

**SCUOLA DI SCIENZE**

**Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”**

Corso di Laurea Magistrale in

**Chimica Industriale**

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

**Produzione di micro-supercapacitori allo stato  
semisolido per applicazioni portatili**

Tesi di laurea sperimentale

**CANDIDATO**

Filippo Grandi

**RELATORE**

**Chiar.ma Prof.ssa** Stefania Albonetti

**CORRELATORE**

Dott.ssa Alessandra Sanson

Dott. Nicola Sangiorgi



# Indice

<b>Indice</b>	<b>I</b>
<b>Obiettivi della tesi</b>	<b>1</b>
<b>Introduzione</b>	<b>3</b>
<b>Capitolo 1</b>	<b>5</b>
<b>Sistemi di accumulo di carica</b>	<b>5</b>
1.1 Introduzione	5
1.2 Capacitore	6
1.3 Supercapacitore	8
1.3.1 Substrati	11
1.3.2 Elettrodi	12
1.3.2.1 Tecniche di produzione degli elettrodi	15
1.3.3 Elettroliti	18
<b>Capitolo 2</b>	<b>21</b>
<b>Micro-supercapacitori</b>	<b>21</b>
2.1 Struttura e principi di funzionamento	21
2.2 Componenti del dispositivo	23
2.2.1 Substrato in PET-ITO	23
2.2.2 Elettrodi	23
2.2.2.1 Anodo (ZnO)	23
2.2.2.1.1 Tensioattivi	27
2.2.2.1.1.1 Classificazione dei tensioattivi	28
2.2.2.1.1.2 Formazione delle micelle	29
2.2.2.1.1.3 Influenza nel processo di elettrodeposizione	32
2.2.2.2 Catodo (rGO)	34
2.2.3 Elettrolita	37
<b>Capitolo 3</b>	<b>38</b>
<b>Parte Sperimentale</b>	<b>38</b>
3.1 Preparazione del substrato in PET-ITO	38
3.2 Elettrodeposizione	39

3.2.1	Apparato di elettrodeposizione	41
3.2.2	Scelta dei parametri operativi	43
3.3	Elettrolita gel	46
3.4	Costruzione del dispositivo finale	47
3.5	Tecniche di caratterizzazione	48
3.5.1	Diffrazione a raggi X (XRD)	48
3.5.2	Microscopia a scansione elettronica ad emissione di campo (SEM-FEG)	49
3.5.3	Interferometria a luce bianca (profilometro ottico)	50
3.5.4	Spettroscopia UV – Visibile (Trasmittanza)	51
3.5.5	Tecniche elettrochimiche	52
3.5.5.1	Voltammetria ciclica (CV)	52
3.5.5.2	Spettroscopia ad impedenza elettrochimica (EIS)	54
3.5.5.3	Carica / Scarica Galvanostatica (CD)	57
<b>Capitolo 4</b>		<b>60</b>
<b>Risultati e discussioni</b>		<b>60</b>
4.1	Elettrodeposizione di ZnO (anodo)	60
4.1.1	Effetto del tempo di deposizione	60
4.1.2	Influenza della natura e della concentrazione dei tensioattivi	69
4.1.2.1	Sodio dodecilsolfato SDS	73
4.1.2.2	Sodio dodecilbenzensolfonato SDBS	81
4.1.2.3	Sodio diottilsulfosuccinato AOT	86
4.1.2.4	Identificazione del miglior anodo	90
4.2	Catodo	95
4.2.1	Deposizione del catodo: elettrodeposizione	96
4.3	Elettrolita	101
4.3.1	Elettrolita gel a base SiO <sub>2</sub>	105
4.3.2	Elettrolita gel a base Nanoclay	108
<b>Capitolo 5</b>		<b>114</b>
<b>Conclusioni ed obiettivi futuri</b>		<b>114</b>
<b>Bibliografia</b>		<b>116</b>
<b>Ringraziamenti</b>		<b>120</b>





## Obiettivi della tesi

Lo studio svolto prevede la costruzione di un micro-supercapacitore asimmetrico composto da un anodo a base di ZnO ed un catodo a base di rGO; la combinazione di due materiali con differente natura di accumulo di carica permette quindi di ottenere dispositivi con migliori performance elettrochimiche.

Il dispositivo deve inoltre essere flessibile e trasparente: il substrato in PET-ITO garantisce flessibilità, fornita dal polietilentereftalato PET, ed ottime proprietà elettriche, garantite dall'ossido conduttore a base di indio e stagno ITO. La scelta del substrato in PET-ITO implica tuttavia una temperatura massima di utilizzo di 80°C durante la fabbricazione del dispositivo poiché il PET è un polimero amorfo trasparente e a tale temperatura avviene il fenomeno di transizione vetrosa che potrebbe compromettere la trasparenza e l'integrità finale del sistema.

L'applicazione desiderata per questo tipo di dispositivi è nel settore dell'elettronica indossabile: questa scelta implica l'esigenza del riempimento del dispositivo con elettroliti non liquidi, ma bensì allo stato semisolido per garantire durabilità per il dispositivo e sicurezza per l'uomo. La longevità è garantita dalla permanenza dell'elettrolita all'interno del dispositivo poiché viene ridotto il problema dell'evaporazione del solvente mentre la sicurezza per l'uomo è garantita dalla fase gel poiché in caso di rottura o apertura del dispositivo chiaramente non presenta problemi di colaggio o perdite (leakage).

La prima fase del lavoro sperimentale è incentrata sulla tecnica di elettrodeposizione per la formatura dell'anodo in ZnO, agendo sulla soluzione elettrolitica di deposizione con l'aggiunta di tensioattivi per variare la morfologia superficiale dei film preparati.

Successivamente è stato svolto uno studio sulla produzione del catodo in rGO, trattando l'effetto della variazione del tempo di deposizione sulle proprietà chimico-fisiche di interesse (capacità e trasparenza).

Infine sono stati studiati elettroliti con differenti cationi per individuare quale è più affine all'anodo in ZnO studiato precedentemente; sono stati quindi preparati due differenti elettroliti allo stato semisolido, variando l'elemento gelificante, silice e Nanoclay. I due elettroliti gel sono stati quindi inseriti all'interno di due dispositivi e si è quindi terminato lo studio con la loro caratterizzazione.



## Introduzione

In questi ultimi anni i dispositivi elettronici hanno visto una progressiva miniaturizzazione che ha portato a dover progettare e produrre in maniera efficace sensori e strumenti che solo 15 anni fa sembravano non realizzabili.

Sono innumerevoli i dispositivi elettronici che ci accompagnano quotidianamente, basti pensare a smartphone e notebook che ormai sono diventati oggetti essenziali per svolgere alcune attività, oppure a dispositivi indossabili che sono in grado di monitorare le condizioni fisiche ed i propri progressi negli allenamenti, rivolti non solo ad uno specifico gruppo di persone ma a chiunque.

I vari dispositivi in commercio non vengono valutati solamente in base alle varie funzionalità che li contraddistinguono ma anche in base all'estetica: difatti grandi aziende che operano nel settore tecnologico cercano di rendere più appetibili i propri dispositivi inserendo dettagli con metalli pregiati, elementi trasparenti e colori sgargianti per poter attirare quella parte di pubblico che sceglie il dispositivo valutando principalmente l'aspetto estetico ed in seconda battuta anche il contributo tecnologico.

Il campo dell'elettronica sta quindi sempre più investendo nella produzione di dispositivi indossabili, flessibili e adatti ad ogni utilizzo, compresa l'applicazione nel settore tessile della moda. Proprio in questo settore vi è un continuo aumento della domanda di dispositivi elettronici portatili, per i quali non vengono richieste solamente ottime proprietà elettriche, longevità e durabilità nel tempo, ma anche flessibilità, leggerezza, confort e trasparenza.

In particolare la categoria emergente dei tessuti intelligenti E-textiles presenta una componente elettronica inserita nei filati e nei tessuti, i quali sono poi integrati e progettati negli abiti. Le batterie su supporto rigido sono ampiamente utilizzate per queste applicazioni e disponibili in commercio, abbinati con altri dispositivi, in grado di svolgere funzioni che vanno dal controllo della temperatura corporea, alla diagnosi medica ed al monitoraggio di parametri vitali durante l'attività sportiva; tuttavia la rigidità del supporto limita la libertà di movimento e quindi il diffondersi di questi dispositivi.

Il dispositivo elettronico portatile ideale dovrebbe essere prodotto in modo da poter essere facilmente integrato in un indumento senza sacrificare la morbidezza, la leggerezza ed il confort dello stesso.

Per questo scopo devono quindi essere considerati necessariamente dispositivi elettronici realizzati su substrati flessibili. Inoltre, per migliorare l'appetibilità e l'applicabilità di questi dispositivi è necessario puntare su sistemi "stand-alone" in grado di lavorare in

qualsiasi ambiente e condizione senza avere la necessità di connettersi alla rete (fornendo così maggiore libertà di utilizzo all'utente). Per far questo è necessario quindi produrre dispositivi in cui siano presenti sia sistemi che producano energia sia sistemi che l'accumolino e la rendano disponibile al bisogno. Una valida alternativa è rappresentata dallo sfruttamento dell'energia solare, attraverso l'utilizzo di celle solari fotovoltaiche abbinate ad un sistema di accumulo energetico.

In questo lavoro di tesi saranno considerati sistemi formati dall'accoppiamento di un sistema di accumulo (supercapacitore) con una cella solare fotovoltaica Dye-Sensitized Solar Cell che grazie alle sue proprietà (trasparenza, colorazione) risulta una tecnologia appetibile anche dal punto di vista estetico.

Il sistema finale ottimizzato per applicazioni portatili dovrà tenere in considerazione tre proprietà fondamentali: flessibilità, ridotte dimensioni e trasparenza.

# Capitolo 1

## Sistemi di accumulo di carica

### 1.1 Introduzione

I supercapacitori elettrochimici (ES) sono sistemi di accumulo molto interessanti per i sistemi elettronici portatili e per le applicazioni nel settore automobilistico, grazie alla loro elevata potenza specifica e durabilità [1-4].

Come mostrato in Figura 1, i supercapacitori si posizionano in una fascia intermedia tra le batterie ed i capacitori convenzionali.

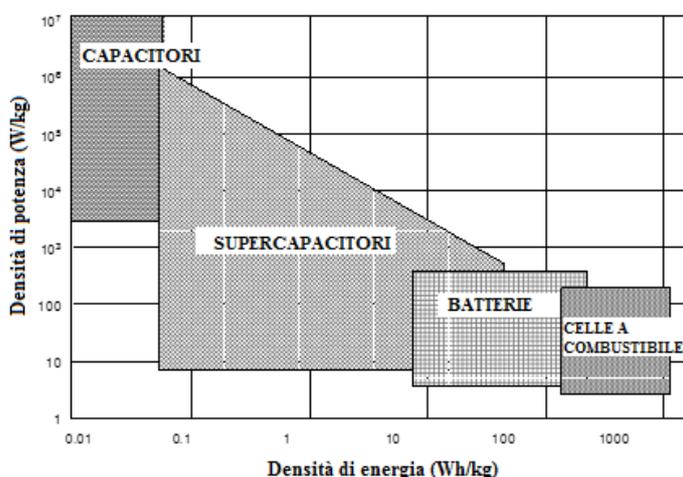


Figura 1 - Grafico di Ragone per i dispositivi di accumulo di energia [2]

Le batterie presentano lunghi tempi di ricarica e vengono tipicamente utilizzate al fine di fornire la massima energia possibile, accumulando la carica sugli elettrodi tramite reazioni faradiche e rilasciandola gradualmente nel tempo; i supercapacitori accumulano invece la carica in tempi molto brevi grazie sia a meccanismi di doppio strato elettrico che pseudocapacitivi, ottenendo potenze specifiche elevate, a discapito della densità di energia specifica.

Un'altra proprietà fondamentale che differenzia le batterie rispetto ai supercapacitori è la durabilità: le batterie presentano un numero limite di cicli carica/scarica a causa dei continui fenomeni di deposizione e migrazione degli ioni sulle superfici degli elettrodi, che provocano un invecchiamento del sistema; i supercapacitori possono invece essere sottoposti teoricamente ad infiniti cicli di carica/scarica senza presentare cali drammatici di prestazione [1-4].

Si riassume in Tabella 1 il confronto tra batterie e supercapacitori.

Tabella 1 - Confronto tra batteria e supercapacitore (dati forniti da Maxwell Technologies)

<b>Proprietà</b>	<b>Batteria agli ioni di litio</b>	<b>Supercapacitore</b>
Tempo di ricarica	10 – 60 minuti	1 – 30 secondi
Tempo di scarica	0,3 – 3 ore	$10^{-3}$ – $10^{-6}$ secondi
Energia specifica (Wh/Kg)	> 100	3 – 6
Potenza specifica (Wh/Kg)	1000 – 3000	Fino a 10000
Voltaggio cella	3,6 – 3,7 V	2,3 – 2,7 V
Durabilità	3 – 5 anni	5 – 10 anni
Efficienza carica/scarica	0,70 – 0,85	> 0,95
Temperatura di utilizzo	-20°C – 60°C	-40°C – 60°C

Le differenze fra una batteria ed un supercapacitore sono quindi marcate e questi due sistemi non possono essere considerati intercambiabili o applicabili per una stessa applicazione, ma al massimo complementari.

Viceversa rispetto ad un condensatore convenzionale, il supercapacitore utilizza elettrodi con un'area superficiale effettiva maggiore ed uno strato dielettrico più sottile, che portano così ad una capacità maggiore. Il risultato finale è quindi un dispositivo con una elevata potenza specifica e un incremento dell'energia specifica.

## 1.2 Capacitore

Un condensatore convenzionale è composto da due elettrodi, un elettrolita ed un separatore dielettrico che isola elettricamente i due elettrodi; quando viene applicata una differenza di potenziale, le cariche si orientano o migrano verso l'elettrodo di carica opposta, si accumulano sulla sua superficie e vengono mantenute distanziate da un separatore, producendo quindi un accumulo di cariche su entrambe le interfacce (Figura 2) <sup>[1]</sup>.

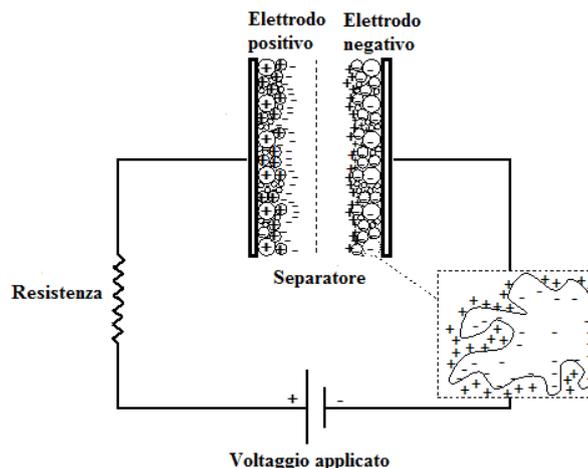


Figura 2 - Schema di un capacitore elettrochimico a doppio strato

È possibile quindi misurare la capacità elettrica  $C$  del sistema, definita come il rapporto tra la carica  $Q$  accumulata e il voltaggio  $V$  applicato:

$$C = \frac{Q}{V} \quad (1)$$

Per un capacitore convenzionale planare, la capacità  $C$  è direttamente proporzionale all'area superficiale di ogni elettrodo ed inversamente proporzionale alla loro distanza:

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{A}{D} \quad (2)$$

dove  $\varepsilon_0$  e  $\varepsilon_r$  corrispondono alle costanti di permittività elettrica rispettivamente del vuoto e del materiale posto tra i due elettrodi; per ottenere quindi un capacitore caratterizzato da un'alta capacità elettrica, è necessario minimizzare la distanza tra i due elettrodi ed aumentare la loro area superficiale, che corrisponde alla superficie attiva porosa dell'elettrodo.

Le due proprietà fondamentali di un capacitore sono la densità di energia e di potenza; la loro misura può essere calcolata come quantità per unità di massa o per unità di volume [2,5].

L'energia  $E$  accumulata è direttamente proporzionale alla sua capacità:

$$E = \frac{1}{2} CV^2 = \frac{QV}{2} \quad (3)$$

La potenza  $P$  del sistema corrisponde all'energia spesa per unità di tempo, dipende dal voltaggio massimo applicabile alla cella, ed è espressa come:

$$P_{max} = \frac{V^2}{4 * ESR} \quad (4)$$

Al denominatore è presente il termine ESR, detto Equivalent Series Resistance: si tratta della somma di tutte le resistenze presenti nel sistema, identificabili come resistenza ionica dell'elettrolita e del separatore, resistenze elettriche degli elettrodi e resistenza all'interfaccia tra gli elettrodi e l'elettrolita.

Osservando quindi le equazioni (2) e (4), si può affermare che l'aumento di capacità e di potenza in un condensatore possono essere conseguiti <sup>[5]</sup>:

- scegliendo materiali dielettrici caratterizzati da un'alta costante di permittività  $\epsilon_r$ ;
- aumentando il rapporto  $\frac{A}{D}$ , ossia riducendo lo spessore del dielettrico ed aumentando l'area superficiale effettiva dei due elettrodi (utilizzo di un materiale poroso);
- mantenendo basso il valore di ESR.

### 1.3 Supercapacitore

I supercapacitori possono essere divisi in tre classi: supercapacitori elettrochimici a doppio strato (EDLS), pseudosupercapacitori o supercapacitori faradici FS e supercapacitori ibridi HS; ogni classe è caratterizzata da un meccanismo differente di accumulo della carica.

La capacità elettrica di un supercapacitore a doppio strato è associata ad un accumulo di carica elettrostatica all'interfaccia e non presenta alcun meccanismo di ossidazione/riduzione o processo di intercalazione di ioni all'interfaccia. Applicando quindi un voltaggio al dispositivo, l'EDLS accumula cariche sulle superfici degli elettrodi sfruttando la formazione di un doppio strato elettrico: gli ioni presenti nell'elettrolita

diffondono tramite il separatore nei pori degli elettrodi di carica opposta, ottenendo così un doppio strato su entrambe le superfici degli elettrodi (Figura 3) [1-5].

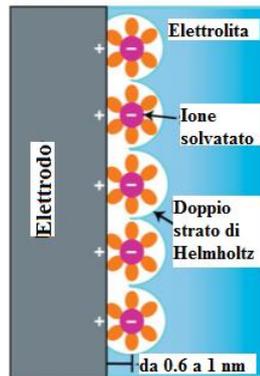


Figura 3 - Schema di accumulo di carica in un EDLS

L'accumulo di carica è altamente reversibile e permette di mantenere un'alta efficienza del supercapacitore e fino a  $10^6$  cicli di carica/scarica.

Identificando le due superfici degli elettrodi come  $E_{S1}$  e  $E_{S2}$ , gli anioni come  $A^-$  e i cationi  $C^+$ , l'interfaccia elettrodo/elettrolita come //, il processo di carica/scarica può essere espresso come:



I supercapacitori faradici FS, detti anche pseudocapacitori, presentano meccanismi differenti di accumulo di carica: quando viene applicato un potenziale al FS, l'accumulo di carica avviene grazie a processi di intercalazione di ioni nel reticolo cristallino dell'elettrodo e a reazioni faradiche redox veloci e reversibili sulla superficie dell'elettrodo (Figura 4) [1-5].

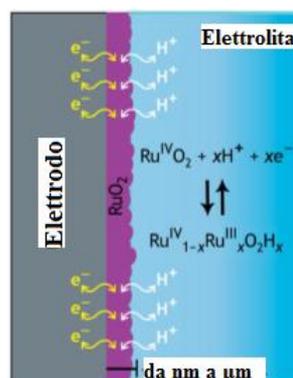


Figura 4 - Schema di accumulo di carica in un FS

Questi meccanismi vengono utilizzati anche dalle batterie e difatti questa tipologia di capacitori presenta non solo un voltaggio operativo maggiore rispetto ai EDLS, ma anche un aumento della capacità elettrica specifica; tuttavia i FS soffrono di una densità di potenza relativa piuttosto bassa poiché il meccanismo faradico è più lento rispetto a quello del doppio strato elettrico.

L'ultima categoria di supercapacitori è quella dei supercapacitori ibridi HS; questa classe sfrutta i vantaggi di entrambi i meccanismi di carica descritti precedentemente al fine di ottenere un dispositivo con performance migliori; utilizzando quindi sia il meccanismo dei FS che dei EDLS, è possibile configurare un supercapacitore che presenti elevati valori sia di densità di energia che di potenza, senza rinunciare ad una elevata longevità del dispositivo, combinando quindi i pregi della batteria con quelli del condensatore convenzionale.

La ricerca per ora ha presentato tre differenti tipologie di supercapacitori ibridi in base alla loro configurazione: asimmetrici, compositi e battery-type.

La configurazione asimmetrica combina semplicemente due elettrodi di natura differente per incrementare le proprietà elettriche del dispositivo assemblato.

La configurazione composito è caratterizzata da un substrato a base carboniosa (solitamente nanotubi e grafene), combinato con materiali polimerici o ossidi metallici; si ottiene così in un solo elettrodo un accumulo di carica sia fisico (EDLS) che chimico (FS): il materiale carbonioso incrementa notevolmente l'area superficiale effettiva e facilita la formazione del doppio strato elettrico mentre il polimero/ossido metallico contribuisce all'incremento della capacità elettrica del sistema.

La configurazione battery-type richiama l'architettura asimmetrica, ossia l'abbinamento di due elettrodi differenti: uno in grado di fornire le caratteristiche energetiche tipiche delle batterie, l'altro che possiede la potenza, la longevità e i tempi di ricarica tipici dei supercapacitori; un sistema esemplificativo è composto da un elettrodo di natura carboniosa e l'altro da materiale composito a base di  $\text{Ni(OH)}_2$ -LTO ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ )<sup>[5]</sup>.

### 1.3.1 Substrati

Negli ultimi anni si è assistito ad una notevole evoluzione dei dispositivi elettronici ed uno dei trend più affrontati riguarda la portabilità. Oltre quindi ai tradizionali substrati metallici, ne sono stati prodotti di nuovi per rispondere alla forte domanda di dispositivi di accumulo di carica flessibili, economici, leggeri e in grado di rispettare l'ambiente.

I substrati metallici sono i più utilizzati per via delle loro eccellenti proprietà come la conducibilità elettrica, abbinate a buone proprietà meccaniche, che li rendono particolarmente adatti per batterie e supercapacitori.

I substrati in fibra di carbonio sono uno dei materiali innovativi introdotti recentemente; questa tipologia di substrato è composta da un network di microfibre di carbonio ed è già ampiamente adottata per sistemi come le celle a combustibile. Per i sistemi di accumulo di energia si possono rivelare come ottimi substrati per elettrodi a base di ossidi metallici. La struttura formata dalle fibre di carbonio è caratterizzata da una grande quantità di macropori, che permettono il trasferimento di cariche e la diffusione dell'elettrolita al suo interno, migliorando così notevolmente le proprietà elettrochimiche.

I fogli di carta sono stati introdotti recentemente nei dispositivi elettronici flessibili grazie appunto all'elevata flessibilità di questo substrato: diversi studi hanno rivelato che la carta è anche un ottimo substrato su cui depositare materiale elettroattivo, come ad esempio nanotubi di carbonio. Vista inoltre la richiesta di dispositivi economici, la scelta della carta permette un notevole risparmio rispetto a substrati come la fibra di carbonio.

Dal punto di vista economico, anche i substrati spugnosi a base di fibre in poliestere appartengono alla categoria dei substrati a basso costo: le fibre polimeriche che formano il materiale forniscono alla struttura una elevata porosità e facilità di assorbimento di elettrolita per aumentare quindi l'area specifica dell'elettrodo; le fibre intrecciate tra loro forniscono inoltre un materiale continuo, senza interruzioni, dotato di buone proprietà meccaniche e di flessibilità.

L'elevata porosità dei substrati spugnosi permette la deposizione di elevate quantità di materiale elettroattivo per unità di area.

Un materiale che si distingue rispetto a quelli proposti è il substrato tessile, che può essere composto sia da fibre sintetiche che naturali: questo materiale presenta oltre alla flessibilità e buone proprietà meccaniche, anche la resistenza ad allungamento; questa proprietà,

specialmente per applicazioni in dispositivi elettronici portatili, è fondamentale perché anche se le fibre vengono tirate, non viene interrotta la continuità del substrato.

Si riassumono in Tabella 2 i vantaggi e gli svantaggi dei substrati discussi.

Tabella 2 - Confronto dei vari substrati per supercapacitori

<b>Substrato</b>	<b>Costo</b>	<b>Conducibilità</b>	<b>Flessibilità</b>	<b>Area superficiale</b>	<b>Peso</b>
<b>metallico</b>	Medio	Alta	Alta	Bassa	Alto
<b>fibra di carbonio</b>	Medio	Alta	Media	Media	Basso
<b>carta</b>	Medio	Bassa	Alta	Media	Basso
<b>tessile</b>	Basso	Bassa	Alta	Alta	Basso
<b>spugnosi</b>	Basso	Bassa	Alta	Alta	Basso

### 1.3.2 Elettrodi

Prima di trattare le varie tipologie di elettrodi, è necessario fare una distinzione fondamentale dei supercapacitori, introducendo quindi il concetto di supercapacitore simmetrico ed asimmetrico. La differenza fra le due categorie consiste semplicemente nel fatto che i primi hanno entrambi gli elettrodi costituiti dallo stesso materiale, mentre quelli asimmetrici presentano due elettrodi di natura differente. I materiali che costituiscono gli elettrodi possono essere raggruppati in tre categorie: materiali carboniosi con alta area specifica, polimeri conduttori e ossidi metallici.

I materiali carboniosi sono i più diffusi perché presentano numerosi vantaggi: oltre a fornire un'elevata area superficiale, sono caratterizzati da un basso costo e nulla tossicità, alta stabilità chimica, buona conduttività elettrica, ampio range di temperatura di utilizzo e tecniche di deposizione più consolidate rispetto a quelle adottate per altri materiali <sup>[6]</sup>.

Normalmente i materiali carboniosi presentano un meccanismo di accumulo di carica di tipo EDLS e per ottenere le migliori prestazioni possibili è quindi necessario disporre di un'elevata area superficiale; si adottano quindi carboni attivi, aerogel, nanotubi, nanofibre e grafene. I carboni attivi sono i più economici e posseggono un'area superficiale maggiore rispetto ad altri classici materiali carboniosi, tuttavia presentano una distribuzione irregolare della dimensione dei pori <sup>[7]</sup>.

Attualmente la ricerca pone una maggiore attenzione allo sviluppo di sistemi costituiti da nanotubi, nanofibre e grafene perché presentano una conduzione elevata ed una struttura controllata ed accessibile di mesopori per un utilizzo più efficiente dell'area superficiale. Recentemente è stata inoltre presa in considerazione la possibilità di funzionalizzare la superficie carboniosa al fine di aumentare ulteriormente la capacità specifica, ottenere una distribuzione ottimale della dimensione dei pori ed aumentare l'area superficiale; è possibile infatti variare la superficie con differenti gruppi funzionali o eteroatomi, favorendo l'adsorbimento ed il trasporto di ioni all'interfaccia e all'interno dei micropori oppure agendo sull'idrofilicità/idrofobicità degli elettrodi rispetto all'elettrolita adottato. I polimeri conduttori CP presentano differenti vantaggi: un costo non elevato, basso impatto ambientale, alta conducibilità nello stato drogato, ampio range di voltaggio applicabile, elevata capacità di accumulare energia e controllo di reazioni redox tramite modificazioni chimiche.

I polimeri possono essere caricati sia positivamente che negativamente tramite inserzione di ioni nella matrice polimerica (doping), mostrando un meccanismo faradico di accumulo di carica.

È possibile realizzare supercapacitori basati su polimeri conduttori con tre configurazioni differenti in base all'abbinamento degli elettrodi differentemente dopati: *tipo I*, *tipo II*, *tipo III*.

La configurazione di *tipo I* è simmetrica e presenta entrambi gli elettrodi *p*-drogati. La configurazione di *tipo II* è asimmetrica e si utilizzano due elettrodi *p*-drogati che presentano un range di potenziale di ossidazione/riduzione differente (come materiali vengono utilizzati principalmente polipirrolo, politiofene e polianilina). La configurazione di *tipo III* è simmetrica, presenta due elettrodi costituiti dallo stesso polimero (ad esempio il poli(3-fluorofenil)tiofene) ma drogati rispettivamente *p* e *n*; grazie a questa peculiarità, il sistema è considerato tra i più avanzati e performanti per quanto riguarda la densità di energia accumulabile <sup>[1,2,6]</sup>.

Lo svantaggio principale che caratterizza i materiali polimerici consiste nei fenomeni di swelling/shrinking (rigonfiamento/contrazione) che possono avvenire durante i processi di intercalazione e migrazione di ioni, che incidono sul numero massimo di cicli possibili di carica/scarica compromettendo le proprietà del dispositivo finale.

L'ultima categoria di materiali corrisponde agli ossidi metallici MO; anche questa classe adotta un meccanismo faradico per accumulare carica grazie a reazioni redox ed a fenomeni di intercalazione/migrazione.

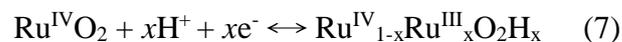
Gli ossidi metallici possono garantire una densità di energia maggiore rispetto ai materiali carboniosi ed una stabilità elettrochimica migliore rispetto ai materiali polimerici.

Affinché un ossido metallico sia adatto come elettrodo è necessario che:

- l'ossido sia un ottimo conduttore elettrico;
- il metallo presenti due o più stati di ossidazione che coesistano senza indurre alcun cambio di fase o modifiche irreversibili nella struttura tridimensionale;
- vi sia la libertà di intercalazione degli ioni nel reticolo cristallino, permettendo la riduzione dell'ossigeno e la sua ossidazione all'esterno del reticolo.

L'ossido metallico più utilizzato è l'ossido di rutenio RuO<sub>2</sub> poiché presenta un'ampia finestra di potenziale, un'alta reversibilità delle reazioni redox, tre stati di ossidazione distinti e accessibili in un range di 1.2 V, alta mobilità degli ioni nel reticolo e buona stabilità termica.

L'utilizzo di un elettrolita acido permette di mostrare il comportamento dell'ossido metallico: si verifica un rapido trasferimento reversibile di elettroni accompagnato da un elettro-adsorbimento di protoni sulla superficie dell'elettrodo RuO<sub>2</sub>, variando lo stato di ossidazione da Ru(III) a Ru(IV). La reazione descritta è riportata di seguito:



Oltre all'ossido di rutenio, la ricerca ha rivolto particolare attenzione anche allo sviluppo di sistemi con ossido di manganese MnO<sub>2</sub> e ossido di zinco ZnO, soluzioni più economiche ma comunque prestanti [2].

Si riassumono in Figura 5 le varie tipologie di supercapacitori con i materiali impiegati fino ad ora discussi.

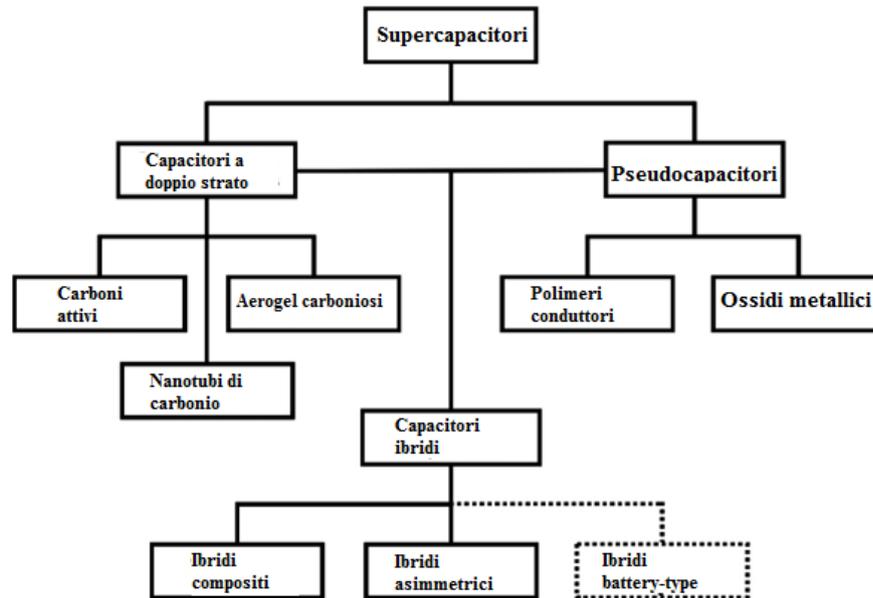


Figura 5 - Schematizzazione dei supercapacitori

### 1.3.2.1 Tecniche di produzione degli elettrodi

Sono disponibili differenti tecniche per la produzione di elettrodi per supercapacitori:

- Sputtering;
- Chemical Vapour Deposition (CVD) e Electrostatic Spray-Assisted Vapour Deposition (ESAVD);
- Layer-By-Layer deposition (LBL);
- Ink-jet printing, litografia e fotolitografia;
- Deposizione elettroforetica ed elettrochimica;
- Reactive Ion Etching (RIE);
- Laser-Scribed Graphene (LSG).

Lo sputtering, detto anche polverizzazione catodica, consiste nell'emissione di atomi, ioni o frammenti molecolari provenienti da un materiale bersaglio, bombardato con un fascio di particelle energetiche: gli atomi emessi dal bersaglio si riconsolidano sulle superfici interne della camera e sul campione da trattare, ottenendo quindi un film di ottima qualità. Questa tecnica produce tuttavia film senza alcuna porosità interna, inibendo il trasporto ionico nel capacitore e limitando quindi le sue prestazioni finali.

La Chemical Vapour Deposition (CVD) è una delle tecniche più adottate nel settore elettronico ed optoelettronico poiché permette un'alta velocità di deposizione con la

formazione di uno strato omogeneo, puro e controllabile morfologicamente, caratteristiche difficilmente ottenibili per altre vie sintetiche. Il metodo si basa sull'introduzione di un precursore molecolare sotto forma gassosa e la sua successiva decomposizione sulla superficie del substrato mediante l'uso di un gas di trasporto, che agevola inoltre l'allontanamento dei prodotti di decomposizione indesiderati dalla superficie del campione.

Una variante di questo processo consiste nell'Electrostatic Spray-Assisted Vapour Deposition (ESAVD), la cui peculiarità consiste nell'inserimento del precursore nella camera e la deposizione sul substrato avviene tramite l'applicazione di un campo elettrostatico.

La tecnica Layer-by-layer deposition (LBL) si rivela interessante proprio per la formatura di elettrodi a film sottile poiché garantisce l'ottenimento di superfici altamente porose, permeabili agli ioni, che incrementano quindi la densità di energia degli elettrodi. Il metodo si basa sulla deposizione di numerosi strati uno sopra l'altro, alternando opportunamente i materiali di carica opposta e lavando il tutto tra uno passaggio e l'altro; i vantaggi che contraddistinguono questa tecnica sono la semplicità di esecuzione, il basso costo, l'alto grado di controllo dello spessore e la grande varietà di materiali che possono essere depositati per LBL.

L'Ink-jet printing è un'altra tecnica molto utilizzata per la fabbricazione di film sottili funzionali applicabili nelle celle solari, transistor, sensori e devices di accumulo di energia; questa tecnologia permette di trasferire in maniera controllata il materiale da depositare sul substrato senza che vi sia necessariamente un diretto contatto. Sullo stesso principio si basano anche la litografia e la fotolitografia, tecniche più costose ma in grado di fornire una precisione maggiore di deposizione e di controllare la morfologia di crescita del film depositato.

Le deposizioni elettrochimica ed elettroforetica sono tecniche molto versatili ed economiche perché per eseguirle non è necessario disporre di un'apparecchiatura complessa ed inoltre sono processi facilmente scalabili, compatibili quindi con una produzione su larga scala.

In particolare la deposizione elettroforetica prevede la realizzazione del film di materiale attraverso l'utilizzo di una sospensione stabile di particelle di tale materiale con forma e dimensioni richieste. Attraverso l'applicazione di un campo elettrico queste particelle migrano fino all'elettrodo sui cui saranno depositate. Al contrario invece, nel caso di

processi di deposizione elettrochimici, il film di materiale sarà realizzato partendo da una soluzione dei precursori del materiale stesso. Attraverso l'ottimizzazione dei parametri di deposizione come ad esempio potenziale applicato, corrente e tempo, possono così essere realizzati, attraverso reazioni elettrochimiche sull'elettrodo, film di materiale con proprietà morfologiche ed elettroniche differenti.

Possono essere utilizzate entrambe le tecniche per la produzione di film sottili di materiali sia a base carboniosa che di ossidi metallici. L'unica difficoltà che si presenta nell'applicazione di queste tecniche consiste nell'individuare i giusti parametri operativi di deposizione per ottenere film di spessore e morfologia desiderati del materiale depositatosi sull'elettrodo. Verrà utilizzata in questo studio la deposizione elettrochimica per la produzione degli elettrodi.

La tecnica Reactive Ion Etching (RIE) consiste nell'attacco chimico anisotropico della superficie del substrato non solo per conferirgli un'elevata porosità ma anche per penetrarlo ed intercalare ioni al suo interno. Questa tecnica viene utilizzata maggiormente nella lavorazione di wafer di silicio, tuttavia qualche gruppo di ricerca ha provato ad adattare questo metodo al campo dei supercapacitori, ottenendo comunque risultati soddisfacenti.

