ALMA MATER STUDIORUM – Università di Bologna

Scuola di scienze
Corso di laurea magistrale in Chimica Industriale

Classe LM – 71 – Scienze e tecnologie della chimica industriale

Intercalazione di grafene ossido in idrossidi doppi a strato per lo sviluppo di capacitori ibridi

Candidato:
Stefano Chiavegato

Relatore:
Chiar.ma Prof.ssa Domenica Tonelli

Correlatore:
Dott.ssa Elisa Musella
Dott. Isacco Gualandi

Sessione III
Anno accademico 2019/2020

Sommario

Glossario i

Abstract 1

Riassunto 2

1. Introduzione 3

1.1. Elettrodi chimicamente modificati 4

1.1.1. Substrati conduttivi 4

1.1.1.1. Platino 5

1.1.1.2. Grafoil 6

1.2. Idrossidi doppi a strato 7

1.2.1. Struttura 7

1.2.2. Metodi di sintesi 9

1.2.2.1. Sintesi elettrochimica 9

1.2.2.2. Sintesi per coprecipitazione a pH costante 12

1.3. Nanomateriali a base di carbonio 13

1.3.1. Grafene 13

1.3.2. Grafene ossido 15

1.3.3. Grafene ossido ridotto 16

1.4. Polimeri conduttori e polimeri flessibili 18

1.4.1. PEDOT e PEDOT:PSS 19

1.4.2. PDMS 22

1.4.3. Gel polimerico di PVAl 22

1.5. Materiali ibridi LDH/nanomateriali a base di carbonio 24

1.6. Immagazzinamento di energia 25

1.6.1. Batterie 26

1.6.2. Capacitori e supercapacitori 28

1.7. Tecniche di caratterizzazione 31

1.7.1. Tecniche elettrochimiche *31*

1.7.1.1. Voltammetria ciclica 31

1.7.1.2. Cronoamperometria 33

1.7.1.3. Curve galvanostatiche di carica e scarica 34

1.7.2. Tecniche ai raggi X *35*

1.7.2.1. Diffrazione di raggi X 36

1.7.2.2. SEM 37

1.7.2.3. Energy-dispersive X-ray spectroscopy 39

2. Scopo 41

3. Parte sperimentale 42

3.1. Strumentazione 42

3.2. Reagenti 43

3.3. Metodologie sperimentali per l'applicazione delle tecniche elettrochimiche 44

3.3.1. Voltammetria ciclica *44*

3.3.2. Curve galvanostatiche di carica e scarica *45*

3.3.3. Cronoamperometria *45*

3.4. Preparazione delle soluzioni elettrolitiche 46

3.4.1. Soluzioni di Co/Al e Co/Fe nitrati *46*

3.4.2. Soluzioni di Co/Al e Co/Fe nitrati con GO *46*

3.4.3. Soluzione di EDOT:PSS *47*

3.4.4. Soluzioni di KOH 0.1 M e KOH 6.0 M *47*

3.4.5. Soluzioni di H_2SO_4 0.1 M e 1.0 M *48*

3.5. Pulizia e preparazione degli elettrodi 49

3.5.1. Platino *49*

3.5.2. Grafoil *50*

3.6. Modifica degli elettrodi 52

3.6.1. Elettrodeposizione su Pt *52*

3.6.2. Elettrodeposizione su Grafoil di LDH *52*

3.6.3. Elettrodeposizione su Grafoil di PEDOT:PSS *52*

3.7. Assemblaggio del capacitore ibrido LDH/PEDOT:PSS in fase solida 54

3.7.1. Preparazione della componente anodica e catodica *54*

3.7.2. Preparazione del gel polimerico di PVA *55*

3.7.3. Preparazione del collante e delle cornici di PDMS *56*

3.7.4. Montaggio e consolidamento dei componenti *57*

3.8. Caratterizzazione 59

3.8.1. Voltammetrie cicliche *59*

3.8.1.1. LDH come singolo componente su Grafoil 59

3.8.1.2. PEDOT:PSS su Grafoil 61

3.8.1.3. Capacitore ibrido LDH/PEDOT:PSS in soluzione 61

3.8.1.4. Capacitore ibrido LDH/PEDOT:PSS in fase solida 62

3.8.2. Curve di carica-scarica *62*

3.8.2.1. LDH come singolo componente 63

3.8.2.2. Capacitore ibrido LDH/PEDOT:PSS in soluzione 63

3.8.2.3. Capacitore ibrido LDH/PEDOT:PSS in fase solida 64

3.8.3. Calcolo della capacitanza specifica *65*

3.8.4. Preparazione dei campioni per l'XRD, il SEM e l'EDX *65*

4. Risultati e discussione 67

4.1. Modifica degli elettrodi di Grafoil con gli LDH 67

4.2. Caratterizzazione elettrochimica delle componenti catodiche 73

4.2.1. LDH a base di Co/Al nitrati *73*

4.2.2. Confronto tra LDH a base di Co/Al elettrodepositato in presenza e assenza di GO *77*

4.2.3. LDH a base di Co/Fe nitrati *82*

4.2.4. Confronto tra LDH a base di Co/Fe elettrodepositato in presenza e assenza di GO *84*

4.3. Caratterizzazione ai raggi X delle componenti catodiche 89

4.3.1. XRD *89*

4.3.2. SEM *90*

4.3.3. EDX *92*

4.4. Scelta della componente catodica migliore 94

4.5. Caratterizzazione e confronto delle prestazioni dei capacitori ibridi in soluzione 96

4.5.1. Capacitore ibrido Co/Al-LDH/PEDOT:PSS in soluzione *96*

4.5.2. Capacitore ibrido in soluzione: studio della componente anodica ... *99*

4.5.3. Capacitore ibrido Co/Al-LDH+ERGO/PEDOT:PSS in soluzione e confronto con Co/Al-LDH/PEDOT:PSS *101*

4.6. Caratterizzazione del capacitore ibrido in fase solida 107

4.6.1. Capacitore ibrido Co/Al-LDH/PEDOT:PSS in fase solida *107*

4.6.2. Capacitore ibrido Co/Al-LDH+ERGO/PEDOT:PSS in fase solida e confronto con Co/Al-LDH/PEDOT:PSS *109*

5. Conclusioni 113

Bibliografia 116

Ringraziamenti 124

Glossario

Nella seguente lista si trovano le abbreviazioni e gli acronimi più frequenti organizzati in ordine alfabetico per facilitarne la lettura.

Abbreviazione o acronimo	*Parola per esteso*
CA	Cronoamperometria
CE	Contro-elettrodo
CMEs	Elettrodi chimicamente modificati
CV	Voltammetria ciclica
ECs	Capacitori elettrochimici
EDLS	Supercapacitori a doppio strato elettrico
EDX	Energy-dispersive X-ray spectroscopy
ERGO	Grafene ossido ridotto elettrochimicamente
GO	Grafene ossido
LDH	Idrossido doppio a strato
RE	Elettrodo di riferimento
RGO	Grafene ossido ridotto
SC	Super-capacitore
SCE	Elettrodo a calomelano saturo
SEM	Microscopia elettronica a scansione
WE	Elettrodo di lavoro
XRD	Diffrazione di raggi x

Abstract

In this work, the electrosynthesis of layered double hydroxides based on cobalt as divalent cation and aluminium or iron as trivalent ones was studied on the conductive substrate of Grafoil.

LDHs have been synthesized in the presence of graphene oxide to investigate its intercalation through electrosynthesis. The materials thus obtained have been characterised and applied in the energy field for the construction of hybrid capacitors.

A multi-technique analysis was used to verify the structure obtained. The morphological characterization exploited SEM, while X-ray diffractometry was used for the structural analysis and EDX for elementary analysis. Stability and reproducibility were assessed by cyclic voltammetry and galvanostatic charging and discharging cycles.

Finally, once the material with the best performances was selected, a hybrid capacitor was developed with an initial specific discharge capacity of 33 $\mu F/cm^2$ which resulted stable for 5000 cycles.

Riassunto

In questo elaborato è stata studiata l'elettrosintesi di idrossidi doppi a strato a base di cobalto come catione bivalente e alluminio o ferro come trivalente, su un substrato conduttivo di Grafoil.

In particolare, gli LDH sono stati sintetizzati in presenza di grafene ossido per studiarne l'intercalazione tramite l'elettrosintesi. I materiali così ottenuti sono stati caratterizzati ed applicati in campo energetico, in particolare per la costruzione di capacitori ibridi.

Per verificare la struttura ottenuta è stata impiegata un'analisi multi-tecnica. La caratterizzazione morfologica si è avvalsa del SEM, per l'analisi strutturale è stata usata la diffrattometria a raggi X e per l'analisi elementare l'EDX. La stabilità e la riproducibilità sono state valutate tramite voltammetria ciclica e cicli galvanostatici di carica e scarica.

Infine, una volta che è stato selezionato il materiale con le migliori performances, è stato messo a punto un capacitore ibrido con una capacità specifica di scarica iniziale di 33 $\mu F/cm^2$ che è risultata stabile per 5000 cicli.

1. Introduzione

I cambiamenti climatici, l'inquinamento ambientale ed il progressivo esaurimento dei combustibili fossili hanno portato a grossi cambiamenti sia a livello economico che ecologico [1]. Alcuni esempi sono sicuramente la crescente richiesta di dispositivi elettronici, lo sviluppo di mezzi di trasporto ibridi o totalmente elettrici. Conseguentemente, esiste una sempre più imponente esigenza di trovare sistemi in grado di fornire un'elevata quantità di energia senza trascurare l'eco-compatibilità: al giorno d'oggi è importante sfruttare le risorse sostenibili e rinnovabili come l'idrogeno e la produzione di energia da sole, vento e calore geotermico. Purtroppo, quest'ultime non possono fornire l'autonomia energetica necessaria per alimentare nuovi sistemi come dispositivi elettronici portatili, veicoli ibridi ed elettrici e così via [2]. Per questo motivo lo sviluppo di sistemi efficienti, che consentono di immagazzinare l'energia in eccesso quando la fornitura di elettricità è superiore alla domanda e di rilasciarla quando necessario, sta diventando sempre più importante.

Una branca della chimica che può tornare utile a questi scopi è l'elettrochimica. A questo proposito, sono in fase di studio dispositivi elettrochimici con le caratteristiche desiderate di energia, potenza, lunga durata, alta efficienza e basso costo e la nuova generazione di super-condensatori sembra offrire un'alternativa promettente a batterie e celle a combustibile a causa di numerosi vantaggi, come densità di potenza e ciclo di vita più lungo [3]. Tra i condensatori elettrochimici, i cosiddetti pseudo-capacitori, contenenti materiali elettrochimicamente attivi, come ossidi di metalli e idrossidi, stanno attirando particolare attenzione. In questo tipo di dispositivi la capacità deriva da una reazione redox che si verifica all'elettrodo e che è responsabile dell'elevata capacità specifica e densità energetica rispetto ai condensatori elettrochimici a doppio strato [4]. Gli elettrodi modificati chimicamente (CMEs) in particolare consentono di fabbricare dispositivi e sistemi elettrochimici per applicazioni come conversione e conservazione dell'energia, biosensori, elettro-catalizzatori e molto altro [5]. Gli CMEs [6] sono materiali conduttori o semiconduttori, rivestiti con un film di un modificatore chimico che, mediante reazioni Faradiche o differenze di potenziale interfacciale, conferisce loro proprietà chimiche ed elettrochimiche particolari.

1.1. Elettrodi chimicamente modificati

Gli elettrodi chimicamente modificati rappresentano un approccio relativamente moderno ai sistemi di elettrodi, utile per un'ampia gamma di indagini elettrochimiche, come fenomeni elettrostatici sulle superfici degli elettrodi, fenomeni di trasporto di elettroni e ioni nei polimeri, progettazione di dispositivi e sistemi elettrochimici per applicazioni nel rilevamento chimico, conversione e conservazione dell'energia, protezione dalla corrosione e sintesi elettro-organiche. Un CME è costituito da un materiale conduttivo la cui superficie è stata modificata attraverso il rivestimento con un film sottile di una sostanza chimica; ciò ha come scopo quello di modificare le proprietà del materiale conduttivo in dipendenza di specifiche esigenze [7].

Alcuni esempi di benefici e miglioramenti ottenibili attraverso la modifica della superficie di un elettrodo sono elencati di seguito [8]:

- migliorare la selettività degli elettrodi nei confronti di particolari analiti;
- prevenire od evitare l'avvelenamento;
- abbassare il limite di rilevabilità (LOD);
- possibilità di pre-concentrare l'analita;
- migliorare o indurre proprietà elettro-catalitiche.

Per questi motivi la modifica superficiale dei materiali conduttori consente applicazioni in molti campi. I CMEs sono comunemente impiegati nell'elettroanalisi in virtù delle loro proprietà elettro-catalitiche o della loro capacità di immobilizzare i reagenti. Tali caratteristiche permettono di migliorare la sensibilità e la selettività durante la fase di rilevazione; inoltre, i CMEs sono particolarmente utili nell'esecuzione di determinazioni di specie presenti in tracce, poiché è possibile pre-concentrare l'analita confinandolo in un piccolo volume vicino alla superficie dell'elettrodo, consentendo così di misurare concentrazioni inferiori [9]. Frequentemente, il film di modificante è elettro-attivo, quindi può scambiare elettroni con il materiale del substrato sottostante.

1.1.1. Substrati conduttivi

In questo paragrafo viene fornita una breve introduzione sui substrati conduttivi usati per questo lavoro di tesi. I materiali principalmente utilizzati per gli elettrodi

di lavoro sono i metalli nobili come platino, oro e argento. Essi vengono affiancati da elettrodi costituiti da materiali carboniosi come glassy carbon e Grafoil.

1.1.1.1. Platino

Uno dei più comuni materiali per i WE e per i CE è sicuramente il platino, che viene utilizzato sotto forma di filo, foglio o rete, a seconda delle esigenze [10]; rete e filo vengono normalmente impiegati nei contro-elettrodi, mentre i fogli sono più utilizzati negli elettrodi di lavoro. Alcuni esempi sono mostrati in Figura 1.1. Come tutti i metalli, il platino ha diverse finestre di potenziale in cui può essere impiegato, a seconda dell'elettrolita e del pH della soluzione che viene usata. Questo fenomeno è dovuto agli effetti degli ioni sulla sovratensione alla scarica dell'idrogeno e dell'ossigeno. Il platino in solventi acquosi, a potenziali maggiori di 0.75 V vs SCE o in presenza di ossidanti, tende a formare un film di ossido che inibisce molte reazioni [11]. La rimozione di questo strato e il mantenimento della superficie dell'elettrodo pulita sono spesso il maggiore problema nell'utilizzo di metalli nobili. Per togliere tale strato si possono usare vari metodi: trattamento in fiamma o in acido nitrico e rimozione meccanica [12]. A volte si può evitare l'avvelenamento dell'elettrodo applicando un potenziale pulsato [12].

Figura 1.1. Partendo da sinistra si può vedere una rete, un disco e un filo di platino.

A potenziali sufficientemente catodici, l'idrogeno sviluppato viene adsorbito sulla superficie dell'elettrodo, mentre il suo desorbimento avviene a potenziali anodici. Questo processo genera una notevole corrente di fondo, la cui intensità dipende dalla quantità di idrogeno adsorbito e dal tempo di applicazione del potenziale catodico [13]. La corrente di fondo, che decade nel tempo, a volte è così elevata da indurre una valutazione errata del limite anodico di utilizzo del materiale. Il costo relativamente elevato del platino ne limita l'applicazione su grande scala. Una parziale soluzione a tale problema risiede nell'uso di metalli meno costosi sui quali viene depositato del platino finemente suddiviso (platinizzazione) [14].

1.1.1.2. Grafoil

Il Grafoil è un materiale formato da fogli di grafite pressati tra loro per formare un unico foglio (Figura 1.2.). Piccoli fiocchi di grafite naturale vengono trattati chimicamente per formare un composto di intercalazione tra gli strati di grafite, che viene poi portato ad alta temperatura fino a decomposizione. Il risultato è un'espansione (esfoliazione) di circa otto volte rispetto al materiale di partenza che genera un prodotto con strutture vermiformi, la cui superficie è altamente attiva, rugosa e dendritica, che viene sottoposto a calandratura fino ad ottenere i fogli di Grafoil [15]. Il Grafoil conserva le proprietà peculiari della grafite, come l'elevata conducibilità termica ed elettrica nel piano e la flessibilità [16]. Viene impiegato per costruire guarnizioni, isolanti termici ed elettrodi, inoltre può essere usato come reagente chimico [17]. Il Grafoil ha un'elevata area superficiale dovuta al processo di produzione che provoca la formazione di micro-cristalli sulla superficie del materiale, rendendo i processi di adsorbimento più facili e si può considerare un buon supporto per film sottili come quelli formati dagli LDH [18].

Figura 1.2. Rotolo di Grafoil, materiale flessibile, dal quale si possono ottenere WE di varie forme in quanto facilmente lavorabile e processabile.

1.2. Idrossidi doppi a strato

Le idrotalciti, presenti in natura, sono idrossicarbonati di magnesio ed alluminio con struttura lamellare. Appartengono alla classe degli idrossidi doppi a strati e per questo motivo gli LDH sono anche noti come composti idrotalcitici (HTlc).

L'idrotalcite naturale, scoperta in Norvegia intorno al 1842, ha come formula $[Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \times 4H_2O]$ ed è stata proposta da E. Manasse, il primo a rendersi anche conto che gli ioni carbonato erano una caratteristica essenziale del minerale [19].

C'è un interesse sempre crescente per questi materiali in quanto sono adatti ad un ampio range di applicazioni per la loro versatilità, ampio intervallo di composizione e bassi costi di sintesi: per questi motivi sono stati ampiamente utilizzati anche come modificanti elettrodici.

1.2.1. Struttura

Gli LDH sono una classe di materiali stratificati con una struttura strettamente correlata a quella della brucite $Mg(OH)_2$, che consiste in ioni Mg^{2+} coordinati con geometria ottaedrica da sei ioni OH^-. Le unità ottaedriche condividono i bordi per formare uno strato 2D infinito e gli strati si sovrappongono uno sopra l'altro formando una struttura tridimensionale. Un LDH può essere ottenuto sostituendo cationi trivalenti ad una frazione di cationi bivalenti nello strato di brucite. La struttura risultante (vedi Figura 1.3.) consiste in strati simil-bruciti caricati positivamente e questa carica viene bilanciata dall'intercalazione di anioni nella regione interstrato. La composizione chimica degli LDH è generalmente espressa dalla seguente formula $[M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n} \times yH_2O$, dove: $M(II)$ è un catione bivalente, $M(III)$ rappresenta un catione trivalente, A è l'anione interstrato, n è la carica dello ione interstrato, x rappresenta il rapporto molare $[M(III)/(M(II)+M(III))]$ e y è il numero di molecole d'acqua situate nella regione interstrato [20]. Sia anioni inorganici che organici possono essere introdotti tra gli strati brucitici mediante scambio ionico o durante la sintesi di tali materiali. Gli LDH possono essere sintetizzati con una vasta gamma di composizioni, in particolare è possibile variare sia l'identità che il rapporto dei cationi $M(II)$ e $M(III)$ e anche inserire diversi anioni nell'interstrato. In virtù di

questa proprietà è possibile ottenere materiali con proprietà ampiamente modulabili.

Per quanto riguarda i cationi, l'unica restrizione è la dimensione del raggio poiché solo gli ioni $M(II)$ e $M(III)$ con raggi ionici non troppo diversi da quelli di Mg^{2+} e Al^{3+}, rispettivamente, possono essere sistemati nei siti ottaedrici per formare composti LDH [21]. Per questo motivo, gli strati caricati positivamente sono costruiti impiegando cationi bivalenti come Ni^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+} o Zn^{2+} e come cationi trivalenti Al^{3+}, Co^{3+}, Fe^{3+} o Cr^{3+}.

I cationi che sono troppo piccoli o troppo grandi danno origine ad altri tipi di composti. Inoltre, la frazione molare $[M(III)/(M(II)+M(III))]$, per ottenere un LDH, corrisponde approssimativamente a valori stechiometrici compresi tra 0.2 e 0.33 [22]. Gli anioni intercalati sono tipicamente carbonati (CO_3^{2-}), ma altri anioni comuni sono SO_4^{2-}, OH^-, F^-, Cl^-, Br^- e NO_3^- [23]; la loro diversa dimensione porta ad una modifica dello spessore dell'interstrato tra i piani brucitici [19].

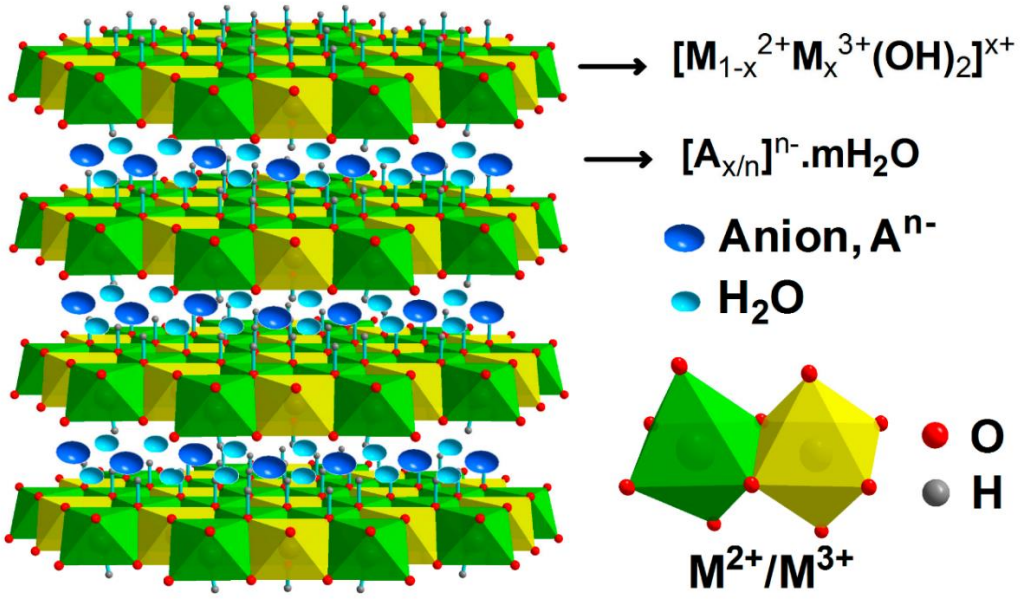

Figura 1.3. Struttura tridimensionale di un generico LDH. Nelle zone interstrato si trovano gli anioni (indicati in blu) per controbilanciare l'eccesso di carica positiva dovuta alla parziale sostituzione del metallo bivalente con uno trivalente.

Oltre all'uso in elettrochimica, gli LDH sono composti attraenti per applicazioni in molti campi di ricerca come elettrocatalisi [24], fotochimica [25], additivi polimerici [26], sistemi di rilascio di farmaci per molti composti farmaceuticamente attivi [27]

e applicazioni elettrochimiche (sensori basati su elettrodi modificati chimicamente, biosensori, dispositivi di conservazione dell'energia e molto altro) [28]. Queste ultime applicazioni sono possibili poiché gli LDH diventano conduttori se si inserisce nello strato brucitico un catione che possa essere coinvolto in una reazione redox in una opportuna finestra di potenziale, e presentano un'elevata accessibilità agli elettroliti per lo scambio di anioni (sulla base di questa peculiarità sono anche chiamati argille anioniche).

1.2.2. Metodi di sintesi

Gli LDH possono essere sintetizzati secondo vari metodi come ad esempio la co-precipitazione a pH costante o l'idrolisi dell'urea, ma sicuramente il più interessante è quello per via elettrochimica date le sue particolari caratteristiche, tra cui la sintesi degli LDH e contemporanea modifica della superficie dell'elettrodo di lavoro [5].

1.2.2.1. Sintesi elettrochimica

Gli elettrodi modificati con LDH a scopo analitico sono solitamente costituiti da film sottili che coprono la superficie dell'elettrodo di lavoro. Tipicamente, una goccia di sospensione colloidale di un LDH sintetizzato chimicamente viene depositata sull'elettrodo e lasciata asciugare all'aria.

Il gruppo di chimica analitica ha studiato la possibilità di far crescere film di LDH molto stabili direttamente sul WE attraverso l'elettro-deposizione. Questo processo si svolge in un solo passaggio e a temperatura ambiente. Quando un potenziale catodico viene applicato a una soluzione di nitrati dei cationi bivalenti e trivalenti, si verificano varie reazioni, che portano alla scomparsa di ioni H^+ e alla generazione di ioni OH^-, che contribuiscono all'incremento di pH all'interfaccia elettrodo/soluzione con conseguente precipitazione di idrotalciti sulla superficie dell'elettrodo. Le reazioni di consumo degli ioni H^+ e produzione di OH^- sono le seguenti [29]:

$$H^+ + e^- \rightarrow H_{ads}$$

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$$

$$NO_3^- + 2H^+ + 2e^- \rightarrow NO_2^- + H_2O$$

$$NO_3^- + 10H^+ + 8e^- \rightarrow NH_4^+ + 3H_2O$$

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$$

$$NO_3^- + H_2O + 2e^- \rightarrow NO_2^- + 2OH^-$$

$$NO_3^- + 7H_2O + 8e^- \rightarrow NH_4^+ + 10OH^-$$

Tutte queste reazioni contribuiscono alla precipitazione dell'idrossido doppio secondo la reazione:

$$M_n^+ + nOH^- \rightarrow M(OH)_n \downarrow$$

Alla fine della sintesi, l'elettrodo viene immediatamente risciacquato con acqua distillata per evitare la dissoluzione degli LDH dovuta all'acidità locale della soluzione di partenza. Questo tipo di sintesi può essere effettuato in modo galvanostatico, potenziostatico o potenziodinamico. Nel primo caso, è possibile effettuare esperimenti monitorando la velocità delle reazioni di riduzione coinvolte, consentendo di ottenere film con buona adesione e con la morfologia desiderata. Il flusso di corrente corrisponde al flusso di elettroni necessario per ridurre le specie interessate. Tuttavia, tale sintesi può portare a variazioni significative del potenziale, che possono quindi favorire reazioni "parassite", come la riduzione diretta dei metalli considerati, portando alla produzione di fasi indesiderate [30]. La sintesi potenziostatica viene effettuata in una classica cella a tre elettrodi applicando un potenziale adeguato all'elettrodo di lavoro (solitamente tra -1.1 V e -0.9 V), misurato rispetto all'elettrodo di riferimento [30] [31]. In questo caso generalmente si ha una diminuzione della corrente, principalmente a causa del fatto che la reazione è sotto controllo diffusivo (degli ioni dal bulk della soluzione alla superficie dell'elettrodo). A seconda del potenziale applicato è possibile depositare le singole fasi con un buon grado di purezza. La sintesi elettrochimica offre numerosi vantaggi rispetto ai metodi precedentemente descritti per la sintesi di composti idrotalcitici. Innanzitutto, le reazioni si verificano vicino all'elettrodo e i prodotti vengono depositati sotto forma di strati sottili il cui spessore può essere facilmente modulato agendo sul tempo di sintesi. In secondo luogo, l'interfaccia solido-liquido consente la crescita del rivestimento omogeneo su qualsiasi tipo di supporto senza limitazioni di forma e dimensione, se il materiale di cui è formato il supporto è un conduttore elettrico. L'uso di un contro-elettrodo adeguato consente di ottenere una polarizzazione uniforme dell'elettrodo di lavoro. L'elettrodeposizione non richiede alte temperature, consente il controllo cinetico

della reazione controllando la corrente attraverso gli elettrodi e/o consente il controllo termodinamico applicando un potenziale adeguato. L'esperimento non richiede preparativi lunghi o difficili e gli strumenti necessari sono disponibili e relativamente economici.

Più recentemente è stato proposto un metodo potenziodinamico per la sintesi di LDH direttamente sull'elettrodo di lavoro. Questa modalità presenta tutti gli aspetti positivi della sintesi potenziostatica, però allo stesso tempo migliora quello che era l'aspetto carente di quest'ultima, ovvero la riproducibilità. Infatti, i gradienti di concentrazione dei cationi nello strato di diffusione, tipici dell'approccio potenziostatico, sono fortemente ridotti quando applichiamo un potenziale che non stimola le reazioni elettrochimiche consentendo un tempo sufficiente per ripristinare le concentrazioni alla superficie dell'elettrodo. Pertanto, il controllo del rapporto $M(II)/M(III)$ rimane dipendente solamente dalla composizione del bagno elettrolitico [5]. La tecnica elettrochimica usata nel metodo potenziodinamico è la voltammetria ciclica che è stata applicata nel range di potenziale da -1.30 V a 0.0 V. Il potenziale più anodico è fissato lontano dal potenziale a cui decorrono le reazioni sopra riportate, responsabili dell'aumento di pH, per dare abbastanza tempo ai cationi di avvicinarsi alla superficie dell'elettrodo per diffusione; mentre il valore del potenziale più catodico viene fissato in modo da evitare l'insorgenza di reazioni indesiderate [30].

In conclusione, possiamo affermare che il successo del metodo elettrochimico di sintesi dipende da diversi parametri: scelta degli elettrodi, tecnica elettrochimica utilizzata, composizione, concentrazione e pH della soluzione elettrolitica iniziale e di quella all'interfaccia elettrodo/soluzione. I vantaggi della deposizione elettrochimica sono essenzialmente il breve tempo necessario per ottenere i film di LDH, la capacità di rivestire supporti anche con una geometria complessa, la possibilità di modulare lo spessore dei film, agendo sui parametri elettrochimici, e la composizione del materiale variando la composizione del bagno elettrolitico. Queste considerazioni sono essenziali per ottenere film di diverso spessore e frazione molare definita tra $M(II)$ e $M(III)$.

1.2.2.2. Sintesi per coprecipitazione a pH costante

Questa sintesi è una delle più comunemente impiegate e consiste nella seguente procedura [32] [33]: vengono preparate le soluzioni dei sali di due metalli (comunemente nitrati o cloruri) a una concentrazione totale dell'ordine 0.1 M fissando il rapporto tra $M(II)$ e $M(III)$ nei limiti di compatibilità previsti per una struttura LDH. La soluzione viene quindi aggiunta goccia a goccia ad una soluzione acquosa il cui pH viene mantenuto costante ad un valore di ~ 9 mediante l'aggiunta simultanea di una soluzione di NaOH 0.2 M al fine di indurre la coprecipitazione. La reazione può essere condotta in atmosfera di N_2 per evitare la contaminazione da carbonati e con vigorosa agitazione. Finite le aggiunte la sospensione viene centrifugata per separarla dalle acque madri se non si desidera far crescere i cristalli. I solidi recuperati vengono lavati alcune volte con acqua deionizzata ed essiccati in aria a 30°C. Viceversa, per ottenere cristalli più grandi, il precipitato viene invecchiato a temperatura ambiente per circa 24 ore, filtrato, lavato con acqua demineralizzata e infine essiccato sottovuoto.

1.3. Nanomateriali a base di carbonio

Il carbonio venne scoperto nella preistoria sotto forma di fuliggine e carbone e da quel momento ha sempre ricoperto un ruolo fondamentale nello sviluppo del genere umano. Man mano che la tecnologia progrediva si sono scoperte nuove forme allotropiche del carbonio, ovvero forme diverse per proprietà chimiche e fisiche, che mantengono lo stesso stato di aggregazione ma nelle quali il carbonio presenta caratteristiche strutturali diverse [34].

Le forme allotropiche del carbonio che hanno trovato largo impiego nella ricerca elettrochimica sono il glassy carbon, la grafite e i nanomateriali di carbonio, quali grafene, grafene ossido, grafene ossido ridotto e nanotubi di carbonio.

Secondo la Commissione Europea, con il termine nanomateriale si intende:

> Un materiale naturale, casuale o prodotto, contenente particelle, in uno stato slegato o come aggregato o come agglomerato e dove, per il 50% o più delle particelle nella distribuzione delle grandezze numeriche, una o più dimensioni esterne sono nell'intervallo di grandezza 1 nm – 100 nm. In casi specifici e dove giustificato da preoccupazioni per l'ambiente, la salute, la sicurezza o la competitività, la soglia di distribuzione delle grandezze numeriche del 50 % può essere sostituita da una soglia tra l'1 e il 50 %.

Quindi un nanomateriale è in pratica un materiale dove le dimensioni delle particelle non superano i 100 nm. In questa categoria di materiali rientrano i nanomateriali di carbonio, tra cui il grafene, il grafene ossido, il grafene ossido ridotto e i nanotubi di carbonio a parete singola e a parete multipla.

I nanomateriali grazie alla loro vasta gamma di proprietà hanno trovato applicazione in vari campi. Ad esempio, il grafene può essere usato nella produzione di: LED [35], pannelli solari [36], componenti per lo stoccaggio di energia [37], scocche di automobili [38] e molto altro. Invece, per quanto riguarda i nanotubi di carbonio vengono utilizzati per produrre batterie agli ioni litio, capacitori, fuel cell e altro [39].

1.3.1. Grafene

Una delle forme allotropiche del carbonio è il grafene, un materiale bidimensionale costituito da un singolo piano di grafite. Tale materiale è composto da un reticolo a cella esagonale di atomi di carbonio ibridati sp^2, con il rimanente orbitale p_z,

contenente un elettrone, che rimane perpendicolare al piano del reticolo: questo orbitale instaura un legame π, sovrapponendosi parzialmente con gli altri orbitali p_z, generando così la banda di valenza. Questo fenomeno spiega la grande conduttività del grafene nel piano. Il grafene infatti è un semiconduttore a zero gap [40], cioè un materiale nel quale la banda di valenza e quella di conduzione non si compenetrano come nei metalli, ma sono separate, come negli isolanti e nei semiconduttori, anche se in questo caso da un gap nullo: le bande sono energeticamente contigue. Grazie a questa sua particolare struttura (visibile in Figura 1.4.), il grafene gode di un'elevata conducibilità elettrica ed una superficie specifica estremamente elevata; ciò lo rende un substrato ideale per lo sviluppo di capacitori e supercapacitori [41].

