



Ricerca di Sistema elettrico

Fabbricazione e caratterizzazione di OLED semi-trasparenti e di generatori di corrente ecosostenibili con elettrolita gel-polimerico

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

FABBRICAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DI OLED SEMI-TRASPARENTI E DI GENERATORI DI CORRENTE ECOSOSTENIBILI CON ELETTROLITA GEL-POLIMERICICO

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

Con il contributo di: Borriello C., Nenna G., Ricciardi R. (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: *LA2.13 - Sorgenti luminose OLED e generatori elettrici DC con materiali biodegradabili, Anno 3 di 3*

Responsabile del Progetto: Giovanni Puglisi

Responsabile del Work package: Giovanni Puglisi

Indice

SOMMARIO

4

1 4

2 8

2.1 8

2.1.1 9

2.1.2 9

2.1.3 10

2.2 11

2.2.1 12

2.2.2 13

2.2.3 14

2.2.4 15

2.2.5 16

2.2.6 17

2.2.7 18

2.2.8 19

2.3 20

2.4 22

2.5 24

2.6 25

3 26

3.1 26

3.2 27

3.3 28

4 29

4.1 29

4.2 33

5 37

5.1 37

5.2 38

5.3 41

6 45

7 47

8 48

Sommario

Le attività di realizzazione e caratterizzazione di dispositivi luminosi OLED hanno riguardato principalmente la deposizione di materiali attivi luminescenti e non, e materiali conduttori semitrasparenti. Sono stati realizzati dispositivi luminescenti semitrasparenti in configurazione non invertita che utilizzano tali strati ottimizzati al fine di ottenere l'intero dispositivo semitrasparente e poterlo così impiegare in sistemi di "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 (contenuto di ossigeno e vapore acqueo inferiore a 10 ppm), 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 e di colore rosso, con differenti aree emissive che vanno da 7 mm² a 1 cm² a circa 50 mm² con tensione di accensione di circa 3.5 V e luminanza di circa 1500 cd/m² a 6 V.

Per le attività sperimentali legate ai generatori di corrente dc lo studio si è concentrato, in questa annualità, nell'aumentare la stabilità ai cicli di funzionamento mantenendo il più possibile le prestazioni energetiche dei sistemi inalterate. Nei dispositivi fabbricati nella precedente annualità si è riusciti a selezionare una gamma di biomateriali ottenuti da risorse completamente rinnovabili, come gelatina, chitosano, caseina, gomma di guar e carbossimetilcellulosa da utilizzare come leganti a basso costo negli elettrodi a base di carbone attivo con buone proprietà di accumulo energetico. Tuttavia queste strutture di test soffrivano di una limitata stabilità ai cicli di funzionamento: i generatori riuscivano a funzionare per un massimo di 1000 cicli. Per aumentare la ciclabilità si è provveduto a sostituire l'elettrolita acquoso con un elettrolita gel-polimerico con valori di conducibilità ionica confrontabili. Questo ha permesso un miglioramento della stabilità mantenendo inalterate le proprietà dielettriche. Tuttavia per aumentare le prestazioni energetiche dei generatori di corrente si è provveduto a definire dei layout per la connessione serie dei dispositivi. In questa nuova configurazione il generatore di corrente riesce a sostenere tensioni di +5 V con una resistenza serie di pochi Ω e valori di capacità di 0.3 F. Il valore della densità di potenza è incrementata di circa un ordine ed ha permesso di utilizzarli per alimentare OLED a basso consumo.

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 che permettano di ottenere dispositivi con alte prestazioni di intensità luminosa prodotta e bassi consumi, ma anche materiali di grande interesse dal punto di vista della sostenibilità e del risparmio energetico, a basso costo e, se possibile, 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 punta ad ottenere in tali dispositivi è la loro trasparenza quando sono spenti.

Sono stati realizzati e caratterizzati OLED di grande area, semitrasparenti, di circa 50 cm², luminescenti nel bianco e nel rosso dello spettro visibile e OLED semitrasparenti di piccola area (circa 1 cm²).

Gli elettrodi sono costituiti da un film sottile di ITO (indium tin oxide) depositato per sputtering, che funge da anodo nei dispositivi, e da film sottili di Calcio ed Alluminio, che fungono da catodo, depositati per evaporazione termica in condizioni di ultra alto vuoto, ovvero a partire da pressioni iniziali dell'ordine di 10-8mbar, lo strato iniettore di lacune (HIL) è costituito da PEDOT:PSS depositato per spin coating. I materiali emissivi sono stati depositati in ultra alto vuoto per evaporazione termica.

Abbiamo ottenuto un illuminamento a basso consumo, regolabile in intensità e colore, a seconda della richiesta specifica. Gli OLED realizzati sono utilizzabili in finestre intelligenti.

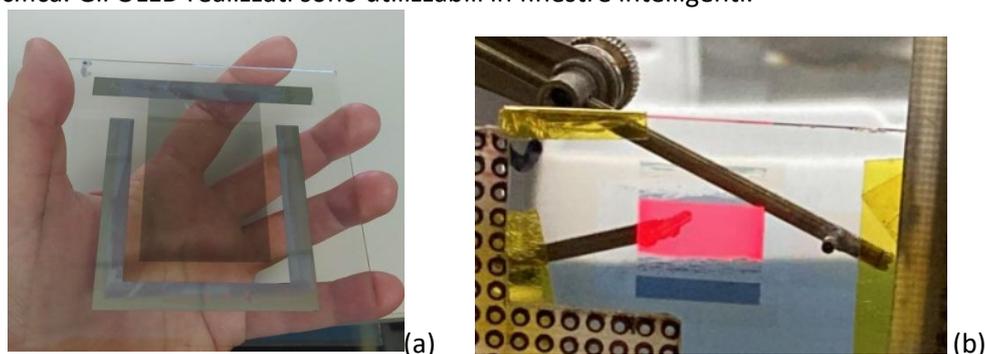


Figura 1. (a) OLED semitrasparente (area 50 cm²) e (b) OLED semitrasparente (area 1 cm²).

Per alimentare gli OLED, l'attività di ricerca si è incentrata sulla fabbricazione e caratterizzazione di supercapacitori in grado di operare da generatori di corrente in fase di scarica. Lo sforzo intrapreso è stato quello di realizzare tali dispositivi impiegando materiali e processi non tossici ed economici.

La configurazione scelta per la fabbricazione dei supercapacitori è stata quella impilata, in cui l'elettrolita è inserito tra due film metallici rivestiti di materiale poroso ed altamente conduttivo (strato attivo). Per la stesura degli strati si è utilizzata la tecnica del blade coating, metodologia semplice e a basso costo che consente di ottenere strati funzionali altamente uniformi su substrati di larga area.

Lo strato attivo depositato è costituito da carbone attivo derivante da biomasse (gusci di noce di cocco) e da un legante (binder) anch'esso di origine naturale. L'attività ha previsto l'utilizzo di una serie di leganti ecosostenibili in termini di processabilità (solubilità in acqua), composizione chimica (assenza di atomi di fluoro nella struttura chimica) e ampia disponibilità in natura. Oltre a queste caratteristiche, i leganti scelti presentano una buona stabilità chimica e termica. In particolare, sono stati impiegati tre polisaccaridi (carbossimetilcellulosa (CMC), chitosano e gomma di guar) e due prodotti a base proteica (caseina e gelatina). Tali materiali presentano il grande vantaggio di poter essere recuperati da scarti di lavorazioni dell'industria alimentare nell'ottica del concetto di economia circolare. A completamento del dispositivo, sono stati utilizzati un elettrolita acquoso con NaCl e un separatore a base di cellulosa; questo garantisce maggiore sicurezza e un basso impatto ambientale rispetto agli elettroliti organici più comunemente usati in questo ambito, ma infiammabili e nocivi. La struttura e la provenienza dei materiali impiegati come strato attivo ed elettrolita sono riassunti in Figura 2.



Figura 2. Struttura dei supercapacitori e provenienza dei materiali utilizzati come strato attivo ed elettrolita acquoso.

Le proprietà elettrochimiche dei dispositivi sono state analizzate mediante voltammetria ciclica, curve di carica/scarica galvanostatiche e spettroscopia di impedenza. I risultati mostrano valori di capacità gravimetrica dei dispositivi compresi tra 30 e 80 F/g (Figura 3(a)) con pochi ohm di resistenza serie. I dispositivi a base di gelatina e chitosano presentano 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 risulta dominante. Dopo una procedura di invecchiamento accelerato per 1000 cicli di funzionamento, i dispositivi diventano più resistivi suggerendo modifiche sulla superficie dell'elettrodo dovute alle reazioni di Faraday irreversibili e/o all'ossidazione dell'elettrolita. 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 3.6 Wh/kg di energia con una densità di potenza di 3925 W/kg (Figura 3(b)).

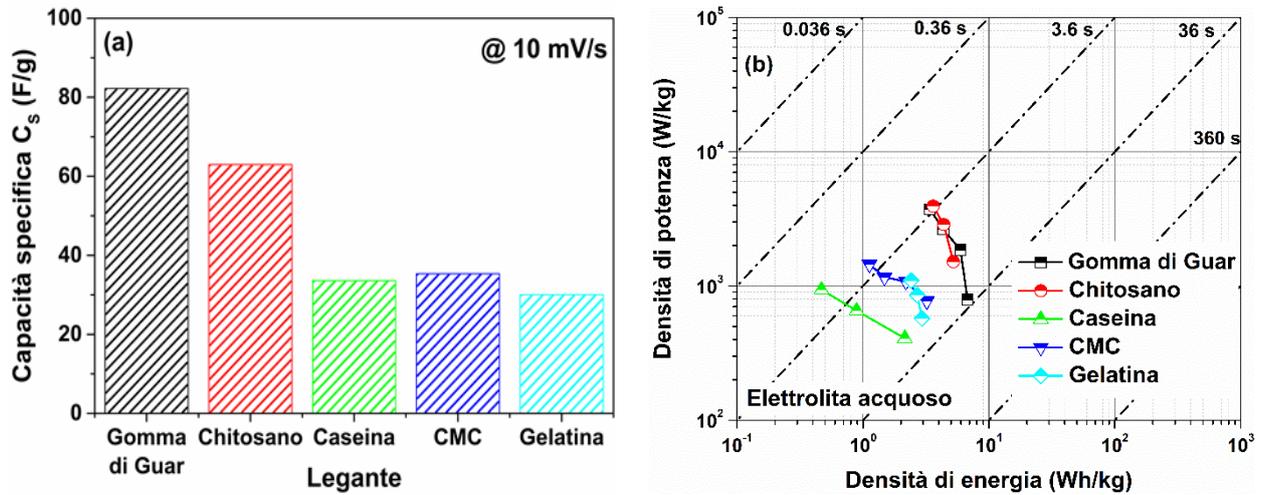


Figura 3. (a) Valori di capacità dei dispositivi e (b) diagramma di Ragone della potenza specifica rispetto all'energia specifica per i supercapacitori in funzione dei diversi leganti investigati con elettrolita acquoso.

Nella presente annualità l'obiettivo è quello di focalizzare l'attività di ricerca sulla componente elettrolitica dei dispositivi. In particolare, si tende a sostituire la coppia elettrolita acquoso/separatore in cellulosa con un unico strato a base di elettrolita gel-polimerico (Figura 4). Infatti, sebbene un elettrolita acquoso garantisca un'elevata conducibilità ionica e una migliore infiltrazione nell'elettrodo poroso [1], esso può facilmente fuoriuscire o volatilizzarsi durante la fase di packaging del dispositivo. L'applicazione di un elettrolita gel-polimerico consente, invece, una maggior facilità e riproducibilità di fabbricazione dei dispositivi grazie alla possibilità di essere depositabile tramite blade coating come gli altri strati del dispositivo. L'obiettivo è, inoltre, quello di migliorare la stabilità ai cicli di funzionamento dei dispositivi.

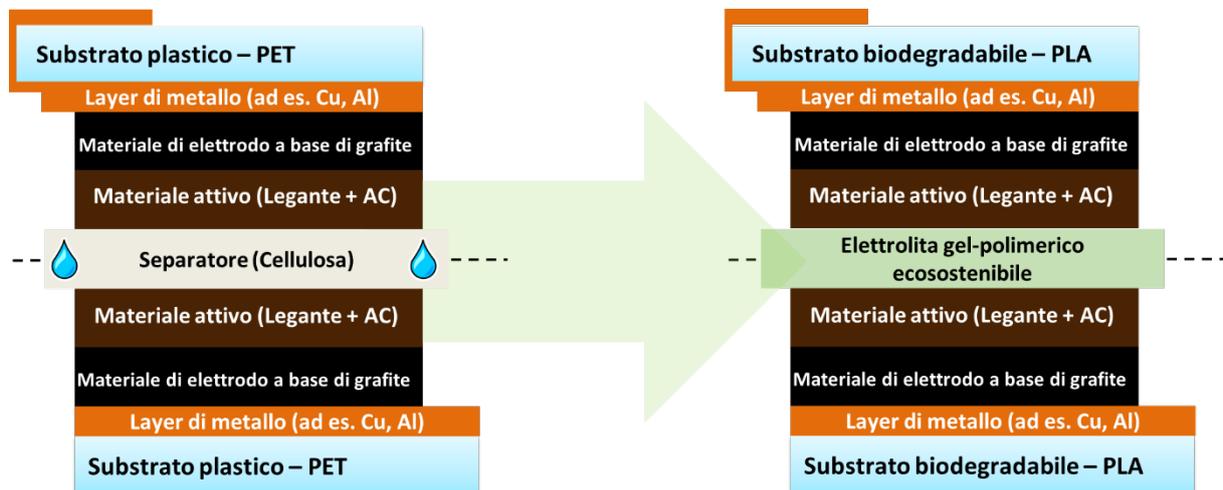


Figura 4. Evoluzione della struttura del dispositivo nella terza annualità.

Un elettrolita gel-polimerico (GPE) è generalmente costituito da un materiale polimerico che agisce da matrice garantendone, quindi, l'integrità meccanica ed un elettrolita disciolto in un solvente che fornisce la necessaria mobilità ionica [2]. Come per gli elettroliti liquidi, per l'attività della terza annualità si continua a preferire la soluzione acquosa di NaCl per il basso costo e l'elevata sostenibilità ambientale. I GPE a base acquosa sono noti anche come idrogel visto che le molecole d'acqua sono intrappolate all'interno della struttura polimerica 3D.

2 Fabbricazione e caratterizzazione di dispositivi luminescenti OLED

2.1 Caratterizzazione di Contatti metallici in Argento

L'argento è il metallo più ampiamente utilizzato per la realizzazione degli elettrodi di dispositivi optoelettronici. Questo materiale mostra infatti un'elevata conducibilità e una trasparenza media del 40% sul range del visibile quando viene depositato in film di spessore 20 nm. 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 planari e conduttivi, 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, essi non sono pertanto fruibili come elettrodi trasparenti.

L'attività di caratterizzazione di contatti metallici in argento ha permesso studiare le proprietà elettriche e ottiche di strati di argento di differente spessore e di stabilire il legame tra alcuni parametri di processo come, ad esempio, la pressione iniziale o il rate di deposizione e le proprietà del film ottenuto.

Sono stati realizzati, in particolare, 6 contatti di Argento (Ag) di differenti spessori al fine di valutare le seguenti grandezze fisiche:

- Resistività di contatto
- Trasmittanza ottica

Tali grandezze rappresentano i parametri chiave che consentono di definire le prestazioni elettriche ed ottiche di un contatto metallico.

I campioni da studiare sono stati realizzati depositando l'argento su substrati di vetro di dimensione 2cm x 5cm mediante evaporazione termica in ultra alto vuoto attraverso il sistema di evaporazione Super-SPECTROS 200 di Kurt J.Lesker.

I substrati di sono stati puliti inizialmente con acqua deionizzata e detergente Deconex mediante l'utilizzo del sonicatore e successivamente con acetone e isopropanolo, infine sono stati fatti asciugare in stufa per 1 ora. Tali operazioni sono necessarie alla rimozione di eventuali tracce di contaminanti dalla superficie dei campioni. Successivamente è stato effettuato il processo di evaporazione: l'argento è stato depositato sull'intero substrato senza l'utilizzo di maschere.

In Tabella 1 sono riportati, per ogni campione realizzato, i parametri di processo.

Campione	Spessore nominale [nm]	Pressione iniziale [mbar]	Pressione di deposizione [mbar]	Rate [$\text{\AA}/\text{s}$]	Potenza %
S1	100	5.2 E-8	4.7E-7 - 5.5E-7	0.97 - 1.00	12.0 - 12.3
S2	100	5.3 E-8	1.5E-7 - 3.6E-7	1.80 - 2.50	12.6 - 13.2
S3	25	3.3 E-8	4.2e-7 - 5.1e-7	0.87 - 1.40	13.0 - 13.4
S4	20	5.6 E-8	3.8e-7 - 3.9e-7	0.90 - 1.02	10.6 - 10.7
S5	15	7.4 E-8	2.3E-7 - 3.0E-7	0.95 - 0.98	11.0 - 11.2
S6	12	5.6 E-8	1.5E-7 - 1.9E-7	0.95 - 1.04	11.6 - 11.8

Tabella 1: Parametri di processo dei campioni realizzati.

Su ciascun campione sono state poi effettuate le seguenti misure:

- Spessore
- Sheet resistance
- Transmittanza

2.1.1 Misure di spessore

Lo spessore di argento effettivamente depositato sui substrati è stato misurato utilizzando il profilometro a stilo KLA TENCOR P-10. Su ciascun campione sono state effettuate 9 misure: 3 nella zona centrale, 3 sul lato destro e 3 sul lato sinistro. Lo spessore di materiale depositato è risultato essere uniforme per tutti i campioni esaminati. In Tabella 2 sono riportati i valori medi di spessore misurati.

Campione	Spessore nominale [nm]	Spessore misurato [nm]
S1	100	70
S2	100	60
S3	25	31
S4	20	30
S5	15	27
S6	12	23

Tabella 2: Spessori misurati per i campioni realizzati.

Le deposizioni di argento sono state effettuate in seguito alla sostituzione del riscaldatore del materiale all'interno della camera di processo resasi necessaria per problemi tecnici. Il tooling factor utilizzato per l'Ag risulta pertanto non calibrato e ciò ha determinato una differenza sostanziale tra gli spessori definiti nominalmente e quelli misurati al profilometro.

2.1.2 Misure di resistenza

La sheet resistance è la grandezza che caratterizza le proprietà di conduzione elettrica di un contatto, in particolare nel caso di campioni con spessore molto minore della lunghezza e della larghezza. Per valutare tale grandezza è stato utilizzato il sistema di misura a 4 punte Napson RESISTAGE RG-80 in modalità SHEET. Sono state effettuate 9 misure su ciascun campione in 9 punti equidistanti del campione. I valori medi ottenuti sono quelli riportati in Tabella 3. Utilizzando poi i valori di spessori misurati è stata calcolata la resistività di ciascun contatto metallico.

Campione	Spessore misurato [nm]	Sheet Resistance [Ω /sq]	Resistività [Ω ·cm]
S1	70	0.36	2.54E-6
S2	60	0.46	2.77E-6
S3	31	1.12	3.47E-6
S4	30	1.38	4.14E-6
S5	27	2.33	6.29E-6
S6	23	6.88	1.58E-5

Tabella 3: Valori di Sheet resistance e resistività dei contatti realizzati.

2.1.3 Misure di trasmittanza

La trasmittanza ottica rappresenta la capacità di un materiale di lasciarsi attraversare dalla luce incidente ed è una grandezza di fondamentale importanza per la caratterizzazione di contatti trasparenti. La trasmittanza ottica dei campioni realizzati è stata misurata utilizzando lo spettrofotometro Perkin-Elmer Lambda 900. E' stata effettuata una scansione nel range di lunghezze d'onda 300 nm – 800 nm con step di 1nm. E' stata assunta come riferimento la trasmittanza del vetro. In Tabella 4 sono riportati i valori medi e massimi ottenuti nel range di misura considerato e la trasmittanza ottica alla lunghezza d'onda di 550 nm. Il confronto tra gli spettri di trasmittanza ottenuti per i diversi campioni realizzati nel range di lunghezze d'onda esaminato è riportato in Figura 5. In Figura 6 è riportato invece il confronto tra le curve di trasmittanza ottenute considerando solo il range di lunghezze d'onda del visibile 400nm – 700nm.

Campione	Trasmittanza % media	Trasmittanza % massima	Trasmittanza % $\lambda = 550$ nm
S1	4.21	45.07 ($\lambda = 320$ nm)	0.67
S2	6.88	54.03 ($\lambda = 322$ nm)	1.89
S3	20.99	53.93 ($\lambda = 333$ nm)	15.64
S4	25.75	56.53 ($\lambda = 338$ nm)	21.10
S5	34.08	60.91 ($\lambda = 352$ nm)	31.25
S6	38.66	61.74 ($\lambda = 360$ nm)	35.59

Tabella 4: Valori di trasmittanza media e massima misurati per i campioni realizzati.

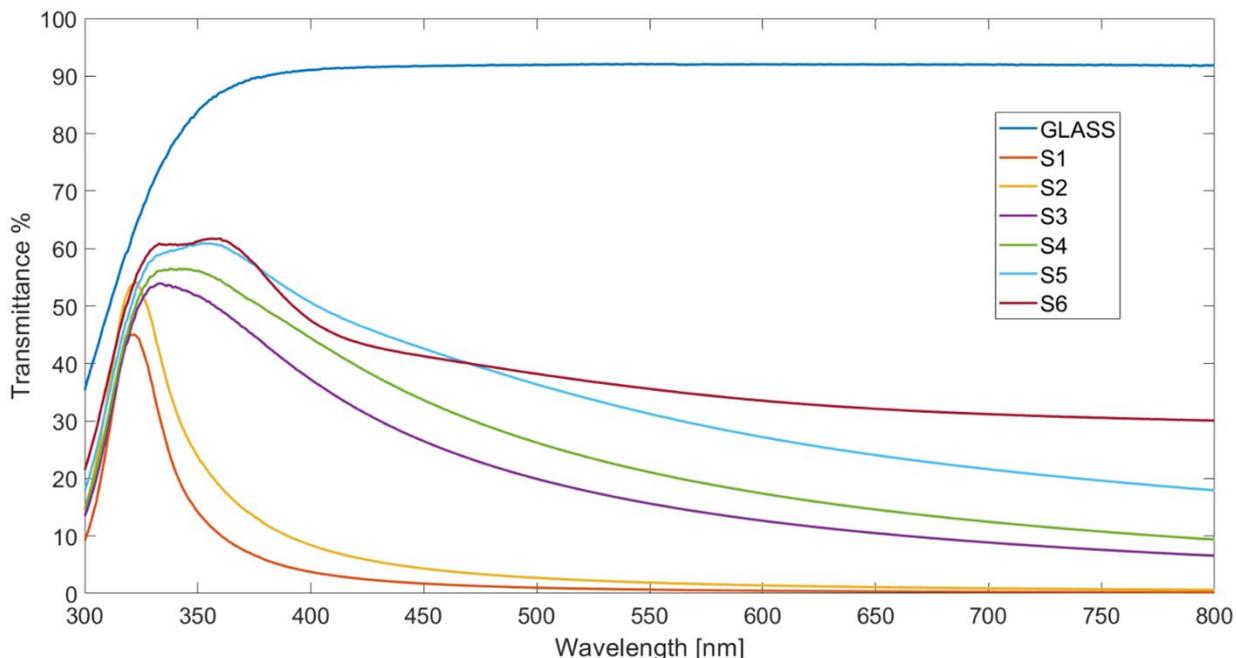


Figura 5: Confronto tra gli spettri di trasmittanza dei campioni realizzati.

