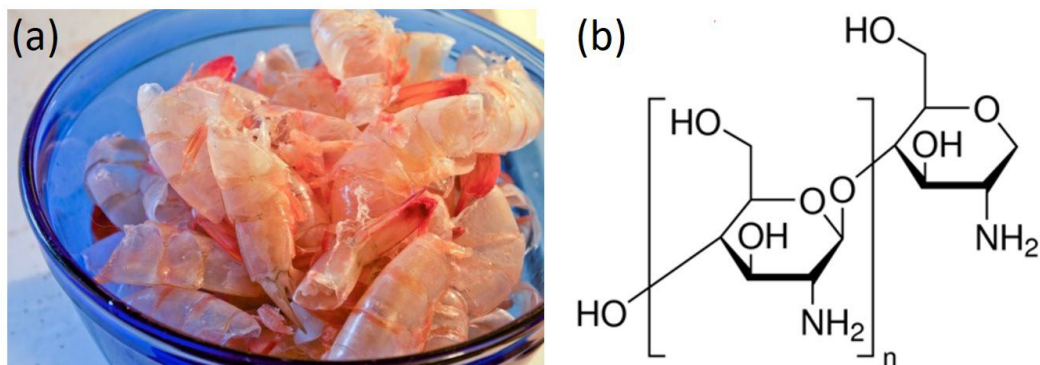


Figura 22. (a) Scarti di gamberetti utili nella produzione di chitosano, (b) struttura chimica del chitosano.

Oltre ai polisaccaridi CMC e chitosano, si sono anche investigati composti a base di proteine, ovvero la caseina e la gelatina. La *caseina* è la frazione proteica più importante del latte vaccino, da cui si ricava attraverso metodi di precipitazione. Si tratta di una famiglia di fosfoproteine designate con α -s1, α -s2, β e κ che si organizzano nel latte in micelle costituite da submicelle attorno a ioni calcio con una superficie esterna idrofilica di catene κ (Figura 23a) [13]. L'uso della caseina come binder è giustificato dalle ottime proprietà adesive già sfruttate in ambiti come l'industria delle vernici e della carta. L'applicazione nel campo dei supercapacitori avrebbe un enorme beneficio se si considera che la caseina si può produrre dagli scarti dell'industria casearia (Figura 23b) o dalle ingenti quantità di prodotti scaduti sul mercato.

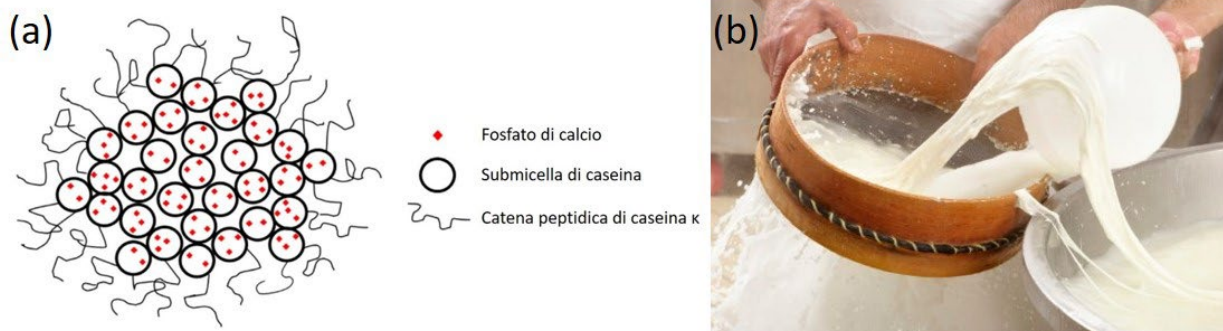


Figura 23. (a) Diagramma schematico della struttura micellare della caseina, (b) lavorazione nel settore caseario.

La *gelatina* è una miscela di proteine solubili che si ricava dal collagene, il maggior costituente proteico del tessuto connettivo della pelle e delle ossa animali [14]. Il collagene è composto da tre catene polipeptidiche che si associano a formare una tripla elica destrorsa. Quando il collagene viene idrolizzato a caldo, in condizioni acide o basiche perché insolubile in acqua, la struttura viene parzialmente persa e si parla di gelatina (Figura 24a). In caso di raffreddamento al di sotto di 35-40°C, le catene polipeptidiche si aggregano e tentano di recuperare la loro struttura. Tuttavia, questa struttura è solo parzialmente riformata rispetto al collagene. Le regioni in cui le triple eliche si riformano sono chiamate zone di giunzione, mentre le regioni in cui le catene si avvolgono casualmente sono chiamate amorfe. La presenza di gruppi funzionali come $-\text{COOH}$ e $-\text{NH}_2$ (Figura 24b) rendono la gelatina idrofilica e insolubile in elettroliti organici. Visto la sua proprietà gelificante, schiumogena, emulsionante e legante, la gelatina è comunemente usata nell'industria alimentare (Figura 24c). La gelatina ha anche un ruolo insostituibile nelle applicazioni farmaceutiche, come le pillole morbide e dure.

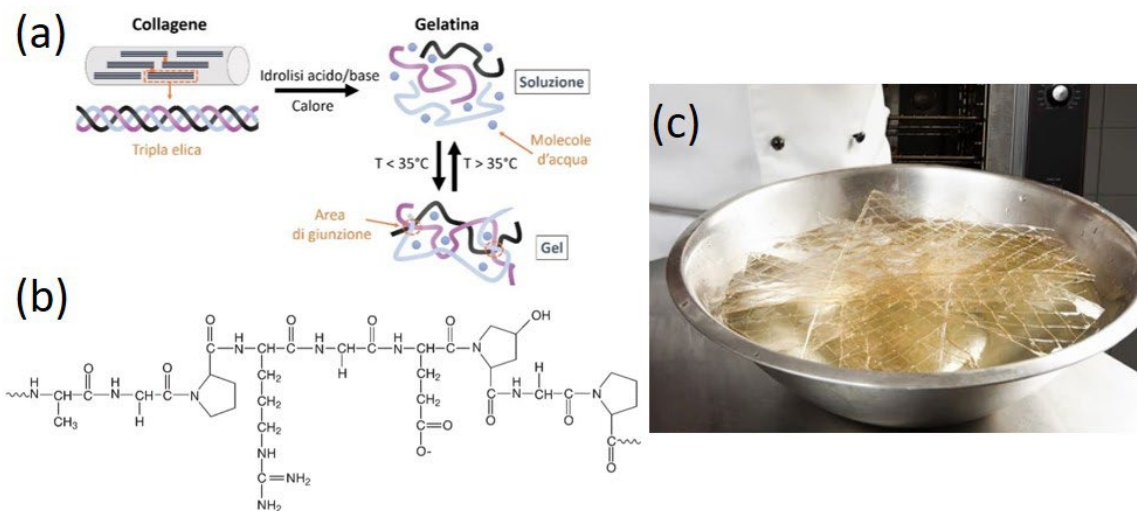


Figura 24. (a) Schema del processo di produzione della gelatina, (b) struttura chimica di base, (c) impiego in cucina di fogli di gelatina.

L'ultimo legante investigato è la gomma di guar, un polisaccaride biodegradabile e a basso costo. Deriva dai semi di una pianta erbacea annuale (*Cyamopsis tetragonolobus*) appartenente alla famiglia delle leguminose (Figura 25a). Dal punto di vista chimico, è costituita da una lunga catena di unità di mannosio legati con legame $\beta(1\rightarrow4)$, e unità di galattosio sul carbonio in 6 (Figura 25b). La fitta ramificazione di galattosio sul mannosio impedisce l'avvicinamento fra loro delle catene polisaccaridiche, diminuendo il grado di cristallinità dell'intera struttura, il che giustifica la facile solubilità, anche in acqua fredda, del polimero [15]. Inoltre, la lunghezza della catena, con peso molecolare stimato intorno ai 2.500.000, è responsabile dell'alta viscosità ottenibile anche a concentrazioni molto ridotte del polimero in acqua. La gomma di guar è usata come additivo alimentare con il codice E412; in particolare, si comporta da stabilizzante, emulsionante e addensante.