Il grafene è l'unica forma di carbonio, e più generalmente di materiale solido, in cui ogni atomo è esposto all'attacco chimico soltanto da due parti, a causa della struttura bidimensionale, anche se la reattività di questa specie è dovuta principalmente agli atomi di carbonio situati ai bordi e ai difetti in seno ai fogli. Il grafene è, comunque, una specie poco reattiva, come evidenziato dal fatto che la sua ossidazione richiede forti agenti ossidanti e un ambiente di reazione molto aggressivo. Il grafene può essere prodotto per esfoliazione meccanica della grafite, crescita epitassiale, chemical vapour deposition (CVD) e per riduzione del grafene ossido [42].

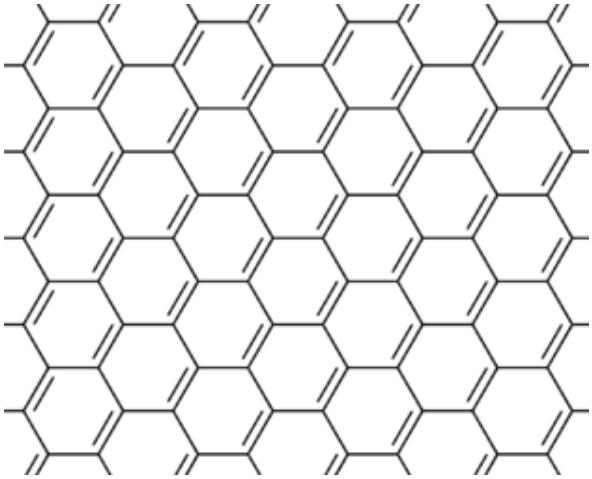

Figura 1.4. Struttura del grafene, un materiale bidimensionale costituito da un singolo piano di grafite, composto da un reticolo a cella esagonale di atomi di carbonio ibridati sp^2 [43].

1.3.2. Grafene ossido

Il grafene ossido (GO) è la forma ossidata del grafene. Al suo interno si trovano gruppi funzionali contenenti ossigeno, quali ossidrili, carbossili ed epossidi. La presenza di questi gruppi funzionali toglie la conducibilità elettrica allo strato di grafene: l'ossigeno costringe il carbonio a cambiare ibridizzazione, da sp^2 a sp^3, distruggendo il sistema π (si comporta da isolante per ossidazione spinta o da semiconduttore per ossidazione intermedia). La struttura del GO è simile a quella di un composto intercalato; infatti, i gruppi ossigenati sono fuori dal piano grafitico e allontanano gli strati, come si può vedere, dalla Figura 1.5. [44].

La sintesi del GO può essere effettuata tramite l'utilizzo di acido nitrico, per facilitare la sospensione di grafite, e una soluzione acquosa di clorato di potassio come agente ossidante. Questo metodo è stato proposto da Brodie nel 1859 [45]. Da allora si sono susseguite delle modifiche per ridurre il tempo di sintesi, che in quegli anni si aggirava intorno ai 5 giorni. Quasi un secolo dopo William S. Hummers Jr. propose come agenti ossidanti il nitrato di sodio e il permanganato di potassio, usando come agente disperdente per la grafite l'acido solforico [46]. Il risultato ottenuto fu una riduzione dei tempi di sintesi da cinque ad un giorno, ma alla fine del processo si richiede una lunga e dispendiosa operazione di lavaggio e filtrazione del prodotto. Al giorno d'oggi il metodo Hummers è ancora il più utilizzato per la sintesi del grafene ossido.

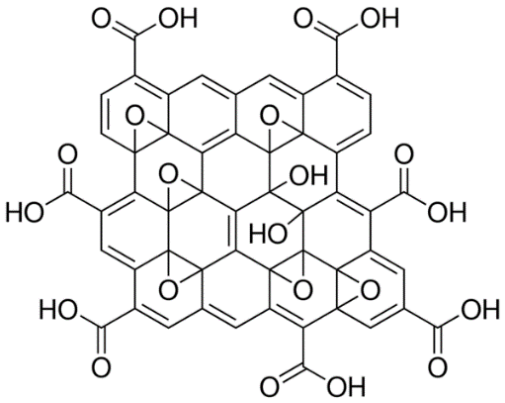

Figura 1.5. Struttura del grafene ossido dove vengono messi in risalto i gruppi ossigenati presenti sia all'interno che ai bordi della struttura stessa [47].

L'impiego del grafene ossido è talvolta preferito al grafene in quanto esso è stabile in sospensioni acquose: ciò lo rende facilmente fruibile in un numero maggiore di applicazioni, tra cui quelle elettrochimiche, come ad esempio la modifica degli

elettrodi. Esso però non può essere utilizzato tal quale a causa delle proprietà isolanti, per cui viene ridotto elettrochimicamente per produrre il grafene ossido ridotto al fine di ripristinare la proprietà di conduzione elettrica.

1.3.3. Grafene ossido ridotto

Una volta che il GO viene ridotto, si ottiene il cosiddetto grafene ossido ridotto (RGO). Uno schema semplificato del processo viene mostrato nella Figura 1.6. Esso può essere ottenuto tramite una riduzione per via termica o per via elettrochimica e, in quest'ultimo caso, si ottiene il grafene ossido ridotto elettrochimicamente (ERGO). Quando si utilizza la riduzione per via elettrochimica si applica un potenziale tale da permettere la riduzione dei gruppi contenenti ossigeno. A seconda del grado di riduzione le proprietà dell'ERGO possono variare da quelle di isolante, semiconduttore o conduttore.

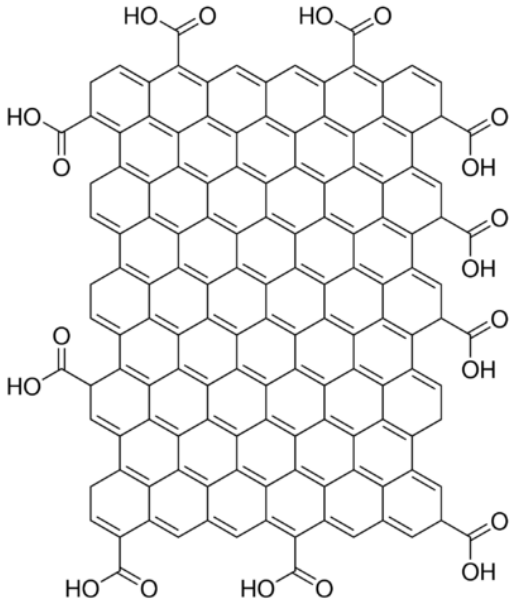

Figura 1.6. Schema semplificato dove viene mostrata la diminuzione del numero dei gruppi ossigenati nel grafene ossido dopo il processo di riduzione [48].

La riduzione ha come scopo il ripristino della maggior parte del sistema π, che era stato perso nel GO, trasformando gli atomi di carbonio da sp^3 a sp^2. Per quanto si possa spingere la riduzione, non si potranno mai ottenere le stesse proprietà del grafene, perché non tutti i gruppi ossigenati vengono ridotti: i gruppi ossidrilici ed epossidici, che si trovano all'interno del foglio grafitico, sono i primi a ridursi; mentre i gruppi carbossilici, che sono nei bordi, sono quelli più difficili da rimuovere (la loro presenza anche dopo la riduzione non influenza in maniera rilevante le

proprietà dell'ERGO). È stato dimostrato che la presenza di ioni H^+, all'interno della soluzione di riduzione, favorisce la rimozione dei gruppi ossigenati in quanto l'ossigeno viene rimosso come acqua, per cui la riduzione è favorita a pH acidi [49].

1.4. Polimeri conduttori e polimeri flessibili

I polimeri organici sono generalmente considerati dei buoni isolanti in quanto la loro struttura orbitalica, caratterizzata da un elevato energy gap, non permette il passaggio di elettroni da un livello all'altro e quindi un flusso di corrente continuo. I polimeri coniugati sono una particolare categoria di polimeri organici che, a seguito di opportuni trattamenti, sono in grado di unire le proprietà dei materiali metallici, come la conduzione elettrica, alle proprietà dei materiali plastici, come la flessibilità e leggerezza [50].

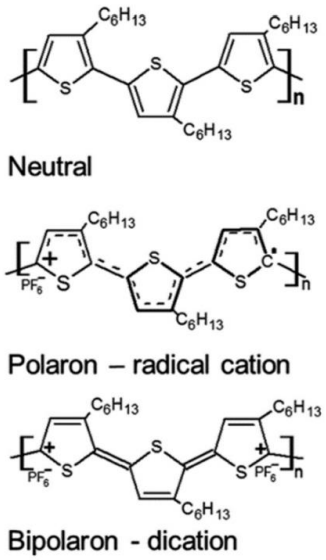

Figura 1.7. Rappresentazione della distorsione su un segmento di politiofene derivatizzato dovuta alla formazione del polarone e del bipolarone [51].

I polimeri conduttori derivano in genere da monomeri insaturi che, durante la loro polimerizzazione, portano alla formazione di un sistema π altamente coniugato caratterizzato da una banda di valenza (VB) completamente riempita, derivante dagli orbitali π di legame, ed una banda di conduzione (CB) completamente vuota, derivante dagli orbitali π* di antilegame. Se si cerca di ossidare un polimero conduttore, applicando un potenziale opportuno, un elettrone viene rimosso dalla VB lasciando in essa un elettrone spaiato e una carica positiva, dando origine a quello che viene definito polarone (Figura 1.7.). Esso possiede una certa mobilità e può spostarsi piuttosto facilmente lungo tutta la catena polimerica, portando quindi il sistema ad avere una sorta di comportamento metallico. Se viene applicato un potenziale ancora maggiore è possibile allontanare un secondo elettrone, formando così un bipolarone [52], anch'esso visibile in Figura 1.7.

Nel caso di strutture polimeriche aromatiche, in corrispondenza di polaroni o bipolaroni, il sistema oltre a distorcersi geometricamente assume una forma di risonanza preferenziale di tipo chinoide, in quanto la carica formata risulta essere più stabilizzata [53]. In Figura 1.8. vengono mostrati alcuni esempi di tale fenomeno.

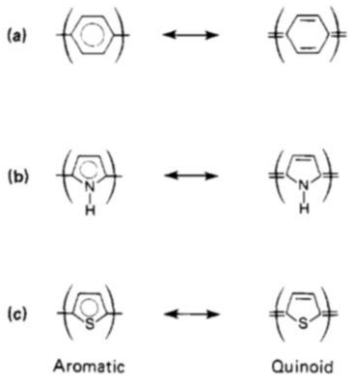

Figura 1.8. Struttura aromatica e chinoide del (a) poliparafenilene, (b) polipirrolo, (c) politiofene [51].

Il processo di formazione dei polaroni e bipolaroni prende il nome di “doping”. Ad elevati livelli di doping alcuni polimeri, come il politiofene e il poli(3,4-etilendiossitiofene) (PEDOT), mostrano un comportamento tipico dei metalli in quanto si ha l’avvicinamento sempre più marcato tra la VB e la CB [54].

I polimeri conduttori possono essere ottenuti sia in forma solida come polveri, che devono essere poi compattate, oppure depositati in situ sulla superficie di un elettrodo sottoforma di film sottile attraverso una polimerizzazione elettrochimica [55].

1.4.1. PEDOT e PEDOT:PSS

Dal punto di vista industriale uno dei polimeri di maggior interesse è il politiofene in quanto ha un’elevata conducibilità, è facile da lavorare e presenta una stabilità a lungo termine [56]. L’introduzione di sostituenti all’ossigeno nelle posizioni 3 e 4 del tiofene, che permettono di stabilizzare le cariche positive derivanti dal doping grazie al loro carattere elettron-donatore, ha condotto alla sintesi del derivato tiofenico di maggior interesse: il 3,4-etilendiossitiofene (EDOT), dalla cui polimerizzazione si ottiene il PEDOT [57].

Attualmente, il PEDOT viene impiegato principalmente nella forma di complesso con l'anione dell'acido polistirensolfonico (PSS^-), PEDOT:PSS (visibile in Figura 1.9.). Il polimero è un ottimo materiale dal punto di vista industriale in quanto è termicamente stabile, facilmente lavorabile e funzionalizzabile, è in grado di subire processi di doping e dedoping in modo reversibile, possiede un'elevata conducibilità e può essere facilmente derivatizzato per modularne le proprietà chimiche ed elettroniche [56].

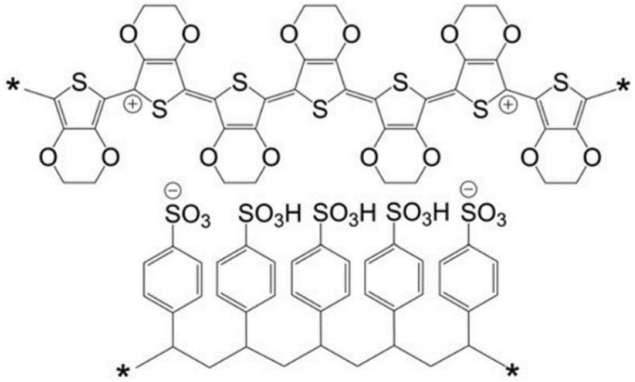

Figura 1.9. Struttura del complesso PEDOT:PSS [58], polimero dalle ottime proprietà industriali come stabilità termica, facile lavorabilità e semplice funzionalizzazione.

Il PEDOT può essere sintetizzato per via elettrochimica applicando per esempio un opportuno potenziale anodico all'elettrodo di lavoro immerso nella soluzione contenente il monomero e l'elettrolita di supporto. In particolare, la reazione che avviene alla superficie dell'elettrodo prevede una fase iniziale in cui il monomero si ossida a radical catione. Poiché il trasferimento elettronico avviene più velocemente della diffusione del monomero, ne consegue che in prossimità dell'elettrodo la concentrazione di radical cationi sia elevata. Successivamente, il radical catione può dare accoppiamento con un secondo radical catione, per produrre un diradical catione da cui si ottiene il dimero per perdita di due protoni e conseguente ri-aromatizzazione. Questo processo continua fino alla formazione di un oligomero insolubile che precipita sull'elettrodo [55] (il meccanismo viene schematizzato nella Figura 1.10.).

I principali vantaggi della polimerizzazione ossidativa elettrochimica sono l'elevata efficienza di utilizzo di materiale, brevi tempi di deposizione, omogeneità del film polimerico ottenuto, alta adesione del materiale alla superficie dell'elettrodo, facile modulabilità di spessore e rugosità del film polimerico variando i parametri di

deposizione, possibilità di lavorare su supporti di natura diversa, purché conduttivi. Uno svantaggio della via elettrochimica, rispetto alla polimerizzazione chimica, è la scarsa quantità di polimero prodotto. Per questi motivi, il metodo di polimerizzazione elettrochimica è particolarmente adatto alla realizzazione di film sottili e di elettrodi modificati [56].

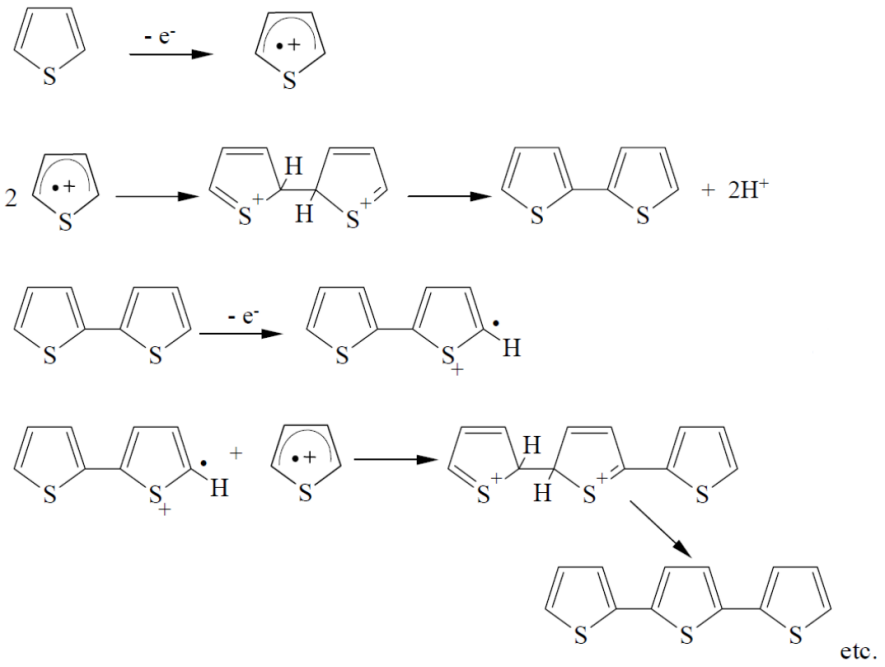

Figura 1.10. Il meccanismo della polimerizzazione anodica prevede la formazione del polimero conduttivo drogato p in cui alla formazione del radical catione segue una reazione di accoppiamento radicalico. Il processo schematizzato è riferito alla formazione del politiofene ma per il PEDOT il meccanismo è analogo.

Per quanto riguarda il PSS, questo svolge diversi ruoli importanti: in forma parzialmente deprotonata ha il compito di funzionare da controione per bilanciare le cariche positive formate con l'ossidazione [59], promuove la polimerizzazione evitando la semplice ossidazione del monomero a 3,4-etilendiossi-2(5H)-tiofenone [60], migliora le proprietà meccaniche del prodotto finale [58], modifica la conducibilità specifica, in quanto maggiore è la quantità di PSS, minore è la conducibilità [60].

Le proprietà del PEDOT:PSS dipendono non solo dalla sua struttura chimica, ma anche dalle condizioni utilizzate per il casting o la polimerizzazione, la presenza di additivi come tensioattivi, droganti secondari [61], stabilizzanti e dal rapporto fra PEDOT e PSS che in genere varia da 1 : 2.5 a 1 : 20 [58]. Ad esempio, l'aggiunta

alla miscela acquosa di solventi polari, come DMSO o glicole etilenico, porta ad una significativa variazione della nanostruttura allo stato solido; lo stesso avviene per il trattamento di film già solidificati con gli stessi solventi, oltre a metanolo e vari acidi, come formico e solforico. Questi additivi vengono definiti droganti secondari e, a contrario dei droganti primari, non vanno a modificare la concentrazione dei portatori di carica, ma solo la nanostruttura, alterando quindi la mobilità delle cariche [58].

1.4.2. PDMS

Il polidimetilsilossano (PDMS) appartiene a un gruppo di composti polimerici del silicio comunemente denominati siliconi [62]. Grazie alle sue numerose proprietà il PDMS è il polimero organico a base di silicio più utilizzato e più versatile: otticamente trasparente, inerte, non tossico e non infiammabile. Le sue applicazioni vanno dalle lenti a contatto, ai dispositivi medici fino agli elastomeri; è presente anche negli shampoo (in quanto rende i capelli lucidi e scivolosi), nei lubrificanti e nelle piastrelle resistenti al calore [63].

La formula chimica del PDMS è $CH_3[Si(CH_3)_2O]_nSi(CH_3)_3$ dove n rappresenta il numero delle unità ripetenti del monomero $[-Si(CH_3)_2O-]$. Per la sua sintesi a livello industriale si parte dal dimetildiclorosilano e acqua, con conseguente formazione del PDMS e HCl:

$$n\ Si(CH_3)_2Cl_2 + (n+1)\ H_2O \rightarrow HO[-Si(CH_3)_2O-]_nH + 2n\ HCl$$

I gruppi terminali del polimero sono $[-Si(CH_3)_2OH]$ che a loro volta possono essere funzionalizzati per introdurre nella struttura ramificazioni o reticolazioni generando le resine siliconiche, che a loro volta possono essere sia flessibili o rigide, a seconda del grado di reticolazione [64]. Generalmente, il PDMS reticolato nella sua forma solida assomiglia ad una gomma, dato il suo basso modulo elastico, ed è noto per essere facilmente piegabile e comprimibile in tutte le direzioni [65] [66].

1.4.3. Gel polimerico di PVA$_l$

Nell'assemblaggio di supercapacitori in fase solida, l'elettrolita più utilizzato è quello formato dal gel polimerico a base di polivinilalcol (PVA$_l$) [67]. Tale elettrolita solido viene utilizzato in quanto ha alcune proprietà che lo rendono

particolarmente adatto allo scopo: facilità di preparazione, buona bagnabilità di una vasta gamma di substrati (in particolare quelli con funzionalità all'ossigeno sulla superficie) e buona diffusione degli ioni [68].

Il gel polimerico di PVA_I può funzionare come base sulla quale si possono introdurre vari tipi di elettroliti solidi; tra i più utilizzati ci sono: PVA_I/KCl, $PVA_I/KOH/KCl$, PVA_I/KOH, PVA_I/H_3PO_4 e PVA_I/H_2SO_4 [69].

1.5. Materiali ibridi LDH/nanomateriali a base di carbonio

I materiali ibridi possono essere definiti come materiali con proprietà nuove o intermedie create dalla miscelazione su scala microscopica di due o più componenti. Un esempio di questi materiali sono gli LDH intercalati con i nanomateriali a base di carbonio [70], come ad esempio i nanotubi a parete multipla o singola ed il grafene o grafene ossido ridotto. Come risultato si ha una struttura multistrato come mostrato in Figura 1.11.

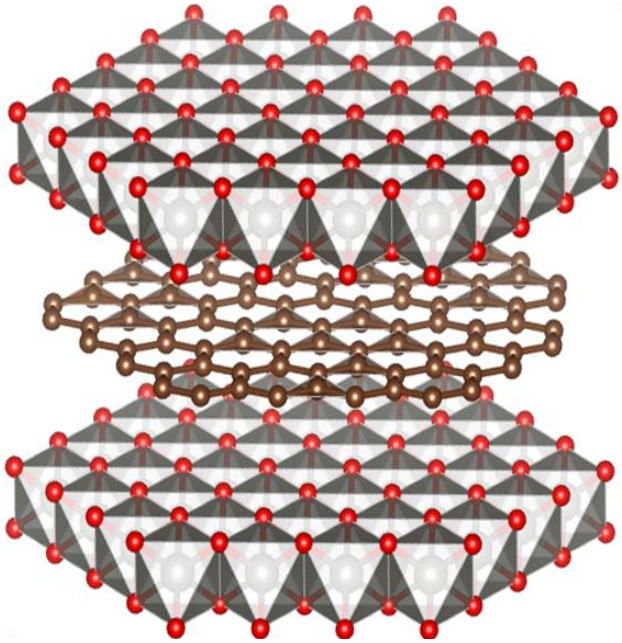

Figura 1.11. Struttura di un composto ibrido generico di un LDH intercalato con grafene. Come si può notare i fogli di grafene si possono intercalare tra gli strati brucitici degli LDH.

Questo tipo di materiali ibridi sfruttano le proprietà dei nanomateriali di carbonio, quali la grande area superficiale elettrochimicamente attiva, l'elevata conducibilità elettrica e stabilità meccanica [71] e quelle degli LDH come la grande varietà di cationi costituenti gli strati brucitici, le proprietà redox variabili a seconda della loro composizione e la capacità di intercalare una vasta gamma di composti nelle zone interstrato. Come risultato della combinazione di questi materiali (LDH e nanomateriali di carbonio) si ha una conseguente riduzione della resistenza al trasferimento di carica [71], elevata capacitanza specifica, buona stabilità ai cicli di carica e scarica ed elevata densità di carica [70] e ciò rende questi composti ibridi dei candidati ideali per lo studio di nuovi dispositivi nel campo energetico.

1.6. Immagazzinamento di energia

Una delle applicazioni principali degli LDH, sia che siano intercalati o meno con i nanomateriali di carbonio, è quello dell'immagazzinamento e della conversione dell'energia.

L'utilizzo di nuovi sistemi si rende indispensabile al giorno d'oggi dato che si sta sempre più orientando verso l'utilizzo delle risorse rinnovabili, a sfavore di quelle fossili. Tali risorse non forniscono energia in modo costante nel tempo, perché possono dipendere dal clima, dall'ora della giornata, dalle stagioni e dal luogo nel quale vengono sfruttate; per cui è necessario sviluppare dispositivi che riescano ad immagazzinare l'energia quando viene prodotta in eccesso e di distribuirla quando c'è carenza [72] [73]. Al momento sono disponibili vari dispositivi, che rispondono a tale esigenza, che si differenziano tra loro per la densità di potenza ed energia: batterie, capacitori e supercapacitori (vedi diagramma di Ragone in Figura 1.12.).

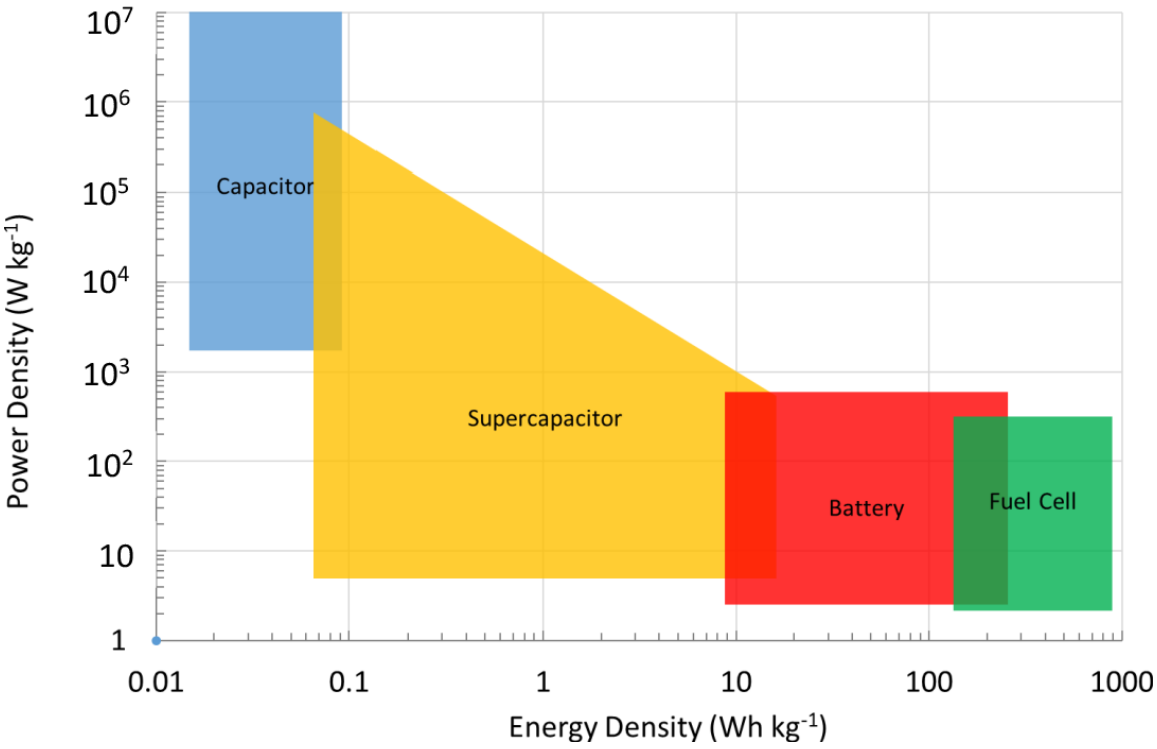

Figura 1.12. Diagramma di Ragone che pone la densità di potenza in funzione della densità di energia dei vari dispositivi [74]. Come si può notare, i supercapacitori possono avere valori di densità di potenza come i capacitori e di densità di energia come le batterie. Tali proprietà li rendono estremamente versatili.

1.6.1. Batterie

Le batterie sono dispositivi che riescono a convertire l'energia chimica in energia elettrica; possono essere distinte in due tipi di celle: primaria e secondaria. La primaria consuma l'energia di una reazione chimica per produrre energia, con il conseguente consumo dei reagenti, in un unico processo di scarica; mentre la secondaria può essere rigenerata facendo passare corrente nel senso opposto a quello di scarica. Quest'ultimo tipo è nota come cella ricaricabile e, a differenza della primaria, contiene un minor quantitativo di energia e, di conseguenza, dura anche meno tempo, però fornisce molti cicli di carica e scarica.

Una caratteristica tipica delle batterie è che possiedono un'elevata densità di energia ma una bassa densità di potenza, cioè riescono ad accumulare un'elevata quantità di energia però riescono a rilasciarla solamente in maniera graduale in virtù del fatto che il loro funzionamento sfrutta una reazione redox. Le batterie trovano applicazione per quei dispositivi che hanno un basso assorbimento di energia nell'unità di tempo come dispositivi medici impiantati, periferiche wireless, tablet, smartphone e molto altro.

Al secondo tipo di batterie appartengono le note batterie al piombo-acido, quelle al nickel-metallo idruro, agli ioni di litio e litio-polimero.

Le batterie al piombo-acido consistono in piastre di piombo poroso come anodo e lastre di ossido di piombo (PbO_2) come catodo; quest'ultime sono immerse in un elettrolita costituito da una soluzione acquosa concentrata di acido solforico. Quando la batteria è completamente scarica, entrambe le piastre si convertono in solfato di piombo $(PbSO_4)$ e l'elettrolita diventa una soluzione diluita di acido solforico. Le reazioni coinvolte, rispettivamente al catodo e all'anodo, durante il processo di scarica sono le seguenti [75]:

$$Pb_{(s)} + HSO_{4(aq)}^{-} \leftrightharpoons PbSO_{4(s)} + H_{(aq)}^{+} + 2e^{-}$$

$$PbO_{2(s)} + HSO_{4(aq)}^{-} + 3H_{(aq)}^{+} + 2e^{-} \leftrightharpoons PbSO_{4(s)} + 2H_2O_{(l)}$$

Il continuo successo di questo tipo di batterie nel mondo dell'automobile lo si deve non tanto al fatto delle loro proprietà, ma dal basso costo di produzione che le rende ancora competitive in un mercato dove ormai ci sono tante alternative, anche con prestazioni migliori.

Le batterie NiMH operano sulla base della loro abilità nell'assorbire, rilasciare e trasportare idrogeno tra gli elettrodi della cella. Il successo della tecnologia dietro queste batterie viene da leghe tra il Ni e metalli delle terre rare (come $LaNi_5$) usati per la costruzione dell'elettrodo negativo. Queste leghe metalliche contribuiscono all'alta densità di energia dell'elettrodo, che risulta in un aumento del volume disponibile per alloggiare l'elettrodo positivo. La reazione che avviene al catodo di Ni è la seguente:

$$\beta - NiO(OH) + H_2O + e^- \leftrightharpoons Ni(OH)_2 + HO^-$$

Il catodo delle batterie NiMH è costituito da un ossido basico di nichel. Si tratta di un materiale che può essere fabbricato con grandi superfici, dando alte capacità e densità di corrente; inoltre non è solubile in KOH che è l'elettrolita della cella. Il materiale attivo costituente l'anodo in una batteria NiMH è l'idrogeno, il quale viene immagazzinato sotto forma di metallo-idruro [76]. Di seguito viene riportato un esempio con una lega di La e Ni:

$$LaNi_5 + 3H_2 \leftrightharpoons LaNi_5H_6$$

Esistono molti tipi di idruri metallici ma non tutti sono adatti per questo tipo di applicazione, a causa dell'effetto negativo della pressione mostrato da molti di essi. La reazione che avviene all'elettrodo può essere schematizzata nel modo seguente:

$$MH + HO^- \leftrightharpoons M + H_2O + e^-$$

Dove M rappresenta la lega metallica. I vantaggi che caratterizzano tali batterie sono [76]: elevata densità di energia, alto voltaggio, non tossicità ed un elevato numero di cicli di carica e scarica.

Le batterie al litio sono solitamente costituite da un anodo di grafite, un catodo di litio-metallo ossido ($LiMO_2$) e un elettrolita costituito da una soluzione di sali di litio in un solvente organico [77]. La reazione generale coinvolta è la seguente:

$$yC + LiMO_2 \leftrightharpoons Li_xC_y + Li_{(1-x)}MO_2$$

Essa coinvolge l'estrazione e l'inserzione reversibile degli ioni litio tra i due elettrodi con la concomitante rimozione e addizione di elettroni.

A causa dell'elevato valore del contenuto energetico, le batterie agli ioni litio hanno permesso lo sviluppo del mercato di smartphone, computer portatili, MP3 e altri dispositivi elettronici portatili. Le comuni batterie agli ioni litio sono basate, come detto sopra, sull'intercalazione degli elettrodi con un processo elettrochimico che coinvolge la rimozione e l'inserimento di ioni di litio tra l'anodo ed il catodo tramite il loro trasporto nell'elettrolita. Il passaggio che determina la velocità di questo processo è proprio la diffusione del litio dentro e fuori dagli elettrodi; pertanto, per migliorare la cinetica, sono in studio nuove morfologie di elettrodi nanostrutturati, quali nanoparticelle e nanofibre [78].

Un'evoluzione delle batterie agli ioni litio sono quelle al litio-polimero. Esse in pratica sostituiscono l'elettrolita liquido, presente nelle litio-ione, con un elettrolita polimerico solido o sotto forma di gel [79]. Tali batterie garantiscono, come le batterie litio-ione, un peso limitato, elevata densità di energia, minimo effetto memoria e rapida ricarica; però avendo un elettrolita polimerico godono di alcuni vantaggi tra cui: maggior resistenza alla variazione di volume degli elettrodi durante il processo di carica/scarica, maggior sicurezza e limitata, se non nulla, formazione di dendriti in particolari circostanze.

1.6.2. Capacitori e supercapacitori

I capacitori sono dispositivi composti da una coppia di conduttori (armature o piastre) separate da un isolante (dielettrico); la loro struttura viene schematicamente mostrata in Figura 1.13. Essi sono caratterizzati da un'elevata densità di potenza ma bassa densità di energia, in quanto le cariche si accumulano sulla superficie delle armature. Il fenomeno garantisce però la fruizione di energia in tempi rapidi, con un conseguente tempo di carica/scarica molto breve.

Lo stoccaggio dell'energia elettrochimica nelle batterie si basa su reazioni Faradiche, che comportano una reazione irreversibile dei reagenti degli elettrodi e cambiamenti di fase irreversibili. Diversamente da ciò che accade nelle batterie, quando l'energia viene immagazzinata in un EC, durante la carica e la scarica non sono coinvolte reazioni di trasferimento di carica e cambiamenti di fase, quindi un EC può avere una ciclabilità molto alta. Anche per gli pseudocapacitori, sebbene durante la carica e la scarica siano coinvolte reazioni redox, l'aspettativa di vita è molto più alta di quella delle batterie.