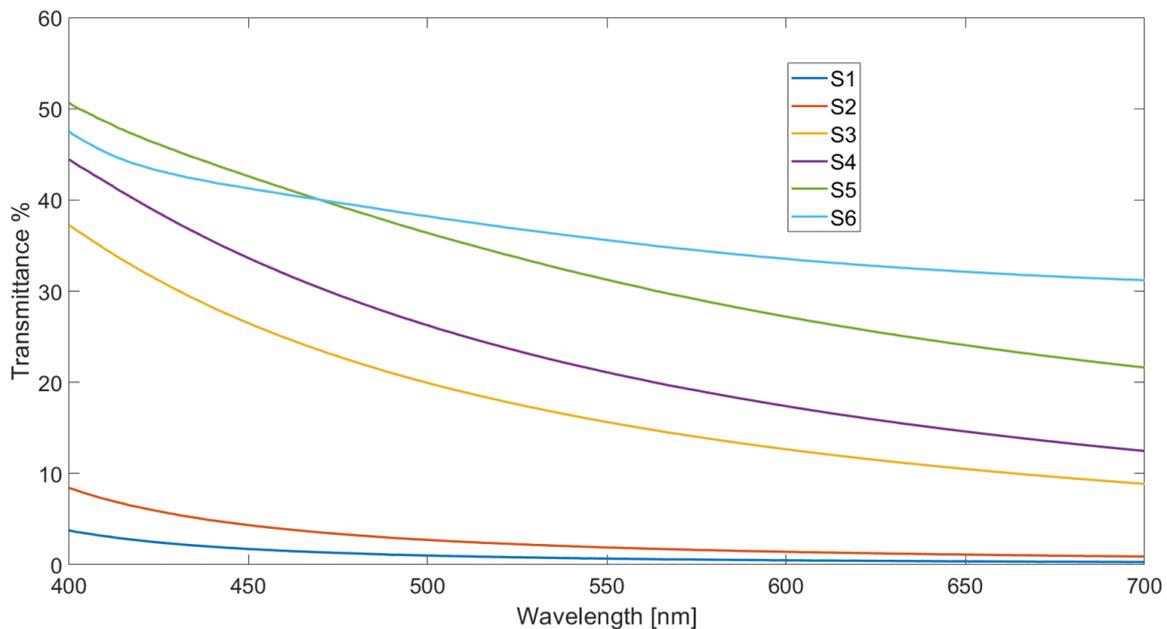


Figura 6: Confronto tra gli spettri di trasmittanza nel range di lunghezze d'onda del visibile.

In Figura 7 sono poi riportati i valori di trasmittanza misurati alla lunghezza d'onda di 550 nm in funzione dello spessore misurato del campione.

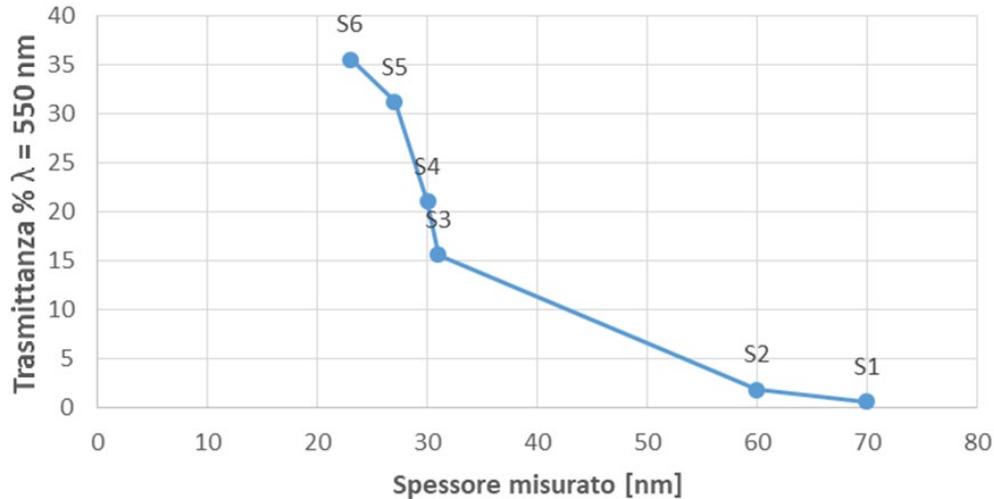


Figura 7: Trasmittanza misurata a 550 nm in funzione dello spessore del campione.

2.2 Taratura del processo di deposizione dei materiali organici

L'attività di taratura viene svolta periodicamente ed è necessaria alla calibrazione del tooling factor di deposizione dei materiali. Il tooling factor è un fattore correttivo, da definire per ciascun materiale da evaporare, che lega lo spessore del film effettivamente depositato sul substrato e lo spessore rilevato dal thickness monitor presente nella camera di deposizione. Esso dipende dalla geometria della camera di deposizione, dalla posizione del substrato, dalla posizione del thickness monitor e dal materiale depositato.

Durante questa attività di taratura sono stati presi in esame alcuni materiali che vengono generalmente impiegati per la realizzazione degli strati attivi degli OLED, in particolare sono stati considerati:

- Tris(8-hydroxyquinoline)aluminum (Alq3)
- N,N'-Di(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine (NPD)
- 2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (BCP)
- 4,4'-Bis(9-carbazolyl)-1,1'-biphenyl (CBP)
- 3,5-bis(9-carbazolyl) tetraphenylsilane (SimCP)
- Ir(btp)2acac
- Ir(Fppy)3
- Ir(ppy)3

Ciascun materiale è stato depositato su un substrato di vetro di dimensione 2.5cm x 5cm mediante evaporazione termica in ultra alto vuoto ad una pressione inferiore a 3E-8 mbar attraverso il sistema di evaporazione Super-SPECTROS 200 di Kurt J.Lesker.

I substrati di sono stati lavati prima con acqua deionizzata e detergente Deconex mediante l'utilizzo del sonicatore e poi con acetone e isopropanolo. Successivamente sono stati posti in stufa per 1 ora. Tali operazioni sono necessarie alla rimozione di eventuali tracce di contaminanti organici o inorganici dalla superficie dei campioni.

I materiali organici sono stati depositati mediante l'utilizzo di maschere che hanno consentito di ottenere geometrie a gradino tra materiale organico/vetro, necessarie ad effettuare le successive misure di spessore.

Per ciascun materiale, utilizzando un valore iniziale per il tooling factor e definendo uno spessore nominale, è stata effettuata una prova di evaporazione e successivamente è stato misurato lo spessore effettivamente depositato sul substrato utilizzando il profilometro ottico Taylor Hobson Talysurf CCI. Le misure sono state poi elaborate attraverso il software TalyMap. Su ciascun campione sono state effettuate 5 acquisizioni in differenti zone del substrato ed è stato calcolato lo spessore medio ottenuto. Per ottenere un elevato livello di accuratezza nella definizione del tooling factor di deposizione di un dato materiale, il processo di deposizione e successiva misura dello spessore effettivamente evaporato è stato ripetuto modificando di volta in volta il tooling factor fino ad ottenere corrispondenza tra il valore di spessore misurato attraverso il profilometro e quello imposto nominalmente.

Di seguito sono riportati, per ciascun materiale, il dettaglio delle prove effettuate e dei valori misurati al profilometro ottico.

2.2.1 Taratura Alq3

Per la taratura del tooling factor è stato necessario effettuare un solo processo di evaporazione. In Tabella 5 è riportato il dettaglio della prova effettuata.

Campione	Spessore Nominale [nm]	Tooling Factor utilizzato	Spessore Medio Misurato [nm]
S1	40	30	38

Tabella 5: Prova di taratura dell'Alq3.

Il tooling factor individuato per questo materiale è 30.

In Figura 8 sono riportate le misure di spessore effettuate sul campione S1. In Figura 9 è invece riportato il profilo Alq3/vetro ottenuto per il campione S1.

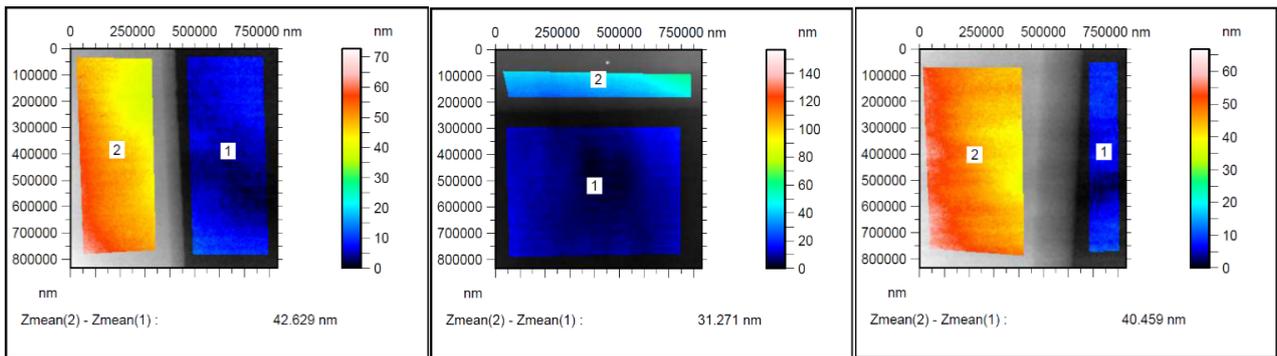


Figura 8: Misure di spessore medio in tre differenti zone del campione S1.

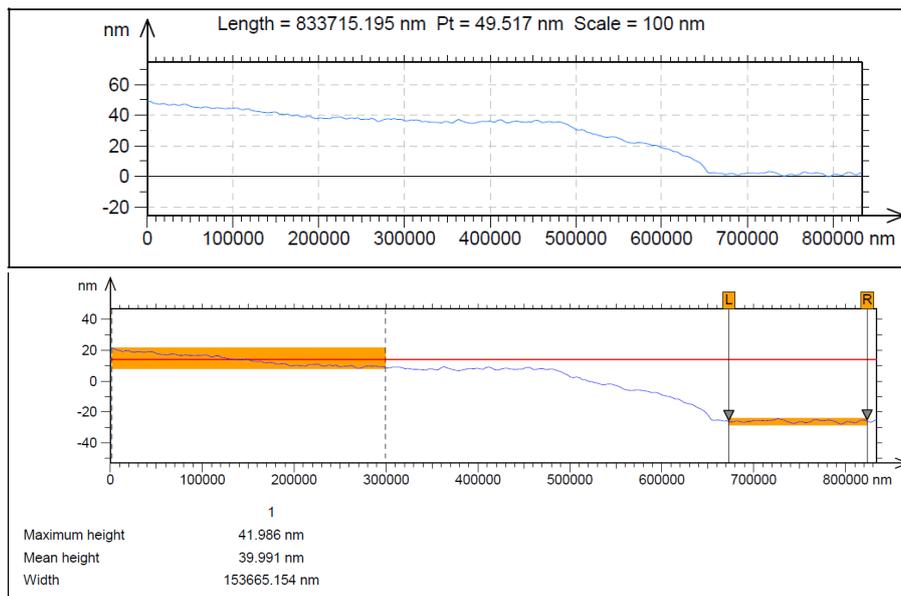


Figura 9: Profilo Alq3/vetro ottenuto per il campione S1.

2.2.2 Taratura NPD

Per la taratura del tooling factor è stato necessario effettuare 6 processi di evaporazione. In Tabella 6 è riportato il dettaglio delle prove effettuate.

Campione	Spessore Nominale [nm]	Tooling Factor utilizzato	Spessore Misurato [nm]
S1	40	72	250
S2	40	450	93
S3	40	53	31
S4	40	41	35
S5	40	46	46
S6	40	41	35

Tabella 6: Prove di taratura del NPD.

Il tooling factor individuato per questo materiale è 41.

In Figura 10 sono riportate tre acquisizioni effettuate sull'ultimo campione realizzato. In Figura 11 è riportato il profilo vetro/NPD ottenuto per il campione S6.

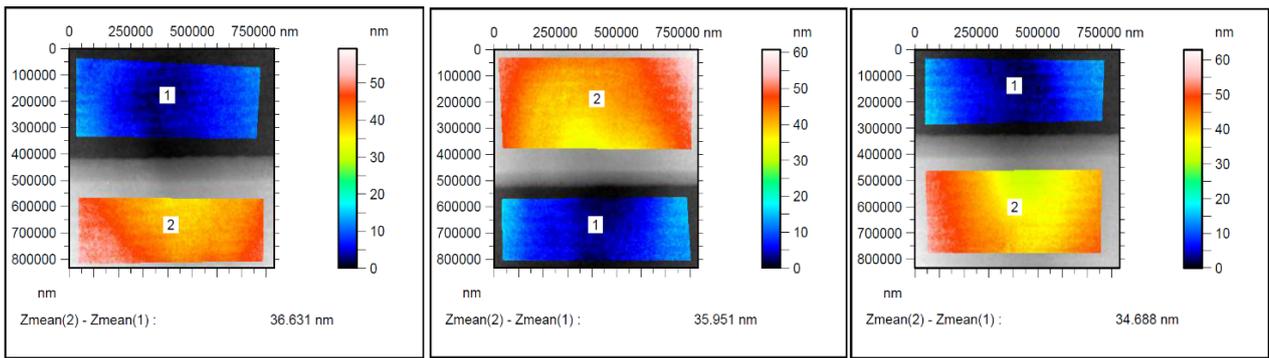


Figura 10: Misure di spessore medio in tre differenti zone del campione S6.

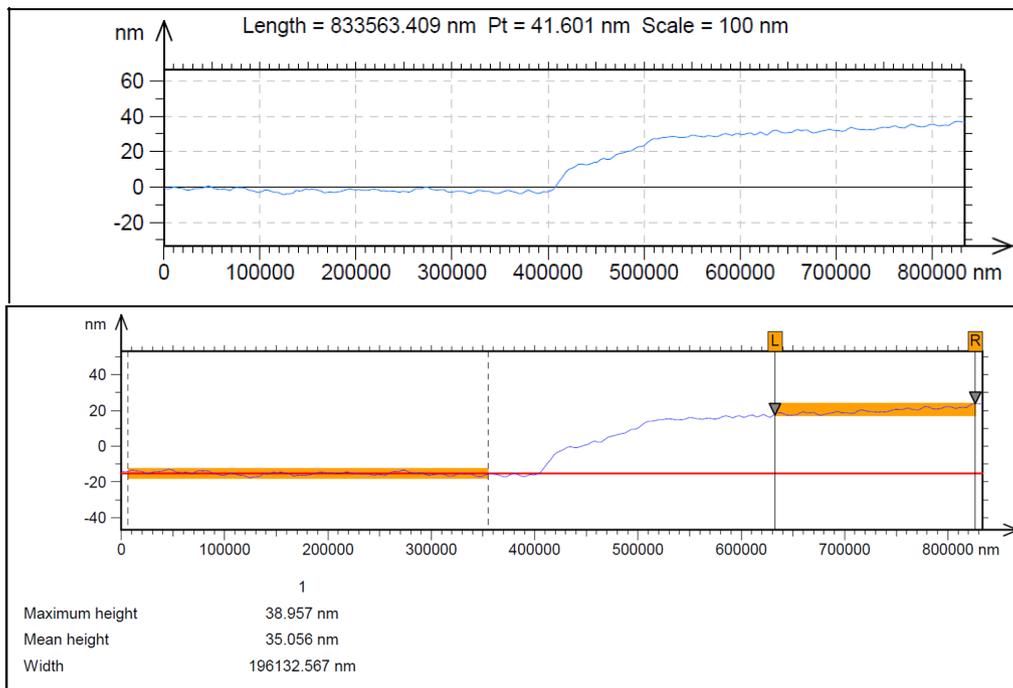


Figura 11: Profilo vetro/NPD ottenuto per il campione S6.

2.2.3 Taratura BCP

Per la taratura del tooling factor è stato necessario effettuare 3 processi di evaporazione. In Tabella 7 è riportato il dettaglio delle prove effettuate.

Campione	Spessore Nominale [nm]	Tooling Factor utilizzato	Spessore Misurato [nm]
S1	40	86	84
S2	40	70	58
S3	40	64	44

Tabella 7: Prove di taratura della BCP

Il tooling factor individuato per questo materiale è 64.

In Figura 12 sono riportate tre acquisizioni effettuate al profilometro ottico sull'ultimo campione realizzato. In Figura 13 è riportato il profilo BCP/vetro ottenuto per il campione S3.

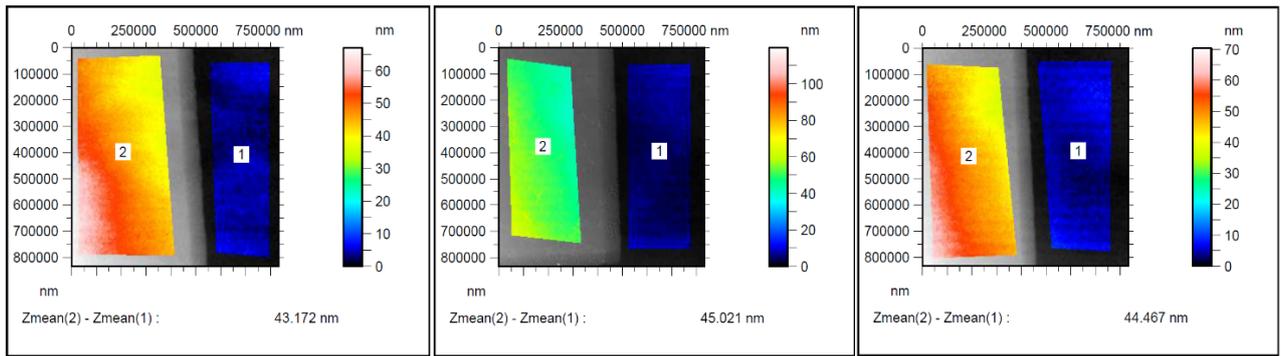


Figura 12: Misure di spessore medio in tre differenti zone del campione S3.

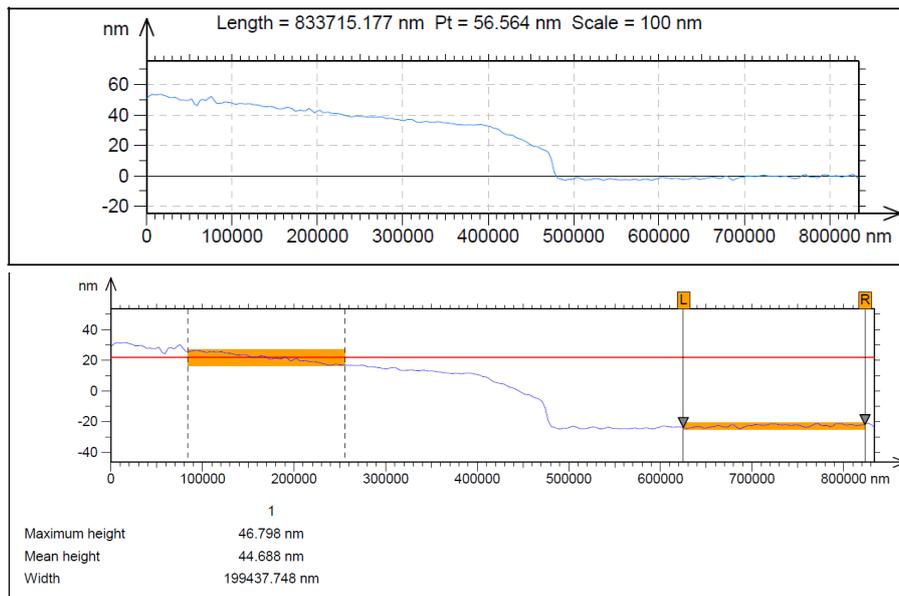


Figura 13: Profilo BCP/vetro ottenuto per il campione S3.

2.2.4 Taratura CBP

Per la taratura del tooling factor è stato necessario effettuare 2 processi di evaporazione. In Tabella 8 è riportato il dettaglio delle prove effettuate.

Campione	Spessore Nominale [nm]	Tooling Factor utilizzato	Spessore Misurato [nm]
S1	25	70	37
S2	25	61	24

Tabella 8: Prove di taratura della CBP

Il tooling factor individuato per questo materiale è 61.

In Figura 14 sono riportate tre acquisizioni effettuate al profilometro ottico sull'ultimo campione realizzato.

In Figura 15 è riportato il profilo CBP/vetro ottenuto per il campione S2.

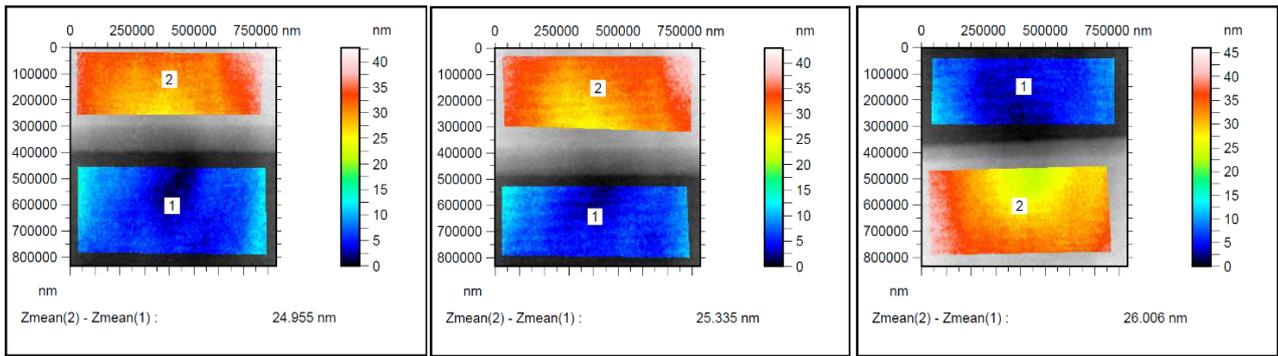


Figura 14: Misure di spessore medio in tre differenti zone del campione S2.