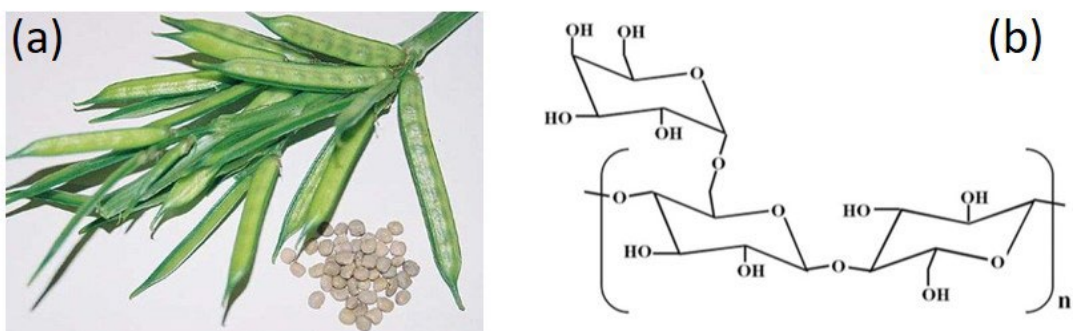


Figura 25. (a) Baccelli e semi della *Cyamopsis tetragonolobus*, (b) struttura chimica della gomma di guar.

8 Analisi delle proprietà elettrochimiche dei dispositivi

Nelle Figure 26, 27, 28, 29 e 30 sono riportate le misure di ciclovoltammetria, i profili di tensione della procedura di carica-scarica a corrente costante e gli spettri di impedenza dei supercapacitori fabbricati con leganti naturali ed ecosostenibili (chitosano, gelatina, gomma di guar, caseina e CMC) utilizzati nel materiale attivo. Le misure di ciclovoltammetria sono eseguite in un range di tensione compreso tra $\pm 1V$ al fine di evitare possibili fenomeni di idrolisi nell'elettrolita acquoso. Inoltre per valutare la dipendenza della capacità in funzione della velocità di scansione del segnale elettrico (scan-rate) le misurazioni sono state effettuate in un intervallo compreso tra 10 mV/s e 500mV/s. Nei grafici (a) sono riportate solo le curve CV da 100 a 500mV/s per una miglior leggibilità e tutte presentano un andamento a forma rettangolare

simmetrico senza picchi redox, tipico per tali sistemi di accumulo. Nelle Figure (b) sono mostrati gli andamenti delle capacità gravimetriche di elettrodo calcolate usando l'equazione (6). Per tutti i leganti utilizzati i valori di C_s diminuiscono all'aumentare dello scan-rate, come descritto dall'equazione (5), e presentano valori compresi nell'intervallo 1-80 F/g. In particolare, la gomma di guar presenta il valore più alto pari a 82 F/g seguito dal chitosano con 63 F/g a 10 mV/s. All'aumentare della velocità di scansione il valore misurato a 500 mV/s per tali binder diminuisce dell'86.1 % e del 67 %, rispettivamente. Tali perdite sono legate al funzionamento intrinseco del sistema di accumulo che segue meglio segnali elettrici caratterizzati da dinamiche veloci. Tuttavia l'elevato valore della capacità residua, osservata per i segnali veloci (nell'intervallo 100-500 mV/s), consente di estendere il range di utilizzo di tali dispositivi fabbricati con leganti ecosostenibili. In questo intervallo, ad esempio, il chitosano presenta valori più alti rispetto a tutti gli altri dispositivi con capacità di elettrodo pari a 40 F/g a 500 mV/s. Al contrario, i leganti come la gelatina e la CMC presentano valori più bassi di C_s , compresi tra i 5 F/g e i 36 F/g, rispetto alla gomma e al chitosano. Tuttavia per la gelatina il dispositivo fabbricato presenta il valore più basso di perdita di accumulo (-56 %) osservato per segnali lenti come riportato in Figura 28 (b). Infine la caseina, come mostrato in Figura 30 (b), riporta i valori più bassi (1-10 F/g) di capacità misurati tramite l'analisi ciclica.

La grande differenza tra i valori C_s calcolati a intervalli di velocità di scansione bassa (dinamica lenta) e alta (dinamica veloce) suggerisce fenomeni dipendenti dallo scan-rate nei dispositivi. Ciò significa che all'interno dei SC potrebbero aver luogo diversi meccanismi di stoccaggio.

Nei dispositivi di accumulo di energia (quali supercapacitori/pseudocondensatori e batterie) il materiale attivo immagazzina la carica attraverso un processo faradaico (trasferimento di elettroni tramite reazioni redox), o tramite l'accumulo di ioni su un doppio strato elettrico (processi non faradaici) o da una combinazione di entrambi [16]. In quest'ultimo caso, le caratteristiche ibride svelano la presenza di un comportamento pseudocapacitivo all'interno dell'elettrodo poroso a base di carbonio. In letteratura, diversi metodi possono essere utilizzati per stimare e distinguere tra questi meccanismi utilizzando le caratterizzazioni elettrochimiche (ad esempio CV e GCD) per il calcolo della carica totale immagazzinata dal materiale dell'elettrodo [16], [17]. Una dettagliata analisi al riguardo è riportata dagli autori nell'articolo pubblicato a fronte di questo lavoro [18].

Nel dettaglio, quando la velocità di scansione si avvicina allo zero, l'accumulo di carica totale può essere stimato come la somma dei meccanismi di accumulo di carica sia faradaici che a doppio strato che possono verificarsi contemporaneamente sulle superfici degli elettrodi. Tuttavia, solo il chitosano e la gelatina riportano un valore più elevato del contributo del doppio strato (almeno il 60%) alla capacità totale che suggerisce un comportamento di pura capacità. Questo risultato convalida le buone proprietà di mantenimento (ritenzione) mostrate nelle Figure (b). Al contrario, gli altri leganti come gomma di guar, caseina e CMC mostrano un marcato comportamento di pseudocapacità con oltre il 70 % di C_s originato dalle reazioni faradaiche veloci. Quest'ultimo meccanismo induce migliori prestazioni dielettriche ma minori valori di ritenzione. Questi risultati giustificano i valori più elevati di C_s riportati per $v \leq 50$ mV/s e la diminuzione della capacità nella regione della velocità di scansione intermedia ($100 \leq v \leq 500$ mV/s).