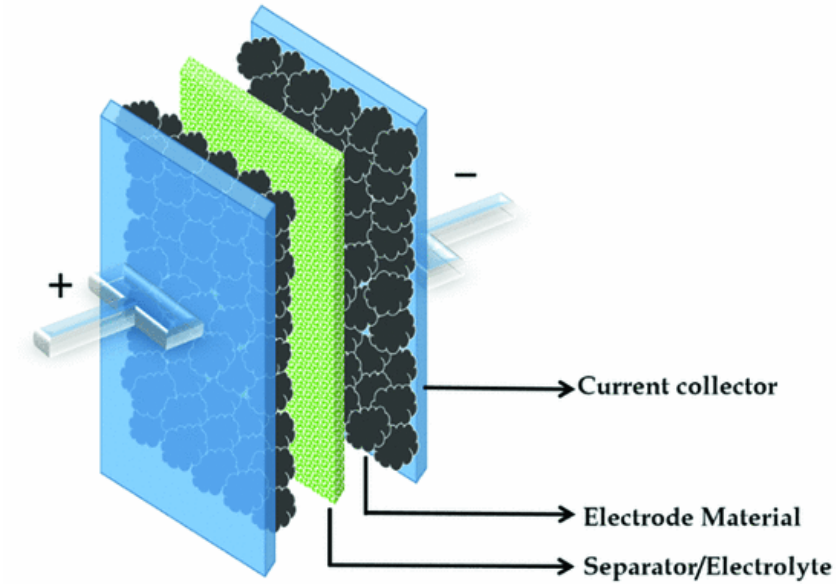

Figura 1.13. Struttura di un capacitore ideale composto da due piastre separate da un dielettrico [80]. In particolare, l'immagine evidenzia in modo schematico un capacitore con le piastre modificate con un generico materiale elettrodico (rappresentato in nero).

I supercapacitori (capacitori elettrochimici, ECs) hanno la caratteristica di fornire un'elevata densità di potenza in breve tempo con un elevato ciclo di vita, inoltre essi rappresentano l'anello di giunzione tra i capacitori tradizionali (che hanno un elevato output di potenza) e le batterie (con elevata densità di energia) [81]. Materiali comuni per gli elettrodi dei supercapacitori sono ossidi o idrossidi dei metalli di transizione (Mn, Fe, Co, Ni, etc.) [82] e polimeri conduttori come il polipirrolo, polianilina ed i loro derivati [83] [84].

I polimeri conduttori presentano molti vantaggi che li rendono materiali adatti per ECs, come basso costo, basso impatto ambientale, alta conducibilità se drogati, ampia finestra di potenziale, elevata capacità, porosità, reversibilità al doping e attività redox regolabile attraverso la modifica chimica [85]. La capacità deriva dai processi redox: quando avviene l'ossidazione, gli ioni vengono trasferiti nella struttura del polimero e quando si verifica la riduzione, gli ioni vengono rilasciati dalla stessa nell'elettrolita [86]. Queste reazioni redox nel polimero conduttore si verificano non solo sulla superficie ma coinvolgono l'intera massa. Poiché le reazioni di carica e scarica non comportano alterazioni strutturali, i processi sono altamente reversibili [87].

Gli ioni dei metalli di transizione redox attivi possono migliorare la capacità specifica e migliorare la stabilità dell'elettrodo, con conseguente aumento del ciclo di vita dello stesso durante i processi di carica/scarica. Pertanto, gli LDH sono considerati materiali molto promettenti per sviluppare gli elettrodi dei condensatori elettrochimici ad alte prestazioni.

Il problema maggiore dell'impiego degli LDH come materiale per gli elettrodi è la bassa conducibilità elettrica: la conseguenza è un output di energia basso. Un modo per limitare questo problema è la creazione di materiali ibridi LDH/nanomateriali di carbonio [88]. Quest'ultimi hanno un'eccellente conducibilità elettrica e offrono un supporto con elevata area superficiale per la crescita degli LDH.

Grazie alle loro caratteristiche gli ECs possono essere usati in campo automobilistico per i veicoli ibridi o totalmente elettrici. Anche se la ricerca in ambito degli ECs sta avanzando velocemente persistono alcune problematiche, come la bassa densità di energia e l'elevato costo di produzione. In base al meccanismo coinvolto nello stoccaggio di energia ed in base ai materiali, gli ECs possono essere divisi in supercapacitori a doppio strato elettrico (EDLS) e pseudocapacitori. Gli EDLS hanno una capacitanza specifica e densità di energia limitate [89], per questo negli EDLS vengono spesso impiegati i nanomateriali di carbonio.

Gli pseudocapacitori sfruttano materiali elettrochimicamente attivi e hanno maggior capacitanza specifica e densità di energia rispetto agli EDLS [4]. Quando viene applicato un dato potenziale ad un pseudocapacitore, agli elettrodi avviene una reazione redox che coinvolge il passaggio di carica attraverso il doppio strato. Questo processo estende il voltaggio di lavoro e la capacitanza specifica del dispositivo. Un punto a sfavore degli pseudocapacitori rispetto agli EDLS è che presentano una minor densità di potenza dovuta proprio al processo Faradico che solitamente è più lento di un processo capacitivo [90]. Inoltre, dato che la reazione redox avviene all'elettrodo, anche gli pseudocapacitori (come le batterie) hanno una minor stabilità durante i processi di carica/scarica.

1.7. Tecniche di caratterizzazione

Nei paragrafi successivi vengono illustrate le varie tecniche utilizzate durante questo lavoro di tesi, sia quelle riguardanti la sintesi che quelle inerenti alla caratterizzazione dei vari materiali utilizzati per la produzione dei supercapacitori.

1.7.1. Tecniche elettrochimiche

L'elettrochimica è la branca della chimica che ha come obiettivo la correlazione degli effetti elettrici con quelli chimici. Solitamente, gli esperimenti elettrochimici vengono condotti in celle che sono costituite da una soluzione elettrolitica e dagli elettrodi, immersi al suo interno, collegati ad un generatore di potenziale chiamato potenziostato. Quest'ultimo, oltre ad imporre un dato potenziale al sistema, contemporaneamente ne misura la corrente.

Una classica cella a tre elettrodi è così composta [91]:

- WE: elettrodo di lavoro, a cui viene applicato un dato potenziale e viene registrata la sua risposta sotto forma di corrente;
- RE: elettrodo di riferimento che ha un potenziale fisso e serve per misurare la differenza di potenziale (d.d.p.) con il WE tramite un circuito potenziometrico; in questo elaborato i RE usati sono quello a calomelano saturo e mercurio/mercurio ossido;
- CE: controelettrodo, che serve per la misurazione di corrente che circola nel sistema.

In questo lavoro di tesi sono state utilizzate tre tecniche elettrochimiche: voltammetria ciclica, cronoamperometria e curve galvanostatiche di carica e scarica.

1.7.1.1. Voltammetria ciclica

La voltammetria ciclica (CV) è una tecnica elettrochimica che viene spesso utilizzata come procedura di screening. La CV si basa sull'applicazione del potenziale con una forma d'onda triangolare, come si può vedere nella Figura 1.14. Il potenziale, espresso in V, parte da un primo valore, chiamato start potential, poi raggiunge un secondo valore, chiamato first vertex potential, e infine tocca un terzo valore, chiamato second vertex potential. Oltre ai parametri appena citati, per identificare in maniera univoca la forma d'onda del potenziale, serve

definire anche la velocità di scansione o scan rate, espressa di solito in V/s o mV/s. Un altro parametro importante della tecnica è l'intervallo di potenziale in cui si può operare, scelto sulla base del responso della soluzione del solo elettrolita di supporto, al fine di poter rilevare l'analita o la miscela di analiti [92].

Nel voltammogramma di esempio, in Figura 1.14., si possono notare due picchi, uno anodico di ossidazione (nella parte in alto) e uno catodico di riduzione (nella parte in basso). L'intensità della corrente di picco viene descritta dall'equazione di Randles-Sevick [93]:

$$i_p = 0.4463\left(\frac{F^3}{RT}\right)^{1/2} n^{3/2} A D_0^{1/2} C_{bulk} v^{1/2}$$

Dove F è la costante di Faraday, R è la costante dei gas perfetti, T è la temperatura assoluta, n è il numero di elettroni scambiati, A l'area dell'elettrodo, D_0 è il coefficiente di diffusione dell'analita, C_{bulk} la concentrazione dell'analita in soluzione e v la velocità di scansione. L'intensità del picco può darci informazioni utili, come per esempio la concentrazione dell'analita, anche se la voltammetria rimane più una tecnica qualitativa che quantitativa.

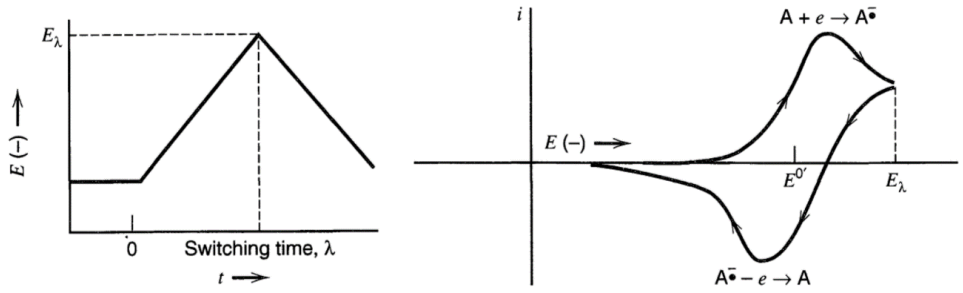

Figura 1.14. A sinistra viene mostrato il potenziale in funzione del tempo; mentre a destra un voltammogramma ciclico di un analita generico [94].

Per definire reversibile un processo Faradico è necessario che vengano soddisfatti i seguenti criteri [92]:

- Il rapporto tra l'intensità di corrente del picco anodico (E_{pa}) e catodico (E_{pc}) deve essere uno;
- La posizione dei due picchi deve essere tale per cui:

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} \cong \frac{0.059}{n}$$

Al contrario, se si osserva un solo picco la specie redox è coinvolta in una reazione irreversibile;

- Infine, il potenziale di picco non deve variare con il variare della velocità di scansione.

1.7.1.2. Cronoamperometria

La cronoamperometria (CA) è una tecnica potenziostatica nella quale viene misurata la corrente che passa attraverso il WE in funzione del tempo. La CA è particolarmente utile in tutti i quei casi in cui il processo redox che si vuole monitorare è regolato dalla diffusione che si verifica nella regione ad una certa distanza dalla superficie dell'elettrodo [95].

Quando il potenziale applicato al WE è lo stesso dell'equilibrio della coppia redox ($E_{WE} = E_{eq}$), non vi è alcun passaggio di corrente, poiché le due reazioni, di ossidazione e riduzione, procedono alla stessa velocità. Se il potenziale che viene applicato all'elettrodo di lavoro è diverso da quello di equilibrio, c'è un aumento progressivo della corrente che può essere dovuto all'ossidazione (corrente anodica, i_a) od alla riduzione (corrente catodica, i_c) della coppia redox presente nella soluzione. In conclusione, applicando un potenziale adeguato e supponendo che nella soluzione sia presente una specie redox attiva, è possibile registrare una corrente. Applicando un potenziale diverso da quello dell'equilibrio, la concentrazione di tale specie vicino alla superficie dell'elettrodo diminuisce rapidamente e anche la corrente Faradica (Figura 1.15.). Dopo che le specie redox vicino all'elettrodo sono state consumate, viene creato un gradiente di concentrazione che provoca una diffusione spontanea della specie verso l'elettrodo [95]. Poiché la soluzione negli esperimenti non è sottoposta ad agitazione si ha diminuzione continua della concentrazione dell'analita, e questo provoca una diminuzione della corrente dal valore iniziale a un valore costante. La corrente associata al processo decade come descritto dalla legge di Cottrell [95]:

$$i(t) = \frac{n \cdot F \cdot A \cdot C_{bulk} \cdot \sqrt{D_0}}{\sqrt{\pi \cdot t}}$$

Dove n è il numero di elettroni, F la costante di Faraday, A l'area dell'elettrodo, C_{bulk} la concentrazione dell'analita nella soluzione, D_0 il coefficiente di diffusione della specie attiva e t il tempo. Se si conosce il coefficiente di diffusione e si

controlla la corrente che circola, è possibile determinare o l'area della superficie dell'elettrodo o la concentrazione dell'analita. La risposta è un grafico della corrente in funzione del tempo.

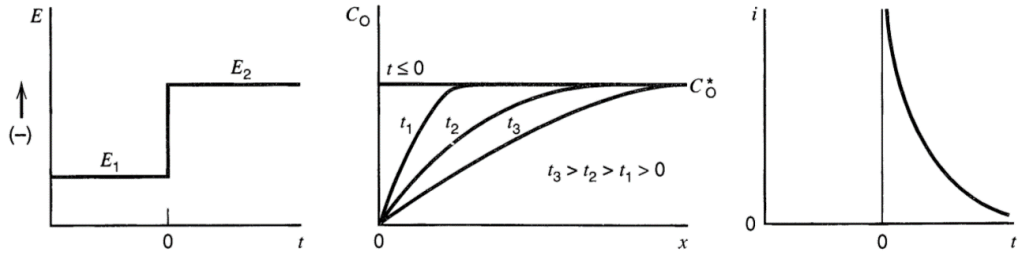

Figura 1.15. A sinistra viene mostrato l'impulso di potenziale in funzione del tempo; al centro si può notare come a tempi maggiori lo spessore dello strato di diffusione si allarga in conseguenza di un minor gradiente di concentrazione in prossimità dell'elettrodo; a destra viene mostrato l'andamento della corrente in funzione del tempo in una cronoamperometria [94].

1.7.1.3. Curve galvanostatiche di carica e scarica

Le tecniche galvanostatiche sono un ottimo strumento per la caratterizzazione dei supercapacitori. Le misure di carica/scarica sono fondamentali per la valutazione delle prestazioni dei materiali in condizioni operative. Il WE viene sottoposto ad una programmata di corrente e nel frattempo si misura la variazione del potenziale in funzione del tempo [96] (Figura 1.16.). I parametri principali ottenuti da questo esperimento sono [97]: la capacità dell'elettrodo, la variazione del potenziale in funzione dello stato di carica, la ciclabilità e la stima della caduta ohmica. Un comportamento puramente capacitivo porta agli stessi tempi di carica-scarica, diversamente si verifica una reazione Faradica irreversibile [98]. Un numero molto elevato di cicli viene spesso impiegato per testare la stabilità dei materiali attivi e l'efficienza Faradica per lunghi periodi di tempo [97].

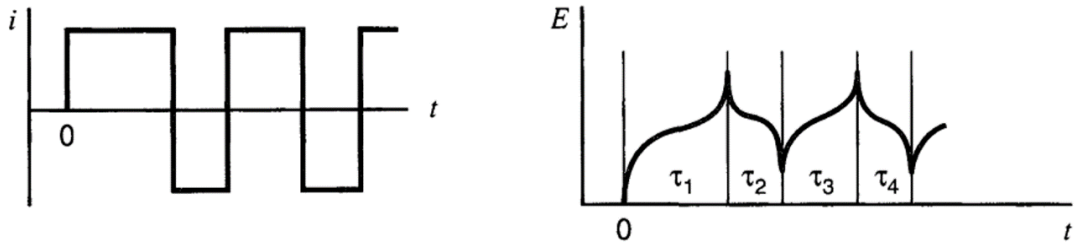

Figura 1.16. A sinistra viene mostrata la programmata di corrente mentre a destra un generico responso di un esperimento di carica/scarica [94]. Come evidenziato dall'immagine, il tempo di carica e scarica possono differire tra loro.

Questo tipo di misurazioni è considerato più affidabile rispetto alla CV per la determinazione della capacità durante la carica e la scarica, poiché la corrente può essere mantenuta rigorosamente costante e il tempo può essere valutato con precisione.

1.7.2. Tecniche ai raggi X

I raggi X possono essere generati da un tubo a raggi X, un tubo sotto vuoto che utilizza un'alta tensione per accelerare gli elettroni, rilasciati da un catodo caldo, ad alta velocità. Questi elettroni si scontrano con un bersaglio metallico, l'anodo, creando i raggi X [99]. L'energia massima del fotone prodotto è limitata dall'energia dell'elettrone incidente, che è uguale alla tensione sul tubo per la carica dell'elettrone. Quando gli elettroni colpiscono il bersaglio, i raggi X vengono creati da due diversi processi atomici [100]:

- Emissione di raggi X caratteristici: se il fascio incidente ha sufficiente energia, l'atomo bersaglio può espellere un elettrone da un guscio elettronico interno. Successivamente, gli elettroni provenienti da livelli di energia più elevati riempiono le vacanze ed il surplus di energia viene emesso sotto forma di raggi X. Questo processo produce uno spettro di emissione di raggi X. Le frequenze di queste bande di emissione dipendono dal materiale del bersaglio e sono quindi chiamate linee caratteristiche; solitamente viene usata una sorgente di rame con le relative linee di emissione $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$.
- Radiazione di fondo o di Bremsstrahlung: essa è dovuta al rallentamento che subisce un elettrone che passa vicino al nucleo, con la conseguente perdita di energia sotto forma di radiazione continua.

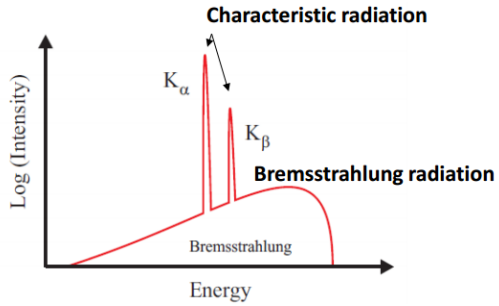

Figura 1.17. Esempio di uno spettro di emissione di raggi X dove sono visibili sia le radiazioni caratteristiche della sorgente che la radiazione di fondo di Bremsstrahlung.

Pertanto, lo spettro risultante di un tubo (Figura 1.17.) consiste in una radiazione di bremsstrahlung continua che scende a zero alla tensione del tubo, oltre a diversi picchi in corrispondenza delle linee caratteristiche [100]. Entrambi questi processi di produzione di raggi X sono inefficienti, dato che la maggior parte di energia consumata viene convertita in calore, motivo per cui il tubo a raggi X deve essere munito di un sistema di raffreddamento efficiente [99]. Un'alternativa al tubo a raggi X è il sincrotrone il quale sfrutta l'accelerazione delle particelle per produrre raggi X. Il sincrotrone è in grado di fornire ampi spettri a raggi X, eccellente collimazione e polarizzazione lineare [99].

I campi di utilizzo dei raggi X spaziano da quello medico [101] (radiografie, tomografia, radioterapia, ecc.) a quello di analisi strutturale e morfologica a livello nanometrico [102] (SEM, TEM e XRD).

1.7.2.1. Diffrazione di raggi X

La diffrazione di raggi X è probabilmente la tecnica che viene usata più frequentemente per la caratterizzazione dei solidi. Il risultato dell'analisi permette lo studio della struttura cristallina, delle dimensioni dei cristalli e della loro distribuzione. Questo metodo si basa sulla legge di Bragg [103]:

$$n\lambda = 2d \cdot sen\theta$$

Dove n è un intero positivo, λ è la lunghezza d'onda della radiazione, d è la distanza tra due piani adiacenti del cristallo e θ è l'angolo che il fascio uscente forma col piano cristallino. Quindi, considerando un materiale cristallino come una ricorrenza infinita di piani paralleli di atomi, i raggi riflessi interagiscono in modo costruttivo solo se viene rispettata la legge di Bragg (Figura 1.18.).

L'energia di un fotone è correlata alla sua lunghezza d'onda $(E = hc/\lambda)$ e quella dei raggi X è solitamente compresa tra i 0.1 e 100 $\dot{A}$, quindi comparabile alla distanza di legame tra i vari atomi in un cristallo.

Il pattern caratteristico di diffrazione dei raggi X generato è una "impronta digitale" unica dei cristalli presenti nel campione. Rispetto ai modelli ed alle misure standard di riferimento, questa impronta digitale consente l'identificazione della forma cristallina [103].

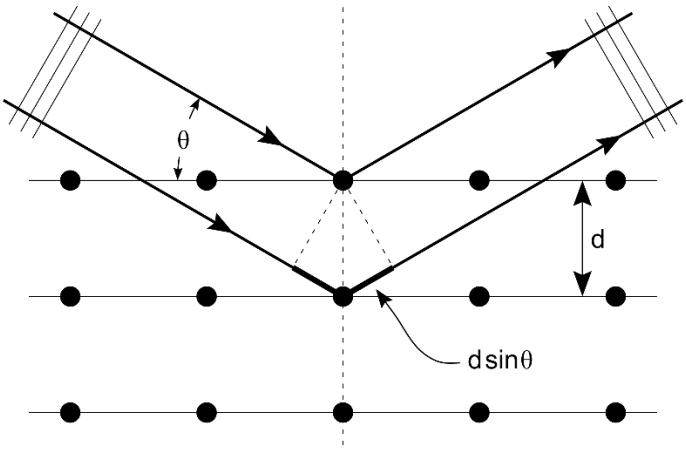

Figura 1.18. Due raggi con identica lunghezza d'onda e fase si avvicinano a un solido cristallino e vengono diffratti da due atomi diversi al suo interno. Il raggio inferiore percorre una distanza maggiore del primo. L'interferenza costruttiva si verifica quando viene rispettata la legge di Bragg [104].

Una variante altrettanto utilizzata è la PXRD, ovvero la diffrazione di raggi X delle polveri. Una delle maggiori differenze tra l'XRD fatto sulle polveri e l'XRD fatto sui cristalli è come si presenta lo spettro. Quando si analizzano cristalli, lo spettro si presenta come un insieme di punti più o meno intensi a seconda del numero di piani cristallini che si trovano in quella data orientazione; mentre lo spettro delle polveri si presenta come una serie di cerchi concentrici, sempre più o meno intensi a seconda della quantità di piani orientati in quella direzione [103]. Questi spettri vengono poi rielaborati e si ottengono grafici dell'intensità dei raggi diffratti in funzione di 2θ. Nei suddetti si possono notare i picchi caratteristici del campione analizzato da cui si possono ricavare molte informazioni [103]: a seconda della posizione si indentifica la struttura, i parametri del reticolo, forma e dimensione della cella unitaria; in base alla larghezza si conosce la dimensione del cristallo; in base all'area del picco si conosce l'orientazione più probabile; infine, il background fornice informazioni sul contenuto di fase amorfa presente nel campione.

1.7.2.2. SEM

Il microscopio elettronico a scansione (SEM) è uno degli strumenti più versatili e utilizzati per l'analisi della morfologia e della composizione di un campione, se lo strumento è accoppiato con la spettroscopia a dispersione di energia dei raggi X. Il microscopio elettronico a scansione viene schematicamente rappresentato in Figura 1.19. Il SEM utilizza un fascio di elettroni focalizzato per scansionare

sistematicamente la superficie del campione. L'analisi produce un gran numero di segnali elettronici, derivanti dall'interazione del fascio di elettroni col campione, che vengono poi convertiti in immagini. Queste interazioni possono essere di tipo anelastico ed elastico [105].

Lo scattering anelastico avviene quando l'elettrone primario, cioè quello derivante dal fascio di elettroni emesso dallo strumento, perde parte della sua energia attraverso l'interazione con gli atomi del campione. Quest'ultimi, a seguito della ionizzazione, emettono a loro volta un elettrone, chiamato elettrone secondario (SE). I SE hanno poca energia e possono percorrere solo brevi distanze e ciò li rende perfetti per l'analisi topografica del campione.

Lo scattering elastico si verifica quando la traiettoria dell'elettrone incidente viene deviata dalla presenza del nucleo di un atomo; questo tipo di interazione è caratterizzata da una perdita minima di energia e da una deviazione importante della traiettoria dell'elettrone. Gli elettroni che vengono deviati di un angolo maggiore di 90° vengono chiamati backscattered electrons (BSE). I BSE possono fornire sia informazioni topografiche che di composizione del campione. Gli elementi col numero atomico più alto hanno più cariche positive nel nucleo e di conseguenza generano un numero maggiore di BSE e ciò comporta un segnale più elevato. I BSE hanno un'energia più elevata dei SE per cui forniscono informazioni anche sugli strati più in profondità del campione.

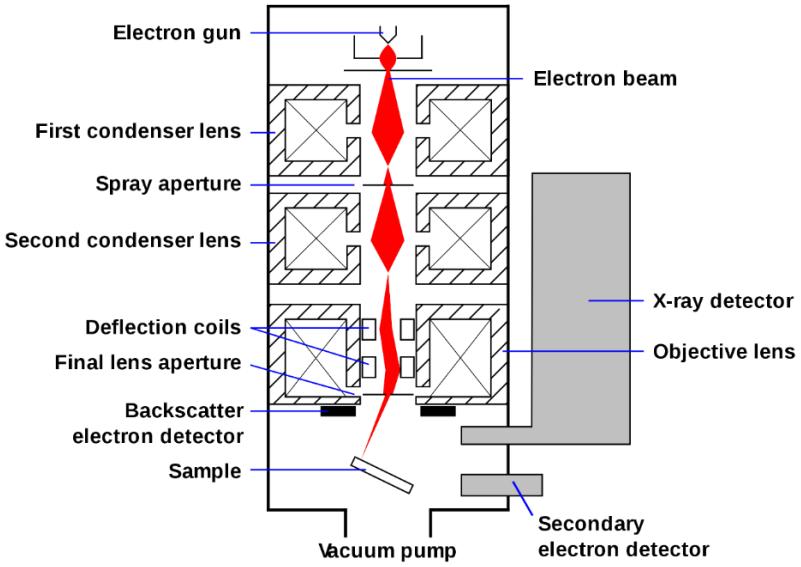

Figura 1.19. Rappresentazione schematica del SEM [106], uno degli strumenti più versatili e utilizzati per l'analisi della morfologia e della composizione di un campione.

I BSE e i SE vengono convogliati verso due rilevatori separati che funzionano in modo diverso, ma che alla fine generano delle immagini. Il fascio di elettroni può analizzare un certo volume di materia che dipende dall'energia del fascio stesso e dal numero atomico degli atomi presenti; maggiore è l'energia del fascio e più alta sarà la profondità analizzabile, mentre all'aumentare del numero atomico quest'ultima diminuisce perché gli atomi con elevato numero atomico hanno più particelle che ostacolano il cammino degli elettroni [105].

1.7.2.3. Energy-dispersive X-ray spectroscopy

Nella spettroscopia a dispersione di energia dei raggi X (EDX), il dispositivo dispersivo è un diodo a semiconduttore, fabbricato da un singolo cristallo di silicio (o germanio) e in qualche modo simile al rivelatore BSE in un SEM. Se un fotone di raggi X entra e penetra nella regione di transizione (sezione del diodo compresa tra le parti drogate p e n), la sua energia può liberare un numero considerevole di elettroni del guscio esterno di un particolare nucleo atomico [107]. Questo processo è equivalente ad eccitare gli elettroni e farli passare dalla banda di valenza a quella di conduzione; ciò porta alla conduzione elettrica per un breve periodo di tempo. Quando viene applicata una tensione di polarizzazione inversa al diodo, questa conduzione fa fluire la carica elettrica attraverso la giunzione (e attorno a un circuito esterno), essendo la carica proporzionale al numero di coppie elettrone-vacanza generate [107].

Se il diodo semiconduttore viene azionato a temperatura ambiente, la generazione di coppie di vacanze-elettroni produce troppo calore e ciò porta ad un aumento di rumore nello spettro dei raggi X. Pertanto, il diodo viene raffreddato a circa 140 K, tramite un apparato di metallo che è in contatto termico con un recipiente isolato contenente azoto liquido a 77 K [108]. Per prevenire la formazione di condensa sul diodo raffreddato, una sottile finestra protettiva precede il diodo. In origine questa finestra era un sottile strato di berillio, che a causa del suo basso numero atomico (Z = 4) trasmette la maggior parte dei raggi senza assorbimento.

Poiché il numero di coppie elettrone-vacanza prodotte nel rivelatore è soggetto a una variazione statistica, ciascun picco caratteristico ha una larghezza di diversi canali (ordinati in funzione dell'altezza dell'impulso elettrico). I picchi sembrano

quindi avere un profilo gaussiano, centrato attorno all'energia caratteristica del fotone.

Idealmente, ogni picco nello spettro EDX rappresenta un elemento presente all'interno di una regione nota del campione. In pratica, ci sono spesso picchi aggiuntivi dovuti a elementi al di fuori di quella regione o addirittura al di fuori del campione. Gli elettroni che sono retro-diffusi colpiscono oggetti (lenti o parti del supporto del campione) nelle immediate vicinanze del campione e generano raggi X che sono caratteristici di tali oggetti. Per esempio, nel TEM viene utilizzato un supporto realizzato in berillio, che genera un singolo picco di emissione K a un'energia inferiore a ciò che è rilevabile dalla maggior parte dei sistemi EDX.

È necessario un certo periodo di tempo, detto tempo di conversione, affinché i circuiti riescano ad analizzare l'altezza di ciascun impulso. Poiché i fotoni entrano nel rivelatore in momenti casuali, esiste una certa probabilità che un altro fotone arrivi entro questo tempo di conversione. Per evitare di generare una lettura errata, il circuito di lettura ignora tali eventi doppi. Un determinato tempo di registrazione è quindi costituito da due componenti: il live time, durante il quale il sistema elabora i dati, e il dead time, durante il quale il circuito viene reso inattivo [108].

Il tempo impiegato per registrare uno spettro EDX è dettato dalla necessità di identificare chiaramente la posizione di ciascun picco significativo (la sua energia caratteristica) e anche, per la misurazione dei rapporti di concentrazione degli elementi, ottenuta dal conteggio dei fotoni in ciascun picco (l'integrale del picco o area). Tuttavia, il rapporto tra due integrali di picco non è uguale al rapporto delle concentrazioni elementali, poiché i raggi X non sono emessi con uguale efficienza da elementi diversi [101] [108].

2. Scopo

In questo lavoro di tesi uno degli obiettivi principali è stato di verificare la possibilità di elettrosintetizzare degli LDH a base di Co/Fe e Co/Al su un supporto di Grafoil. Una volta che è stata verificata tale possibilità, è stata eseguita la caratterizzazione elettrochimica, strutturale e morfologica dei film di LDH e sono state valutate le loro caratteristiche in termini di sistemi di stoccaggio di energia. Le tecniche utilizzate a tale scopo sono state la ciclovoltammetria, le curve galvanostatiche di carica e scarica, l'XRD, il SEM e l'EDX.

Successivamente si è tentato di aumentare le proprietà di stoccaggio di energia di questi LDH eseguendo l'elettrosintesi in presenza di GO, che durante tale processo si riduce a grafene ossido ridotto. Esso funge da conduttore elettrico diminuendo la resistenza complessiva del sistema. Dopodiché, come nel caso del materiale ottenuto per elettrodeposizione da una soluzione senza grafene ossido, è stata svolta la caratterizzazione elettrochimica, strutturale e morfologica del nuovo film ottenuto.

3. Parte sperimentale

In questa sezione verranno descritte le procedure utilizzate per la preparazione e la caratterizzazione degli elettrodi chimicamente modificati.

3.1. Strumentazione

La seguente lista mostra la strumentazione utilizzata per la produzione delle soluzioni per la modifica dei CMEs:

- Bilancia analitica (Scaltec spb32, sensibilità: ± 0.0001 g, capacità fino a 120 g).
- Bilancia tecnica (Sartorius, sensibilità: ± 0.01 g, capacità fino a 2 kg).
- Micropipette da 0.5 – 10, 10 – 100, 100 – 1000 µL (Kartell).
- Vetreria di laboratorio.

L'elettrodeposizione e la caratterizzazione elettrochimica sono stati eseguite con un potenziostato CH Instrument 660c, controllato da un computer attraverso il software CHI 660c su sistema operativo Windows 10.

La parte sperimentale di tipo elettrochimico, prima di procedere all'assemblaggio del capacitore ibrido in fase solida, è stata eseguita usando un compartimento singolo, cioè una cella a tre elettrodi con i seguenti componenti:

- Elettrodo di lavoro di platino o Grafoil;
- Elettrodo di riferimento a Hg/HgO (Amel Instrument mod. 383/OHG/12) o SCE (Amel Instrument mod. 303/SCG/12);
- Contro-elettrodo: filo o rete di platino.

Una volta passati all'assemblaggio del capacitore ibrido in fase solida, la parte sperimentale di tipo elettrochimico è stata eseguita usando una cella compartimento singolo a due elettrodi, e cioè:

- Elettrodo di lavoro di Grafoil modificato con LHD;
- Elettrodo di riferimento e contro-elettrodo di Grafoil modificato con PEDOT:PSS.

Le altre caratterizzazioni sono state eseguite tramite SEM e XRD.

3.2. Reagenti

La seguente tabella mostra la lista dei reagenti utilizzati.

Reagente	*Formula chimica*	*Specifiche*	*Produttore*
Idrossido di potassio	KOH	MM = 65.11 g/mol Purezza ≥ 84%	Merck
Nitrato di cobalto esaidrato	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	MM = 291.03 g/mol Purezza ≥ 98%	
Nitrato di ferro nonaidrato	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	MM = 404.00 g/mol Purezza = 99.4%	VWR chemicals
Nitrato di alluminio nonaidrato	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	MM = 375.13 g/mol Purezza ≥ 98%	Sigma-Aldrich
Grafene ossido		Concentrazione = 4 mg/mL	Sigma-Aldrich
Acido solforico	H_2SO_4	MM = 98.09 g/mol Concentrazione = 96% w/w	I.T. Baker
Acido cloridrico	HCl	MM = 36.46 g/mol Concentrazione = 37% w/w	Riedel-de Haën
Etanolo	C_2H_5OH	MM = 46.07 g/mol Purezza ≥ 99.8%	Merck
3,4 - Etilendiossitiofene	$C_6H_6O_2S$	MM = 142.18 g/mol Purezza = 97% Densità = 1.331 g/mL	Sigma-Aldrich
Poli-(4-stirenesolfonato di sodio)	$(C_8H_7NaO_3S)_n$	$\overline{M_w}$~70000	Aldrich
PDMS	$(C_2H_6OSi)_n$		Dow Corning
PDMS agente reticolante			Dow Corning
PVAl	$(C_2H_4O)_n$	$\overline{M_w}$~205000	Fluka

3.3. Metodologie sperimentali per l'applicazione delle tecniche elettrochimiche

Tutte le tecniche elettrochimiche che sono state usate in questo elaborato sfruttano lo stesso strumento e la stessa metodologia di allestimento dell'esperimento: nella cella si versa la quantità desiderata di soluzione (~ 50 mL sia che si tratti della soluzione di deposizione, sia che si tratti della soluzione elettrolitica di KOH o acido solforico); si monta la cella su un piedistallo e la si munisce dei tre elettrodi: WE, RE e CE. Si collegano gli elettrodi al potenziostato controllato dal software CHI660c che permette di scegliere la tecnica elettroanalitica e di impostare i vari parametri della stessa.