L'ultima tecnica presa in analisi è la Laser-Scribed Graphene (LSG): si deposita un film di ossido di grafene GO sopra ad un substrato tramite drop-casting o filtrazione assistita da vuoto, si lascia essiccare il film per almeno 24 ore e si prosegue quindi applicando questo film sopra ad un CD o DVD. A questo punto avviene la fase più interessante del processo: il GO viene sottoposto ad un trattamento laser che riduce il grafene, con la rimozione di tutte le specie contenenti ossigeno ed il ripristino della struttura  $sp^2$  originaria del carbonio. Si riporta in Figura 6 il film flessibile di ossido di grafene di forma circolare con 100 micro-supercapacitori in ossido di grafene ridotto.

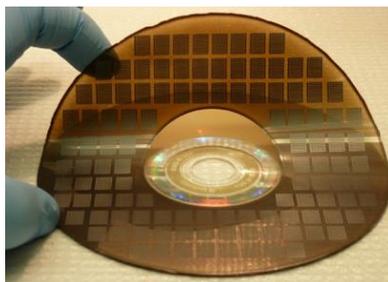


Figura 6 - 100 micro-supercapacitori ottenuti su substrato flessibile [6]

### 1.3.3 Elettroliti

Gli elettroliti utilizzati nei supercapacitori possono essere classificati in tre categorie: acquosi, organici e liquidi ionici; i criteri fondamentali nella scelta sono principalmente due, la conduttività ionica e la stabilità elettrochimica.

Gli elettroliti acquosi sia acidi (ad esempio  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) che basici (ad esempio  $\text{KOH}$ ) presentano una conduttività più elevata rispetto a quelli organici e forniscono così al sistema una densità di potenza maggiore; tuttavia presentano un basso range disponibile di voltaggio, fino a 2 V, compromettendo la densità massima di energia accumulabile. È possibile inoltre variare il pH dell'elettrolita acquoso per garantire la maggiore stabilità possibile del sistema, specialmente quando sono presenti elettrodi a base di ossidi metallici [2-5].

Gli elettroliti organici vengono scelti quando si vuole incrementare la densità di energia del sistema; grazie al suo ampio range di stabilità elettrochimica, è possibile arrivare a voltaggi fino a 4 V.

Gli elettroliti più utilizzati sono a base di acetonitrile o propilene carbonato: l'acetonitrile può dissolvere una grande quantità di sali rispetto ad altri solventi, tuttavia presenta problemi dal punto di vista ambientale e tossicologico; gli elettroliti a base di policarbonati possono essere definiti "green" e offrono buone prestazioni, range di temperatura di utilizzo e stabilità elettrochimica.

I liquidi ionici si ottengono dalla fusione di sali; si tratta di una categoria interessante per l'applicazione nei supercapacitori poiché presentano una bassa tensione di vapore, alta stabilità termica e chimica, bassa infiammabilità ed un'elevata stabilità elettrochimica, con un range di potenziale compreso tra 3 e 5 V a seconda del sale adottato.

I liquidi ionici più utilizzati sono l'imidazolo, la pirrolidina e i sali d'ammonio quaternario coordinato con anioni quali tetrafluoroborato, trifluorometansolfonato o esafluorofosfato [5].

Dato che i liquidi ionici sono privi di solvente, gli ioni non presentano gusci di solvatazione, perciò mantengono una loro dimensione ben definita; grazie a questa caratteristica, è possibile eseguire uno studio dettagliato della morfologia dell'elettrodo sfruttando il fenomeno della setacciatura ionica (Ion Sieving) [7].

I liquidi ionici sono elettroliti ad elevata viscosità e, specialmente a temperature inferiori a quella ambientale, sono affetti da valori di ESR elevati, con un conseguente calo di potenza del dispositivo in cui vengono applicati.

Esistono due soluzioni per risolvere questo problema:

- dissoluzione dei sali in solventi organici, con la perdita però dell'elevata affidabilità del sistema;
- miscele di liquidi ionici differenti con proprietà, modificabili a seconda della composizione.

Si deve inoltre ricordare che i liquidi ionici risentono fortemente della presenza di acqua: è sufficiente una piccola percentuale ( $> 0.002\%$ ) per osservare un calo drastico della conducibilità, viscosità e stabilità elettrochimica.

Nella Figura 7 sono confrontati i voltaggi operativi degli elettroliti organici ionici rispetto a quelli ionici <sup>[5]</sup>.

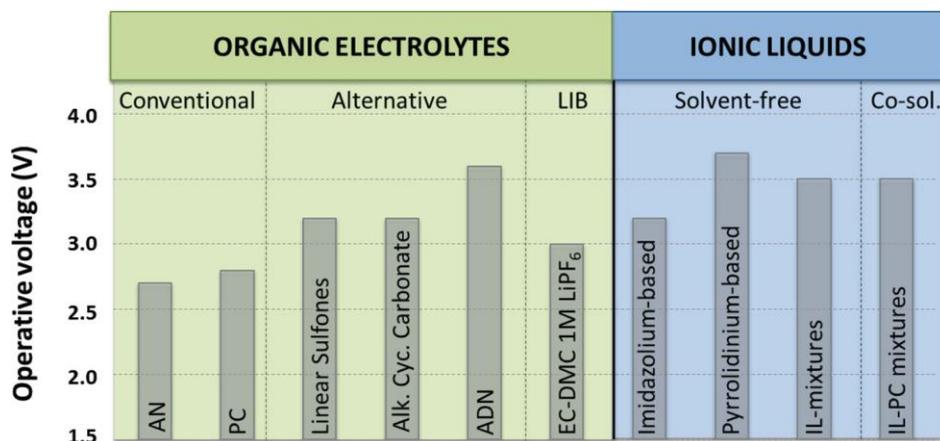


Figura 7 - Confronto tra i voltaggi operativi di elettroliti organici e liquidi ionici  
 AN (acetonitrile), PC (propilene carbonato), Alk. Cyc. Carbonate (carbonato ciclico alchilato), ADN (adiponitrile), LIB (a base litio), EC (etilene carbonato), DMC (dimetil carbonato), IL (liquidi ionici)

Nei tradizionali accumulatori di carica è solitamente presente un altro elemento fondamentale, il separatore: questo componente permette la migrazione degli ioni elettrolitici in direzione degli elettrodi ed impedisce contemporaneamente il passaggio di corrente da un elettrodo all'altro, mantenendo così il sistema carico. La maggior parte dei separatori sono ideati principalmente per l'impiego nelle batterie, perciò è necessaria un'accurata valutazione delle loro caratteristiche per poterli utilizzare nel campo dei supercapacitori al fine di ottenere risultati soddisfacenti.

Nei sistemi dotati di elettroliti organici, si impiegano solitamente separatori polimerici, ad esempio polipropilene, o fibre di cellulosa; per elettroliti acquosi la scelta ricade su separatori a ceramici o in fibra di vetro.

## Capitolo 2

### Micro-supercapacitori

La necessità di realizzare dispositivi elettronici portatili implica per questioni di peso e di ingombro la miniaturizzazione dei tradizionali sistemi energetici conosciuti. Inoltre la produzione di dispositivi di piccole dimensioni produce anche una riduzione dei costi per la quantità di materiale da considerare. Uno degli esempi che negli ultimi anni ha generato grande interesse è legato al processo di miniaturizzazione di supercapacitori a micro-supercapacitori con particolare attenzione alle proprietà dei materiali presenti in questi dispositivi. I micro-supercapacitori si basano su elettrodi a film sottile e presentano densità di potenza superiori rispetto alle micro-batterie. Inoltre la realizzazione di sistemi di accumulo come i micro-supercapacitori di piccole dimensioni faciliterebbe la loro integrazione in sistemi elettronici miniaturizzati (come micro-batterie o micro sistemi di produzione energetica). Quindi, allo scopo di produrre dispositivi flessibili per applicazioni portatili, il lavoro di seguito riportato considererà i micro-supercapacitori.

#### 2.1 Struttura e principi di funzionamento

L'obiettivo di questo studio è la produzione di un dispositivo asimmetrico, composto da:

- substrato a base di ossido di indio e stagno  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$  ITO supportato su polietilentereftalato PET (PET-ITO);
- anodo in  $\text{ZnO}$ , con accumulo di carica pseudocapacitivo;
- catodo in ossido di grafene ridotto (rGO), con accumulo di carica tramite doppio strato elettrico;
- elettrolita gel;
- sigillante polimerico che funge da separatore.

Si mostra in Figura 8 la struttura ed il funzionamento del dispositivo finale.

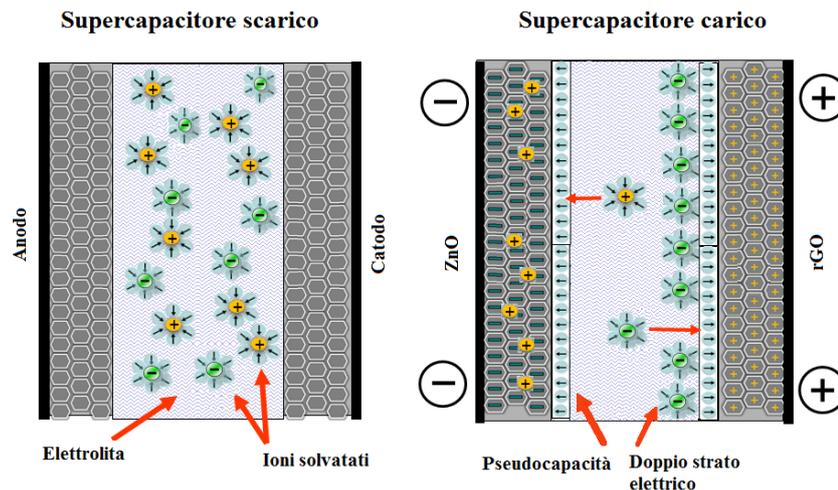


Figura 8 – Struttura e funzionamento del micro-supercapacitore asimmetrico prodotto

Il supercapacitore elettrochimico proposto presenta quindi due differenti principi di accumulo di carica.

L'anodo in ZnO appartiene alla categoria degli elettrodi pseudocapacitivi: l'accumulo di carica è di tipo faradico ed avviene tramite il fenomeno reversibile di intercalazione degli ioni sulla superficie disponibile dell'elettrodo; la pseudocapacità consiste quindi solamente in uno scambio di carica tra l'elettrolita e l'elettrodo, dovuto alla solvatazione ed alla desolvatazione degli ioni. Non avviene alcuna reazione chimica tra lo ione adsorbito e gli atomi che costituiscono la struttura cristallografica dell'elettrodo.

Il catodo in rGO appartiene invece alla categoria degli elettrodi a doppio strato, ossia la carica viene accumulata sulla superficie dell'elettrodo tramite doppio strato elettrico.

Applicando un determinato potenziale al dispositivo, gli anioni dell'elettrolita dispersi casualmente migrano in direzione del catodo: sulla superficie dell'elettrodo si formano così due strati differenti, uno adsorbito ed uno diffusivo, secondo il modello di Stern mostrato in Figura 9.

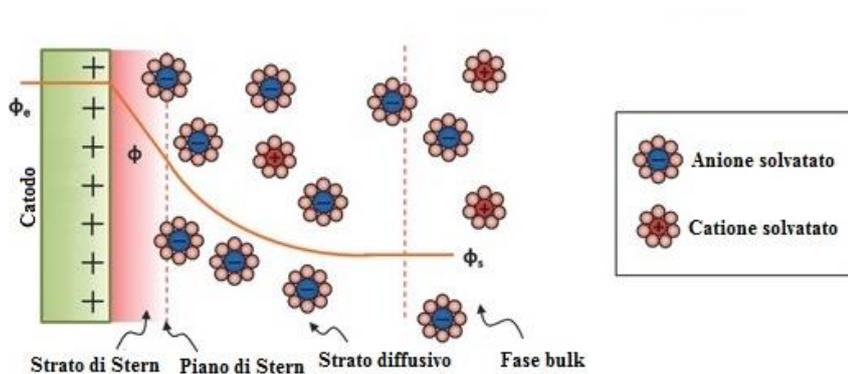


Figura 9 - Modello di Stern

Il modello di Stern, come già detto, presenta due strati di accumulo di cariche:

- strato di Stern, nel quale gli ioni sono fisicamente adsorbiti sulla superficie dell'elettrodo ed il potenziale cala drasticamente allontanandosi da esso;
- strato diffusivo o di Gouy-Chapman, nel quale il potenziale ha una caduta minore e gli ioni sono meno concentrati man a mano che ci si allontana dall'elettrodo.

## **2.2 Componenti del dispositivo**

### *2.2.1 Substrato in PET-ITO*

Il substrato utilizzato per l'elettrodeposizione sia di ZnO che rGO è PET-ITO, acquistato da Sigma Aldrich, con una resistività di  $60 \Omega/\text{m}^2$  e spessore di 0.127 mm.

I film a base di ossido di indio e stagno  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$  (ITO) sono realizzati su supporto di polietilentereftalato PET; si ottiene così un substrato otticamente trasparente e conduttivo, ideale quindi per la produzione degli elettrodi per un dispositivo finale flessibile e trasparente.

### *2.2.2 Elettrodi*

#### 2.2.2.1 Anodo (ZnO)

I materiali nanostrutturati a base di ZnO hanno ricevuto un'ampia attenzione recentemente a causa delle loro distinte performance nei campi dell'elettronica, ottica e fotochimica. Dal 1960, la sintesi di film sottili di ZnO è un campo in costante sviluppo a causa delle loro applicazioni come sensori, laser a bassa lunghezza d'onda, devices elettroluminescenti, sistemi fotocatalitici, trasduttori e celle solari di ultima generazione. Negli ultimi decenni lo studio dei materiali con una sola dimensione (1D) è diventato un argomento di forte interesse nel campo delle nanoscienze e delle nanotecnologie: con la riduzione delle dimensioni, le proprietà elettriche, meccaniche, chimiche ed ottiche vengono stravolte, aprendo così nuove possibilità di ricerca a sviluppo <sup>[8-11]</sup>.

ZnO ha suscitato un grande interesse grazie alla sua abilità di formare una vasta gamma di differenti nanostrutture, come i nanowires, nanoribbons, nanobelts, nanocombs, nanosfere e nanofibre; la microstruttura a base di nanoarrays NRs di ZnO è una delle morfologie di maggiore interesse e questi cristalli vengono solitamente depositati su un substrato trasparente conduttivo a base d'ossido TCO o su vetri ricoperti da ossido di indio-stagno

ITO oppure SnO<sub>2</sub> dopato con fluoro FTO; la lunghezza, il diametro e la densità dei nanorods depositati sono parametri fondamentali che influenzano le proprietà del dispositivo prodotto.

Negli ultimi anni sono state sviluppate varie tecniche di preparazione di differenti morfologie e dimensioni di ZnO: processo sol-gel, deposizione chimica via vapore CVD, metodi idrotermici ed elettrochimici. L'elettrodeposizione presenta differenti vantaggi rispetto alle altre tecniche come il basso costo, velocità, riproducibilità, la deposizione su larga scala e la possibilità di scegliere e controllare la morfologia del film in maniera semplice e veloce. Sono presenti in letteratura un'enorme quantità di articoli che mostrano come possa variare la morfologia e quindi le proprietà finali, variando differenti parametri come la tipologia di precursore, la concentrazione, la temperatura di deposizione, la natura del substrato target, un eventuale pre-trattamento prima della deposizione (formazione di seeds o "germi" sul substrato) ed i parametri elettrochimici (densità di corrente o potenziale di elettrodeposizione) [9].

La maggior parte dei composti binari (semiconduttori) del gruppo II-VI cristallizza come zinco blenda cubica o wurtzite esagonale, dove ogni anione è circondato da quattro cationi agli angoli di un tetraedro e viceversa. Questa coordinazione tetraedrica è tipica dei legami covalenti sp<sup>3</sup>, tuttavia questi materiali hanno anche un carattere ionico, in grado così di aumentare il bandgap rispetto al valore previsto derivante dal legame covalente; difatti ZnO è un semiconduttore che presenta un bandgap compreso tra 3.3 e 3.5 eV.

Le strutture cristalline caratteristiche di ZnO sono salgemma, zinco blenda e wurtzite, e sono illustrate in Figura 10.

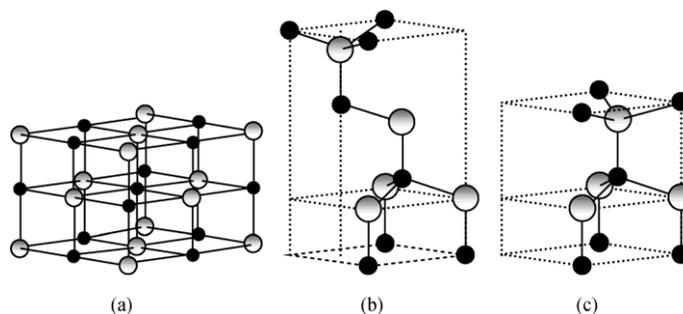


Figura 10 - Rappresentazione ad asta e sfera delle strutture cristalline del ZnO;

a) salgemma, b) zinco blenda, c) wurtzite

La fase termodinamicamente stabile è la wurtzite; la struttura tipo zinco blenda può essere osservata solo se viene eseguita una crescita controllata su substrati cubici, mentre

l'organizzazione cristallina tipo salgemma (struttura tipica di NaCl) si ottiene lavorando ad elevate pressioni.

In questo studio basato sulla tecnica di elettrodeposizione dell'ossido di zinco, si otterranno sempre strutture tipo wurtzite. Questa struttura è caratterizzata da un reticolo elementare di piani esagonali, identificabili con due parametri reticolari  $a$  e  $c$  ed il loro rapporto  $c/a$ , per una struttura ideale, è pari a 1.633; in Figura 11 si riporta una rappresentazione schematica della struttura.

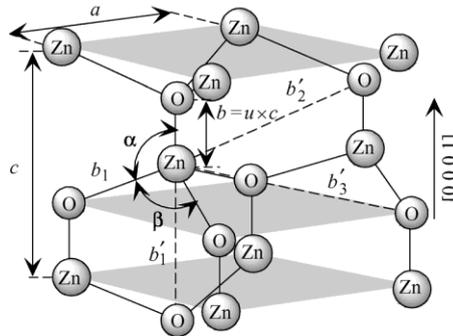


Figura 11 - Rappresentazione schematica della struttura tipo wurtzite di ZnO

Universalmente il parametro  $a$  viene riferito alla direzione parallela al piano basale mentre  $c$  alla direzione perpendicolare;  $u$  esprime la lunghezza di legame ed è definibile anche come  $\frac{b}{c}$ , dove  $b$  indica la distanza tra i due atomi più vicini fra loro;  $b_1, b_2, b_3$  sono le distanze rispetto agli altri atomi circostanti meno vicini;  $\alpha$  e  $\beta$  sono gli angoli di legame ( $109,47^\circ$  in un cristallo ideale).

Il reticolo cristallino presenta celle elementari di forma tetraedrica ed ognuna è composta da cinque atomi, come mostrato in Figura 12: ogni atomo di Zinco (rappresentato di colore giallo) è circondato da quattro atomi di Ossigeno (colore grigio) e viceversa.

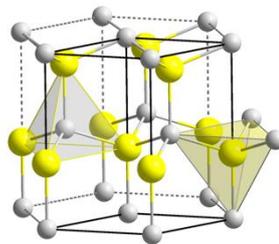


Figura 12 - Cavità tetraedriche della struttura tipo wurtzite

L'ampia gamma di proprietà interessanti di ZnO è quindi nota da tempo ed il campo di applicazioni è in costante aumento grazie ai continui progressi sia nella sintesi di monocristalli così come nella crescita dei film sottili.

Un elenco delle proprietà di ZnO che lo contraddistinguono da altri semiconduttori o ossidi comprende:

- Ampio band gap: ZnO presenta un valori pari a 3.44 eV a basse temperature, mentre 3.37 eV a temperatura ambiente; i valori di GaN con struttura wurtzite, diretto concorrente con ZnO, sono 3.50 eV e 3.44 eV <sup>[10]</sup>. Come accennato in precedenza, ciò consente applicazioni in optoelettronica nella regione blu/UV, in dispositivi come diodi emettitori di luce, diodi laser e fotorivelatori.
- Elevate costanti piezoelettriche: nei materiali piezoelettrici, una tensione applicata al cristallo genera una deformazione e viceversa; la bassa simmetria della struttura cristallina wurtzite combinata con un grande accoppiamento elettromeccanico dà luogo a forti proprietà piezoelettriche e piroelettriche. Questo materiale viene quindi generalmente utilizzato nel campo dei sensori, trasduttori e attuatori.
- Forte sensibilità di conduttività della superficie per la presenza di specie adsorbite: la conducibilità di film sottili di ZnO è molto sensibile all'esposizione della superficie a vari gas; grazie all'elevata sensibilità alla trimetilammina, presente negli odori, si può utilizzare ZnO come sensore di odore in grado di rilevare la freschezza degli alimenti e delle bevande. Anche i meccanismi di rilevazione dei sensori sono poco conosciuti: recenti studi rivelano l'esistenza di uno strato superficiale di accumulo di elettroni che permette così la funzione di sensore <sup>[8]</sup>.
- Forte luminescenza: a causa di una forte intensità di luminescenza nella regione verde dello spettro, ZnO è anche un materiale adatto per applicazioni fosforescenti. La conduttività di tipo  $n$  di ZnO lo rende adatto per applicazioni a display fluorescenti a vuoto e display ad emissione di campo. L'origine del centro di luminescenza ed il suo meccanismo non sono ancora ben noti, attribuendo probabilmente questo comportamento alla presenza di vacanze di zinco <sup>[9]</sup>.
- Forte resistenza non lineare di ZnO policristallino: sono disponibili in commercio varistori, componenti elettrici composti da film policristallini di ZnO in grado di abbassare bruscamente la propria resistenza non appena viene superata la tensione caratteristica per cui sono progettati.

- Alta conducibilità termica: questa proprietà rende ZnO utile come additivo, ad esempio ZnO è aggiunto alla gomma per aumentare la conducibilità termica degli pneumatici nei processi di vulcanizzazione. Alta conduttività termica si traduce inoltre in elevata efficienza di rimozione del calore durante il funzionamento del dispositivo.
- Disponibilità di grandi monocristalli: una delle caratteristiche più interessanti di ZnO come semiconduttore è la possibilità di ottenere monocristalli di elevata area. I cristalli possono essere ottenuti con una ampia varietà di tecniche, tra cui la crescita idrotermale e il CVD. La crescita invece di film sottili può essere realizzata utilizzando deposizione di vapori organici (MOCVD), epitassia da fasci molecolari, ablazione laser o sputtering.
- Facilità di attacco chimico: è stato riportato in vari studi che i film sottili di ZnO possono essere attaccati chimicamente con acidi e basi; questa possibilità di attacco a bassa temperatura aggiunge una grande flessibilità nella lavorazione, progettazione ed integrazione di dispositivi elettronici ed optoelettronici nel campo dei semiconduttori <sup>[11]</sup>.

Tutte le proprietà discusse giustificano quindi il notevole interesse su ZnO nel campo scientifico e quindi la scelta di questo materiale rispetto ad altri; ZnO è stato scelto non solo per l'economicità rispetto ad altri ossidi metallici come il Rutenio, ma soprattutto per la sua versatilità, facilità di deposizione elettrochimica e possibilità di ottenere particolari microstrutture, ritenute valide per l'applicazione desiderata.

#### 2.2.2.1.1 Tensioattivi

Usualmente i tensioattivi vengono utilizzati per abbassare la tensione superficiale di un liquido, agevolando la bagnabilità delle superfici; vengono inoltre utilizzati nel campo della ricerca come modificatori microstrutturali, permettendo la formazione di superfici altamente porose e rugose.

In questa tesi saranno prese in considerazione alcune molecole di tensioattivi con lo scopo di studiare il loro effetto sulla microstruttura e le proprietà elettrochimiche dei film di ZnO preparati.

I tensioattivi sono composti organici caratterizzati dalla presenza nella molecola di due gruppi, uno idrofobo e uno idrofilo; possono essere chiamati surfattanti, in inglese *surfactant*, contrazione della frase surface active agent.

La struttura chimica del tensioattivo può essere definita anfifilica, cioè una parte della molecola è affine ad un determinato solvente, mentre l'altra parte ad un altro e i due solventi sono immiscibili tra loro.

L'elemento idrofobico solitamente corrisponde ad una lunga catena alchilica; la parte idrofila è di natura diversa e in base ad essa si fa una classificazione primaria dei tensioattivi, divisa in quattro classi: anionici, cationici, zwitterionici e non ionici.

Si presentano in Figura 13 le quattro strutture chimiche di un tensioattivo.

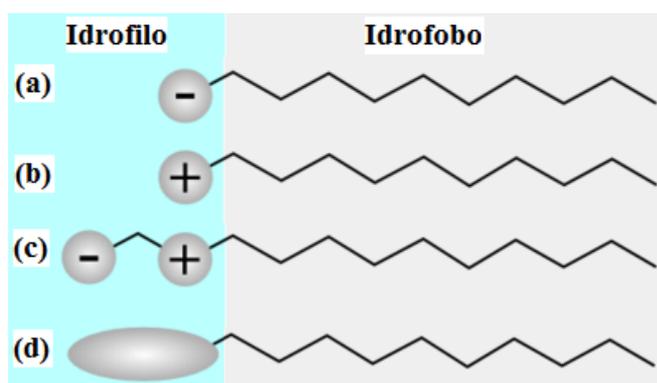


Figura 13 - Rappresentazione schematica della struttura chimica di un tensioattivo: (a) anionico; (b) cationico; (c) zwitterionico; (d) non-ionico

#### 2.2.2.1.1.1 Classificazione dei tensioattivi

I tensioattivi anionici presentano nell'elemento idrofilo una carica negativa come un gruppo carbossilato, solfonato o solfato. Uno dei più utilizzati è il sodio dodecilsolfato SDS ( $C_{12}H_{25}OSO_3Na$ ) (Figura 14), che appartiene alla classe degli alchilsolfati di sodio; in acqua si dissocia secondo la reazione (8):

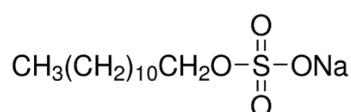
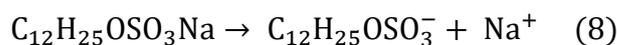


Figura 14 - Sodio dodecilsolfato SDS

I tensioattivi cationici sono caratterizzati invece da una carica positiva collocata nella parte idrofila; il surfattante anionici più utilizzato è il bromuro di cetil-trimetilammonio CTAB (Figura 15) che dissocia in acqua secondo la reazione (9):

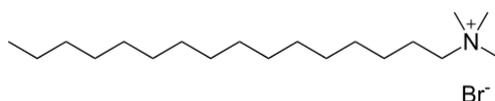
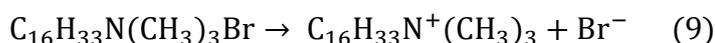


Figura 15 - Bromuro di cetil-trimetilammonio CTAB

I surfattanti non-ionici non presentano cariche lungo la struttura chimica: la parte idrofilica deve la sua solubilità in acqua ai forti gruppi polari come gli zuccheri e glicole polietilenico. Un esempio di tensioattivo non-ionico è Triton X-100 (Figura 16).

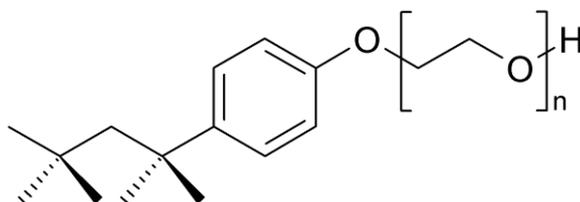


Figura 16 - Triton X-100

Infine i surfattanti zwitterionici, detti anche anfoteri, presentano un centro cationico ed un uno anionico nella stessa molecola, in modo tale che la carica netta sia nulla. Nonostante la loro scarsa solubilità in acqua, i lipidi appartengono alla classe dei tensioattivi anfoteri.

#### 2.2.2.1.1.2 Formazione delle micelle

I surfattanti sono composti che abbassano la tensione superficiale di un liquido e la loro caratteristica principale consiste nell'aggregazione spontanea in acqua, formando delle strutture ben definite come le micelle sferiche, cilindri e bilayers.

Ogni surfattante presenta un determinato valore di concentrazione micellare critica CMC: questo valore rappresenta il limite di concentrazione di una soluzione di tensioattivo alla quale, raggiunta o superata la temperatura di Krafft (temperatura micellare critica), un certo numero di monomeri si aggrega portando alla formazione di micelle (Figura 17).

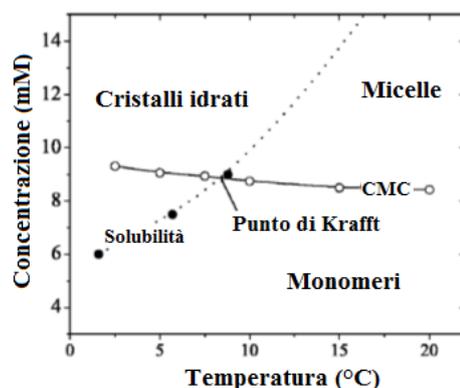


Figura 17 - Variazione delle solubilità di SDS in H<sub>2</sub>O al variare della temperatura

Aggiungendo gradualmente SDS in acqua, il valore di tensione superficiale cala gradualmente fino stabilizzarsi ad un determinato valore; oltrepassato quindi un determinato valore di concentrazione del tensioattivo (CMC), si formano spontaneamente aggregati sferici che variano le proprietà chimico-fisiche della soluzione (Figura 18).

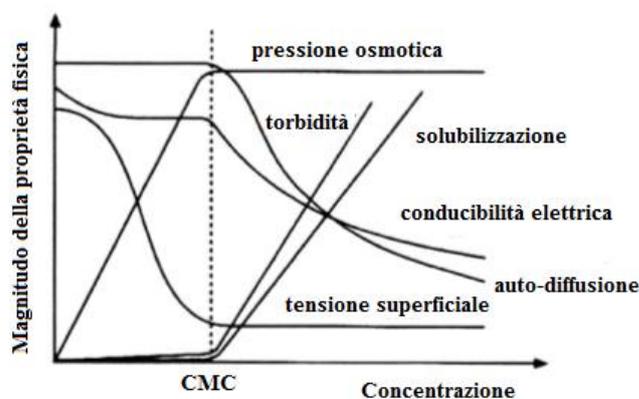


Figura 18 - Variazione delle proprietà chimico-fisiche a valori di concentrazione superiori alla CMC

Raggiunta quindi la CMC, avviene una forte variazione del comportamento ideale della soluzione come ad esempio la conducibilità elettrica, densità, tensione superficiale, torbidità (Figura 18).

Il valore di concentrazione micellare critico può essere inoltre influenzato da differenti fattori:

- le ramificazioni e le insaturazioni provocano un aumento della CMC rispetto ad un composto a catena lineare;
- l'aggiunta di elettroliti ad una soluzione di tensioattivo ionico comporta una diminuzione del valore di CMC poiché le repulsioni elettrostatiche delle teste polari

vengono schermate; la variazione di forza ionica non ha invece effetto significativo sui tensioattivi non-ionici;

- la CMC diminuisce linearmente all'aumentare della lunghezza della catena alchilica apolare (Figura 19).

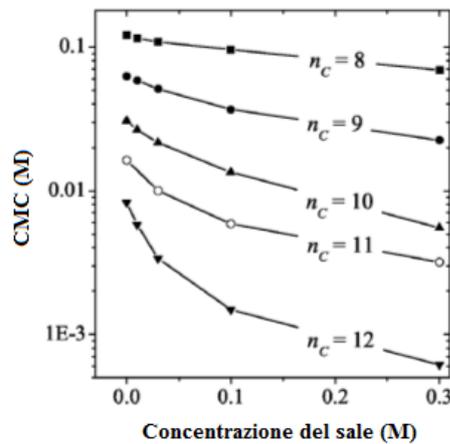


Figura 19 - Effetto della concentrazione del sale e della lunghezza della catena alchilica

È necessario inoltre specificare che i surfattanti non formano solamente micelle sferiche; la forma dell'aggregato è determinata dalla struttura chimica del tensioattivo:

- volume della parte idrofobica del surfattante  $V_C$ ;
- lunghezza della catena alchilica  $L_C$ ;
- area effettiva della testa polare  $\delta_A$ .

Con i tre parametri forniti, è possibile quindi calcolare per ogni tensioattivo il valore  $N_S$  (*surfactant parameter*) tramite l'equazione 10:

$$N_S = \frac{V_C}{L_C * \delta_A} \quad (10)$$

Si riporta quindi in Tabella 3 la relativa forma dell'aggregato per ogni valore di  $N_S$ .

Tabella 3 –  $N_S$  e relativa forma degli aggregati

$N_S$	Forma dell'aggregato
$< 0.33$	Micelle sferiche
$\approx 0.5$	Micelle cilindriche
$0.5 < N_S < 1$	Vescicole (liposomi)
$\approx 1$	Bilayers planari
$> 1$	Micelle invertite

### 2.2.2.1.1.3 Influenza nel processo di elettrodeposizione

Gli elettrodi porosi sono sempre stati un forte punto di interesse nello sviluppo di dispositivi di accumulo di cariche, nella catalisi e nelle applicazioni sensoristiche. Fornendo una elevata area superficiale per unità di volume, è possibile quindi migliorare la cinetica ed il trasferimento di materia sulle superfici degli elettrodi, incrementando inoltre l'efficienza delle varie reazioni chimiche ed elettrochimiche <sup>[12-16]</sup>.

La produzione di elettrodi con microstrutture ordinate nanoporose viene quindi ritenuta interessante non solo per il notevole incremento dell'area superficiale, ma anche per lo studio dei dettagli della microstruttura (dimensione dei pori e loro interconnessione) sulle proprietà fisiche e chimiche degli elettrodi.

La prima tecnica in grado di produrre materiali nanoporosi per elettrodi a film sottile è la EISA (*Evaporation-Induced Self-Assembly*): si tratta di un metodo sol-gel, basato sull'idrolisi e l'evaporazione successiva del solvente; questa tecnica permette tuttavia di ottenere un numero limitato di orientazioni preferenziali possibili della microstruttura.

*Tan e colleghi* <sup>[16]</sup> sono stati tra i primi a proporre una nuova tecnica elettrochimica, l'elettrodeposizione, per la produzione di film nanoporosi semiconduttivi: l'aggiunta di surfattanti alla soluzione elettrolitica di deposizione provoca un fenomeno di autoassemblaggio dei tensioattivi, formando una interfaccia solido-liquida; l'elettrodeposizione viene così assistita grazie alla formazione di strutture micellari, in grado così di ottenere una microstruttura altamente porosa (Figura 20).

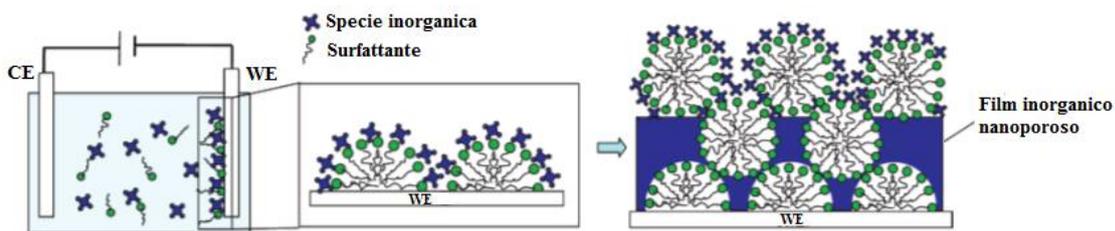


Figura 20 - Rappresentazione schematica generica dell'influenza dell'aggiunta di un tensioattivo nella soluzione di elettrodeposizione

L'aggregazione spontanea delle molecole del tensioattivo avviene anche a concentrazione ben inferiori rispetto alla CMC rispetto alle soluzioni a base solo di acqua bidistillata poiché la presenza di ioni in soluzione causa una aggregazione precoce delle molecole con la formazione quindi di un numero maggiore di strutture micellari <sup>[16]</sup>. È possibile inoltre

modificare l'ambiente chimico tramite l'aggiunta di un co-solvente, al fine di ottenere la microstruttura desiderata, indipendentemente dalla soluzione elettrolitica in uso.

La natura chimica dei tensioattivi svolge inoltre un ruolo fondamentale nell'organizzazione delle molecole in soluzione: come spiegato nel paragrafo precedente, esistono differenti forme di aggregati in base al parametro  $N_s$ . Scegliendo quindi un determinato tensioattivo e modificando opportunamente la soluzione elettrolitica di deposizione, è possibile quindi ottenere la microstruttura ricercata.

In questo studio l'aggiunta dei tensioattivi viene utilizzata per l'elettrodeposizione di ZnO; sono stati scelti tensioattivi di tipo anionico per la maggiore stabilità in soluzione rispetto alle altre tipologie di surfattanti, permettendo così uno studio più approfondito delle variazioni delle proprietà chimico-fisiche del film variando la concentrazione del tensioattivo disciolto. La scelta inoltre dei tensioattivi anionici è dovuta all'interazione delle molecole in soluzione: i tensioattivi anionici in acqua si dissociano, perdendo il catione, e presentano quindi una carica negativa sulla testa polare della molecola; questa carica negativa è in grado quindi di formare con il precursore dello zinco  $Zn^{2+}$  un forte legame ionico.

Utilizzando invece un tensioattivo cationico, come il CTAB (Figura 15), il catione non è in grado di coordinarsi facilmente con la specie positiva dello zinco e l'autoassemblaggio nanostrutturato non è quindi possibile poiché non vi è una sufficiente interazione ionica tra le due specie.