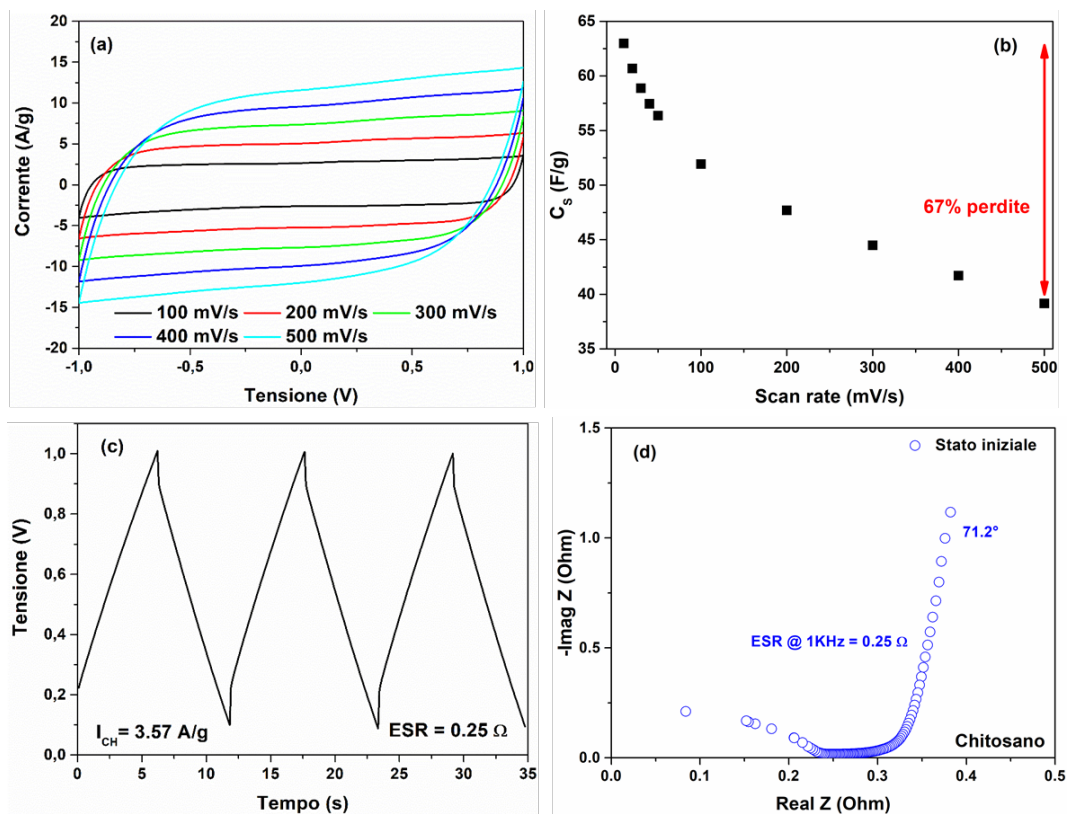


Figura 26. (a) Curve di ciclovoltammetria ciclica, (b) capacità gravimetrica in funzione dello scan-rate, (c) andamento temporale delle curve di carica scarica e (d) spettro di impedenza dei supercapacitori a base di carbonio e chitosano.

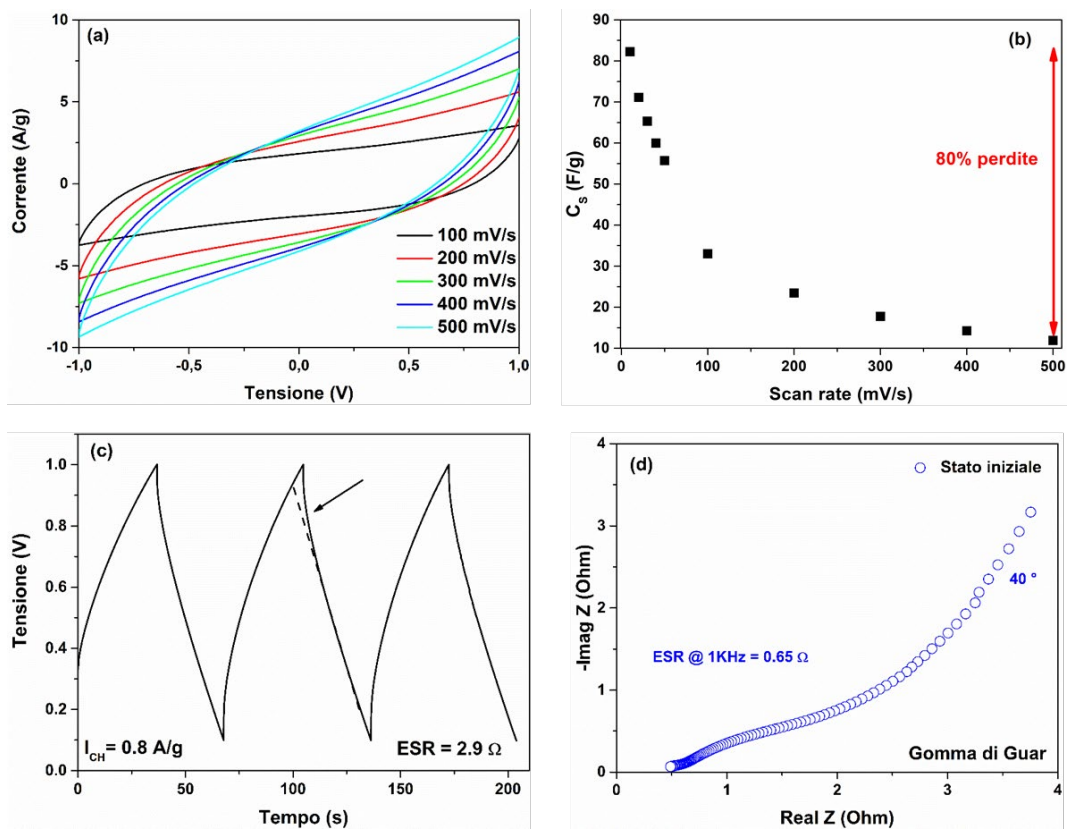


Figura 27. (a) Curve di ciclovoltammetria ciclica, (b) capacità gravimetrica in funzione dello scan-rate, (c) andamento temporale delle curve di carica scarica e (d) spettro di impedenza dei supercapacitori a base di carbonio e gomma.

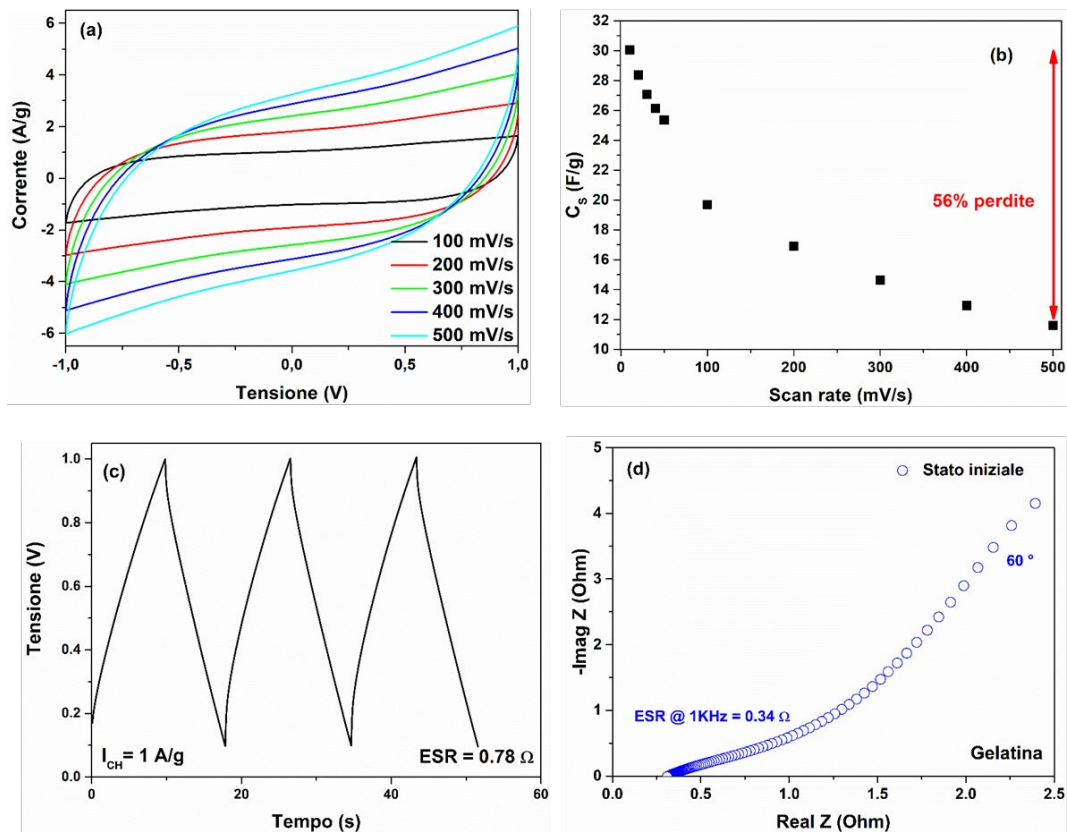


Figura 28. (a) Curve di ciclovoltammetria ciclica, (b) capacità gravimetrica in funzione dello scan-rate, (c) andamento temporale delle curve di carica scarica e (d) spettro di impedenza dei supercapacitori a base di carbonio e gelatina.