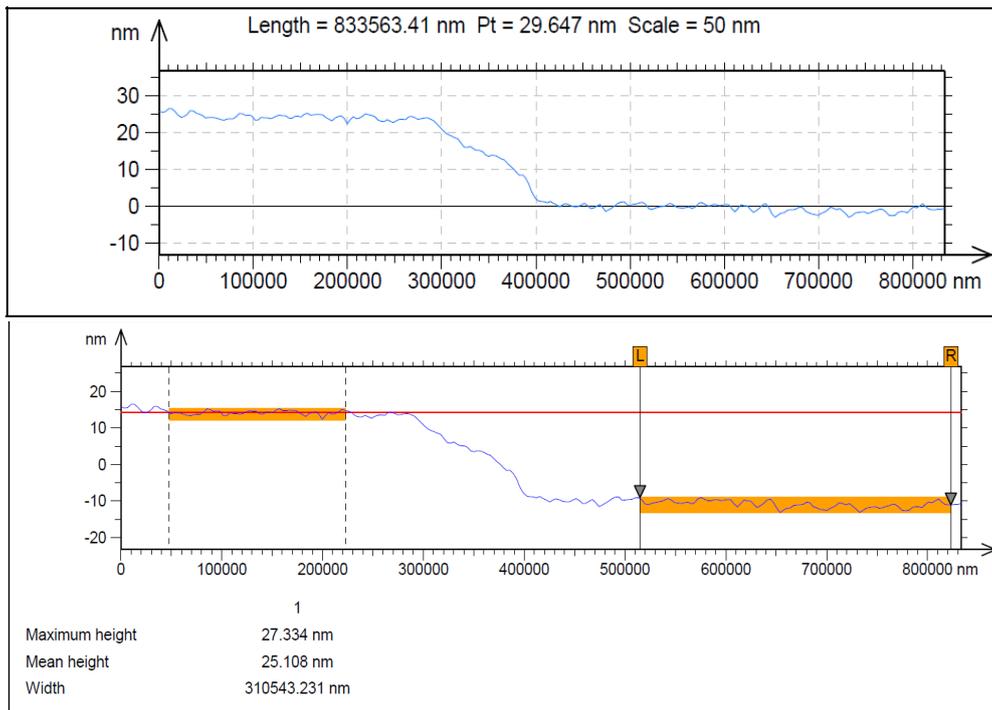


Figura 15: Profilo CBP/vetro ottenuto per il campione S2.

2.2.5 Taratura SimCP

Per la taratura del tooling factor è stato necessario effettuare 3 processi di evaporazione. In Tabella 9 è riportato il dettaglio delle prove effettuate.

Campione	Spessore Nominale [nm]	Tooling Factor utilizzato	Spessore Misurato [nm]
S1	25	33	46
S2	25	44	28
S3	25	60	26

Tabella 9: Prove di taratura della SimCP.

Il tooling factor individuato per questo materiale è 60.

In Figura 16 sono riportate tre acquisizioni effettuate al profilometro ottico sull'ultimo campione realizzato. In Figura 17 è riportato il profilo SimCP/vetro ottenuto per il campione S3.

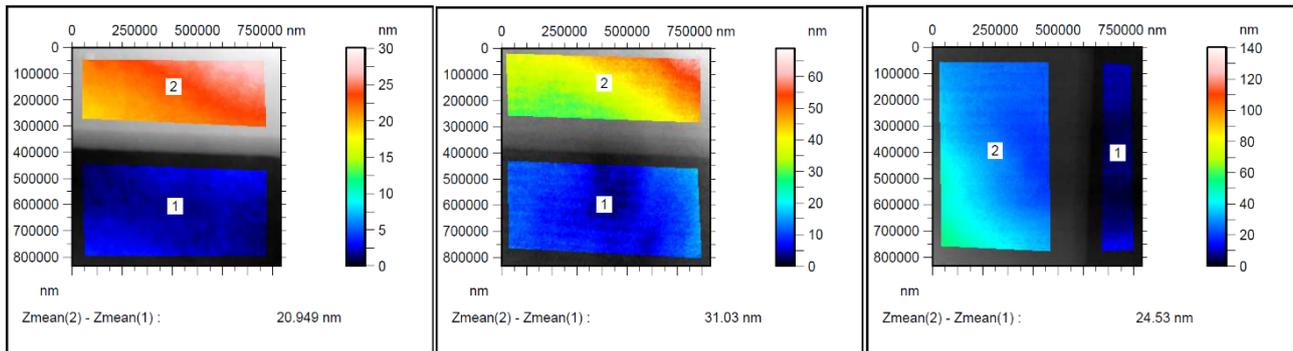


Figura 16: Misure di spessore medio in tre differenti zone del campione S3.

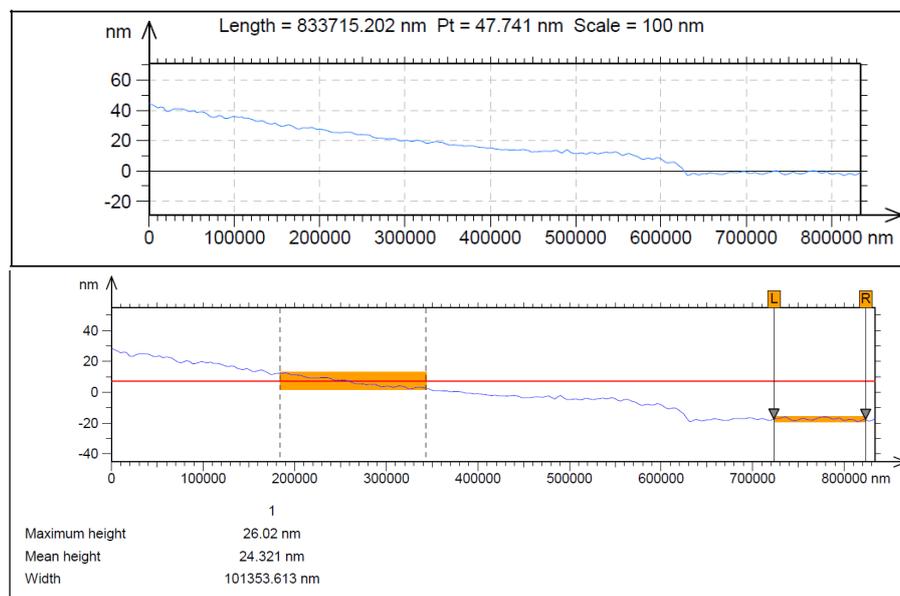


Figura 17: Profilo SimCP/vetro ottenuto per il campione S3.

2.2.6 Taratura Ir(btp)2acac

Per la taratura del tooling factor è stato necessario effettuare due processi di evaporazione. In Tabella 10 è riportato il dettaglio delle prove effettuate.

Campione	Spessore Nominale [nm]	Tooling Factor utilizzato	Spessore Misurato [nm]
S1	30	86	47
S2	30	100	32

Tabella 10: Prove di taratura del Ir(btp)2acac

Il tooling factor individuato per questo materiale è 100.

In Figura 18 sono riportate tre acquisizioni effettuate al profilometro ottico sull'ultimo campione realizzato. In Figura 19 è riportato il profilo Ir(btp)2acac /vetro ottenuto per il campione S2.

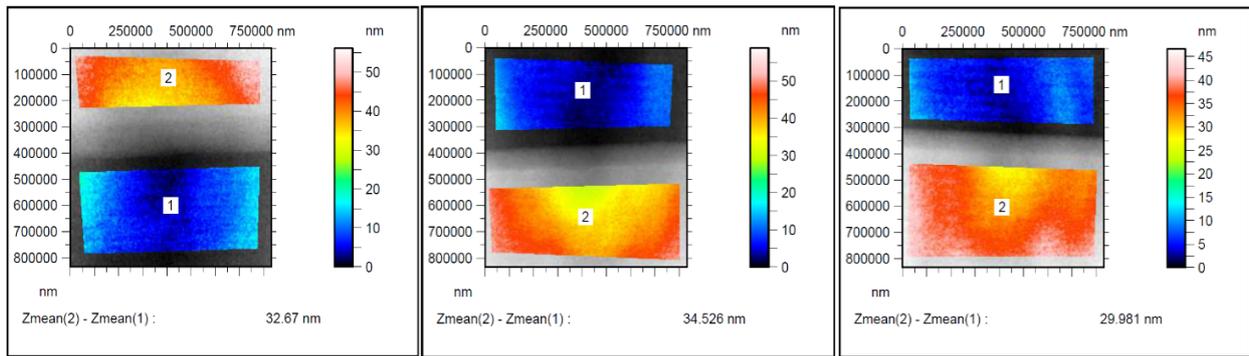


Figura 18: Misure di spessore medio in tre differenti zone del campione S2.

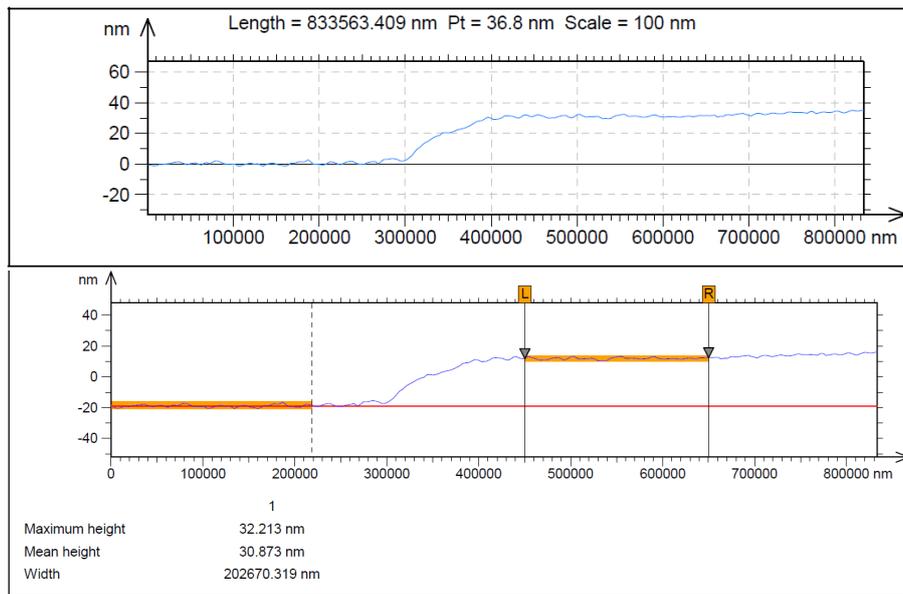


Figura 19: Profilo Ir(btpp)2acac ottenuto per il campione S2.

2.2.7 Taratura Ir(Fppy)3

Per la taratura del tooling factor è stato necessario effettuare un solo processo di evaporazione. In Tabella 11 è riportato il dettaglio della prova effettuata.

Campione	Spessore Nominale [nm]	Tooling Factor utilizzato	Spessore Misurato [nm]
S1	25	47	26

Tabella 11: Prova di taratura del Ir(Fppy)3.

Il tooling factor individuato per questo materiale è 47.

In Figura 20 sono riportate tre acquisizioni effettuate al profilometro ottico sul campione S1. In Figura 21 è riportato il profilo vetro/Ir(Fppy)3 ottenuto per il campione S1.

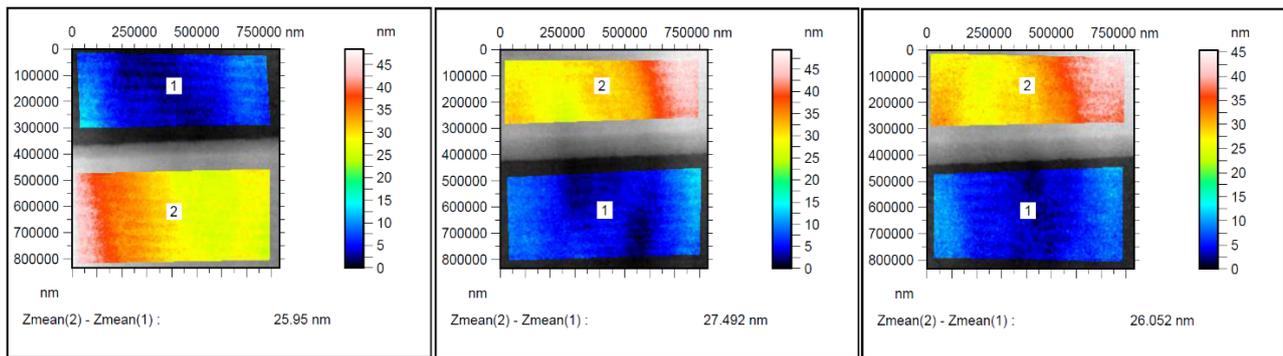


Figura 20: Misure di spessore medio in tre differenti zone del campione S1.

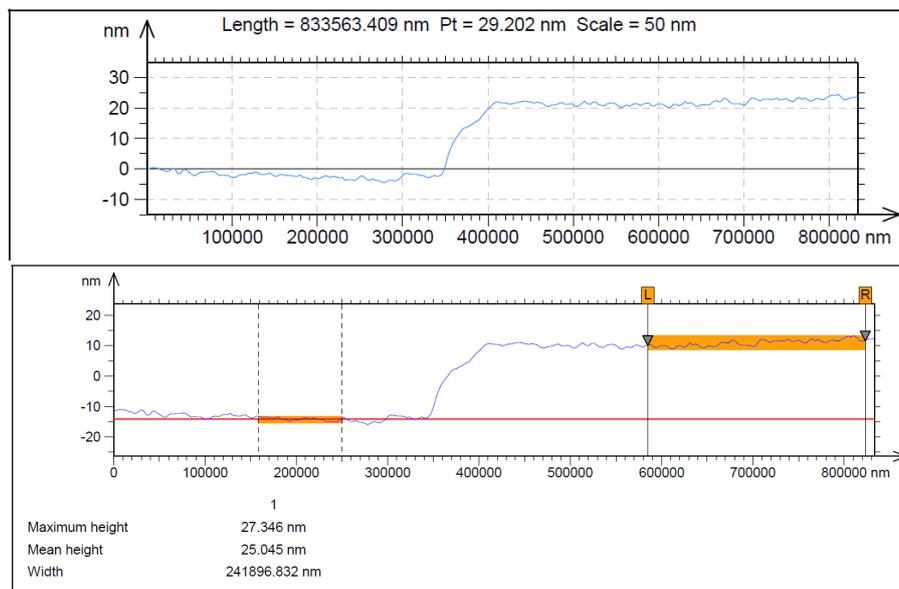


Figura 21: Profilo vetro/Ir(Fppy)3 ottenuto per il campione S1.

2.2.8 Taratura Ir(ppy)3

Per la taratura del tooling factor è stato necessario effettuare due processi di evaporazione. In Tabella 12 è riportato il dettaglio delle prove effettuate.

Campione	Spessore Nominale [nm]	Tooling Factor utilizzato	Spessore Misurato [nm]
S1	25	46	37
S2	25	90	23

Tabella 12: Prove di taratura del Ir(ppy)3.

Il tooling factor individuato per questo materiale è 90.

In Figura 22 sono riportate tre acquisizioni effettuate al profilometro ottico sul campione S2. In Figura 23 è riportato il profilo vetro/Ir(ppy)3 ottenuto per il campione S2.

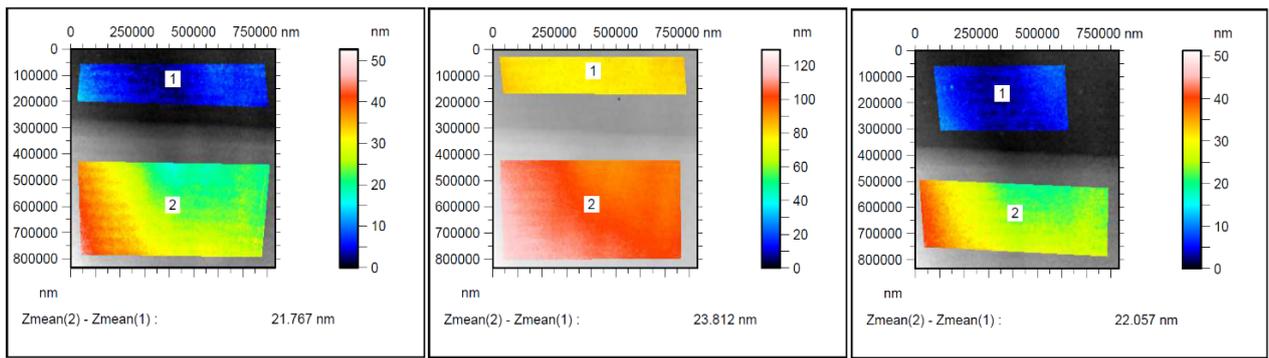


Figura 22: Misure di spessore medio in tre differenti zone del campione S2.

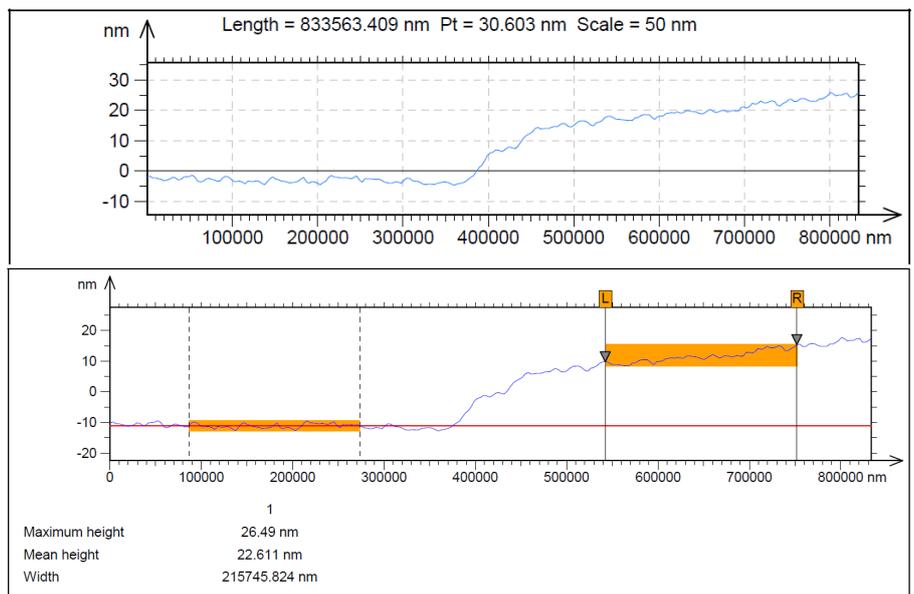


Figura 23: Profilo vetro/Ir(ppy)3 ottenuto per il campione S2.

2.3 Realizzazione di OLED con geometria circolare

Sono stati fabbricati dispositivi OLED utilizzando due differenti geometrie: dispositivi a geometria circolare di diametro 3 mm ed area emissiva di 7mm², e dispositivi a geometria rettangolare con area emissiva di 1 cm². I dispositivi a geometria circolare sono stati realizzati su substrati di vetro, ciascuno contenente 3 dispositivi. In Figura 24 è riportata la geometria dei dispositivi su ciascun substrato e la nomenclatura utilizzata nelle attività di caratterizzazione. I substrati sono stati contrassegnati con numeri crescenti da 1 a 8 (S1, S2, S3, S4, S5, S6, S7, S8) mentre in funzione della posizione sul substrato, gli OLED sono stati contraddistinti con le lettere A, B e C. I dispositivi a geometria rettangolare sono invece stati realizzati su altri substrati di vetro, ciascuno contenente un unico dispositivo e sono stati denominati S1, S2, S3, S4, S5, S6.

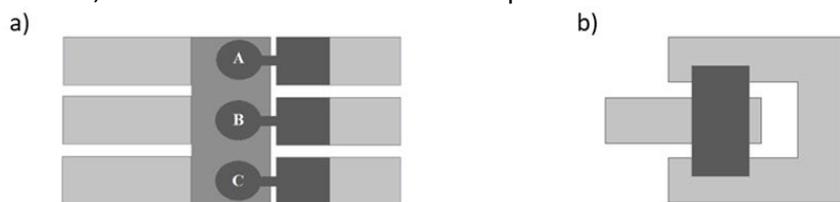


Figura 24: Geometrie degli OLED realizzati a) area emissiva 7mm², b) area emissiva 1cm²

Entrambe le tipologie di dispositivi presentano una struttura bottom-emitting, in cui il terminale di anodo, realizzato con ITO risulta essere trasparente e rappresenta la finestra di luce, mentre il terminale di catodo, realizzato in Ag (argento), risulta essere totalmente riflettente.

La struttura di ciascun OLED è la seguente:

ITO (150nm)/ PEDOT:PSS (25nm)/ NPD(30nm)/ CBP:Ir(btp)2acac(25nm – 10%)/ BCP(9nm)/ Alq3(10nm)/ Ca(20nm)/ Ag(120nm).

I substrati di vetro di dimensione 2.5 cm x 5 cm con ITO già patternato secondo le geometrie indicate in Figura 24 sono stati inizialmente puliti con acqua deionizzata e detergente Deconex mediante l'utilizzo del sonicatore e successivamente con acetone e isopropanolo. I substrati sono poi stati fatti asciugare in stufa. Tali operazione sono necessarie per rimuovere eventuali tracce di contaminanti organici e inorganici dalla superficie del campione. Per favorire l'adesione dei sottili strati successivi i substrati di vetro sono stati trattati all'interno del sistema integrato per la pulizia con ozono e luce ultravioletta (UV) BRAUN MB-UV-O3 Cleaner per 230 secondi ad una potenza di 0.4 mW.

Dopo la preparazione dei substrati sono stati realizzazione degli strati funzionali del dispositivo: il PEDOT:PSS è stato depositato per spin coating mentre i successivi layer organici (NPD, CBP:Ir(btp)2acac, BCP, Alq3) sono stati depositati per evaporazione termica in ultra alto vuoto effettuata mediante il sistema di evaporazione Kurt J. Lesker posto all'interno di una glove box. I substrati sono inizialmente stati sottoposti ad un processo di riscaldamento (annealing) in vuoto a 100 °C per un'ora al fine di eliminare tutti i residui di solvente eventualmente presenti. Tutti i materiali organici sono poi stati depositati in stretta sequenza, ad un rate di 0.7 – 1.0 Å/s e una pressione inferiore a 4E-8 mbar. Per delimitare l'area di deposizione di tali materiali è stata utilizzata una maschera. In ultimo sono stati depositati i metalli Ca e Ag utilizzando una seconda maschera per delimitare l'area di catodo. Irate di deposizione utilizzati per il calcio e l'argento sono rispettivamente 0.9 Å/s e 1.2 Å/s; in entrambi i casi la pressione iniziale era di 3.5E-8 mbar. Tra i differenti processi di evaporazione non vi è stata interruzione del vuoto all'interno dell'evaporatore. Terminata la realizzazione dei dispositivi essi sono stati trasferiti dalla camera di processo alla glove box per le successive attività di caratterizzazione.

In Figura 25 sono riportate le foto dei dispositivi realizzati alimentati.