Come già detto, il comportamento in acqua dei tensioattivi è differente rispetto ad una soluzione elettrolitica<sup>[13]</sup>: oltre alla variazione della concentrazione degli aggregati, è possibile ottenere aggregati di forma differente. Per esempio, mentre in acqua il sodio dodecilsolfato SDS forma micelle sferiche (Figura 21), nella soluzione elettrolitica si organizza invece in strutture bilayers, formando così la tipica microstruttura lamellare dell'ossido di zinco ZnO<sup>[12-14]</sup>.

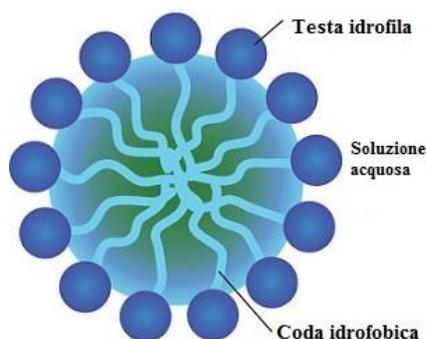


Figura 21 - Micella sferica

Si riporta in Figura 22 una rappresentazione schematica della struttura ibrida lamellare che si forma con SDS e ZnO: la microstruttura ibrida è composta da strati impaccati in maniera alternata da una fase organica (SDS) ed una inorganica (ZnO) che si sviluppa lungo l'asse  $c$  verticale, perpendicolare rispetto al substrato. Lo spazio presente tra i vari strati di ZnO può variare in base alla conformazione dello strato organico formatosi; le molecole possono difatti organizzarsi in bilayers più o meno impaccati verticalmente ed eventualmente inclinati rispetto allo strato inorganico di ZnO.

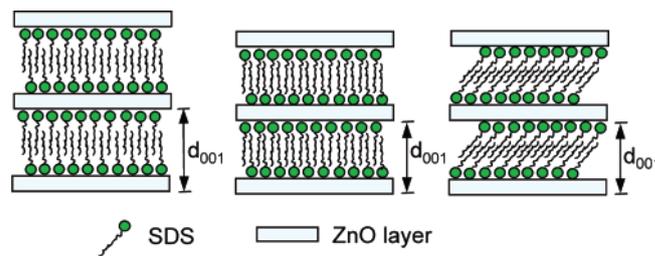


Figura 22 - Variazione della struttura dei bilayers di SDS

Terminata la deposizione di ZnO sul substrato, è sufficiente un lavaggio con etanolo per rimuovere le molecole di tensioattivo dalla microstruttura [12-16].

#### 2.2.2.2 Catodo (rGO)

La struttura del grafene corrisponde ad un singolo strato di atomi di carbonio ibridizzati  $sp^2$ , organizzati con una struttura cristallina a celle esagonali; lo strato monoatomico si presenta quindi come materiale bidimensionale. Recentemente il grafene ha suscitato un notevole interesse nel campo della ricerca per via delle sue ottime proprietà elettriche, termiche e meccaniche.

La struttura chimica bidimensionale del grafene presenta quindi proprietà anisotropiche: gli orbitali  $s$ ,  $p_x$  e  $p_y$  di ogni atomo di carbonio sono ibridizzati  $sp^2$  e formano legami covalenti con angolo di  $120^\circ$ ; fuori dal piano, gli elettroni dell'orbitale  $p_z$  sono invece coinvolti nella formazione di una banda di valenza  $\pi$  ed una di conduzione  $\pi^*$ . I quattro elettroni di ogni atomo di carbonio contribuiscono quindi alla formazione di forti legami lungo il piano (tre elettroni partecipano alla formazione del legame  $\sigma$ , uno al legame  $\pi$ ); le interazioni fuori dal piano sono invece molto deboli, mostrando scarse proprietà sia elettriche che termiche in direzione perpendicolare al piano (asse  $c$ ).

A causa quindi di questa struttura orbitalica, gli aggregati dei fogli di grafene mostrano uno scarso comportamento metallico, mentre il singolo foglio di grafene presenta un comportamento decisamente differente, con un valore nullo di bandgap. La premessa fondamentale quindi per ottenere un materiale così promettente è il conseguimento di un singolo strato di grafene.

Il grafene presenta un enorme potenziale in numerose applicazioni tecnologiche: lo si può trovare in sistemi elettronici ad alte frequenze, oppure applicato in sensori chimici, nei pannelli capacitivi, in inchiostri conduttori, nel settore energetico e nei LED (Light Emitting Device). La creazione di nuove tecnologie a base di grafene è in continuo sviluppo, e introduce nuove sfide nel settore della ricerca ponendo sempre nuovi obiettivi di riferimento da raggiungere e superare; è necessario tuttavia trovare tecniche di produzione in grado di fornire materiali a base di grafene, riproducibili, affidabili, sicuri e sostenibili per una produzione su larga scala.

Le tecniche possibili per la produzione del grafene sono diverse, dalla esfoliazione meccanica di grafite altamente orientata, a processi di deposizione su substrati (crescita epitassiale e Chemical Vapour Deposition CVD). Una delle tecniche più promettenti per la produzione su larga scala e a basso costo corrisponde ad un metodo basato sulla riduzione dell'ossido di grafene GO ottenuto precedentemente tramite ossidazione ed esfoliazione della grafite. La riduzione dell'ossido di grafene può essere svolta per via chimica, tuttavia la riduzione svolta termicamente è più sicura sia dal punto di vista ambientale che della salute.

L'ossido di grafene (GO) è un materiale stratificato prodotto dall'ossidazione della grafite. A differenza della grafite, l'ossido di grafene è fortemente ossigenato, presenta gruppi funzionali ossidrilici ed epossidici sui piani basali, oltre a gruppi carbonilici e carbossilici situati ai bordi dei piani (Figura 23).

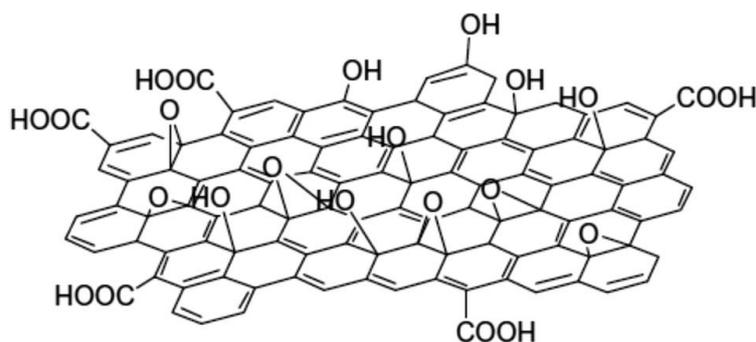


Figura 23 - Struttura dell'ossido di grafene GO

La presenza di questi gruppi funzionali rende l'ossido di grafene fortemente idrofilo e quindi facilmente disperdibile in acqua. Esso può essere prodotto mediante l'ossidazione di cristalli di grafite con una miscela di acido solforico, nitrato di sodio e permanganato di potassio (metodo Hummer). L'ossido di grafene è un cattivo conduttore, ma il trattamento con calore, o mediante riduzione chimica, ripristina la maggior parte delle proprietà del grafene di partenza.

L'ossido di grafene è quindi un materiale isolante a causa della presenza di domini  $sp^3$  che interrompono la rete di coniugazione impedendo la conduzione. Per ripristinare la conduttività tipica del grafene, si deve ripristinare la rete di carboni ibridati  $sp^2$ : è necessario quindi svolgere la reazione di riduzione che porta alla formazione di una grande varietà di prodotti a diverso grado di ossidazione.

La riduzione dell'ossido di grafene è molto importante poiché il prodotto che si ottiene ha proprietà strutturali, chimiche, elettriche e termiche molto simili al grafene puro. La riduzione può essere svolta per via chimica con idrazina, sodio boro idruro, idrogeno o acido solforico, tuttavia questa tecnica comporta la produzione anche di composti con impurità da eteroatomi.

Un altro importante metodo per ottenere rGO (reduced Graphene Oxide) è attraverso il trattamento termico: l'ossido viene scaldato ad alta temperatura e a 1000 °C si sviluppa una grande quantità di gas; a queste temperature il gas esercita un'elevata pressione in grado di provocare il distacco degli strati di ossido; tuttavia uno dei principali problemi consiste nella notevole perdita di materiale oltre alla formazione di difetti nel piano basale. I difetti strutturali provocati si riflettono poi sulle proprietà elettriche del materiale.

L'ossido di grafene può essere ridotto anche attraverso riduzione elettrochimica: questa tecnica prevede la deposizione di vari film di materiale su un substrato target; questa tecnica si rivela molto efficace per l'ottenimento di rGO a basse percentuali di ossigeno residuo, anche se presenta problemi per la produzione di grafene su larga scala.

In questo studio il catodo in rGO verrà prodotto tramite riduzione elettrochimica.

### 2.2.3 Elettrolita

L'elettrolita è il terzo elemento fondamentale in una cella elettrochimica: quando un composto ionico si solubilizza in acqua, gli ioni positivi e negativi si disperdono casualmente all'interno della soluzione e si solvatano; la loro capacità di muoversi nella soluzione consente quindi il passaggio di cariche elettriche da una parte all'altra del dispositivo.

Con l'applicazione di un determinato potenziale ai due elettrodi della cella elettrochimica, si provoca così lo spostamento di cariche all'interno del sistema, con produzione di corrente elettrica.

In questo studio verranno studiati separatamente i tre componenti del dispositivo; l'elettrolita verrà trattato per ultimo e saranno quindi svolte differenti prove di affinità di cationi con l'anodo scelto.

Verranno quindi testate soluzioni elettrolitiche con differenti cationi e stesso anione per uniformità dell'ambiente chimico circostante durante i test elettrochimici.

Scelto quindi il catione più affine alla morfologia dell'anodo di ZnO, si procede quindi con la preparazione dell'elettrolita gel ed il successivo assemblaggio del dispositivo.

L'elettrolita gel è uno dei punti chiave di questa tesi poiché permette l'ottenimento di un dispositivo adatto ad applicazioni portatili: in caso di rottura o apertura del dispositivo, con un tradizionale elettrolita liquido vi sarebbe il pericolo di "leakage", ossia di perdita, con danni potenziali sull'uomo; l'elettrolita gel fornisce quindi più sicurezza ed affidabilità.

Verrà quindi svolta una ricerca in letteratura per la composizione dell'elettrolita contenente il catione individuato e successivamente verrà svolta la gelificazione di questo. Saranno testati due differenti elementi gelificanti, silice e Nanoclay: questi due additivi svolgono la semplice funzione di gelificante dell'elettrolita, non partecipano ai fenomeni di trasferimento di cariche all'interno del dispositivo; è fondamentale quindi ribadire e specificare che questi due additivi costituiscono solamente il network, la struttura, all'interno della quale avviene la migrazione degli ioni in direzione degli elettrodi.

## Capitolo 3

### Parte Sperimentale

#### 3.1 Preparazione del substrato in PET-ITO

Il substrato in PET-ITO viene prodotto da Sigma Aldrich ed acquistato in fogli delle dimensioni di 300 x 300 x 0.127 mm e resistività di  $60 \Omega/\text{m}^2$ ; per la preparazione quindi dell'elettrodo, si ritagliano quadrati di 25 x 25 mm e si identifica tramite multimetro (Figura 24) il lato conduttivo in ITO rispetto al lato in PET.



Figura 24 - Multimetro Multimetrix® DMM 110

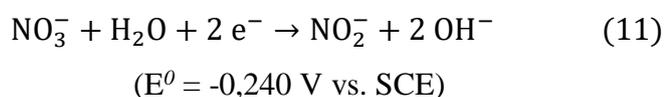
Si esegue quindi la pulizia dei campioni, immergendoli in propanolo ed lasciandoli in un bagno ad ultrasuoni per 15 minuti; terminato il lavaggio, si sciacqua con acqua milli-Q e si asciuga in stufa ad  $80^\circ\text{C}$  per 10 minuti.

Successivamente si applica una striscia di pasta d'argento Agar Scientific® Silver Paint larga circa 5 mm su un lato del quadrato: su questa banda verrà agganciato un morsetto per la successiva elettrodeposizione sul substrato, in modo così da migliorare la conducibilità elettrica del campione durante il processo (nella cella elettrolitica il campione corrisponde all'elettrodo di lavoro WE). I campioni vengono quindi lasciati in stufa per altri 10 minuti a  $80^\circ\text{C}$  in modo che la pasta d'argento aderisca perfettamente al substrato tramite evaporazione del solvente.

### 3.2 Elettrodeposizione

Il meccanismo di formazione dell'ossido di zinco ZnO, utilizzando come precursore  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ , prevede due step <sup>[17-20]</sup>:

- elettroriduzione del nitrato a nitrito, che generano ioni ossidrilici al catodo;



- precipitazione degli ioni di zinco con formazione di  $Zn(OH)_2$  (Figura 25b) e successiva disidratazione con formazione di ZnO (Figura 25 c-d).

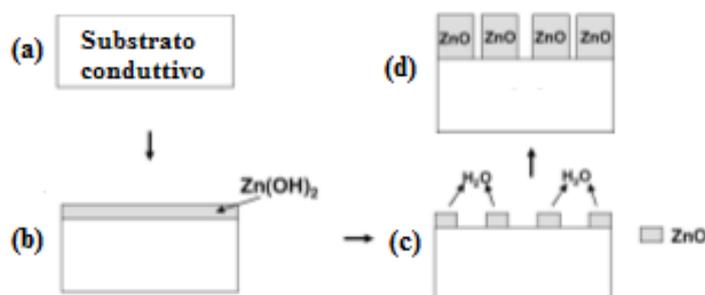
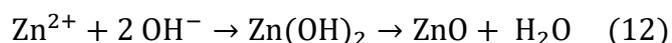
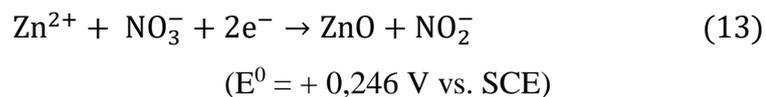


Figura 25 - Illustrazione schematica dei vari step di deposizione di ZnO sul substrato

Combinando quindi le due reazioni, la reazione globale di formazione è:



Le reazioni (11) e (12) sono in competizione fra loro durante il processo elettrochimico: inizialmente prevale la cinetica di formazione dell'idrossido di zinco, all'aumentare invece del potenziale prevale la nucleazione dell'ossido ed il successivo accrescimento, come mostrato in Figura 26.

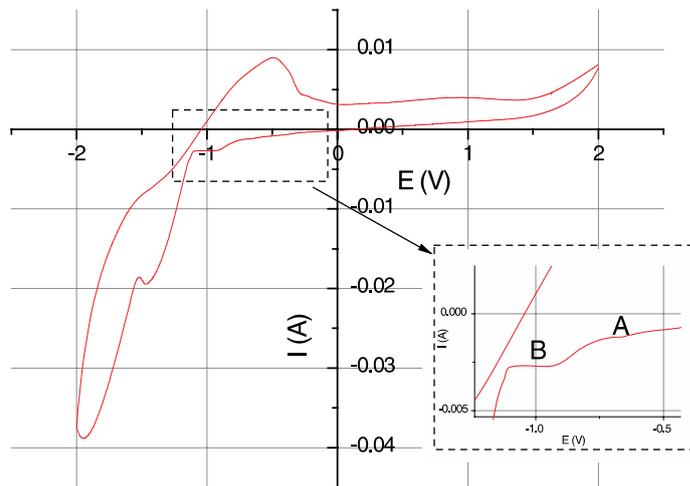


Figura 26 - Voltammogramma di una soluzione composta da  $Zn^{2+}$  e KCl; sono mostrate in dettaglio le reazioni di formazione di  $Zn(OH)_2$  (A) e di ZnO (B)

È possibile inoltre studiare il meccanismo di diffusione delle specie elettroattive presenti in soluzione grazie all'equazione di Cottrell:

$$i = \frac{n \cdot F \cdot \sqrt{D_0} \cdot C_0^*}{\sqrt{\pi \cdot t}} \quad (14)$$

dove  $i$  rappresenta la densità di corrente catodica,  $n$  il numero di elettroni scambiati,  $F$  la costante di Faraday,  $D_0$  il coefficiente di diffusione,  $C_0^*$  la concentrazione delle specie  $Zn^{2+}$  da ridurre.

Si riportano in Figura 27 le cinetiche di formazione dell'idrossido ed ossido di zinco [18].

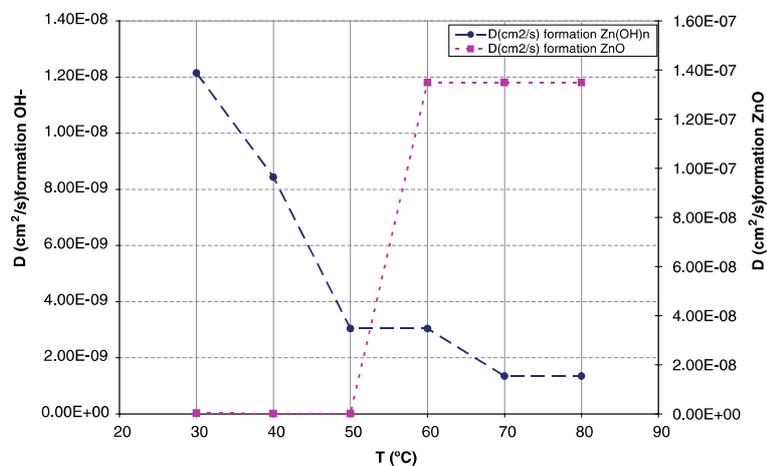


Figura 27 – Andamento dei coefficienti di diffusione sia per la formazione di  $Zn(OH)_2$  che per ZnO [18]

Osservando attentamente la Figura 27, risulta chiaro che tra i 50°C e 60°C vi è una netta inversione delle cinetiche di formazione dei due composti: è stato provato sperimentalmente che al di sotto dei 50°C la formazione di ZnO è inibita poiché la formazione dell'idrossido consuma la totalità degli ioni  $Zn^{2+}$  presenti in soluzione [18]. Questo fenomeno è di fondamentale importanza e verrà riproposto successivamente nella scelta della temperatura di deposizione.

Come già spiegato nel paragrafo che tratta la natura e le proprietà del catodo, l'elettro-riduzione dell'ossido di grafene GO è necessaria per eliminare l'elevata percentuale di ossigeno presente: la riduzione viene difatti svolta per ottenere un materiale depositato sul substrato che abbia le proprietà più simili al grafene. Tuttavia, come si può osservare in Figura 28, la riduzione di GO non comporta la rimozione totale dei vari composti ossigenati.

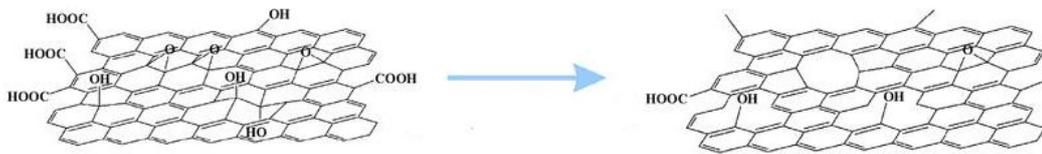


Figura 28 - Riduzione di GO a rGO

### 3.2.1 Apparato di elettrodeposizione

Il sistema di elettrodeposizione è composto da tre elettrodi, come illustrato in Figura 29 [21]:

- elettrodo di lavoro (WE), ossia il substrato target di elettrodeposizione in PET-ITO;
- elettrodo di riferimento (RE) al calomelano saturo (SCE);
- controelettrodo (CE), lamina di Pt.

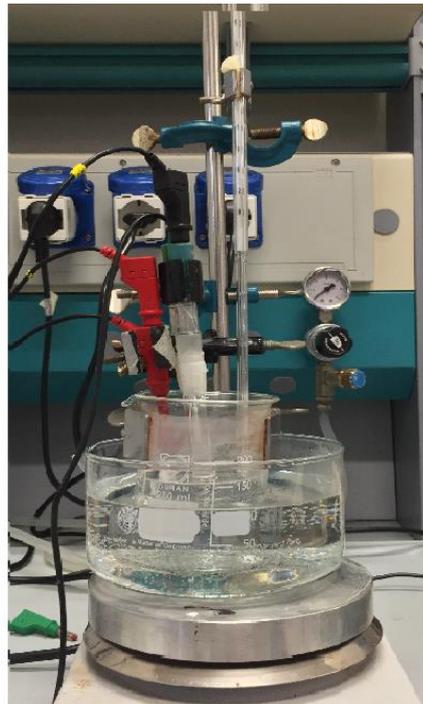
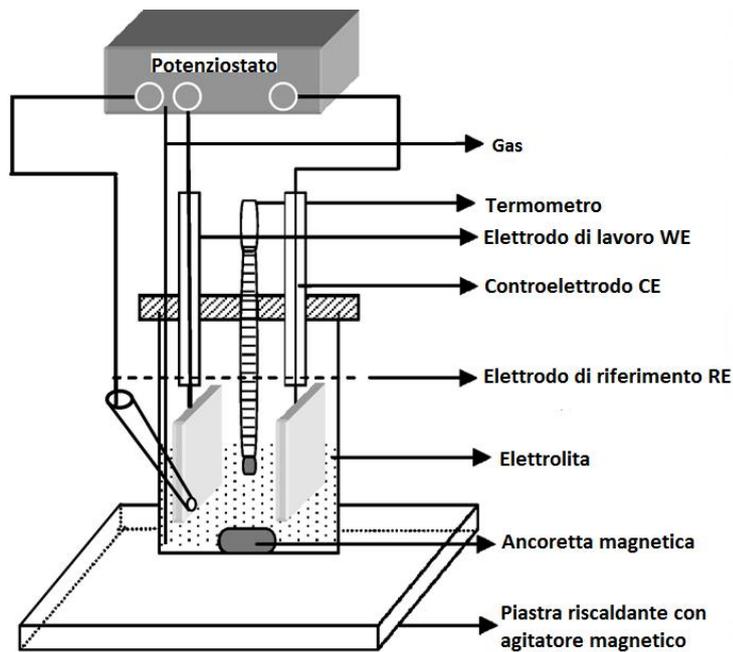


Figura 29 - Illustrazione schematica ed apparato di elettrodeposizione

Questo apparato viene utilizzato per la deposizione sia di ZnO che di rGO.

Dopo aver illustrato nel paragrafo 3.1 la preparazione del substrato, per svolgere la deposizione è sufficiente quindi agganciare il morsetto al substrato preparato, sulla striscia in argento, e delimitare l'area di deposizione ( $1 \text{ cm}^2$ ) sulla superficie in ITO ricoprendo l'area circostante del campione con nastro isolante in teflon (Figura 30).



Figura 30 - Campione pronto per la successiva elettrodeposizione

### 3.2.2 Scelta dei parametri operativi

Come già detto, l'elettrodeposizione è una tecnica molto versatile, caratterizzata da differenti parametri e quindi la scelta di determinati parametri operativi influisce sulla morfologia e sulle proprietà del film ottenuto.

Per la deposizione di **ZnO** sono stati adottati i seguenti parametri operativi:

- potenziale: -1.0 V;
- temperatura: 70°C;
- soluzione elettrolitica:  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0.01 M +  $\text{KNO}_3$  0.01 M;
- pH: 5;
- area di deposizione: 1 cm<sup>2</sup>.

#### Scelta del potenziale

La ricerca bibliografica <sup>[21-29]</sup> riporta valori di potenziale applicato da un minimo di -0.4 V fino ad un massimo di -1.2 V: voltaggi inferiori mostrano una crescita difficoltosa, lenta ed incompleta del film di ZnO, caratterizzato inoltre da una bassa densità di cristalli depositatisi. Valori di potenziale superiori a -1.2 V assicurano invece la formazione di un film completo, garantendo anche una microstruttura molto fine ed elevati valori di area superficiale; tuttavia si è osservato che voltaggi troppo elevati non garantiscono un controllo morfologico accurato poiché la cinetica di deposizione è eccessivamente veloce. E' stato quindi scelto un valore di -1.0 V, cercando così un compromesso tra il controllo morfologico, la formazione di una microstruttura fine e tempi di deposizioni più brevi.

#### Scelta della temperatura

Dalla ricerca bibliografia è noto che a temperature inferiori a 50°C la deposizione del ZnO sul substrato è fortemente inibita <sup>[22,24,26]</sup>; è quindi necessario operare a temperature superiori, fino ad un massimo di 80°C, limite imposto dalla natura polimerica del substrato in PET-ITO.

Tra i vari articoli letti, lo studio svolto da *Guo e colleghi* <sup>[22]</sup> tratta in maniera approfondita l'effetto della variazione della temperatura sulla morfologia del film di ZnO ottenuto; lo studio svolge un valido confronto a tre differenti temperature (60, 70, 80°C): depositando a 60°C è possibile ottenere un film altamente denso, caratterizzato da un diametro medio dei cristalli piuttosto basso, tuttavia molto corti in termini di lunghezza; aumentando la temperatura (80°C) è possibile ottenere cristalli di lunghezza maggiore, a discapito tuttavia della densità e del diametro medio dei cristalli.

Alla luce di queste considerazioni, è stata scelta come temperatura di elettrodeposizione 70°C, cercando così un compromesso tra densità di cristalli depositati, diametro e lunghezza.

#### Scelta della soluzione elettrolitica di deposizione

La soluzione elettrolitica è composta da due differenti componenti, il precursore dell'ossido di zinco e l'elettrolita di supporto.

Il precursore più utilizzato è il nitrato di zinco esaidrato  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ; qualche articolo riporta l'utilizzo di zinco cloruro  $ZnCl_2$ , tuttavia non sembra che vi siano sostanziali differenze nei film depositati.

Per quanto riguarda invece l'elettrolita di supporto, nella bibliografia spesso non viene riportato quale viene adottato poiché questo non è coinvolto nel fenomeno di deposizione del precursore e ha quindi come unico scopo il mantenimento di una elevata conducibilità della soluzione elettrolitica; gli elettroliti più utilizzati sono il nitrato di potassio  $KNO_3$  ed il potassio cloruro  $KCl$ . Avendo scelto zinco nitrato come precursore, la scelta dell'elettrolita ricade su  $KNO_3$  per mantenere il nitrato come unico anione presente in soluzione.

E' inoltre importante definire le concentrazioni dei due componenti della soluzione: in letteratura si è osservato che non vi è un criterio uniforme nella scelta delle concentrazioni poiché mentre alcuni studi optano per concentrazioni del precursore inferiori rispetto all'elettrolita, altri adottano valori uguali.

Si è scelto quindi di utilizzare una soluzione elettrolitica composta da  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  e  $KNO_3$ , entrambi a concentrazione 0.01 M (valori maggiori di concentrazione mostrano la perdita del controllo morfologico del film <sup>[22-26]</sup>).

#### Scelta del pH

Per la scelta del pH è necessario innanzitutto studiare il diagramma di Pourbaix dello zinco (Figura 31) <sup>[27]</sup>.

Come si può osservare, la stabilità dello ione  $Zn^{2+}$  a 25°C è garantita fino ad un pH 8 ed un valore di potenziale di quasi -1.0 V; le due frecce rosse riportate nel diagramma indicano la variazione del campo di stabilità all'aumentare della temperatura: operando a 70°C (temperatura scelta per l'elettrodeposizione) si osserva un restringimento del range operativo di pH, compensato tuttavia da una espansione della finestra di voltaggio.

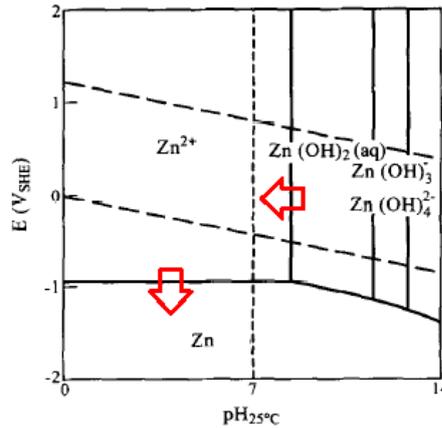


Figura 31 - Diagramma di Pourbaix per ZnO a 25°C

La soluzione elettrolitica scelta per la deposizione presenta un valore di pH pari a 5, collocandosi quindi nel campo di stabilità dello ione  $Zn^{2+}$ ; non è pertanto necessaria l'aggiunta di alcun componente per modificare l'acidità della soluzione.

Per la deposizione di **rGO**, i parametri operativi sono stati scelti da letteratura <sup>[30]</sup>:

- potenziale: -1.2 V;
- temperatura ambiente, 25°C;
- soluzione elettrolitica: sospensione di ossido di grafene GO 2 mg/mL, NaCl 0.125 M;
- pH: 7;
- area di deposizione: 1 cm<sup>2</sup>;
- insufflazione di N<sub>2</sub> per 10 minuti per la preparazione di ciascun campione.

L'articolo proposto identifica il pH come parametro fondamentale per l'elettrodeposizione di rGO poiché influenza fortemente la protonazione/deprotonazione dei gruppi funzionali contenenti ossigeno e la stabilità della sospensione acquosa contenente l'ossido di grafene; gli autori propongono 7 come pH ottimale.

Nell'articolo viene inoltre riportato che l'aggiunta di NaCl nella soluzione di deposizione è importante poiché garantisce che la sospensione rimanga stabile e nel range ottimale di conduttività durante la deposizione (Figura 32).

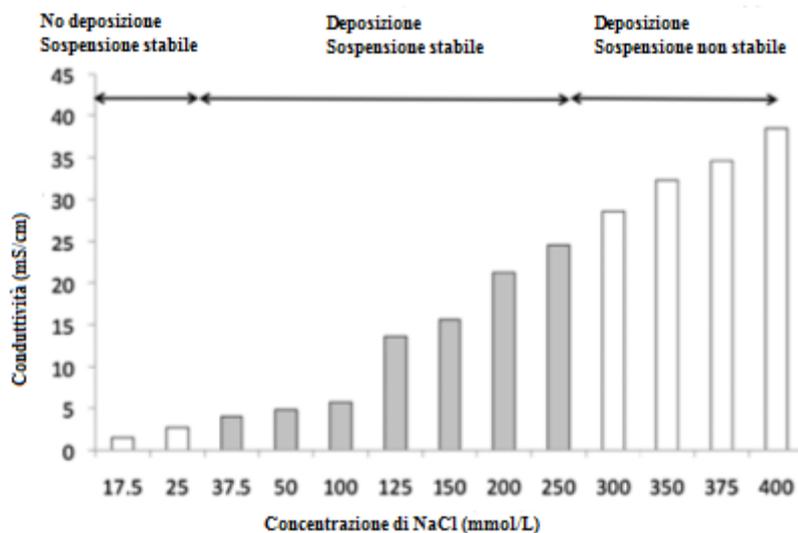


Figura 32 - Correlazione tra conducibilità della soluzione e concentrazione di NaCl disciolto

Come si può osservare, valori bassi di concentrazione stabilizzano la sospensione tuttavia la deposizione non avviene poiché la conducibilità della soluzione è troppo bassa; viceversa, a concentrazioni troppo elevate la conducibilità è molto elevata tuttavia la sospensione dell'ossido di grafene non è più stabile.

### 3.3 Elettrolita gel

I supercapacitori tradizionali presentano al loro interno un elettrolita allo stato liquido; tuttavia questi sistemi riportano problemi di performance ed affidabilità su una lunga scala del tempo a causa di perdite o volatilizzazione dell'elettrolita.

È stata quindi posta molta attenzione recentemente sui sistemi allo stato semisolido; gli elettroliti allo stato gel si sono quindi mostrati come ottimi candidati per applicazioni nei sistemi di accumulo di carica e nelle celle solari a colorante organico: questi gel possiedono una proprietà coesiva tipica di un solido ed una proprietà diffusiva tipica dei liquidi.

In questa tesi è stato studiato un approccio particolare per l'ottenimento di un elettrolita gel, utilizzando nanoparticelle inorganiche come gelificanti da inserire nella soluzione elettrolitica: mentre la maggior parte degli articoli in letteratura presenta l'utilizzo di polimeri (polimetilmetacrilato PMMA, polivinilalcol PVA, polianilina PA), in questo studio si utilizzeranno come addensanti silice e Nanoclay.

La ricerca in letteratura ha fornito due articoli <sup>[31,32]</sup> che descrivono l'utilizzo di questi due materiali inorganici in sistemi non di accumulo di carica ma bensì per celle solari DSSC

(Dye-Sensitized Solar Cells); si tenterà quindi di “esportare” questo approccio per un’applicazione differente (supercapacitori).

SiO<sub>2</sub> è stata fornita da Sigma Aldrich, presenta un diametro medio delle nanoparticelle pari a 7 nm e un’area superficiale di  $395 \pm 25 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Anche Nanoclay è stata fornita da Sigma Aldrich; questo prodotto è composto da nanoparticelle di montmorillonite e hanno diametro inferiore a 20  $\mu\text{m}$ .

### **3.4 Costruzione del dispositivo finale**

Di seguito sarà descritta la procedura operativa di assemblaggio dei micro-supercapacitori considerati.

Per l’accoppiamento dei due elettrodi si utilizza un layer di Meltonix (polimero a base di Surlyn<sup>®</sup>, prodotto da DuPont<sup>™</sup>) dello spessore di 25  $\mu\text{m}$ : si tratta di un polimero termoplastico trasparente con elevata resistenza chimica che ad una temperatura di 60°C rammollisce, caratteristica fondamentale per combinare assieme i due elettrodi.

Si ritaglia quindi una maschera di Surlyn<sup>®</sup> di dimensione adeguata alle due aree di deposizione di 1 cm<sup>2</sup> in modo che l’intera area depositata venga sfruttata e che tutta la parte circostante sia costituita dal polimero, evitando così fuoriuscite eventuali di elettrolita, inserito successivamente. È importante chiarire che la maschera non serve solamente per distanziare i due elettrodi, ma anche per contenere l’elettrolita al suo interno e sigillare così tra loro anodo e catodo.

Preparata quindi la maschera col polimero, si procede alla chiusura del micro-supercapacitore: si accoppiano assieme i due elettrodi, ovviamente con le aree depositate rivolte una contro l’altra, e ponendo tra loro la maschera di Surlyn<sup>®</sup>; si procede quindi con la termocompressione del sistema, svolta a 75°C, temperatura ottimale per rammollire il Surlyn<sup>®</sup> ed inferiore alla temperatura di transizione vetrosa dello strato in PET del substrato. È sufficiente un tempo di 1 minuto per ottenere un dispositivo perfettamente sigillato e pronto per il successivo step.

A questo punto si procede con l’inserimento dell’elettrolita gel nello spazio vuoto creato dalla maschera di Surlyn<sup>®</sup> tra i due elettrodi: prima della sigillatura del dispositivo, è indispensabile eseguire un foro su uno solo dei due elettrodi, immediatamente adiacente all’area depositata; tramite quindi questo foro, verrà inserito l’elettrolita all’interno del dispositivo.

Il riempimento del sistema può essere eseguito con due metodi differenti ma basati sullo stesso principio.

Il primo metodo prevede l'utilizzo di una siringa da vuoto (Figura 33): si tratta di una siringa in grado di fare il vuoto all'interno di una cavità, come quella creata tra i due elettrodi, e poi riempirla completamente con l'elettrolita gel. Questa tecnica viene solitamente adottata per il riempimento di celle solari DSSC e non risulta essere particolarmente adatta per un elettrolita gel, date le sue proprietà di viscosità.



Figura 33 - Siringa da vuoto

Il secondo metodo sfrutta sempre il principio del vuoto: si pone sopra al foro, creato precedentemente sulla superficie di un elettrodo, una goccia dell'elettrolita gel e si pone quindi il dispositivo sigillato all'interno di una camera assistita da vuoto. Viene quindi fatto il vuoto all'interno della camera, eliminando così l'aria presente nello spazio tra i due elettrodi; il vuoto creatosi all'interno della cavità risucchierà quindi la goccia posta sopra al foro non appena si ripristina la pressione atmosferica all'interno della camera.

Per il riempimento dei micro-supercapacitori è stato utilizzato il secondo metodo con camera da vuoto.

### 3.5 Tecniche di caratterizzazione

#### 3.5.1 Diffrazione a raggi X (XRD)

L'analisi diffrattometrica può essere svolta sia su polveri che su film sottili e sfrutta la diffrazione di raggi X incidenti di una selezionata lunghezza d'onda da parte di famiglie di piani cristallografici paralleli, separati da una distanza  $d$  tra loro. Se l'angolo della radiazione incidente  $\theta$  è tale da soddisfare la legge di Bragg:

$$2d\sin\theta = n\lambda \text{ con } n \text{ numero intero} \quad (15)$$

si ha interferenza positiva tra i raggi diffratti e si osserva quindi un segnale nel

diffrattoogramma; ogni picco di diffrazione è collegato tramite la legge di Bragg ad una certa distanza interplanare  $d$ . Dall'analisi di queste distanze, caratteristiche per ogni cella cristallina, è possibile identificare la fase presente per confronto con diffrattoogrammi noti (standard JCPDS). L'analisi è stata condotta con un diffrattometro a raggi X Bruker D8 Advance, utilizzando la radiazione monocromatica  $\text{CuK}\alpha$  (1.5406 Å). L'analisi viene svolta in  $2\theta$  e l'intervallo è stato scelto tra  $10^\circ$  e  $60^\circ$  con un passo di  $0.02^\circ$  ed una velocità di scansione di 0,5 s/step.