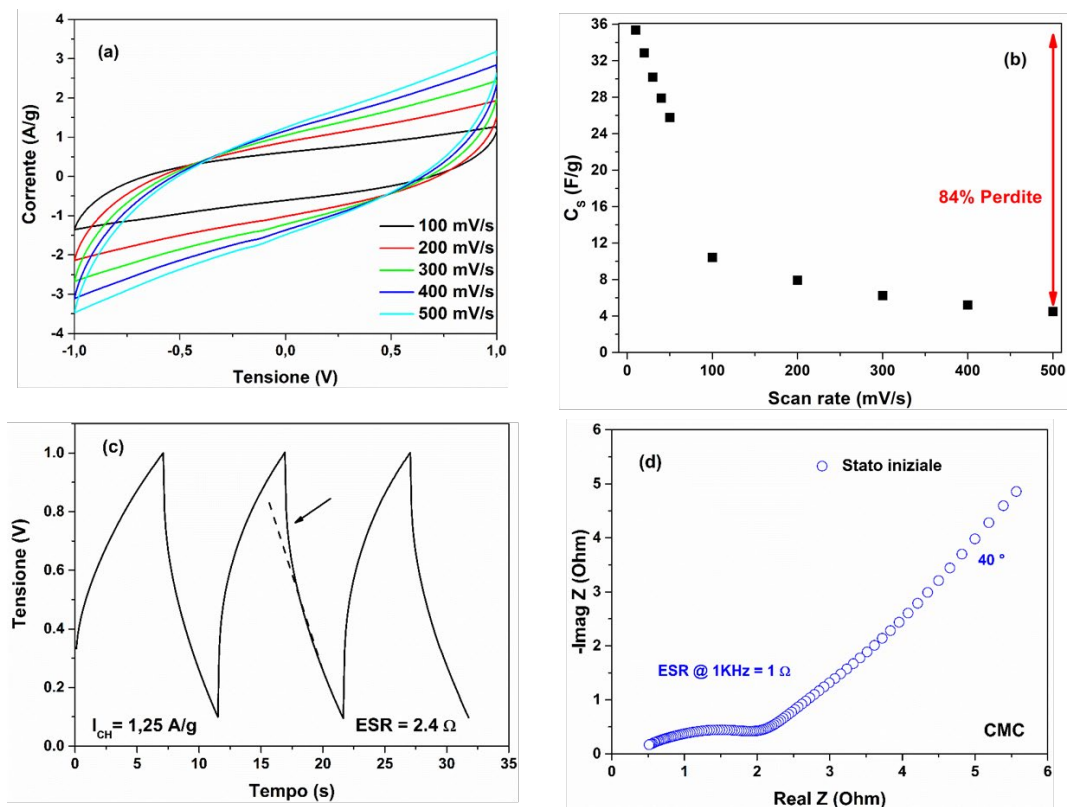


Figura 29. (a) Curve di ciclovoltammetria ciclica, (b) capacità gravimetrica in funzione dello scan-rate, (c) andamento temporale delle curve di carica scarica e (d) spettro di impedenza dei supercapacitori a base di carbonio e CMC.

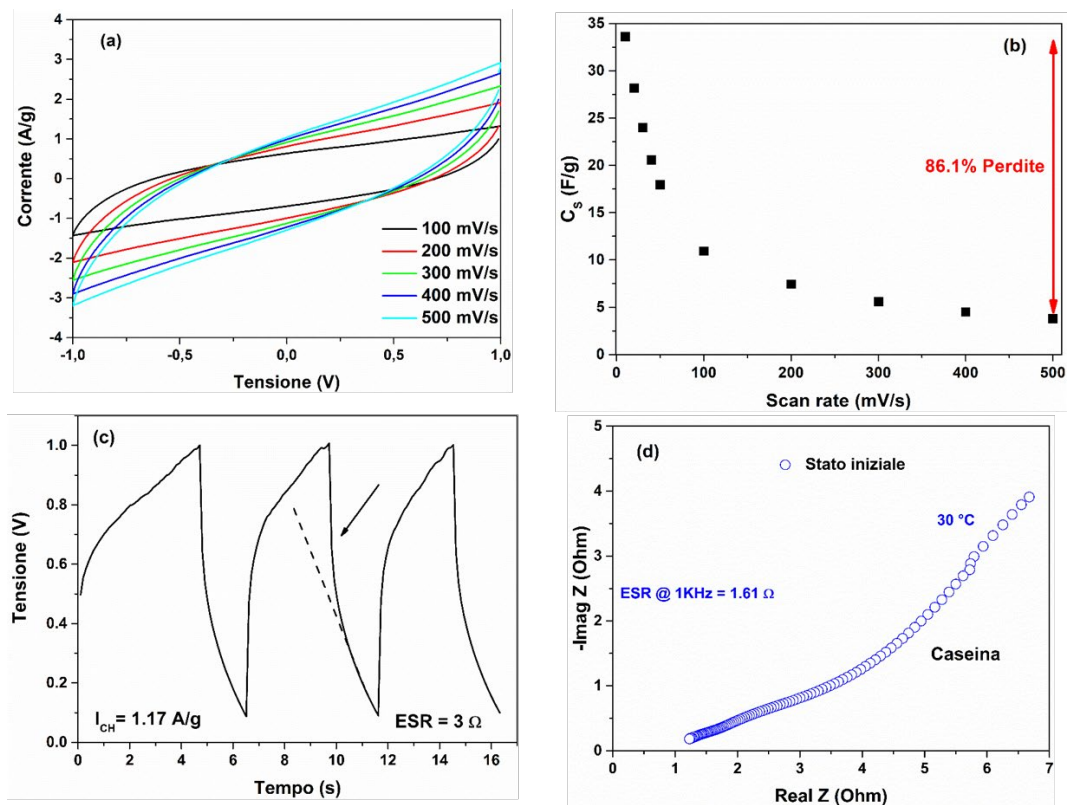


Figura 30. (a) Curve di ciclovoltammetria ciclica, (b) capacità gravimetrica in funzione dello scan-rate, (c) andamento temporale delle curve di carica scarica e (d) spettro di impedenza dei supercapacitori a base di carbonio caseina.

Analogamente alle curve CV, la presenza di un contributo della pseudocapacità modifica i profili di carica-scarica galvanostatici. Le curve GCD misurate a diverse densità di corrente per i supercapacitori studiati sono mostrate nelle Figure (c). I cicli di carica-scarica sono eseguiti imponendo una corrente costante e misurando l'andamento temporale della tensione ai capi del supercapacitore. Per i dispositivi con un contributo capacitivo dominante del doppio strato (ad es. elettrodi a base di chitosano e gelatina) sono state osservate curve di carica e scarica lineari. Invece, i dispositivi fabbricati con gomma di guar, caseina e CMC riportano curve GCD non lineari, evidenziando una curvatura all'inizio del profilo di scarica, come indicato dalle frecce nelle Figure (c). Questo comportamento è originato dalla corrente di faraday che deriva dai processi di redistribuzione della carica nella superficie dell'elettrodo [19].