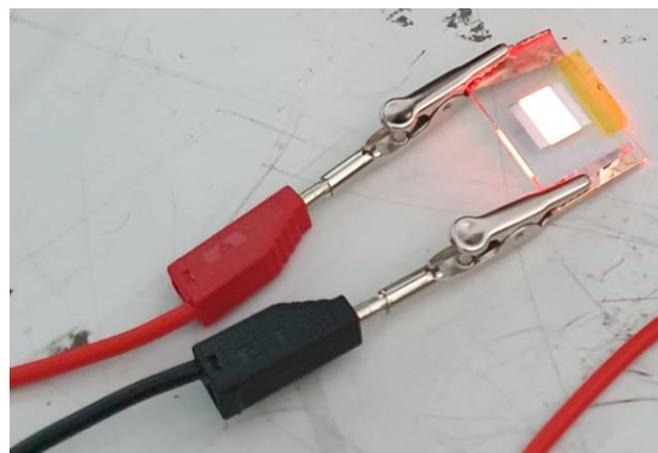


Figura 25: Foto dei dispositivi realizzati. A sinistra gli OLED con geometria circolare, a destra uno degli OLED con geometria rettangolare.

2.4 Caratterizzazione elettrica dei dispositivi a geometria circolare.

I dispositivi realizzati posti all'interno della glove box al fine di preservarne il degrado, sono stati caratterizzati elettricamente in modo da valutarne le caratteristiche di funzionamento. Per ottenere la caratteristica IV di ciascun OLED è stato utilizzato il Source Meter Keithley 2400 ed è stato effettuato uno sweep in tensione tra 0 V e 7 V con step di 0.1 V limitando la corrente a 100 mA. La strumentazione è stata gestita attraverso il software LabVIEW e i dati acquisiti sono stati analizzati attraverso tool sviluppati in Matlab.

Per tutti i dispositivi sono state effettuate due scansioni in tensione di cui la prima rappresenta una precondizione per l'esecuzione di misure significative. La maggior parte dei dispositivi ha infatti mostrato, con la prima scansione, un andamento della corrente caratterizzato da forti picchi a basse tensioni, probabilmente dovuto ad accumuli di cariche all'interno della struttura.

Nelle Figure 26-29 sono riportate le curve IV dei dispositivi realizzati su ciascun dispositivo.

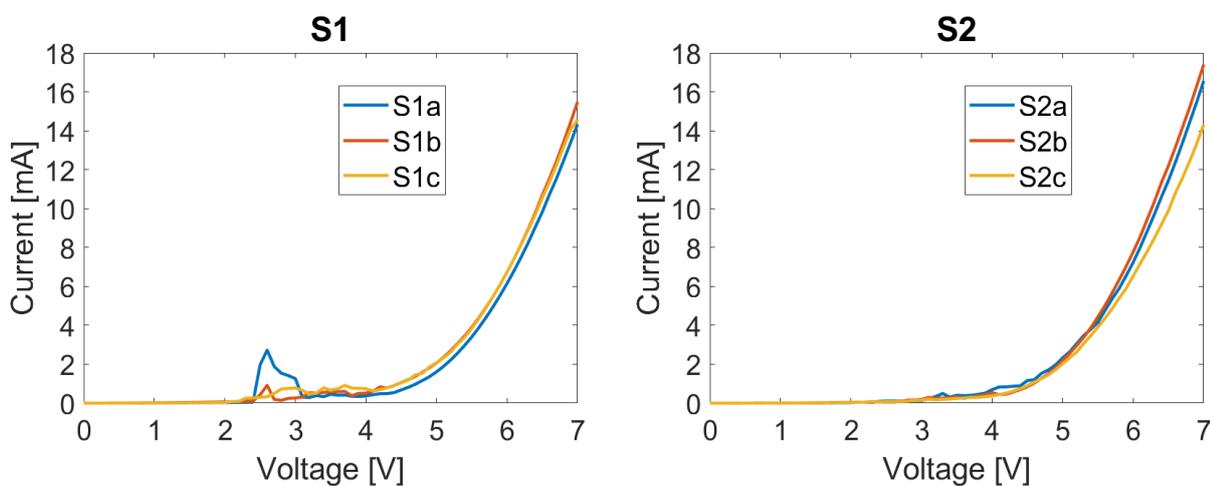


Figura 26: Caratteristiche IV dei dispositivi realizzati sui substrati S1 (a sinistra) e S2 (a destra).

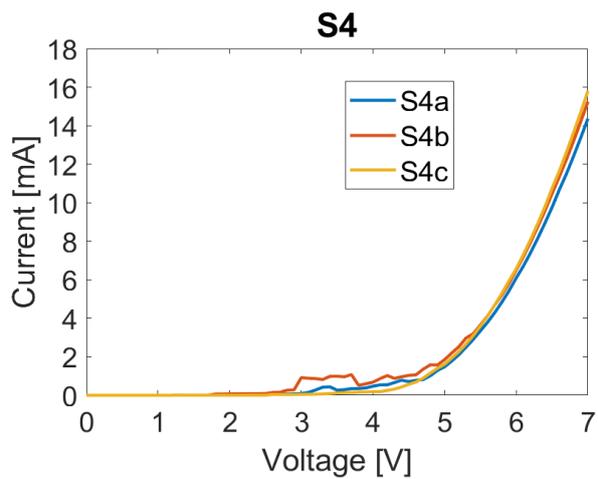
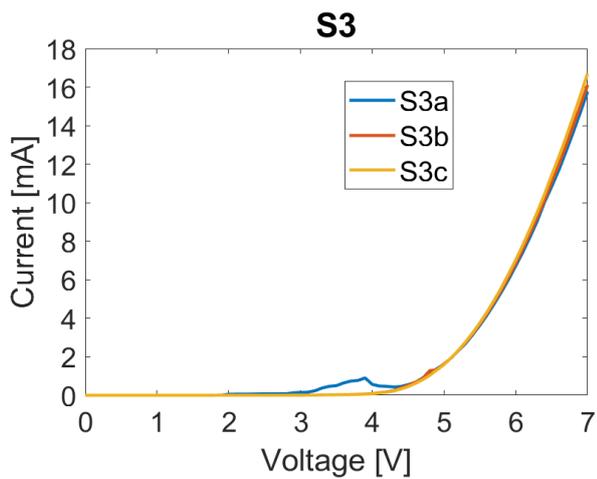


Figura 27: Caratteristiche IV dei dispositivi realizzati sui substrati S3 (a sinistra) e S4 (a destra).

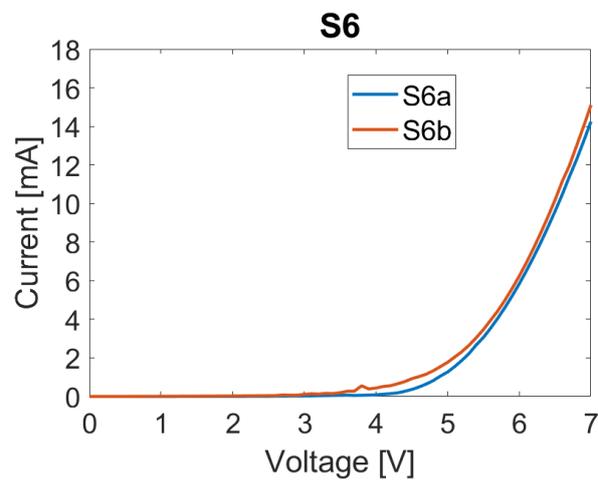
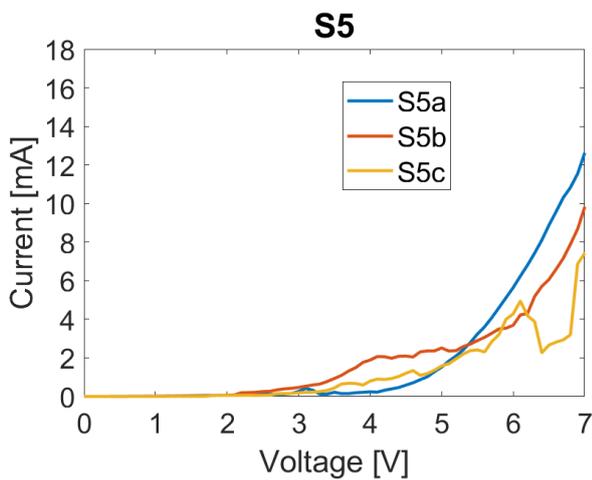


Figura 28: Caratteristiche IV dei dispositivi realizzati sui substrati S5 (a sinistra) e S6 (a destra).

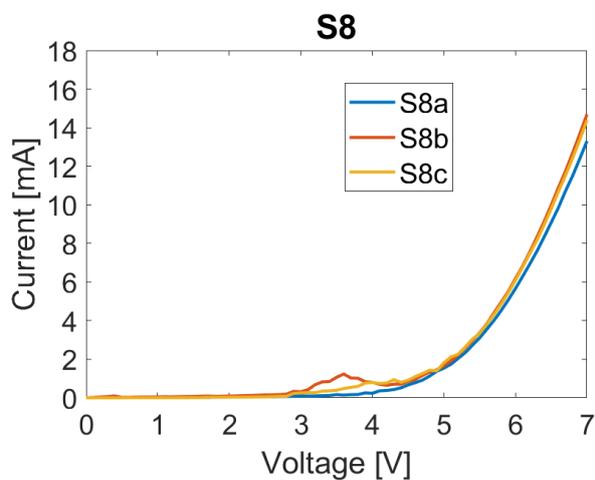
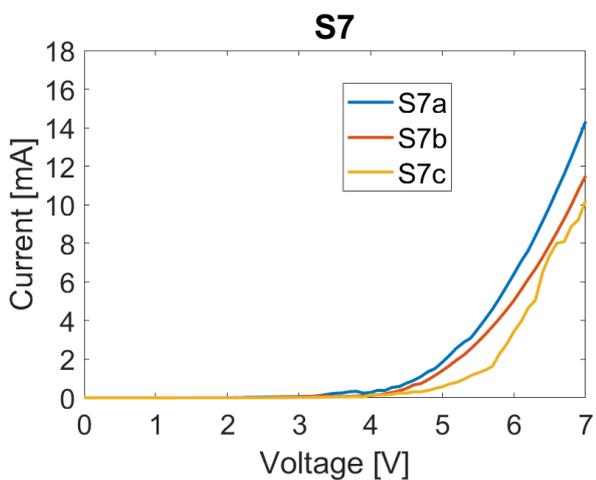


Figura 29: Caratteristiche IV dei dispositivi realizzati sui substrati S7(a sinistra) e S8 (a destra).

Tutti i dispositivi ad eccezione del dispositivo c del substrato 6 (S6c) sono risultati essere funzionanti con una tensione di accensione elettrica mediamente pari a 3V. Quando la tensione applicata era pari a 4.5 V i dispositivi risultavano essere ben accesi con una corrente mediamente pari a 0.7 mA.
 In Tabella 13 sono riportati i valori di corrente misurati per ciascun dispositivo con tensione applicata pari a 4.5 V.

Dispositivo	Corrente [mA] a 4.5V	Dispositivo	Corrente [mA] a 4.5V
S1a	0.67	S5a	0.58
S1b	1.05	S5b	2.09
S1c	1.04	S5c	1.20
S2a	1.15	S6a	0.36
S2b	0.84	S6b	0.91
S2c	0.89	S7a	0.75
S3a	0.52	S7b	0.48
S3b	0.51	S7c	0.23
S3c	0.45	S8a	0.66
S4a	0.71	S8b	0.84
S4b	1.03	S8c	0.82
S4c	0.56		

Tabella 13: Valori di corrente registrati con tensione applicata pari a 4.5V.

2.5 Caratteristiche IV ottenute per i dispositivi di area luminosa di 1 cm².

In Figura 30 sono riportate le curve IV ottenute per i dispositivi realizzati.

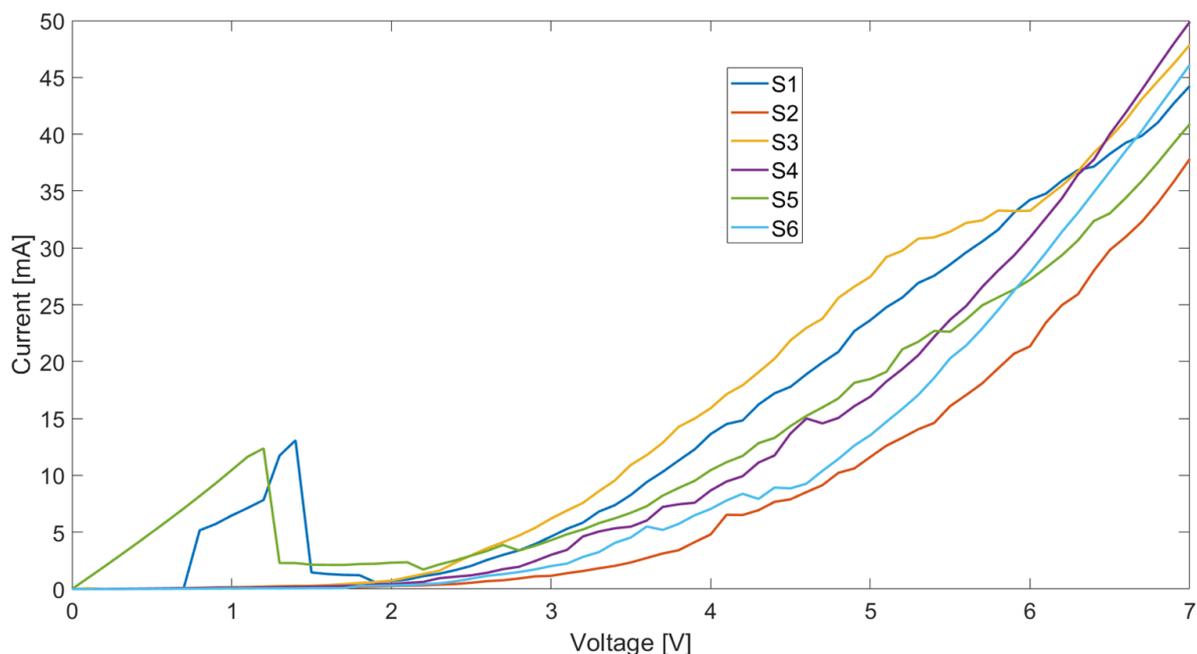


Figura 30: Caratteristiche I vs. V dei dispositivi realizzati.

Tutti i dispositivi sono risultati essere funzionanti con una tensione di accensione elettrica mediamente pari a 2.5 V. Quando la tensione applicata era pari a 4.5V i dispositivi risultavano essere ben accesi con una

corrente mediamente pari a 14mA. In Tabella 14 sono riportati i valori di corrente misurati per ciascun dispositivo con una tensione applicata pari a 4.5V.

Dispositivo	Corrente [mA] a 4.5V
S1	17.78
S2	7.89
S3	21.87
S4	13.68
S5	14.33
S6	8.85

Tabella 14: Valori di corrente registrati con tensione applicata pari a 4.5V.

2.6 OLED di grande area semitrasparenti

Sono stati realizzati OLED semitrasparenti di grande area, circa 50 cm².

La struttura dell'OLED bianco realizzato, analogamente a quanto già fatto per gli OLED bianchi di circa 1 cm², è costituita da un film sottile di ITO (indium tin oxide) depositato per sputtering, il catodo da film sottili semitrasparenti di Calcio ed Alluminio depositati per evaporazione termica in condizioni di ultra alto vuoto, ovvero a partire da pressioni iniziali dell'ordine di 1E-8 mbar, lo strato iniettore di lacune (HIL) è costituito da PEDOT:PSS depositato per spin coating. I materiali emissivi sono stati depositati in ultra alto vuoto per evaporazione termica.

Sono stati realizzati OLED di grande area luminescenti nel bianco e nel rosso dello spettro visibile.

La struttura realizzata luminescente nel bianco è innovativa rispetto agli OLED bianchi di letteratura. Ogni materiale attivo fosforescente è composto da un materiale ospitante (host) e da un materiale ospite emettitore (guest) depositati insieme (co-evaporazione) in vuoto.

Riusciamo ad ottenere illuminamento a basso consumo, regolabile in intensità e colore, a seconda della richiesta specifica. Tali OLED sono potenzialmente utilizzabili in smart windows per edifici intelligenti. Sono attualmente in corso le caratterizzazioni elettro-ottiche di tutti i dispositivi di grande area semitrasparenti realizzati e la fabbricazione di nuovi prototipi.

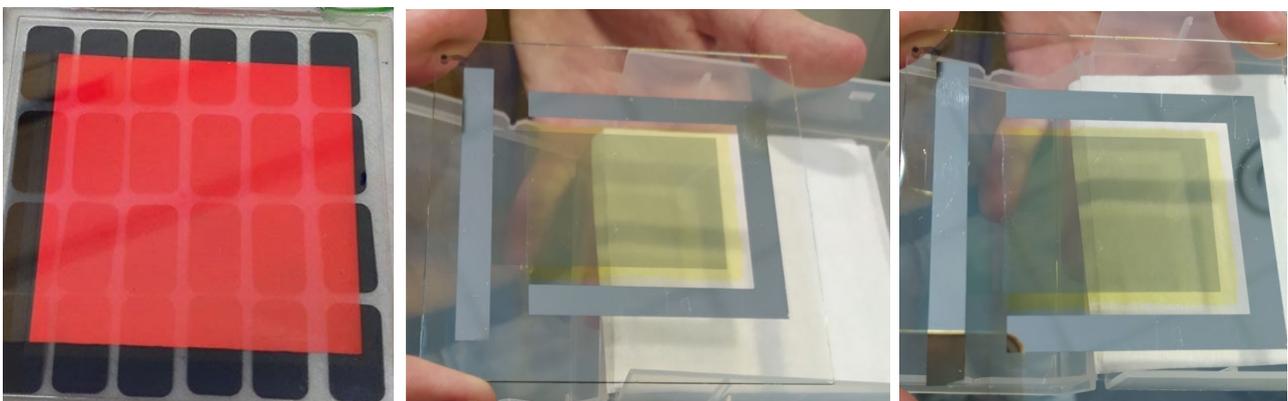


Figura 31: Foto di OLED semitrasparenti funzionanti di circa 50 cm² di area emissiva e di differenti strutture ed emissioni luminose.

3 Fabbricazione e caratterizzazione dei dispositivi

In questa sezione viene specificata la struttura dei dispositivi con un focus sulle differenti composizioni del materiale attivo e vengono descritti gli step sperimentali di fabbricazione. Successivamente si passa alla caratterizzazione elettrochimica e morfologica dei dispositivi. Per la prima, si riportano le formule per il calcolo dei principali parametri che si ricavano dalle metodologie elettrochimiche impiegate, già ampiamente sviluppate nel paragrafo 6 del report della seconda annualità [3]. Per la caratterizzazione morfologica, si riportano i commenti alle immagini superficiali del materiale attivo acquisite tramite SEM.

3.1 Fabbricazione dei generatori di corrente ecosostenibili

La struttura base dei dispositivi realizzati è quella già descritta nel report della seconda annualità e rappresentata in Figura 2. Tutti gli strati sono stati depositati sul substrato di PET-rame tramite la tecnica del blade coating, utilizzando uno stendifilm automatico Proceq ZAA 2300 dotato di applicatore (blade) ZUA 2000 di larghezza 100 mm. Altezze del blade nel range 300-500 μm e velocità di stesura di 20-30 mm/sec sono i parametri ottimizzati per ottenere gli spessori degli strati desiderati. Il primo step è stata la deposizione di uno strato di inchiostro a base di grafite (Henkel Electrodag PF407C) di 50 μm che migliora le proprietà di raccolta delle cariche. Il secondo step ha riguardato la deposizione del materiale attivo a base di carbone attivo (Kuraray YP-80F) e binder, avente spessore nel range 60-80 μm . In particolare, sono state usate le cinque formulazioni già testate nella seconda annualità con una percentuale di binder non superiore al 5-10%:

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

Nella formulazione dell'idrogel è stata scelta la gelatina come matrice polimerica e NaCl come elettrolita (Figura 32). Alle due componenti è stato aggiunto il glicerolo al fine di migliorare le proprietà meccaniche del gel a base di gelatina, che in assenza di additivo tenderebbe a indurirsi col tempo. La formulazione ottimizzata prevede una concentrazione 2M di NaCl in acqua e una concentrazione di glicerolo di circa il 10% sulla massa totale. Tali concentrazioni sono state selezionate al fine di ottenere conducibilità ioniche più vicine possibili a quelle dell'elettrolita liquido 1M impiegato col separatore di cellulosa [4]. Il gel è stato depositato sul materiale attivo tramite blade coating sostituendo, in tal modo, l'applicazione tramite dropping di una quantità di elettrolita liquido. Il dispositivo viene successivamente chiuso con l'elettrodo superiore. Tutti i materiali scelti nella fabbricazione del dispositivo garantiscono elevata sicurezza sia per l'ambiente sia per l'utilizzatore finale. Inoltre, sia i binder sia la matrice polimerica dell'elettrolita gel sono facilmente ricavabili da scarti dell'industria agro-alimentare ottemperando quindi a uno degli obiettivi dell'Agenda 2030 che promuove la riduzione e il riutilizzo dei rifiuti generati dalle attività produttive e di consumo.

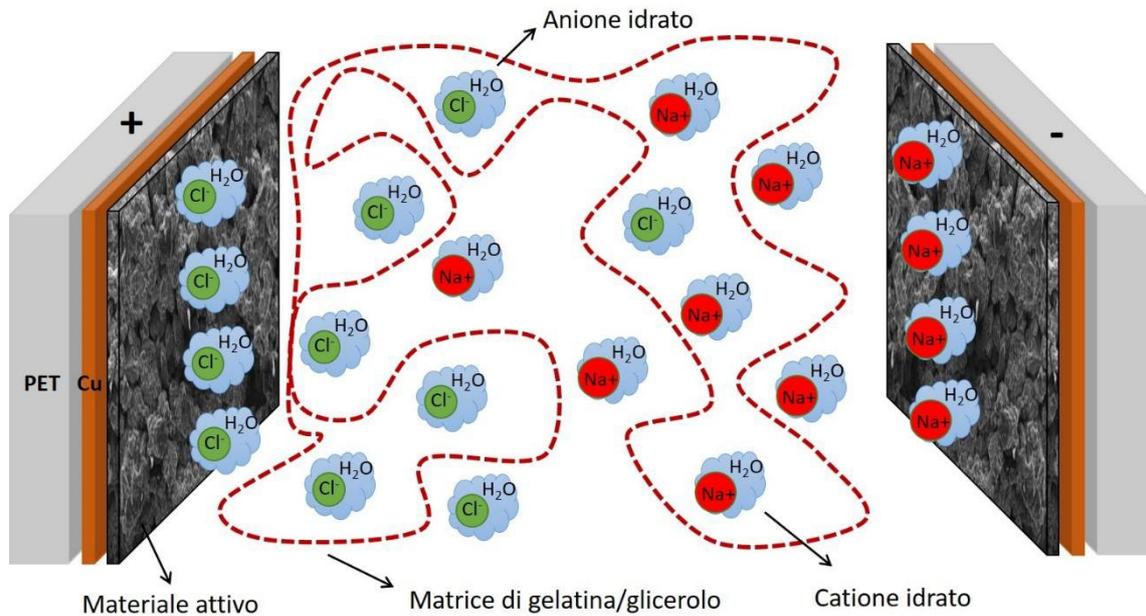


Figura 32. Rappresentazione schematica dell'elettrolita gel-polimerico interposto tra gli elettrodi.