In questo caso specifico lo standard JCPDS di riferimento è 36-1451, relativo allo zinco ossido.

### *3.5.2 Microscopia a scansione elettronica ad emissione di campo (SEM-FEG)*

La microscopia elettronica impiega un fascio di elettroni accelerato per effettuare una scansione della superficie del campione e registrarne l'immagine; quando la superficie viene bombardata da elettroni ad elevata energia, si producono diverse tipologie di segnali: nella microscopia elettronica a scansione vengono utilizzati principalmente i segnali prodotti dagli elettroni secondari e dagli elettroni retrodiffusi.

Gli elettroni secondari SE (Secondary Electron) sono gli elettroni uscenti dal campione con energia minore o uguale a 50 eV che derivano principalmente da una profondità di pochi nm e scaturiscono dal fascio primario e dall'interazione degli elettroni retrodiffusi con gli elettroni di valenza del campione; gli SE forniscono informazioni riguardo la topografia delle superfici.

Gli elettroni retrodiffusi BSE (Back-Scattered Electron) sono elettroni con energia maggiore di 50eV che derivano principalmente dalle interazioni del fascio primario con i nuclei degli atomi del campione; gli BSE forniscono informazioni riguardo il numero atomico medio della zona di provenienza, la topografia e la struttura cristallina del campione.

Oltre alla registrazione dell'immagine, su alcuni campioni è stata effettuata anche una microanalisi con sonda a dispersione di energia (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDS): questa analisi sfrutta i raggi X caratteristici prodotti dall'impatto del fascio di elettroni con il campione in osservazione, potendo identificare così gli elementi chimici presenti. L'analisi può essere effettuata relativamente ad un'area o ad un punto di interesse della superficie, evidenziando disomogeneità chimiche anche su scala macroscopica.

Il fascio elettronico è un flusso di elettroni che, applicato su campioni elettricamente non conduttivi, provoca l'accumulo di una carica statica negativa con inevitabili difficoltà della formazione dell'immagine. Per ovviare a questo problema, i materiali vengono ricoperti con un film conduttivo in oro, la cui deposizione avviene mediante un processo di metallizzazione (sputtering) ed il suo spessore deve essere chiaramente ridotto, in modo così da non alterare dal punto di vista morfologico la superficie del campione.

Per osservare la morfologia dei cristalli depositati sul substrato in PET-ITO è stato utilizzato un microscopio a scansione elettronica ad emissione di campo (Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM, Sigma Zeiss).

### 3.5.3 Interferometria a luce bianca (profilometro ottico)

L'interferometria si basa sul principio di sovrapposizione per combinare le onde separate: quando due onde coerenti (in fase) con la stessa frequenza si combinano, l'onda risultante è determinata dalla differenza di fase tra le due onde; onde che sono in fase tra loro danno luogo ad interferenza costruttiva, onde fuori fase interferenza distruttiva (Figura 34).

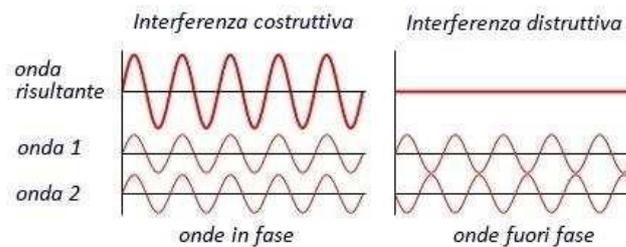


Figura 34 - Tipologie di interferenza

Il campione viene quindi colpito dai fasci luminosi e la superficie riflette in modo diverso la luce incidente a seconda della sua morfologia. Il profilo dovuto al contributo della luce riflessa contiene informazioni sulle dimensioni spaziali e sulla localizzazione delle strutture all'interno del campione stesso; combinando quindi questa serie di scansioni assiali laterali (A-Scan) si può ottenere una dettagliata tomografia (B-Scan) del campione in analisi.

Un interferometro non è altro che uno strumento in grado di produrre interferenza fra due raggi luminosi generati a partire da un unico raggio. Il fascio di luce coerente viene diviso tramite un divisore di fascio (beam-splitter), in due fasci identici; ognuno di questi due

fasci percorrerà un cammino diverso fino a ricombinarsi sul rivelatore. La differenza del cammino ottico percorso da ogni fascio genera una differenza di fase tra loro, provocando così interferenza.

La maggior parte dei profilometri ottici (non a contatto) utilizza il metodo interferometrico; negli ultimi anni in alternativa è stata sviluppata una nuova tecnica, il metodo confocale. In questo studio è stato utilizzato un microscopio ottico (Bruker ContourGT-K 3D) con obiettivo interferometrico a luce bianca.

#### 3.5.4 Spettroscopia UV – Visibile (Trasmittanza)

La spettroscopia UV-Visibile si basa sull'assorbimento selettivo delle radiazioni con lunghezza d'onda compresa fra 10 nm e 900 nm. L'assorbimento di questo tipo di radiazioni da parte delle molecole è in grado di produrre delle transizioni energetiche degli elettroni dei gusci più esterni, coinvolti o meno in un legame.

Dal punto di vista pratico la doppia sorgente luminosa (lampada QHT e lampada allo Xenon) genera un raggio luminoso, il quale viene indirizzato all'interno di un monocromatore che ha la funzione di scomporre la radiazione policromatica in ingresso in una serie di bande monocromatiche, inviate in successione sul campione. Il raggio uscente dal monocromatore viene inviato al campione ed infine vi sono rivelatori che trasformano l'energia radiante in un segnale elettrico.

Definendo  $I_0$  l'intensità della radiazione luminosa incidente e  $I$  quella emergente, viene chiamato trasmittanza il rapporto  $T = \frac{I}{I_0}$ , generalmente espresso come percentuale. Questa grandezza può assumere valori compresi tra 0% e 100% e rappresenta la frazione di radiazione che attraversa il campione senza essere assorbita.

Nelle analisi di film sottili depositati su substrati trasparenti, la luce viene diffusa in tutte le direzioni da parte del campione, parlando così di misure in trasmittanza totale. Per questo tipo di analisi, si impiega la sfera integratrice, camera sferica il cui interno è costituito da un materiale che consente la massima riflessione nello spettro visibile (solfato di bario). In questo modo la luce diffusa dal campione viene indirizzata alla sfera nella quale, tramite molteplici riflessioni, raggiunge il detector senza essere dispersa.

Le analisi sono state effettuate utilizzando lo spettrofotometro UV - Visibile PVE300 Bentham Instruments, con sfera integratrice, nel range di lunghezze d'onda 350 – 800 nm.

### 3.5.5 Tecniche elettrochimiche

#### 3.5.5.1 Voltammetria ciclica (CV)

Le tecniche voltammetriche si basano sulla misura di una corrente in funzione del potenziale applicato durante processi elettrochimici. Nella voltammetria classica il potenziale fornito all'elettrodo di lavoro viene variato linearmente nel tempo, mentre in quella ciclica si impone una scansione di potenziale triangolare: si applica all'elettrodo di lavoro una rampa lineare di voltaggio per un tempo compreso tra  $t_0$  e  $t_1$ , questa viene quindi invertita in modo da riportare il potenziale al suo valore iniziale  $t_0$  oppure al tempo  $t_2$  (diverso potenziale) e il ciclo può essere ripetuto più volte (Figura 35).

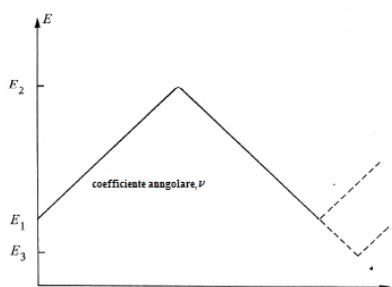


Figura 35 – Andamento triangolare del potenziale applicato in voltammetria ciclica

Come risultato si ottiene un voltammogramma che mette in relazione l'andamento della corrente in funzione del potenziale all'elettrodo di lavoro (Figura 36).

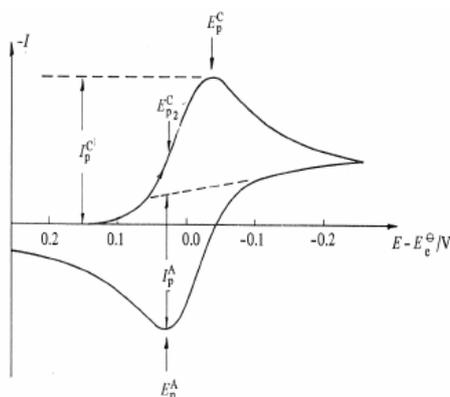


Figura 36 - Esempio di voltammogramma e relative informazioni ricavabili

Questa tecnica viene ampiamente utilizzata per via della semplicità con cui si possono ottenere diverse informazioni sulle specie analizzate e sulle reazioni coinvolte.

Nel caso in cui avvenga l'ossidazione/riduzione della specie chimica analizzata, si

misurano valori di corrente faradica, cioè quella prodotta dalle reazioni di ossido-riduzione della specie redox sulla superficie elettrodica; questa può subire l'interferenza della corrente capacitiva o di carica, costituita dal flusso di molecole cariche che non contribuiscono alla reazione redox ma appartengono a fenomeni come il trasporto di massa, la migrazione e la convezione. Questi fenomeni vengono ridotti impiegando un elettrolita di supporto che migra al posto della specie redox, evitando l'agitazione della soluzione durante l'analisi.

Possono essere ricavate dal voltammogramma ottenuto (Figura 36) differenti informazioni per reazione red/ox: indicando con  $P_A$  e  $P_C$  rispettivamente picco anodico (ossidazione) e catodico (riduzione), i parametri di maggiore interesse sono  $I_{P_A}/I_{P_C}$ , cioè il rapporto tra le correnti di picco, ed  $E_{P_A}/E_{P_C}$ , ovvero la separazione tra i rispettivi potenziali. Se la reazione è reversibile le correnti anodica e catodica hanno la stessa intensità ed il rapporto  $I_{P_A}/I_{P_C}$  è uguale a uno, mentre la differenza tra i potenziali è uguale a  $57/n$  mV a  $25^\circ\text{C}$ , con  $n$  corrispondente al numero di elettroni coinvolti nella reazione.

Al contrario per una reazione irreversibile i picchi catodico e anodico si allargano e si separano maggiormente, fino al caso limite in cui non si registra nessun picco di ritorno dopo l'ossidazione.

Inoltre per una reazione reversibile in condizioni di regime diffusivo la densità di corrente registrata per il picco è data dalla relazione di Randles - Sevcik (a  $25^\circ\text{C}$ ):

$$i = (2,69 * 10^8)n^{2/3} * ACD^{1/2} * v^{1/2} \quad (16)$$

dove  $n$  rappresenta il numero di elettroni coinvolti nella semireazione,  $A$  l'area superficiale dell'elettrodo ( $\text{m}^2$ ),  $C$  la concentrazione ( $\text{mol/L}$ ),  $D$  il coefficiente di diffusione della specie elettroattiva ( $\text{m}^2/\text{s}$ ) e  $v$  la velocità di scansione ( $\text{V/s}$ ). Ad una maggiore velocità di scansione corrisponde una più alta intensità di picco, ammesso che la reazione si mantenga reversibile.

Le curve voltammetriche sono ottenute con una cella elettrochimica a tre elettrodi costituita da un elettrodo di lavoro (WE) sul quale avvengono le reazioni elettrochimiche da studiare, da un elettrodo di riferimento (RE) il cui potenziale è perfettamente noto e stabile nel tempo (ad esempio elettrodo reversibile ad idrogeno, Ag/AgCl o a calomelano saturo SCE) e da un contro elettrodo (CE). Durante le analisi, tutti e tre gli elettrodi sono immersi in un elettrolita caratterizzato da una elevata conducibilità ionica. La presenza

dell'elettrodo di riferimento consente di determinare esattamente il potenziale dell'elettrodo di lavoro rispetto alla scala di potenziale redox. Durante le analisi, la corrente fluisce tra l'elettrodo di lavoro ed il contro elettrodo mentre nessuna corrente fluisce attraverso il riferimento a causa della sua elevata impedenza. L'elettrodo di riferimento è generalmente collocato il più vicino possibile all'elettrodo di lavoro in modo da minimizzare la caduta ohmica dovuta alla resistenza prodotta dall'elettrolita.

Generalmente queste misure sono realizzate tramite stazioni elettrochimiche potenziostatiche/galvanostatiche che hanno il compito di verificare che il potenziale reale dell'elettrodo di lavoro e quello di riferimento sia lo stesso di quello prefissato e, nel caso in cui non fosse così, di regolare il passaggio di corrente tra elettrodo di lavoro e contro elettrodo fino a che il potenziale reale corrisponda a quello applicato.

### 3.5.5.2 Spettroscopia ad impedenza elettrochimica (EIS)

La spettroscopia ad impedenza elettrochimica (EIS) rientra nella famiglia delle tecniche di caratterizzazione che utilizzano un segnale di corrente alternata come segnale di eccitazione di una cella elettrochimica. Più precisamente i segnali di eccitazione e di risposta sono una corrente alternata o un potenziale alternato. Generalmente si impiega un segnale sinusoidale (potenziale con forma d'onda sinusoidale) prodotto da un oscillatore e la frequenza di questo segnale come anche l'ampiezza picco-picco può essere variata. In particolare il potenziale alternato entra nel campione con una certa ampiezza e fase ed esce con un'ampiezza minore perché l'impedenza del dispositivo provoca una caduta di potenziale ed uno shift della fase che dipende dalle caratteristiche del dispositivo. Di seguito è riportato l'andamento del segnale in ingresso e in uscita considerando lo shift della fase appena descritto.

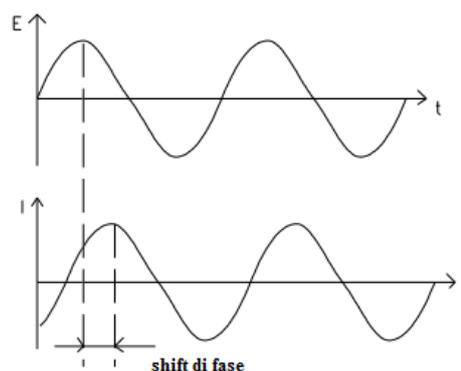


Figura 37 - Risposta sinusoidale della corrente in un sistema lineare (shift di fase =  $\varphi$ )

L'impedenza (come la resistenza) può essere vista come una misura dell'abilità del sistema ad impedire il flusso di corrente elettrica. A differenza della resistenza, l'impedenza si può considerare come un fenomeno dipendente dal tempo o dalla frequenza. L'impedenza è quindi un concetto più esteso rispetto alla resistenza in quanto dipendente anche da tempo e frequenza, definibile quindi come:

$$Z = \frac{V(t)}{I(t)} \quad (17)$$

Dal punto di vista teorico, osservando la Figura 37, applicando una piccola perturbazione sinusoidale di voltaggio si ottiene:

$$V(t) = V_0 \cos(\omega t) \quad (18)$$

e monitorando la risposta della corrente del sistema si ottiene:

$$i(t) = i_0 \cos(\omega t - \varphi) \quad (19)$$

dove  $V(t)$  e  $i(t)$  sono il potenziale e la corrente al tempo  $t$ ,  $V_0$  e  $i_0$  sono le ampiezze dei segnali di potenziale e corrente e  $\omega$  è la frequenza radiale.

In generale, una corrente di risposta ad una perturbazione del sistema è spostata di fase (shift, Figura 37) di una quantità  $\varphi$ .

Quindi possiamo descrivere l'impedenza  $Z$  come:

$$Z = \frac{V_0 \times \cos(\omega \times t)}{i_0 \times \cos((\omega \times t) - \varphi)} = Z_0 \frac{\cos(\omega \times t)}{\cos((\omega \times t) - \varphi)} \quad (20)$$

Dalle misure EIS si determinano il modulo di impedenza  $Z$  e la fase,  $\varphi$ , da cui si calcolano  $Z'$  (reale) e  $Z''$  (immaginario) (Figura 38).

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (21)$$

$$\text{tang}\varphi = \frac{Z'}{Z''} \quad (22)$$

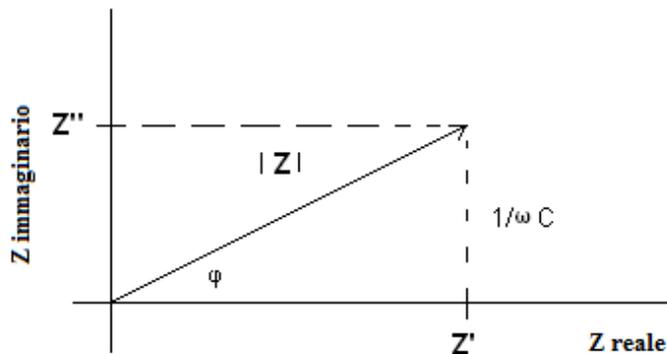


Figura 38 – Z' reale e Z'' immaginario

L'impedenza si calcola quindi attraverso un contributo reale ed uno immaginario:

$$Z = \frac{V' + V''j}{i' + i''j} \quad (23)$$

dove  $j$  è il coefficiente immaginario.

Questa tecnica risulta di estrema utilità in quanto permette di descrivere i sistemi elettrochimici in esame con elementi comunemente applicati all'elettronica, come ad esempio resistenze, capacità, induttanze ed altri elementi che consentono di descrivere e quantificare fenomeni come conduzione elettrica e trasporto ionico ed i meccanismi con cui essi avvengono.

Ognuno di questi elementi elettronici può essere descritto in maniera precisa dal punto di vista della sua impedenza attraverso un'elaborazione delle equazioni presentate in precedenza. È possibile quantificare le proprietà dei processi elettrochimici e delle interfacce che si creano all'interno del sistema analizzato, attraverso la creazione di un circuito equivalente basato su questi elementi che descriva nella maniera migliore i dati sperimentali ricavati. L'interpretazione delle informazioni ottenute da un'analisi EIS e dei circuiti equivalenti fisicamente realistici risulta tuttavia l'aspetto di maggiore complessità di questa tecnica.

### 3.5.5.3 Carica / Scarica Galvanostatica (CD)

La modalità di carica-scarica di un capacitore può essere eseguita secondo due differenti modalità: potenziodinamica e galvanostatica.

La modalità potenziodinamica corrisponde alla voltammetria ciclica, ossia viene eseguita variando linearmente con il tempo (velocità di scansione costante) la tensione applicata al dispositivo e registrando la corrente attraverso il dispositivo.

La modalità galvanostatica invece viene eseguita applicando al campione in analisi un valore prefissato di corrente sia per il ciclo di carica che per quello di scarica e si registra quindi la tensione erogata dal dispositivo. Nei semi-cicli di carica la tensione del dispositivo incrementa sino ad un valore limite massimo prefissato di  $V_{max}$ , invertendo poi il verso della corrente per svolgere il semi-ciclo di scarica. Analogamente viene svolta la stessa metodica per i semi-cicli di scarica, dove la tensione diminuisce sino ad un valore limite prefissato  $V_{min}$  e il verso della corrente viene quindi invertito.

Le prove di carica / scarica galvanostatica vengono quindi svolte solitamente per individuare la finestra di potenziale in cui sono stabili gli elettrodi, l'elettrolita o il dispositivo completo. Il test viene eseguito quindi più volte, allargando progressivamente la finestra di potenziale entro la quale viene fatto ciclare il campione in analisi ed osservando la risposta in termini di corrente. È possibile inoltre svolgere tali misure oltre che in diversi intervalli di tensione anche a diverse velocità di scansione della tensione.

Questa caratterizzazione permette inoltre di calcolare la capacità specifica del dispositivo e stabilire quindi il tempo di vita di una cella per mezzo di ciclazioni galvanostatiche: il dispositivo viene sottoposto ad un numero elevato di cicli (anche superiori a 1000) e si osservano le variazioni del profilo di tensione con il progredire del numero di cicli. Riportando poi graficamente i valori di capacità specifica in funzione del numero di cicli, si ottiene un andamento molto intuitivo e semplice da valutare che permette di valutare la durabilità nel tempo della cella in analisi.

Le caratterizzazioni elettrochimiche sono state realizzate impiegando il potenziostato - galvanostato ed analizzatore di impedenza Autolab PGSTAT302N-FRA32M Metrohm ed il software NOVA 1.11 per l'acquisizione e l'elaborazione dei dati; inoltre per ridurre al minimo le interferenze elettrostatiche, tutte le analisi sono state svolte all'interno di una gabbia di Faraday.

Per il corretto svolgimento delle caratterizzazioni elettrochimiche sugli elettrodi è fondamentale eliminare l'ossigeno, inevitabilmente presente nella soluzione elettrolitica, mediante un gorgogliamento prolungato con azoto sotto agitazione: l'ossigeno interferisce a potenziali compresi tra 0 e +1 V con reazioni di ossido-riduzione, provocando quindi variazioni indesiderate di valori di corrente.

Il sistema elettrochimico impiegato quindi per lo studio dei singoli elettrodi è:

- elettrodo di lavoro: materiale attivo (ZnO e rGO) elettrodeposato su layer nanometrico di  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$  ITO con striscia conduttiva a base di pasta d'argento su supporto di polietilentereftalato PET (dimensioni di 25 x 25 mm). A causa dell'elevata conducibilità del substrato in ITO, è necessario ridurre l'area attiva di deposizione ad  $1 \text{ cm}^2$  mediante applicazione di nastro in teflon;
- elettrodo di riferimento: calomelano saturo SCE  $\text{Hg}|\text{Hg}_2|\text{Cl}^-$
- controelettrodo: foglio di platino;
- elettrolita di supporto:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.5 M;
- sistema di gorgogliamento di  $\text{N}_2$ ;
- gabbia di Faraday.

I parametri strumentali per le caratterizzazioni degli elettrodi sono stati individuati dalla letteratura <sup>[25]</sup> ed in queste condizioni effettivamente si sono osservati i processi elettrochimici di interesse; si riportano quindi i parametri adottati per la caratterizzazione degli elettrodi in Tabella 4.

Tabella 4 - Parametri strumentali per le caratterizzazioni dei singoli elettrodi

<b>CV</b>	<b>EIS</b>
Numero di cicli: 5	Range di frequenza: $10^5 - 10^{-2}$ Hz
Velocità di scansione: 10, 50, 100, 150 mV/s	Numero acquisizioni: 50
Potenziale iniziale: 0.1 V	Ampiezza del segnale: 0.01 V
Potenziale superiore: 1 V	Potenziale: OCP (Open Circuit Potential)
Potenziale inferiore: 0 V	

I parametri strumentali per le caratterizzazioni dei dispositivi finali sono stati scelti dopo una ricerca in letteratura <sup>[25]</sup> e, come per i singoli elettrodi, si sono osservati adatti ai sistemi in analisi; si riportano quindi i parametri utilizzati per l'analisi dei dispositivi in Tabella 5.

Tabella 5 - Parametri strumentali per le caratterizzazioni dei dispositivi finali

<b>CV</b>	<b>EIS</b>	<b>CD</b>
Numero di cicli: 5	Range di frequenza: $10^5 - 1$	Numero di cicli: 50
Velocità di scansione: 200 mV/s	Hz	Corrente di carica: $5 * 10^{-4}$ A
Potenziale iniziale: 0 V	Numero acquisizioni: 50	Corrente di scarica: $-1 * 10^{-6}$ A
Potenziale superiore: 1.2 V	Ampiezza del segnale: 0.01 V	Potenziale superiore: 0.5 V
Potenziale inferiore: -1.2 V	Potenziale: OCP (Open Circuit Potential)	Potenziale inferiore: -0.5 V

Osservando attentamente i parametri stabiliti, si nota che sono stati scelti due differenti range di potenziale per la tecnica della voltammetria ciclica CV: per l'analisi dei singoli elettrodi è stata scelta una finestra di potenziale compreso tra 0 e +1 V poiché al di fuori di questo intervallo avviene l'idrolisi dell'acqua (la soluzione elettrolitica è a base acquosa); considerando invece il dispositivo finale, è possibile adottare un range più ampio poiché l'elettrolita gel è di natura organica.

## Capitolo 4

### Risultati e discussioni

L'obiettivo di questa tesi è l'ottenimento di un micro-supercapacitore dotato di buone performance elettrochimiche e che sia inoltre trasparente, flessibile e allo stato semi-solido; sono stati studiati separatamente i tre elementi fondamentali della cella elettrolitica (anodo, catodo ed elettrolita) e si è proceduto quindi con il loro successivo assemblaggio in un device finale.

La prima fase del lavoro sperimentale ha quindi coinvolto lo studio ed il miglioramento di anodi a base di ZnO tramite l'additivazione nel bagno di deposizione di agenti surfattanti al fine così di ottimizzare la microstruttura; a seguire l'attenzione si è spostata sulla produzione di catodi a base di rGO ed infine si è proceduto con l'assemblaggio del dispositivo finale in configurazione asimmetrica, testando differenti elettroliti in fase gel.

#### 4.1 Elettrodeposizione di ZnO (anodo)

##### 4.1.1 Effetto del tempo di deposizione

Il primo studio effettuato riguarda l'effetto della variazione del tempo di elettrodeposizione sulle proprietà dei film sottili di ZnO. Sono stati depositati tre differenti campioni applicando i seguenti parametri operativi:

- voltaggio: -1.0 V vs SCE;
- temperatura: 70°C;
- soluzione elettrolitica:  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0.01 M,  $\text{KNO}_3$  0.01 M;
- area di deposizione 1 cm<sup>2</sup>;
- tempo di deposizione: 20, 40, 60 minuti.

Si riportano nella Tabella 6 i campioni preparati, i relativi valori di carica catodica misurati e gli spessori dei film, ottenuti tramite profilometro ottico.

La carica catodica è calcolata tramite l'equazione (24)

$$q = \int \frac{di}{dt} [C] \quad (24)$$

dove  $i$  rappresenta la corrente e  $t$  il tempo.

Tabella 6 - Campioni 20, 40, 60 minuti

Campione	Tempo di deposizione (min)	Carica catodica (C)	Spessore ( $\mu\text{m}$ )
ZnO-20	20	0.377345	3
ZnO-40	40	1.30366	7.8
ZnO-60	60	1.71659	10

Attraverso la legge di Faraday, la carica catodica può essere associata alla quantità di materiale depositato sul substrato e, come sarà chiarito nei paragrafi successivi, verrà utilizzata per confrontare campioni depositati per tempi differenti, ma con quantità paragonabili tra loro di materiale depositato.

Riportando in Figura 39 la carica catodica in funzione dello spessore del film prodotto, si osserva una relazione di proporzionalità diretta in funzione del tempo di deposizione di ZnO.

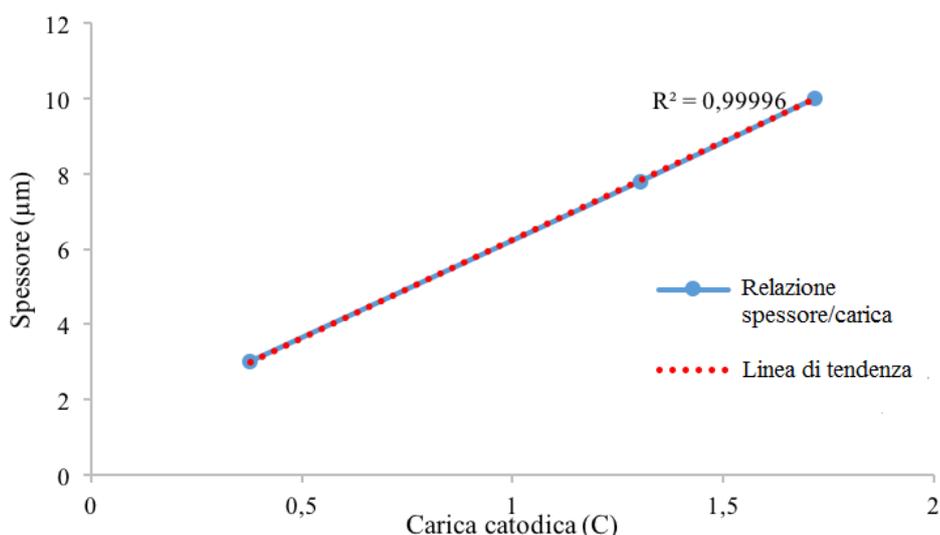


Figura 39 - Correlazione tra carica catodica e tempo di deposizione

Successivamente i campioni sono stati sottoposti ad analisi XRD (Figura 40) per verificare l'effettiva formazione della struttura wurtzite dell'ossido di zinco e per osservare un'eventuale orientazione cristallografica preferenziale dovuta alla tecnica di produzione dell'elettrodo adottata.

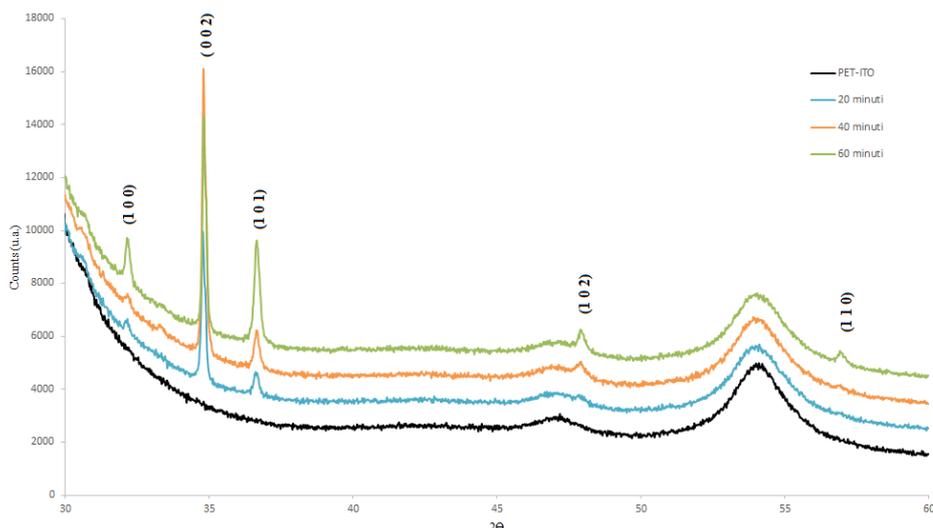


Figura 40 - Confronto diffrattogrammi campioni ZnO-20, ZnO-40, ZnO-60 e substrato PET-ITO

Tutti i picchi identificati corrispondono effettivamente allo standard JCPDS 36-1451 relativo allo zinco ossido; il picco posizionato a  $2\theta = 54^\circ$  è relativo al substrato in PET. Si è proceduto quindi con il calcolo delle intensità dei picchi (Tabella 7).

Tabella 7 - Identificazione e calcolo dell'intensità dei picchi XRD

$d$	Intensità (ZnO-20)	Intensità (ZnO-40)	Intensità (ZnO-60)	$h k l$
2.79745	11	5	21	(1 0 0)
2.58823	100	100	100	(0 0 2)
2.46267	15	13	48	(1 0 1)
1.90627	9	6	12	(1 0 2)
1.6266	–	1	6	(1 1 0)

Come osservato in letteratura <sup>[21,22,24-26,33,34]</sup>, il picco ad intensità maggiore per tutti e tre i campioni corrisponde al piano (0 0 2), indice di una orientazione preferenziale dei cristalli di ZnO lungo l'asse  $c$ , perpendicolare al substrato in PET-ITO; inoltre nei diffrattogrammi ottenuti si osservano altri due picchi di considerevole intensità, corrispondenti ai piani (1 0 1) e (1 0 0).

Osservando inoltre il confronto diretto tra i tre diffrattogrammi, si osserva che all'aumentare del tempo di deposizione corrisponde un aumento dell'intensità dei picchi caratteristici, come prevedibile per una maggiore quantità di ossido di zinco depositato.

La Tabella 7 mostra differenze apprezzabili delle intensità dei picchi in funzione del tempo deposizione, che possono essere indici di differenti morfologie superficiali. I campioni sono stati quindi osservati al SEM-FEG; nelle Figure 41 – 43 sono presentate quindi le micrografie dei campioni realizzati.

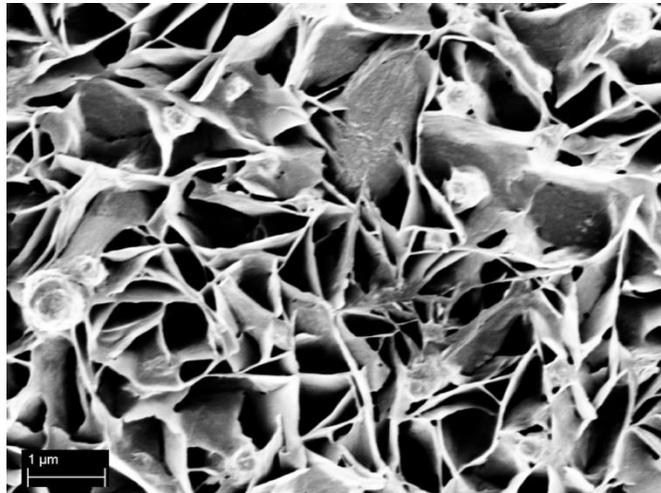


Figura 41 - Micrografia SEM-FEG del campione ZnO-20

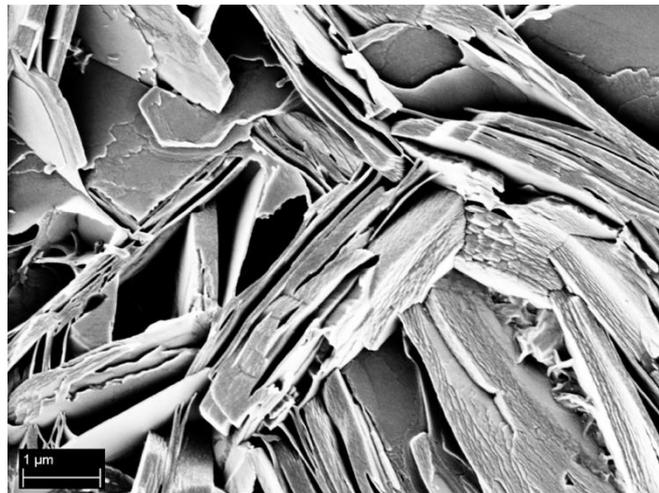


Figura 42 - Micrografia SEM-FEG del campione ZnO-40



Figura 43 - Micrografia SEM-FEG del campione ZnO-60

La microstruttura del campione ZnO-20 si presenta molto più fine rispetto agli altri due campioni: la sua superficie è composta da lamelle molto sottili, disposte perpendicolarmente al substrato, lungo l'asse verticale, confermando così l'orientazione preferenziale osservata nei diffrattogrammi XRD; si distingue inoltre la crescita fra le varie lamelle di piccole strutture colonnari a base esagonale, che si sviluppano anch'esse verticalmente.

Con l'aumentare del tempo di deposizione la microstruttura diventa più spessa, indice di un accrescimento dei cristalli durante la deposizione; le due morfologie sono piuttosto simili tra loro: entrambe presentano sempre lamelle disposte perpendicolarmente rispetto al substrato, tuttavia non più fini come osservate nel campione ZnO-20, ma dalle dimensioni ben maggiori, pari ad una decina di  $\mu\text{m}$ ; la differenza sostanziale fra i due campioni consiste nella presenza nel campione ZnO-60 di numerose strutture verticali a base esagonale.

Confrontando quindi i tre campioni prodotti, si osserva un accrescimento nel tempo dello spessore delle lamelle verticali, con la formazione contemporaneamente di strutture colonnari a base esagonale, formando così un film più spesso e compatto rispetto ad un campione depositato per tempi ben più brevi.

È stata svolta successivamente la caratterizzazione elettrochimica dei tre campioni, tramite voltammetria ciclica utilizzando i seguenti parametri:

- finestra di voltaggio: 0 – 1 V vs SCE;
- velocità di scansione: 10, 50, 100, 150 mV/s;
- elettrolita:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.5 M in  $\text{H}_2\text{O}$  milli-Q.

La scelta del range di voltaggio è legata alla natura dell'elettrolita scelto e permette di osservare le capacità prodotte da ZnO, mentre le differenti velocità di scansione servono per determinare la dipendenza della capacità in funzione appunto della velocità di scansione.

Le curve voltammetriche dei tre campioni a differenti velocità di scansione sono rappresentate nelle Figure 44 – 46.