I valori di ESR sono estratti dal profilo di scarica del dispositivo usando l'equazione (8). Idealmente il valore della resistenza serie dovrebbe essere nullo. Tuttavia, tutti i supercapacitori presentano valori di ESR non nulli. Ad esempio per i supercapacitori commerciali si hanno valori della resistenza serie equivalente inferiori a 5 mΩ [20], [21]. Invece i sistemi di accumulo fabbricati con leganti ed elettrolita ecosostenibili hanno valori della ESR di pochi Ω [22]. I dispositivi fabbricati nella presente attività di ricerca presentano valori di ESR inferiori a 1 Ω come per il chitosano e la gelatina: rispettivamente 0.25 Ω e 0.78 Ω. Per gli altri campioni i valori della resistenza serie (< 3 Ω) è coerente con quello riportato in letteratura per vari leganti naturali [22]. Vale la pena osservare che tutti i dispositivi hanno un'area attiva compresa tra i 10-12 cm². I bassi valori di ESR sono legati alla bassa resistenza dell'elettrodo, dovuta alla grande quantità di carbone attivo all'interno, e all'uso di un elettrolita acquoso 1M.

Nelle Figure (d) sono riportati gli spettri di impedenza misurati per i supercapacitori fabbricati. Un metodo alternativo per stimare il valore della ESR dagli spettri è quello di calcolare il modulo dell'impedenza |Z| a 1 kHz. Tuttavia tale valore risulta essere una sottostima della ESR stimata con la GCD poiché dipende dalla frequenza e tende a diminuire con l'aumentare della stessa. Confrontando tali spettri con la Figura 13 (b) è possibile individuare l'andamento diffusivo a bassa frequenza che è tipico per i sistemi di accumulo e che è presente in tutti i campioni di test fabbricati. La diffusione degli ioni è osservabile in un intervallo di

frequenze compreso da 0.1 e 10 Hz per il chitosano, la CMC e la gelatina. Invece per gli altri leganti il fenomeno diffusivo è spostato a frequenze più alte (intorno a 100 Hz) e questo maschera la cinetica all'interfaccia. All'aumentare della frequenza di oscillazione intervengono i processi di trasferimento di carica all'interfaccia tra elettrolita e materiale attivo di elettrodo. I valori della R_{CT} estratti dall'ampiezza dei semicerchi per tutti i campioni misurati variano in un intervallo compreso tra 0.2 Ω (chitosano) e 1.5 Ω (CMC). Tali valori sono coerenti con quanto trovato in letteratura per supercapacitori con elettrolita acquosa [8].

I dispositivi in cui il contributo a doppio strato alla capacità complessiva è dominante, come il chitosano e la gelatina, mostrano una linea retta verticale quasi parallela all'asse immaginario ($-\text{imag } Z$) a basse frequenze. I diversi valori dello sfasamento della parte immaginaria dell'impedenza dai 90° teorici da una pura capacità a doppio strato sono attribuiti alla porosità dell'elettrodo a base di carbonio [16]. Come si può notare nella Figura 26 (d) e 28 (d), lo sfasamento è 70° e 60° rispettivamente per il chitosano e la gelatina. Inoltre, il valore più basso della resistenza (<1 Ω) suggerisce un'elevata conduttività dell'elettrodo e buone velocità di trasferimento degli elettroni. D'altra parte, quando i processi di trasferimento di carica diventano meno efficienti, la resistenza aumenta e il contributo della diffusione al valore C_S diventa dominante. Nelle Figure 27 (b,c), 29 (b,c) e 30 (b,c) sono mostrati gli spettri di impedenza per CMC, gomma di guar e caseina. I dispositivi caratterizzati con un valore di ESR più elevato mostrano spettri spostati verso un intervallo di resistenza più elevato (2–4 Ω). Ciò significa che è presente uno strato di diffusione vicino all'interfaccia dell'elettrodo con un valore di resistenza non trascurabile [23]. Il valore risultante dello sfasamento diminuisce fino a 40°, rispetto al dispositivo di riferimento basato su chitosano, suggerendo la presenza di un importante contributo originato dalla diffusione.

Nei dispositivi fabbricati, i leganti contengono atomi (come Na nella caseina e CMC) e gruppi funzionali (ad esempio, carbossilici, idrossilici e amminici) che potrebbero interagire con il carbone attivo all'interno dell'elettrolita. Diversi autori riportano interazioni tra ioni ossidrilici e specie cationiche (ad es. Na^+ attraverso l'elettrolita acquoso), che danno origine a transizioni redox sulla superficie dell'elettrodo [24], [25]. Ad esempio, i gruppi carbossilici e idrossilici nella CMC possono rilasciare contenuto di O che può portare a un auto-doping dei materiali di carbonio [26]. Questi risultati confermano che il comportamento da pseudocapacità osservato all'interfaccia dell'elettrodo per i SC studiati è correlato al tipo di legante impiegato.

La Figura 31 mostra il grafico di Ragone della potenza specifica rispetto all'energia specifica per i dispositivi in prova. Le linee diagonali tratteggiate rappresentano le scale temporali caratteristiche di funzionamento, ottenute dividendo l'energia per la potenza ($\tau = E/P$). I valori di E e P sono stati calcolati utilizzando rispettivamente le equazioni (9) e (10). Tutti i SC esaminati riportano valori coerenti con quanto trovato in letteratura per i SC a base di carbonio (area verde in Figura 31) [27], [28]. Inoltre, il tempo di funzionamento τ è compreso tra pochi secondi e decine di secondi, come previsto dalle applicazioni SC. Sebbene i materiali alternativi ed ecosostenibili siano stati studiati nell'ultimo decennio per applicazioni energetiche (ad esempio in batterie agli ioni di litio e supercapacitori), in letteratura sono presenti solo pochi studi per dispositivi fabbricati interamente con leganti sostenibili ed elettroliti acquosi [28], [29]. Per quanto ne sappiamo, solo il chitosano è stato studiato come legante per supercapacitori completamente ecologici [28]. Per gli altri materiali (ad es. CMC e caseina), per migliorare l'intervallo di funzionamento in tensione (voltage window) e, quindi, la prestazione energetica, i lavori di letteratura riportano dispositivi in cui l'elettrolita non è sostenibile e rispettoso dell'ambiente. Inoltre, la gomma di guar è stata utilizzata solo in combinazione con l'amido di patate [22]. Inoltre, la gelatina non è stata mai utilizzata come legante nei supercapacitori a base di carbonio. Di conseguenza, i dati di riferimento per questi biomateriali non sono riportati nella Figura 31. Come si può notare, i SC a base di gomma di guar e quelli a base di chitosano sono i dispositivi più performanti, fornendo un valore medio di densità di energia e potenza rispettivamente di 3.6 Wh/kg e 3925 W/kg. La gelatina, che è il nuovo materiale utilizzato come legante all'interno di un supercapacitore simmetrico a base di carbonio, mostra un valore medio di densità di energia e di potenza rispettivamente di 3.0 Wh/kg e 1000 W/kg. Qui, per tutti i leganti studiati, il tempo di funzionamento varia tra 3.6 s e 36 s a seconda della corrente di scarica. Tuttavia, per migliorare le prestazioni del dispositivo,

verranno effettuate ulteriori indagini sulla composizione dell'elettrodo (ad esempio l'uso di nuovi leganti e riempitivi conduttivi) e sugli elettroliti (ad esempio l'uso di gel-polimerico).