3.3.1. Voltammetria ciclica

Nella maggior parte delle prove sperimentali si usa la CV, per cui si seleziona tale tecnica nel menù rapido del programma. Successivamente, dopo la comparsa del pannello di controllo della CV, si inseriscono i parametri per definire la programmata di potenziale: Init E [V], potenziale al quale inizia l'analisi; High E [V], limite di potenziale massimo; Low E [V], limite di potenziale minimo; Initial Scan Polarity, può essere positiva o negativa ed indica il senso (anodico o catodico) del primo segmento eseguito; Scan Rate [V/s], velocità con la quale l'analisi viene effettuata; Sweep Segments, numero di segmenti che compongono l'analisi (in questo programma ogni segmento corrisponde a mezza CV); Sample Interval [V], intervallo di tempo con il quale si esegue il campionamento del valore della corrente; Quiet Time [sec], tempo di attesa prima dell'inizio vero e proprio del programma di potenziale che ha lo scopo di equilibrare il sistema; Sensivity [A/V], sensibilità della tecnica. Una volta inseriti i parametri si procede con la compensazione Ohmica: tale operazione si rende necessaria in quanto il sistema ha una sua resistenza interna che va compensata per avere delle misurazioni il più accurate possibile nel diagramma corrente/potenziale. Questa operazione può essere demandata allo strumento che la può eseguire automaticamente, basta premere il pulsante "Test" nell'apposito menù e attendere il risultato della compensazione; se il livello della compensazione automatica è ≥ 90% il sistema può essere analizzato senza altre operazioni. Se il voltammogramma ciclico ottenuto presenta degli spike di corrente significa che lo strumento non è riuscito

a compensare la resistenza del sistema in modo adeguato, per cui bisogna procedere con la compensazione manuale di tale valore.

La compensazione Ohmica può essere eseguita manualmente ponendo il valore della resistenza del sistema, presente nella casella “Resistance [Ohm]” in alto a destra dello stesso menù ottenuta dalla procedura automatica, nella casella “Manual Compensation”. A questo punto si diminuisce tale valore di una unità per volta. Appena il valore di compensazione arriva ad essere vicino al valore della resistenza del sistema, ovvero nella CV non sono più presenti spike di corrente, quest’ultimo può essere analizzato senza ulteriori operazioni. Una volta inseriti i dati per la programmata di potenziale e compensata la resistenza del sistema si può partire con l’esecuzione della voltammetria.

3.3.2. Curve galvanostatiche di carica e scarica

La seconda tecnica elettrochimica più utilizzata in questo lavoro è rappresentata dalla cronopotenziometria (“chronopotentiometry” nel menù di selezione della tecnica) necessaria per registrare le curve galvanostatiche di carica e scarica. Successivamente, dopo la comparsa del menù di controllo della crono-potenziometria, si inseriscono i parametri necessari: Cathodic current [A], valore della corrente di carica; Anodic Current [A], valore della corrente di scarica; High E Limit [V], limite di potenziale massimo; Low E Limit [E], limite inferiore del poteziale; Initial Polarity, può essere positiva o negativa e indica se il primo ciclo sarà di carica o scarica; Number of Segment, numero di segmenti che costituiscono la misura. Una volta che sono stati inseriti i parametri sopra indicati si può iniziare la registrazione senza ulteriori operazioni.

3.3.3. Cronoamperometria

L’ultima tecnica elettrochimica utilizzata è la cronoamperometria che viene selezionata come “i-t Amperometric i-t Cruve” dal menù dello strumento. I parametri da inserire sono: Init E [V], potenziale che viene mantenuto durante la misura; Sample Interval [sec], intervallo di campionamento della corrente; Run Time [sec], durata totale dell’esperimento; Quiet Time [sec], tempo di attesa prima dell’inizio vero e proprio della misura che e serve di nuovo per equilibrare il sistema; Sensivity [A/V], sensibilità dell’analisi. Una volta che sono stati inseriti i parametri sopra indicati si può iniziare la registrazione senza ulteriori operazioni.

3.4. Preparazione delle soluzioni elettrolitiche

Nei paragrafi successivi si espone la preparazione delle soluzioni utilizzate per l'elettrosintesi degli LDH, dei compositi LDH con ERGO e del PEDOT:PSS e delle soluzioni di KOH e H_2SO_4.

3.4.1. Soluzioni di Co/Al e Co/Fe nitrati

Le soluzioni di Co/Al e Co/Fe nitrati si preparano ponendo i sali di tali composti dentro un matraccio e portando a volume con acqua mono-distillata. La concentrazione di tali soluzioni è di 22.5 mM per il sale di cobalto e 7.5 mM per il sale del metallo trivalente. Il rapporto molare tra il metallo bivalente e trivalente è quindi pari a 3:1.

Ad esempio, per la preparazione di 50 mL della soluzione di Co e Al nitrati si pongono 0.3274 g di $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ e 0.1407 g di $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ in un matraccio da 50 mL e si porta a volume con acqua mono-distillata.

In modo analogo, per la preparazione di 50 mL della soluzione di Co e Fe nitrati si pongono 0.3274 g di $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ e 0.1515 g di $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ in un matraccio da 50 mL e si porta a volume con acqua mono-distillata.

Una volta portato a volume, si attende che i sali siano completamente sciolti. Ciò vale particolarmente per la soluzione contente il sale nitrato di Al il quale impiega qualche minuto per la completa dissoluzione.

3.4.2. Soluzioni di Co/Al e Co/Fe nitrati con GO

Le soluzioni contenenti il GO si preparano nello stesso modo descritto nel paragrafo precedente, ma si aggiunge il GO fino a raggiungere una concentrazione di 0.05 mg/mL all'interno del matraccio. Prima del prelievo, si sottopone ad ultrasuoni la sospensione di GO per dieci minuti, in modo da riportare in sospensione il GO depositato sul fondo del contenitore. A questo punto, si preleva con la micropipetta il volume opportuno e di addiziona tale aliquota alla soluzione presente nel matraccio, prima di portare a volume. Una volta che si è portato a volume con acqua mono distillata, si inserisce nel matraccio un'ancoretta magnetica e lo si ricopre interamente di carta stagnola in quanto il GO è fotosensibile. Dopodiché, si pone il matraccio su un agitatore magnetico e lo si lascia per una notte sotto agitazione per ottenere una sospensione omogenea.

Nell'eventualità che si formi un accumulo di GO sulla parte superiore del matraccio è sufficiente agitarlo delicatamente a mano, dopo di che lo si rimette sotto agitazione per qualche minuto e la sospensione diventa pronta all'utilizzo (Figura 3.1.).

Il GO, nella boccetta da dove è stato prelevato, ha una concentrazione di 4 mg/mL, di conseguenza per avere una concentrazione di 0.05 mg/mL in un matraccio da 50 mL sono necessari 625 µL di sospensione di GO.

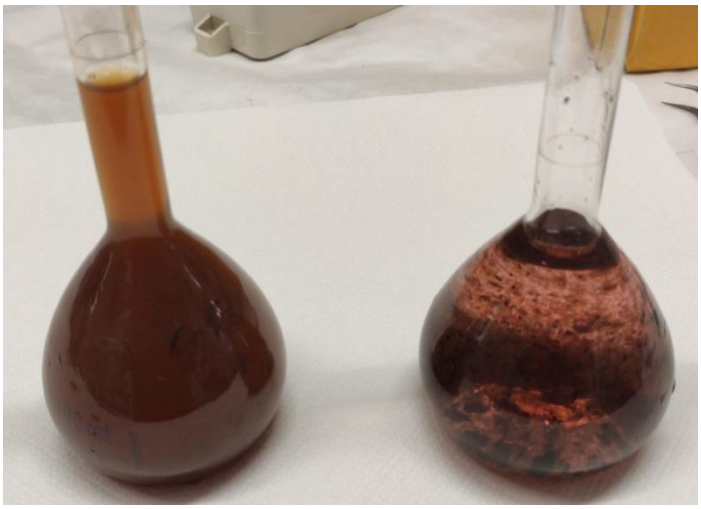

Figura 3.1. Confronto tra un matraccio dove il GO si è disperso completamente (a sinistra) e dove il GO deve ancora disperdersi (a destra). In quest'ultimo matraccio si distingue il GO dal resto della soluzione.

3.4.3. Soluzione di EDOT:PSS

La soluzione di EDOT:PSS si prepara ponendo 0.35 g di PSS e 55 µL di EDOT in un matraccio da 50 mL e portando a volume con acqua mono-distillata; le concentrazioni risultanti da tale operazione sono di 10 mM di EDOT e di 0.1 mM di PSS. Dopodiché, si pone nel matraccio un'ancoretta magnetica e lo si mette ad agitare, in modo vigoroso, per almeno 45 minuti. La soluzione risulterà pronta una volta che tutto l'EDOT ed il PSS si siano sciolti completamente.

3.4.4. Soluzioni di KOH 0.1 M e KOH 6.0 M

Le soluzioni di elettrolita usate in questo lavoro sono le seguenti: KOH 0.1 M e 6.0 M. La prima si usa per la caratterizzazione con la voltammetria ciclica dei vari LDH come singoli componenti, mentre la seconda si usa per la caratterizzazione del PEDOT:PSS come componente singola, per la caratterizzazione degli LDH

durante l'esecuzione delle curve galvanostatiche di carica-scarica e per la caratterizzazione dei capacitori ibridi in fase liquida. Inoltre, la soluzione 0.1 M di KOH si usa anche per la preparazione del gel polimerico di PVA_I (vedi paragrafo 3.6.1).

Poiché se ne utilizza una quantità notevole, le soluzioni si preparano ponendo: 5,61 g di KOH in un matraccio da 1 L per quella 0.1 M e 336,66 g di KOH in un matraccio da 1 L per la soluzione 6.0 M. Per quest'ultima soluzione, data l'elevata quantità di base da sciogliere, si pongono nel matraccio ~600 mL di acqua mono-distillata prima di aggiungere KOH in pastiglie e una volta che la dissoluzione della base è terminata si porta a volume sempre con acqua mono-distillata; inoltre, si deve prestare attenzione al calore sviluppato durante il processo.

3.4.5. Soluzioni di H_2SO_4 0.1 M e 1.0 M

Per la pulizia degli elettrodi di platino, come descritto nella sezione 3.5.1., sono necessarie due soluzioni di acido solforico a diversa concentrazione, una 0.1 M e l'altra 1.0 M. Per la loro preparazione si aggiungono 28 mL di acido solforico al 96 % in un matraccio da 500 mL contenente ~ 300 mL di acqua mono-distillata, poi si porta a volume sempre con acqua mono-distillata per ottenere la soluzione di acido solforico 1.0 M. Per la preparazione della soluzione 0.1 M si prelevano 50 mL della soluzione 1.0 M, si pongono in un matraccio da 500 mL e poi si porta a volume sempre con acqua mono-distillata.

3.5. Pulizia e preparazione degli elettrodi

La pulizia dell'elettrodo è un passaggio fondamentale per ottenere un rivestimento ben aderente e uniforme. Dopo l'utilizzo di un elettrodo è necessario riportare la sua superficie alle stesse condizioni iniziali ed ogni tipo di materiale richiede un trattamento diverso. La pulizia ha come scopo quello di eliminare le possibili tracce di usi precedenti e fornire alla superficie esterna una microstruttura rinnovata.

3.5.1. Platino

La procedura di pulizia degli elettrodi di platino si esegue come indicato di seguito: per prima cosa si strofina la superficie con un panno per eliminare la maggior parte del modificante, successivamente si tratta l'elettrodo elettrochimicamente per eliminare eventuali tracce di composti residui e ripristinarne la superficie.

La procedura di pulizia elettrochimica consiste in una CV composta da 250 cicli tra - 0.20 V e + 1.30 V in H_2SO_4 0.1 M alla velocità di scansione di 1 V/s. Successivamente si applica un potenziale di + 0.9 V per 300 s (sotto agitazione per rimuovere le bolle di idrogeno) in H_2SO_4 1.0 M. Infine, si esegue una CV di controllo da 3 cicli tra - 0.20 V e + 1.30 V in H_2SO_4 0.1 M alla velocità di scansione di 1 V/s [109]. Tutti i potenziali descritti in questa sezione sono misurati rispetto ad uno SCE e come contro-elettrodo si usa un disco di platino.

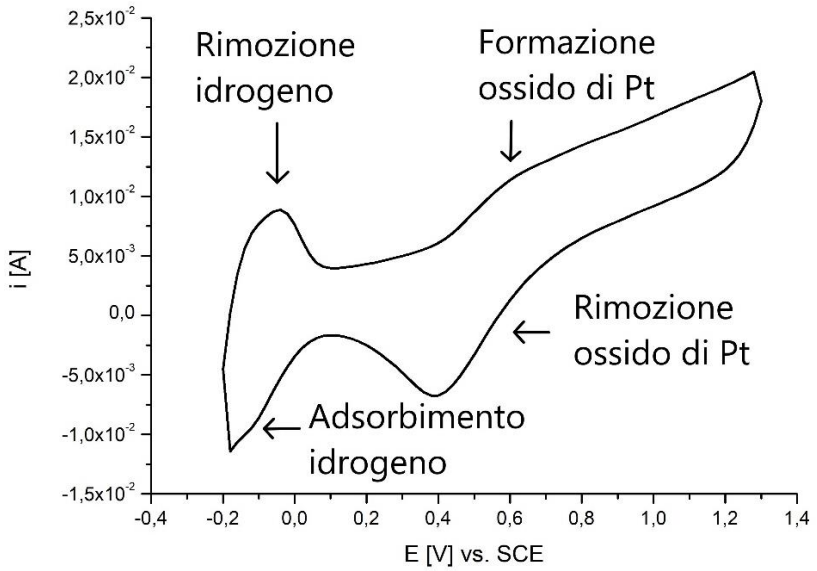

Figura 3.2. Ultimo ciclo della CV di controllo da -0.2 V a 1.3 V in H_2SO_4 0.1M di un elettrodo di platino correttamente pulito. Nella CV si distinguono i picchi di adsorbimento e desorbimento dell'idrogeno e di formazione e rimozione dell'ossido di platino.

Se l'elettrodo è stato correttamente pulito, nell'ultima CV si deve ottenere un risultato simile al voltammogramma ciclico mostrato in Figura 3.2. Come si può notare nella zona compresa tra i - 0.2 V e + 0.1 V si ha la rimozione e l'adsorbimento dell'idrogeno sulla superficie dell'elettrodo, mentre nella zona tra + 0.3 V e + 1.3 V si ha la formazione e la rimozione dello strato superficiale di ossido di platino.

3.5.2. Grafoil

Gli elettrodi di lavoro composti di Grafoil si preparano ritagliando un pezzo delle dimensioni desiderate a partire da un rotolo di Grafoil grado GTJ. Questi elettrodi necessitano di essere puliti immergendoli in etanolo al 99.8 % per rimuovere polvere e altri contaminanti. Trascorsi 10 – 15 minuti, si asciugano delicatamente gli elettrodi con carta da filtro e successivamente si pongono in stufa per il minimo tempo necessario a far evaporare le ultime tracce di etanolo. Durante le operazioni di preparazione e pulizia è necessario l'uso dei guanti per evitare di toccare a mani nude la superficie elettrochimicamente attiva, con conseguenti disomogeneità di deposizione sulla superficie di Grafoil del film di LDH. Infine, poco prima di essere utilizzati, si delimita l'area degli elettrodi con del teflon per assicurarsi di avere la stessa area geometrica per tutte le misure (Figura 3.3.).

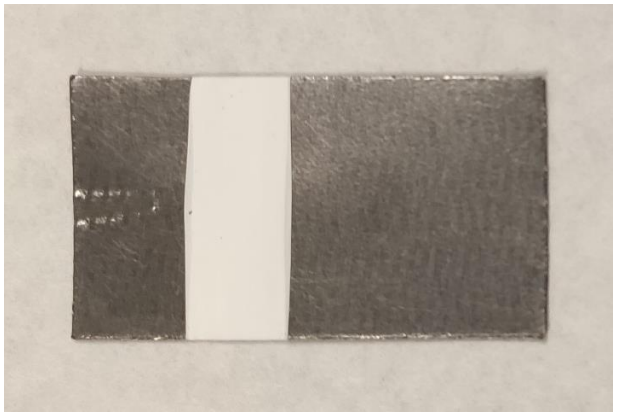

Figura 3.3. Elettrodo di Grafoil dove si è delimitata l'area geometrica con l'applicazione del teflon.

Le dimensioni di tali elettrodi vanno da un'area di 1 cm^2 fino a 9 cm^2 per faccia a seconda di cosa si sta investigando. I primi si utilizzano durante lo studio delle componenti singole, mentre i secondi si utilizzano per lo studio dei capacitori ibridi sia in fase liquida che in fase solida; in particolar modo, avere un elettrodo di 3 cm di lato risulta particolarmente comodo per l'assemblaggio dei capacitori ibridi in

fase solida (vedi sezione 3.7.). Elettrodi con un lato maggiore di 3 cm risultano di difficile utilizzo, in quanto troppo grandi per poter essere ospitati all'interno della cella elettrochimica.

3.6. Modifica degli elettrodi

Nei seguenti paragrafi si espongono i vari metodi coi quali si procede alla modifica della superficie elettrodica.

3.6.1. Elettrodeposizione su Pt

Per la soluzione contenente Co e Al nitrati la tecnica consiste nell'applicazione di 2 cicli di CV nell'intervallo di potenziale tra - 1.3 V e 0.0 V con una velocità di scansione di 20 mV/s ad una cella a tre elettrodi così composta: WE: disco platino, CE: rete di platino, RE: SCE e come soluzione elettrolitica quella contenente i composti da elettrodepositare (preparata come descritto nelle sezioni 3.4.1. e 3.4.2.). Al termine della CV, si lavano delicatamente gli elettrodi con acqua mono-distillata e si passa alla caratterizzazione del CME appena ottenuto. La stessa procedura si applica alla soluzione contenente Co e Fe nitrati, operando però ad una velocità di scansione pari a 30 mV/s.

Prima della modifica degli elettrodi si deve controllare che sul WE di Pt non siano rimaste tracce di acido solforico, in quanto la sua presenza impedisce la formazione dello strato di LDH. Ciò si può verificare se l'elettrodo non è stato accuratamente lavato durante la fase di pulizia.

3.6.2. Elettrodeposizione su Grafoil di LDH

Per la soluzione contenente Co e Al nitrati la tecnica consiste nell'applicazione di 2 cicli di CV nell'intervallo di potenziale compreso tra - 1.3 V e 0.0 V con una velocità di scansione di 30 mV/s ad una cella a tre elettrodi così composta: WE: Grafoil, rete di platino come CE, SCE come RE e come soluzione elettrolitica quella contenente i composti da elettrodepositare (preparata come descritto nelle sezioni 3.4.1. e 3.4.2.). Al termine della CV, si lavano delicatamente gli elettrodi con acqua mono-distillata e si passa alla caratterizzazione del CME appena ottenuto. La stessa procedura si applica alla soluzione contenente Co e Fe nitrati, operando però ad una velocità di scansione pari a 40 mV/s.

3.6.3. Elettrodeposizione su Grafoil di PEDOT:PSS

Per l'elettrodeposizione del PEDOT:PSS su Grafoil si procede applicando 50 cicli di CV nell'intervallo di potenziale compreso tra 0.0 V e 1.2 V con una velocità di scansione di 100 mV/s ad una cella a tre elettrodi cosí composta: WE: Grafoil, rete

di platino come CE, SCE come RE e come soluzione elettrolitica quella contenente i composti da elettrodepositare (preparata come descritto nella sezione 3.4.3.). Al termine dei 50 cicli, si lavano delicatamente gli elettrodi con acqua mono-distillata e si passa alla caratterizzazione del CME appena ottenuto.

3.7. Assemblaggio del capacitore ibrido LDH/PEDOT:PSS in fase solida

In questa sezione si espone la metodologia con cui si sono preparati i singoli componenti e si è proceduto al loro assemblaggio per la costruzione del capacitore ibrido LDH/PEDOT:PSS in fase solida.

3.7.1. Preparazione della componente anodica e catodica

Lo step più importante per la fabbricazione del capacitore ibrido in fase solida è la preparazione della componente anodica e catodica. Per la modifica degli elettrodi si procede come descritto nelle sezioni 3.6.2. e 3.6.3.; mentre, per la loro caratterizzazione si procede come descritto nelle sezioni 3.8.1.1. e 3.8.1.2. La produzione della componente catodica a base di LDH si deve eseguire nello stesso giorno dell'assemblaggio del capacitore ibrido in quanto si è osservato che gli LDH sono efficienti come materiale catodico sono se impiegati entro le 24 h dalla preparazione del Grafoil modificato; mentre la componente anodica modificata con PEDOT:PSS si può preparare in anticipo senza restrizioni.

Una volta ultimata la caratterizzazione delle due componenti si procede alla rimozione del teflon ed al loro lavaggio con acqua mono-distillata. Durante questa operazione bisogna porre attenzione a non direzionare il getto d'acqua della spruzzetta direttamente sulla superficie con il modificante, ma farla defluire delicatamente partendo dalla parte non modificata; ciò serve ad evitare che lo strato di modificante si stacchi accidentalmente, rendendo l'elettrodo inadeguato per le successive operazioni.

Successivamente si asciugano gli elettrodi a temperatura ambiente e, se presente un eccesso di acqua, ci si può aiutare usando un pezzo di carta da filtro appoggiato perpendicolarmente ai bordi dell'elettrodo stesso.

Ultimata l'asciugatura, si procede con la rimozione di una parte della superficie modificata; tale operazione si rende necessaria per garantire una buona adesione delle cornici di PDMS. Partendo da un elettrodo di area 9 cm^2 si rimuovono 5 mm di modificante per lato producendo un'area di 4 cm^2 al centro del foglio di Grafoil, come mostrato in Figura 3.4. Per una rimozione corretta ed ottimale del modificante ci si può aiutare con un calibro per le misurazioni ed una spatola per

l'eliminazione del materiale. Durante questa operazione si pone attenzione a non applicare una pressione eccessiva con la spatola, in quanto il Grafoil è facilmente sfaldabile.

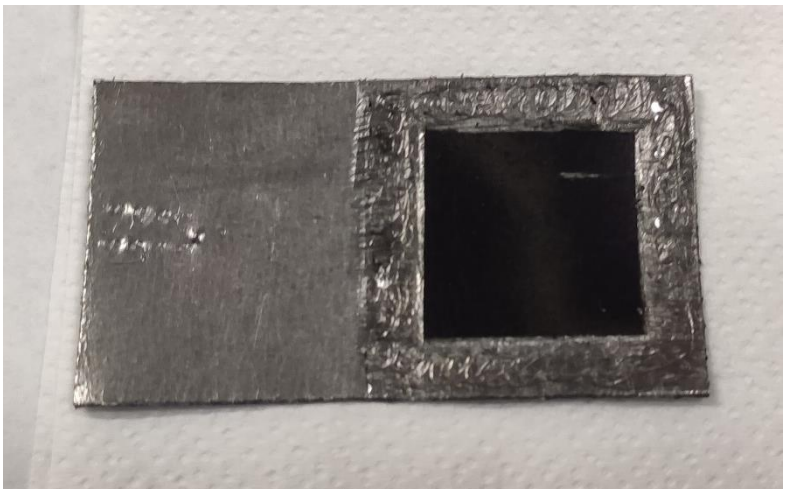

Figura 3.4. Elettrodo di Grafoil dove si è rimosso l'eccesso di modificante ai bordi con l'aiuto di una spatola di laboratorio. Durante l'operazione di rimozione dell'eccesso di modificante si deve prestare attenzione alla pressione applicata per evitare la rottura del foglio di Grafoil.

3.7.2. Preparazione del gel polimerico di PVA$_I$

Per la preparazione del gel polimerico di PVA$_I$ si procede come segue: si pongono 1.7 g di PVA$_I$ ($\overline{M_w}$~205000) e 0.1491 g di KCl in un matraccio da 20 mL portando a volume con la soluzione di KOH 0.1 M. Si introduce nel matraccio un'ancoretta magnetica e lo si mette su una piastra riscaldante ad una temperatura compresa tra i 150 e 160˚C, sotto agitazione moderata per 45-60 minuti.

Il matraccio, una volta messo sulla piastra va controllato costantemente, in quanto il PVA$_I$ scaldandosi e amalgamandosi con gli altri componenti può dare inizio a fenomeni di swelling che possono portare alla fuoriuscita di materiale dal matraccio stesso; per limitare questi fenomeni si può abbassare la temperatura intorno ai 120 – 130˚C mantenendo sempre un'agitazione moderata.

Il gel risulta pronto una volta che tutti i fiocchi di polimero si sono sciolti completamente; a quel punto si può rimuovere il matraccio dalla piastra e lo si può versare in una Petri di vetro. Una volta versato, si lascia il gel a temperatura ambiente per circa 24 h per far evaporare l'acqua in eccesso e raggiungere la consistenza desiderata. La consistenza del gel deve essere tale da permettere

una sua agevole applicazione all'interno della cornice di PDMS permettendo una completa copertura della superficie modificata dei due elettrodi del capacitore ibrido. Il gel deve essere usato entro e non oltre il giorno dopo la sua produzione, in quanto se si verifica un'eccessiva evaporazione d'acqua, la consistenza del gel stesso non è più adeguata allo scopo.

3.7.3. Preparazione del collante e delle cornici di PDMS

Il PDMS viene utilizzato sia come collante che come polimero flessibile per la produzione di cornici che devono agire come contenitori del gel per il capacitore ibrido in fase solida. La composizione di tale materiale è dipendente dalla funzione che deve svolgere: se si usa come collante, il rapporto tra PDMS e reticolate è 7:3 (w/w) in quanto si deve verificare una rapida reticolazione senza colature all'interno dell'area elettroattiva; mentre, se si usa come materiale per la fabbricazione di cornici, il rapporto tra PDMS e reticolante è 9:1 (w/w). Tale rapporto garantisce la flessibilità necessaria al componente finito.

Per la preparazione del collante si prelevano 0.7 g di PDMS e 0.3 g di reticolante; si mescolano tali componenti per cinque minuti per renderli pronti all'utilizzo.

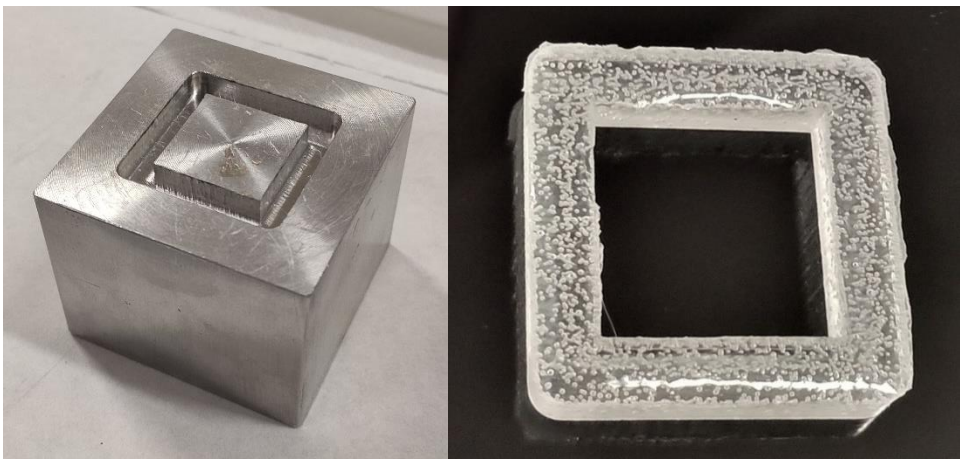

Figura 3.5. A sinistra lo stampo in alluminio per la produzione delle cornici di PDMS e a destra una cornice di PDMS pronta all'utilizzo. Le bolle d'aria presenti all'interno della cornice si formano durante il processo di riscaldamento sulla piastra. Nonostante la loro presenza le prestazioni del componente finito non vengono alterate.

Per la produzione di una cornice si prelevano 2 g di PDMS e 0.22 g di reticolante; si mescolano i componenti per cinque minuti e si versano nello stampo precedentemente scaldato intorno ai 150 – 200˚C. Si mantiene lo stampo col

PDMS sulla piastra finché il polimero non si è solidificato del tutto. Una volta lasciato raffreddare lo stampo si può procedere alla rimozione della cornice con l'ausilio di spatole da laboratorio.

L'utilizzo dello stampo in alluminio (visibile in Figura 3.5.) permette di avere l'area interna alle cornici costante (4 cm^2 come l'area del foglio di Grafoil modificato) cosa che potrebbe essere difficile da riprodurre tagliando a mano il PDMS. L'area costante e ben definita, oltre al mero motivo di avere i bordi ben rifiniti, è importante anche per il confronto dei dati raccolti, in quanto consente di poter paragonare le prestazioni di dispositivi diversi.

3.7.4. Montaggio e consolidamento dei componenti

Una volta che tutte le componenti sono pronte (catodo, anodo, gel di PVA_I, cornice e collante di PDMS) si procede al montaggio vero e proprio del capacitore ibrido in fase solida.

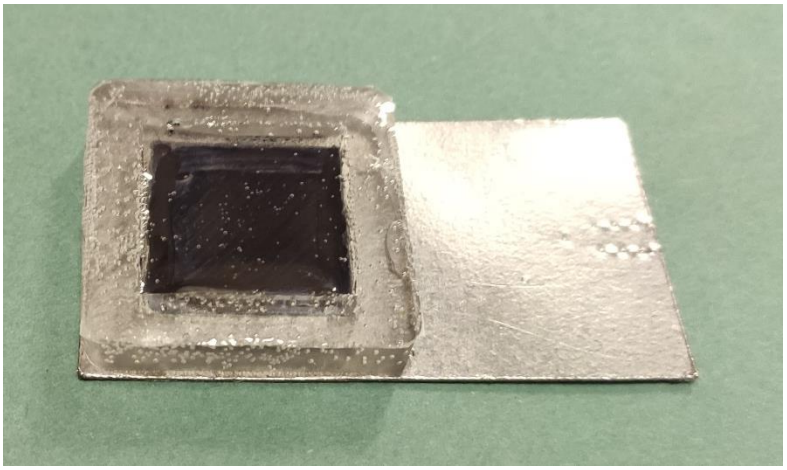

Figura 3.6. Prima fase di preparazione del capacitore ibrido in fase solida. Come si può vedere, è stata applicata la cornice e versato il gel polimerico all'interno dopo la reticolazione del collante per favorire l'adesione della cornice.

Per prima cosa si procede con l'applicazione del collante sulla parte di elettrodo dove si è rimosso l'eccesso di modificante; questa operazione non necessita di una grande quantità di collante, l'importante è che sia uniformemente distribuito in modo tale da sigillare perfettamente la cornice all'elettrodo. Durante l'applicazione del collante è preferibile operare ai bordi dell'elettrodo, in modo tale che, quando si appoggia la cornice, il PDMS non venga a contatto con l'area elettroattiva. Dopo di che, si appoggia la cornice sul collante facendo attenzione a non farla scivolare

all'interno della superficie modificata del Grafoil. Una volta applicato il collante e la cornice come in Figura 3.6. si pone in stufa per due ore per consentire al PDMS di reticolare e di consolidare i due componenti.

Finita la reticolazione del collante, si preleva l'elettrodo dalla stufa e si procede con l'introduzione del gel all'interno della cornice di PDMS. Il livello del gel deve essere a filo con la parte superiore della cornice, in quanto deve essere in contatto anche con il secondo elettrodo che verrà incollato sopra.

A questo punto si applica un'altra volta il collante sulla parte superiore della cornice, con le stesse precauzioni adottate in precedenza; fatto ciò, si pone il secondo elettrodo con l'area modificata, precedentemente rifinita, rivolta verso il gel polimerico come mostrato in Figura 3.7. Fatto ciò, si attende che il collante consolidi i componenti; per questa operazione non si può ricorrere all'uso della stufa in quanto il gel polimerico, contenente ancora dell'acqua, può formare delle bolle all'interno del dispositivo che potrebbero alterarne la caratterizzazione e, di conseguenza, anche la prestazione. Conclusa anche l'ultima fase di reticolazione il capacitore ibrido è pronto all'uso.

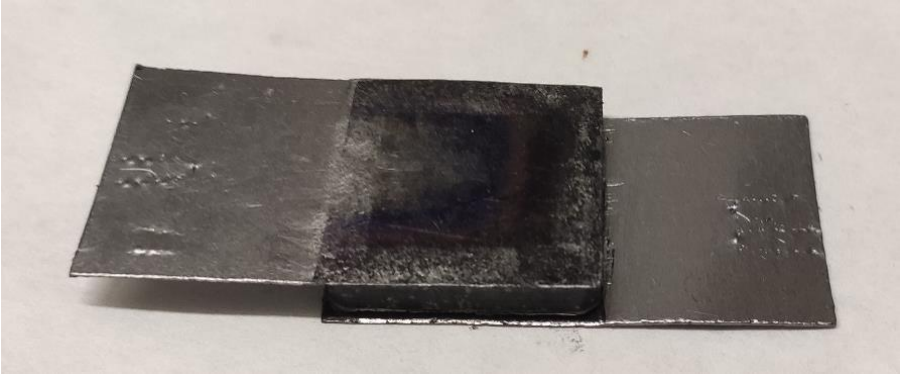

Figura 3.7. Capacitore ibrido in fase solida nella sua interezza. Tutte le sue componenti sono state montate e consolidate tra loro per renderlo pronto all'utilizzo.