3.2 Riepilogo formule per analisi elettrochimica

Le caratterizzazioni elettrochimiche come la ciclovoltammetria (CV), la scarica galvanostatica (GCD) e la spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS) dei supercondensatori sono state eseguite con una piattaforma commerciale (Arkeo-Cicci Research S.r.l.) a temperatura ambiente. I dispositivi sono stati misurati con una geometria a due elettrodi con un'area media di circa 10 cm². Le misure di impedenza sono state acquisite nell'intervallo di frequenza compreso tra 100 mHz e 10 kHz con un'ampiezza del segnale ac di 50 mV a tensione di circuito aperto. Per le misure degli andamenti temporali del prototipo nella fase di carica e scarica per l'alimentazione degli OLED a larga area sono stati utilizzati un Keithley 2450 e un multimetro Keysight 34461A controllato da remoto tramite software *ad hoc* sviluppato in ambiente VEE PRO.

La capacità specifica C_S (F/g) dei supercapacitori simmetrici è stata calcolata integrando l'area sotto le curve CV secondo la seguente equazione [5]

$$C_S = \frac{2 \cdot C_{cell}}{m_a} \quad (1)$$

dove $C_{cell} = \frac{1}{2 \cdot v \cdot (V_b - V_a)} \cdot \int_{V_a}^{V_b} i(V) dV$ è la capacità del dispositivo studiato ed m_a è la massa dell'elettrodo. Qui, v è la velocità di scansione, $i(V)$ è la corrente di carica/scarica e $V_b - V_a$ è la finestra di potenziale. Dai profili GCD, la resistenza in serie equivalente (ESR) può essere stimata da

$$ESR = \frac{IR_{drop}}{2 \cdot I_D} \quad (2)$$

dove IR_{drop} è la caduta di tensione tra i primi due punti del diagramma di scarica e I_D è la corrente di scarica. Le densità di energia E (Wh/Kg) e di potenza P (W/Kg) dei supercapacitori sono state calcolate tenendo conto delle equazioni

$$E = \frac{1}{2} \cdot C_{sp} \cdot (\Delta V)^2 = \frac{1}{2} \cdot C_{sp} \cdot \frac{(V_{max} - V_{min} - IR_{drop})^2}{3.6} \quad (3)$$

e

$$P = \frac{E}{t_{disc}} \cdot 3600, \quad (4)$$

dove V_{max} è la tensione massima applicata al dispositivo, V_{min} è pari a 0.1 V e t_{disc} è il corrispondente periodo di scarica. Una stima del tempo di alimentazione che il generatore di corrente dc è in grado di sostenere con un carico di potenza P_{carico} è

$$\tau_{on} = \frac{\frac{1}{2}C_{cell}(V_{max}-IR_{drop})^2}{P_{carico}}, \quad (5)$$

dove C_{cell} è il valore della capacità in Farad e $P_{carico} = V_{on} \cdot I_{on}$ sono legati alla tensione ed alla corrente dell'OLED/LED in conduzione.

3.3 Caratterizzazione morfologica del materiale attivo

Al fine di investigare l'influenza dei differenti binder sulla qualità degli elettrodi, quest'ultimi sono stati caratterizzati attraverso microscopia elettronica a scansione (SEM). La Figura 33 mostra le immagini della morfologia superficiale degli elettrodi realizzati con gomma di guar, chitosano, caseina, CMC e gelatina come binder. Tutti i campioni mostrano superfici relativamente dense e uniformi: questo dimostra che le formulazioni di partenza sono ben disperse e l'asciugatura lenta a temperatura ambiente del film depositato coadiuvano la formazione di una microstruttura omogenea. Analizzando più nel dettaglio, si notano disomogeneità solo nell'elettrodo trattato con caseina con la comparsa di micro-cracks più estesi. L'effetto più rilevante sulla morfologia si nota, invece, nel caso della gelatina che induce una caratteristica struttura.

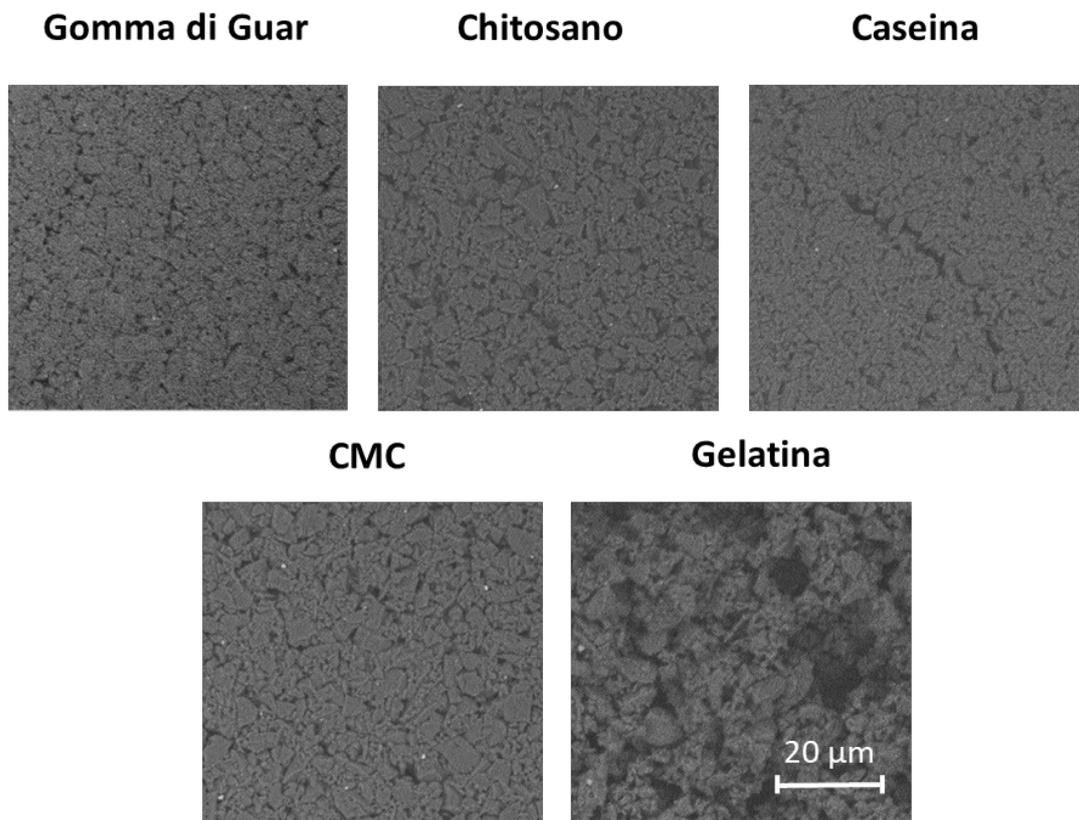


Figura 33. Immagini SEM della morfologia superficiale.

4 Risultati sperimentali sui generatori di corrente

4.1 *Analisi delle proprietà elettrochimiche dei dispositivi con elettrolita gel-polimerico in funzione dei leganti*

Nelle Figure 34-38 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) in funzione dell'elettrolita. Per evitare reazioni chimiche dovute alla decomposizione dell'acqua all'interno dell'elettrolita gel-polimerico, la tensione di polarizzazione è stata limitata, in questa prima fase, a un intervallo di ± 1 V [6]. Come si può osservare dalle Figure 34-38 (a), i dispositivi studiati mostrano una forma abbastanza rettangolare delle curve voltammetriche nell'intervallo 10 - 50 mV/s. Un comportamento leggermente obliquo nelle curve CV, osservato per la gelatina, la CMC e la gomma di guar, suggerisce la presenza di un contributo ohmico non trascurabile della resistenza parallela causata da fenomeni di conduzione attraverso l'elettrolita gel. Inoltre, la scomparsa della forma rettangolare implica la presenza di alcuni ohm di resistenza in serie derivante dal contributo ohmico dell'elettrodo di carbonio [7]. Queste caratteristiche possono essere osservate per i campioni a base di gelatina e gomma di guar. Per gli altri dispositivi studiati (ad es. chitosano, CMC e caseina) la forma quasi-rettangolare dei cicli CV suggerisce la presenza di fenomeni capacitivi all'interfaccia.

Tenendo conto dell'equazione (1), la capacità gravimetrica (C_s) può essere calcolata dalle curve CV. Le Figure 34-38 (b) mostrano il confronto della capacità gravimetrica tra l'elettrolita acquoso e quello gel-polimerico in funzione della velocità di scansione della tensione nell'intervallo da 10 a 500 mV/s. Qui, i valori di capacità diminuiscono con l'aumento di u . Per bassi valori della velocità di scansione ($u \leq 50$ mV/s) gli ioni hanno sufficiente tempo per diffondere nei pori del carbone attivo all'interfaccia elettrodo/elettrolita, portando al loro accumulo. Questo fenomeno induce alla formazione di un doppio strato caricato agli elettrodi, caratterizzato da una capacità C_s .

Come si può osservare nelle Figure 34-38 (b), il valore più alto di C_s , che è 82.2 F/g a 10 mV/s, si ottiene per i dispositivi aventi la gomma di guar come legante e con elettrolita acquoso. Al contrario, i campioni basati su elettrolita gel-polimerico raggiungono il loro massimo valore (68.3 F/g a 10 mV/s) con l'elettrodo al chitosano. Tuttavia, solo i dispositivi basati su caseina e CMC presentano valori di capacità gravimetrica maggiori per tutto l'intervallo di scan-rate misurato rispetto ai campioni di riferimento basati su elettrolita acquoso.

Al fine di valutare il contributo resistivo dei campioni sono state effettuate misure di carica-scarica. Le curve GCD misurate a diverse densità di corrente sono mostrate nelle Figure 34-38 (c). I cicli di carica-scarica sono eseguiti imponendo una corrente costante e misurando l'andamento temporale della tensione ai capi del dispositivo. Per i dispositivi con un contributo dominante di tipo capacitivo del doppio strato si osservano curve di carica e scarica lineari (ad es. per gli elettrodi a base di chitosano). Invece, i dispositivi fabbricati con gomma di guar, caseina, CMC e gelatina riportano curve GCD non lineari, evidenziando una curvatura all'inizio del profilo di scarica. Questo comportamento è originato dalla corrente di faraday che deriva dai processi di redistribuzione della carica nella superficie dell'elettrodo [8]. Tale andamento è stato osservato anche per i generatori di corrente basati su elettrolita acquoso [9]. I valori di ESR sono estratti dal profilo di scarica del dispositivo usando l'equazione (2). Idealmente il valore della resistenza serie dovrebbe essere nullo. I sistemi di accumulo fabbricati con leganti ecosostenibili ed elettrolita acquoso hanno valori della ESR di pochi Ω [9]. Utilizzando l'elettrolita gel si ottengono valori di ESR comparabili o più alti di quelli osservati per l'elettrolita acquoso. Questo suggerisce che la conducibilità ionica dell'elettrolita gel è più bassa rispetto alla soluzione acquosa di concentrazione 1M. Tale osservazione è coerente con quanto riportato in letteratura [4].

In particolare, sembra che la presenza del gel-polimerico peggiori le proprietà dielettriche dei campioni basati su gelatina e gomma di guar (10.6Ω e 3.4Ω , rispettivamente), rispetto alle strutture con elettrolita acquoso. Per gli altri leganti, i parametri estratti (C_s , ESR) sono confrontabili con i campioni basati su elettrolita acquoso.

Nelle Figure 34-38 (d) sono riportati gli spettri di impedenza misurati per i supercapacitori fabbricati. Confrontando tali spettri, la diffusione degli ioni è chiaramente osservabile in un intervallo di frequenze compreso da 0.1 e 10 Hz per il chitosano e la CMC con elettrolita gel (Figure 35-36 (d)). La presenza di una retta con pendenza di circa 45° suggerisce processi di diffusione all'interfaccia [10]. Al contrario, per la gelatina l'effetto diffusivo, presente nei campioni a base di elettrolita acquoso, svanisce cambiando l'elettrolita. Questo cambiamento è causato dall'aumento della resistività nel campione rispetto al valore di riferimento.

Invece, per gli altri leganti (caseina e gomma di guar) il fenomeno diffusivo è spostato a frequenze più alte (intorno ai 100 Hz) e questo maschera la cinetica all'interfaccia con la scomparsa del semicerchio.

I dispositivi in cui il contributo a doppio strato alla capacità complessiva è dominante mostrano una linea retta verticale quasi parallela all'asse immaginario ($-imag Z$) 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 [11]. Tale andamento, presente per la gelatina ed il chitosano con elettrolita acquoso, scompare con l'utilizzo del gel poiché tutti i campioni sono diventati più resistivi. Questo fenomeno non accade per il dispositivo basato su caseina dove il contributo della diffusione al valore C_s diventa dominante. Questo suggerisce che l'aggiunta del gel influenza i processi di trasferimento di carica all'interfaccia rendendoli meno efficienti.

Infatti, i dispositivi a base di gel sono caratterizzati da un valore di ESR maggiore, rispetto ai campioni di riferimento realizzati con elettrolita acquoso, e mostrano quindi, spettri di impedenza spostati verso un intervallo di resistenza più elevato. Ciò significa che è presente uno strato di diffusione vicino all'interfaccia dell'elettrodo con un valore di resistenza non trascurabile [12]. Il valore risultante dello sfasamento per tali campioni diminuisce fino a 22° per i campioni basati su gelatina e gomma di guar con elettrolita gel. Al contrario, i campioni basati su caseina e CMC presentano un miglioramento delle proprietà dielettriche con valori di capacità gravimetrica e sfasamento maggiori rispetto ai supercapacitori di riferimento basati su elettrolita acquoso.

In Figura 39 (a) sono riportati i valori della capacità gravimetrica calcolata a 10 mV/s dalle curve CV in funzione dei diversi leganti investigati con elettrolita gel-polimerico e acquoso. Come si può osservare, l'utilizzo del gel come elettrolita consente di fabbricare dispositivi con valori di C_s compresi tra i 30 e i 70 F/g. Per tale valore di scan-rate l'utilizzo dell'elettrolita gel-polimerico consente di ottenere migliori proprietà dielettriche, ad eccezione del SC con elettrodi a base di gomma di guar. Al contrario, il valore della ESR estratto a bassa frequenza in funzione dell'elettrolita fornisce un'ulteriore indicazione che la presenza del gel porta ad un aumento del contributo ohmico.

Nel dettaglio, solo i campioni basati su CMC e caseina hanno una diminuzione della ESR rispetto ai valori osservati per i SC con elettrolita acquoso, come riportato in Figura 39 (b). Vale la pena notare che il dispositivo realizzato con il chitosano ed il gel mostra un valore di ESR pari a 1Ω , maggiore rispetto al corrispondente dispositivo fabbricato con elettrolita acquoso (0.35Ω). Tuttavia tale valore risulta essere il più basso tra quelli fabbricati e, quindi, dal punto di vista elettrochimico, i SC basati su chitosano, caseina e CMC sono i più performanti.

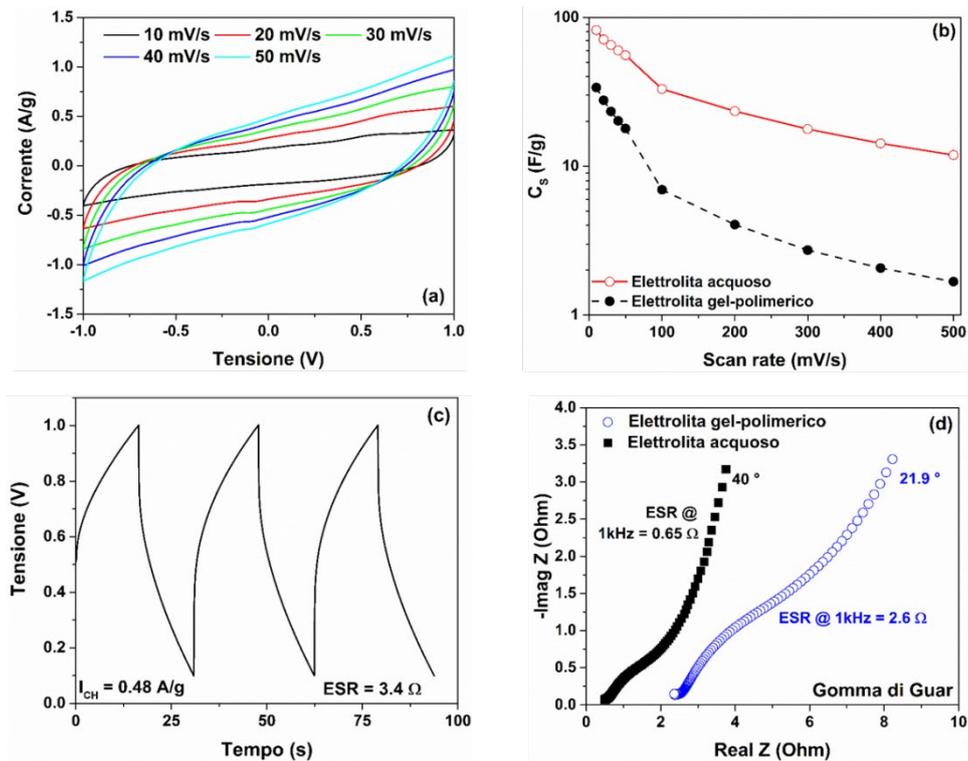


Figura 34. (a) Curve di ciclovoltammetria ciclica, (b) confronto della capacità gravimetrica tra elettrolita acquoso e gel-polimerico in funzione dello scan-rate, (c) andamento temporale delle curve di carica-scarica e (d) confronto di spettri di impedenza dei supercapacitori a base di carbonio e gomma di guar.

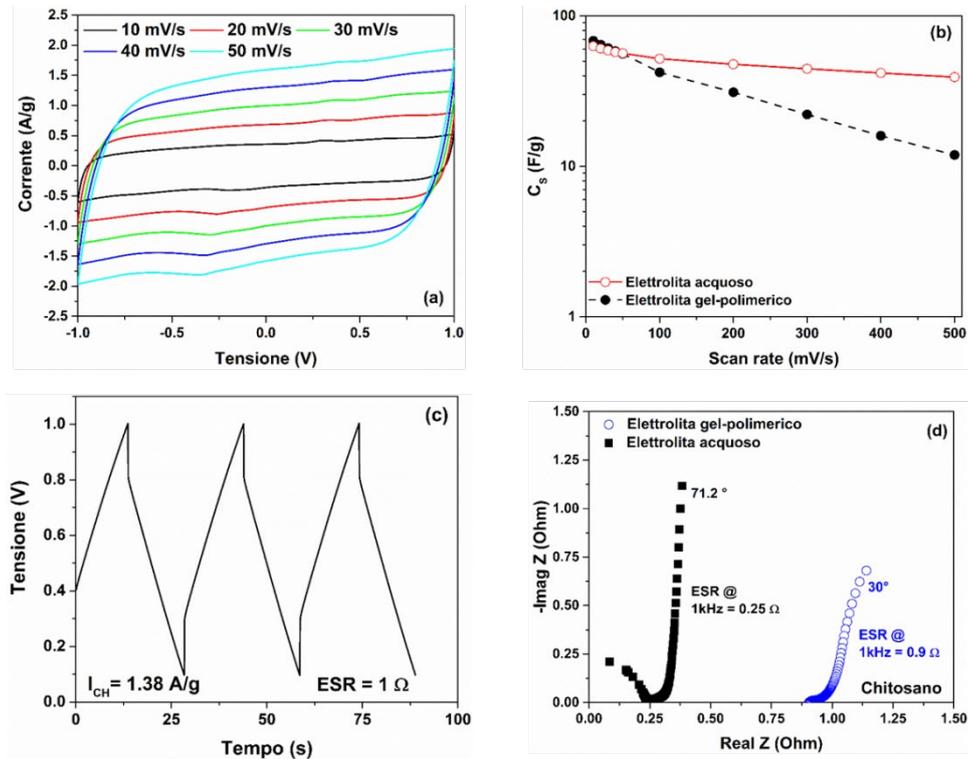


Figura 35. (a) Curve di ciclovoltammetria ciclica, (b) confronto della capacità gravimetrica tra elettrolita acquoso e gel-polimerico in funzione dello scan-rate, (c) andamento temporale delle curve di carica-scarica e (d) confronto di spettri di impedenza dei supercapacitori a base di carbonio e chitosano.

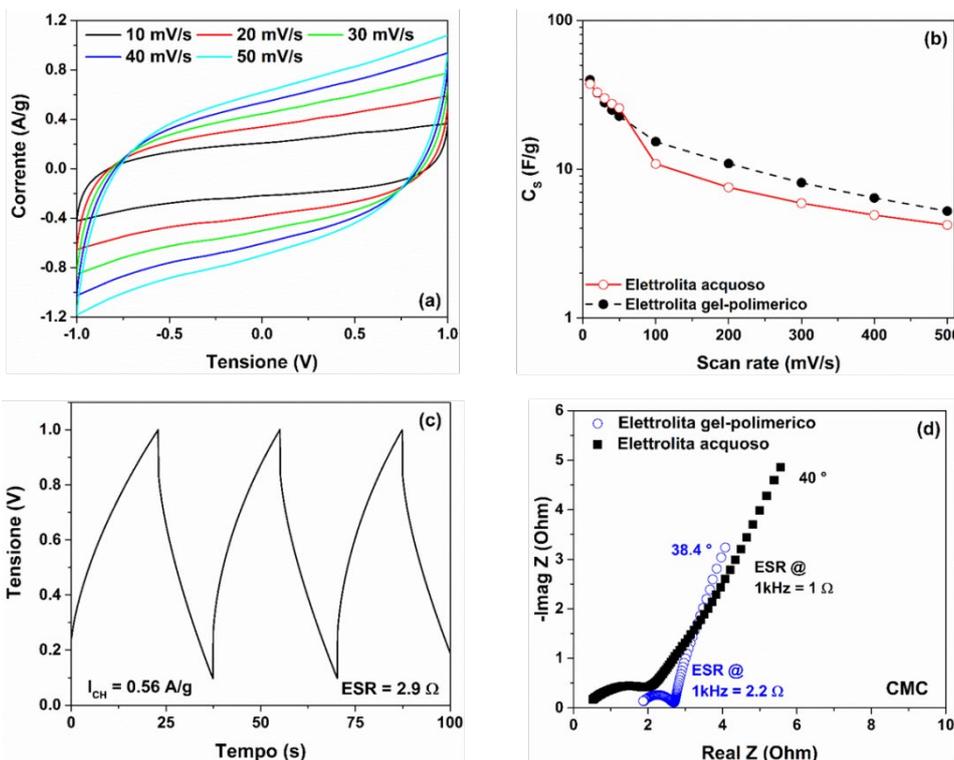


Figura 36. (a) Curve di ciclovoltammetria ciclica, (b) confronto della capacità gravimetrica tra elettrolita acquoso e gel-polimerico in funzione dello scan-rate, (c) andamento temporale delle curve di carica-scarica e (d) confronto di spettri di impedenza dei supercapacitori a base di carbonio e CMC.