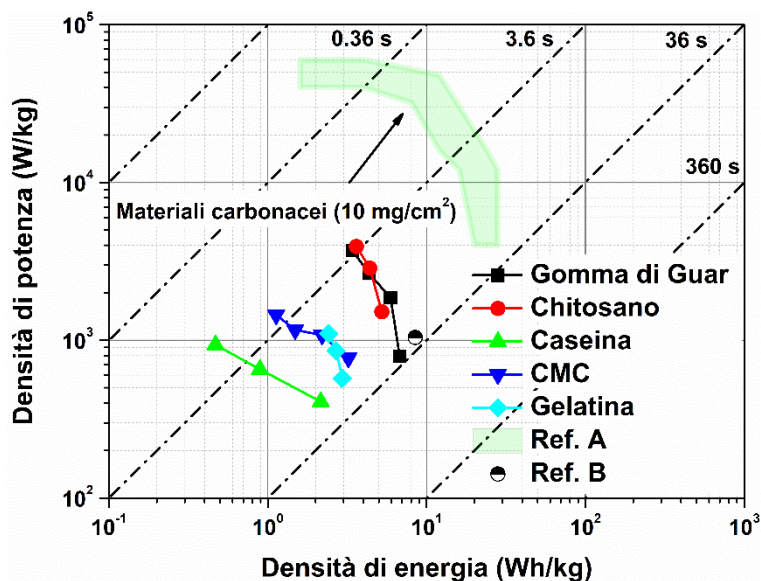


Figura 31. Diagramma di Ragone della potenza specifica rispetto all' energia specifica per gli elettrodi studiati rispetto ad altri SC simmetrici a base di carbonio ecosostenibili con elettrolita acquoso. I riferimenti bibliografici [A] e [B] corrispondono rispettivamente a [27] e [28].

8.1 Stabilità ai cicli di funzionamento e fenomeni di invecchiamento

La stabilità ai cicli di funzionamento è un parametro fondamentale per lo sviluppo di supercapacitori per applicazioni commerciali. Tale analisi è stata eseguita attraverso misure di ciclovoltammetria con uno scan-rate di 300 mV/s su 1000 cicli. In Figura 32 è riportato il valore della capacità di elettrodo C_S estratta in funzione del numero dei cicli di funzionamento per tutti i leganti utilizzati. Come evidenziato, i supercapacitori a base di CMC, caseina e gelatina evidenziano un comportamento stabile delle proprietà dielettriche fino a 1000 cicli di lavoro. Inoltre, la CMC e la caseina mostrano un aumento del valore di capacità compreso tra il 20 e il 40 % al termine della procedura di ciclaggio. Questa tendenza è già stata osservata in letteratura per sistemi in cui si verificano reazioni faradica vicino alla superficie dell'elettrodo immerso nell'elettrolita [47,48]. Questo fenomeno può essere correlato al lento inserimento dell'elettrolita nella struttura del materiale nell'elettrodo. Nel dettaglio, la diffusione di ioni provoca la formazione di un maggior numero di siti attivi all'interno del materiale dell'elettrodo e, quindi, un aumento della ciclabilità. Al contrario, i SC a base di chitosano e gomma di guar mostrano una diminuzione monotona dei valori di C_S all'aumentare del numero dei cicli. In particolare, il decremento per il chitosano è di circa il 50% rispetto al suo valore iniziale; mentre la diminuzione per la gomma di guar è di circa l'80%. Per la gelatina e i dispositivi a base di chitosano, il meccanismo di accumulo della carica dominante è limitato alla superficie e funzionano come un condensatore a doppio strato. Tuttavia, la stabilità del ciclo per entrambi i supercapacitori è diversa. Sembra che per i dispositivi studiati, la stabilità del ciclo non sia direttamente correlata ai meccanismi di accumulo di carica (ad esempio, superficie e diffusione controllata) all'interfaccia elettrodo/elettrolita, ma dipenda solo dal biomateriale utilizzato come legante negli elettrodi.

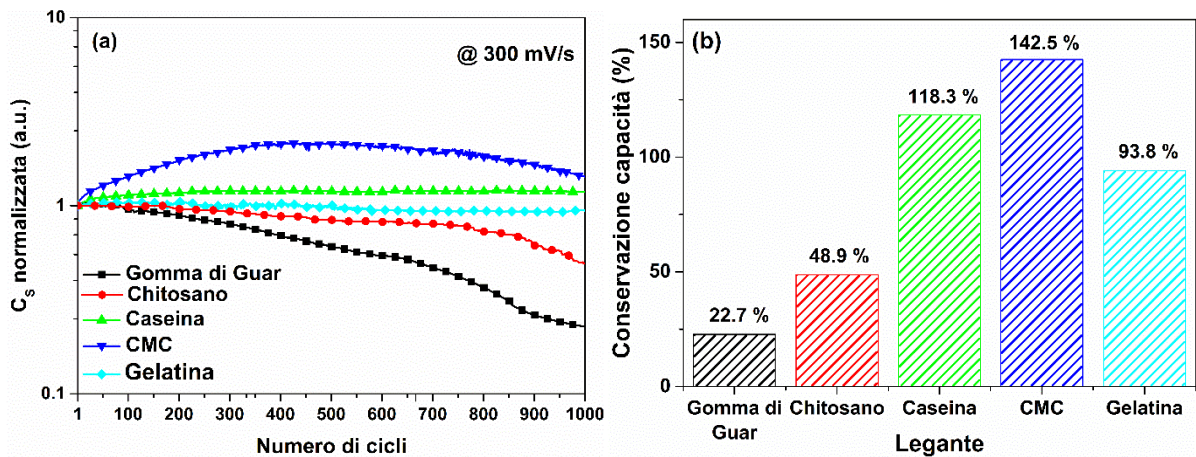


Figura 32. (a) Stabilità ai cicli dei SC studiati in 1M di NaCl eseguiti con 1000 cicli CV a 300 mV/s nell'intervallo di tensione tra 0 e 1 V; (b) Confronto della ritenzione della capacità dopo 1000 cicli a 300 mV/s in funzione del tipo di legante.

L'effetto della procedura di ciclaggio eseguita sui dispositivi per 1000 cicli è stato valutato utilizzando la spettroscopia di impedenza. Nella Figura 33 (a), sono stati riportati gli spettri di impedenza dei dispositivi ciclato per diversi leganti. Inoltre, nella Figura 33 (b) è mostrato un confronto dei valori ESR stimati dagli spettri di impedenza a 1 Hz tra i SC freschi e quelli ciclato. È noto che un aumento della resistenza dopo lo stress ciclico suggerisce che sulla superficie dell'elettrodo si verificano reazioni faradaiche corrispondenti a corrosione delle superfici e/o ossidazione dell'elettrolita [30]. Nei campioni fabbricati, il test di resistenza ai cicli CV ha portato ad un aumento complessivo della resistenza elettrica. Tutti i dispositivi subiscono un processo di invecchiamento accelerato indotto dai cicli ripetitivi che porta ad una modifica delle curve CV. Di conseguenza, i dispositivi diventano più resistivi e gli spettri di impedenza si spostano verso una regione dello spettro a maggiore resistenza. I supercapacitori a base di chitosano e gomma di guar, caratterizzati da una notevole perdita di capacità, mostrano un marcato aumento dei valori di ESR, rispettivamente di uno e due ordini di grandezza rispetto ai dispositivi freschi. D'altra parte, gli elettrodi di caseina, CMC e gelatina mostrano una lieve variazione del valore di capacità nonostante un incremento dei valori di ESR. La presenza di una lunga coda in una regione a bassa frequenza nei grafici di Nyquist suggerisce che un comportamento da pseudocapacità persiste all'interno del dispositivo invecchiato. Qui è ancora presente un valore di sfasamento residuo compreso tra 20° e 30° che indica l'esistenza di processi di diffusione all'interno dei dispositivi a frequenze più basse.