3.8. Caratterizzazione

Nei paragrafi di questa sezione si riportano i parametri e le metodologie con i quali vengono analizzati i campioni per via elettrochimica, inoltre si descrive la procedura per il calcolo della capacitanza specifica e la metodologia di preparazione dei campioni per le analisi XRD, SEM ed EDX.

3.8.1. Voltammetrie cicliche

Le voltammetrie cicliche vengono registrate per verificare la riproducibilità della modifica dell'elettrodo; inoltre, si rendono necessarie per la caratterizzazione degli LDH e dei capacitori ibridi per valutarne la stabilità a varie velocità di scansione.

3.8.1.1. LDH come singolo componente su Grafoil

Tutte le caratterizzazioni mediante CV degli LDH testati in questo lavoro sono state svolte in KOH 0.1 M, usando come RE lo SCE, come CE la rete di Pt e come WE un elettrodo di Grafoil. La caratterizzazione degli LDH di Co/Al su Grafoil consiste nell'applicazione di un programma di potenziale con le seguenti caratteristiche:

CV n°	High E [V]	Low E [V]	Scan Rate [V/s]	Sample Interval [V]
1	0.50	0.10	0.001	0.001
2	0.55	0.00	0.005	0.001
3	0.55	0.00	0.010	0.001
4	0.55	0.00	0.025	0.001
5	0.60	0.00	0.050	0.001
6	0.80	-0.10	0.100	0.002

Mentre, per gli LDH di Co/Al intercalati ERGO su Grafoil i parametri sono i seguenti:

CV n°	High E [V]	Low E [V]	Scan Rate [V/s]	Sample Interval [V]
1	0.48	0.15	0.001	0.001
2	0.50	0.10	0.005	0.001
3	0.55	0.00	0.010	0.001
4	0.55	0.00	0.025	0.001
5	0.55	0.00	0.050	0.001
6	0.60	0.00	0.100	0.002
7	0.65	0.00	0.250	0.005

Per la caratterizzazione degli LDH di Co/Fe su Grafoil la programmata di potenziale ha le seguenti caratteristiche:

CV n°	High E [V]	Low E [V]	Scan Rate [V/s]	Sample Interval [V]
1	0.25	0.05	0.001	0.001
2	0.40	-0.10	0.005	0.001
3	0.50	-0.10	0.010	0.001
4	0.50	-0.10	0.025	0.001
5	0.50	-0.10	0.050	0.001
6	0.55	-0.20	0.100	0.002
7	0.55	-0.20	0.250	0.005
8	0.55	-0.25	0.500	0.010
9	0.65	-0.40	0.750	0.015
10	0.65	-0.40	1.000	0.020

Mentre, per gli LDH di Co/Fe intercalati con ERGO su Grafoil i parametri sono i seguenti:

CV n°	High E [V]	Low E [V]	Scan Rate [V/s]	Sample Interval [V]
1	0.40	0.00	0.001	0.001
2	0.40	-0.05	0.005	0.001
3	0.50	-0.10	0.010	0.001
4	0.50	-0.10	0.025	0.001
5	0.50	-0.10	0.050	0.001
6	0.50	-0.10	0.100	0.002
7	0.50	-0.10	0.250	0.005
8	0.55	-0.20	0.500	0.010
9	0.60	-0.25	0.750	0.015
10	0.65	-0.35	1.000	0.020

Per quanto riguarda i parametri non presenti nelle tabelle, essi sono stati scelti in base alla misura in corso: la sensibilità ed il numero di segmenti aumentano con l'aumentare della velocità di scansione; mentre altri parametri come il potenziale di inizio, la polarità della prima scansione ed il quiet time sono rimasti costanti, rispettivamente con valori di 0.00 V, positiva e 2 s.

Per gli LDH come singoli componenti sono state eseguite ulteriori caratterizzazioni tramite CV al fine di individuare gli intervalli di potenziale da applicare nei cicli di

carica-scarica. Tali misure si svolgono come segue: per gli LDH di Co/Al con e senza ERGO si applica una CV da - 0.10 V a + 0.40 V con una velocità di scansione di 10 mV/s; mentre per gli LDH di Co/Fe con e senza ERGO si registra una CV da - 0.30 V a + 0.30 V sempre con una velocità di scansione di 10 mV/s. In ciascuna di queste misure si opera in KOH 6.0 M, utilizzando un RE di Hg/HgO e come CE la rete di Pt; inoltre, prima di iniziare la registrazione si degassa la cella con un flusso di azoto per almeno 15 minuti per eliminare l'ossigeno che nell'ambiente molto alcalino, potrebbe compromettere le prestazioni dei componenti andando ad ossidare lo strato di LDH. Il flusso di azoto si mantiene poi costante per tutta la durata delle misure.

3.8.1.2. PEDOT:PSS su Grafoil

Le CV per la caratterizzazione del PEDOT:PSS su Grafoil si sono svolte con i seguenti parametri: range di potenziale da - 1.2 V a 0.0 V con una velocità di scansione di 100 mV/s, soluzione elettrolitica costituita da KOH 6.0 M, utilizzando un Re di Hg/HgO e come CE la rete di Pt. Per quanto riguarda il PEDOT:PSS come componente singolo non sono stati fatti ulteriori studi.

3.8.1.3. Capacitore ibrido LDH/PEDOT:PSS in soluzione

Per la caratterizzazione dei capacitori ibridi in soluzione si procede come segue: una volta modificati gli elettrodi, come descritto nelle sezioni 3.6.2. e 3.6.3., questi vengono introdotti nella cella elettrolitica collegando sia il canale del CE che quello del RE all'elettrodo modificato col PEDOT:PSS ed il canale del WE all'elettrodo modificato con gli LDH. Così facendo si va a misurare il potenziale del sistema riferendosi alla terra dato che si è passati da una configurazione a tre elettrodi ad una con due elettrodi. Nella cella si versano ~ 50 mL di soluzione di KOH 6.0 M e si esegue un degassaggio con azoto per 15 minuti prima di far partire le registrazioni; il flusso di azoto viene mantenuto per tutto l'arco di tempo richiesto dalle prove.

La caratterizzazione del capacitore ibrido Co/Al-LDH/PEDOT:PSS in soluzione consiste nell'applicazione di un programma di potenziale con le seguenti caratteristiche:

CV n°	High E [V]	Low E [V]	Scan Rate [V/s]	Sample Interval [V]
1	1.30	0.00	0.005	0.001
2	1.50	0.00	0.010	0.001
3	1.50	0.00	0.025	0.001
4	1.60	0.00	0.050	0.001
5	1.60	0.00	0.100	0.002
6	1.70	0.00	0.250	0.005

Per il capacitore ibrido Co/Al-LDH+GO/PEDOT:PSS in soluzione i parametri utilizzati sono gli stessi del suo corrispondente senza ERGO.

3.8.1.4. Capacitore ibrido LDH/PEDOT:PSS in fase solida

Per la caratterizzazione del dispositivo in fase solida si prende il dispositivo, fabbricato come indicato nella sezione 3.7., e lo si collega al potenziostato allo stesso modo del capacitore ibrido in soluzione, ovvero con il canale del RE e del CE collegati all'elettrodo modificato con il PEDOT:PSS ed il canale del WE collegato all'elettrodo con lo strato di LDH. In questo caso, non sono richiesti ulteriori passaggi in quanto il sistema è già completo e pronto all'utilizzo. Le caratterizzazioni del capacitore ibrido Co/Al-LDH/PEDOT:PSS in fase solida vengono svolte usando i seguenti parametri:

CV n°	High E [V]	Low E [V]	Scan Rate [V/s]	Sample Interval [V]
1	2.70	0.00	0.025	0.001
2	2.70	0.00	0.050	0.001
3	2.70	0.00	0.100	0.002
4	2.70	0.00	0.250	0.005
5	2.70	0.00	0.500	0.010
6	2.70	0.00	0.750	0.015
7	2.70	0.00	1.000	0.020

Per il capacitore ibrido Co/Al-LDH+GO/PEDOT:PSS in fase solida i parametri utilizzati sono gli stessi del suo corrispondente senza ERGO.

3.8.2. Curve di carica-scarica

Le curve di carica-scarica vengono registrate per valutare le prestazioni come accumulatori di energia degli elettrodi prodotti in questo lavoro di tesi. Inoltre, queste servono anche per testare la stabilità di tali prestazioni sul lungo termine.

Tutte le misure delle curve di carica-scarica si eseguono in KOH 6.0 M e con un costante flusso di azoto durante il corso delle prove, fatta eccezione per il dispositivo in fase solida.

3.8.2.1. LDH come singolo componente

Per le curve di carica-scarica degli LDH come singoli componenti si adottano i range di potenziale determinati con le voltammetrie cicliche dedicate; nel caso degli LDH a base di Co/Al, le curve galvanostatiche di carica scarica si registrano con i seguenti parametri:

Ciclo n°	Cathodic Current [A]	Anodic Current [A]	Number of Segment
1	0.001	0.001	7
2	0.005	0.005	9
3	0.010	0.010	9
4	0.020	0.020	11

I range di potenziale si mantengono costanti con i valori di High E Limit di 0.40 V e di Low E Limit di -0.10 V. Per gli LDH a base di Co/Al con ERGO i parametri utilizzati sono gli stessi del materiale che non contiene il nanomateriale di carbonio.

Le curve di carica-scarica degli LDH a base di Co/Fe si eseguono nelle stesse condizioni descritte per gli LDH a base di Co/Al; soltanto il range di potenziale è leggermente differente: High E Limit di 0.30 V e Low E Limit di - 0.30 V. In modo analogo si eseguono le curve di carica-scarica per gli LDH a base di Co/Fe intercalati con ERGO.

3.8.2.2. Capacitore ibrido LDH/PEDOT:PSS in soluzione

Le curve di carica scarica per il capacitore ibrido CoAl/PEDOT:PSS in soluzione, compresa la sua variante con ERGO, si registrano con gli stessi parametri usati per le misure degli LDH a base di Co/Al come singolo componente. Gli unici cambiamenti riguardano l'High E Limit con il valore di 1.50 V ed il Low E Limit con il valore di 0.00 V.

Inoltre, si registrano 5000 cicli di curve galvanostatiche di carica/scarica a 5 mA (sia come corrente anodica che catodica) mantenendo i range di potenziale tra

0.00 V e 1.50 V per valutare le prestazioni a lungo termine. I dati ottenibili da tale misura sono:

- Capacità specifica di scarica $C_{s,scarica}$; ricavabile usando la stessa formula citata nella sezione 3.8.3., sostituendo però i valori riferiti all'intero ciclo di carica/scarica con quelli relativi solamente al ciclo di scarica. La formula è la seguente:

$$C_{s,scarica} = \frac{i_{scarica} \cdot \Delta t_{scarica}}{A \cdot \Delta V}$$

- Efficienza di carica/scarica $E_{C/S}$; rapporto tra la capacità specifica di carica e quella di scarica, espresso in percentuale:

$$E_{C/S} = \frac{C_{s,carica}}{C_{s,scarica}} \cdot 100$$

- Conservazione della capacità specifica $C_{retention}$. Capacità del sistema, espressa in percentuale, di mantenere la capacità specifica in funzione del numero di cicli eseguito; ottenibile tramite il rapporto tra la capacità specifica di un dato ciclo e la capacità specifica del ciclo precedente:

$$C_{retention} = \frac{C_{s,n+1}}{C_{s,n}} \cdot 100$$

3.8.2.3. Capacitore ibrido LDH/PEDOT:PSS in fase solida

Per le curve di carica-scarica del capacitore ibrido Co/Al-LDH/PEDOT:PSS in fase solida si adottano i range di potenziale determinati con le voltammetrie cicliche di caratterizzazione: 2.70 V come High E Limit e 0.00 come Low E Limit; le curve di carica e scarica si registrano con i seguenti parametri:

Ciclo n°	Cathodic Current [A]	Anodic Current [A]	Number of Segment
1	0.005	0.005	9
2	0.010	0.010	9
3	0.020	0.020	11
4	0.030	0.030	13
5	0.040	0.040	15

Per il capacitore ibrido CoAl-LDH/PEDOT:PSS in fase solida i parametri utilizzati sono gli stessi del materiale che non contiene il nanomateriale di carbonio.

3.8.3. Calcolo della capacitanza specifica

La capacitanza specifica dei materiali testati viene calcolata con diversi metodi: dalle CV registrate a varie velocità di scansione e dalle curve galvanostatiche di carica/scarica registrate a varie intensità di corrente.

Il valore, espresso in F/cm^2, si può ricavare dalle CV in quanto la carica accumulata all'interno del materiale è collegata all'area sottesa nel voltammogramma. La formula per il calcolo di tale parametro è la seguente:

$$C_s = \frac{2 \cdot I}{A \cdot v}$$

Dove: I rappresenta l'integrale della corrente in funzione del potenziale, in pratica l'area sottesa nel voltammogramma ciclico, A è l'area dell'elettrodo modificata col film di LDH e v è la velocità di scansione.

Mentre per il calcolo della capacitanza specifica ricavabile dai cicli di carica/scarica la formula è la seguente:

$$C_s = \frac{i \cdot \Delta t}{A \cdot \Delta V}$$

Dove: i rappresenta l'intensità della corrente di carica/scarica, Δt è l'arco di tempo di carica/scarica, A è l'area dell'elettrodo modificata col film di LDH e ΔV è il range di potenziale entro il quale si svolge la misura.

3.8.4. Preparazione dei campioni per l'XRD, il SEM e l'EDX

I campioni per le analisi XRD si preparano nel seguente modo: si puliscono quattro diversi elettrodi di Pt e successivamente si modificano con i quattro tipi di LDH testati in questo lavoro di tesi, ovvero Co/Al e Co/Fe, ciascuna nella sua variante con e senza ERGO. A questo punto gli elettrodi modificati si lavano delicatamente con acqua mono-distillata e si pongono in una Petri con un disco di carta da filtro per asciugare l'acqua in eccesso.

Per quanto riguarda la preparazione dei campioni da analizzare con il SEM e l'EDX la procedura è la seguente: si preparano quattro diversi elettrodi di Grafoil e successivamente si modificano con i quattro tipi di LDH testati: Co/Al e Co/Fe ciascuna nella sua variante con e senza ERGO. Una volta modificati gli elettrodi si procede al loro lavaggio con acqua mono-distillata per eliminare i residui di

soluzione di deposizione sull'elettrodo. Una volta asciugati a temperatura ambiente, si fissano gli elettrodi in una Petri munita di carta da filtro senza ulteriori trattamenti.

4. Risultati e discussione

In questa sezione si illustrano i risultati ottenuti durante tutte le caratterizzazioni eseguite sui componenti e dispositivi testati nelle prove di laboratorio. Inoltre, si discutono le decisioni che hanno portato alla scelta del componente migliore e si espongono osservazioni e problematiche verificatesi durante i vari step del lavoro svolto.

4.1. Modifica degli elettrodi di Grafoil con gli LDH

L'elettrodo modificato è stato preparato secondo modalità già studiate in lavori precedenti sfruttando un metodo potenziodinamico (CV) per l'elettrodeposizione degli LDH come descritto nella sezione 3.6. A titolo di esempio, nella Figura 4.1. si può vedere una CV relativa alla deposizione degli LDH a base di Co e Al da una soluzione elettrolitica contenente solo i nitrati dei due metalli; si può osservare la riduzione dei nitrati nella zona compresa tra i -0.7 V ed i -1.3 V. Questo processo comporta, come descritto dalle reazioni esposte nella sezione 1.2.2.1., ad un innalzamento del pH della soluzione che passa da leggermente acido a basico nell'intorno dell'elettrodo; la produzione degli ioni OH^- porta alla precipitazione degli idrossidi dei metalli sotto forma di LDH sull'elettrodo di lavoro.

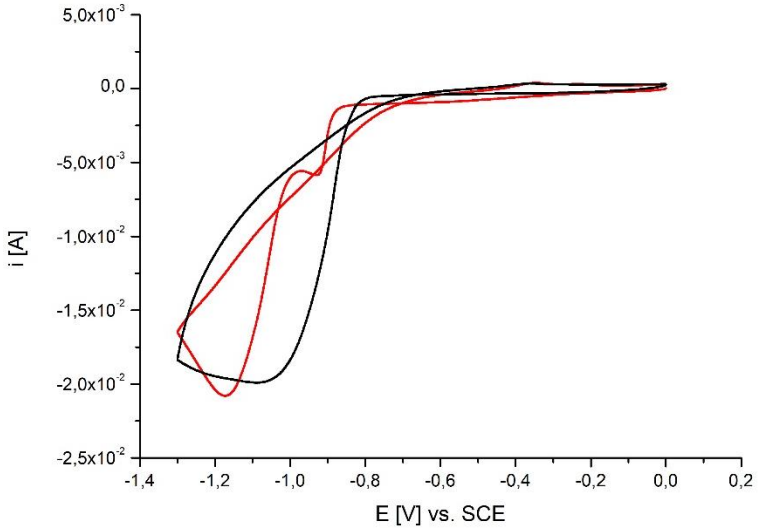

Figura 4.1. Esempio di CV relativi alla precipitazione su Grafoil degli LDH a base di Co e Al registrati a 30 mV/s. Vengono evidenziati il primo ciclo in rosso ed il secondo in nero.

Nel caso della deposizione in presenza di GO, l'applicazione di un potenziale negativo non solo comporta la riduzione dei nitrati, ma anche permette la riduzione

del grafene ossido ad ERGO. Un esempio di CV relativi all'elettrodeposizione dello stesso LDH a base di Co e Al in presenza della sospensione di GO è visibile nella Figura 4.2.; in questa immagine sono osservabili piccole differenze rispetto alla Figura 4.1., a conferma del fatto che una soluzione di deposizione diversa comporta sensibili variazioni nel comportamento redox.

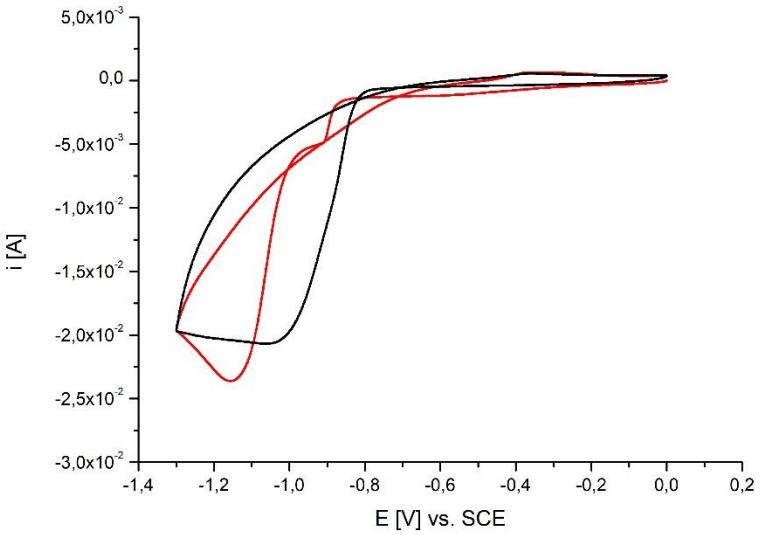

Figura 4.2. Esempio di CV relativi alla precipitazione su Grafoil del LDH a base di Co e Al in presenza di GO registrati a 30 mV/s. Vengono evidenziati Il primo ciclo in rosso ed il secondo in nero.

Tali differenze sono messe in risalto nella Figura 4.3., dove si confronta il primo ciclo di CV relativo all'elettrodeposizione del LDH a base di Co e Al sia in presenza che in assenza di GO.

La prima cosa che si nota è che, a parità di area elettroattiva, la densità della corrente intorno ai - 1.16 V è più alta quando nella soluzione di elettrodeposizione è presente il GO e contemporaneamente il picco si registra a potenziali leggermente meno catodici. L'incremento della corrente di riduzione è sicuramente da attribuire alla riduzione del GO che compete con il nitrato e l'acqua nello scambio di elettroni con l'elettrodo.

La seconda differenza è meno accentuata, ma è visibile analizzando il picco intorno ai - 0.9 V: nel caso in cui l'ERGO non è presente in soluzione il picco è molto più netto e potrebbe essere attribuito ad una pre-riduzione dei nitrati adsorbiti sul Grafoil, viceversa il presenza di ERGO il picco praticamente sparisce, mentre il picco principale di riduzione cade a potenziali meno catodici perché il GO è il primo composto ad essere coinvolto nel processo di [109].

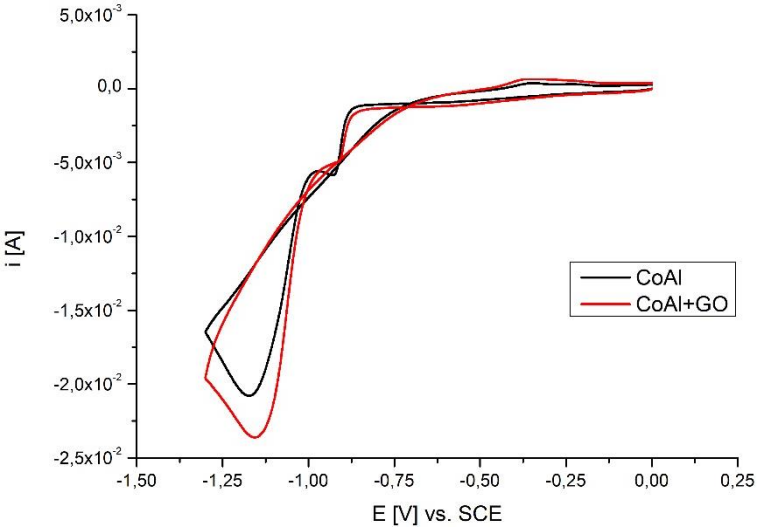

Figura 4.3. Confronto tra i primi cicli delle elettrodeposizioni su Grafoil del LDH a base di Co e Al in assenza (in nero) e in presenza di GO (in rosso) registrati a 30 mV/s. Come si può notare, la presenza di ERGO porta ad un moderato cambiamento della CV.

I secondi cicli dell'elettrodeposizione del LDH a base di Co e Al in assenza e presenza di GO sono visibili in Figura 4.4.

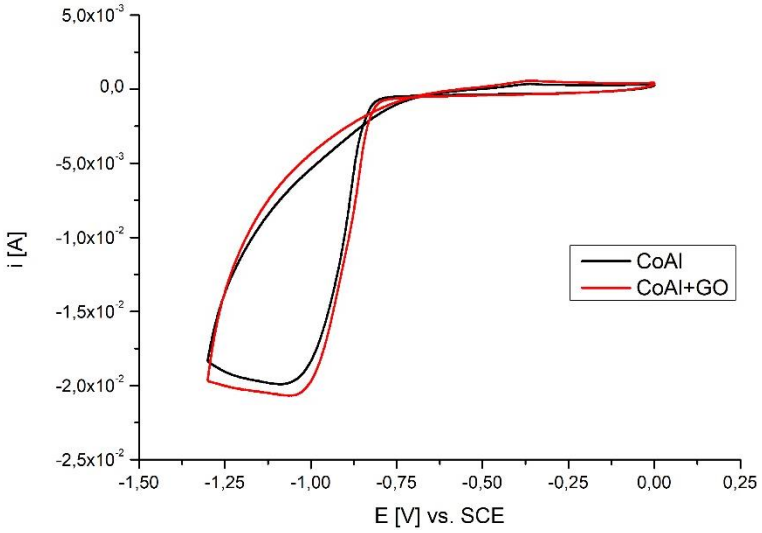

Figura 4.4. Confronto tra i secondi cicli delle deposizioni su Grafoil del LDH a base di Co e Al in assenza (in nero) e in presenza di ERGO (in rosso) registrati a 30 mV/s. Come si può notare, la presenza di ERGO porta ad un leggero cambiamento della CV.

In questo caso, a differenza del primo ciclo, la differenza tra i due responsi risiede solamente nell'incremento dell'intensità di corrente catodica in presenza di GO che presenta ancora il picco anticipato a - 1.05 V, rispetto a - 1.08 V in assenza di GO.

Per quanto riguarda le considerazioni sulle elettrodeposizioni degli LDH a base di Co e Fe eseguite con e senza GO, anche in questo caso i responsi registrati durante i primi cicli sono diversi da quelli dei secondi. In particolare, non si nota il pre-picco di riduzione e la corrente di riduzione è più intensa e con un picco a potenziali meno catodici in presenza di GO, come nel caso precedente, ma complessivamente tutto il sistema si registra a valori meno catodici (come visibile in Figura 4.5.a. per il LDH a base di Co e Fe elettrodepositato senza GO e in Figura 4.5.b. per il LDH elettrodepositato in presenza di GO.

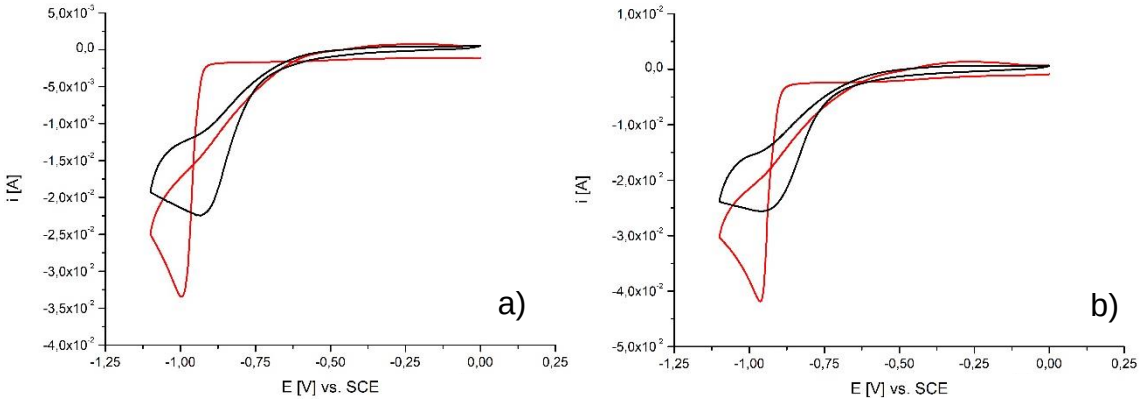

Figura 4.5. CV di deposizione su Grafoil registrate a 40 mV/s per gli LDH a base di Co e Fe senza GO a); e con GO b). Il primo ciclo è stato evidenziato in rosso ed il secondo in nero.

A differenza della deposizione con Al, la riduzione dei nitrati durante l'elettrodeposizione degli LDH contenenti Fe si verifica a potenziali meno catodici, come già detto sopra (intorno a - 1.0 V nel primo ciclo e - 0.93 V nel secondo [110]) come si vede in Figura 4.5. Anche in questo caso, si notano delle differenze tra l'elettrosintesi condotta in presenza ed assenza di GO nella soluzione.

Tali differenze sono messe in risalto nella Figura 4.6., dove si confronta il primo ciclo di CV relativo all'elettrodeposizione del LDH a base di Co e Fe sia in presenza che in assenza di GO.

Come si nota, la presenza del GO cambia in modo notevole la densità di corrente che fluisce nel sistema; inoltre, nella zona tra - 0.9 V e - 1.0 V si registra un anticipo del potenziale di onset della riduzione dei nitrati in presenza di GO ed anche il potenziale del picco di riduzione passa da - 0.99 V quando il GO è assente a - 0.93 V quando è presente. Ciò rappresenta un vantaggio dal punto di vista elettrochimico in quanto si opera a potenziali più bassi.

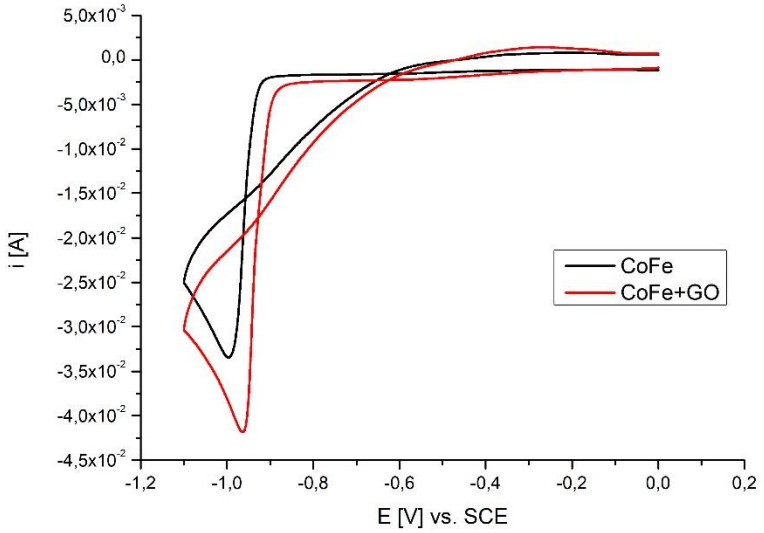

Figura 4.6. Confronto tra i primi cicli delle elettrodeposizioni su Grafoil del LDH a base di Co e Fe in assenza (in nero) e in presenza di GO (in rosso) registrati a 40 mV/s. Come si può notare, la presenza di ERGO porta ad un moderato cambiamento della CV.

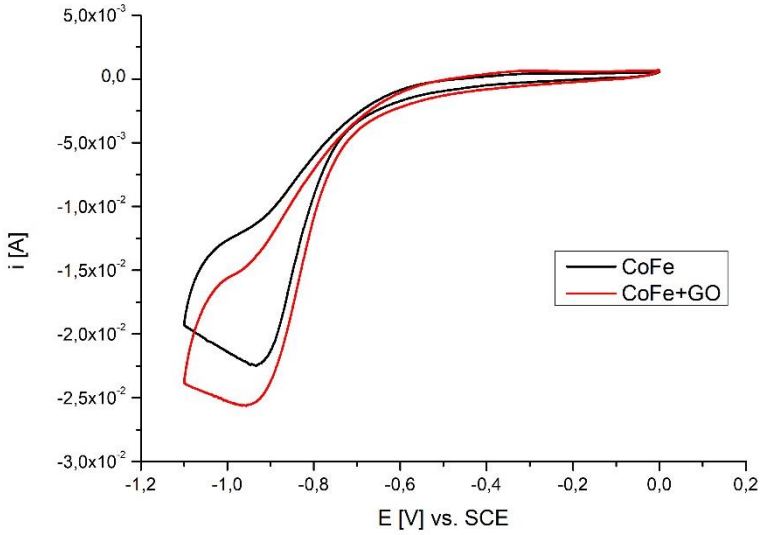

Figura 4.7. Confronto tra i secondi cicli delle deposizioni su Grafoil del DH a base di Co e Fe in assenza (in nero) e in presenza di ERGO (in rosso) registrato a 40 mV/s. Come si può notare, la presenza di ERGO porta ad un moderato cambiamento della CV.

I secondi cicli dell'elettrodeposizione del LDH a base di Co e Fe in assenza e presenza di GO sono visibili in Figura 4.7. In questo caso, a differenza del primo ciclo, la differenza tra i due responsi risiede solamente nell'incremento dell'intensità di corrente catodica in presenza di GO ed in un lievissimo anticipo dell'onset del potenziale di riduzione.

Prima di proseguire con la caratterizzazione del materiale, è stata svolta la verifica della riproducibilità della tecnica di elettrosintesi utilizzata. Tale parametro si valuta calcolando la deviazione standard delle aree sottese al grafico delle deposizioni. Tale valore statistico è stato calcolato come deviazione standard riferita alla popolazione. Nella Tabella 4.1. sono mostrate le medie dell'area sottesa al grafico delle deposizioni e le relative deviazioni standard (l'area è stata calcolata tenendo in considerazione tutti i cicli coinvolti in ciascuna elettrodeposizione). Come si può notare si è ottenuta una buona riproducibilità di modifica dell'elettrodo. In particolare, se si confronta la deviazione standard ottenuta nel caso di deposizione con e senza GO negli LDH di Co/Al, si nota come essa diminuisca in presenza del nanomateriale di carbonio; invece, se si esamina il dato statistico nel caso di deposizione con e senza GO negli LDH di Co/Fe, la tendenza è esattamente opposta. Indipendentemente da questo risultato, che forse è legato al fatto che le deposizioni sono state ripetute solo tre volte, le deviazioni standard relative sono comunque piccole a conferma della buona riproducibilità dell'elettrodeposizione su Grafoil.

Tabella 4.1. Valori dell'area sottesa al grafico di deposizione dei vari tipi di LDH testati, media e deviazione standard relativi a tali valori. I dati esposti sono espressi in Ampere [A].

Tipo di LDH	Area CV deposizione [A]	Media [A]	Deviazione standard σ	σ percentuale [%]
Co/Al nitrati	$3.20 \cdot 10^{-3}$	$3.2 \cdot 10^{-3}$	$0.2 \cdot 10^{-3}$	6.2
	$3.48 \cdot 10^{-3}$			
	$2.92 \cdot 10^{-3}$			
Co/Al nitrati + GO	$5.42 \cdot 10^{-3}$	$5.4 \cdot 10^{-3}$	$0.1 \cdot 10^{-3}$	1.8
	$5.30 \cdot 10^{-3}$			
	$5.64 \cdot 10^{-3}$			
Co/Fe nitrati	$1.753 \cdot 10^{-3}$	$1.75 \cdot 10^{-3}$	$0.03 \cdot 10^{-3}$	1.7
	$1.722 \cdot 10^{-3}$			
	$1.799 \cdot 10^{-3}$			
Co/Fe nitrati + GO	$2.87 \cdot 10^{-3}$	$2.9 \cdot 10^{-3}$	$0.2 \cdot 10^{-3}$	6.9
	$2.60 \cdot 10^{-3}$			
	$3.17 \cdot 10^{-3}$			

4.2. Caratterizzazione elettrochimica delle componenti catodiche

Una volta verificata la riproducibilità dell'elettrodeposizione su Grafoil, si è proceduto con la caratterizzazione delle componenti catodiche prese in esame; tale processo prevede i seguenti passaggi: registrazione dei CV, correlazione tra corrente e velocità di scansione in tali responsi, verifica della posizione dei picchi di ossidazione/riduzione in KOH 6.0 M e curve galvanostatiche di carica e scarica.