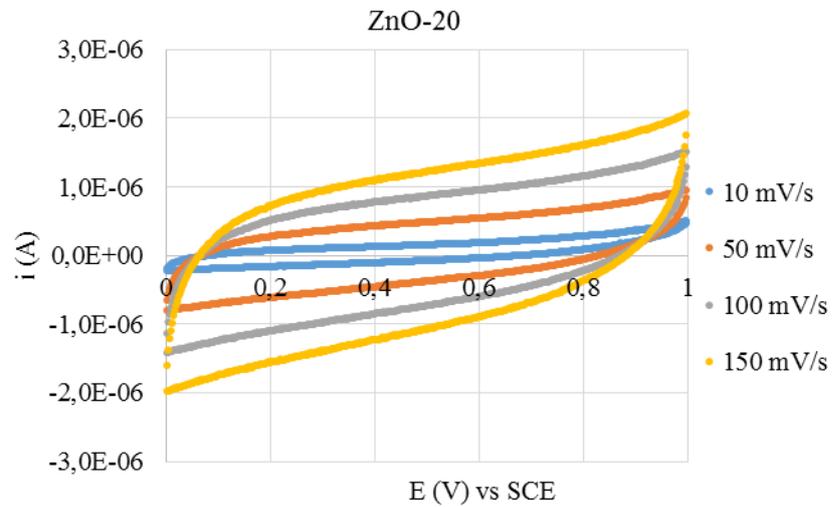


Figura 44 - Voltammetria ciclica a differenti velocità di scansione del campione ZnO-20

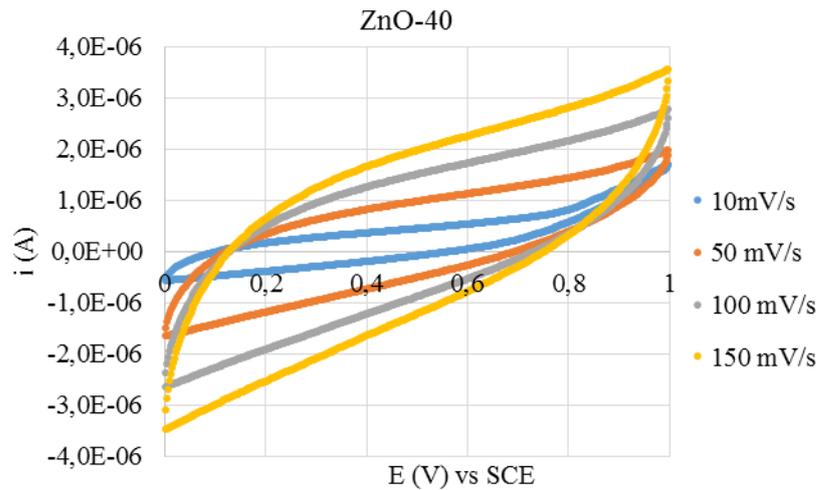


Figura 45 - Voltammetria ciclica a differenti velocità di scansione del campione ZnO-40

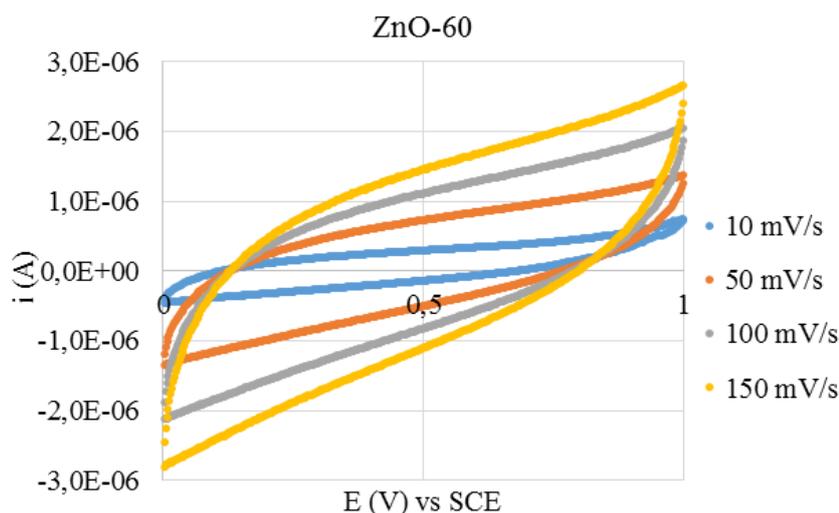


Figura 46 - Voltammetria ciclica a differenti velocità di scansione del campione ZnO-60

Qualitativamente tutti e tre i campioni mostrano voltammogrammi con andamenti simili: non vi sono picchi derivanti da reazioni faradiche e le curve hanno una forma pseudo-rettangolare che tende ad inclinarsi a  $45^\circ$  all'aumentare della velocità di scansione; questo andamento è tipico dei sistemi pseudo-capacitivi, sistemi caratterizzati da un meccanismo di accumulo di cariche tramite intercalazione degli ioni in soluzione all'interno della loro microstruttura e su doppio strato.

La voltammetria ciclica è una tecnica molto versatile ed utile perché consente non solo di studiare il comportamento faradico o capacitivo dell'elettrodo, ma anche di calcolare la quantità di cariche accumulate, espressa come capacità.

Grazie a questa tecnica di caratterizzazione è possibile quindi ricavare la capacità dei campioni alle differenti velocità di scansione, secondo la formula:

$$C = \frac{Q}{A * \Delta V} \quad [F/cm^2] \quad (25)$$

dove il valore  $Q$  si ricava integrando la corrente  $i$  in funzione del tempo  $t$ ,  $A$  corrisponde all'area di deposizione del campione ( $1 \text{ cm}^2$ ) e  $\Delta V$  corrisponde alla finestra di voltaggio applicata (1 V). Si presentano quindi nella Tabella 8 i valori di capacità ottenuti per i tre campioni alle quattro differenti velocità di scansione.

Tabella 8 - Valori di capacità dei tre campioni a differenti velocità di scansione

Velocità di scansione (mV/s)	ZnO-20 ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )	ZnO-40 ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )	ZnO-60 ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )
10	14.7	60.3	20.6
50	3.01	9.52	3.95
100	1.69	5.28	2.26
150	1.28	4.11	1.73

Si riporta nella Figura 47 il grafico della capacità in funzione della velocità di scansione.

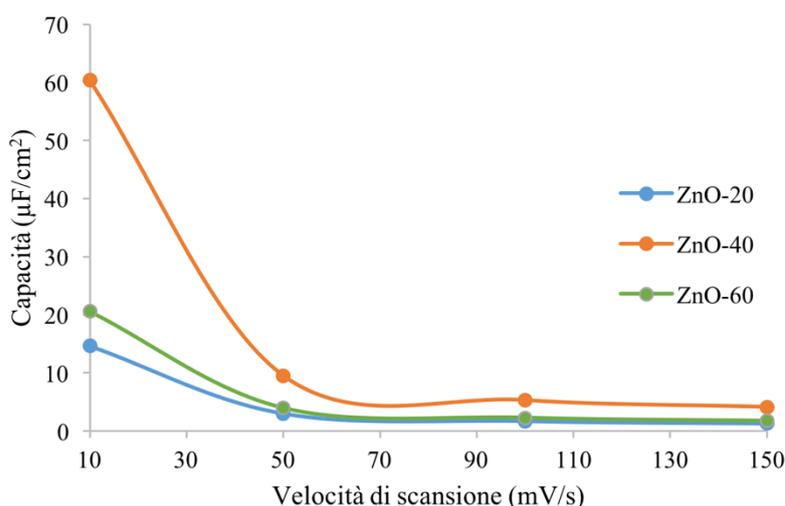


Figura 47 - Andamento della capacità in funzione della velocità di scansione

L'andamento delle tre curve è simile e si nota che a velocità di scansione basse si misurano valori più elevati di capacità: a velocità di scansione più basse, ossia impiegando più tempo per arrivare al potenziale massimo stabilito, è possibile accumulare quantità maggiori di cariche sulla superficie dell'elettrodo rispetto ad una velocità di scansione più elevata, cioè che arriva molto più velocemente al limite superiore di potenziale.

Questo confronto mostra inoltre che non vi è una relazione diretta tra capacità specifica e tempo di deposizione, ossia per quantità maggiori di materiale depositato si ottengono valori più alti di capacità; difatti osservando la Figura 47 si osserva chiaramente che il campione ZnO-40 presenta capacità decisamente maggiori rispetto agli altri due campioni ZnO-20 e ZnO-60. La quantità di materiale influisce sulle proprietà elettrochimiche del campione, tuttavia anche la morfologia superficiale svolge un ruolo decisamente importante: il campione ZnO-40 è un compromesso quindi tra quantità di materiale depositato e proprietà elettriche (conducibilità) del film di ZnO depositato. Si può supporre

quindi che per tempi di deposizione maggiori a 40 minuti, il film di ZnO depositato possa avere proprietà elettroniche inferiori rispetto ai precedenti, depositati per tempi minori. Questi fattori portano quindi ad un calo della conducibilità elettrica del film, dimostrato dalle capacità inferiori di ZnO-60 rispetto a ZnO-40.

Dal punto di vista elettrochimico, si può quindi affermare che per i campioni preparati ZnO-20 e ZnO-40 l'effetto superficie predomina lo spessore del film.

Successivamente i campioni sono stati sottoposti ad analisi di trasmittanza allo spettrofotometro: la trasparenza è una delle caratteristiche fondamentali che deve possedere il dispositivo finale e quindi tramite questa caratterizzazione è possibile ottenere informazioni e dati per il suo sviluppo; in Figura 48 è riportato il confronto delle curve di trasmittanza dei tre campioni in analisi.

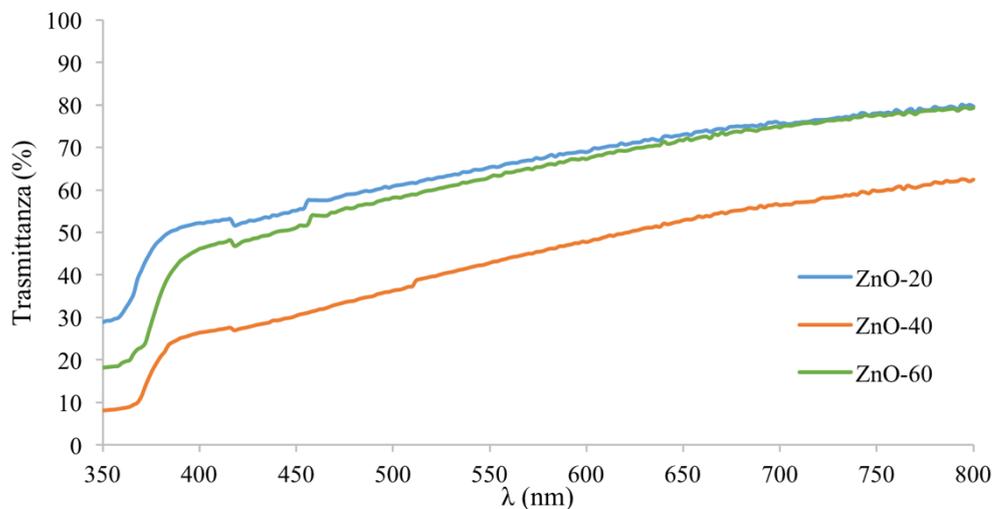


Figura 48 - Curve di trasmittanza dei campioni ZnO-20, ZnO-40, ZnO-60

I campioni ZnO-20 e ZnO-60 mostrano valori di trasmittanza molto simili, mentre la curva del campione ZnO-40 risulta essere minore. Combinando i risultati ottenuti dalla caratterizzazione elettrochimica con quella spettrofotometrica, è possibile ipotizzare che i valori più bassi di trasmittanza siano dovuti ad una superficie più rugosa, dotata di un'area superficiale effettiva maggiore in grado di ospitare grandi quantità di carica rispetto agli altri due campioni, ma con un aumento dello scattering della luce incidente che porta a valori di trasmittanza minori rispetto a superfici più compatte e planari.

#### *4.1.2 Influenza della natura e della concentrazione dei tensioattivi*

L'aggiunta di surfattanti organici alla soluzione di deposizione può influenzare le proprietà morfologiche e strutturali del materiale depositato [35-39]. I tensioattivi sono infatti comunemente utilizzati nella elettrodeposizione dell'ossido di zinco per controllare la forma e la dimensione dei cristalli, producendo quindi film a morfologie controllate.

La variazione morfologica data dai tensioattivi deriva dalla loro unica abilità di formare spontaneamente aggregati, le micelle, che influiscono sulla formazione e l'impaccamento dei cristalli del materiale di interesse sul substrato durante il processo di elettrodeposizione. Queste molecole portano quindi alla produzione di film contenenti strutture ordinate mesoporose; queste strutture non solo sono in grado di aumentare l'area superficiale per unità di volume del film, ma offrono anche la possibilità di progettare specifiche strutture porose in grado di influenzare le proprietà fisiche e chimiche degli elettrodi.

Come già accennato, i tensioattivi in soluzione tendono spontaneamente ad aggregarsi a causa della natura idrofobica delle catene alifatiche, che tendono spontaneamente ad evitare il sistema acquoso, aggregandosi e formando così le micelle; ogni tensioattivo presenta un determinato valore di concentrazione (concentrazione micellare critica CMC), oltre la quale si osserva una forte variazione delle proprietà chimico-fisiche della soluzione, come ad esempio la conducibilità elettrica, densità, tensione superficiale, torbidità e solubilità di un determinato composto.

Il processo di formazione delle micelle per tensioattivi ionici è influenzato fortemente dalla temperatura:

- per valori di concentrazione inferiori alla CMC, è possibile osservare la precipitazione del surfattante sotto forma di cristalli raffreddando una soluzione al di sotto di una determinata temperatura (temperatura di Krafft);
- scaldando la soluzione, è possibile incrementare il valore di CMC del tensioattivo disciolto poiché grazie ai maggiori moti vibrazionali delle molecole si riesce ad impedire l'aggregazione massiva.

La formazione delle micelle è influenzata inoltre anche dalla presenza di sali disciolti: l'aggiunta di sali alla soluzione provoca un calo del valore di CMC poiché gli ioni in soluzione schermano le cariche delle teste polari e riducono così l'effetto repulsivo che stabilizza le molecole di surfattante in soluzione, prevenendo parzialmente l'aggregazione.

In questo studio sono stati considerati tre differenti tensioattivi anionici a diverse concentrazioni:

- sodio dodecilsolfato SDS;
- sodio dodecilbenzensolfonato SDBS;
- sodio diottilsulfosuccinato AOT.

Non sono stati scelti tensioattivi cationici, anfoteri e non-ionici poiché da quanto osservato in letteratura <sup>[10,11]</sup> presentano una bassa stabilità in soluzione anche per valori bassi di concentrazione; i tensioattivi anionici risultano invece molto più stabili, potendo così lavorare in una range di concentrazioni ben più ampio.

I tre tensioattivi scelti presentano sostanziali differenze dal punto di visto chimico:

- SDS è uno dei tensioattivi anionici più utilizzati e presenta una struttura chimica piuttosto semplice, formata da una lunga catena alifatica e una testa polare posizionata ad una estremità della molecola (Figura 49);

- 

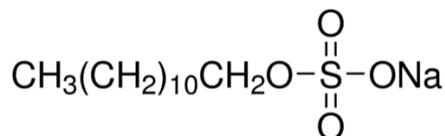


Figura 49 - Sodio dodecilsolfato SDS

- SDBS presenta una struttura simile rispetto a SDS, tuttavia è caratterizzata da un anello aromatico posizionato tra la testa polare del tensioattivo e la coda apolare (Figura 50);

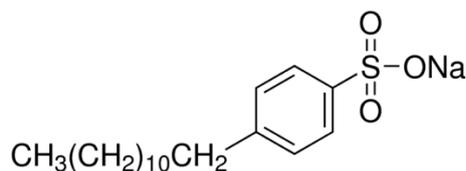


Figura 50 - Sodio dodecilbenzensolfonato SDBS

- AOT presenta una struttura completamente differente poiché la testa polare non è posizionata ad una estremità ma bensì al centro della molecola, ed inoltre lungo la catena alifatica sono presenti ramificazioni e gruppi esterei (Figura 51); questo tensioattivo in soluzione acquosa, a differenza degli altri due, si organizza in micelle invertite, ossia con le catene rivolte verso il sistema acquoso e le teste verso l'interno della micella.

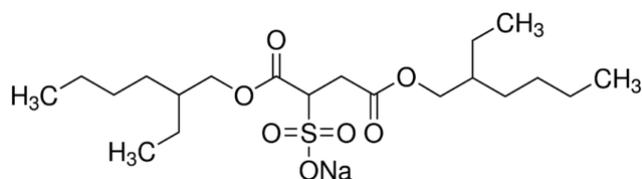


Figura 51 - Sodio diottilsulfosuccinato AOT

Durante la preparazione anche a basse concentrazioni, le soluzioni si sono presentate tuttavia torbide con evidente corpo di fondo (Figura 52).



Figura 52 - Soluzione torbida con formazione di corpo di fondo

La causa di questo fenomeno è da attribuire alla concentrazione micellare critica; in sistemi acquosi dove vi sono già disciolti dei sali (in questo caso zinco nitrato esaidrato e potassio nitrato), il valore di CMC del tensioattivo è inferiore rispetto ai valori teorici a causa dell'aumento della attività ionica del sistema che provoca l'aggregazione "precoce" delle micelle a concentrazione inferiore rispetto alla concentrazione micellare critica [35-39].

Per ogni tensioattivo sono state quindi svolte differenti prove di stabilità variando la concentrazione del surfattante e testando le soluzioni ad una temperatura di 70°C, temperatura scelta per il processo di elettrodeposizione; i range di concentrazione ai quali si è operato sono:

- SDS, da 0.2 mM fino a 8 mM;
- SDBS, da 0.05 mM fino a 0.5 mM;
- AOT, da 0.05 mM fino a 0.5 mM.

Per quanto riguarda SDS, il valore massimo sperimentale di concentrazione per lavorare con una soluzione stabile è simile al valore di CMC teorico (8.3 mM) riferito ad una

soluzione in sola acqua bidistillata e alla temperatura di 25°C; mentre per SDBS e AOT, i valori teorici (rispettivamente 1.2 mM e 2.75 mM) differiscono notevolmente rispetto alle soluzioni sperimentali testate (Tabella 9).

Tabella 9 - Tensioattivi e relative CMC teoriche e sperimentali

<b>Tensioattivo</b>	<b>CMC teorica (T ambiente, H<sub>2</sub>O bidistillata)</b>	<b>CMC sperimentale (70°C, soluzione con sali disciolti)</b>
SDS	8.3 mM	8 mM
SDBS	1.2 mM	0.5 mM
AOT	2.75 mM	0.5 mM

Per consentire un processo controllato e film confrontabili, tutti i campioni prodotti sono stati depositati a valori inferiori di CMC.

Nei successivi paragrafi verrà quindi discusso l'effetto della natura e della concentrazione di tre tensioattivi sulle proprietà dei film depositati quali la capacità e la trasmittanza.

Inizialmente è stato adottato un tempo unico di deposizione, tuttavia si è subito notato come i valori di carica catodica durante deposizione differiscano notevolmente al variare della concentrazione del tensioattivo disciolto; ciò significa che a parità di tempo di deposizione corrispondono differenti valori di carica catodica, ossia si producono campioni con quantità di materiale depositato differente fra loro.

Questo comportamento è legato, come già accennato, alla concentrazione del tensioattivo disciolto: soluzioni a maggiore concentrazione richiedono meno tempo per depositare una definita quantità di ZnO sul substrato (garantita dal valore di carica catodica misurato). La causa di questo comportamento è da attribuire all'attività ionica del bagno di deposizione: incrementando la concentrazione di surfattante disciolto, aumentano l'attività ionica e la conducibilità della soluzione, agevolando così il trasporto di materia verso la superficie target di deposizione.

I film di ZnO sono stati depositati sul substrato in PET-ITO applicando i seguenti parametri operativi:

- voltaggio: -1.0 V vs SCE;
- temperatura: 70°C;

- soluzione elettrolitica:  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0.01 M,  $\text{KNO}_3$  0.01 M, tensioattivo a concentrazione variabile;
- area di deposizione  $1 \text{ cm}^2$ .

#### 4.1.2.1 Sodio dodecilsolfato SDS

Sono stati depositati sei diversi campioni con concentrazioni tra 0.2 e 8 mM, quindi al di sotto della CMC calcolata in Tabella 9.

Si riporta nella Tabella 10 l'elenco dei campioni preparati a differenti concentrazioni di SDS con i relativi valori di carica catodica e tempo di deposizione necessari ad avere film a spessore costante.

Tabella 10 - Campioni a differenti concentrazioni di SDS

<b>Campione</b>	<b>Carica catodica (C)</b>	<b>Tempo di deposizione (s)</b>
<b>0.2 mM</b>	0.0839487	1200
<b>0.6 mM</b>	0.0846566	550
<b>1 mM</b>	0.0814104	400
<b>2 mM</b>	0.0825803	260
<b>4 mM</b>	0.0800775	130
<b>8 mM</b>	0.0823447	90

Osservando attentamente la Tabella 10, si osserva un'interessante correlazione tra il tempo di deposizione, necessario per ottenere un determinato valore di carica catodica, e la concentrazione del tensioattivo nella soluzione elettrolitica di deposizione (Figura 53): l'aumento della concentrazione del surfattante innalza l'attività ionica e la conducibilità della soluzione di deposizione, permettendo così una deposizione di ZnO più veloce.

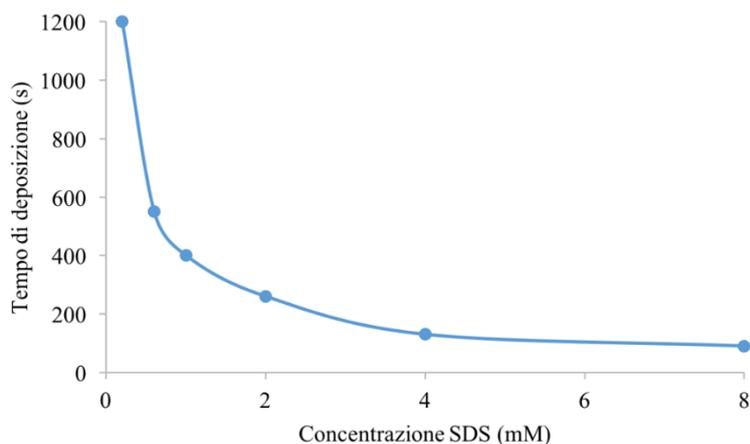


Figura 53 - Correlazione tra tempo di deposizione e concentrazione di SDS

Per un confronto efficace fra i vari campioni è stato quindi individuato il valore di 0.08 C come riferimento di carica catodica da adottare per tutti i campioni preparati. Per verificare inoltre l'influenza dei tensioattivi sulle proprietà studiate, è stato preparato un campione di riferimento, depositato in un bagno senza alcun tensioattivo disciolto (Tabella 11):

Tabella 11 - Campione ZnO tq (tal quale)

Campione	Carica catodica (C)
ZnO tq (tal quale)	0.0809057

Il campione di riferimento è stato quindi sottoposto a caratterizzazione elettrochimica mediante voltammetria ciclica a quattro differenti velocità di scansione (Figura 54).

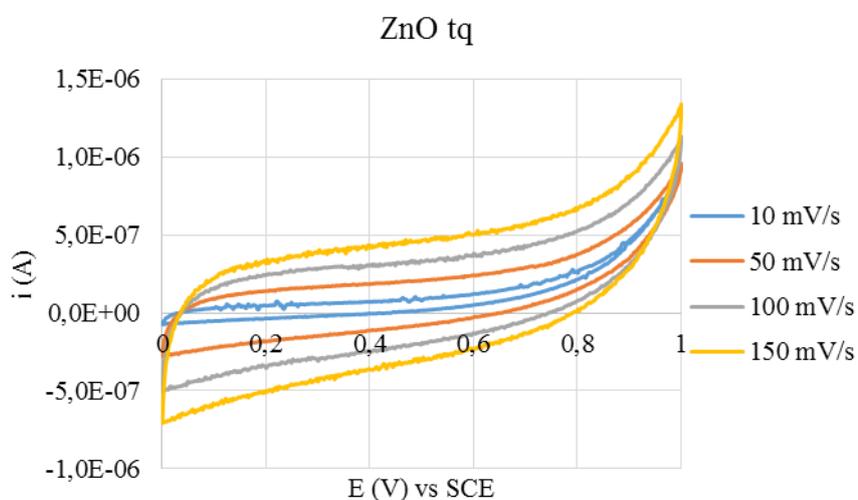


Figura 54 - Voltammetria ciclica a differenti velocità di scansione del campione ZnO tq

I relativi valori di capacità calcolati sono riportati in Tabella 12.

Tabella 12 - Valori di capacità a differenti velocità di scansione

<b>Velocità di scansione (mV/s)</b>	<b>ZnO tq (<math>\mu\text{F}/\text{cm}^2</math>)</b>
10	28.2
50	5.36
100	2.69
150	1.90

Il campione di riferimento ha fornito valori di capacità dell'ordine delle unità/decine di  $\mu\text{F}$  a seconda della velocità di scansione utilizzata, ottenendo così gli stessi risultati osservati in letteratura [40-41].

Inoltre sono state anche valutate le proprietà ottiche del riferimento di ZnO (Figura 55).

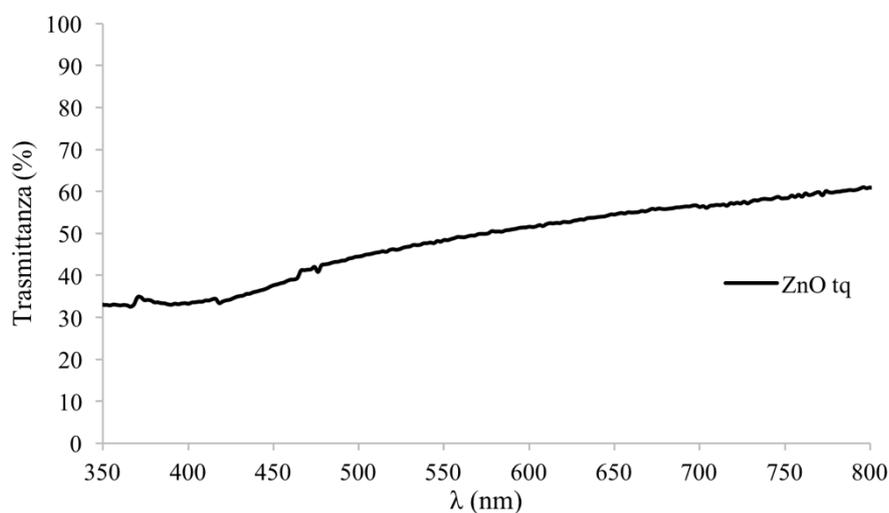


Figura 55 - Curva di trasmittanza del campione ZnO tq

Terminata l'analisi preliminare sul riferimento, sono stati quindi considerati i singoli tensioattivi. Sono stati quindi analizzati singolarmente i film ottenuti con diverse concentrazioni di surfattante per identificare, per ogni tensioattivo, il campione con migliori proprietà; i campioni scelti sono stati quindi confrontati per evidenziare l'influenza della natura del surfattante sulle proprietà del film depositato.

I campioni a differenti concentrazioni di SDS sono stati quindi sottoposti ad analisi spettrofotometrica di trasmittanza (Figura 56).

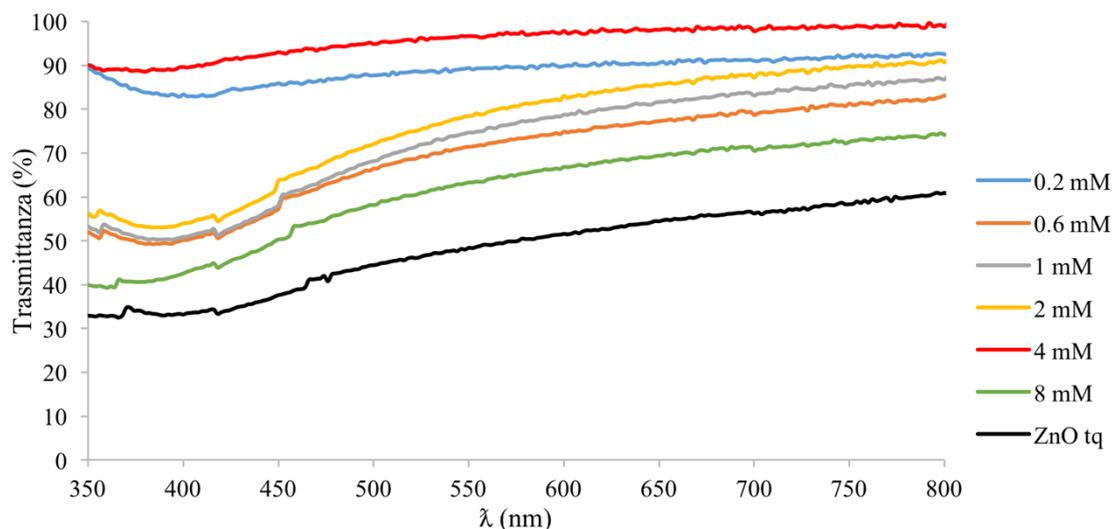


Figura 56 - Confronto delle curve di trasmittanza dei campioni a differenti concentrazioni di SDS

Dal confronto con il riferimento di ZnO tal quale, è evidente che l'aggiunta del tensioattivo nel bagno di deposizione incrementi la trasparenza del film di ZnO indipendentemente dalla concentrazione scelta. Considerando poi che i campioni hanno spessori paragonabili, questi risultati indicano un effettivo cambiamento della nanostruttura superficiale di ZnO. In Figura 57 viene proposto un grafico che mostra l'andamento della trasmittanza percentuale ad una determinata lunghezza d'onda in funzione della concentrazione di SDS, al fine di svolgere un'analisi più semplice ed immediata delle curve di trasmittanza ottenute.

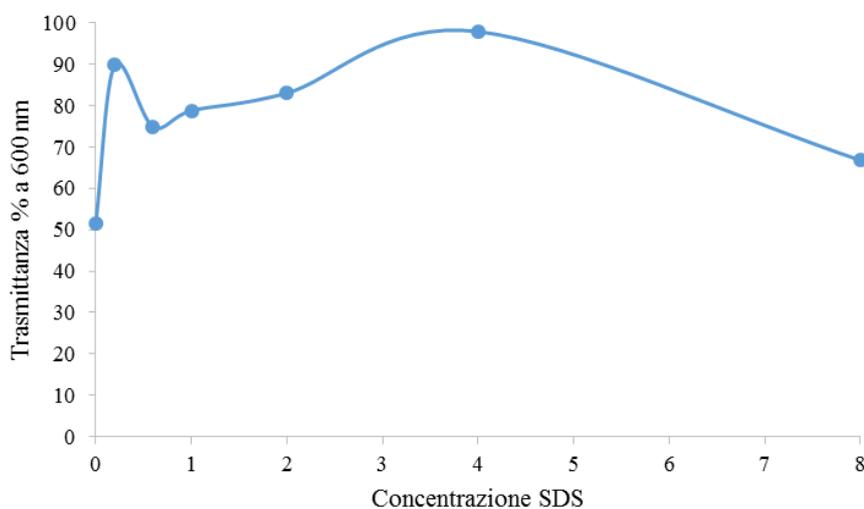


Figura 57 - Relazione tra trasmittanza % a 600 nm e concentrazione di SDS

Escludendo momentaneamente i due estremi, ossia i campioni a concentrazione 0.2 e 8 mM, si osserva un incremento della trasmittanza all'aumentare della concentrazione di SDS. I campioni 0.2 e 8 mM presentano valori di trasmittanza discordanti rispetto al trend ora discusso perché si tratta di due limiti di concentrazione: si può ipotizzare che le deposizioni con 0.2 e 8 mM portino alla formazione di morfologie differenti poiché per la prima concentrazione la deposizione avviene in tempi più lunghi rispetto alle altre, mentre per la seconda si tratta di un valore eccessivamente elevato di tensioattivo disciolto.

Osservando al SEM-FEG un campione depositato con l'aggiunta di SDS (Figura 58), si osserva una notevole variazione morfologica rispetto ai campioni presentati nel paragrafo precedente: non si osservano più lamelle verticali lineari o strutture colonnari esagonali, ma bensì solo lamelle molto sottili, verticali e ricurve, dalla microstruttura molto fine, attribuendo così al campione un'elevata porosità e confermando i risultati ottenuti dalla caratterizzazione spettrofotometrica.

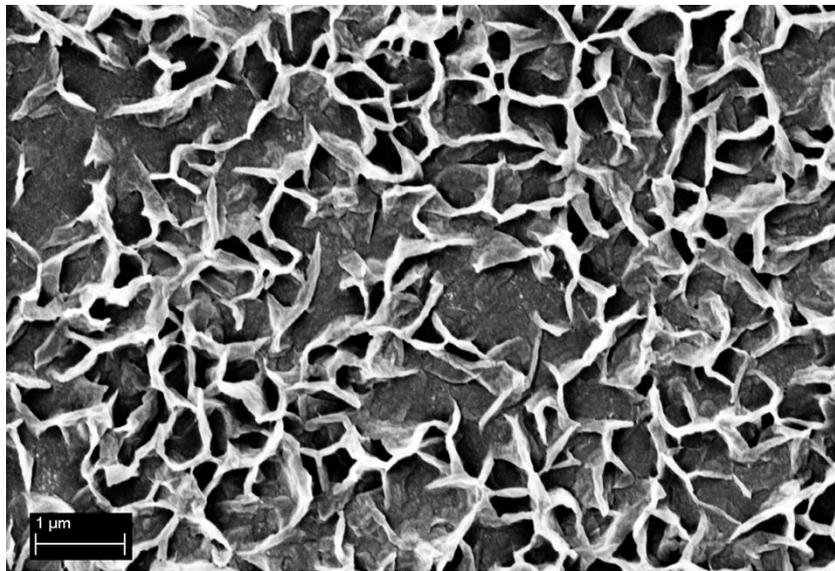


Figura 58 - Micrografia SEM-FEG di un campione di ZnO con aggiunta di SDS

È stata inoltre compiuta un'analisi EDS per verificare non solo la presenza di ZnO, ma soprattutto per osservare l'eventuale presenza di residui del tensioattivo: lo spettro EDS proposto nella Figura 59 evidenzia la presenza di indio e stagno riconducibili all'ITO del substrato, oro derivante dallo sputtering svolto precedentemente rispetto all'analisi, zinco, carbonio e ossigeno (materiale organico); l'analisi non ha mostrato la presenza di zolfo ed è quindi possibile affermare che la pulizia con etanolo dei campioni al termine della

deposizione garantisce quindi una rimozione completa del tensioattivo dalla microstruttura.

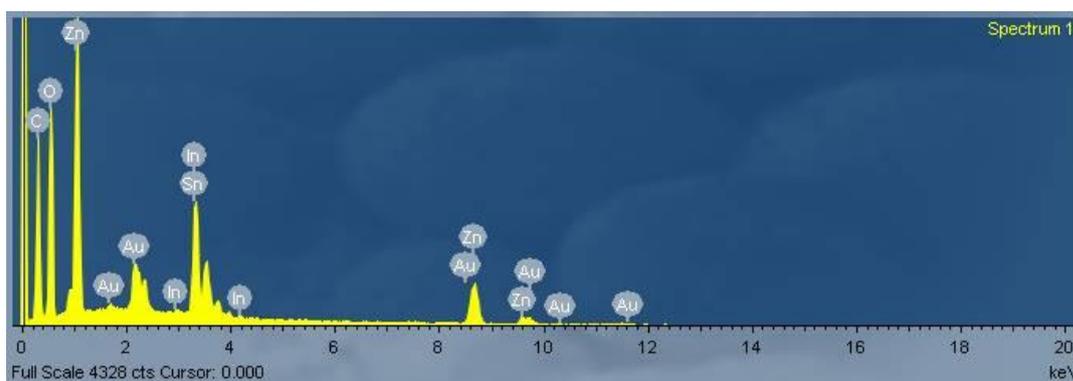


Figura 59 – Analisi EDS del campione di campione di ZnO con aggiunta di SDS

Si riportano quindi nella Tabella 13 i valori dei picchi caratteristici degli elementi di interesse nell'analisi EDS svolta; si può chiaramente osservare che il picco caratteristico dello zolfo non è presente nello spettro EDS proposto.

Tabella 13 - Picchi caratteristici EDS

Elemento	Picchi	
	K $\alpha$	L $\alpha$
Zn	8.630	1.012
Au	9.712	2.120
C	0.277	/
O	0.525	/
S	2.307	/

In seguito è stata svolta la caratterizzazione elettrochimica, sottoponendo i campioni a voltammetria ciclica a differenti velocità di scansione.

Si riportano in Figura 60 i quattro voltammogrammi del campione SDS 0.2 mM alle velocità di scansione scelte; anche gli altri cinque campioni mostrano lo stesso andamento, senza alcun picco faradico, con la classica forma pseudo-rettangolare inclinata, indice di un buon comportamento capacitivo e, in quanto simili, non sono riportati.

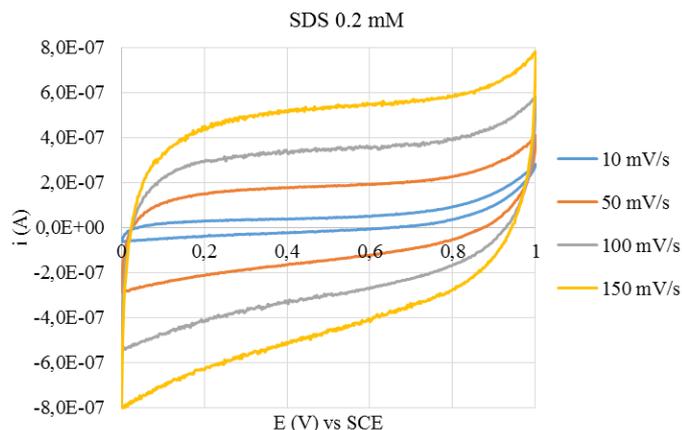


Figura 60 - Voltammetria ciclica a differenti velocità di scansione del campione SDS 0.2 mM

I valori di capacità calcolati per tutti i campioni sono riportati in Tabella 14, mentre in Figura 61 viene presentato il grafico della capacità in funzione della velocità di scansione.