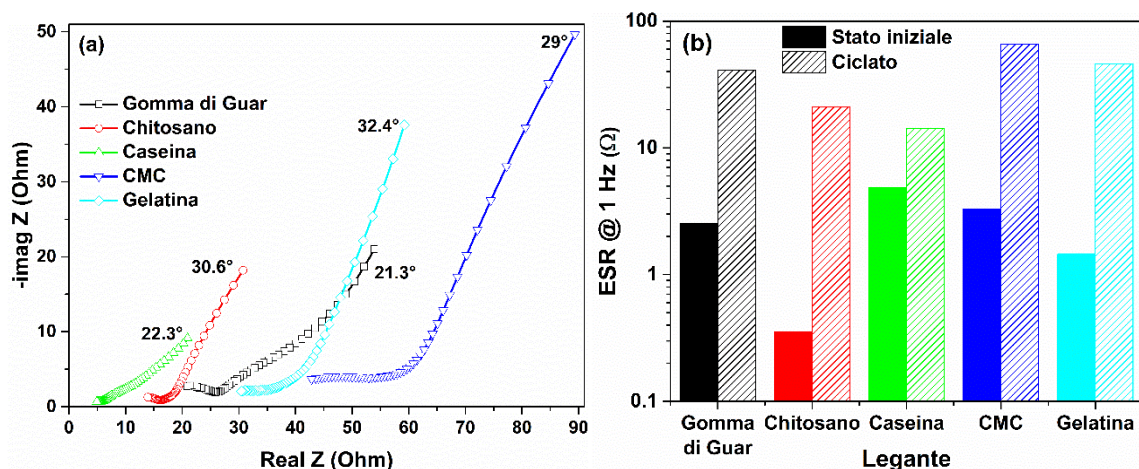


Figura 33. (a) Diagrammi di Nyquist dei supercapacitori esaminati dopo la procedura di ciclaggio; (b) Confronto del valore ESR a 1 Hz in funzione dei tipi di legante estratti dagli spettri di impedenza rispettivamente per i dispositivi freschi e ciclato.

9 Conclusioni

Nella seconda annualità sono state studiate metodologie di deposizione di materiali conduttori semitrasparenti da utilizzare nel processo di fabbricazione di OLED, in configurazione non invertita.

A tal proposito, sono stati analizzati gli Ossidi Conduttori Trasparenti (TCO), come ITO, ZnO, FTO, IZO, AZO; i metalli sottili come alluminio, argento, oro, magnesio; i polimeri conduttori trasparenti come polyaniline, polypyrrole, polythiophene e i nanomateriali come il grafene ed i nanotubi di carbonio. Con entrambi gli elettrodi semitrasparenti, l'intero dispositivo OLED, parzialmente trasparente, potrà essere impiegato in "finestre intelligenti".

Nel dettaglio, sono stati fabbricati e caratterizzati dispositivi OLED luminescenti nel bianco dello spettro visibile. La deposizione di film sottili dei vari materiali è stata effettuata prevalentemente mediante evaporazione termica in vuoto, utilizzando un sistema evaporatore della Kurt J. Lesker Company integrato in una glove box Jacomex in atmosfera inerte, per preservare i materiali dall'esposizione a vapore acqueo ed ossigeno, sostanze che degradano chimicamente i materiali che costituiscono gli OLED. Il materiale iniettore di lacune e tutti i materiali polimerici sono stati depositati mediante spin coating a partire da una dispersione acquosa. I dispositivi luminescenti realizzati, di tipo bottom emitting, hanno emissione di luce di colore bianco, area emissiva di circa 1 cm², tensione di accensione di circa 3.5V e luminanza di 1500 cd/m² a 6 V. Le coordinate CIE evidenziano le coordinate del punto di bianco nello spazio del Tristimolo. Le prestazioni in termini di efficienza sono buone.

Riguardo allo sviluppo dei generatori di corrente biodegradabili ed ecosostenibili, l'attività di ricerca si è concentrata sulla fabbricazione e caratterizzazione di strutture di test che funzionino da generatori di corrente in fase di scarica e che siano realizzati con metodi non tossici ed economici con l'impiego di elettrolita acquoso.

Supercapacitori simmetrici a base di carbonio sono stati realizzati utilizzando processi di fabbricazione e materiali semplici, sostenibili e a basso costo. In particolare, sono stati selezionati e utilizzati leganti ecosostenibili come gelatina, chitosano, caseina, gomma di guar e carbossimetilcellulosa, alcuni di loro facilmente reperibili da biomasse e scarti industriali. Inoltre, l'elettrolita acquoso NaCl garantisce sicurezza e un basso impatto ambientale dei dispositivi finali, rispetto agli elettroliti organici infiammabili e nocivi. I supercapacitori fabbricati hanno valori di capacità gravimetrica compresi tra 30 e 80 F/g con pochi ohm di resistenza serie. La grande differenza tra i valori di capacità calcolati per basse (dinamica lenta) e alte (dinamica veloce) velocità di scansione suggerisce che nei dispositivi ci siano fenomeni che dipendano dallo scan-rate.

I diversi meccanismi di accumulo di carica che si verificano all'interno dei supercapacitori, dove i processi sono limitati dai fenomeni di superficie e di diffusione, avvengono contemporaneamente all'interfaccia elettrodo/elettrolita. I dispositivi a base di gelatina e chitosano mostrano una risposta dielettrica di tipo capacitivo simile a un condensatore elettrochimico a doppio strato. Al contrario, per gli elettrodi a base di CMC, caseina e gomma di guar, il contributo della parte diffusiva al valore complessivo della capacità è dominante. Il comportamento della pseudocapacità influenza anche gli spettri di impedenza con la presenza di una lunga coda a bassa frequenza nei grafici di Nyquist. Solo la gelatina e i dispositivi a base di chitosano mostrano spettri di impedenza simili a un condensatore a doppio strato. Dopo una procedura di invecchiamento accelerato eseguita sui dispositivi per 1000 cicli di funzionamento, le proprietà dielettriche e il comportamento della pseudocapacità cambiano. I dispositivi diventano più resistivi suggerendo modifiche sulla superficie dell'elettrodo dovute alle reazioni di faraday irreversibili e/o all'ossidazione dell'elettrolita. Il valore più basso dello sfasamento residuo indica la presenza di processi di diffusione all'interno dei dispositivi ciclati. Inoltre, è stato osservato un miglioramento in termini di conservazione della capacità (capacitance retention) per i dispositivi a base di caseina e CMC rispettivamente del 20% e del 40% dopo 1000 cicli di funzionamento. Il dispositivo più performante può erogare ca. 3.6 Wh/kg di energia con una densità di potenza di 3925 W/kg.