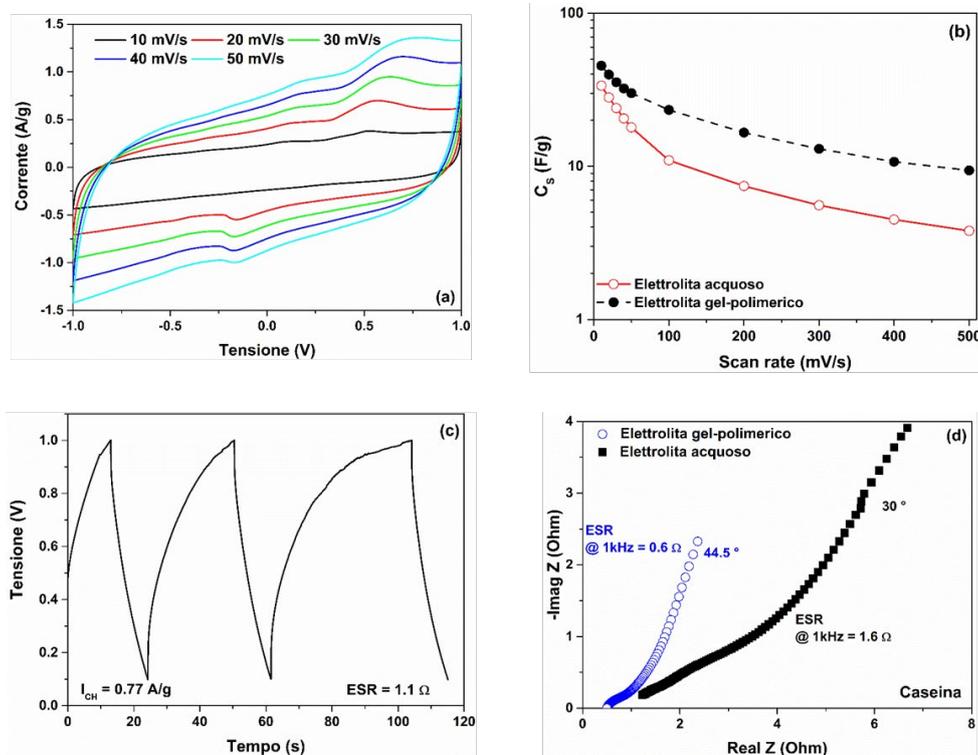


Figura 37. (a) Curve di ciclovoltammetria ciclica, (b) confronto della capacità gravimetrica tra elettrolita acquoso e gel-polimerico in funzione dello scan-rate, (c) andamento temporale delle curve di carica-scarica e (d) confronto di spettri di impedenza dei supercapacitori a base di carbonio e caseina.

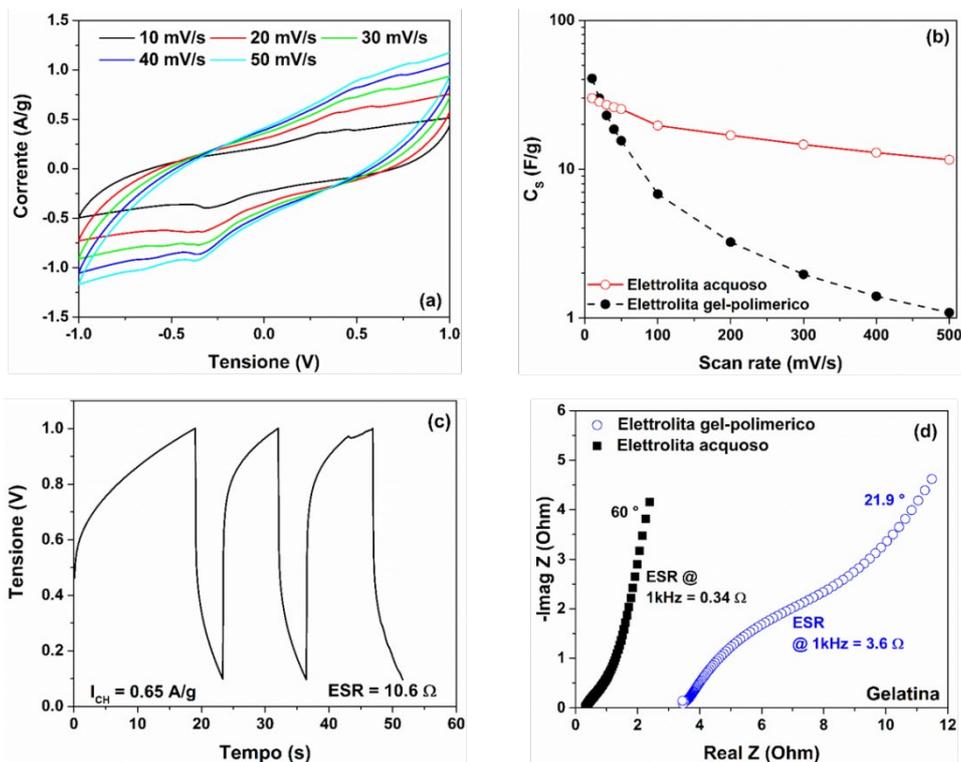


Figura 38. (a) Curve di ciclovoltammetria ciclica, (b) confronto della capacità gravimetrica tra elettrolita acquoso e gel-polimerico in funzione dello scan-rate, (c) andamento temporale delle curve di carica-scarica e (d) confronto di spettri di impedenza dei supercapacitori a base di carbonio e gelatina.

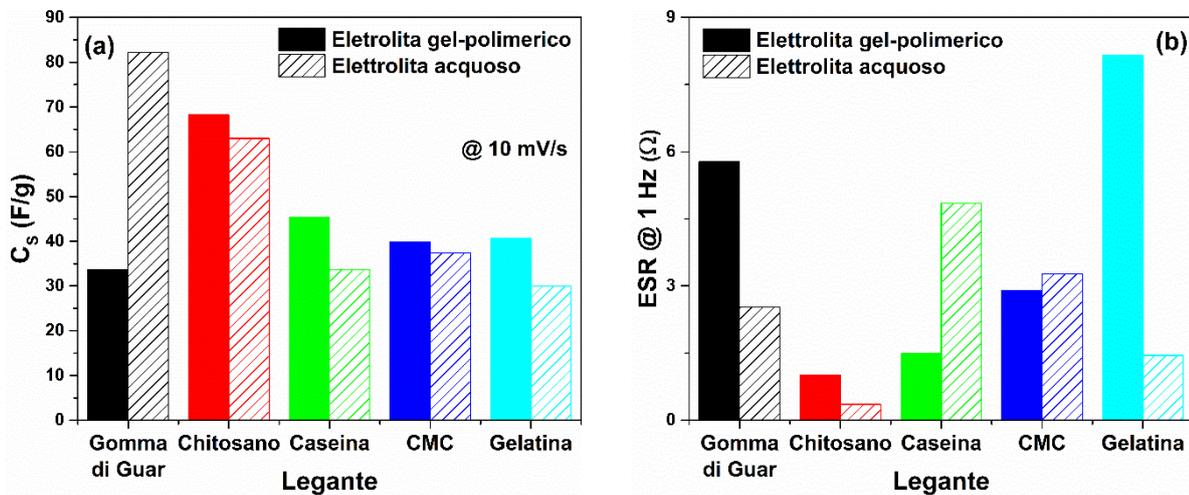


Figura 39. Confronto della (a) capacità gravimetrica calcolata a 10 mV/s dalle curve CV e (b) resistenza serie equivalente estratta dagli spettri di impedenza ad 1 Hz in funzione dei diversi leganti investigati con elettrolita gel-polimerico e acquoso.

4.2 Stabilità ai cicli di funzionamento e prestazioni energetiche

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. Poiché la struttura con l'elettrolita gel-polimerico risulta molto più stabile rispetto al semplice elettrolita acquoso, il calcolo del numero massimo di cicli è stato effettuato considerando una perdita di almeno il 25% rispetto al valore iniziale di C_s . Nelle Figura 40 (a-e) sono riportati i valori della capacità di elettrodo C_s estratta in funzione del numero dei cicli di funzionamento per tutti i leganti utilizzati. Le frecce indicano il punto in cui il primo fenomeno di degrado avviene. Solo per gli elettrodi a

base di caseina e chitosano, i dispositivi presentano una brusca rottura mentre per gli altri campioni il fenomeno di degrado avviene in maniera graduale. Addirittura, alcune strutture presentano anche fenomeni di recupero parziale delle proprietà dielettriche. In Figura 40 (f) è riportato un confronto del numero massimo di cicli estratti per tutte le strutture fabbricate. Come si può osservare, il dispositivo più resistente ai cicli è il chitosano che presenta una stabilità di circa 12000 cicli di funzionamento, invece la gelatina riporta valori più bassi intorno a 4800. Per gli altri campioni (gomma di guar, caseina e CMC) il valore oscilla tra 7000 e 9000 cicli. Si noti che le strutture con elettrolita acquoso presentano un numero massimo di cicli di funzionamento di 1000.

Nella Figura 41 è mostrato un confronto dei valori ESR stimati dagli spettri di impedenza a 1 Hz tra i SC appena realizzati e quelli ciclati per le strutture con l'elettrolita gel-polimerico. Ad eccezione della caseina dove è avvenuta una brusca rottura del campione con un conseguente aumento della resistenza serie di due ordini di grandezza ($\approx 120 \Omega$), per gli altri campioni il valore di ESR estratto è confrontabile con quello iniziale. Questo suggerisce che il gel riesce a ridurre i fenomeni d'invecchiamento degli elettrodi e garantisce, quindi, una estensione del tempo di funzionamento dei campioni. Come si può notare, i supercapacitori fabbricati più performanti presentano valori medi di capacità pari a 1.5 F con area di 10 cm² e valori massimi di ESR di $\approx 3 \Omega$ ed un numero medio di cicli di funzionamento pari a 9000.

La Figura 42 mostra il confronto in termini energetici tra i dispositivi realizzati con l'elettrolita gel-polimerico in funzione dei leganti usati nell'elettrodo. I valori di E e P nel diagramma di Ragone sono stati calcolati utilizzando rispettivamente le equazioni (3) e (4). Tutti i dispositivi esaminati riportano valori della costante di tempo ($\tau = \frac{E}{P}$) 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 e supercapacitori), in letteratura sono presenti solo pochi studi per dispositivi fabbricati interamente con leganti sostenibili ed elettroliti acquosi e basati su gel [9,13–15]. Per quanto ne sappiamo, solo il chitosano è stato studiato come legante per supercapacitori completamente ecologici [13]. Gli altri materiali (ad es. CMC, caseina) sono stati utilizzati in combinazione con elettroliti non sostenibili e rispettosi dell'ambiente al fine di migliorare le prestazioni energetiche oppure in combinazione con altri biomateriali (ad es. amido di patate e gomma di guar) per migliorare le proprietà meccaniche [16]. Come si può notare, gli unici SC che hanno prestazioni energetiche confrontabili se non migliori con quelli fabbricati con elettrolita acquoso (Figura 3 (b)) sono quelli con il chitosano, la caseina e la CMC, fornendo un valore massimo di densità di energia e di potenza rispettivamente di 5.2 Wh/kg e 1256 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.

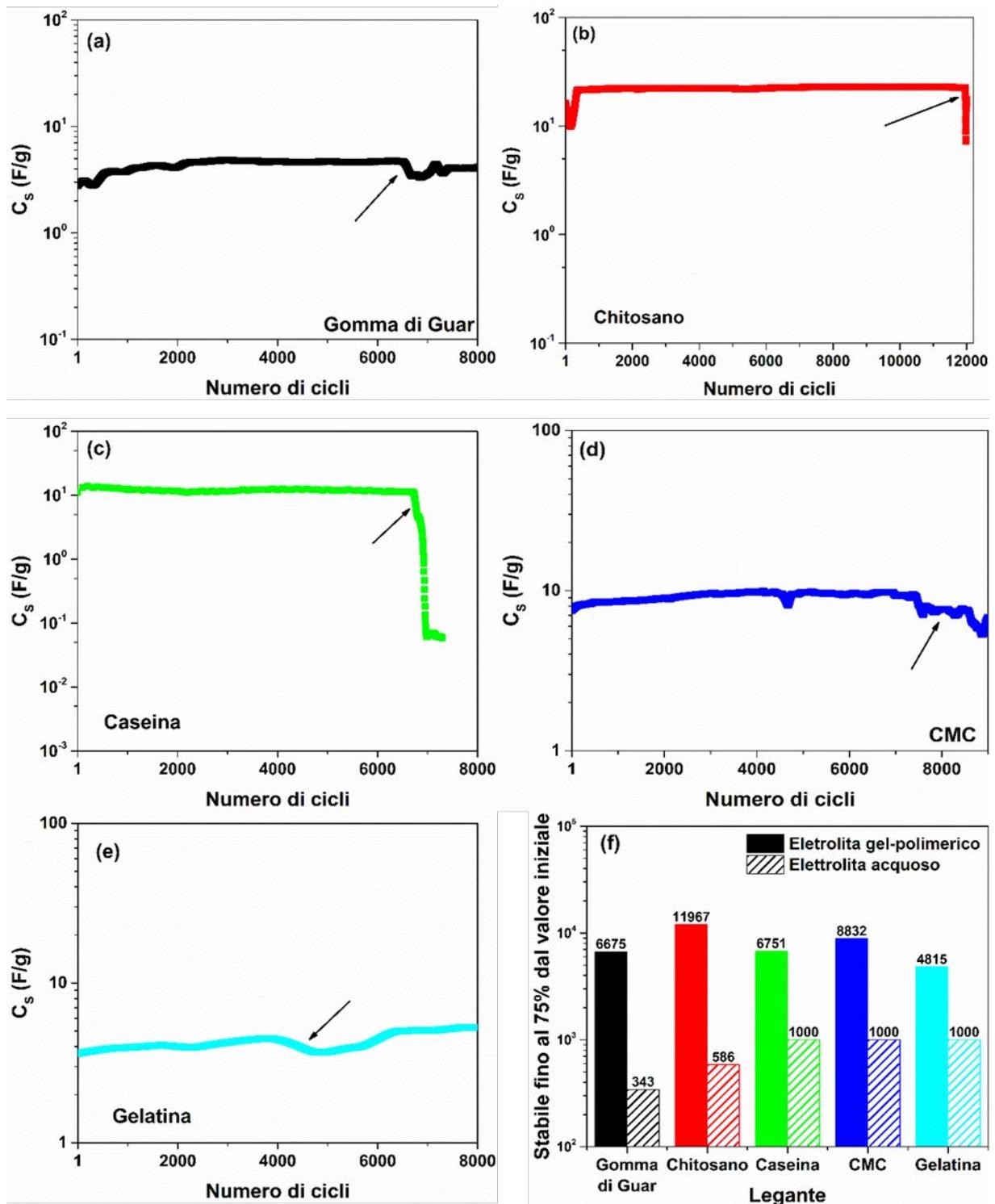


Figura 40. Stabilità ai cicli di funzionamento dei supercapacitori con elettrolita gel-polimerico 2M di misurata nell'intervallo di tensione tra 0 e 1 V a 300 mV/s per elettrodi basati su (a) gomma di guar, (b) chitosano, (c) caseina, (d) CMC e (e) gelatina; (f) Confronto del numero massimo di cicli in funzione del tipo di legante rispettivamente per l'elettrolita acquoso e gel-polimerico.

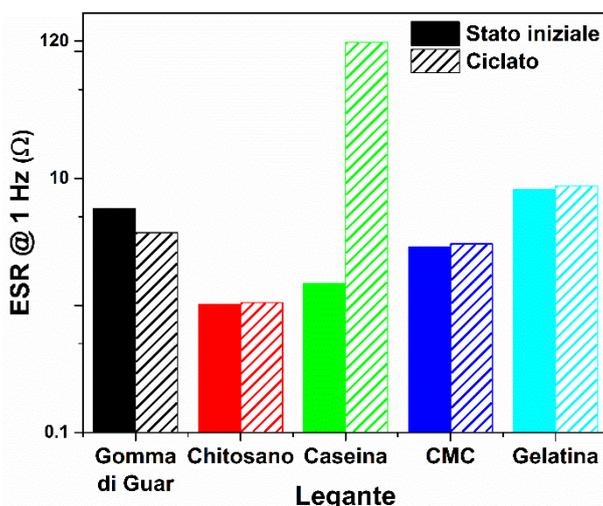


Figura 41. Confronto dei valori ESR stimati dagli spettri di impedenza a 1 Hz tra i supercapacitori con elettrolita gel-polimerico appena realizzati e quelli ciclato.

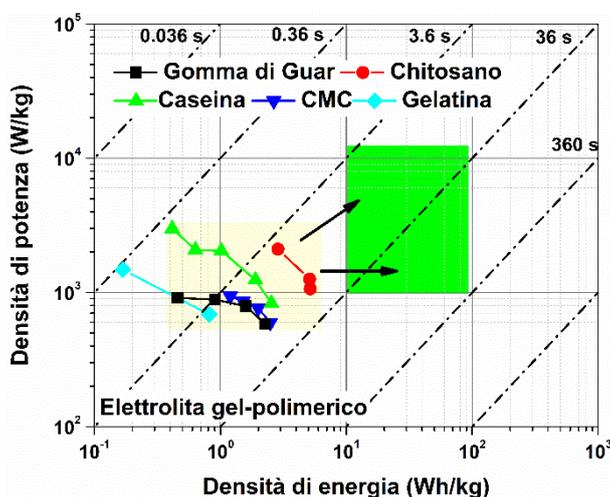


Figura 42. Diagramma di Ragone della potenza specifica rispetto all' energia specifica per i supercapacitori in funzione dei diversi leganti investigati con elettrolita gel-polimerico.

Al fine 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, occorre fabbricare sistemi che abbiano una densità di energia specifica di almeno 10 Wh/kg (mantenendo P almeno costante). Questo consentirebbe di realizzare generatori di corrente con prestazioni energetiche confrontabili con quelli commerciali che lavorano nella regione di funzionamento evidenziata in verde nel diagramma di Figura 42. Dovendo mantenere il vincolo sulla sostenibilità del dispositivo finale per ogni suo componente (legante, carbone attivo ed elettrolita), non è possibile utilizzare materiali notoriamente più performanti, come, ad esempio, gli elettroliti ionici ed organici che permetterebbero di lavorare con tensioni di funzionamento di 2.5 -2.7 V.

In generale, da un punto di vista teorico la massima tensione di funzionamento dei dispositivi con elettroliti acquosi deve essere inferiore a 1.23 V oltre la quale si possono innescare reazioni di idrolisi con la conseguente formazione di idrogeno e degrado delle prestazioni del generatore di corrente. Di conseguenza, la tensione operativa di un singolo SC acquoso è normalmente inferiore a 1.2 V, in contrasto con la tensione operativa di un SC organico che può raggiungere tensioni fino a 3.0 V o superiore. Quindi, per garantire una adeguata tensione di funzionamento nell'intervallo 3-5 V e soddisfare, quindi, le attuali richieste energetiche per un uso commerciale, occorre connettere in serie più dispositivi.

5 Connessione serie per prototipi di generatore di corrente

5.1 Studio preliminare di prototipo con elettrolita acquoso a 3 V

Al fine di aumentare la tensione di funzionamento (voltage window) dei dispositivi e, quindi, migliorare le prestazioni energetiche del generatore di corrente è stata utilizzata una connessione serie di 3 SC, come schematizzato in Figura 43 (a-b-c).

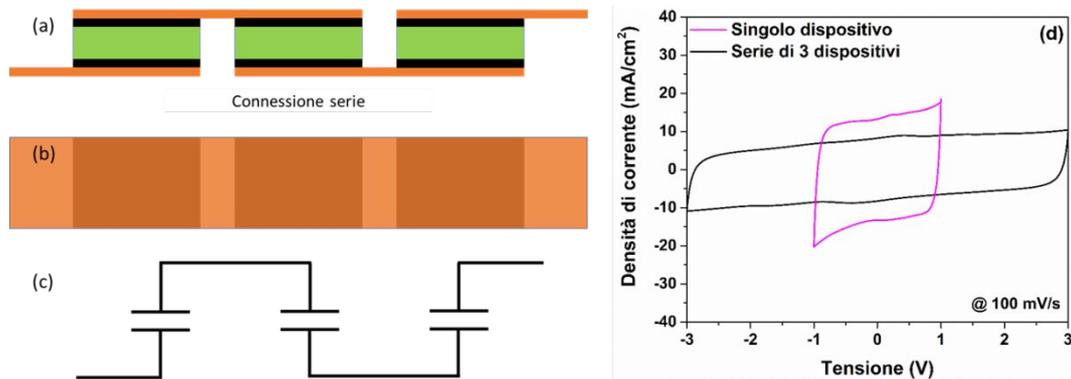


Figura 43. (a) Vista laterale, (b) dall'alto e (c) schema circuitale della connessione in serie tra tre supercapacitori. (d) Confronto delle curve ciclovoltmetriche tra la serie di 3 dispositivi ed il singolo dispositivo a 100 mV/s con elettrolita acquoso.

In questa prima fase di studio si è utilizzato l'elettrolita acquoso 1 M ed il separatore di cellulosa. La scelta del legante è ricaduta sul chitosano che presenta ottime proprietà meccaniche e dielettriche sia con elettrolita acquoso sia con il gel-polimerico. In Figura 43 (d) è mostrato un confronto delle curve CV misurate a 100 mV/s per il singolo dispositivo e per la connessione serie di tre campioni. Come si può osservare, il nuovo layout permette di aumentare la tensione di funzionamento del dispositivo portandola a 3 V mantenendo il sistema simmetrico su entrambi gli elettrodi. Tuttavia, è presente una diminuzione della corrente massima. In particolare, la serie presenta un valore di densità di corrente ($\approx 8.2 \text{ mA/cm}^2$) che è circa $2/3$ di quella misurata sul singolo campione. Tale differenza può essere correlata alla variazione in peso, dopo l'evaporazione dell'acqua, tra i diversi elettrodi a base di chitosano. Infatti, nella connessione serie domina il dispositivo meno performante caratterizzato dal più basso valore di capacità.