Tabella 14 - Valori di capacità a differenti velocità di scansione

Velocità di scansione (mV/s)	Concentrazioni di SDS					
	0.2 mM ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )	0.6 mM ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )	1 mM ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )	2 mM ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )	4 mM ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )	8 mM ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )
10	7.51	14.4	68.0	48.6	13.4	59.8
50	0.130	5.47	11.8	8.50	2.67	9.99
100	0.579	436	6.35	3.73	1.40	4.77
150	0.466	2.70	4.23	2.49	1.02	3.22

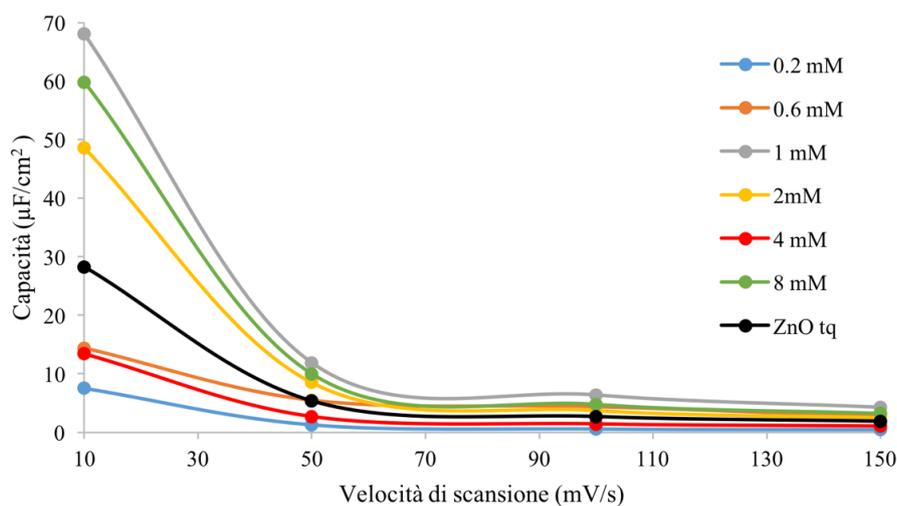


Figura 61 - Andamento della capacità in funzione della velocità di scansione

A differenza di quanto visto nella caratterizzazione spettrofotometrica, non tutti i campioni mostrano un miglioramento delle performance elettrochimiche; sono solamente tre i campioni (1, 2 e 8 mM) che mostrano un notevole incremento della capacità, con valori circa doppi rispetto allo standard.

Come fatto precedentemente per le curve di trasmittanza, si riporta in Figura 62 un grafico che rappresenta l'andamento della capacità dei film alla velocità di scansione di 10 mV/s rispetto alla concentrazione di SDS.

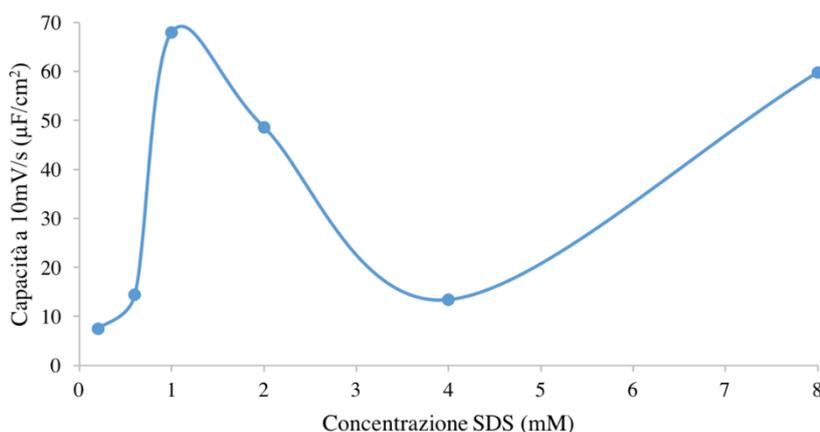


Figura 62 - Relazione capacità a 10mV/s e concentrazione di SDS

Escludendo quindi la concentrazione 8 mM, si nota un andamento “a campana” dei valori di capacità rispetto alla concentrazione: aumentando la concentrazione di SDS disciolto da 0.2 a 1 mM si osserva una crescita esponenziale della capacità, indice quindi di una effettiva variazione morfologica in grado di aumentare notevolmente le proprietà elettrochimiche del film prodotto; per valori superiori a 1 mM, la capacità invece decresce. Si può quindi ipotizzare che la concentrazione 1 mM sia il giusto compromesso del numero di micelle in soluzione che interagiscono con il precursore di zinco nella formazione del film finale di ZnO per ottenere morfologie nanostrutturate; si può ipotizzare quindi che l'elevata capacità ottenuta con il campione 8 mM sia dovuta a residui del tensioattivo rimasti bloccati all'interno della microstruttura durante la crescita del film che partecipano e quindi influenzano il fenomeno di accumulo di cariche. Questi residui di tensioattivo influenzano negativamente i valori di trasmittanza del campione, confermando così l'ipotesi affermata precedentemente.

L'aggiunta di SDS nella soluzione elettrolitica di deposizione migliora sia la trasmittanza che la capacità del sistema, incrementando notevolmente le proprietà desiderate dell'anodo in ZnO.

I campioni 0.2 e 4 mM hanno mostrato ottimi valori di trasmittanza, tuttavia per quanto riguarda la caratterizzazione elettrochimica si sono rivelati tra i peggiori; perciò l'individuazione del miglior campione ricade sul film a concentrazione 1 mM, dotato sia di elevati valori di trasmittanza (79% a 600 nm) che di capacità ( $68 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  a  $10\text{mV/s}$ ).

#### 4.1.2.2 Sodio dodecilbenzensolfonato SDBS

Sono stati depositati solamente tre diversi campioni applicando i parametri operativi già indicati: a valori di concentrazione inferiori a 0.05 mM l'aggiunta del tensioattivo diviene ininfluente<sup>[12]</sup>, mentre per valori superiori a 0.5 mM si oltrepassa il valore di concentrazione micellare critica, con conseguente formazione e precipitazione di aggregati visibili ad occhio nudo; l'elettrodeposizione in queste condizioni segue principi completamente differenti rispetto alle condizioni adottate, comporta un controllo morfologico meno accurato e la produzione di elettrodi non comparabili con gli altri prodotti.

Si riporta nella Tabella 15 l'elenco dei campioni preparati a differenti concentrazioni di SDBS con i relativi valori di carica catodica e tempo di deposizione.

Tabella 15 - Campioni a differenti concentrazioni di SDBS

<b>Campione</b>	<b>Carica catodica (C)</b>	<b>Tempo di deposizione (s)</b>
<b>0.05 mM</b>	0.0815985	380
<b>0.2 mM</b>	0.0806236	240
<b>0.5 mM</b>	0.0812053	20

Anche per SDBS l'aumento della concentrazione del tensioattivo disciolto provoca una netta diminuzione del tempo di deposizione necessario ad avere una carica catodica pari a 0.08 C (Figura 63).

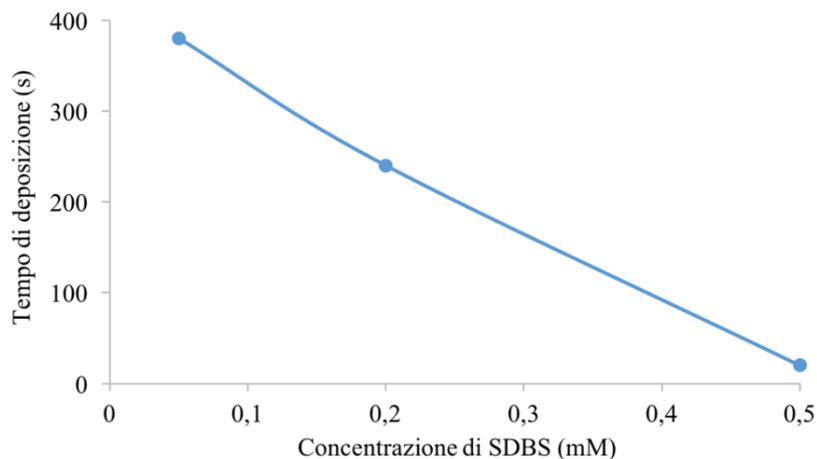


Figura 63 - Correlazione tra tempo di deposizione e concentrazione di SDBS

I tre campioni a differenti concentrazioni di SDBS sono stati quindi sottoposti ad analisi spettrofotometrica di trasmittanza (Figura 64).

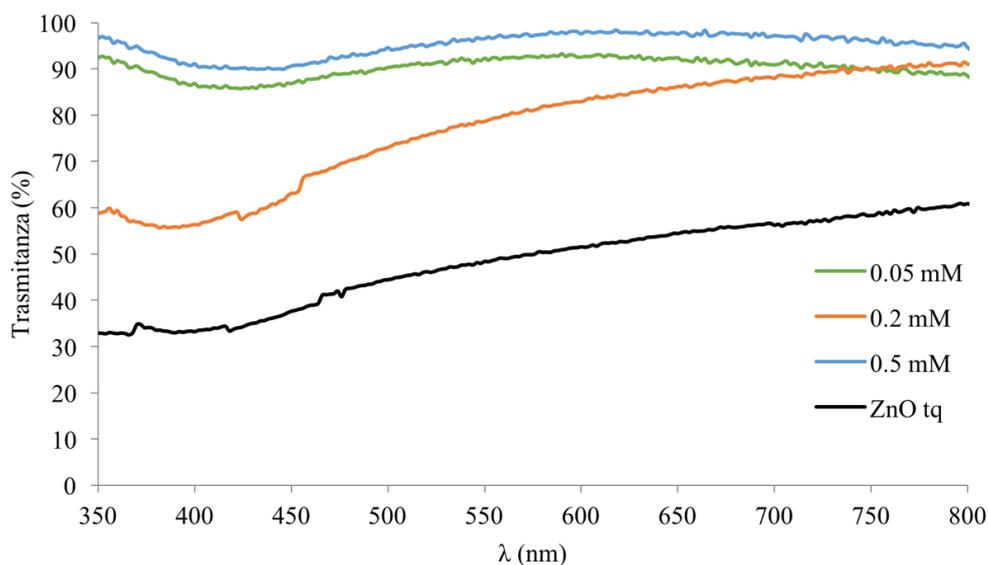


Figura 64 - Confronto delle curve di trasmittanza dei campioni a differenti concentrazioni di SDBS

Anche l'aggiunta di questo tensioattivo comporta notevoli miglioramenti della trasparenza per ogni film ottenuto, confermando l'efficacia dei tensioattivi disciolti nel bagno di deposizione sulla modificazione microstrutturale dei cristalli di ZnO prodotti.

È stato osservato al SEM-FEG un campione depositato con l'aggiunta di SDBS (Figura 65).

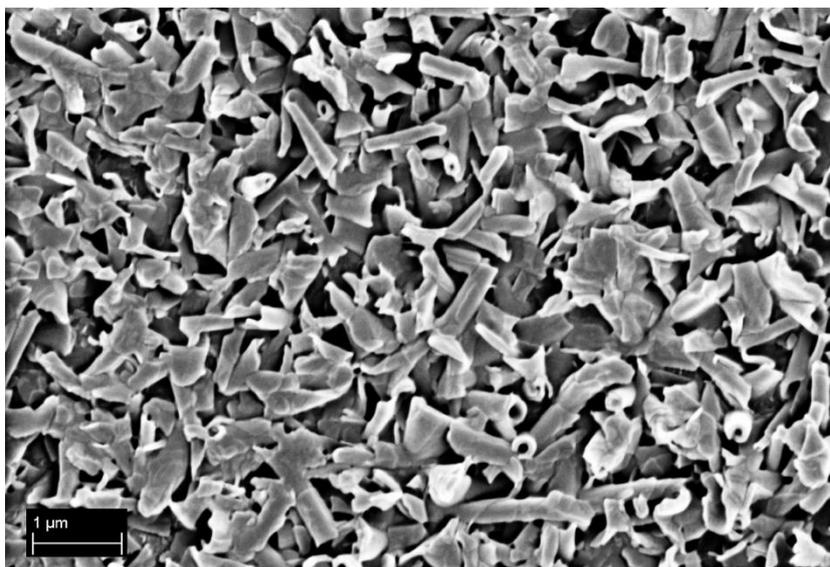


Figura 65 - Micrografia SEM-FEG di un campione di ZnO con aggiunta di SDS

Anche con SDS si ottiene una microstruttura molto fine, tuttavia si nota chiaramente una notevole differenza rispetto ai campioni ottenuti con SDS: mentre con quest'ultimo tensioattivo i cristalli di ZnO hanno una forma lamellare e ricurva, con SDS la superficie è caratterizzata da lamelle molto più ricurve e addirittura per alcuni cristalli si osserva una morfologia tubolare; la microstruttura inoltre appare complessivamente molto più chiusa rispetto a SDS.

Questa particolare morfologia è determinata dalla differente struttura chimica dei due tensioattivi: il sodio dodecilbenzensolfonato presenta un anello aromatico collocato tra la catena idrofoba e la testa idrofila (Figura 66), portando così alla formazione di micelle di maggiori dimensioni, provocando un accrescimento ed una morfologia differenti rispetto a SDS.

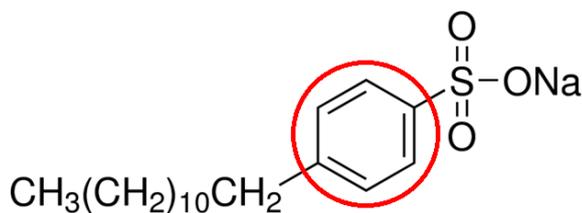


Figura 66 - Sodio dodecilbenzensolfonato SDS

Anche per questo campione l'analisi EDS (Figura 67) non mostra tracce di tensioattivo residuo e conferma la presenza di ZnO; in base ai picchi caratteristici mostrati nella Tabella 13, non si osserva nello spettro sottostante alcun picco riferito allo zolfo.

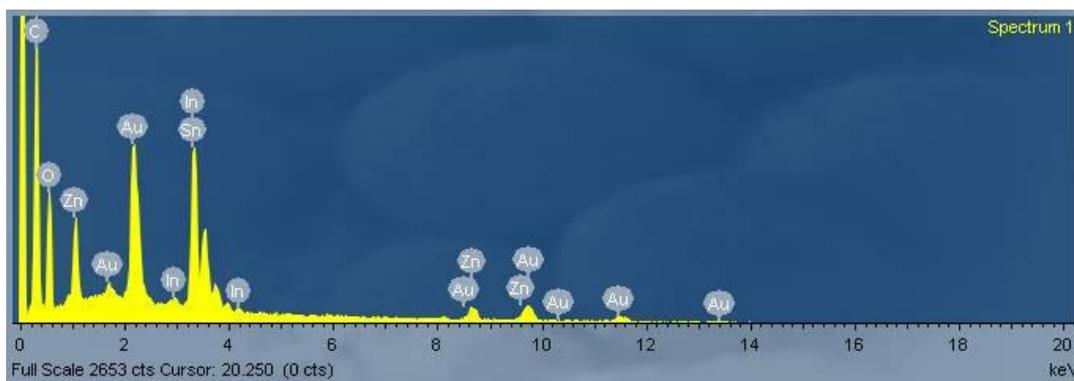


Figura 67 – Analisi EDS di un campione di ZnO con aggiunta di SDBS

I campioni sono stati quindi sottoposti a voltammetria ciclica con differenti velocità di scansione; in Figura 68 si riportano i voltammogrammi del campione SDBS 0.05 mM alle quattro velocità di scansione scelte.

Anche per SDBS si osserva lo stesso andamento visto con SDS: le curve voltammetriche presentano una forma pseudo-rettangolare, con lieve inclinazione verso i 45°, elemento caratteristico per i sistemi di accumulo pseudo-capacitivi.

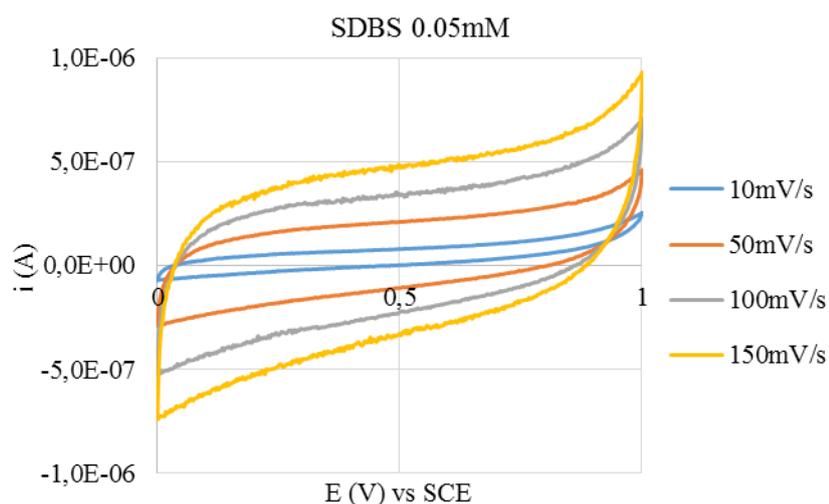


Figura 68 - Voltammetria ciclica a differenti velocità di scansione del campione SDBS 0.05mM

Si riportano in Tabella 16 i valori di capacità dei tre film prodotti, mentre nella Figura 69 viene riportato l'andamento della capacità in funzione della velocità di scansione.

Tabella 16 - Valori di capacità a differenti velocità di scansione

Velocità di scansione (mV/s)	0.05 mM ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )	0.2 mM ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )	0.5 mM ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )
10	10.4	26.0	29.7
50	2.38	4.75	7.39
100	1.37	2.89	4.03
150	1.05	2.34	2.88

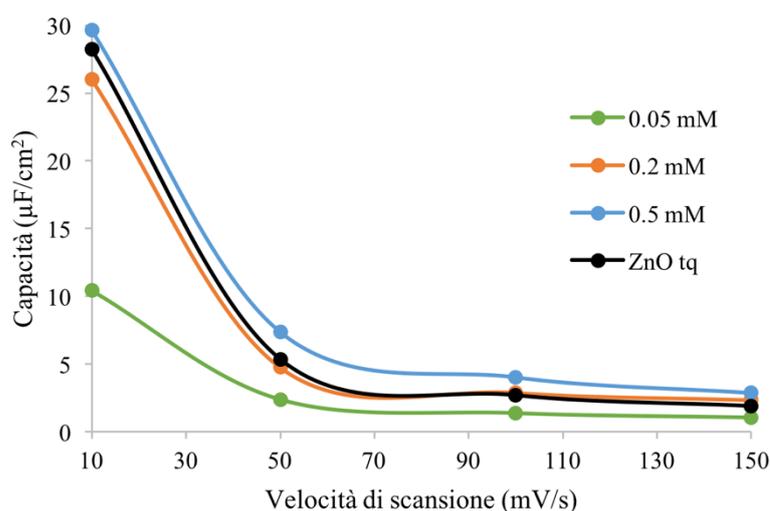


Figura 69 - Andamento della capacità in funzione della velocità di scansione

A differenza di quanto visto nella caratterizzazione spettrofotometrica, l'aggiunta del tensioattivo non migliora le performance elettrochimiche; la microstruttura osservata in Figura 65 risulta difatti più chiusa rispetto a quella osservata con SDS, giustificando così i valori di capacità più bassi: una superficie chiusa possiede un'area superficiale decisamente inferiore rispetto ad una più aperta, rugosa, in grado così di accumulare o ospitare tramite intercalazione un maggior numero di cariche sul film di ZnO prodotto.

L'aggiunta di SDBS nella soluzione elettrolitica di deposizione porta quindi a notevoli miglioramenti nei valori di trasmittanza, ma non su quelli di capacità che nel migliore dei casi sono simili a quelli del campione non modificato.

Il campione SDBS 0.5 mM è il migliore tra i tre studiati, con valori di capacità confrontabili con quelli dello standard di ZnO tal quale, mostrando tuttavia ottimi valori di trasmittanza.

#### 4.1.2.3 Sodio diottilsulfosuccinato AOT

Per questo surfattante sono state considerate tre differenti concentrazioni: come per i campioni preparati con l'aggiunta di SDBS, anche AOT raggiunge la concentrazione micellare critica a 0.5 mM; per questo motivo anche in questo caso sono state considerate tre concentrazioni, 0.05, 0.2 e 0.5 mM.

In Tabella 17 vengono riportati i valori di tempo di deposizione e carica catodica per i diversi campioni prodotti.

Tabella 17 - Campioni a differenti concentrazioni di AOT

<b>Campione</b>	<b>Carica catodica (C)</b>	<b>Tempo di deposizione (s)</b>
<b>0.05 mM</b>	0.0795106	520
<b>0.2 mM</b>	0.0795965	350
<b>0.5 mM</b>	0.0798291	180

Anche in questo caso all'aumento della concentrazione del tensioattivo disciolto corrisponde una diminuzione del tempo di deposizione necessario per misurare un valore di carica catodica pari a 0.08 C (Figura 70): l'incremento della concentrazione del tensioattivo aumenta la conducibilità della soluzione elettrolitica e permette quindi una deposizione più veloce di ossido di zinco sul substrato in PET-ITO.

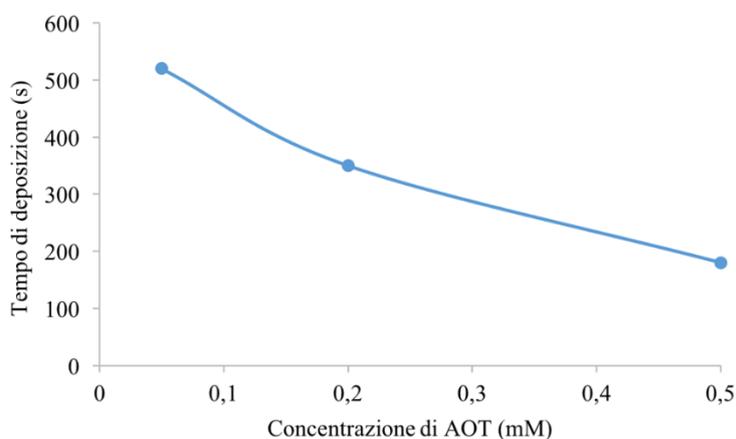


Figura 70 - Correlazione tra tempo di deposizione e concentrazione di AOT

I valori di trasmittanza ottenuti per i tre campioni sono riportati in Figura 71, dove emerge chiaramente l'effetto benefico della strutturazione della superficie sui valori di trasmittanza.

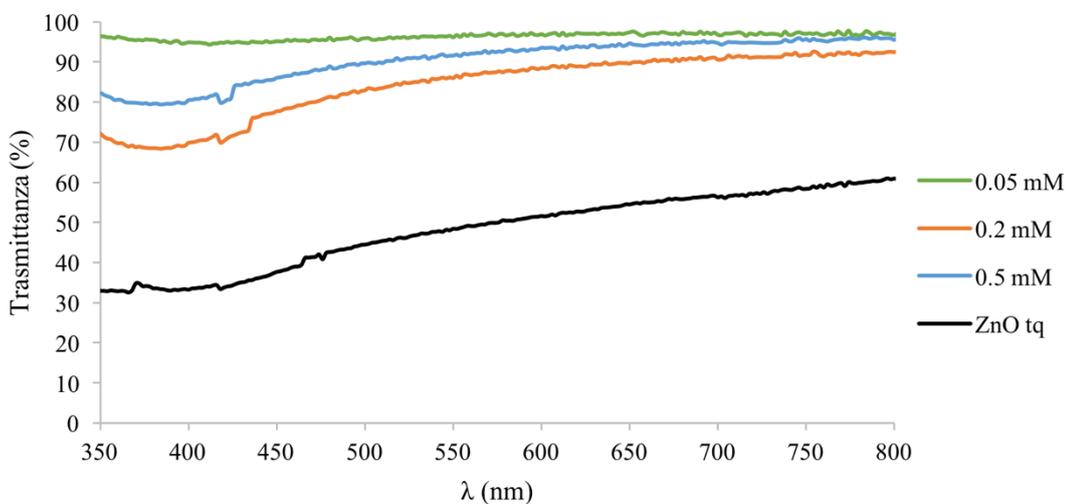


Figura 71 - Confronto delle curve di trasmittanza dei campioni a differenti concentrazioni di AOT

L'utilizzo del sodio diottilsulfosuccinato porta ad una morfologia diversa da quanto osservato in precedenza (Figura 72).

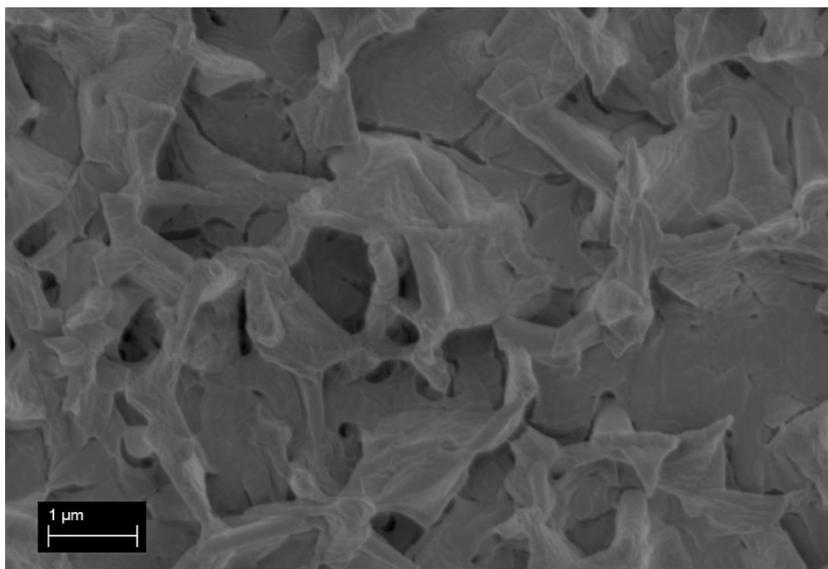


Figura 72 - Micrografia SEM-FEG di un campione di ZnO con aggiunta di AOT

La superficie presenta una microstruttura composta da lamelle verticali, piuttosto simili a quelle osservate nel campione con SDS, tuttavia complessivamente la morfologia appare decisamente più chiusa, occupata.

Rispetto al sodio dodecilsolfato (Figura 73), il sodio diottilsulfosuccinato (Figura 74) presenta sostanziali differenze nella sua struttura chimica in grado di giustificare la differente morfologia: AOT è caratterizzato da una catena alifatica più lunga che presenta inoltre gruppi esterei e ramificazioni, e la testa è posizionata non all'estremità della coda apolare ma bensì al centro della molecola.

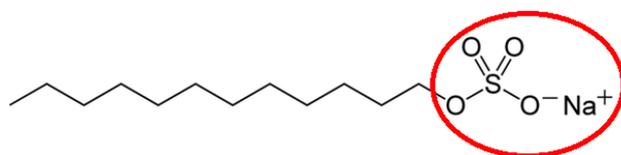


Figura 73 - Sodio dodecilsolfato SDS

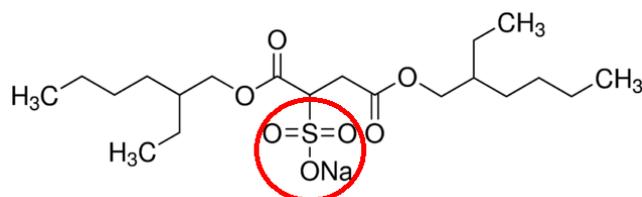


Figura 74 - Sodio diottilsulfosuccinato AOT

Queste differenze nella natura chimica comportano quindi alla formazione di micelle non solo di dimensioni differenti poiché AOT ha un ingombro sterico maggiore rispetto a SDS, ma anche di natura differente perché AOT in soluzione acquosa si organizza in micelle invertite ossia con le catene alifatiche rivolte verso il sistema acquoso e le teste rivolte verso l'interno della micella.

È stata svolta l'analisi EDS anche per i film con AOT (Figura 75), confermando la presenza solamente di ZnO, oro (rivestimento applicato precedentemente tramite sputtering) e indio (substrato ITO); non si osserva nessun picco caratteristico dello zolfo e si può quindi confermare nuovamente l'efficacia della pulizia con etanolo al termine della deposizione per la rimozione del surfattante dal film prodotto.

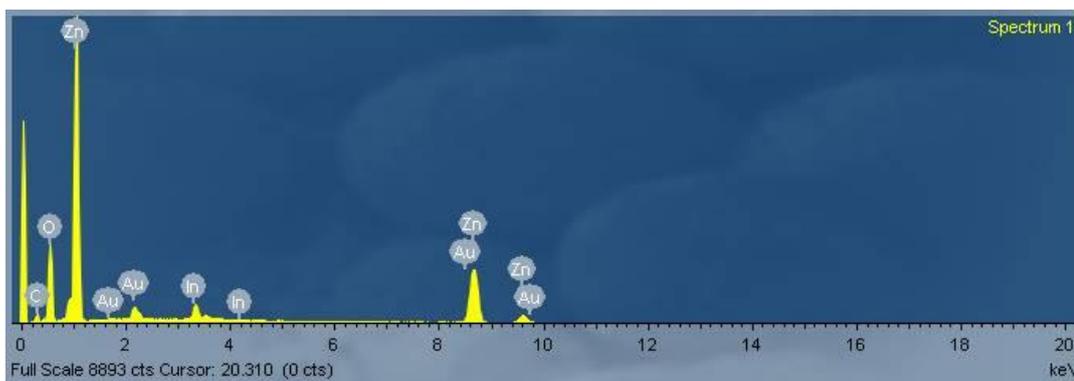


Figura 75 - Analisi EDS di un campione di ZnO con aggiunta di AOT

I quattro voltammogrammi ottenuti per il campione AOT 0.05 mM alle diverse velocità di scansione sono riportati in Figura 76 come esempio di andamento, riscontrato simile anche per gli altri due campioni, confermando anche per AOT il fenomeno di accumulo di cariche pseudocapacitivo.

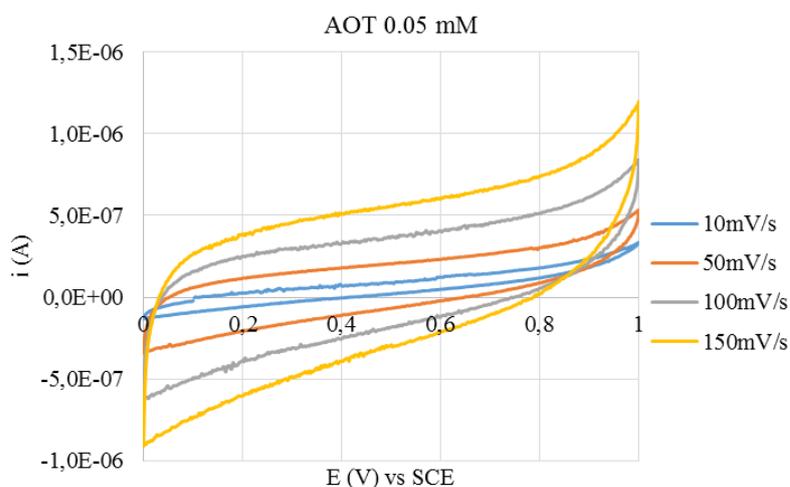


Figura 76 - Voltammetria ciclica a differenti velocità di scansione del campione AOT 0.05 mM

La Tabella 18 riporta i diversi valori di capacità calcolati per i tre campioni, mentre la Figura 77 riporta l'andamento della capacità in funzione della velocità di scansione.

Tabella 18 - Valori di capacità a differenti velocità di scansione

Velocità di scansione (mV/s)	0.05 mM ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )	0.2 mM ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )	0.5 mM ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )
10	13.8	17.8	16.3
50	3.17	4.45	4.29
100	2.15	3.08	2.61
150	1.92	2.75	2.07

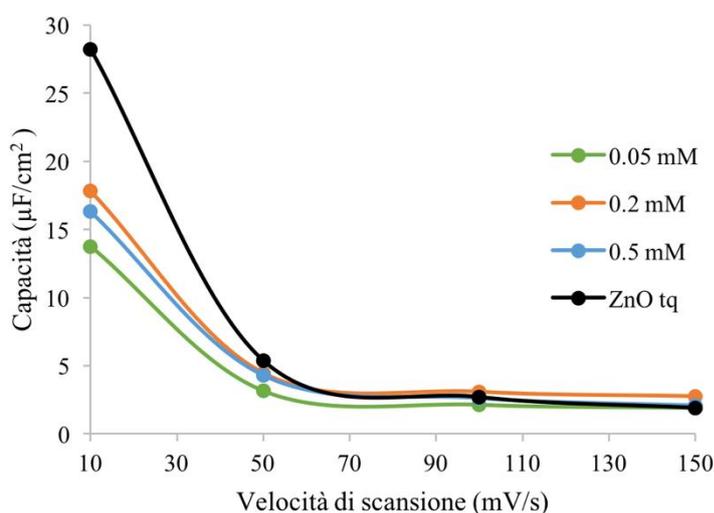


Figura 77 - Andamento della capacità in funzione della velocità di scansione

Osservando la Figura 77, si nota immediatamente come, a differenza di quanto osservato in precedenza, l'aggiunta del tensioattivo peggiori le performance elettrochimiche del film ZnO originale: la causa di questi scarsi valori di capacità è da attribuire alla morfologia chiusa osservata precedentemente nella micrografia SEM-FEG (Figura 72).

L'aggiunta di AOT nella soluzione elettrolitica di deposizione porta quindi miglioramenti nei valori di trasmittanza, ma riduce la capacità dell'anodo di ZnO.

AOT 0.05 mM è il miglior campione tra quelli prodotti, in ragione di valori di trasmittanza tendenti al 100%.

#### 4.1.2.4 Identificazione del miglior anodo

Sono stati quindi confrontati i tre migliori anodi di ZnO prodotti con i diversi tensioattivi ed il riferimento ZnO tal quale al fine di identificare il miglior candidato per l'applicazione oggetto della tesi.

I valori di carica catodica durante deposizione sono riassunti in Tabella 19, mentre le curve di trasmittanza raccolte in Figura 78.

Tabella 19 - I tre migliori anodi e lo standard di riferimento

<b>Campione</b>	<b>Carica catodica (C)</b>
<b>ZnO tq</b>	0.0809057
<b>SDS 1 mM</b>	0.0814104
<b>SDBS 0.5 mM</b>	0.0812053
<b>AOT 0.05 mM</b>	0.0795106

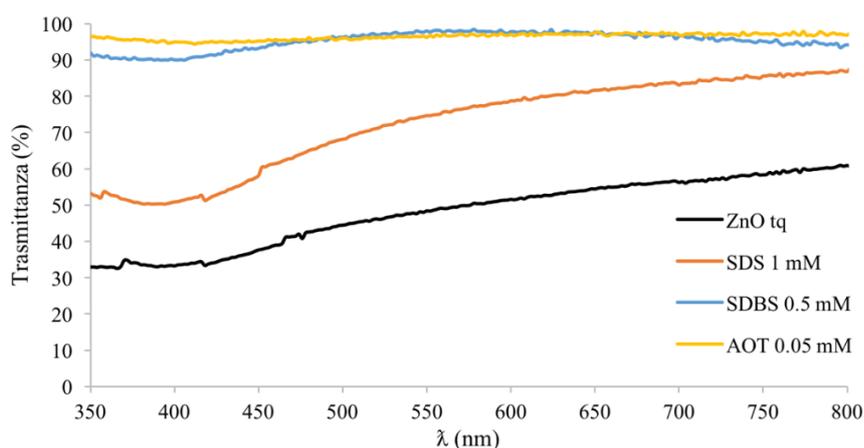


Figura 78 - Confronto delle curve di trasmittanza dei migliori anodi

La Tabella 20 riporta i valori di capacità dei tre migliori anodi prodotti, confrontati sempre rispetto allo standard di riferimento ZnO tal quale.

Tabella 20 - Valori di capacità a differenti velocità di scansione

<b>Velocità di scansione (mV/s)</b>	<b>ZnO tq (<math>\mu\text{F}/\text{cm}^2</math>)</b>	<b>SDS 1 mM (<math>\mu\text{F}/\text{cm}^2</math>)</b>	<b>SDBS 0.5 mM (<math>\mu\text{F}/\text{cm}^2</math>)</b>	<b>AOT 0.05 mM (<math>\mu\text{F}/\text{cm}^2</math>)</b>
10	28.2	68.0	29.7	13.8
50	5.36	11.8	7.39	3.17
100	2.69	6.35	4.03	2.15
150	1.90	4.23	2.88	1.92

Si riporta nella Figura 79 il confronto delle curve di capacità in funzione della velocità di scansione.

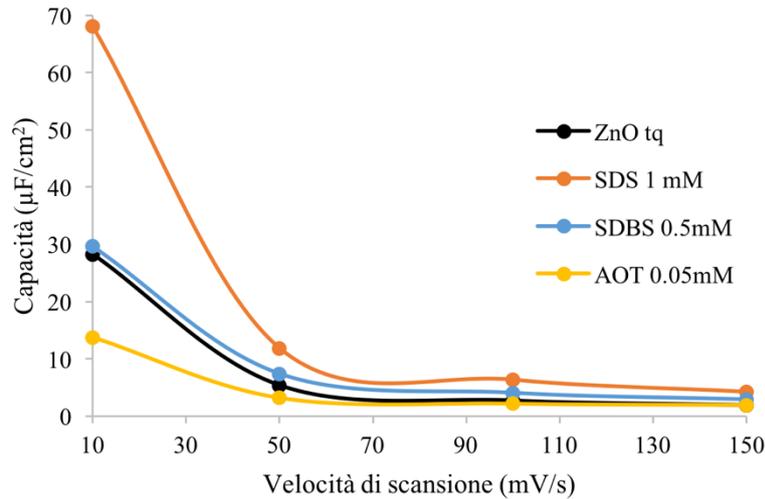


Figura 79 - Andamento della capacità in funzione della velocità di scansione

L'aggiunta dei tensioattivi risulta efficace sulla variazione morfologica dei cristalli di ZnO depositati; ogni tensioattivo presenta una struttura chimica con caratteristiche differenti rispetto alle altre, formando così micelle diverse tra loro che interagiscono ovviamente in maniera differente con il precursore di zinco: delle tre micrografie osservate, SDS ha mostrato una morfologia più "aperta" con cristalli di forma lamellare più fini, ottenendo così una superficie più rugosa. Una maggiore rugosità comporta valori di trasmittanza inferiori rispetto a campioni più planari a causa dello scattering della luce incidente, tuttavia questa morfologia risulta essere più adatta per le prove elettrochimiche poiché grazie alla sua elevata area superficiale è in grado di accumulare una maggiore quantità di cariche.