10 Riferimenti bibliografici

- [1] M. Winter and R. J. Brodd, "What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors?," *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 10, pp. 4245–4270, Oct. 2004.
- [2] D. Wu *et al.*, "MnO₂/Carbon Composites for Supercapacitor: Synthesis and Electrochemical Performance," *Front. Mater.*, vol. 7, Feb. 2020.
- [3] G. Yu, X. Xie, L. Pan, Z. Bao, and Y. Cui, "Hybrid nanostructured materials for high-performance electrochemical capacitors," *Nano Energy*, vol. 2, no. 2, pp. 213–234, Mar. 2013.
- [4] N. Liu and Y. Gao, "Recent Progress in Micro-Supercapacitors with In-Plane Interdigital Electrode Architecture," *Small*, vol. 13, no. 45, p. 1701989, Dec. 2017.
- [5] C. Zhong, Y. Deng, W. Hu, J. Qiao, L. Zhang, and J. Zhang, "A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, no. 21, pp. 7484–7539, 2015.
- [6] C.-C. Lai, F.-H. Hsu, S.-Y. Hsu, M.-J. Deng, K.-T. Lu, and J.-M. Chen, "1.8 V Aqueous Symmetric Carbon-Based Supercapacitors with Agarose-Bound Activated Carbons in an Acidic Electrolyte," *Nanomaterials*, vol. 11, no. 7, p. 1731, Jun. 2021.
- [7] D. Boonpakdee, C. F. Guajardo Yévenes, W. Surareungchai, and C. La-o-vorakiat, "Exploring non-linearities of carbon-based microsupercapacitors from an equivalent circuit perspective," *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, no. 16, pp. 7162–7167, 2018.
- [8] T. Esawy, M. Khairy, A. Hany, and M. A. Mousa, "Flexible solid-state supercapacitors based on carbon aerogel and some electrolyte polymer gels," *Appl. Phys. A*, vol. 124, no. 8, p. 566, Aug. 2018.
- [9] E. Eustache, R. Frappier, R. L. Porto, S. Bouhtiyia, J.-F. Pierson, and T. Brousse, "Asymmetric electrochemical capacitor microdevice designed with vanadium nitride and nickel oxide thin film electrodes," *Electrochem. commun.*, vol. 28, pp. 104–106, Mar. 2013.
- [10] H. Cesiulis, N. Tsyntsaru, A. Ramanavicius, and G. Ragoisha, "The Study of Thin Films by Electrochemical Impedance Spectroscopy," in *Nanostructures and Thin Films for Multifunctional Applications. NanoScience and Technology*, I. Tiginyanu, P. Topala, and V. Ursaki, Eds. Cham: Springer International Publishing, 2016, pp. 3–42.
- [11] R. L. Feddersen and S. N. Thorp, "Sodium Carboxymethyl cellulose," in *Industrial Gums*, Elsevier, 1993, pp. 537–578.
- [12] V. Zargar, M. Asghari, and A. Dashti, "A Review on Chitin and Chitosan Polymers: Structure, Chemistry, Solubility, Derivatives, and Applications," *ChemBioEng Rev.*, vol. 2, no. 3, pp. 204–226, Jun. 2015.
- [13] I. Chang, J. Im, M.-K. Chung, and G.-C. Cho, "Bovine casein as a new soil strengthening binder from diary wastes," *Constr. Build. Mater.*, vol. 160, pp. 1–9, Jan. 2018.
- [14] J. Poppe, "Thickening and Gelling Agents for Food," in *Gelatin*, A. Imeson, Ed. Boston, MA: Springer US, 1992, pp. 98–123.
- [15] Baldaro E., Langella V., and Pfeiffer U., "CHIMICA & AMBIENTE - Polisaccaridi da leguminose," pp. 60–63, 2004.
- [16] T. S. Mathis, N. Kurra, X. Wang, D. Pinto, P. Simon, and Y. Gogotsi, "Energy Storage Data Reporting in Perspective—Guidelines for Interpreting the Performance of Electrochemical Energy Storage Systems," *Adv. Energy Mater.*, vol. 9, no. 39, p. 1902007, Oct. 2019.
- [17] S. Ardizzone, G. Fregonara, and S. Trasatti, "'Inner' and 'outer' active surface of RuO₂ electrodes," *Electrochim. Acta*, vol. 35, no. 1, pp. 263–267, Jan. 1990.
- [18] G. Landi, L. La Notte, A. L. Palma, A. Sorrentino, M. G. Maglione, and G. Puglisi, "A Comparative Evaluation of Sustainable Binders for Environmentally Friendly Carbon-Based Supercapacitors," *Nanomaterials*, vol. 12, no. 1, p. 46, Dec. 2021.
- [19] A. Noori, M. F. El-Kady, M. S. Rahmanifar, R. B. Kaner, and M. F. Mousavi, "Towards establishing standard performance metrics for batteries, supercapacitors and beyond," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 48, no. 5, pp. 1272–1341, 2019.
- [20] J. Zhao and A. F. Burke, "Review on supercapacitors: Technologies and performance evaluation," *J.*

- Energy Chem.*, vol. 59, pp. 276–291, Aug. 2021.
- [21] M. Yassine and D. Fabris, “Performance of Commercially Available Supercapacitors,” *Energies*, vol. 10, no. 9, p. 1340, Sep. 2017.
- [22] P. Ruschhaupt, A. Varzi, and S. Passerini, “Natural Polymers as Green Binders for High-Loading Supercapacitor Electrodes,” *ChemSusChem*, vol. 13, no. 4, pp. 763–770, Feb. 2020.
- [23] B. A. Mei, O. Munteshari, J. Lau, B. Dunn, and L. Pilon, “Physical Interpretations of Nyquist Plots for EDLC Electrodes and Devices,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 122, no. 1, pp. 194–206, 2018.
- [24] D. Bresser, D. Buchholz, A. Moretti, A. Varzi, and S. Passerini, “Alternative binders for sustainable electrochemical energy storage – the transition to aqueous electrode processing and bio-derived polymers,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 11, no. 11, pp. 3096–3127, Nov. 2018.
- [25] M. Rajkumar, C. T. Hsu, T. H. Wu, M. G. Chen, and C. C. Hu, “Advanced materials for aqueous supercapacitors in the asymmetric design,” *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*, vol. 25, no. 6, pp. 527–544, 2015.
- [26] L. Lin, H. Xie, Y. Lei, R. Li, X. Liu, and J. Ou, “Nitrogen source-mediated cocoon silk-derived N, O-doped porous carbons for high performance symmetric supercapacitor,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 31, no. 13, pp. 10825–10835, 2020.
- [27] Y. Gogotsi and P. Simon, “True Performance Metrics in Electrochemical Energy Storage,” *Science (80-.)*, vol. 334, no. 6058, pp. 917–918, Nov. 2011.
- [28] J. Keskinen, A. Railanmaa, and D. Lupo, “Monolithically prepared aqueous supercapacitors,” *J. Energy Storage*, vol. 16, pp. 243–249, Apr. 2018.
- [29] S. Lehtimäki, A. Railanmaa, J. Keskinen, M. Kujala, S. Tuukkanen, and D. Lupo, “Performance, stability and operation voltage optimization of screen-printed aqueous supercapacitors,” *Sci. Rep.*, vol. 7, no. 1, p. 46001, May 2017.
- [30] G. Lee *et al.*, “Fully Biodegradable Microsupercapacitor for Power Storage in Transient Electronics,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 7, no. 18, p. 1700157, Sep. 2017.

11 Abbreviazioni ed acronimi

OLED	organic light emitting diode
ITO	ossido di indio-stagno
HIL	hole injection layer
EIL	electron injection layer
HTL	hole transport layer
ETL	electron transport layer
TOLED	transparent OLED
Rsh	sheet Resistance
TCO	ossido trasparente conduttore
IZO	ossido di indio-zinco
AZO	ossido di zinco drogato alluminio
GZO	ossido di zinco drogato gallio
MoOx	ossido di molibdeno
HOMO	highest occupied molecular orbital
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
DMD	dielettrico/metallo/dielettrico
MAM	MoOx/Ag/MoOx
PEDOT:PSS	poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate
CNTs	nanotubi di carbonio
SC	supercapacitori
EDLC	capacitori a doppio strato elettrico
Cs	capacità specifica
ESR	resistenza serie equivalente
CV	ciclovoltammetria
GCD	carica e scarica galvanostatica
EIS	spettroscopia d'impedenza elettrochimica
CPE	elemento a fase costante
PET	poli-etilen-tereftalato
PLA	acido polilattico
PLGA	acido poli(lattico-co-glicolico)
CMC	carbrossimetilcellulosa