Tuttavia, i campioni presentano curve di CV quasi rettangolari anche per valori di scan-rate superiori come mostrato in Figura 44 (a). Il valore di capacità estratto dall'area nel ciclo CV è pari a ca. 0.6 F a 100 mV/s. L'aumento della ESR complessiva, che dal confronto degli spettri di impedenza in Figura 44 (b) è stimata a 2.5Ω , rispetto al singolo dispositivo (0.25Ω), non incide le proprietà dielettriche. Infatti, la ESR risulta essere minore se non confrontabile con quello riportato in Figura 39 (b) per la caseina e la CMC a singolo dispositivo con elettrolita gel-polimerico.

In Figura 44 (c) è riportato il valore della capacità normalizzata in funzione dei cicli di funzionamento. Il dispositivo fabbricato presenta una limitata stabilità ai cicli: nei primi 100 cicli la serie perde oltre il 50 % della capacità iniziale. Questo significa che per aumentare la stabilità ai cicli di funzionamento occorre sviluppare un generatore di corrente con l'elettrolita gel-polimerico.

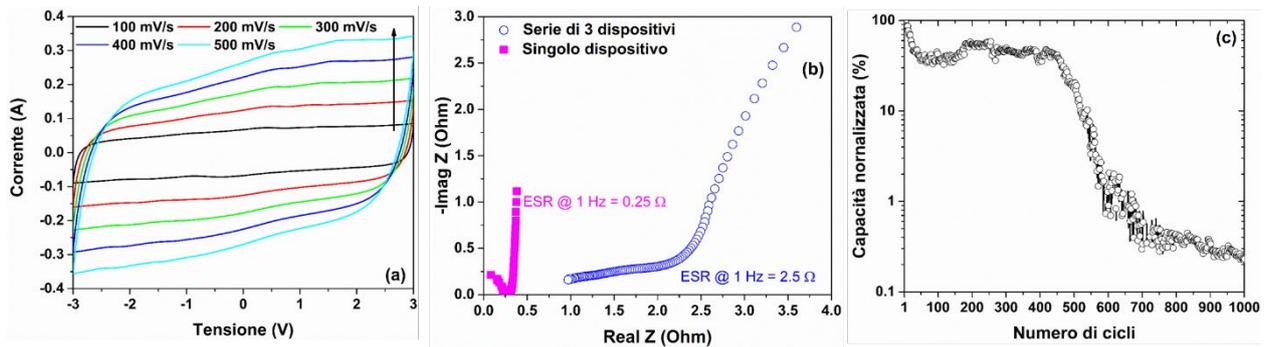


Figura 44. (a) Curve di ciclovoltammetria ciclica, (b) confronto tra gli spettri di impedenza con il singolo dispositivo e (c) stabilità ai cicli di funzionamento del dispositivo serie a base di chitosano con elettrolita acquoso.

5.2 Prototipo con elettrolita gel-polimerico a 3 V: proprietà dielettriche, stabilità e prestazioni energetiche

Nelle Figure 45 (a,b,c,d) è riportato un confronto tra la serie di 3 supercapacitori con elettrolita gel-polimerico in termini di ciclovoltammetria e spettri di impedenza con chitosano come legante negli elettrodi. L'andamento e la forma osservata nelle curve CV di Figura 45 (a), senza la presenza di picchi redox, sono una chiara indicazione della formazione di una capacità a doppio strato all'interfaccia tra elettrodo ed elettrolita [18]. La sostituzione dell'elettrolita acquoso con il gel ha prodotto una diminuzione della capacità complessiva del campione come evidenziato rispettivamente nelle curve CV di Figure 45 (b) e dall'andamento dei valori della capacità estratta in funzione dello scan-rate nella Figura 45 (c). Nonostante tale riduzione, il campione con il gel presenta valori di sfasamento a bassa frequenza maggiori di quello riportati per il supercapacitore con l'elettrolita acquoso. I 55° osservati dagli spettri di impedenza in Figura 45 (d) confermano le ottime prestazioni dielettriche del campione. Tali proprietà sono confermate dagli andamenti temporali dei cicli di carica-scarica mostrati in Figura 46. Le scale temporali sono dell'ordine dei minuti e la forma triangolare delle curve GCD sono una ulteriore conferma della presenza di una capacità dominante a doppio strato all'interfaccia. Il valore della ESR estratta dai cicli di carica-scarica della serie dei 3 SC è di 3.6Ω . In termini energetici, il generatore di corrente dc realizzato con la serie di 3 SC con elettrolita gel-polimerico presenta un valore medio di densità di energia e di potenza rispettivamente di $35.5 Wh/kg$ e $6536 W/kg$. Come riportato nel diagramma di Ragone in Figura 47, le prestazioni sono aumentare di ca. 7 volte rispetto al dispositivo singolo rendendo tale campione idoneo per alimentare OLED.

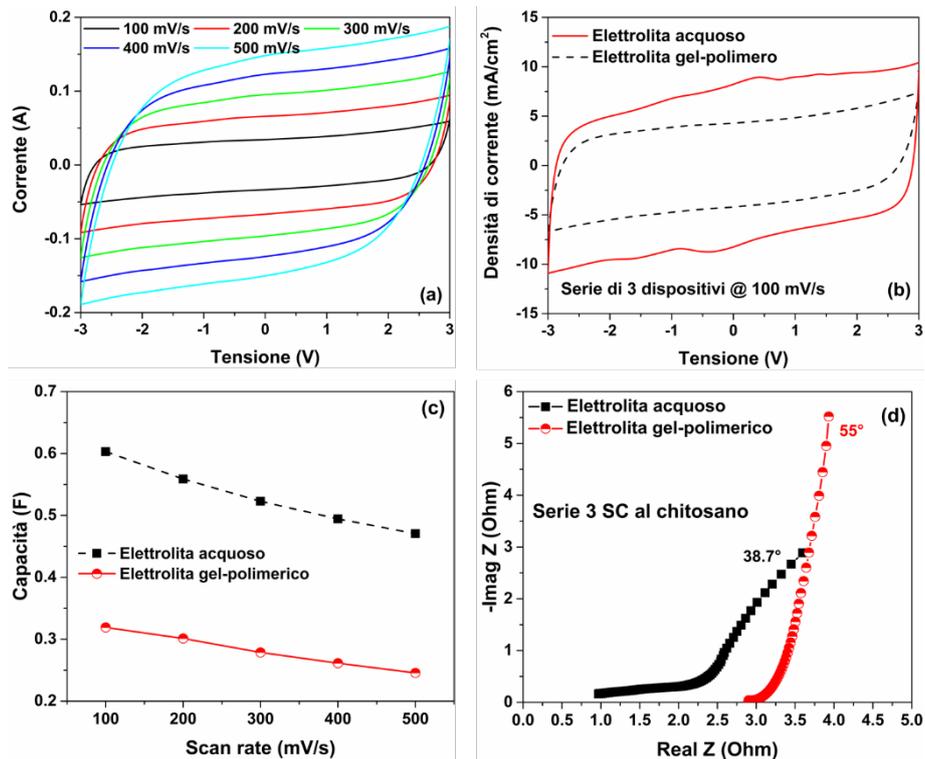


Figura 45. (a) Curve di ciclovoltammetria ciclica della serie di 3 dispositivi con elettrolita gel-polimerico, confronto (b) tra curve CV a 100 mV/s, (c) valori di capacità e (d) spettri di impedenza tra elettrolita gel ed acquoso per la serie di 3 dispositivi.

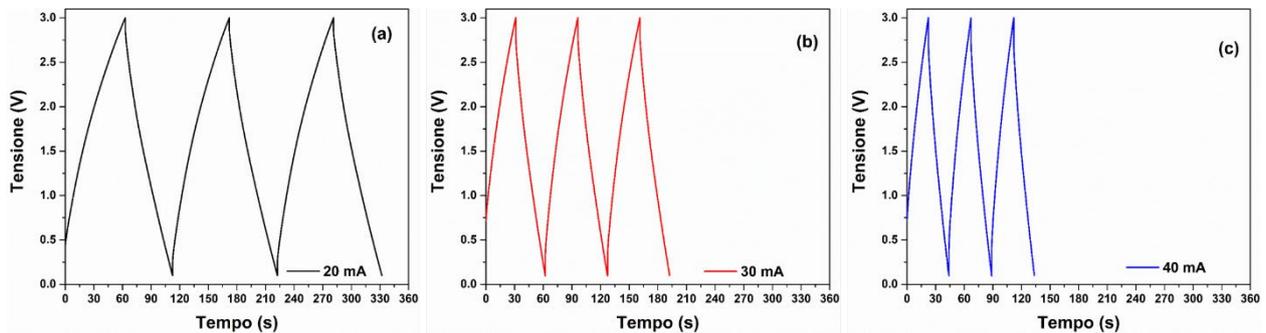


Figura 46. Andamento temporale delle curve di carica-scarica a (a) 20 mA, (b) 30 mA e (c) 40 mA per la serie di 3 dispositivi con elettrolita gel-polimerico.

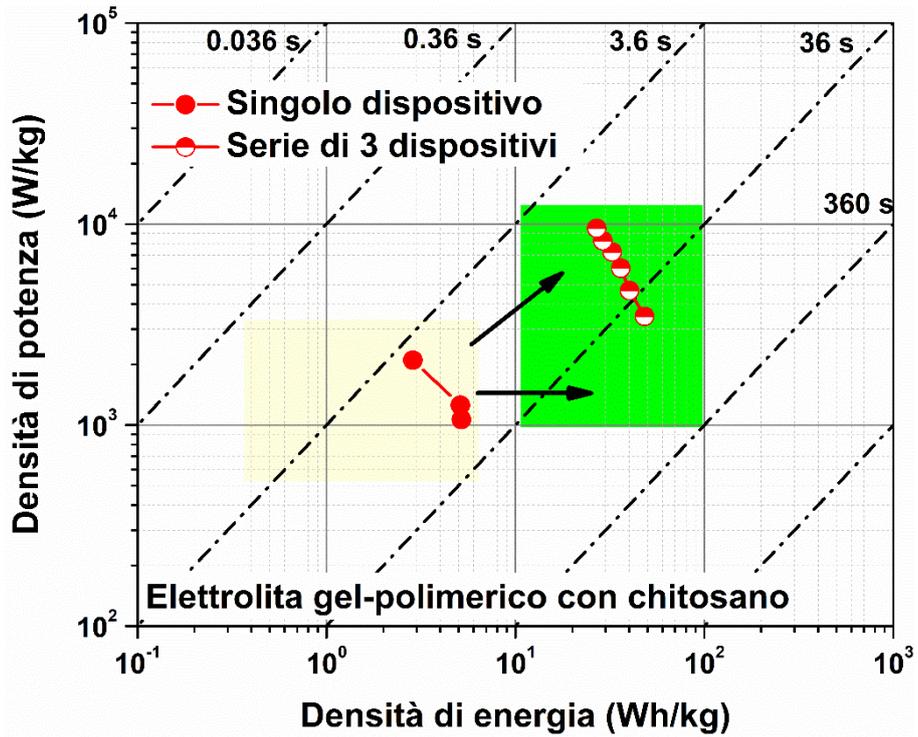


Figura 47. Diagramma di Ragone della potenza specifica rispetto all' energia specifica per i supercapacitori a base di chitosano con elettrolita gel-polimerico nella configurazione a singolo dispositivo e in serie a 3 V.

In Figura 48 (a) è mostrato lo schema circuitale che consente di caricare tramite porta USB il supercapacitore fabbricato ed il diodo LED di test a 3.3 V. Nel dettaglio, i 5 V forniti dall'alimentazione USB sono scalati tramite un regolatore di tensione a 3.3 V e vengono forniti al parallelo tra SC e diodo LED. Al fine di limitare la corrente all'interno del LED è stata collegata una resistenza R in serie da 100 Ω . Utilizzando l'equazione (5) è possibile calcolare il tempo di accensione τ_{on} del LED. Caricando il SC per 25 secondi con una tensione di 3.3 V, il generatore di corrente è in grado di alimentare nella sua fase di scarica il LED per 81 secondi. Tale valore è coerente con quello osservato sperimentalmente di circa 90 secondi. In Figura 48 (b), (c) e (d) sono riportate rispettivamente la fase iniziale con LED spento e SC parzialmente carico a 1.2 V, la fase di carica tramite USB e la fase di scarica del generatore di corrente dc. Come si può osservare il LED è acceso sia nella fase di carica sia in quella di scarica con energia fornita rispettivamente dalla porta USB e dal generatore dc.

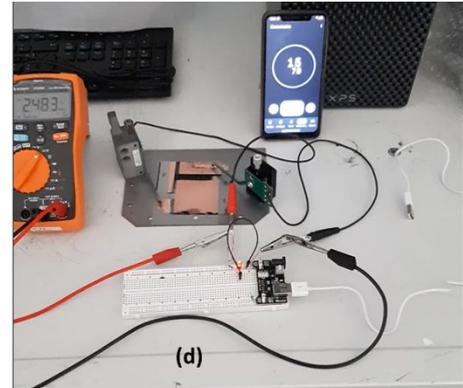
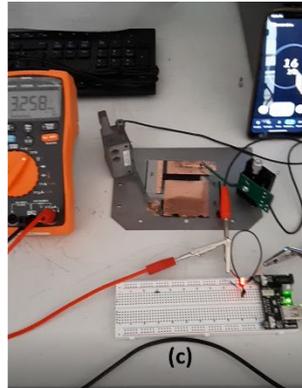
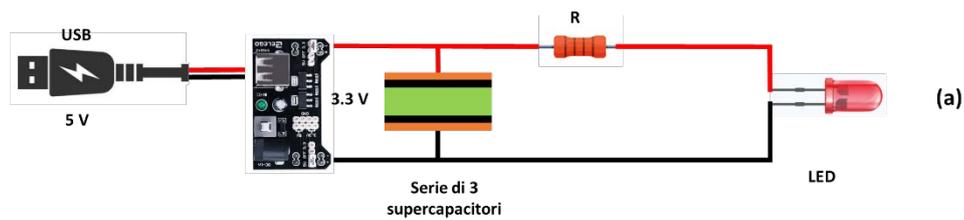


Figura 48. (a) Schema circuitale per caricare tramite porta USB il supercapacitore fabbricato ed il diodo LED di test a 3.3 V. Fotografie del setup sperimentale durante (b) la fase iniziale con LED spento e SC parzialmente carico a 1.2 V, (c) la fase di carica tramite USB e (d) la fase di scarica del generatore di corrente dc.

5.3 Prototipo con elettrolita gel-polimerico a 5 V e accensione strutture OLED

Dalla caratteristica corrente-tensione dell'OLED si evince che la tensione di soglia per l'accensione è di circa 2.7 V. Questo significa che occorre caricare la serie di tre SC con una tensione maggiore dei 3.3 V utilizzati in precedenza per l'accensione del LED standard. Occorre osservare che in letteratura sono riportati singoli dispositivi basati su gel-polimerici simili in cui si è riusciti a lavorare con tensioni di 1.6-1.8 V [17]. Per dimostrare sperimentalmente che il generatore di corrente è in grado di funzionare con una tensione di carica da 5 V, collegandolo direttamente alla porta USB, è stato utilizzato un circuito di test con un diodo LED e resistenza serie simile a quello riportato precedentemente.

In Figura 49 sono mostrati rispettivamente gli andamenti temporali della tensione ai capi del supercapacitore e la corrente del LED con una tensione di carica di 5 V. In questa nuova configurazione il LED resta acceso per circa 80 secondi nella fase di scarica del supercapacitore dimostrando che il generatore di corrente è in grado di lavorare in questo intervallo di tensione. Il tempo di accensione misurato è inferiore a quello di 135 secondi calcolato utilizzando l'equazione (5). Tale differenza è dovuta a fenomeni di degrado presenti nel generatore durante il suo funzionamento. Infatti, una tensione operativa di 5 V corrisponde ad una tensione di ca. 1.67 V su ogni singolo SC in serie che è superiore alla tensione di soglia (1.2 V) oltre la quale il gel inizia a degradarsi. Di conseguenza il generatore di corrente perde la sua capacità di accumulare energia e quindi il τ_{on} misurato diminuisce. Per risolvere tale problema occorrerebbe diminuire la tensione massima su ogni singolo SC in serie fabbricando un dispositivo con un numero maggiore di elementi connessi.

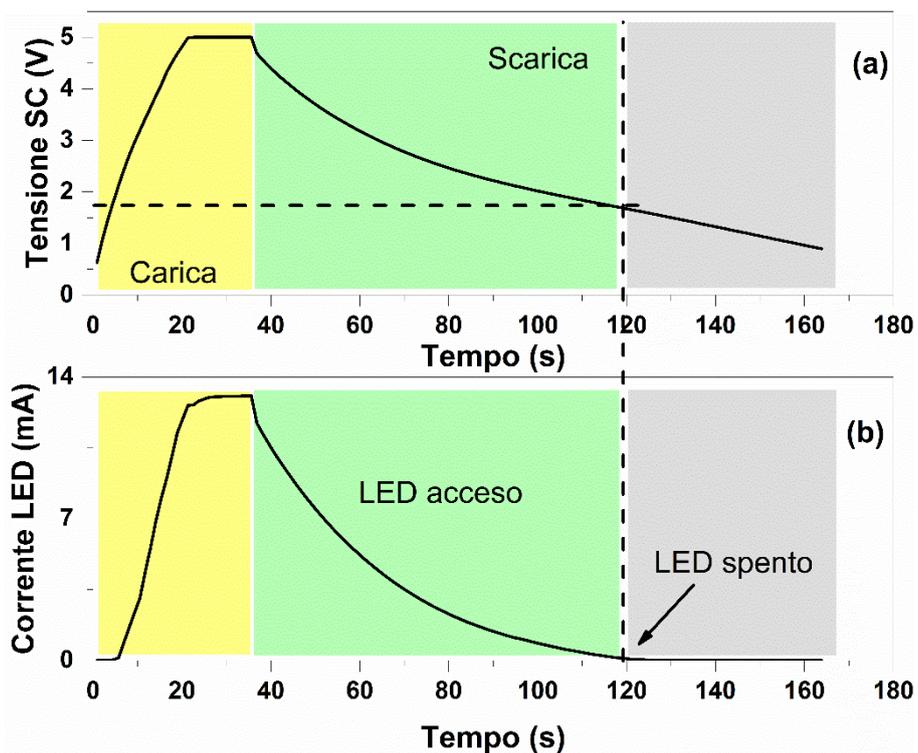


Figura 49. Andamenti temporali (a) della tensione ai capi del supercapacitore e (b) della corrente del LED con una tensione di carica di 5 V.

Per dimostrare la capacità del generatore di corrente di alimentare in maniera stabile un OLED sono stati fabbricati due diversi layout per i dispositivi OLED. Il primo è una serie di 3 micro-OLED di diametro 0.3 cm con una tensione di accensione di circa 2.7 V e un'area emissiva di 0.07 cm². Il secondo dispositivo invece è a larga area con una superficie emissiva di 1.0 cm². Entrambi necessitano di una tensione di accensione di 2.7 – 3 V con punto di lavoro ottimale di ca. 4.5 V. In Figura 50 sono riportati le foto del prototipo nella fase di carica e nella fase di scarica del generatore di corrente dc per la serie di 3 micro-OLED. Come già osservato con il LED, il generatore di corrente è in grado di alimentare l'OLED nell'intervallo 2.7 – 5 V. Per gli OLED il tempo di accensione misurato tramite generatore dc è di ca. 70 secondi con una carica di 36 secondi.

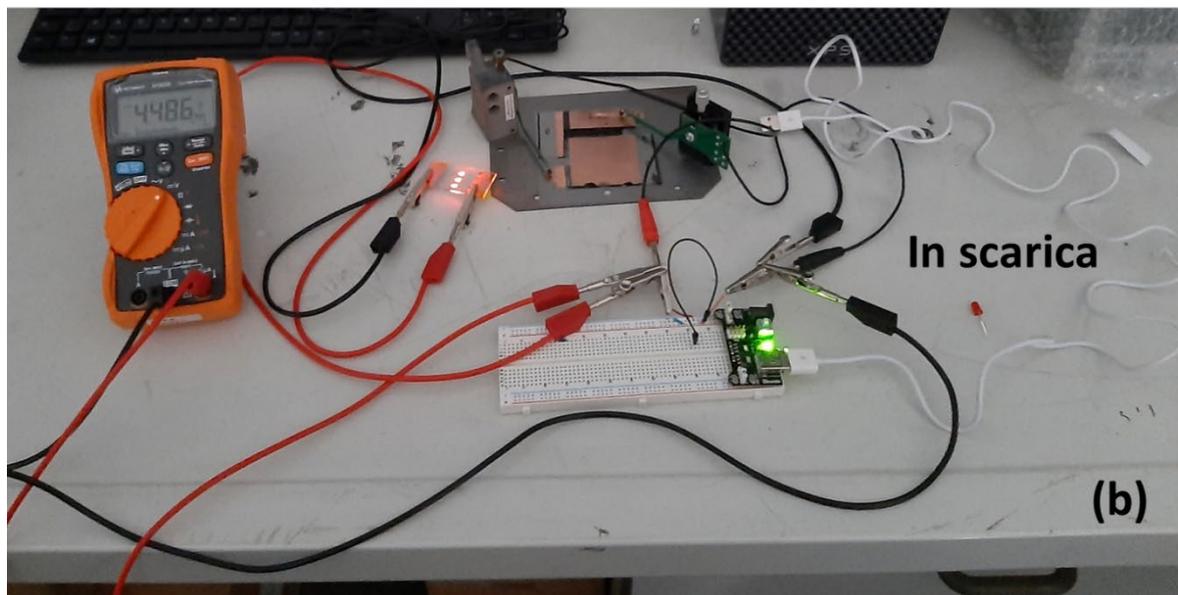
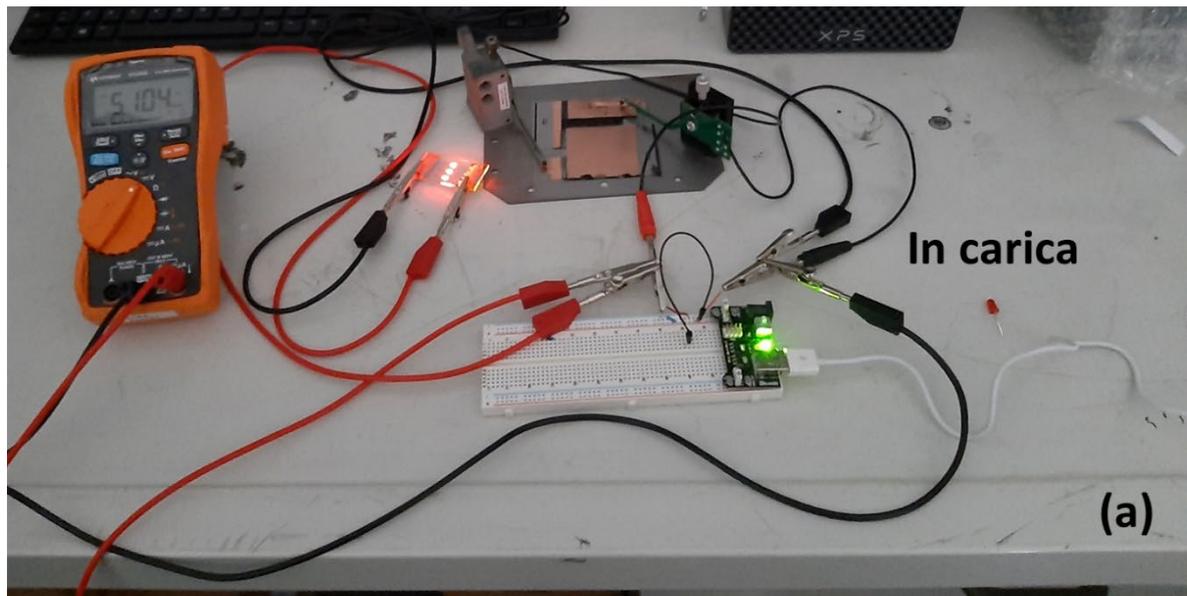


Figura 50. Fotografie del setup sperimentale con 3 micro-OLED durante (a) la fase di carica e (b) la fase di scarica del generatore di corrente dc a 5.0V.