Gli altri due campioni hanno mostrato morfologie più chiuse e compatte e questa affermazione viene confermata difatti dagli elevati valori di trasmittanza e dai più bassi di capacità.

I campioni sono stati quindi sottoposti a spettroscopia ad impedenza elettrochimica (EIS) per studiare i fenomeni elettrochimici che avvengono sull'interfaccia dell'elettrodo durante l'analisi; si riportano nella Figura 80 le curve di Nyquist con i relativi fitting dei tre anodi in analisi.

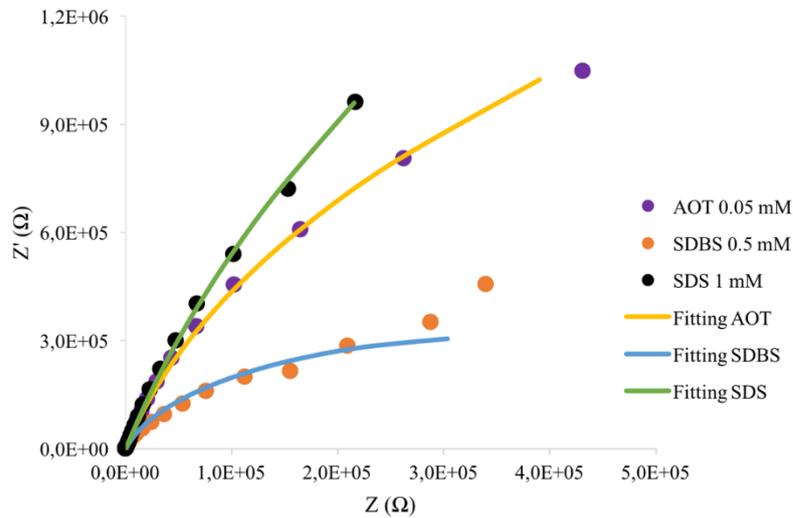


Figura 80 - Confronto curve di Nyquist e relativi fitting

Per l'interpretazione delle curve di Nyquist, è necessario innanzitutto svolgere un fitting delle curve, ossia determinare un modello, o circuito equivalente, che descriva esattamente i fenomeni che avvengono durante le analisi. Il circuito equivalente utilizzato per il fitting corrisponde quindi ad un modello in grado di rappresentare tramite comuni elementi elettrici il comportamento chimico-fisico del sistema analizzato.

Il circuito equivalente individuato per i tre campioni è il medesimo ed è composto da quattro elementi (Figura 81).

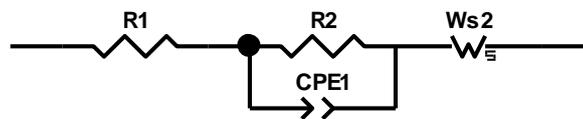


Figura 81 - Circuito equivalente

Il modello proposto presenta:

- $R_1$ , elemento legato all'adesione del film al substrato e alle connessioni elettriche realizzate durante le prove;
- $R_2$ , elemento legato alla resistenza al trasferimento di carica sull'elettrodo e alla resistività del film;
- $CPE_1$  (Constant Phase Element, elemento a fase costante), rappresenta la capacità dell'interfaccia e si differenzia rispetto all'elemento  $C_{dl}$  (Capacity double layer) perché permette di simulare più accuratamente superfici elettrodiche più rugose ed irregolari, quindi non perfettamente lisce, per le quali è più adatto l'elemento  $C_{dl}$ ;

- $W_{S2}$  (coefficiente di Warburg), contributo legato alla resistenza alla diffusione degli ioni dispersi nella soluzione elettrolitica in direzione dell'elettrodo.

Si riassumono in Tabella 21 i valori degli elementi del circuito equivalente adottato.

Tabella 21 - Valori degli elementi del circuito equivalente

Campione	Elemento	Valore	$\chi^2$
<b>AOT 0.05 mM</b>	$R_1$	32.87	$1.732 \cdot 10^{-3}$
	$R_2$	$4.690 \cdot 10^6$	
	$CPE_T$	$1.088 \cdot 10^{-5}$	
	$CPE_P$	0.9168	
<b>SDBS 0.5 mM</b>	$R_1$	53.03	$2.863 \cdot 10^{-3}$
	$R_2$	$7.344 \cdot 10^5$	
	$CPE_T$	$1.480 \cdot 10^{-5}$	
	$CPE_P$	0.8939	
<b>SDS 1 mM</b>	$R_1$	36.88	$6.858 \cdot 10^{-4}$
	$R_2$	$1.133 \cdot 10^6$	
	$CPE_T$	$1.258 \cdot 10^{-5}$	
	$CPE_P$	0.9144	

Nella tabella sono stati inseriti anche i valori di  $\chi^2$  ottenuti: l'indice  $\chi^2$  rappresenta la precisione del modello di fitting adottato e per una simulazione accettabile questi valori rientrano nel range  $10^{-3} - 10^{-5}$ ; dai valori di  $\chi^2$  ricavati è possibile quindi affermare che il circuito equivalente adottato approssima bene i campioni in analisi.

Dall'analisi di impedenza il campione SDBS 0.5 mM ha mostrato un valore di  $R_1$  più elevato (53.03  $\Omega$ ) rispetto ai campioni SDS 1 mM e AOT 0.05 mM (rispettivamente 32.87 e 36.88  $\Omega$ ): questo valore indica una resistività maggiore del film dovuta da una peggiore adesione al substrato in PET-ITO; questa resistività maggiore del film si ripercuote anche su  $R_2$ , valore che indica la conducibilità del film: il campione SDBS mostra un valore di  $R_2$  ( $7.355 \cdot 10^5 \Omega$ ) inferiore rispetto a SDS ( $1.133 \cdot 10^6 \Omega$ ) e AOT ( $4.690 \cdot 10^6 \Omega$ ).

Tramite questa tecnica elettrochimica è possibile inoltre calcolare anche la capacità dell'elettrodo secondo la formula:

$$C = \frac{(CPE_T * R_2)^{(1/CPE_P)}}{R_2} [F] \quad (26)$$

Si riportano in Tabella 22 i valori di capacità ricavati per i tre anodi.

Tabella 22 - Valori di capacità ricavati tramite EIS

Campione	Capacità (μF)
AOT 0.05 mM	15.4
SDBS 0.5 mM	19.5
SDS 1 mM	20.2

I valori ottenuti differiscono rispetto a quelli ricavati tramite voltammetria ciclica poiché si tratta di due tecniche elettrochimiche basate su principi differenti: mentre nella voltammetria l'analisi viene svolta variando il potenziale e misurando la variazione della corrente, la spettroscopia ad impedenza elettrochimica si basa sull'oscillazione di un'onda armonica; come viene svolto normalmente anche in letteratura, i valori di capacità vengono usualmente estrapolati dall'analisi voltammetrica.

Osservando qualitativamente le capacità ottenute tramite EIS, si confermano le migliori proprietà elettrochimiche del campione SDS 1 mM.

In conclusione, le analisi presentate indicano SDS 1 mM come miglior anodo per il dispositivo oggetto del presente lavoro di tesi, in quanto:

- presenta valori di trasmittanza migliori rispetto al film di ZnO tal quale e lievemente inferiori rispetto agli altri film ottenuti con l'aggiunta di tensioattivi;
- fornisce i valori di capacità più elevati ottenuti tramite sia voltammetria ciclica sia spettroscopia ad impedenza elettrochimica.

## 4.2 Catodo

L'obiettivo di questo lavoro di tesi è la produzione di un supercapacitore asimmetrico, ossia che presenti un anodo ed un catodo composti da differenti materiali: combinando un ossido metallico con accumulo di carica tramite intercalazione, tipico delle batterie, con un materiale a base di carbonio con stoccaggio di energia tramite doppio strato elettrico, tipico dei tradizionali capacitori, è possibile ottenere dispositivi ibridi con proprietà

elettrochimiche migliori rispetto a device simmetrici, con anodo e catodo della stessa natura. Un dispositivo asimmetrico è in grado quindi di abbinare le proprietà di una batteria con quelle di un condensatore.

Come materiale catodico è stato scelto ossido di grafene ridotto: si tratta di un materiale di grande interesse nel settore energetico negli ultimi anni poiché presenta tra le sue proprietà un'elevata conducibilità elettrica.

Il catodo viene quindi prodotto con la stessa tecnica adottata per l'anodo, ossia tramite elettrodeposizione.

#### 4.2.1 Deposizione del catodo: elettrodeposizione

Per valutare lo spessore idoneo all'applicazione di interesse, è stato effettuato uno studio sulla influenza del tempo di elettrodeposizione sulle proprietà dei film sottili di ossido di grafene ridotto rGO (reduced Graphene Oxide).

I parametri operativi dell'elettrodeposizione sono tratti dal lavoro di *Hilder e colleghi* [30]:

- voltaggio: -1.2 V vs SCE;
- soluzione elettrolitica: sospensione di ossido di grafene GO 2 mg/mL, NaCl 0.125 M;
- pH: 7;
- area di deposizione: 1 cm<sup>2</sup>;
- insufflazione di N<sub>2</sub> per 10 minuti per la preparazione di ciascun campione;
- tempo di deposizione: 30 secondi, 1 minuto e 30 secondi, 3 minuti e 5 minuti.

Si riportano nella Tabella 23 i campioni preparati coi relativi valori di capacità catodica misurati.

Tabella 23 - Campioni di rGO

<b>Campione</b>	<b>Tempo di deposizione (min)</b>	<b>Carica catodica (C)</b>
<b>rGO-5</b>	5	0.024073
<b>rGO-3</b>	3	0.012085
<b>rGO-1.5</b>	1.5	0.0051629
<b>rGO-0.5</b>	0.5	0.0012782

Riportando graficamente i tempi di deposizione in funzione della carica catodica (Figura 82), risulta evidente l'esistenza di una proporzionalità diretta tra carica catodica e durata della deposizione di rGO, come osservato con la deposizione di ZnO.

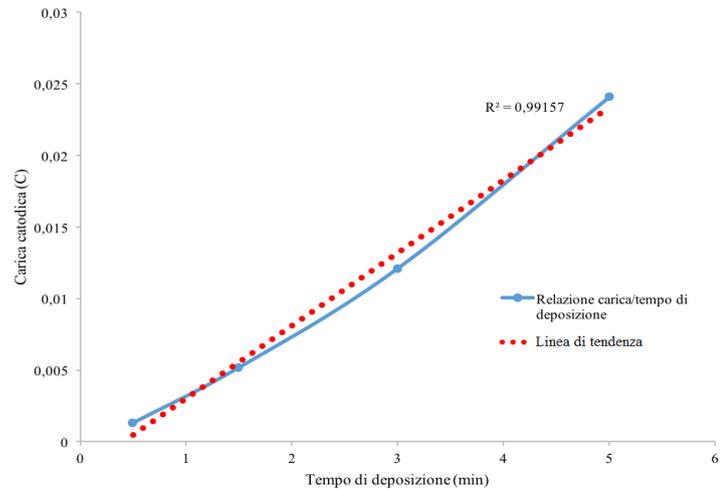


Figura 82 - Correlazione tra carica catodica e tempo di deposizione

I campioni sono stati quindi sottoposti ad analisi spettrofotometrica di trasmittanza (Figura 83).

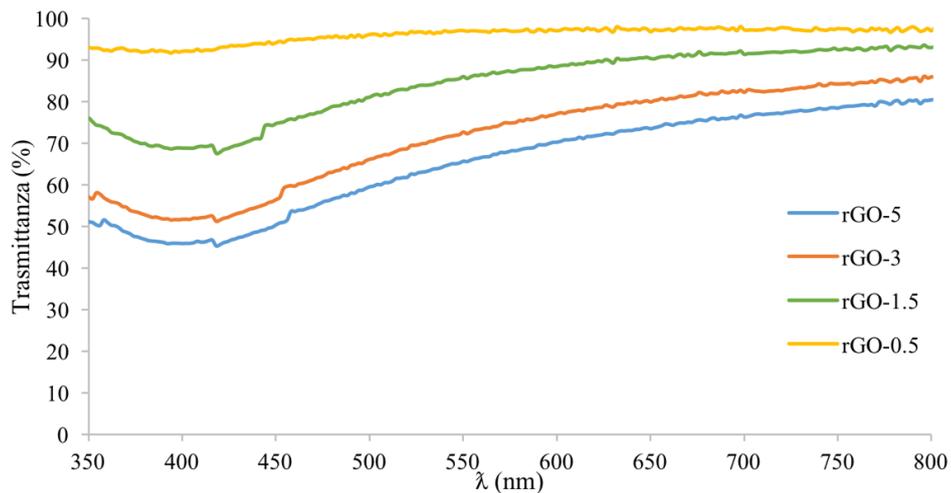


Figura 83 - Confronto delle curve di trasmittanza dei campioni di rGO

Osservando le curve di trasmittanza, si nota immediatamente come la diminuzione del tempo di deposizione comporti una maggiore trasparenza del film depositato: un tempo maggiore di deposizione corrisponde ad una maggiore quantità di rGO depositato,

producendo così film meno trasparente; la trasmittanza è quindi influenzata solamente dallo spessore del film.

In Figura 84 si riportano le micrografie al SEM-FEG dei campioni a base di rGO.

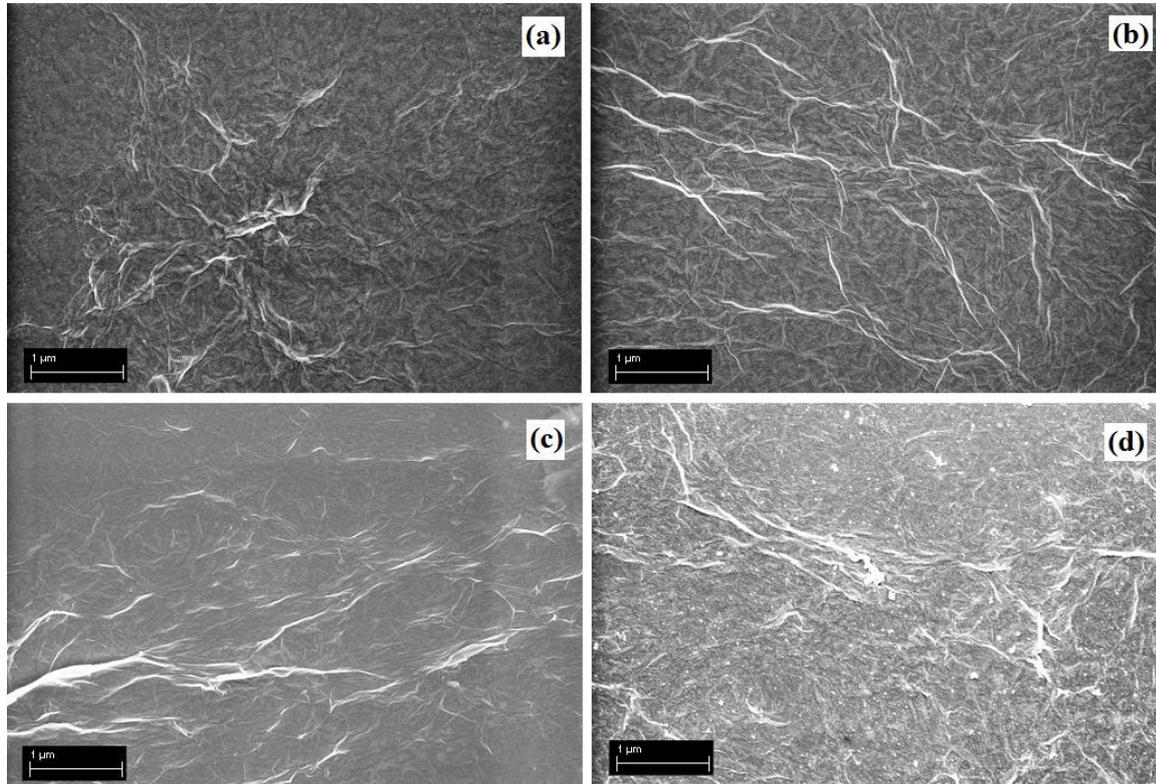


Figura 84 - Micrografie SEM-FEG dei campioni di rGO: (a) rGO-0.5; (b) rGO-1.5; (c) rGO-3; (d) rGO-5

Si osserva chiaramente che con l'aumentare del tempo di deposizione corrisponde un aumento delle dimensioni delle lamelle grafittiche presenti sul film prodotto: mentre il campione rGO-0.5 mostra una struttura lamellare molto fine, rGO-5 evidenzia una morfologia più compatta e composta da aggregati accresciuti col proseguire della deposizione. Dalle micrografie SEM-FEG si può quindi nuovamente confermare che le proprietà ottiche dei film di rGO sono fortemente influenzate dalla quantità di materiale depositato.

I campioni sono stati successivamente analizzati tramite voltammetria ciclica utilizzando le quattro velocità di scansione già adottate per lo studio degli anodi in ZnO.

Si riportano nella Figura 85 le quattro curve voltammetriche del campione rGO-5, esemplificative degli andamenti riscontrati anche per gli altri campioni.

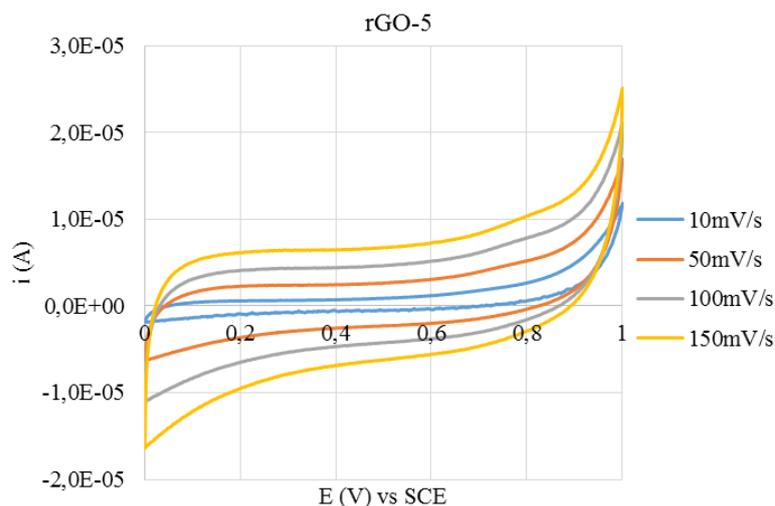


Figura 85 - Voltammetria ciclica a differenti velocità di scansione del campione rGO-5

Anche gli altri tre campioni in analisi presentano qualitativamente gli stessi andamenti: a differenza dei campioni di ZnO con la forma pseudo-rettangolare ed inclinata a 45°, per rGO sono state ottenute curve voltammetriche di forma più rettangolare, mantenuta fino quasi a due limiti di potenziale imposti, andamento caratteristico dei materiali carboniosi con accumulo di carica tramite doppio strato elettrico.

I valori di capacità dei campioni a base di rGO sono raccolti in Tabella 24 e riportati in Figura 86 in funzione della velocità di scansione.

Tabella 24 - Valori di capacità a differenti velocità di scansione

<b>Velocità di scansione (mV/s)</b>	<b>rGO-5 (<math>\mu\text{F}/\text{cm}^2</math>)</b>	<b>rGO-3 (<math>\mu\text{F}/\text{cm}^2</math>)</b>	<b>rGO-1.5 (<math>\mu\text{F}/\text{cm}^2</math>)</b>	<b>rGO-0.5 (<math>\mu\text{F}/\text{cm}^2</math>)</b>
10	198	123	86.0	31.9
50	41.9	27.3	19.3	7.59
100	22.0	14.7	10.9	4.06
150	15.1	10.9	7.85	2.88

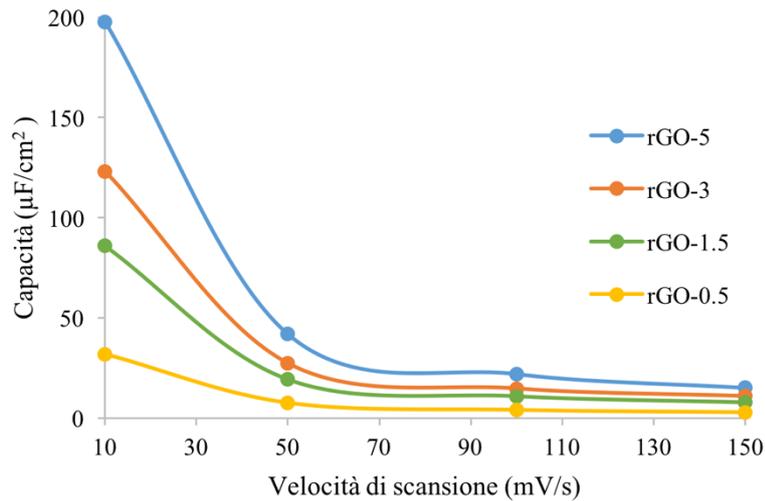


Figura 86 - Andamento della capacità in funzione della velocità di scansione

Per quanto riguarda i valori di capacità, si nota un andamento completamente opposto rispetto a quanto osservato per la trasmittanza: all'aumentare del tempo di deposizione corrisponde un aumento della capacità del film, causato dalla maggior quantità di grafene depositato. A differenza quindi di quanto osservato per ZnO dove l'effetto superficie, ossia la morfologia, prevale sullo spessore del film, per rGO solamente la quantità di materiale depositato influisce sulle proprietà sia ottiche che elettrochimiche del film prodotto.

Confrontando inoltre i valori di capacità dei film dei campioni di rGO con quelli ottenuti con il campione ZnO e SDS 1 mM (individuato come anodo per il supercapacitore), si nota che vi è un ordine di grandezza di differenza nei valori di capacità, confermando così l'elevata conducibilità elettrica del grafene e giustificando l'enorme interesse creatosi nel settore energetico riguardo al suo impiego.

La scelta del catodo ideale deve ovviamente essere un compromesso tra maggior efficienza dal punto di vista elettrochimico e maggior trasparenza, obiettivi chiave per la realizzazione del dispositivo finale; si sceglie quindi come catodo il campione rGO-1.5 rispetto a rGO-3 poiché fornisce trasparenze molto più elevate abbinate comunque a buone proprietà elettrochimiche.

### 4.3 Elettrolita

Individuati l'anodo ed il catodo per il dispositivo finale, rimane solamente da identificare quale elettrolita adottare.

Inizialmente sono stati considerati tre differenti elettroliti caratterizzati da stesso anione, ma diverso catione; questa scelta deriva dalla natura differente dei due elettrodi scelti: l'anodo in ZnO può accumulare cariche anche tramite reazione di intercalazione dei cationi all'interno della sua microstruttura ed è quindi necessario individuare quale catione, nelle medesime condizioni, riesce meglio ed in quantità maggiore a penetrare nella microstruttura, fornendo così una capacità maggiore; il catodo in rGO accumula cariche invece tramite doppio strato elettrico, senza presentare quindi il problema dell'intercalazione degli ioni.

Tra i possibili, sono stati scelti i tre cationi dalle dimensioni minori appartenenti al I gruppo:  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ; come anione è stato invece individuato  $\text{Cl}^-$ . Le tre soluzioni elettrolitiche sono state quindi preparate alla stessa concentrazione (0.5 M), testate con ZnO con SDS 1 mM nelle medesime condizioni operative.

I risultati delle analisi di voltammetria ciclica condotte sui diversi campioni sono riportati in Figura 87 – 89.

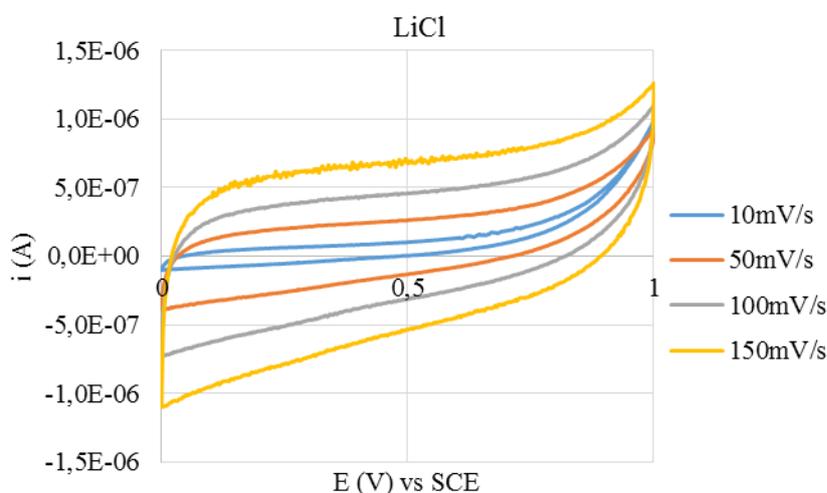


Figura 87 - Voltammetria ciclica a differenti velocità di scansione con LiCl come elettrolita

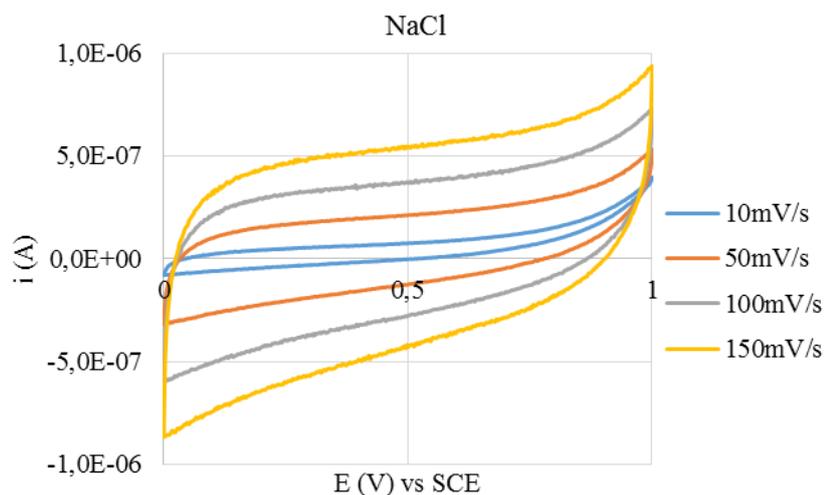


Figura 88 - Voltammetria ciclica a differenti velocità di scansione con NaCl come elettrolita

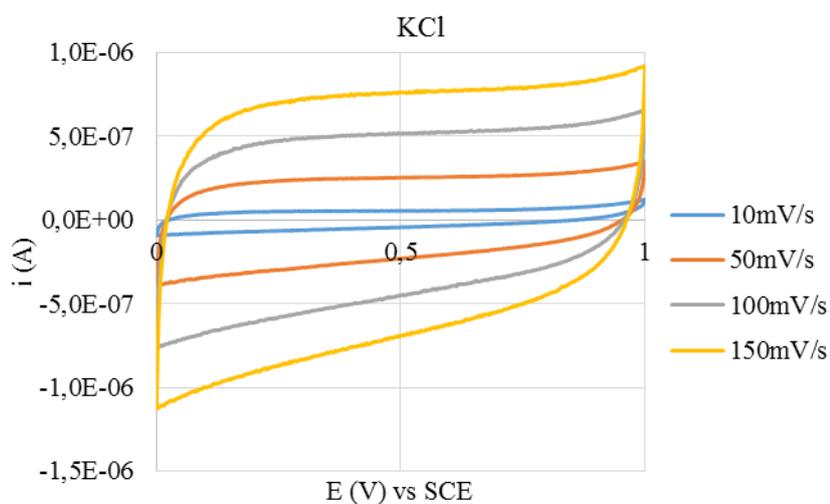


Figura 89 - Voltammetria ciclica a differenti velocità di scansione con KCl come elettrolita

In Tabella 25 sono invece riportati i valori di capacità calcolati e in Figura 90 il grafico dell'andamento della capacità con la velocità di scansione.

Tabella 25 - Valori di capacità a differenti velocità di scansione

Velocità di scansione (mV/s)	LiCl ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )	NaCl ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )	KCl ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )
10	28.4	13.2	1.86
50	4.71	2.56	0.448
100	2.19	1.30	0.417
150	1.27	0.909	0.324

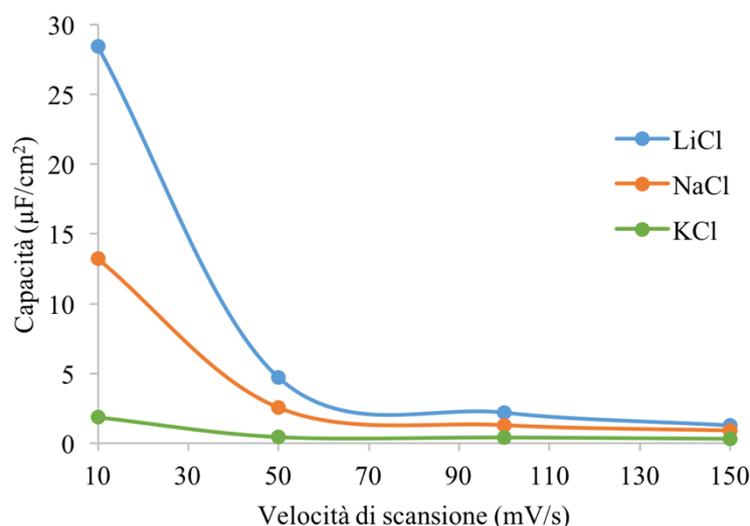


Figura 90 - Andamento della capacità in funzione della velocità di scansione

Il Litio è il catione che fornisce valori maggiori di capacità, come prevedibile dall'analisi delle dimensioni dei cationi coinvolti: rispetto agli altri due cationi,  $\text{Li}^+$  ha il raggio ionico più basso (0,76 Å) ed è quindi in grado di diffondere ed intercalare più facilmente ed in quantità maggiore sulla superficie porosa dell'elettrodo, fornendo valori più elevati di capacità rispetto a  $\text{Na}^+$  (1,02 Å) e  $\text{K}^+$  (1,38 Å).

Il catione  $\text{Li}^+$ , a parità di anione, fornisce le migliori capacità; quindi per il dispositivo finale sarà applicato un sale di  $\text{Li}^+$ , ma anziché utilizzare  $\text{LiPF}_6$ , già ampiamente utilizzato negli accumulatori al litio e nelle celle solari DSSC, si è preferito utilizzare  $\text{LiClO}_4$ , anch'esso ampiamente adottato nei dispositivi di accumulo di carica in ragione della sua inferiore tossicità e pericolosità.

La scelta dell'elettrolita in forma di gel è fondamentale per l'applicazione portatile poiché un elettrolita liquido, in caso di rottura del dispositivo, provocherebbe uno sversamento (leakage) con potenziali conseguenze nocive per l'uomo.

La soluzione elettrolitica scelta è  $\text{LiClO}_4$  1M in etilene carbonato/dimetilcarbonato 1:1 in volume <sup>[42]</sup>; come gelificante sono stati testati silice e Nanoclay, elementi addensanti che non partecipano nel processo di accumulo di cariche ma forniscono solo un network stabile in grado così di lavorare con un elettrolita allo stato gel.

Il dispositivo finale è quindi stato ottenuto assemblando i vari elementi fin qui sviluppati:

- anodo: ZnO con SDS 1mM;
- catodo: rGO-1.5;
- elettrolita:  $\text{LiClO}_4$  1M in etilene carbonato/dimetilcarbonato 1:1 in volume <sup>[42]</sup>;

- Meltonix 25 $\mu$ m (polimero a base di Surlyn<sup>®</sup>, prodotto da DuPont<sup>™</sup>) per distanziare anodo-catodo e sigillare il dispositivo.

Si riportano due fotografie (Figura 91 – 92) nelle quali si possono apprezzare la trasparenza e la flessibilità del dispositivo finale.



Figura 91 – Trasparenza del dispositivo finale

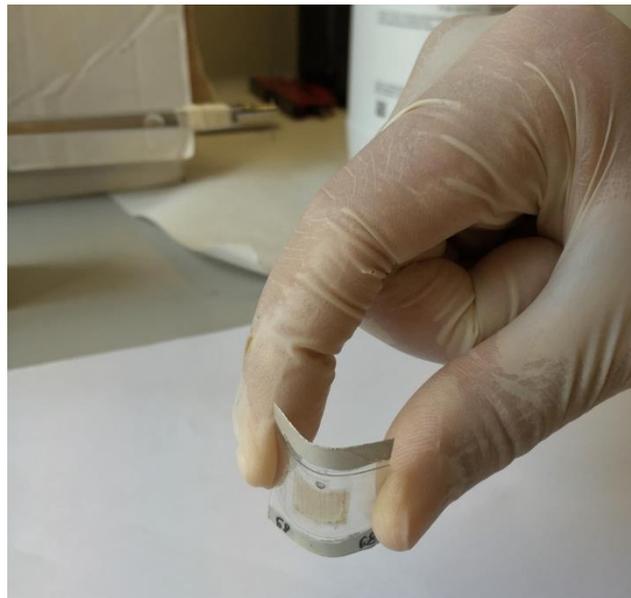


Figura 92 – Flessibilità del dispositivo finale

In Figura 93 si riporta la curva di trasmittanza del dispositivo assemblato.

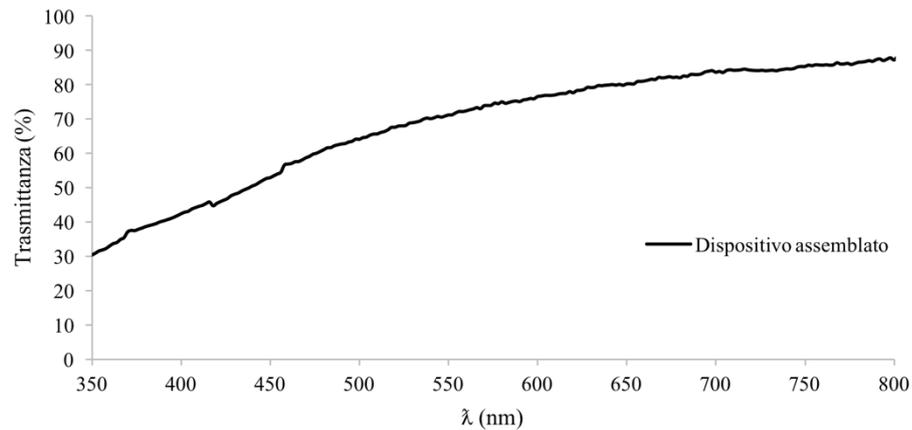


Figura 93 - Curva di trasmittanza del dispositivo assemblato

Di seguito sono riportate le attività compiute con due differenti possibili agenti gelificanti ( $\text{SiO}_2$  e Nanoclay) e le performance del micro-supercapacitore, ottenute con queste tipologie di elettroliti.

#### 4.3.1 Elettrolita gel a base $\text{SiO}_2$

Secondo letteratura <sup>[31]</sup>, per ottenere un gel viscoso con silice è sufficiente aggiungere il 5 wt % alla soluzione elettrolitica già preparata; sono state quindi svolte prove con differenti percentuali di silice e si è valutato empiricamente la viscosità del gel ponendo una goccia su un vetrino ed inclinandolo subito dopo (Figura 94 – 95).

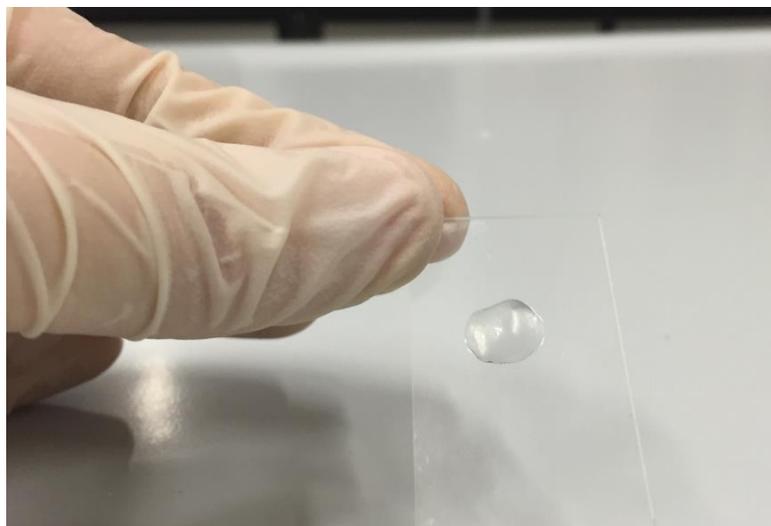


Figura 94 – Prova  $\text{SiO}_2$  5 wt %



Figura 95 - Prova SiO<sub>2</sub> 3 wt %

Come illustrato nelle Figure 94 e 95, la goccia di gel con SiO<sub>2</sub> 3 wt % in peso è decisamente meno viscosa rispetto alla prova al 5 wt %, confermando così il risultato in letteratura <sup>[31]</sup>. L'elettrolita gel con SiO<sub>2</sub> 5 wt % sebbene adatto allo scopo prefissato, risulta troppo viscoso per poter essere introdotto all'interno del dispositivo, comportando un riempimento incompleto del supercapacitore. Per questo motivo la percentuale di silice è stata ridotta al 3 wt %.