4.2.1. LDH a base di Co/Al nitrati

L'LDH testato per primo è stato quello con Co e Al elettrodepositato in presenza dei solo anioni nitrati; come passo iniziale è stata verificata la riproducibilità (visibile in Figura 4.8.a. ed in Tabella 4.3.) ed in seguito si è proceduto con la caratterizzazione a varie velocità di scansione. La riproducibilità è stata verificata calcolando la deviazione standard (riferita alla popolazione) dell'i_{pa}, dell'E_a e dell'area dell'ultimo ciclo di tre CV svolte a 10 mV/s di tre elettrodi diversi; come si può notare, già dalla sovrapposizione di tre CV svolte a 10 mV/s la riproducibilità è molto buona per cui si è passati alla caratterizzazione successiva; inoltre, si può notare come il sistema sia quasi reversibile in quanto il rapporto tra i_{pa} e i_{pc} è tendente a 1. Per dati più approfonditi sulla riproducibilità e sulla reversibilità si veda la sezione 4.2.2.

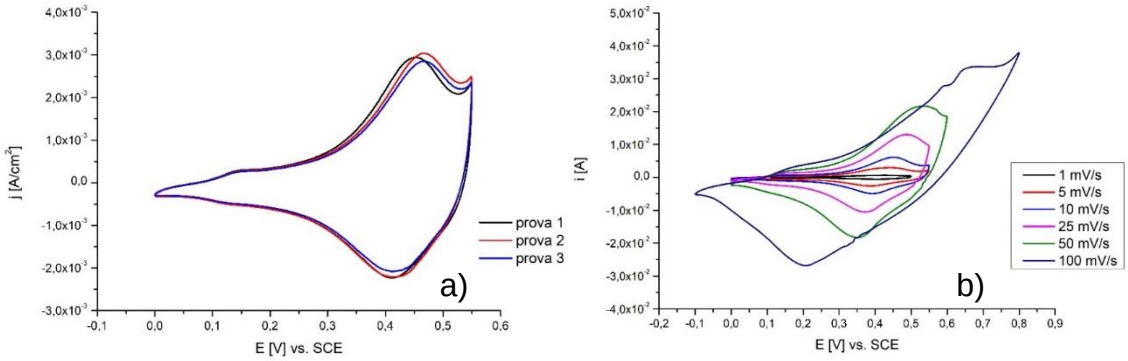

Figura 4.8. a) Sovrapposizione di tre CV svolte a 10 mV/s del LDH a base di Co e Al. Come si può notare, la posizione del picco anodico è stabile intorno ai 0.46 V; b) caratterizzazione dello stesso LDH a varie velocità di scansione.

Come si può vedere in Figura 4.8.b. lo strato di LDH depositato su Grafoil mostra la tipica reattività della coppia redox del Co solo se non si supera la velocità di scansione di 100 mV/s; a velocità di scansione maggiori non sono più visibili i

picchi caratteristici degli ioni Co e ciò può essere dovuto all'elevata sovratensione da applicare per poterli vedere in quanto si dovrebbe superare il potenziale di scarica del solvente. All'aumentare della velocità di scansione si è reso necessario allargare la finestra di potenziale in quanto, essendo il processo redox che coinvolge i centri di Co non perfettamente reversibile, è necessaria una maggiore sovratensione per far avvenire il processo Faradico tipico degli LDH a base di Co:

$$LDH - Co(II) + HO^-_{(aq)} \rightleftarrows \mathrm{LDH(OH)} - Co(III) + e^-$$

$$LDH - Co(III) + HO^-_{(aq)} \rightleftarrows \mathrm{LDH(OH)} - Co(IV) + e^-$$

Una volta trovati i range di potenziale ed il limite superiore del valore della velocità di scansione, si è proceduto alla verifica dell'esistenza di una correlazione lineare tra la corrente di picco anodico (i_{pa}) e la velocità di scansione. Tale operazione si rende necessaria per definire il regime cinetico nel quale il sistema si trova in determinate condizioni sperimentali. I casi possibili sono due: regime di film sottile o regime sotto controllo diffusivo. Nel primo caso si ha che il trasferimento di carica, indotto dalla programmata di potenziale, è più lento del trasferimento di materia, in particolare degli ioni HO^-. Come conseguenza, si verifica che la corrente di picco anodico è proporzionale alla velocità di scansione. Nel caso in cui il sistema si trovi in regime diffusivo, si ha che lo stadio limitante è invece la diffusione degli ioni HO^- dal bulk della soluzione all'elettrodo modificato. Tale regime è descritto dall'equazione di Randles-Sevcik che stabilisce una relazione lineare tra la corrente di picco e la radice quadrata della velocità di scansione. Per verificare quale sia la correlazione esistente tra la i_{pa} e la velocità di scansione, si riporta in un grafico il valore della velocità di scansione (espressa in mV/s) o della radice di quest'ultimo valore sull'asse delle ascisse, mentre sull'asse delle ordinate i valori della i_{pa} corrispondente (espressa in A).

Come si può notare dalla Figura 4.9. e dalla prima riga della Tabella 4.2. considerando tutti i punti del grafico, cioè tutte le i_{pa} da 1 a 100 mV/s, si ha una migliore correlazione del valore della corrente con la radice quadrata della velocità di scansione, come stabilito dal valore maggiore di r^2.

Per migliorare il valore di r^2 è stato diviso il grafico in due settori: il primo da 1 a 10 mV/s ed il secondo da 25 a 100 mV/s. Anche in questo caso è stata verificata la correlazione della i_{pa} sia con la della velocità di scansione che con la sua radice

quadrata ed i risultati (visibili in Tabella 4.2.) evidenziano che: a basse velocità di scansione, cioè nel primo settore visibile in Figura 4.10.a., la i_{pa} è linearmente proporzionale alla velocità di scansione con un r^2 di 0.999 che è assimilabile a quello di una retta, quindi riconducibile al comportamento di un film sottile; mentre nel secondo settore a velocità di scansione più alte, mostrato in Figura 4.10.b., la linearità è verificata con la radice quadrata della velocità di scansione, indicando un comportamento tipico di un sistema sotto il controllo di un regime diffusivo.

Tabella 4.2. Valori di r^2 risultanti dalle correlazioni lineari per l'LDH a base di Co e Al elettrodepositato su Grafoil verificate tra i_{pa} e la velocità di scansione o la sua radice quadrata.

Punti considerati	r^2 della retta di interpolazione tra i_{pa} e ν	r^2 della retta di interpolazione tra i_{pa} e $\nu^{1/2}$
Totali	0.966	0.991
1° settore	0.999	0.944
2° settore	0.982	0.999

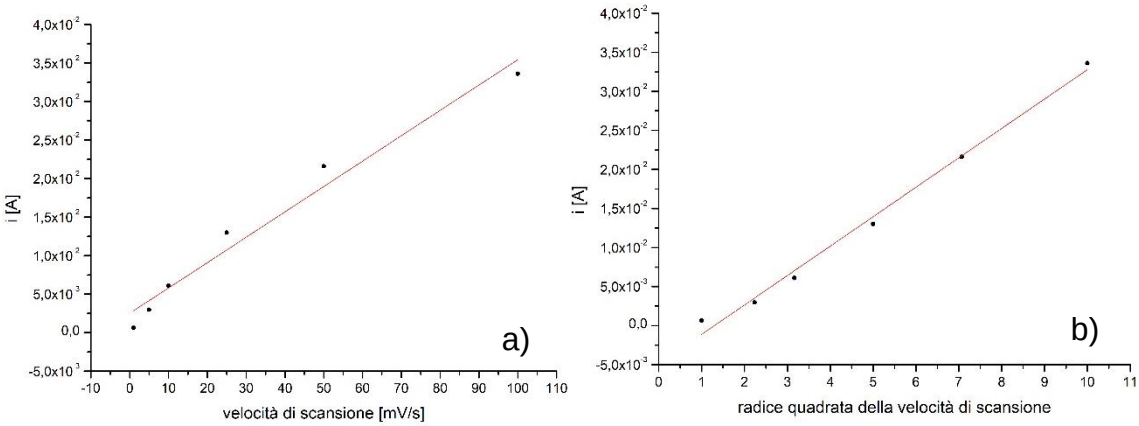

Figura 4.9. a) Correlazione lineare tra i_{pa} e velocità di scansione per l'LDH a base di Co e Al elettrodepositato su Grafoil; b) correlazione lineare della corrente di picco in funzione della radice quadrata della velocità di scansione.

Una volta ottenuta la dipendenza tra la i_{pa} e la velocità di scansione, si è proceduto a registrare una CV in KOH 6.0 M a 10 mV/s (visibile in Figura 4.11.) per verificare lo spostamento del potenziale di ossidazione/riduzione dell'LDH. Tale operazione si rende necessaria in quanto le curve galvanostatiche di carica e scarica vengono svolte in un ambiente diverso da quello di caratterizzazione, per cui il range di potenziale da applicare per tali curve non è lo stesso.

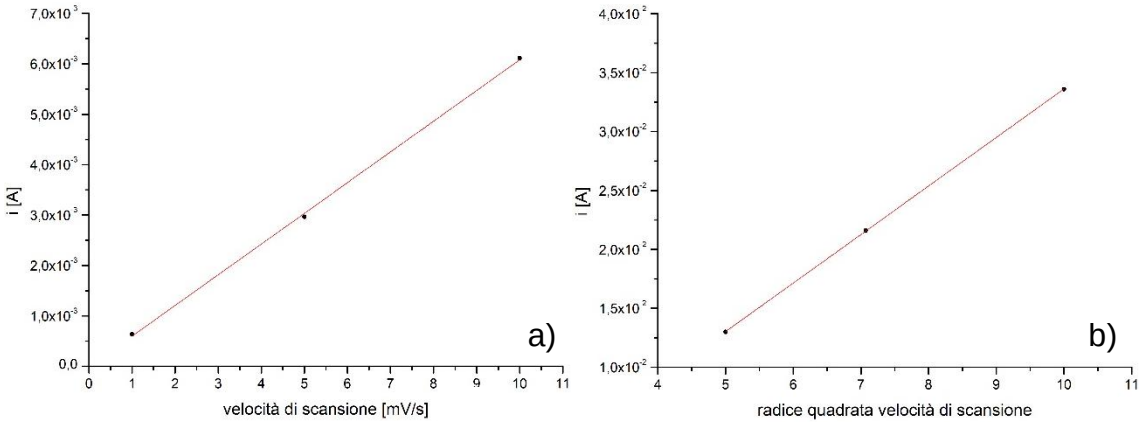

Figura 4.10. a) Correlazione lineare tra i_{pa} e velocità di scansione per l'LDH a base di Co e Al elettrodepositato su Grafoil, considerando solo i punti del primo settore; b) correlazione lineare della corrente di picco in funzione della radice quadrata della velocità di scansione solo per i punti del secondo settore.

Come si può vedere, il potenziale di ossidazione è passato da 0.46 V in KOH 0.1 M (Figura 4.8.) a 0.33 V in KOH 6.0 M (Figura 4.11.). In queste condizioni, si può notare come il sistema aumenti la sua reversibilità portando il rapporto tra i_{pa} e i_{pc} ad un valore molto vicino ad 1.

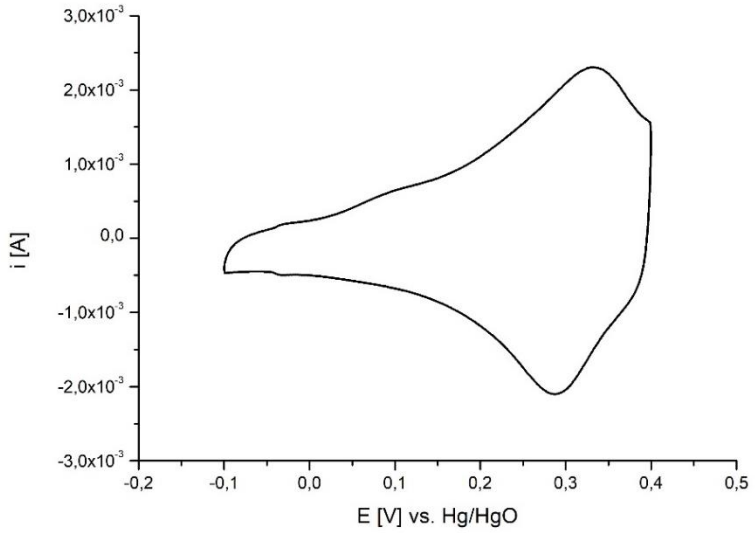

Figura 4.11. CV di verifica dello spostamento del potenziale di ossidazione/riduzione dell'LDH a base di Co e Al elettrodepositato su Grafoil in KOH 6.0 M. A differenza delle misure registrate in KOH 0.1 M si nota un anticipo del potenziale di ossidazione/riduzione ed un aumento della reversibilità del sistema.

I due fenomeni appena descritti si possono spiegare in quanto, essendo il processo redox che coinvolge i centri di Co pH dipendente l'aumento di concentrazione dello ione idrossido favorisce non solo la cinetica ma anche la termodinamica del processo.

Una volta verificato lo spostamento del potenziale di ossidazione/riduzione in KOH 6.0 M, si è proceduto con l'esecuzione delle curve galvanostatiche di carica/scarica. Come si può notare nella Figura 4.12., per i range di potenziale sono stati adottati - 0.10 V per il limite inferiore e 0.40 V per il limite superiore, come indicato dalla CV dedicata. Le curve sono state registrate a vari valori di intensità di corrente (1, 5, 10 e 20 mA) ed evidenziano come all'aumentare del valore della corrente imposto, il tempo totale di carica/scarica diminuisca e ciò si spiega in quanto il fattore limitante diventa la diffusione degli ioni dell'elettrolita.

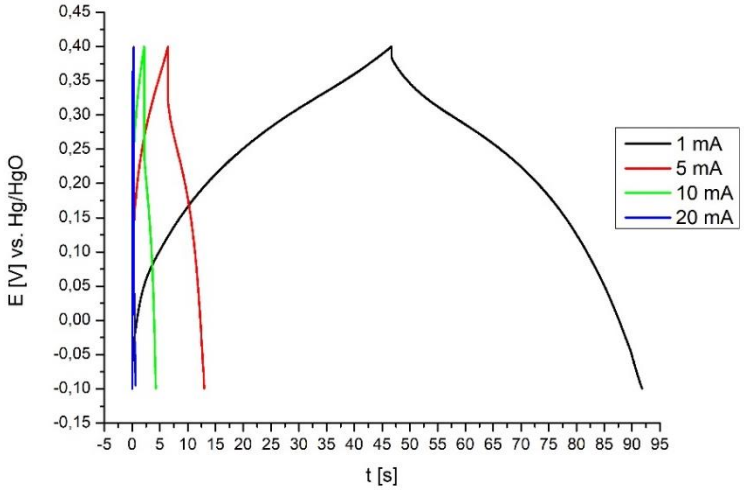

Figura 4.12. Curve galvanostatiche di carica/scarica registrate a vari valori di intensità di corrente dell'LDH a base di Co e Al elettrodepositato su Grafoil.

I dati ulteriori per descrivere il comportamento dell'LDH a base di Co e Al come ad esempio la capacitanza specifica, verranno esposti e spiegati in modo approfondito nella sezione 4.4.

4.2.2. Confronto tra LDH a base di Co/Al elettrodepositato in presenza e assenza di GO

Come nel caso precedente, il primo passo è stato la verifica della riproducibilità della deposizione per via potenziodinamica dell'LDH a base di Co e Al elettrodepositati in presenza di GO. Nella Figura 4.13.a. e nella Tabella 4.3. si può vedere che il metodo adottato per la sintesi porta ad una buona riproducibilità; inoltre, andando ad analizzare il rapporto tra i_{pa} e i_{pc} si nota che il sistema è più reversibile del caso in cui il GO non sia presente nella soluzione elettrolitica (Tabella 4.3.).

Tabella 4.3. Verifica della riproducibilità dell'elettrodeposizione valutata con la corrente di picco anodico i_{pa}, potenziale di picco anodico E_a e area sottesa al grafico della CV. Sono mostrati anche il valore medio del parametro e la relativa deviazione standard %. In ultima riga è riportato il rapporto tra la corrente di picco anodico e quella di picco catodico; tale valore è indice della reversibilità del sistema. Ogni dato è stato ricavato dalla CV registrata a 10 mV/s in KOH 0.1 M del rispettivo LDH.

	Co e Al			Co e Al + GO		
	Valori	Media	Dev. St.	Valori	Media	Dev. St.
i_{pa} [A]	$3.04 \cdot 10^{-3}$	$2.95 \cdot 10^{-3}$	$0.07 \cdot 10^{-3}$ (2.4 %)	$2.79 \cdot 10^{-3}$	$2.88 \cdot 10^{-3}$	$0.09 \cdot 10^{-3}$ (3.1 %)
	$2.87 \cdot 10^{-3}$			$2.85 \cdot 10^{-3}$		
	$2.94 \cdot 10^{-3}$			$3{,}01 \cdot 10^{-3}$		
E_a [V]	0.469	0.463	0.007 (1.5 %)	0.429	0.432	0.002 (0.5 %)
	0.467			0.433		
	0.454			0.434		
Area [A]	$1.11 \cdot 10^{-3}$	$1.08 \cdot 10^{-3}$	$0.03 \cdot 10^{-3}$ (2.8 %)	$1.10 \cdot 10^{-3}$	$1.12 \cdot 10^{-3}$	$0.02 \cdot 10^{-3}$ (1.8 %)
	$1.04 \cdot 10^{-3}$			$1.10 \cdot 10^{-3}$		
	$1.10 \cdot 10^{-3}$			$1.15 \cdot 10^{-3}$		
i_{pa}/i_{pc}	1.28			1.17		

Confrontando la riproducibilità degli LDH a base di Co/Al sintetizzate con e senza GO nella soluzione elettrolitica, si vede come in presenza di GO le deviazioni standard, ad eccezione di quella relativa alla i_{pa}, sono minori rispetto agli LDH a base di Co e Al elettrosintetizzati in assenza di GO. Si può pertanto affermare che l'elettrosintesi del sistema contenente l'ERGO all'interno della struttura abbia una riproducibilità migliore del sistema che non contiene il nanomateriale di carbonio.

Andando a confrontare l'ultimo ciclo delle CV registrate a 10 mV/s in KOH 0.1 M dell'LDH a base di Co e Al sintetizzate in presenza ed assenza di GO (Figura 4.13.b.), si nota come, a parità di area modificata, la presenza dell'ERGO abbassi leggermente la sovratensione necessaria al decorso del processo Faradico. Quest'ultimo aspetto rappresenta un vantaggio dal punto di vista elettrochimico, in quanto si ha la produzione di un segnale ad un potenziale minore.

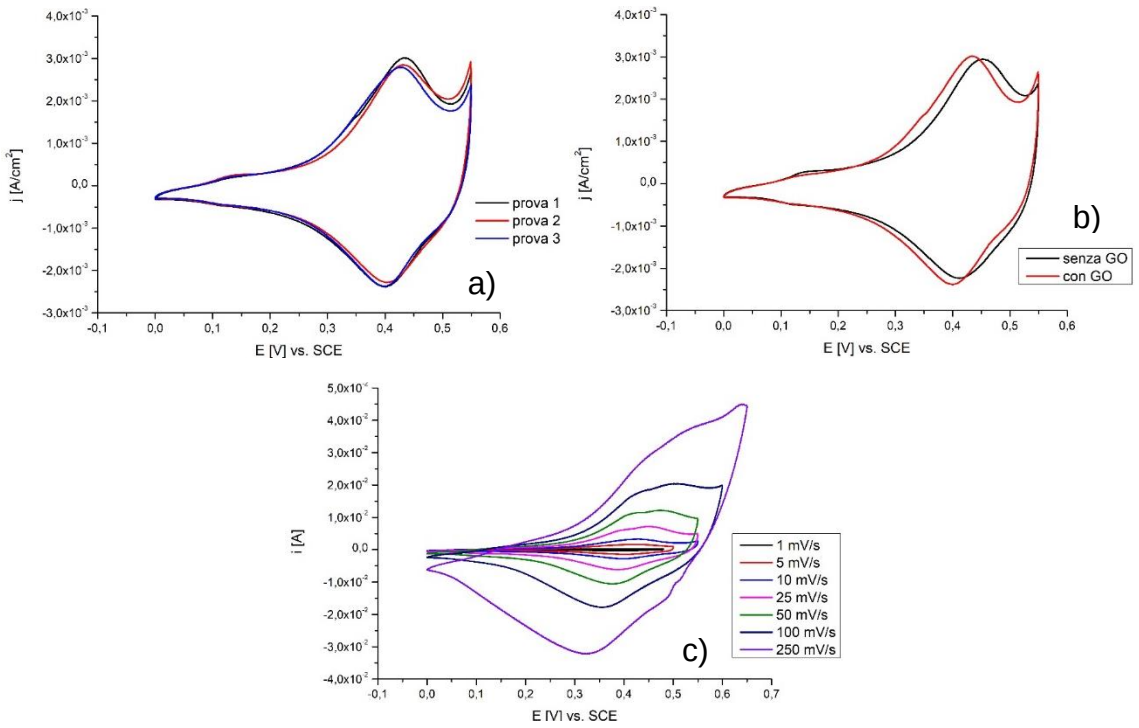

Figura 4.13. a) Sovrapposizione di tre CV registrate a 10 mV/s del LDH a base di Co e Al sintetizzato in presenza di GO, la posizione del picco anodico è stabile intorno ai 0.43 V; b) confronto dell'ultimo ciclo di una CV svolta a 10 mV/s in KOH 0.1 M degli LDH a base di Co/Al senza (in nero) e con ERGO intercalato nella struttura (in rosso) su Grafoil; c) CV di caratterizzazione dell'LDH a base di Co e Al con ERGO, su Grafoil, registrate a varie velocità di scansione.

Dopo aver verificato la riproducibilità si è proceduto con la caratterizzazione a varie velocità di scansione, producendo come risultato i voltammogrammi ciclici mostrati in Figura 4.13.c.; come si nota, a differenza della sua controparte senza ERGO, l'LDH sintetizzato in presenza di GO risulta stabile fino a 250 mV/s.

Come nel caso precedente, si è poi verificata l'esistenza di una correlazione lineare tra la corrente di picco anodico (i_{pa}) e la velocità di scansione o la sua radice quadrata. Come è possibile notare dalla Tabella 4.4., la situazione si presenta analoga a quanto riscontrato studiando l'LDH a base di Co e Al: se si considerano tutti i valori, che in questo caso sono sette, il valore di r^2 più alto si ottiene con la radice quadrata della velocità di scansione. Bisogna porre attenzione che l'r^2 in entrambi i casi non è ≥ 0.99 per cui si è resa necessaria la divisione dei valori in due settori. Il primo settore, che comprende le CV registrate ad una velocità di scansione compresa tra 1 e 10 mV/s, presenta l'r^2 migliore in funzione della velocità di scansione, rientrando nel regime del film sottile. Il

secondo settore, che comprende le CV registrate ad una velocità di scansione compresa tra 25 e 250 mV/s, presenta l'r^2 più alto in funzione della radice della velocità di scansione, indicando nuovamente il passaggio ad un comportamento tipico di un sistema sotto il controllo diffusivo.

Tabella 4.4. Valori di r^2 risultanti dalle correlazioni lineari per l'LDH a base di Co e Al elettrodepositata su Grafoil in presenza di GO, verificate tra la i_{pa} e la velocità di scansione o la sua radice quadrata.

Punti considerati	r^2 della retta di interpolazione tra i_{pa} e ν	r^2 della retta di interpolazione tra i_{pa} e $\nu^{1/2}$
Totali	0.971	0.986
1° settore	0.999	0.964
2° settore	0.985	0.997

Per i cicli di carica/scarica è stata registrata una CV in KOH 6.0 M per trovare il range di potenziale adatto, che è risultato uguale al caso senza ERGO. Per facilitare il successivo confronto, i valori di intensità di corrente investigati sono stati gli stessi dell'LDH a base di Co e Al. Le curve di carica/scarica relative all'LDH a base di Co e Al intercalati con ERGO sono riportate in Figura 4.14; la loro forma peculiare è dovuta al fatto che intorno ai 0.32 V avviene il processo Faradico che coinvolge il Co, dando alla curva la sua forma caratteristica ad arco.

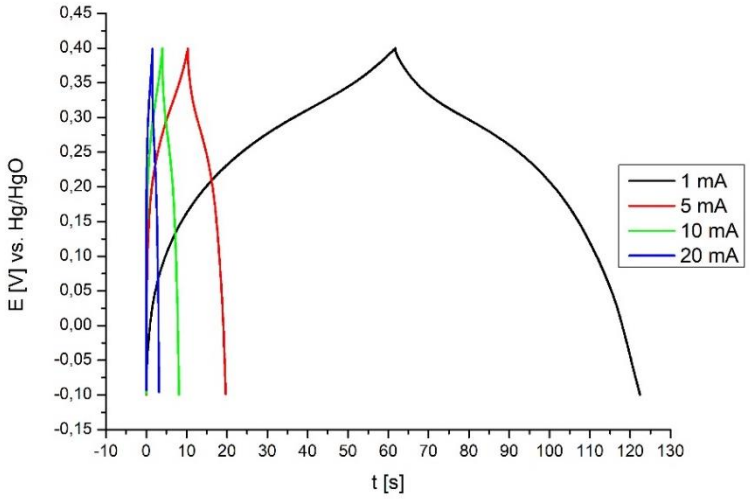

Figura 4.14. Curve galvanostatiche di carica/scarica registrate a vari valori di intensità di corrente dell'LDH a base di Co e Al intercalato con ERGO ed elettrodepositato su Grafoil.

Una volta ottenute le curve di carica/scarica dei due LDH, si è effettuato il confronto diretto a parità di intensità di corrente imposta. Come si vede dalla

Figura 4.15. l'LDH intercalato con l'ERGO, per un'intensità di corrente di 1 mA, presenta un tempo di carica/scarica maggiore mantenendo una buona simmetria tra i cicli di carica e scarica.

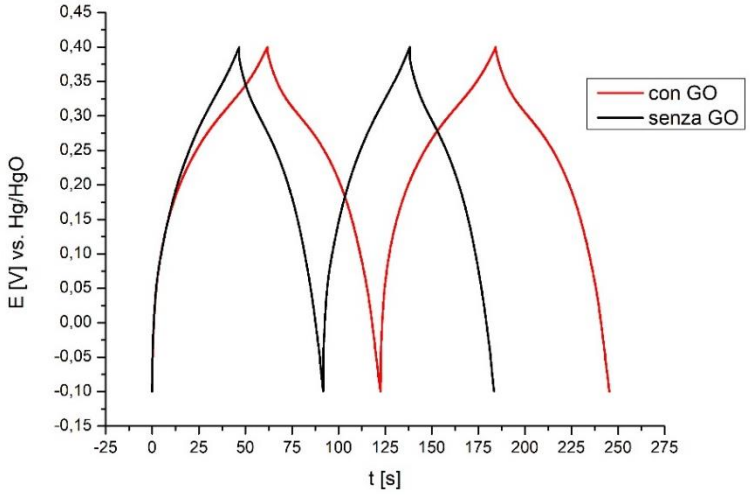

Figura 4.15. Curve galvanostatiche di carica/scarica registrate applicando 1 mA all'LDH a base di Co e Al con e senza ERGO elettrodepositato su Grafoil; come appare evidente, l'LDH intercalato con ERGO ha una minore caduta iR con conseguente aumento del tempo di carica/scarica.

Confrontando le curve di carica/scarica registrate per un'intensità di corrente più alta, ad esempio 20 mA (Figura 4.16.), si nota come la presenza dell'ERGO, oltre ad aumentare in modo notevole il tempo di carica/scarica totale, mantiene una maggiore simmetria del sistema tra i cicli di carica e scarica.

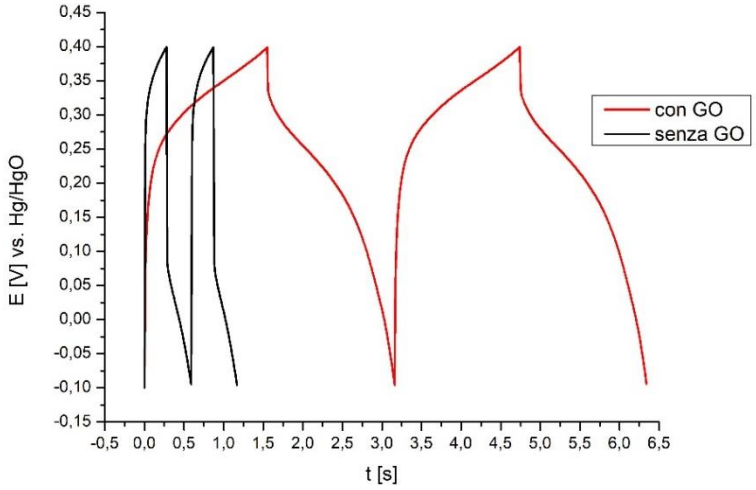

Figura 4.16. Curve galvanostatiche di carica/scarica registrate applicando 20 mA agli LDH a base di Co e Al con e senza ERGO elettrodepositati su Grafoil; in questo caso in presenza dell'ERGO si ha un aumento notevole del tempo di carica/scarica.

I dati finora esposti indicano che la presenza di ERGO nella struttura dell'LDH porta ai seguenti vantaggi:

- lieve diminuzione della sovratensione necessaria perché decorra il processo Faradico;
- maggiore reversibilità a parità di velocità di scansione nelle CV;
- maggiore tempo di carica/scarica;
- migliore simmetria nei cicli galvanostatici di carica/scarica.

4.2.3. LDH a base di Co/Fe nitrati

Come primo passaggio è stata verificata la riproducibilità sovrapponendo l'ultimo ciclo di una CV a 10 mV/s di tre elettrodi modificati con l'LDH a base di Co e Fe nitrati (Figura 4.17.a.). Come è possibile notare dalla Tabella 4.6. si ha una reversibilità ottima, in quanto il rapporto tra i_{pa} e i_{pc} è molto vicino ad uno. Per ulteriori approfondimenti sulla riproducibilità e sulla reversibilità si veda la sezione 4.2.4.

Una volta verificata la riproducibilità, si è proceduto alla caratterizzazione degli LDH. Dalla caratterizzazione di questo LDH eseguita registrando CV a varie velocità di scansione (Figura 4.17.b.) si nota subito come questo materiale sia nettamente più stabile anche ad elevate velocità di scansione rispetto a quello contenente Al. Il limite di tale parametro si attesta a 1000 mV/s ed in tali condizioni il sistema mantiene anche un'ottima reversibilità. Ulteriori approfondimenti sulla riproducibilità e sulla reversibilità sono visibili in Tabella 4.6. nella sezione 4.2.4.

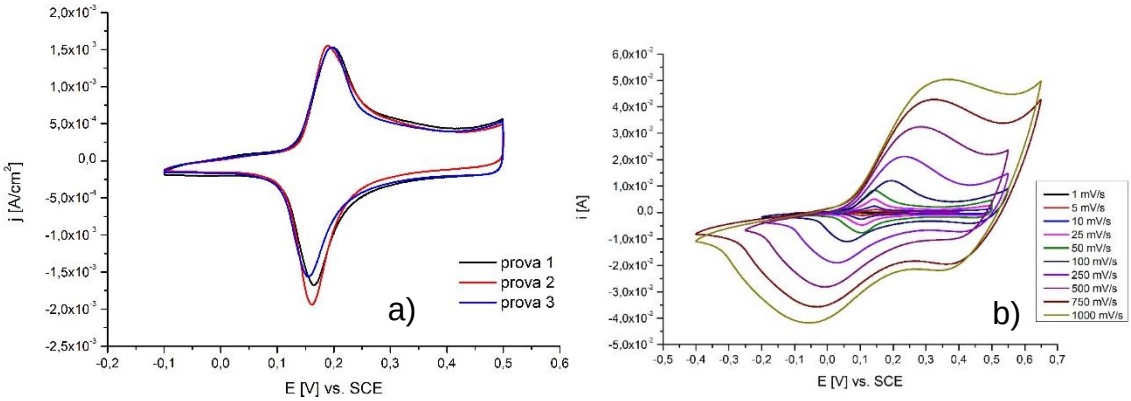

Figura 4.17. a) Sovrapposizione di tre CV svolte a 10 mV/s del LDH a base di Co e Fe. Come si può notare, la posizione del picco anodico è stabile intorno ai 0.19 V; b) caratterizzazione dello stesso LDH a varie velocità di scansione.

Come nei casi precedenti si è verificata la correlazione tra i_{pa} e la velocità di scansione o la radice quadrata di tale valore. Per l'LDH in esame, come possibile osservare in Tabella 4.5., il valore di r^2 ottenuto utilizzando tutti i punti della corrente di picco i_{pa} in funzione della radice quadrata della velocità di scansione è > a 0.99. Nel tentativo di migliorare tale valore si è comunque proceduto ad una suddivisione in settori, come descritto nelle sezioni precedenti. Come si può notare per il primo settore, comprendente i punti da 1 a 10 mV/s, i_{pa} è linearmente proporzionale alla velocità di scansione; quindi, come nel caso degli LDH a base di Al, a basse velocità di scansione il sistema si trova in un regime assimilabile a quello di film sottile. Nel secondo e terzo settore (da 25 a 100 mV/s e da 250 a 1000 mV/s, rispettivamente) i_{pa} risulta più correlato alla radice della velocità di scansione. In questi due casi, dove la velocità di scansione è più elevata, si ha il passaggio ad un regime diffusivo in quanto il processo di trasferimento di carica è molto veloce ed il fattore limitante risulta essere la diffusione degli ioni.

Tabella 4.5. Valori di r^2 risultanti dalle correlazioni lineari per l'LDH a base di Co e Fe elettrodepositato su Grafoil verificate tra la I_{pa} e la velocità di scansione o la sua radice quadrata.