In Figura 51 (a) è riportata la foto del setup di misura del prototipo nella fase di carica dell'OLED a larga area con una tensione di alimentazione di 5 V. I profili temporali della tensione ai capi del generatore di corrente e della corrente dell'OLED a larga area durante la carica e la scarica del prototipo sono mostrati in Figura 51 (b-c). Come si può osservare, dopo una fase di carica di circa 48 secondi l'OLED resta acceso per soli 50 secondi. La diminuzione del tempo di accensione nella fase di scarica è dovuta al fatto che il dispositivo a larga area necessita di maggiore corrente e quindi il generatore di corrente si scarica più velocemente. In Figura 52 sono riportate una serie di immagini dell'area emissiva dell'OLED a larga area nella fase di carica e nella successiva fase di scarica.

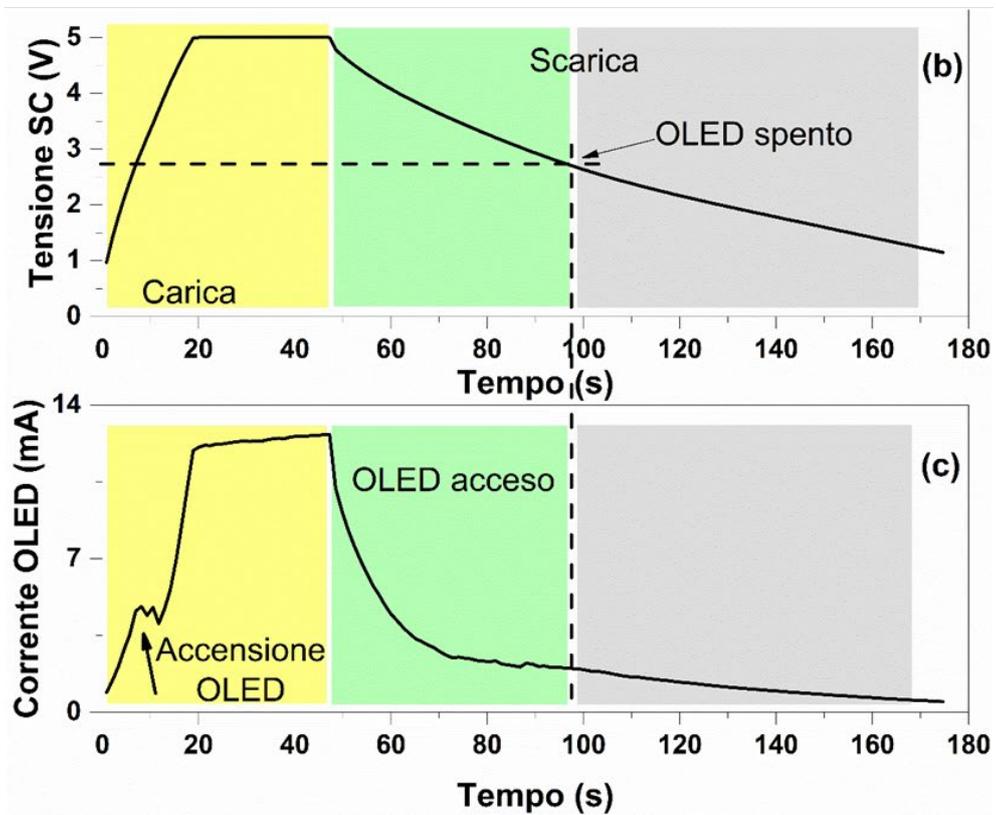
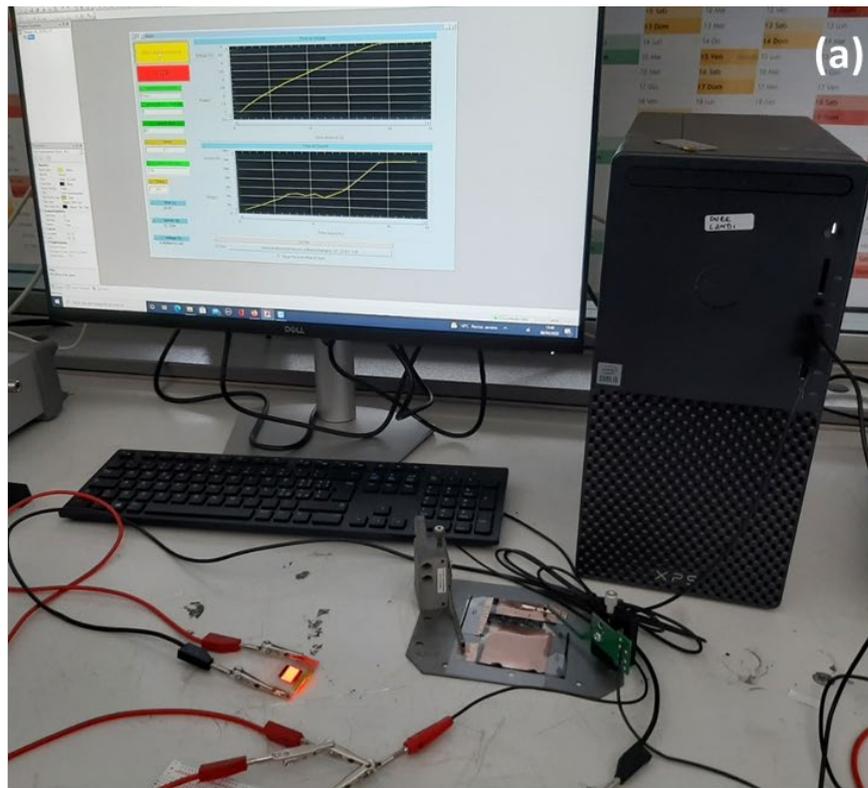


Figura 51. (a) Fotografia del setup sperimentale con OLED da 1 cm² durante (a) la fase di carica a 5.0 V. (b) Andamenti temporali (b) della tensione ai capi del supercapacitore e (c) della corrente dell’OLED con una tensione di carica di 5 V.

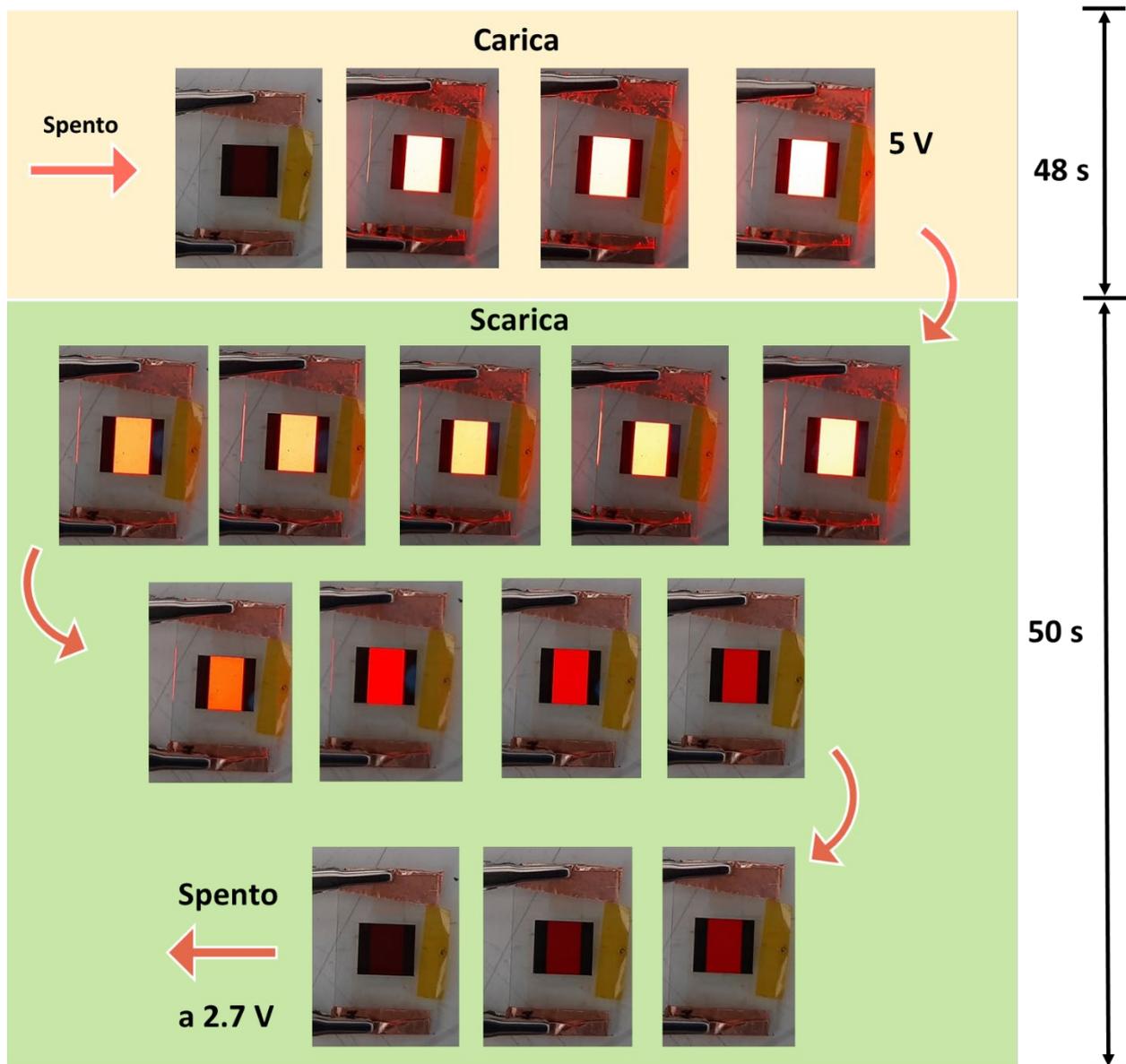


Figura 52. Fotografie dell’OLED a larga area da 1 cm² durante la fase di carica e scarica del generatore di corrente dc.

6 Conclusioni

Sono state ottimizzate le metodologie di deposizione di materiali conduttori semitrasparenti da utilizzare nel processo di fabbricazione di OLED, in configurazione non invertita, da proporre per l’impiego poi in finestre intelligenti. Sono stati inoltre fabbricati e caratterizzati OLED di varie dimensioni e geometrie, funzionanti a diverse lunghezze d’onda dello spettro visibile. Nel dettaglio, sono stati fabbricati e caratterizzati dispositivi OLED luminescenti nel bianco, cioè con emissione estesa nello spettro visibile, e nel rosso, con aree luminose che vanno da pochi millimetri quadri fino a circa 50 cm².

Ogni singolo strato di materiale che fa parte del dispositivo è stato ottimizzato dal punto di vista della deposizione in forma di film sottile e caratterizzato dal punto di vista morfologico, strutturale ed elettrico.

Il materiale iniettore di lacune (PEDOT:PSS) e tutti i materiali polimerici sono stati depositati mediante spin coating a partire da una dispersione acquosa. La deposizione di film sottili degli altri materiali dei dispositivi, prevalentemente i materiali emissivi a basso peso molecolare e gli altri materiali funzionali, è stata

effettuata mediante evaporazione termica in vuoto. E' stato utilizzato un sistema evaporatore della Kurt J. Lesker Company integrato in una glove box Jacomex in atmosfera inerte (contenuto di ossigeno e vapore acqueo inferiore a 10 ppm), per preservare i materiali dall'esposizione a vapore acqueo, ossigeno e sostanze che degradano chimicamente i materiali che costituiscono gli OLED.

I dispositivi realizzati sono semitrasparenti ed in configurazione bottom emitting, hanno emissione di luce di colore bianco e rosso, tensione di accensione di circa 3.5 V e luminanza di circa 1500 cd/m² a 6 V. Le prestazioni in termini di efficienza sono buone. Il passo successivo sarà puntare alla realizzazione di prototipi di finestre intelligenti utilizzando tali dispositivi.

Per le attività sperimentali legate ai generatori di corrente dc, lo studio si è concentrato nell'aumentare la stabilità ai cicli di funzionamento mantenendo il più possibile inalterate le prestazioni energetiche dei sistemi. Nei dispositivi fabbricati nella precedente annualità si è riusciti a selezionare una serie di biomateriali ottenuti da risorse completamente rinnovabili, come gelatina, chitosano, caseina, gomma di guar e carbosimetilcellulosa da utilizzare come leganti a basso costo negli elettrodi a base di carbone attivo con buone proprietà di accumulo energetico. Tuttavia queste strutture di test soffrivano di una limitata stabilità ai cicli di funzionamento: i generatori riuscivano a funzionare per un massimo di 1000 cicli. Per aumentare la ciclabilità, si è provveduto a sostituire l'elettrolita acquoso con un elettrolita gel-polimerico con valori di conducibilità ionica confrontabili. Questo ha permesso un miglioramento della stabilità mantenendo inalterate le proprietà dielettriche. I campioni basati su elettrolita gel-polimerico raggiungono il loro massimo valore di capacità gravimetrica pari a 68.3 F/g con l'elettrodo al chitosano. Tuttavia, solo i dispositivi basati su caseina e CMC presentano valori di capacità gravimetrica maggiori per tutto l'intervallo di scan-rate misurato, rispetto ai campioni di riferimento basati su elettrolita acquoso. I dispositivi a base di gel sono caratterizzati da un valore di ESR leggermente maggiore, rispetto ai campioni di riferimento realizzati con elettrolita acquoso, e mostrano quindi, spettri di impedenza spostati verso un intervallo di resistenza più elevato. Ciò significa che è presente uno strato di diffusione vicino all'interfaccia dell'elettrodo con un valore di resistenza non trascurabile. Vale la pena notare che il valore della resistenza serie è inferiore a 3 Ω per il dispositivo meno performante basato su CMC.

In termini di ciclabilità, il dispositivo più resistente ai cicli di funzionamento è il chitosano che presenta una stabilità di circa 12000 cicli, invece la gelatina riporta valori più bassi intorno a 4800. Per gli altri campioni il valore oscilla tra 7000 e 9000 cicli. Solo per gli elettrodi a base di caseina e chitosano i dispositivi presentano una brusca rottura mentre per gli altri campioni il fenomeno di degrado avviene in maniera graduale. Addirittura, alcune strutture presentano anche fenomeni di recupero parziale delle proprietà dielettriche. Questo suggerisce che il gel riesce a ridurre i fenomeni d'invecchiamento degli elettrodi e garantisce, quindi, un aumento del tempo di funzionamento dei campioni.

In termini di prestazioni energetiche, nella struttura con l'elettrolita gel-polimerico i dispositivi basati su chitosano, CMC e caseina presentano prestazioni confrontabili con la struttura basata su elettrolita acquoso, fornendo un valore massimo di densità di energia e di potenza rispettivamente di 5.2 Wh/kg e 1256 W/kg. Tuttavia per aumentare le prestazioni energetiche dei generatori di corrente si è provveduto a definire dei layout per la connessione serie dei dispositivi. In questa nuova configurazione, il generatore di corrente riesce a sostenere tensioni di +5 V con una resistenza serie di pochi Ω e valori di capacità di 0.3-0.4 F. Il valore della densità di potenza è incrementata di circa un ordine ed ha permesso di utilizzarli per effettuare prove di alimentazione di OLED a basso consumo. Nel dettaglio sono stati alimentati OLED con un'area emissiva compresa da 0.07 a 1 cm² per un tempo che oscilla dai 70 ai 50 secondi tramite i generatori di corrente eco-sostenibili realizzati.

Gli sviluppi futuri dei generatori di corrente saranno rivolti ad un ulteriore incremento delle prestazioni energetiche attraverso lo studio e l'utilizzo di diverse combinazioni di elettrolita al fine di migliorare la conducibilità ionica del gel-polimerico. Inoltre per aumentare la stabilità ai cicli a 5 V saranno sviluppati layout basati su almeno 4 supercapacitori in serie. Saranno altresì considerati anche materiali e sistemi per l'incapsulamento del prototipo finale. Tutti questi sviluppi saranno portati avanti mantenendo il vincolo sulla sostenibilità del dispositivo finale per ogni suo componente.

7 Riferimenti bibliografici

1. Huang, Y.; Zhao, L.; Li, L.; Xie, M.; Wu, F.; Chen, R. Electrolytes and Electrolyte/Electrode Interfaces in Sodium-Ion Batteries: From Scientific Research to Practical Application. *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1808393, doi:10.1002/adma.201808393.
2. Zhang, Y.-Z.; Wang, Y.; Cheng, T.; Yao, L.-Q.; Li, X.; Lai, W.-Y.; Huang, W. Printed supercapacitors: materials, printing and applications. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 3229–3264, doi:10.1039/C7CS00819H.
3. Landi G., La Notte L., Maglione M.G., Palma A. L., T.P. *Fabbricazione e caratterizzazione di OLED e di generatori di corrente ecosostenibili con elettrolita acquoso*; 2021;
4. Railanmaa, A.; Lehtimäki, S.; Lupo, D. Comparison of starch and gelatin hydrogels for non-toxic supercapacitor electrolytes. *Appl. Phys. A* **2017**, *123*, 459, doi:10.1007/s00339-017-1068-1.
5. Esawy, T.; Khairy, M.; Hany, A.; Mousa, M.A. Flexible solid-state supercapacitors based on carbon aerogel and some electrolyte polymer gels. *Appl. Phys. A* **2018**, *124*, 566, doi:10.1007/s00339-018-1967-9.
6. Zang, X.; Shen, C.; Sanghadasa, M.; Lin, L. High-Voltage Supercapacitors Based on Aqueous Electrolytes. *ChemElectroChem* **2019**, *6*, 976–988, doi:10.1002/celec.201801225.
7. Boonpakdee, D.; Guajardo Yévenes, C.F.; Surareungchai, W.; La-o-vorakiat, C. Exploring non-linearities of carbon-based microsupercapacitors from an equivalent circuit perspective. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 7162–7167, doi:10.1039/C8TA01995A.
8. Noori, A.; El-Kady, M.F.; Rahmanifar, M.S.; Kaner, R.B.; Mousavi, M.F. Towards establishing standard performance metrics for batteries, supercapacitors and beyond. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 1272–1341, doi:10.1039/C8CS00581H.
9. Landi, G.; La Notte, L.; Palma, A.L.; Sorrentino, A.; Maglione, M.G.; Puglisi, G. A Comparative Evaluation of Sustainable Binders for Environmentally Friendly Carbon-Based Supercapacitors. *Nanomaterials* **2021**, *12*, 46, doi:10.3390/nano12010046.
10. Cesiulis, H.; Tsyntsar, N.; Ramanavicius, A.; Ragoisha, G. The Study of Thin Films by Electrochemical Impedance Spectroscopy. In *Nanostructures and Thin Films for Multifunctional Applications. NanoScience and Technology*; Tiginyanu, I., Topala, P., Ursaki, V., Eds.; NanoScience and Technology; Springer International Publishing: Cham, 2016; pp. 3–42 ISBN 978-3-319-30197-6.
11. Mathis, T.S.; Kurra, N.; Wang, X.; Pinto, D.; Simon, P.; Gogotsi, Y. Energy Storage Data Reporting in Perspective—Guidelines for Interpreting the Performance of Electrochemical Energy Storage Systems. *Adv. Energy Mater.* **2019**, *9*, 1902007, doi:10.1002/aenm.201902007.
12. Mei, B.A.; Munteshari, O.; Lau, J.; Dunn, B.; Pilon, L. Physical Interpretations of Nyquist Plots for EDLC Electrodes and Devices. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 194–206, doi:10.1021/acs.jpcc.7b10582.
13. Keskinen, J.; Railanmaa, A.; Lupo, D. Monolithically prepared aqueous supercapacitors. *J. Energy Storage* **2018**, *16*, 243–249, doi:10.1016/j.est.2018.02.008.
14. Lehtimäki, S.; Railanmaa, A.; Keskinen, J.; Kujala, M.; Tuukkanen, S.; Lupo, D. Performance, stability and operation voltage optimization of screen-printed aqueous supercapacitors. *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 46001, doi:10.1038/srep46001.
15. Rapisarda, M.; Marken, F.; Meo, M. Graphene oxide and starch gel as a hybrid binder for environmentally friendly high-performance supercapacitors. *Commun. Chem.* **2021**, *4*, 169, doi:10.1038/s42004-021-00604-0.
16. Ruschhaupt, P.; Varzi, A.; Passerini, S. Natural Polymers as Green Binders for High-Loading Supercapacitor Electrodes. *ChemSusChem* **2020**, *13*, 763–770, doi:10.1002/cssc.201902863.
17. Landi, G.; Sorrentino, A.; Fedi, F.; Neitzert, H.C.; Iannace, S. Cycle stability and dielectric properties of a new biodegradable energy storage material. *Nano Energy* **2015**, *17*, 348–355, doi:10.1016/j.nanoen.2015.09.006.
18. Zhu, Y.; Murali, S.; Stoller, M.D.; Ganesh, K.J.; Cai, W.; Ferreira, P.J.; Pirkle, A.; Wallace, R.M.; Cychosz, K.A.; Thommes, M.; et al. Carbon-Based Supercapacitors Produced by Activation of Graphene. *Science (80-.)*. **2011**, *332*, 1537–1541, doi:10.1126/science.1200770.

8 Abbreviazioni ed acronimi

OLED	organic light emitting diode
ITO	ossido di indio-stagno
HIL	hole injection layer
IV	caratteristica corrente-tensione
PEDOT:PSS	poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate
SC	supercapacitori
GPE	elettrolita gel-polimerico
EDLC	capacitori a doppio strato elettrico
Cs	capacità specifica
ESR	resistenza serie equivalente
CV	ciclovoltammetria
GCD	carica e scarica galvanostatica
SEM	microscopia elettronica a scansione
EIS	spettroscopia d'impedenza elettrochimica
PET	poli-etilen-tereftalato
CMC	carbrossimetilcellulosa