Il primo dispositivo finale completo è stato quindi sottoposto a voltammetria ciclica alla sola velocità di scansione di 200mV/s (Figura 96).

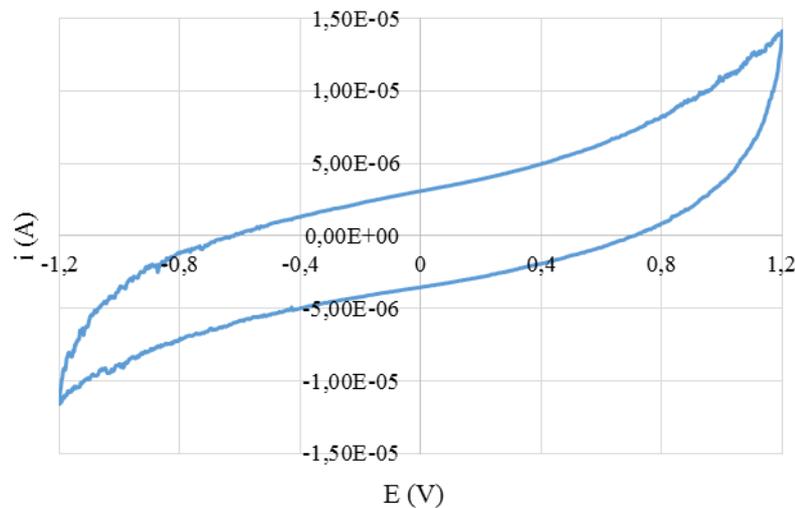


Figura 96 - Voltammetria ciclica SiO<sub>2</sub> 3 wt %

Il dispositivo assemblato risulta funzionante e con una capacità pari a  $27.7 \mu\text{F}$ , in linea i valori osservati in letteratura <sup>[43-45]</sup> per dispositivi prodotti con tecniche differenti (ink-jet printing) in grado di fornire una specifica microstruttura e con elettrodi in nanotubi di carbonio e grafene, altamente conduttivi.

È stata quindi testata la stabilità del dispositivo mediante 50 cicli di carica e scarica galvanostatica; in Figura 97 sono riportati i primi quattro cicli, rappresentativi del test elettrochimico completo.

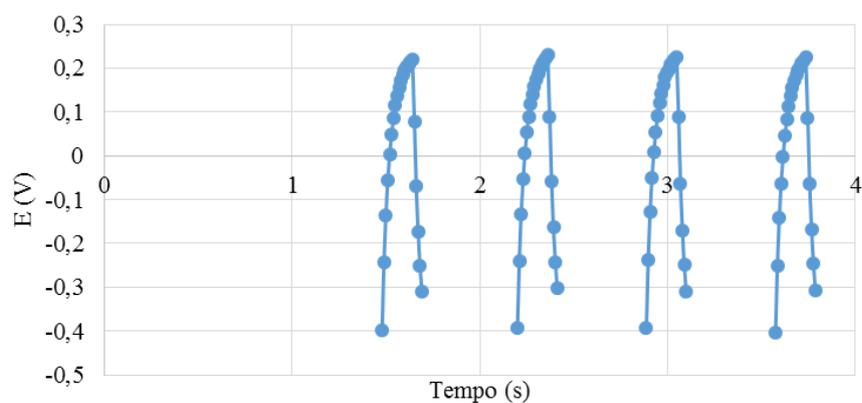


Figura 97 - Curve di carica/scarica galvanostatica

Il campione si è mostrato stabile ed ha svolto 50 cicli senza mostrare alcuna alterazione macroscopica visibile tipo il distacco dei due elettrodi o lo sviluppo di bolle dell'elettrolita, fenomeno osservabile nel caso in cui venisse scelta una finestra di potenziale sbagliata.

La curva di carica, ossia il tratto di andata, mostra inoltre il classico andamento tipico dei capacitori: aumentando il potenziale, il dispositivo è in grado di accumulare cariche fino ad una completa saturazione, riscontrabile con un calo della pendenza della curva di carica. È possibile inoltre valutare la stabilità del dispositivo nel tempo riportando la capacità accumulata dal sistema in un grafico in funzione del numero di cicli (Figura 98).

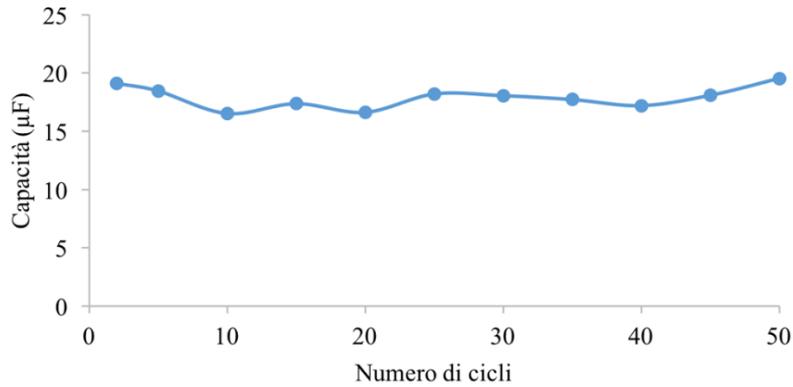


Figura 98 - Capacità in funzione del numero di cicli

I valori di capacità ottenuti con questa tecnica sono in linea con il valore fornito dalla voltammetria ciclica; inoltre è possibile osservare che la capacità non cala all'aumentare del numero dei cicli, indice quindi di stabilità del supercapacitore prodotto.

#### 4.3.2 Elettrolita gel a base Nanoclay

Un'alternativa alla silice come elemento gelificante sono i Nanoclay, nanoparticelle di minerali silicati stratificati; i Nanoclay possono essere classificati in differenti categorie a seconda della composizione chimica e della morfologia. I Nanoclay utilizzati sono a base di montomorillonite: le nanoparticelle sono composte da strati impaccati di alluminosilicati dello spessore di circa 1 nm ciascuno, con una forma piatta, simile ad un disco.

La ricerca in letteratura <sup>[32]</sup> suggerisce una percentuale di 10 wt % di Nanoclay da aggiungere alla soluzione elettrolitica per ottenere un gel viscoso adatto al riempimento del dispositivo; è stato quindi svolto un veloce test empirico applicando una goccia su vetrino, inclinandolo verticalmente (Figura 99) e valutando visivamente la viscosità.

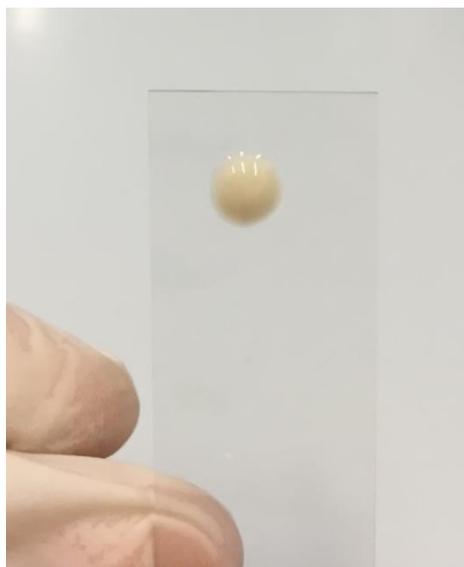


Figura 99 - Nanoclay 10 wt %

L'elettrolita gel con Nanoclay 10 wt % risulta essere adatto al riempimento del dispositivo e, a differenza rispetto alla silice, non vi sono stati problemi di riempimento del sistema. Il dispositivo è stato quindi sottoposto a voltammetria ciclica alla sola velocità di scansione di 200mV/s (Figura 100).

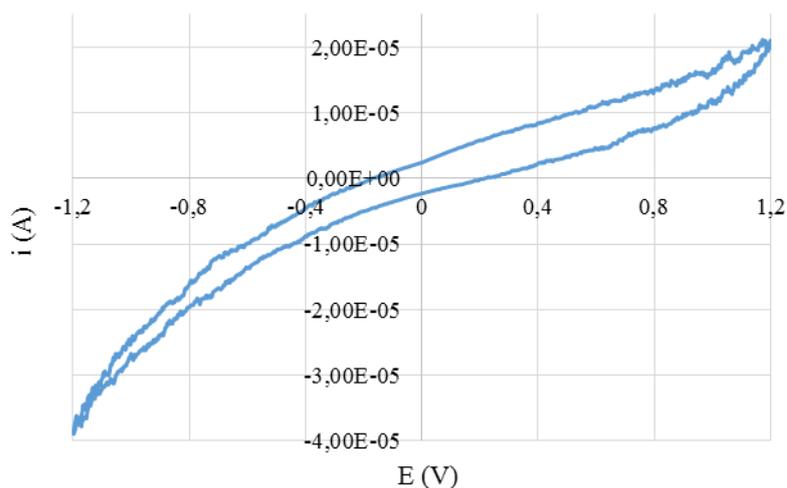


Figura 100 - Voltammetria ciclica Nanoclay 10 wt %

Il dispositivo assemblato mostra una capacità pari a 65.5  $\mu\text{F}$ , valore decisamente superiore rispetto al dispositivo a base di silice: i due sistemi presentano ovviamente gli stessi componenti e l'unica differenza tra i due consiste nell'elemento gelificante ed è importante ricordare che sia  $\text{SiO}_2$  che Nanoclay non sono coinvolti nei fenomeni di accumulo di cariche, ma solo come addensanti per ottenere un elettrolita gel.

Le curve dei test di carica/scarica galvanostatica del dispositivo sono riportati in Figura 101 (solo i primi quattro cicli).

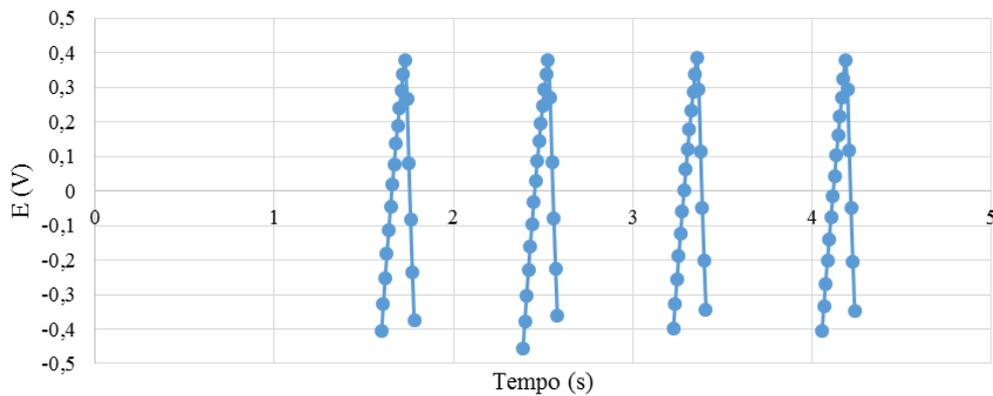


Figura 101 - Curve di carica/scarica galvanostatica

Il campione ha sostenuto 50 cicli senza mostrare alcuna alterazione visiva.

Osservando inoltre l'andamento della curva di carica, si osserva che, a differenza della silice, non avviene una saturazione del film, identificabile nel calo della pendenza della curva positiva: le curve di carica e scarica sono simmetriche.

Si riportano in Figura 102 i valori di capacità in funzione dei numeri di cicli di carica per valutare la stabilità del dispositivo nel tempo.

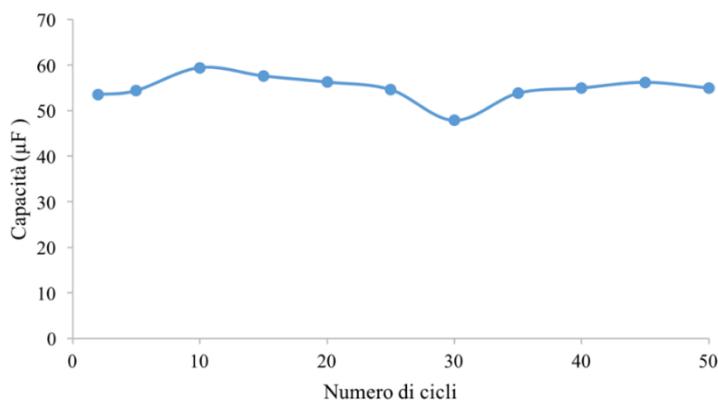


Figura 102 - Capacità in funzione del numero di cicli

Anche per questo dispositivo i valori di capacità ottenuti con la tecnica di carica/scarica sono in linea con il valore fornito dalla voltammetria ciclica; inoltre è possibile osservare che la capacità non cala all'aumentare del numero dei cicli, indice quindi di stabilità del supercapacitore prodotto.

É stata svolta infine un'analisi di spettroscopia ad impedenza elettrochimica (EIS) sui due sistemi testati a base di silice e Nanoclay per capire a cosa siano dovuti i differenti valori di capacità e gli andamenti delle curve di carica/scarica (Figura 103).

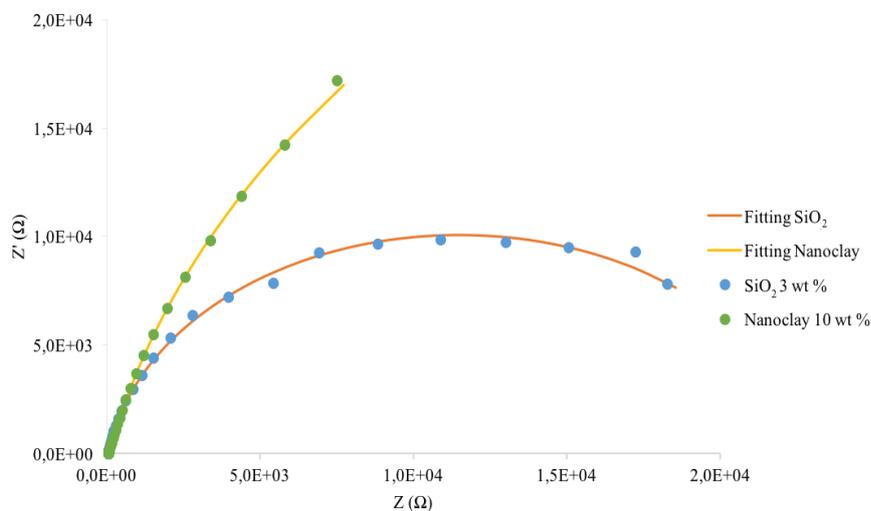


Figura 103 - Confronto curve di Nyquist e relativi fitting

Come per lo studio degli anodi in ZnO, anche per i dispositivi completi è necessario svolgere un fitting delle curve, ossia identificare un modello, o circuito equivalente, in grado di descrivere i fenomeni che avvengono durante le analisi dell'elettrodo in maniera più fedele possibile. Il circuito equivalente corrisponde quindi ad un modello in grado di rappresentare tramite i comuni componenti elettrici il comportamento fisico del sistema analizzato.

É stato individuato lo stesso circuito equivalente (Figura 104) descritto nel paragrafo 4.1.2.4, quindi per la descrizione degli elementi si rimanda a tale paragrafo; ovviamente in questo caso gli elementi descrivono l'intero dispositivo e le interfacce create al suo interno.

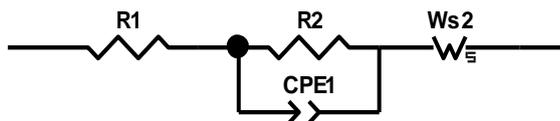


Figura 104 - Circuito equivalente

Si riassumono in Tabella 26 i valori degli elementi del circuito equivalente adottato.

Tabella 26 - Valori degli elementi del circuito equivalente

Campione	Elemento	Valore	$\chi^2$
Silice	R <sub>1</sub>	45.39	2.385*10 <sup>-4</sup>
	R <sub>2</sub>	2.286 * 10 <sup>4</sup>	
	CPE <sub>T</sub>	3.556 * 10 <sup>-6</sup>	
	CPE <sub>P</sub>	0.9189	
Nanoclay	R <sub>1</sub>	56.15	8.556*10 <sup>-5</sup>
	R <sub>2</sub>	7.934 * 10 <sup>4</sup>	
	CPE <sub>T</sub>	9.924 * 10 <sup>-6</sup>	
	CPE <sub>P</sub>	0.8786	

Anche il modello adottato per l'analisi dei dispositivi finali risulta accettabile, fornendo valori di  $\chi^2$  di 2.385\*10<sup>-4</sup> per la silice e 8.556\*10<sup>-5</sup> per i Nanoclay (per una simulazione accettabile  $\chi^2$  rientra nel range dell'ordine di grandezza 10<sup>-3</sup> – 10<sup>-5</sup>).

Osservando gli andamenti delle curve sperimentali di Nyquist dei due dispositivi, si notano due comportamenti elettrochimici differenti: la curva del sistema con silice mostra un andamento a semicerchio, indice di un processo di trasferimento di carica, mentre il dispositivo a base di Nanoclay mostra un andamento simile ad una retta, tipico comportamento capacitivo. Qualitativamente si può ipotizzare che questi due comportamenti siano dovuti alla differente mobilità dei differenti ioni dell'elettrolita: nel sistema con silice il catione Li<sup>+</sup> interagisce in maniera più efficace con l'anodo in ZnO, mentre l'anione ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> presenta difficoltà nella migrazione verso il catodo in rGO per motivi probabilmente sterici o chimici dovuti all'agente gelificante; ciò spiega quindi il diagramma di Nyquist riportato in Figura 103. Nel caso invece del dispositivo a base di Nanoclay, l'andamento capacitivo osservato nella diagramma di Nyquist probabilmente indica il contributo di entrambi gli elettrodi all'accumulo totale delle cariche all'interno del dispositivo; in questo caso entrambi gli ioni Li<sup>+</sup> e ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> riescono a raggiungere ed a interagire in maniera elettrochimicamente più efficace con i rispetti elettrodi.

È così possibile giustificare anche i due differenti andamenti osservati nelle curve di carica/scarica (Figura 97 e 101): il campione con elettrolita a base di silice mostra un andamento tipico dei capacitori poiché probabilmente l'anione ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> presenta difficoltà nella migrazione in direzione del catodo in rGO; il dispositivo con Nanoclay mostra invece curve di carica e scarica perfettamente simmetriche, suggerendo quindi la migliore

mobilità ionica all'interno del network gelificante a base di nanoparticelle di montmorillonite.

Analizzando gli elementi riportati in Tabella 26, si ricavano i valori di  $R_2$ , la resistenza al trasferimento di carica, per entrambi i dispositivi: il campione a base di Nanoclay ha mostrato un valore maggiore ( $7.934 * 10^4$ ) rispetto alla silice ( $2.286 * 10^4$ ).

L'ipotesi della differente mobilità ionica giustifica inoltre il valore più alto di  $R_2$  per il sistema a base di Nanoclay rispetto alla silice: per il primo sistema si ottiene un valore più alto di resistenza al trasferimento di carica poiché durante l'analisi sono coinvolti entrambi gli elettrodi, mentre per il sistema a base silice viene analizzato principalmente l'anodo a base di ZnO, sempre per motivi legati alla mobilità ionica.

Dai risultati del fitting è possibile infine calcolare la capacità dei dispositivi secondo la formula:

$$C = \frac{(CPE_T * R_2)^{(1/CPE_P)}}{R_2} [F] \quad (27)$$

I valori di capacità ottenuti sono riportati in Tabella 27.

Tabella 27 - Valori di capacità ricavati tramite EIS

<b>Campione</b>	<b>Capacità (<math>\mu F</math>)</b>
SiO <sub>2</sub> 3 wt %	2.84
Nanoclay 10 wt %	9.60

I valori riportati in Tabella 27 confermano le precedenti ipotesi qualitative fatte sui diagrammi di Nyquist evidenziando come nel dispositivo a base di Nanoclay entrambi gli elettrodi riescano a contribuire all'accumulo di carica totale. Quindi anche le analisi EIS indicano come sistema dalle performance elettrochimiche migliori quello con elettrolita gelificato con Nanoclay.

## Capitolo 5

### Conclusioni ed obiettivi futuri

Nel corso di questo lavoro di tesi si è costruito un micro-supercapacitore asimmetrico allo stato semisolido flessibile, trasparente e dotato di buone performance elettrochimiche.

La flessibilità e trasparenza del dispositivo finale sono state possibili grazie alla scelta come substrato di PET-ITO rispetto ad altri substrati di tipo metallico.

Per l'ottenimento di buoni valori di capacità, è stata scelta una configurazione asimmetrica del dispositivo, combinando la natura pseudocapacitiva di ZnO (anodo) con l'accumulo di carica tramite doppio strato di rGO (catodo).

I due elettrodi sono stati quindi prodotti tramite elettrodeposizione, tecnica veloce ed in grado di fornire microstrutture riproducibili a basse temperature; la natura polimerica del substrato necessita di un processo a bassa temperatura, per evitare il fenomeno della transizione vetrosa che potrebbe compromettere la trasparenza e stabilità finale del dispositivo.

Lo studio svolto per la produzione dell'anodo a base di ZnO ha mostrato inoltre l'efficacia dell'aggiunta di agenti tensioattivi in fase di deposizione; questo approccio è stato scelto per incrementare l'area specifica dei film prodotti: sono stati testati tre surfattanti anionici di natura chimica differente, formando così micelle diverse fra loro che interagiscono ovviamente in maniera differente con il precursore di zinco; sono stati prodotti film di spessore confrontabile, variando la concentrazione dei tensioattivi disciolti fino al rispettivo valore di CMC.

Tutti i tensioattivi hanno prodotto film più trasparenti rispetto ad un campione di riferimento depositato senza alcun tensioattivo disciolto a causa dell'effettiva modifica morfologica prodotta; non tutti i campioni invece hanno mostrato anche un incremento delle proprietà elettrochimiche, indice del fatto che altri fattori influenzano queste proprietà: è stato quindi identificato come migliore il campione preparato con SDS alla concentrazione di 1 mM (trasmittanza a 600 nm del 79% e capacità di  $68 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  a 10 mV/s).

Affinché il micro-supercapacitore sia adatto ad applicazioni portatili, è stato necessario quindi sviluppare elettroliti allo stato semisolido; è stato testato un nuovo approccio per i sistemi di accumulo di carica, utilizzando un sigillante polimerico posto tra i due elettrodi e due differenti elementi gelificanti, silice e Nanoclay, all'interno del dispositivo

assemblato. La successiva caratterizzazione ha identificato come migliore il dispositivo a base di Nanoclay, che permette una migliore mobilità degli ioni dell'elettrolita.

Lo sviluppo futuro di questa tesi potrà quindi riguardare l'elettrodeposizione a concentrazioni superiori rispetto alla concentrazione critica micellare, utilizzando non solo tensioattivi anionici ma anche altri di differente tipologia (cationici, non ionici ed anfoteri); può essere svolto inoltre un'ulteriore studio sull'ottimizzazione di parametri strumentali di deposizione non analizzati in questa tesi.

Saranno inoltre testati altri elementi gelificanti: in particolare l'attenzione sarà riposta su nanoparticelle sempre di natura ceramica come i Nanoclay, come alternativa a gelificanti a base polimerica già ampiamente trattati in letteratura.

Inoltre sarà interessante costruire e testare micro-supercapacitori accoppiati con altri dispositivi flessibili per la produzione di energia elettrica, come ad esempio celle solari DSSC per realizzare sistemi energetici stand-alone portatili.

## Bibliografia

- [1] M. S. Halper, J. C. Ellenbogen, 2006, "Supercapacitors: a Brief Overview"
- [2] G. Wang, L. Zhang, J. Zhang, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 797-828, "A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors"
- [3] E. Raymundo-Pinero, K. Kierzek, J. Machnikowski, F. Beguin, *Carbon*, 2006, **44**, 2498, "Relationship between the nanoporous texture of activated carbons and their capacitance properties in different electrolytes"
- [4] J. W. Long, D. Bélanger, T. Brousse, W. Sugimoto, M. B. Sassin, O. Crosnier, *Materials Research Society*, 2011, **36**, 513-522, "Asymmetric electrochemical capacitors – Stretching the limits of aqueous electrolytes"
- [5] F. Béguin, V. Presser, A. Balducci, E. Frackowiak, *Adv. Mater.*, 2014, **26**, 2219-2251, "Carbons and Electrolytes for Advanced Supercapacitors"
- [6] B. C. Kim, J. Hong, G. G. Wallace, H. S. Park, *Adv. Energy Mater.*, 2015, **5**, 1500959, "Recent Progress in Flexible Electrochemical Capacitors: Electrode Materials, Device Configuration, and Functions"
- [7] C. Largeot, C. Portet, J. Chmiola, P. Taberna, Y. Gogotsi, P. Simon, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 2730-2731, "Relation between the Ion Size and Pore Size for an Electric Double-Layer Capacitor"
- [8] A. Janotti, C. Van de Walle, *Rep. Prog. Phys.*, 2009, **72**, "Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor"
- [9] Z. L. Wang, *J. Phys.: Condens Matter*, 2004, **16**, 829-858, "Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications"
- [10] V. A. Karpina, V. I. LAzorenko, C. V. Lashkarev, V. D. Dobrowolski, L. I. Kopylova, V. A. Baturin, S. A. Pustovoytov, A. J. Karpenko, S. A. Eremin, P. M. Lytvyn, V. P. Ovsyannikov, E. A. Mazurenko, *Cryst. Res. Technol.*, 2004, **39**, 980-992, "Zinc oxide – analogue of GaN with the new perspective possibilities"
- [11] M. Skompska, K. Zarebska, *Electrochimica Acta*, 2014, **127**, 467-488, "Electrodeposition of ZnO Nanorod Arrays on Transparent Conducting Substrates-a Review"
- [12] H. Usui, *Electrochimica Acta*, 2011, **56**, 3934-3940, "Electrochemical self-assembly synthesis of zinc oxide nanoparticles and lamellar-structured organic/inorganic hybrids by electrodeposition in surfactant solution"

- [13] Y. Lirong, Z. Wenli, D. Manzhen, J. Zhengguo, *Advance Materials Research*, 2010, **105**, 639-642, “Electrodeposition of Porous ZnO Electrodes in the Presence of Cetyltrimethylammonium Bromide”
- [14] X. Gan, X. Gao, J. Qiu, X. Li, *Applied Surface Science*, 2008, **254**, 3839-3844, “Growth and characterization of ZnO-SDS hybrid thin films prepared by electrochemical self-assembly method”
- [15] K. Choi, E. Steinmiller, *Electrochimica Acta*, 2008, **53**, 6953-6960, “Electrochemical synthesis of lamellar structured ZnO films via electrochemical interfacial surfactant templating”
- [16] Y. Tan, E. Steinmiller, K. Choi, *Langmuir*, 2005, **21**, 9618-9624, “Electrochemical Tailoring of Lamellar-Structured ZnO Films by Interfacial Surfactant Templating”
- [17] J.S. Wellings, N. B. Chaure, S.N. Heavens, I.M. Dharmadasa, *Thin Solid Films*, 2008, **516**, 3893 - 3898, “Growth and characterisation of electrodeposited ZnO thin films”
- [18] A. Goux, T. Pauporte, J. Chivot, D. Lincot, *Electrochimica Acta*, 2005, **50**, 2239 - 2248, “Temperature effects on ZnO electrodeposition”
- [19] M. D. Reyes Tolosa, J. Orozco-Messana, A. N. C. Lima, R. Camaratta, M. Pascual, M. A. Hernandez-Fenollosa, *Journal of The Electrochemical Society*, 2011, **158 (11)**, 107 - 110, “Electrochemical Deposition Mechanism for ZnO Nanorods: Diffusion Coefficient and Growth Models”
- [20] T. Yoshida, D. Komatsu, N. Shimokawa, H. Minoura, *Thin Solid Films*, 2004, **451 – 452**, 166 - 169, “Mechanism of cathodic electrodeposition of zinc oxide thin films from aqueous zinc nitrate baths”
- [21] R. Chander, A.K. Raychaudhuri, *Solid State Communications*, 2008, **145**, 81 - 85, “Electrodeposition of aligned arrays of ZnO nanorods in aqueous solution”
- [22] M. Guo, C.Y. Yang, M. Zhang, Y.J. Zhang, T. Ma, X.D. Wang, X.D. Wang, *Electrochimica Acta*, 2008, **53**, 4633 - 4641, “Effects of preparing conditions on the electrodeposition of well-aligned ZnO nanorod arrays”
- [23] Z. Chen, Y. Tang, L. Zhang, L. Luo, *Electrochimica Acta*, 2006, **51**, 5870 - 5875, “Electrodeposited nanoporous ZnO films exhibiting enhanced performance in dye-sensitized solar cells”
- [24] J.S. Wellings, N. B. Chaure, S.N. Heavens, I.M. Dharmadasa, *Thin Solid Films*, 2008, **516**, 3893 - 3898, “Growth and characterisation of electrodeposited ZnO thin films”
- [25] [27] M. Sima, E. Vasile, M. Sima, *Materials Research Bulletin*, 2013, **48**, 1581 - 1586,

- “ZnO films and nanorod/shell arrays electrodeposited on PET-ITO electrodes”
- [26] F. Xu, Y. Lu, Y. Xie, Y. Liu, *Materials and Design*, 2009, **30**, 1704 - 1711, “Controllable morphology evolution of electrodeposited ZnO nano/micro-scale structures in aqueous solution”
- [27] B. Beverskog, I. Puigdomenech, *Corrosion Science*, 1997, **39**, 107-114, “Revised Pourbaix diagrams for Zinc at 25-300°C”
- [28] L. Zhang, Z. Chen, Y. Tang, Z. Jia, *Thin Solid Films*, 2005, **492**, 24 - 29, “Low temperature cathodic electrodeposition of nanocrystalline zinc oxide thin films”
- [29] H. Lu, F. Zheng, M. Guo, M. Zhang, *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, **588**, 217-221, “One-step electrodeposition of single-crystal ZnO nanotube arrays and their optical properties”
- [30] M. Hilder, B. Winther-Jensen, D. Li, M. Forsyth, D. MacFarlane, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 9187-9193, “Direct electro-deposition of graphene from aqueous suspensions”
- [31] P. Wang, S. M. Zakeeruddin, P. Comte, I. Exnar, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 1166-1167, “Gelation of Ionic Liquid-Based Electrolytes with Silica Nanoparticles for Quasi-Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells”
- [32] X. Wang, S. Kulkarni, B. Ieiri Ito, S. K. Batabyal, K. Nonomura, C. C. Wong, M. Grätzel, S. G. Mhaisalkar, S. Uchida, *Appl. Mater Interfaces*, 2013, **5**, 444-450, “Nanoclay Gelation Approach toward Improved Dye-Sensitized Solar Cell Efficiencies: An Investigation of Charge Transport and Shift in the TiO<sub>2</sub> Conduction Band”
- [33] H. Lu, F. Zheng, M. Zhang, M. Guo, *Electrochimica Acta*, 2014, **132**, 370-376, “Effects of preparing conditions on controllable one-step electrodeposition of ZnO nanotube arrays”
- [34] A. Arslan, E. Hür, S. Ilican, Y. Caglar, M. Caglar, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2014, **128**, 716-723, “Controlled growth of c-axis oriented ZnO nanorod array films by electrodeposition method and characterization”
- [35] E. Michaelis, D. Wöhrle, J. Rathousky, M. Wark, *Thin Solid Films*, 2006, **497**, 163 - 169, “Electrodeposition of porous zinc oxide electrodes in the presence of sodium laurylsulfate”
- [36] Y. Lin, J. Yang, Y. Meng, *Ceramics International*, 2013, **39**, 5049 - 5052, “Nanostructured ZnO thin films by SDS-assisted electrodeposition for dye-sensitized solar cell applications”

- [37] K. Choi, E. Steinmiller, *Electrochimica Acta*, 2008, **53**, 6953-6960, “Electrochemical synthesis of lamellar structured ZnO films via electrochemical interfacial surfactant templating”
- [38] A. I. Inamdar, S. H. Mujawar, V. Ganesan, P. S. Patil, *Nanotechnology*, 2008, **19**, “Surfactant-mediated growth of nanostructured zinc oxide thin films via electrodeposition and their photoelectrochemical performance”
- [39] C. Boeckler, T. Oekermann, A. Feldhoff, M. Wark, *Langmuir*, 2006, **22**, 9427-9430, “Role of the Critical Micelle Concentration in the Electrochemical Deposition of Nanostructured ZnO Films under Utilization of Amphiphilic Molecules”
- [40] C. J. Lee, T. J. Lee, S. C. Lyu, Y. Zhang, H. Ruh, H. J. Lee, *Applied Physics Letters*, 2002, **81**, “Field emission from well-aligned zinc oxide nanowires grown at low temperature”
- [41] H. Jin In, S. Kumar, Y. Shao-Horn, G. Barbastathis, *Applied Physics Letters*, 2006, **88**, “Origami fabrication of nanostructured, three-dimensional devices: Electrochemical capacitors with carbon electrodes”
- [42] Q. Zhang, J. Rong, D. Ma, B. Wei, *Energy Environ.*, 2011, **4**, 2152-2159, “The governing self-discharge processes in activated carbon fabric-based supercapacitors with different organic electrolytes”
- [43] D. Pech, M. Brunet, P. Taberna, P. Simon, N. Fabre, F. Mesnilgrete, V. Conédéra, H. Durou, *Journal of Power Sources*, 2009, “Elaboration of a microstructured inkjet printed carbon electrochemical capacitor”
- [44] T. Chen, L. Qiu, Z. Yang, Z. Cai, J. Ren, H. Li, H. Lin, X. Sun, H. Peng, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, **51**, 11997-11980, “An Integrated “Energy Wire” for both Photoelectric Conversion and Energy Storage”
- [45] M. Kaempgen, C. Chan, J. Ma, Y. Cui, G. Cruner, *Nano Lett.*, 2009, **5**, “Printable Thin Film Supercapacitors Using Single-Walled Carbon Nanotubes”

## Ringraziamenti

“La sensazione che si prova nello scrivere i ringraziamenti è davvero piacevole perché questo momento segna la fine di un percorso e l’inizio di qualcosa di nuovo e stimolante”

...così ci eravamo lasciati nei ringraziamenti della tesi triennale... io che ringrazio tutti e saluto l’Alma Mater.

Invece... rieccomi qua, dopo due anni, a scrivere un’altra tesi... e che tesi!

Ebbene sì!

Al termine della triennale chiunque mi avesse chiesto riguardo al mio futuro, avrebbe ricevuto la risposta certa e sicura sulla mia volontà di trovare qualcosa di nuovo e stimolante, e di allontanarmi così dalla “monotonia” dei libri.

La laurea a marzo non viene considerata fuoricorso dalla cara Alma Mater ma dal punto di vista pratico lo è eccome: la “sfortuna” di laurearsi a marzo è diventata così una “fortuna” poiché mi ha permesso di riflettere effettivamente sul mio futuro e su cosa sarebbe stato meglio per me. Difatti col passare del tempo, con chiunque parlassi riguardo ai miei obiettivi e progetti, mi veniva suggerito di continuare gli studi, di terminare il percorso intrapreso.... *“sarebbe stupido fermarsi qui dopo aver gettato le fondamenta e non costruirci poi sopra una bella casa!”*

E così ho ricominciato, si è riaccesa la scintilla, ho deciso di ripartire mettendoci tutto me stesso, anzi... il 200% !

Famiglia, parenti, amici e anche semplici conoscenti... a tutti loro devo già molto per avermi spronato a completare la mia formazione, a mettere mattoni su quelle fondamenta.

Un sentito grazie va alla Dott.ssa Alessandra Sanson per avermi permesso di realizzare questo progetto di tesi, per avermi accolto nel suo gruppo di ricerca, per la sua disponibilità ed umanità dimostratemi.

Un particolare ringraziamento va a Nicola per avermi seguito costantemente durante l’intero progetto, per avermi sostenuto nei momenti di sconforto e per la sua presenza al sorgere di ogni mio dubbio. Non sono uno di tante parole, ma spero di essere riuscito a mettere in evidenza il suo ruolo di guida preziosa durante questo percorso.

Ringrazio quindi la Prof.ssa Stefania Albonetti per avermi indirizzato verso l'ISTEC CNR di Faenza e messo in diretto contatto con la Dott.ssa Sanson. Nonostante i suoi numerosi impegni, si è sempre mostrata estremamente disponibile nei miei confronti sia riguardo al progetto che sul piano personale.

Un sincero grazie anche a Daniel, ottimo compagno in laboratorio, che mi ha sempre trasmesso la sua energia e positività, sostenendomi e coinvolgendomi. *Bella vez!*

Voglio ringraziare inoltre Alex, Angela, Elisa, Paola e Riccardo per il loro supporto e disponibilità che non sono mai mancati.

Un ringraziamento va anche a tutti i ragazzi che lavorano all'interno del CNR per la loro cordialità e accoglienza.

Il **GRAZIE** più grande è rivolto ai miei genitori, a mio nonno Antonio e a Piera perché ciò che sono diventato ora è anche merito loro.

Un grazie anche ai miei parenti che mi hanno sempre sostenuto durante l'intero percorso.

Ringrazio calorosamente tutti i miei amici, perché ci siete SEMPRE e so di poter contare SEMPRE su di voi.

Concludo ringraziando affettuosamente Ilaria, Matteo e Chiara che hanno avuto un sacco di pazienza, hanno sopportato le mie ansie... bastava uno sguardo per capire al volo quale fosse il mio umore. Grazie, avete sempre portato colore nelle grigie giornate in ufficio.