Punti considerati	r^2 della retta di interpolazione tra i_{pa} e ν	r^2 della retta di interpolazione tra Ipa e $\nu^{1/2}$
Totali	0.967	0.995
1° settore	0.999	0.962
2° settore	0.949	0.991
3° settore	0.989	0.998

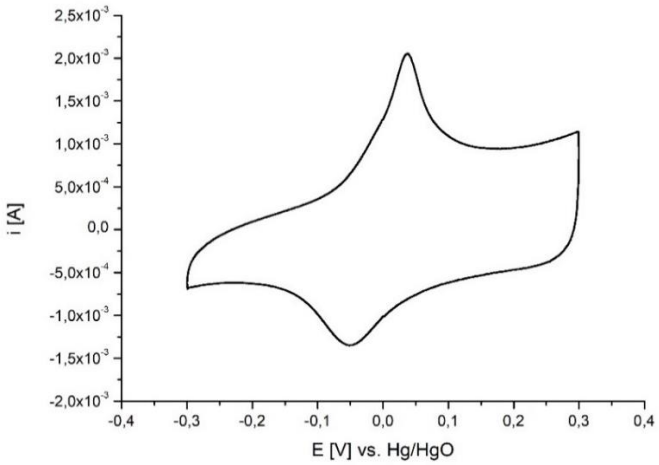

Figura 4.18. CV di verifica dello spostamento del potenziale di ossidazione/riduzione dell'LDH a base di Co e Fe elettrodepositato su Grafoil, in KOH 6.0 M. Come si può notare, si ha una notevole riduzione dell'intensità di corrente del picco di riduzione.

Una volta ottenuta la dipendenza tra i_{pa} e la velocità di scansione, si è proceduto a registrare una CV in KOH 6.0 M a 10 mV/s (visibile in Figura 4.18.) per verificare lo spostamento del potenziale di ossidazione/riduzione dell'LDH. Come si può notare, la reversibilità pressoché totale del sistema redox del Co per questo LDH osservata in KOH 0.1 M viene persa, in quanto nell'ambiente di maggior alcalinità il picco di riduzione diminuisce notevolmente. Ciò comporta degli effetti negativi sui cicli di carica/scarica, mostrati in Figura 4.19.

La diminuzione dell'intensità del picco catodico porta ad una riduzione del tempo di scarica. Comunque, come si vede in figura, nella curva nera registrata ad 1 mA, si nota la presenza del processo Faradico di ossidazione a circa 0.03 V che fa sì che la curva abbia una forma diversa rispetto a quella registrata per l'LDH a base di Co/Al. Infatti, la simmetria della curva risulta notevolmente ridotta rispetto ai casi precedenti.

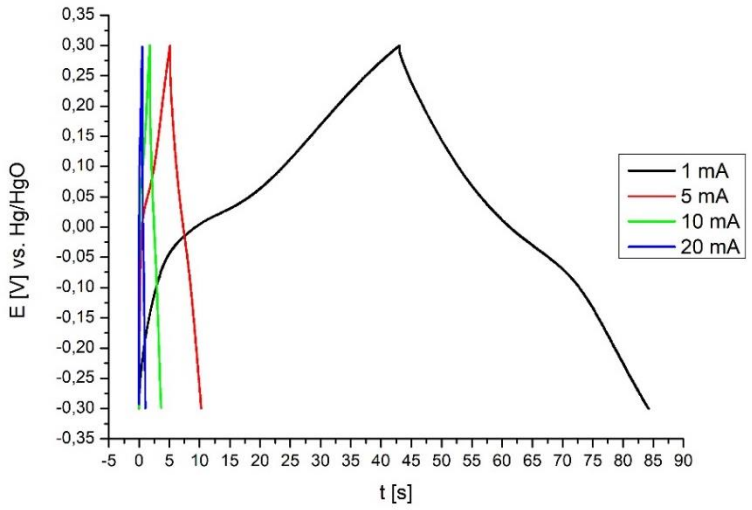

Figura 4.19. Curve galvanostatiche di carica/scarica registrate a vari valori di intensità di corrente dell'LDH a base di Co e Fe elettrodepositato su Grafoil.

4.2.4. Confronto tra LDH a base di Co/Fe elettrodepositato in presenza e assenza di GO

Analizzando la Figura 4.20.a. e la Tabella 4.6. si può vedere che il metodo adottato per la sintesi porta ad una buona riproducibilità anche per gli LDH a base di Co/Fe intercalati con ERGO. Infatti, se si prendono in considerazione i valori del potenziale di ossidazione (E_a) e dell'area sottesa al grafico, si vede che quando la soluzione elettrolitica contiene il GO la deviazione standard relativa a tali parametri risulta minore. Inoltre, se si analizza il rapporto tra i_{pa} e i_{pc} si nota che il sistema

aumenta leggermente la sua reversibilità rispetto al caso in cui l'elettrosintesi avvenga in assenza di GO. Andando a confrontare le CV a 10 mV/s in KOH 0.1 M (Figura 4.20.b. e Tabella 4.6.), si nota un leggero aumento della sovratensione (0.194 V senza e 0.206 V con ERGO) necessaria per ossidare i centri di Co. Inoltre, si ha un notevole aumento dell'intensità di picco sia anodico che catodico.

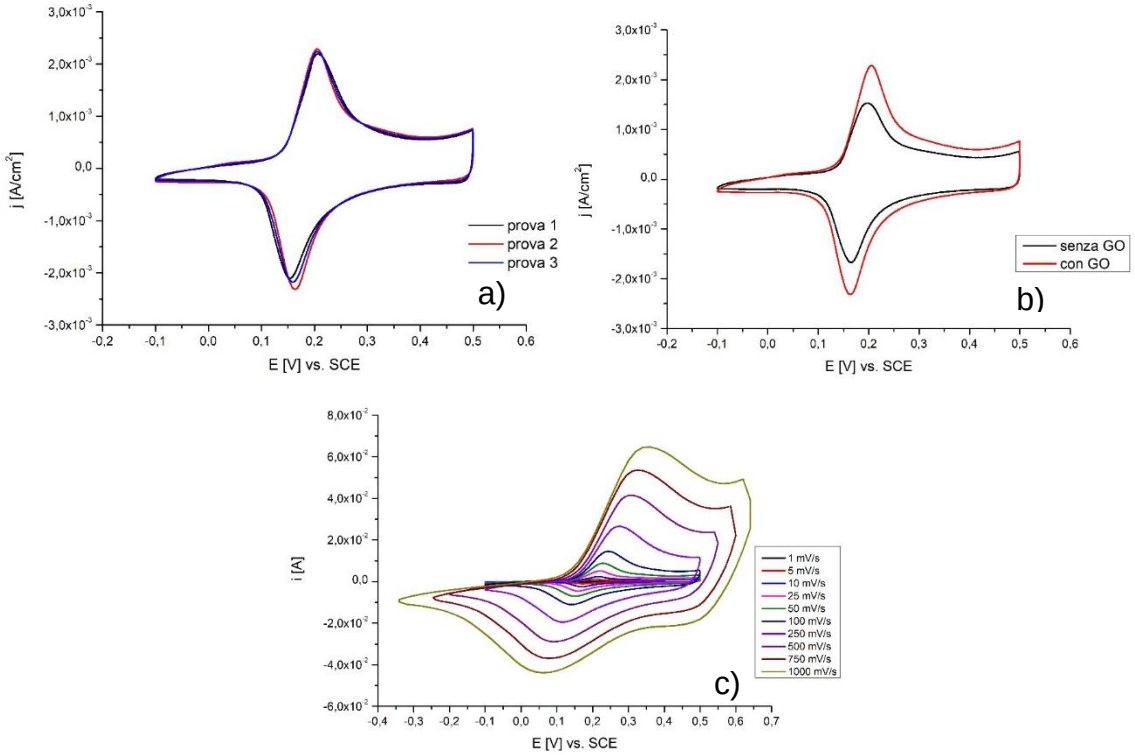

Figura 4.20. a) Sovrapposizione di tre CV svolte a 10 mV/s del LDH a base di Co e Fe con ERGO su Grafoil. Come si può notare, la posizione del picco anodico è stabile intorno ai 0.20 V; b) confronto dell'ultimo ciclo di una CV svolta a 10 mV/s in KOH 0.1 M degli LDH a base di Co/Fe senza (in nero) e con ERGO intercalato nella struttura (in rosso) su Grafoil; c) CV di caratterizzazione dell'LDH a base di Co e Fe con ERGO, su Grafoil, a varie velocità di scansione.

Una volta verificata la riproducibilità, si è proceduto alla caratterizzazione degli LDH. Dalla caratterizzazione, eseguita registrando CV a varie velocità di scansione (Figura 4.20.c.) si nota di nuovo come anche il materiale intercalato con ERGO sia nettamente più stabile, anche ad elevate velocità di scansione, rispetto all'analogo LDH a base di Co e Al.

Successivamente si è verificata la correlazione tra i_{pa} e la velocità di scansione o la radice di tale variabile. Come è possibile notare dalla Tabella 4.7., la situazione è analoga alla precedente: se vengono considerati tutti i valori di velocità di

scansione il valore di r^2 migliore si ottiene correlando i_{pa} con la radice quadrata della velocità di scansione. Anche in questo caso si è operata la suddivisione in settori per vedere se fosse possibile ottenere un miglioramento del valore di r^2. Il primo settore, compreso tra 1 e 10 mV/s, presenta un r^2 nettamente più elevato se la correlazione è in funzione della velocità di scansione; il secondo settore, compreso tra 25 e 250 mV/s, ed il terzo settore, compreso tra 250 e 1000 mV/s, mostrano un valore di r^2 superiore se la correlazione è in funzione della radice della velocità di scansione. Come nel caso degli LDH a base di Co/Fe, il primo settore mostra un comportamento tipico di film sottile per cui è il trasferimento di carica lo stadio limitante del processo. Mentre nel secondo e terzo settore, dove la velocità di scansione è sempre più alta, lo step limitante diventa il trasferimento di materia ed il sistema entra in regime diffusivo.

Tabella 4.6. Verifica della riproducibilità dell'elettrodeposizione valutata con la corrente di picco anodico i_{pa}, potenziale di picco anodico E_a e area sottesa al grafico della CV. Sono mostrati anche il valore medio del parametro e la relativa deviazione standard %. In ultima riga è riportato il rapporto tra la corrente di picco anodico e quella di picco catodico; tale valore è indice della reversibilità del sistema. Ogni dato esposto è stato ricavato dalla CV registrata a 10 mV/s in KOH 0.1 M del rispettivo LDH.

	Co e Fe nitrati			Co e Fe con GO		
	Valori	Media	Dev. St.	Valori	Media	Dev. St.
i_{pa} [A]	$1.554 \cdot 10^{-3}$	$1.538 \cdot 10^{-3}$	$0.009 \cdot 10^{-3}$ (0.6 %)	$2.19 \cdot 10^{-3}$	$2.23 \cdot 10^{-3}$	$0.04 \cdot 10^{-3}$ (1.8 %)
	$1.530 \cdot 10^{-3}$			$2.22 \cdot 10^{-3}$		
	$1.531 \cdot 10^{-3}$			$2,29 \cdot 10^{-3}$		
E_a [V]	0.189	0.194	0.004 (2.1 %)	0.207	0.206	0.001 (0.5 %)
	0.196			0.206		
	0.198			0.204		
Area [A]	$4.689 \cdot 10^{-4}$	$4.8 \cdot 10^{-4}$	$0.2 \cdot 10^{-4}$ (4.2 %)	$6.849 \cdot 10^{-4}$	$6.92 \cdot 10^{-4}$	$0.06 \cdot 10^{-4}$ (0.9 %)
	$4.755 \cdot 10^{-4}$			$6.996 \cdot 10^{-4}$		
	$5.110 \cdot 10^{-4}$			$6.922 \cdot 10^{-4}$		
i_{pa}/i_{pc}	0.89			1.07		

Tabella 4.7. Valori di r^2 risultanti dalle correlazioni lineari per l'LDH a base di Co e Fe elettrodepositato su Grafoil in presenza di GO, verificate tra la Ipa e la velocità di scansione o la sua radice quadrata.

Punti considerati	r^2 della retta di interpolazione tra Ipa e ν	r^2 della retta di interpolazione tra Ipa e $\nu^{1/2}$
Totali	0.971	0.994
1° settore	0.999	0.951
2° settore	0.993	0.998
3° settore	0.993	0.999

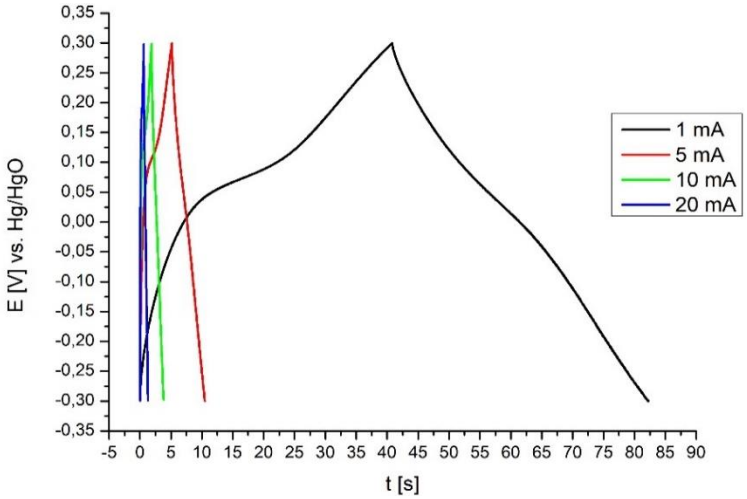

Figura 4.21. Curve galvanostatiche di carica/scarica registrate a vari valori di intensità di corrente dell'LDH a base di Co e Fe intercalato con ERGO ed elettrodepositato su Grafoil.

Per i cicli di carica/scarica è stata registrata una CV in KOH 6.0 M a 10 mV/s per trovare il range di potenziale adatto, che è risultato uguale al caso dell'LDH elettrodepositato senza il GO nella soluzione elettrolitica; inoltre, il picco di riduzione è quasi del tutto scomparso. Ciò comporta lo stesso svantaggio già evidenziato nella sezione precedente. In Figura 4.21. vengono mostrate le curve di carica/scarica dell'LDH a base di Co e Fe intercalata con ERGO.

Andando a confrontare i cicli di carica scarica, registrati per un'intensità di corrente di 1 mA, dell'LDH a base di Co/Fe contenente o no l'ERGO (Figura 4.22.), si può notare come la presenza di ERGO porti ad una leggera diminuzione delle prestazioni in applicazioni come quella discussa in questo lavoro di tesi, poiché si ha una diminuzione il tempo di carica/scarica complessivo.

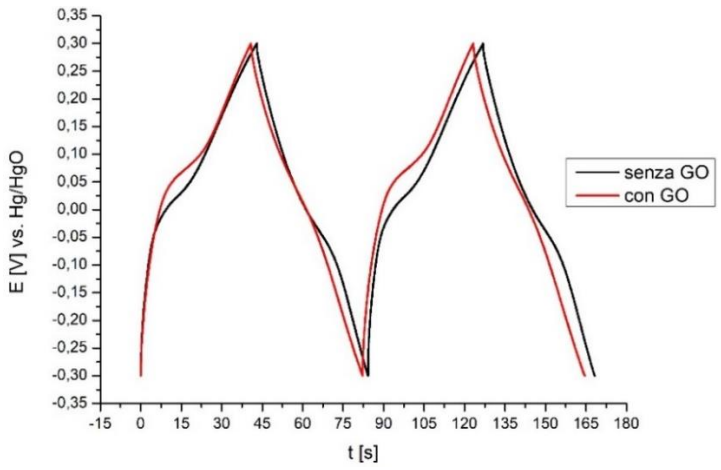

Figura 4.22. Curve galvanostatiche di carica/scarica registrate per un'intensità di corrente di 1 mA per gli LDH a base di Co e Fe elettrodepositati su Grafoil in presenza e assenza di GO; come appare dal grafico, il materiale contenente ERGO presenta un minore tempo di carica/scarica.

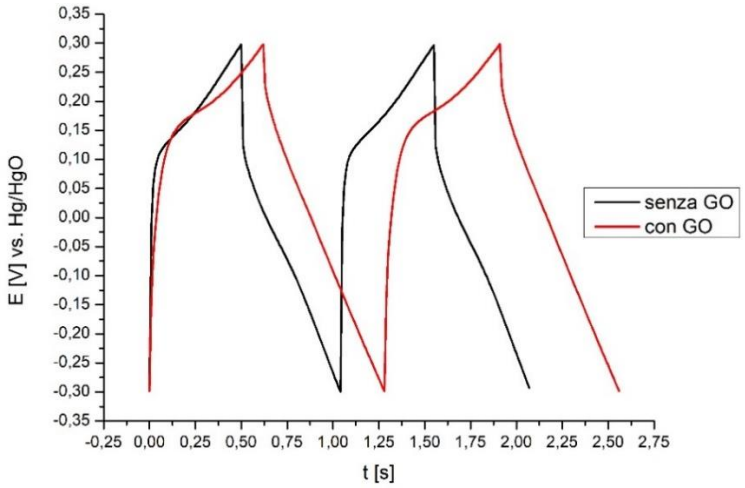

Figura 4.23. Curve galvanostatiche di carica/scarica registrate a 20 mA dell'LDH a base di Co e Fe intercalato o no con ERGO su Grafoil; come si può notare, quella in presenza di ERGO ha una minore caduta iR con conseguente aumento del tempo di carica/scarica.

Invece per valori di intensità di corrente maggiori, come 20 mA, i cui cicli di carica/scarica sono mostrati nella Figura 4.23., si evidenzia come l'LDH intercalato con ERGO abbia delle prestazioni migliori rispetto al materiale che non lo contiene e tale comportamento permane per tutte le altre intensità di corrente che sono state testate. Se si analizza la forma della curva di scarica, si nota che nel caso in cui l'LDH non contenga l'ERGO sia presente una evidente componente Faradica, mentre per il materiale intercalato con l'ERGO tale componente è molto meno visibile e la curva decade in modo pressoché lineare.

4.3. Caratterizzazione ai raggi X delle componenti catodiche

La caratterizzazione dei film di LDH, sintetizzati per via elettrochimica, è stata eseguita con difrattometria di raggi X per studiarne la struttura, microscopia a scansione elettronica, accoppiata all'analisi tramite EDX per la morfologia e la composizione.

4.3.1. XRD

I film sottili di LDH ottenuti tramite sintesi potenziodinamica sono stati analizzati tramite XRD per confermare la formazione della struttura tipica degli LDH. I pattern di diffrazione sono mostrati in Figura 4.24.

Tutti i campioni mostrano i due principali riflessi tipici degli LDH, indicati con 003 e 006, confermando la formazione di una buona fase brucitica. L'unico campione dove il riflesso 006 si nota appena è quello relativo all'LDH a base di Co/Fe, elettrodepositato in presenza di GO (Figura 4.24.b.).

L'intercalazione dell'ERGO durante l'elettrosintesi può essere osservata come diminuzione della spaziatura tra i piani dell'LDH, come si può notare confrontando i pattern di diffrazione dell'LDH a base di Co/Al nelle sue versioni con e senza ERGO. In particolare, il parametro *d* è risultato essere di 0.90 nm per l'LDH a base di Co/Al e di 0.85 nm per l'LDH a base di Co/Al intercalata con ERGO. Inoltre, si può affermare che l'intercalazione dell'ERGO tra gli strati brucitici non porta ad alterazioni significative della struttura tipica degli LDH. La diminuzione dello spazio interstrato può essere ricondotta alla forte interazione elettrostatica tra l'ERGO e gli strati brucitici.

Confrontando invece i pattern di diffrazione registrati per l'LDH a base di Co/Fe, si può affermare che la struttura tipica degli LDH è confermata sono quando l'elettrosintesi avviene in assenza di GO ed il parametro *d* presenta un valore di 0.91 nm. Se nella soluzione elettrolitica è presente il GO, i riflessi 006 e 003 tipici degli LDH sono a malapena visibili, a conferma che il materiale ottenuto è poco cristallino e non si apprezza una variazione dello spazio interstrato.

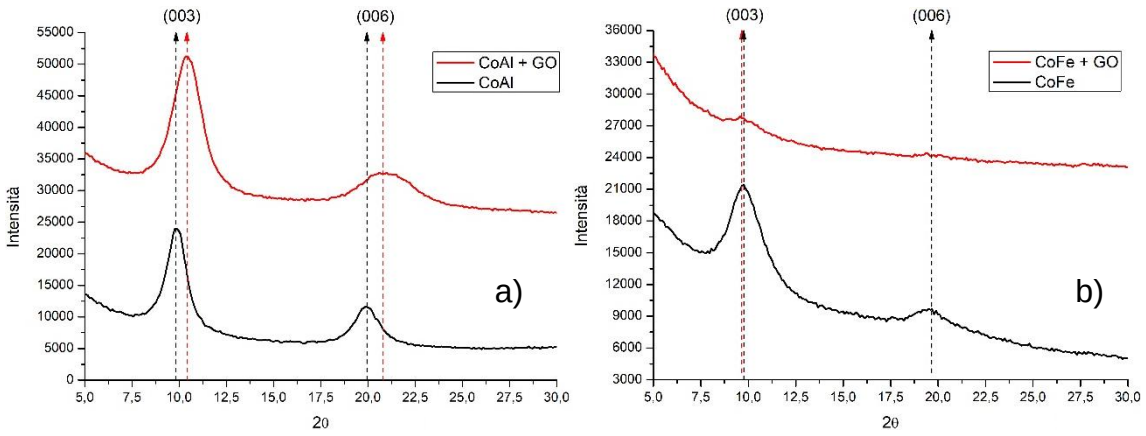

Figura 4.24. Pattern di diffrazione degli LDH a base di: a) Co e Al con e senza ERGO; b) Co e Fe con e senza ERGO. Come si può notare, nel caso degli LDH di Co/Fe sintetizzati in presenza di GO il riflesso 006 è poco visibile.

4.3.2. SEM

I campioni di LDH su Grafoil sono stati caratterizzati dal punto di vista morfologico tramite SEM. Immagini significative dei materiali ottenuti per elettrodeposizione da soluzioni contenenti Al e Co nitrati con e senza GO, o soluzioni contenenti Fe e Co nitrati con e senza GO, sono mostrate in Figura 4.25. a sinistra, insieme alle immagini laterali (a destra) degli stessi materiali dalle quali è stato possibile ricavare il valore degli spessori dei depositi.

Per quanto riguarda il campione di LDH a base di Co e Al, il film è costituito da uno strato denso e omogeneo di cristalli nanostrutturati, di forma rotondeggiante di dimensioni di c. 20 nm. La morfologia superficiale appare invariata in presenza dei foglietti di ERGO, benché sia possibile evidenziare alcune rare zone del deposito dove si nota la presenza di un ricoprimento di ERGO (non mostrato nella figura).

Nelle immagini laterali la struttura a strati dei LDH è ancora più evidente nel campione contenente l'ERGO, il cui spessore medio risulta ridotto da 451 ± 88 nm a 245 ± 44 nm. Tali valori sono stati stimati eseguendo una serie di misure in punti diversi dei film. Questi dati indicano una più forte interazione tra gli strati brucitici a causa della presenza dell'ERGO e sono perfettamente in linea con i risultati ottenuti dalla diffrattometria di raggi X.

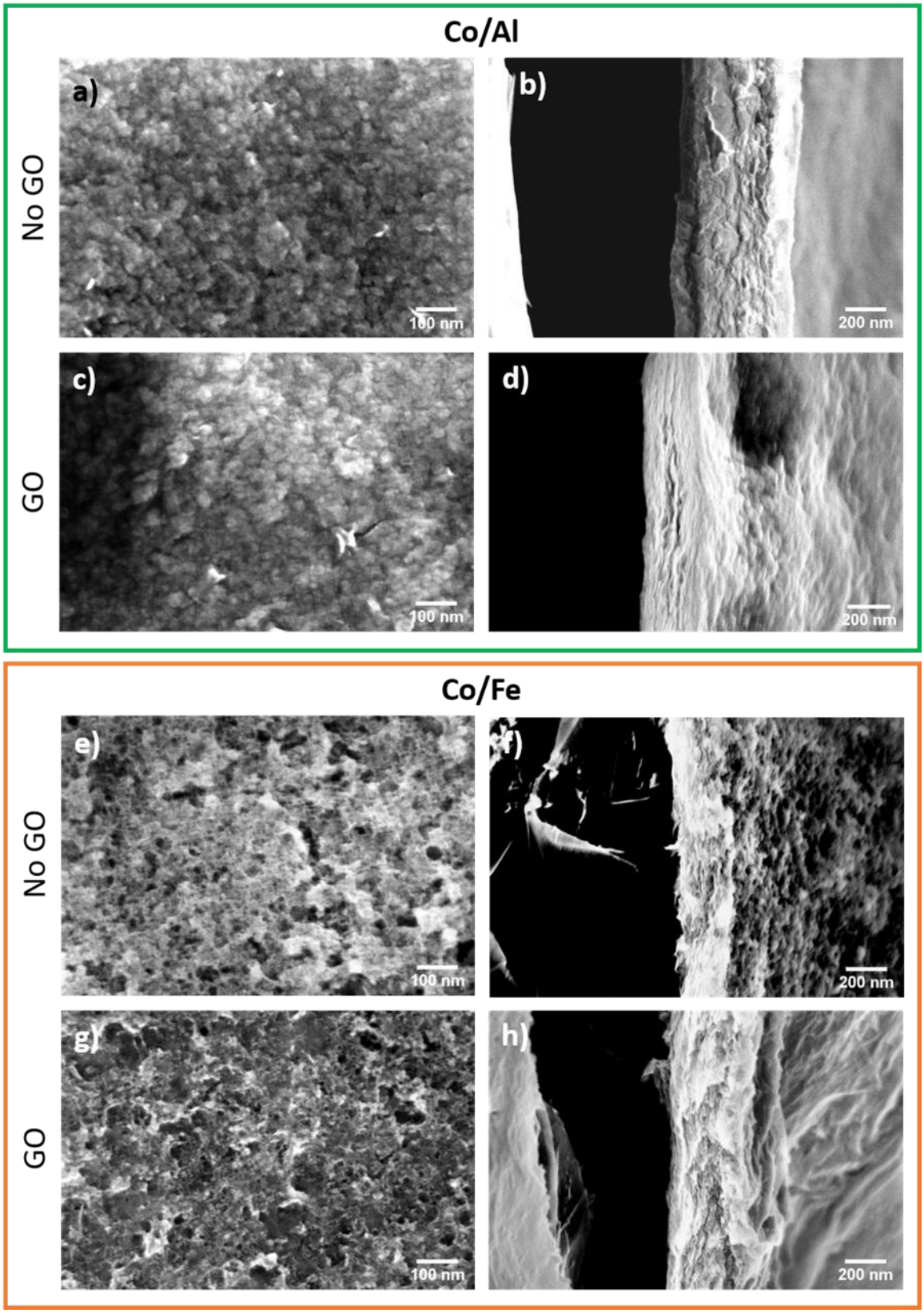

Figura 4.25. Immagini SEM ottenute con lo stesso ingrandimento dei materiali elettrodepositati su Grafoil a partire da soluzioni contenenti: a) Co e Al nitrati; c) Co e Al nitrati + GO; e) Co e Fe nitrati; g) Co e Fe nitrati + GO. Le figure a destra (b, d, f e h) sono immagini laterali degli stessi materiali.

Le immagini e, f e g,h sono rappresentative dei film di materiale a base di Co e Fe ottenuti senza e con GO nella soluzione elettrolitica. Diversamente da quanto osservato per i LDH a base di Co e Al, in entrambi i casi non sono evidenziabili cristalli singoli ed i film sembrano essere costituiti da un network di particelle di forma indefinita e presentano molti pori e crepe. Anche in questo caso, quando è presente il GO nella soluzione di elettrodeposizione, dei foglietti di ERGO sono visibili in alcune zone sulla superficie del film. Nelle immagini in sezione si può ancora osservare una struttura a strati dei due materiali, ma in questo caso lo spessore medio resta invariato e risulta pari a 236 ± 33 nm, quando il GO è assente, e 278 ± 54 nm, nel caso in cui sia presente. Questi risultati sono di nuovo in linea con i pattern XRD e supportano che l'intercalazione dell'ERGO non si è verificata per l'LDH a base di Co e Fe.

4.3.3. EDX

L'analisi elementare sui quattro campioni degli LDH è stata eseguita per confermare la presenza degli elementi costituenti i materiali; inoltre, tale determinazione ha come obiettivo quello di verificare il rapporto tra il metallo bivalente e quello trivalente, ad ulteriore supporto della formazione dell'LDH desiderato.

I risultati ottenuti, operando a 15 keV, confermano che il rapporto tra il cobalto e l'alluminio od il ferro tendono ad essere vicini al 3:1 (Tabella 4.8.), e questo valore corrisponde al rapporto di concentrazione tra i cationi nella soluzione elettrolitica. Quando è presente il GO, il rapporto tra il Co ed il metallo trivalente Al è leggermente inferiore, mentre nel materiale contenente Co e Fe la diminuzione è più marcata.

Tabella 4.8. Percentuali atomiche degli elementi presenti nei campioni testati e rapporto tra il metallo bivalente e trivalente (M^{2+}/M^{3+}). Come si può notare, nel caso degli LDH contenenti ERGO il rapporto tende a diminuire in modo più significativo.

	Co/Al nitrati	Co/Al GO	Co/Fe nitrati	Co/Fe GO
Co [%]	2.81	6.53	8.05	8.54
Al [%]	1.00	2.45	/	/
Fe [%]	/	/	2.78	3.85
M^{2+}/M^{3+}	2.81	2.66	2.90	2.22

L’analisi EDX, condotta a 15 keV, utilizza un fascio elettronico molto energetico, per cui il carbonio rilevato da tali analisi non può essere discriminato da quello proveniente dal substrato di Grafoil e quello derivante dall’intercalazione dell’ERGO. Per questo motivo la determinazione EDX è stata ripetuta utilizzando un fascio di elettroni meno energetico (3 keV).

I risultati ottenuti confermano che, nel caso degli LDH sintetizzati in presenza di GO, ci sia del carbonio sulla parte più superficiale del campione. Questo dato può essere attribuito alla presenza dell’ERGO nella struttura, ma non si possono escludere contaminazioni superficiali e/o segnali derivanti dal carbonio costituente il Grafoil.

4.4. Scelta della componente catodica migliore

Una ulteriore valutazione, atta a caratterizzare le prestazioni della componente catodica, è stata la determinazione della capacitanza specifica dei quattro materiali studiati in questa tesi: essa fornisce un indice della quantità di carica che il dispositivo può accumulare, per cui maggiore è tale valore, maggiori risultano le prestazioni del dispositivo prodotto con quel materiale.

Tabella 4.9. Valori di capacitanza specifica, espressa in F/cm^2, dei quattro materiali testati come catodi, ricavati dalle curve galvanostatiche di carica/scarica a diverse intensità di corrente, espressa in mA. In verde viene evidenziato il valore di capacitanza specifica più alto tra gli LDH in presenza e assenza di GO. Tra parentesi si può leggere l'aumento percentuale di capacità specifica.

	Capacitanza specifica [F/cm^2]			
Intensità di corrente [mA]	LDH-Co/Fe	LDH-Co/Fe + ERGO	LDH-Co/Al	LDH-Co/Al + ERGO
1	0.1402	0.1371 (- 2.2 %)	0.1834	0.2454 (+ 34 %)
5	0.0853	0.0869 (+ 1.9 %)	0.1295	0.1934 (+ 49 %)
10	0.0600	0.0632 (+ 5.3 %)	0.0847	0.1622 (+ 91 %)
20	0.0345	0.0427 (+ 24 %)	0.0234	0.1268 (+ 442 %)

Tabella 4.10. Valori di capacitanza specifica, espressa in F/cm^2, dei quattro materiali testati come catodi, ricavati dalle voltammetrie cicliche registrate a diverse velocità di scansione, espressa in mV/s. In verde viene evidenziato il valore di capacitanza specifica più alto tra gli LDH in presenza e assenza di GO. Tra parentesi si può leggere l'aumento percentuale di capacità specifica.

	Capacitanza specifica [F/cm^2]			
Velocità di scansione [mV/s]	LDH-Co/Fe	LDH-Co/Fe+GO	LDH-Co/Al	LDH-Co/Al+GO
10	0.1540	0.1628 (+ 5.7 %)	0.2238	0.2587 (+ 16 %)
25	0.1316	0.1323 (+ 8.8 %)	0.1941	0.2275 (+ 17 %)
50	0.1169	0.1172 (+ 0.3 %)	0.1783	0.1974 (+ 11 %)
100	0.1044	0.1048 (+ 0.4 %)	0.1732	0.1900 (+ 10 %)

Nelle Tabelle 4.9. e 4.10. sono stati riassunti i valori di capacitanza specifica, espressa in F/cm^2, dei composti da usare come catodi. Nel caso si analizzi la capacitanza specifica sia nelle curve galvanostatiche di carica/scarica (Tabella 4.9.) che nelle voltammetrie cicliche (Tabella 4.10.), si nota come l'LDH a base di Co/Al intercalata o no con ERGO sia sempre più performante dell'LDH a base di

Co/Fe. Inoltre, il beneficio dell'intercalazione dell'ERGO negli strati brucitici si nota maggiormente negli LDH a base di Al, mentre negli LDH a base di Fe l'aumento di prestazione stenta a verificarsi. I dati delle due tabelle sono rispettivamente mostrati nelle Figure 4.26. e 4.27.

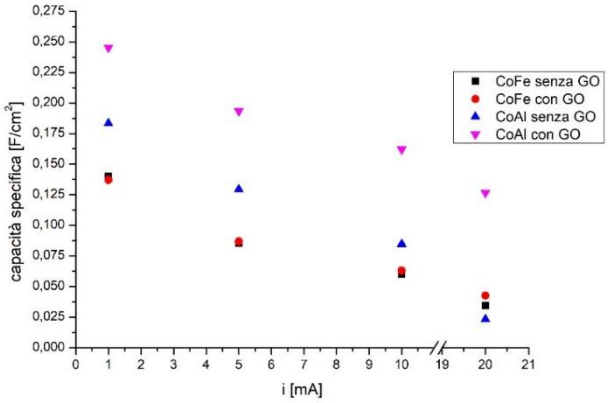

Figura 4.26. Grafico dell'andamento della capacitanza specifica dei vari tipi di LDH testati, in funzione dell'intensità di corrente delle curve galvanostatiche di carica/scarica.

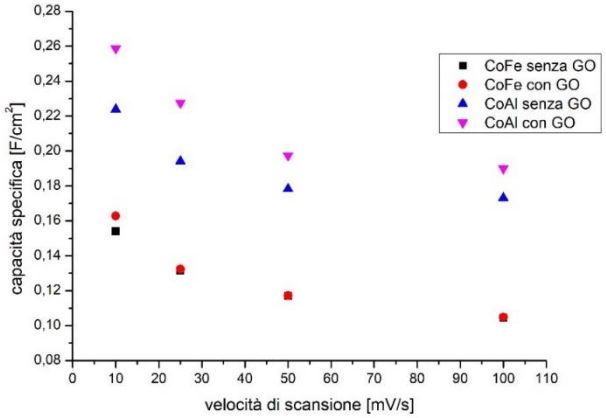

Figura 4.27. Grafico dell'andamento della capacitanza specifica dei vari tipi di LDH testati, in funzione della velocità di scansione delle voltammetrie cicliche.

Alla luce dei dati raccolti nelle sezioni 4.1., 4.2., 4.3. e 4.4., si può concludere che le componenti catodiche più promettenti, sia dal punto di vista elettrochimico che quello strutturale e morfologico, siano gli LDH a base di Co/Al con e senza ERGO intercalato.

Per questo motivo il lavoro esposto da qui in avanti si è concentrato su questi due materiali andandone a studiare le proprietà e le caratteristiche come componente per l'assemblaggio di capacitori ibridi.

4.5. Caratterizzazione e confronto delle prestazioni dei capacitori ibridi in soluzione

La prima caratterizzazione elettrochimica è stata condotta su un capacitore ibrido operante in soluzione, basato sugli LDH a base di Co/Al con e senza ERGO intercalato come componente catodica.

4.5.1. Capacitore ibrido Co/Al-LDH/PEDOT:PSS in soluzione

La caratterizzazione del dispositivo in soluzione è stata condotta seguendo gli stessi step descritti in precedenza per le sole componenti catodiche: verifica della riproducibilità, verifica dei range di potenziale applicabili, caratterizzazione a varie velocità di scansione e curve galvanostatiche di carica/scarica.

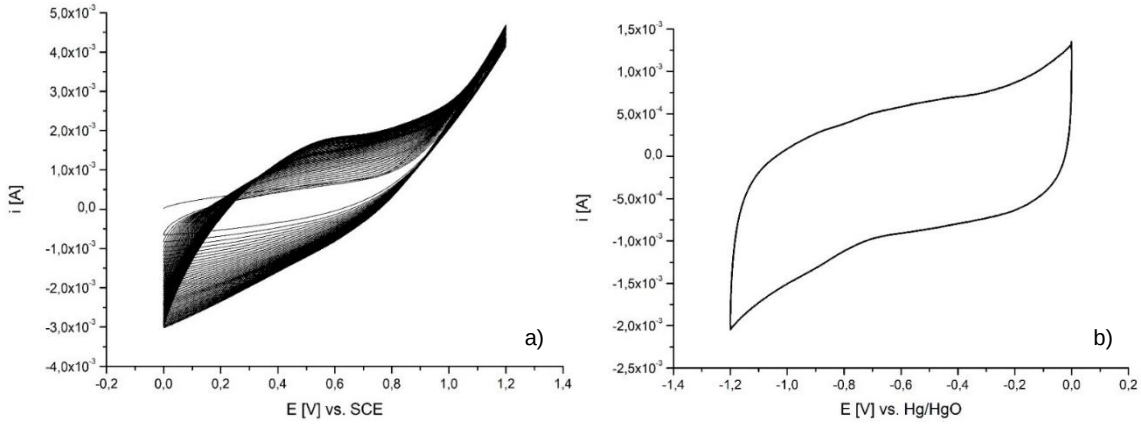

Figura 4.28. a) Elettrodeposizione di PEDOT:PSS su Grafoil. Come si nota, i cicli finali sono molto ravvicinati tra loro a differenza dei primi che sono ben distinguibili; b) caratterizzazione del PEDOT:PSS in KOH 6.0 M. Come si vede il polimero ha un comportamento completamente capacitivo data la completa assenza di picchi di ossidazione/riduzione.

Per l'assemblaggio del capacitore ibrido in soluzione serve anche una componente anodica che è stata individuata nel PEDOT:PSS. Anche questo materiale è stato elettrodepositato (Figura 4.28.a.). La figura mostra come aumentando i cicli di deposizione aumenti l'intensità di corrente, a conferma che il film di polimero conduttore sta continuando a crescere. Negli ultimi cicli di deposizione si nota che l'incremento di corrente non è più accentuato come nei cicli iniziali e ciò è dovuto all'aumento di spessore dello strato depositato. Tale aumento porta ad un incremento della resistenza, con conseguente diminuzione dell'intensità di corrente che fluisce nel sistema. Dopo aver elettrodepositato il

PEDOT:PSS su Grafoil, è stata eseguita la caratterizzazione in KOH 6.0 M, come mostrato in Figura 4.28.b. Come si può vedere dalla voltammetria ciclica, non sono presenti processi Faradici nel range di potenziale studiato ed il comportamento del polimero risulta essere completamente capacitivo.

Una volta sintetizzata e caratterizzata anche la componente catodica (vedi sezioni 3.6. e 3.8.) si è proceduto alla caratterizzazione del capacitore ibrido in soluzione. Come primo passaggio è stata verificata la riproducibilità usando lo stesso metodo descritto nella sezione 4.2.; dalla sovrapposizione dei CV, registrati a 50 mV/s e visibili in Figura 4.29., si nota una buona riproducibilità del sistema. Per ulteriori approfondimenti sulla riproducibilità si veda la sezione 4.5.3.

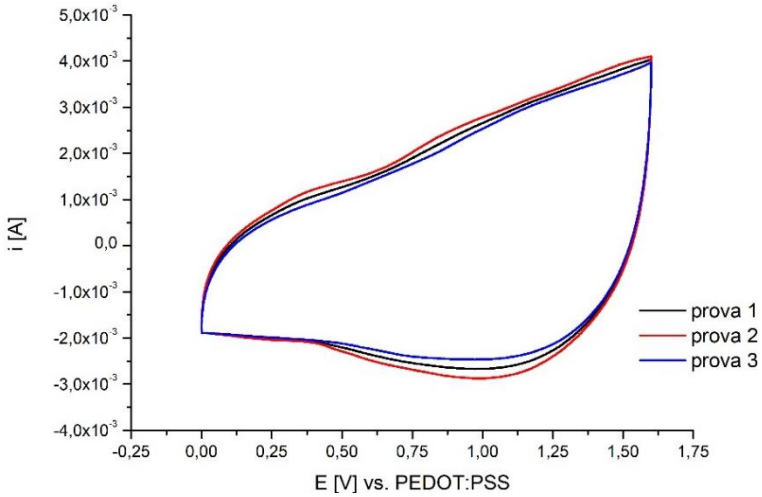

Figura 4.29. Verifica della riproducibilità del capacitore ibrido CoAl/PEDOT:PSS operante in soluzione.

Oltre alla riproducibilità sono stati investigati gli intervalli di potenziale applicabili al sistema, registrando delle CV a 25 mV/s utilizzando finestre di potenziale sempre più ampie. Tale operazione si è resa necessaria per definire il limite massimo di stabilità del solvente. Come si nota nella Figura 4.30. il range utile è quello rappresentato dalla CV in blu, ovvero tra 0.0 V e 1.5 V, limite oltre il quale si comincia ad osservare l'evoluzione dell'ossigeno (visibile nella CV magenta). Chiaramente, tale range non è stato mantenuto fisso al variare della velocità di scansione.

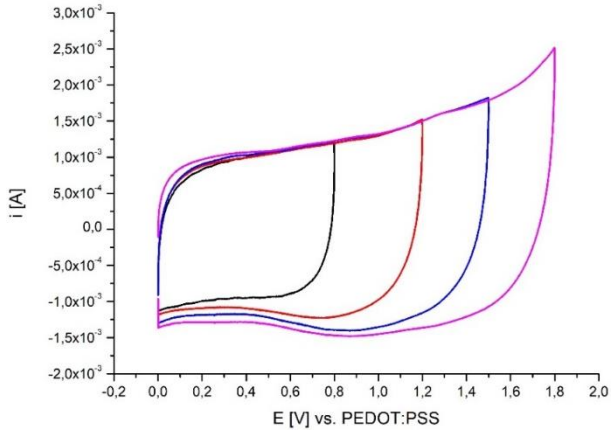

Figura 4.30. Verifica dei range di potenziali applicabili al capacitore ibrido CoAl/PEDOT:PSS operante in soluzione, confrontando CV registrati a 25 mV/s. Come si può notare, il solvente è stabile fino a 1.5 V.

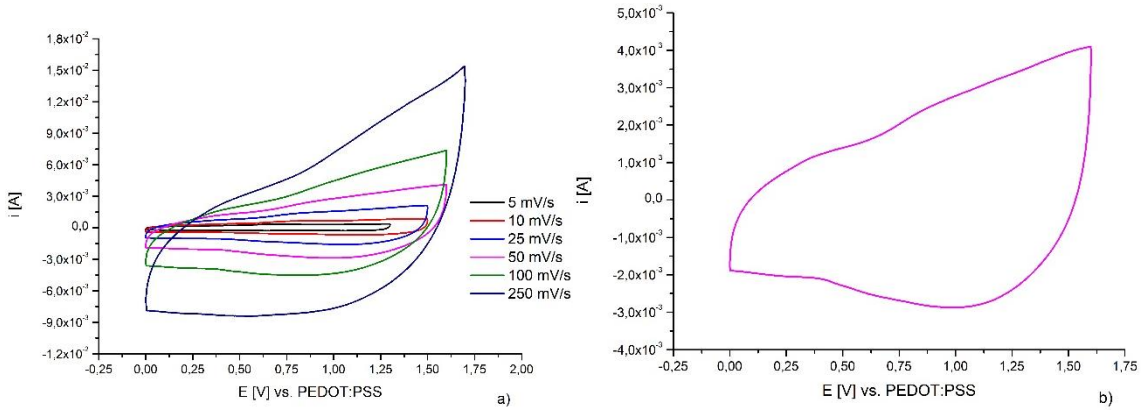

Figura 4.31. a) Caratterizzazione del capacitore ibrido CoAl/PEDOT:PSS operante in soluzione a varie velocità di scansione; b) CV registrato a 50 mV/s per il capacitore ibrido CoAl/PEDOT:PSS.

In seguito, il capacitore ibrido è stato caratterizzato con la voltammetria ciclica a varie velocità di scansione, come mostrato in Figura 4.31.a., evidenziando che il limite massimo di velocità di scansione applicabile è di 250 mV/s. Analizzando nel particolare la CV registrata a 50 mV/s (visibile in Figura 4.31.b.) si vede come fino a 0.37 V sia presente una componente puramente capacitiva, probabilmente attribuibile essenzialmente al PEDOT:PSS, e che dopo tale valore diventa evidente una componente Faradica attribuibile al componente del dispositivo a base di LDH.

Come ultimo step sono state eseguite le curve galvanostatiche di carica/scarica come de scritto nella sezione 3.8.2.2. Dal grafico visibile in Figura 4.32., che rappresenta 5000 cicli di carica/scarica relativi al capacitore ibrido

CoAl/PEDOT:PSS operante in soluzione, si nota come il sistema rimanga stabile anche per un utilizzo protratto nel tempo, in quanto la capacità specifica di scarica del dispositivo rimane costante intorno ai 26 μF/cm^2; inoltre, si ha un'ottima ritenzione della capacità specifica. Per quanto riguarda l'efficienza di carica/scarica si nota come tale valore a volte superi il 100 %. Analizzando i tempi di carica/scarica si può notare che in alcuni cicli il dispositivo impiega più tempo a scaricarsi rispetto al tempo che ha impiegato a caricarsi. Questa è la ragione per cui, in base alla definizione di efficienza adottata, si ottiene un valore maggiore del 100 %.

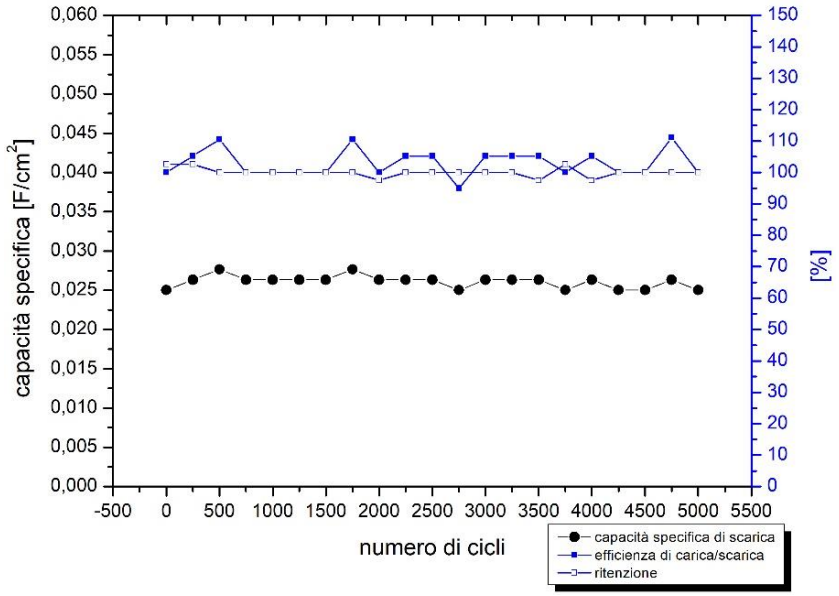

Figura 4.32. Andamenti di $C_{s,scarica}$, $E_{C/S}$ e $C_{retention}$ in funzione del numero di cicli, condotti a 5 mA, del capacitore ibrido in soluzione CoAl/PEDOT:PSS.

4.5.2. Capacitore ibrido in soluzione: studio della componente anodica

Contemporaneamente alle caratterizzazioni esposte nelle sezioni 4.5.1. e 4.5.3., è stato eseguito un confronto tra due capacitori ibridi in cui la componente catodica era la stessa, ma la componente anodica di PEDOT:PSS era stata depositata applicando 25 o 50 cicli di CV.

Come si può notare, nel caso del calcolo delle capacità specifiche ricavate dai cicli di carica/scarica (Figura 4.33.), le prestazioni dei capacitori ibridi migliorano con la componente anodica depositata con 50 cicli di CV, indipendentemente dal fatto che l'LDH costituente il catodo sia quello con o senza ERGO intercalato nella

struttura. Di conseguenza, si ha un aumento generale di prestazioni all'aumentare della quantità di PEDOT:PSS elettrodepositata all'anodo.

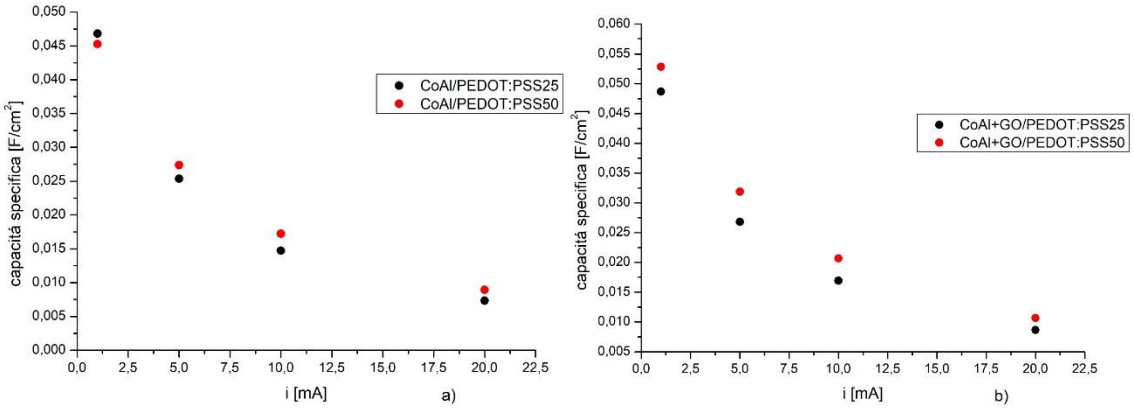

Figura 4.33. Confronti tra le capacità specifiche ricavate dalle curve di carica/scarica dei capacitori ibridi in soluzione con diversa componente anodica: PEDOT:PSS25 in nero e PEDOT:PSS50 in rosso. Capacitore ibrido a) CoAl/PEDOT:PSS; b) CoAl+ERGO/PEDOT:PSS.

Se si analizza l'andamento della capacità specifica ottenuta delle CV (Figura 4.34.), si vede che l'aumento di prestazioni sia più rilevante negli LDH senza ERGO intercalato, mentre negli LDH contenenti ERGO l'aumento della capacità specifica è molto limitato.

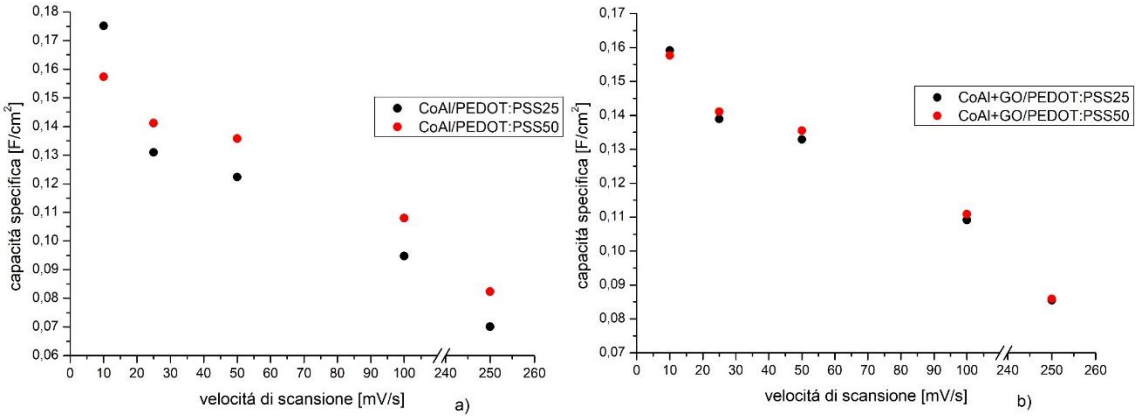

Figura 4.34. Confronti tra le capacità specifiche ricavate dalle CV dei capacitori ibridi in soluzione con diversa componente anodica: PEDOT:PSS25 in nero e PEDOT:PSS50 in rosso. Capacitore ibrido a) CoAl/PEDOT:PSS; b) CoAl+ERGO/PEDOT:PSS.

Alla luce dei dati ottenuti, mostrati anche nelle Tabella 4.11. e 4.12., si è giunti alla conclusione che il capacitore più performante fosse quello con la componente anodica elettrodepositata con 50 cicli di CV, per cui le caratterizzazioni ed i

confronti tra l'LDH di Co/Al con e senza ERGO sono stati eseguiti producendo l'anodo di PEDOT:PSS in tali condizioni.

Tabella 4.11. Capacità specifiche determinate dai cicli galvanostatici per i capacitori ibridi in soluzione con diversa componente anodica. Come si può notare, nel caso in cui la componente anodica sia depositata con 50 cicli di CV si ha un aumento apprezzabile della capacità specifica. In verde viene evidenziato il valore di capacitanza specifica più alto. Tra parentesi si può leggere l'aumento percentuale di capacità specifica.

	Capacità specifica [F/cm^2]			
	LDH Co/Al		LDH Co/Al+GO	
i [mA]	PEDOT:PSS25	PEDOT:PSS50	PEDOT:PSS25	PEDOT:PSS50
1	0.04682	0.04527 (- 3.3 %)	0.04869	0.05285 (+ 8.5 %)
5	0.02538	0.02737 (+ 7.8 %)	0.02682	0.03188 (+ 19 %)
10	0.01473	0.01723 (+ 17 %)	0.01697	0.02070 (+ 22 %)
20	0.00733	0.00893 (+ 22 %)	0.00867	0.01067 (+ 23 %)

Tabella 4.12. Capacità specifiche determinate dalle CV per i capacitori ibridi in soluzione con diversa componente anodica. Come si può notare, nel caso in cui la componente anodica sia depositata con 50 cicli si ha un lieve aumento della capacità specifica per l'LDH senza ERGO. In verde viene evidenziato il valore di capacitanza specifica più alto tra i capacitori ibridi. Tra parentesi si può leggere l'aumento percentuale di capacità specifica.

	Capacità specifica [F/cm^2]			
	LDH Co/Al		LDH Co/Al+GO	
V scan [mV/s]	PEDOT:PSS25	PEDOT:PSS50	PEDOT:PSS25	PEDOT:PSS50
10	0.17512	0.15740 (- 10 %)	0.15916	0.15764 (- 1.0 %)
25	0.13095	0.14122 (+ 7.8 %)	0.13893	0.14107 (+ 1.5 %)
50	0.12237	0.13576 (+ 11 %)	0.13287	0.13550 (+ 2.0 %)
100	0.09477	0.10800 (+ 14 %)	0.10911	0.11087 (+ 1.6 %)
250	0.07010	0.08230 (+ 17 %)	0.08545	0.08589 (+ 0.5 %)

4.5.3. Capacitore ibrido Co/Al-LDH+ERGO/PEDOT:PSS in soluzione e confronto con Co/Al-LDH/PEDOT:PSS

Anche per il capacitore ibrido in soluzione CoAl+ERGO/PEDOT:PSS è stata verificata la riproducibilità (visibile in Figura 4.35.a.) ed eseguita la caratterizzazione tramite CV registrata a diverse velocità di scansione (Figura 4.35.b.). Confrontando i dati raccolti in Tabella 4.13., si vede come il sistema in cui l'LDH contiene ERGO manifesti un maggior grado di riproducibilità rispetto a

quello sintetizzato in assenza di GO. È possibile notare che, anche in questo caso, il limite superiore di velocità di scansione, sia di 250 mV/s.

Tabella 4.13. Valori di area sottesa al grafico, espressa in A, delle CV registrate a 50 mV/s in KOH 6.0 M dei capacitori ibridi operanti in soluzione.

	CoAl/PEDOT:PSS			CoAl+ERGO/PEDOT:PSS		
	Valori	Media	Dev. St.	Valori	Media	Dev. St.
Area [A]	$6.45 \cdot 10^{-3}$	$6.4 \cdot 10^{-3}$	$0.2 \cdot 10^{-3}$ (3.1 %)	$6.33 \cdot 10^{-3}$	$6.5 \cdot 10^{-3}$	$0.1 \cdot 10^{-3}$ (1.5 %)
	$6.74 \cdot 10^{-3}$			$6.64 \cdot 10^{-3}$		
	$6,12 \cdot 10^{-3}$			$6.58 \cdot 10^{-3}$		

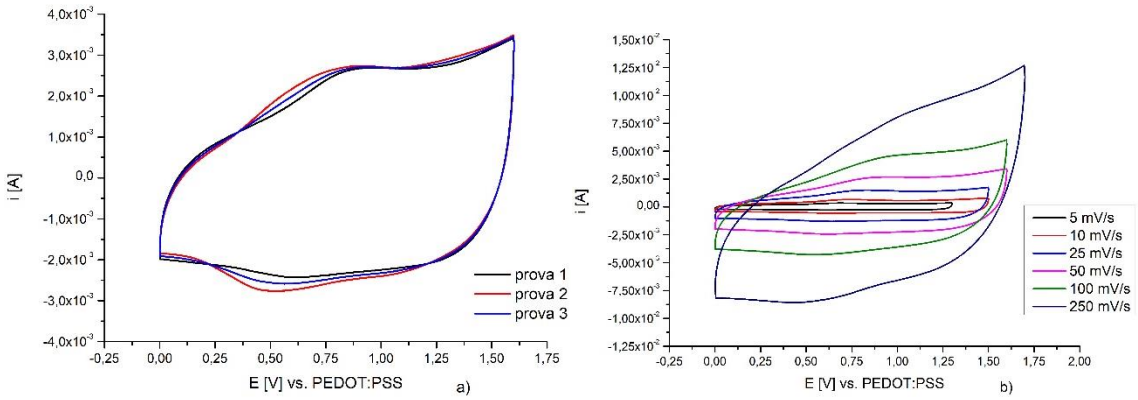

Figura 4.35. a) Verifica della riproducibilità del capacitore ibrido CoAl+ERGO/PEDOT:PSS operante in soluzione con sovrapposizione di CV registrate a 50 mV/s; b) caratterizzazione dello stesso capacitore tramite CV registrate a diverse velocità di scansione.

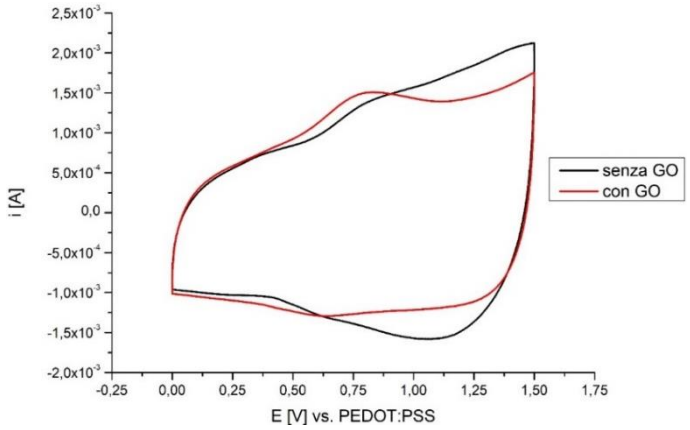

Figura 4.36. Confronto tra CV registrati a 50 mV/s per il capacitore ibrido in soluzione con o senza intercalazione di ERGO nel LDH costituente la componente catodica.

Confrontando le CV registrate a 50 mV/s delle due versioni del capacitore ibrido (Figura 4.36.) si nota che l'area sottesa al grafico, ovvero la quantità di corrente che fluisce nel sistema in funzione del potenziale applicato, è minore nel caso del LDH intercalato con ERGO. Ciò si ripercuote in modo negativo sul successivo confronto delle capacità specifiche calcolate dalle CV registrate a diverse velocità di scansione (Figura 4.38.b. e Tabella 4.15.). Inoltre, si ha un evidente fenomeno Faradico intorno ai 0.83 V. Dato che nel capacitore ibrido con componente catodica intercalata con ERGO si manifesta tale processo, si registrerà una maggiore capacità specifica a diverse correnti applicate (Figura 4.38.a. e Tabella 4.14.).

Confrontando le curve galvanostatiche di carica/scarica (Figura 4.37.) si vede come la presenza di ERGO porti ad un miglioramento di prestazioni poiché aumenta il tempo di carica/scarica del capacitore ibrido. Tale fenomeno si verifica a tutte le intensità di corrente testate. La presenza del processo Faradico è più evidente nei cicli di carica/scarica registrati a basse intensità di corrente (come 1 mA, mostrata in Figura 4.37.a.); infatti, nel primo ciclo si vede come a 0.83 V il capacitore ibrido con LDH intercalata con ERGO (curva rossa), impieghi più tempo a caricarsi di quello senza ERGO (curva nera).

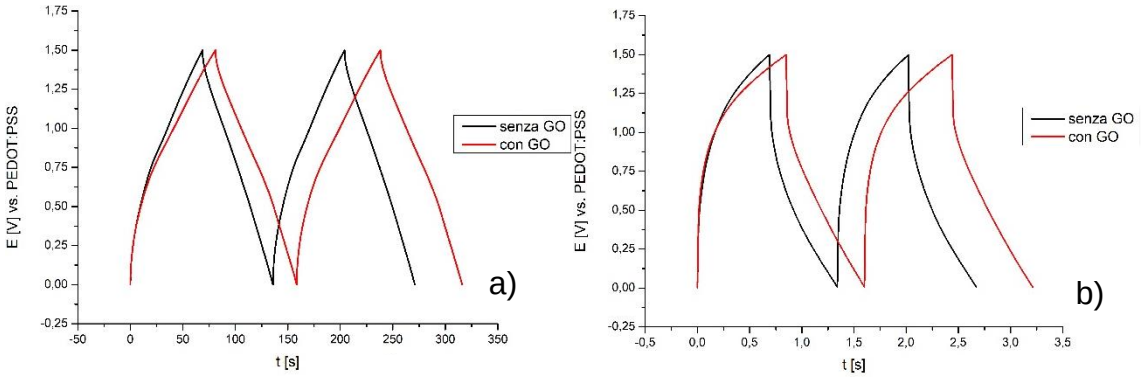

Figura 4.37. Curve galvanostatiche di carica/scarica del capacitore ibrido in soluzione con il catodo a base di LDH con o senza intercalazione di ERGO: a) 1 mA; b) 20 mA.

Il vantaggio della presenza del picco Faradico rimane pressoché costante all'aumentare della corrente imposta (Tabella 4.14. e Figura 4.38.a.), che rimane presente anche a cicli di carica/scarica registrati ad intensità di corrente più alte (Figura 4.37.b.). L'aumento delle prestazioni, evidenziato dall'andamento della capacità specifica visibile in Figura 4.38.a., è comunque più limitato man mano

che l'intensità diventa maggiore perché il processo Faradico decorre a potenziali più elevati.

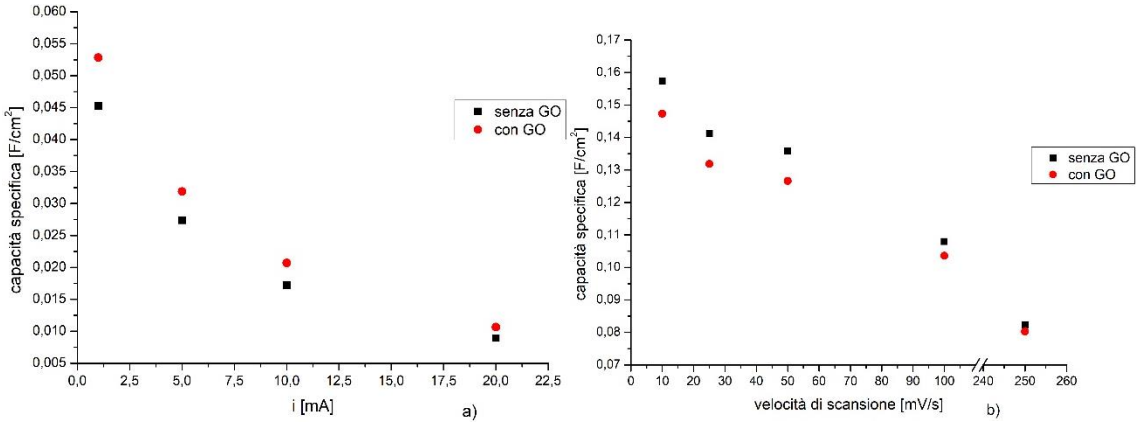

Figura 4.38. Confronto delle capacità specifiche esibite dal capacitore ibrido in soluzione con catodo a base di LDH con o senza intercalazione di ERGO: a) valori ricavati dalle curve galvanostatiche di carica/scarica; b) dalle voltammetrie cicliche.

Tabella 4.14. Capacità specifiche determinate dai cicli galvanostatici riguardanti i capacitori ibridi in soluzione con il catodo a base di LDH con o senza intercalazione di ERGO. In verde viene evidenziato il valore di capacità specifica più alto. Tra parentesi si può leggere l'aumento percentuale di tale valore.

	Capacità specifica [F/cm^2]	
i [mA]	CoAl/PEDOT:PSS	CoAl+GO/PEDOT:PSS
1	0.04527	0.05285 (+ 17 %)
5	0.02737	0.03188 (+ 16 %)
10	0.01723	0.02070 (+ 20 %)
20	0.00893	0.01067 (+ 19 %)

Tabella 4.15. Capacità specifiche determinate dalle voltammetrie cicliche riguardanti i capacitori ibridi in soluzione con il catodo a base di LDH con o senza intercalazione di ERGO. In verde viene evidenziato il valore di capacità specifica più alto. Tra parentesi si può leggere l'aumento percentuale di tale valore.

	Capacità specifica [F/cm^2]	
V scan [mV/s]	CoAl/PEDOT:PSS	CoAl+GO/PEDOT:PSS
10	0.15740	0.14733 (- 6.4 %)
25	0.14122	0.13184 (- 6.6 %)
50	0.13576	0.12663 (- 6.7 %)
100	0.10800	0.10361 (- 4.0 %)
250	0.08230	0.08027 (- 2.5 %)

Dal grafico visibile in Figura 4.39. rappresentante le prestazioni durante i primi 5000 cicli del capacitore ibrido CoAl+ERGO/PEDOT:PSS in soluzione, si nota come il sistema rimanga stabile anche per un utilizzo protratto nel tempo, in quanto la capacità specifica di scarica del dispositivo è costante intorno ai 31 μF/cm^2; inoltre, si ha un'ottima ritenzione della capacità specifica.

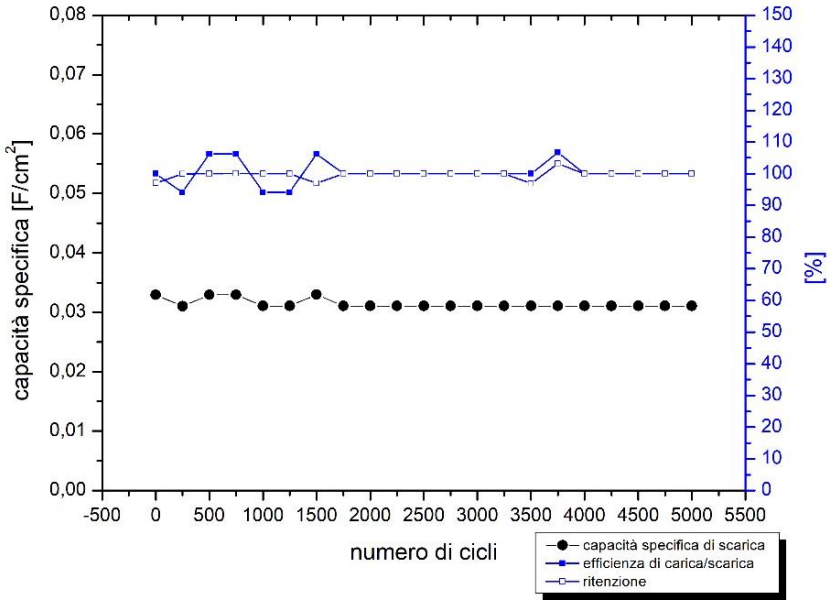

Figura 4.39. Andamenti di $C_{s,scarica}$, $E_{C/S}$ e $C_{retention}$ in funzione del numero di cicli, condotti a 5 mA, del capacitore ibrido in soluzione CoAl+ERGO/PEDOT:PSS.

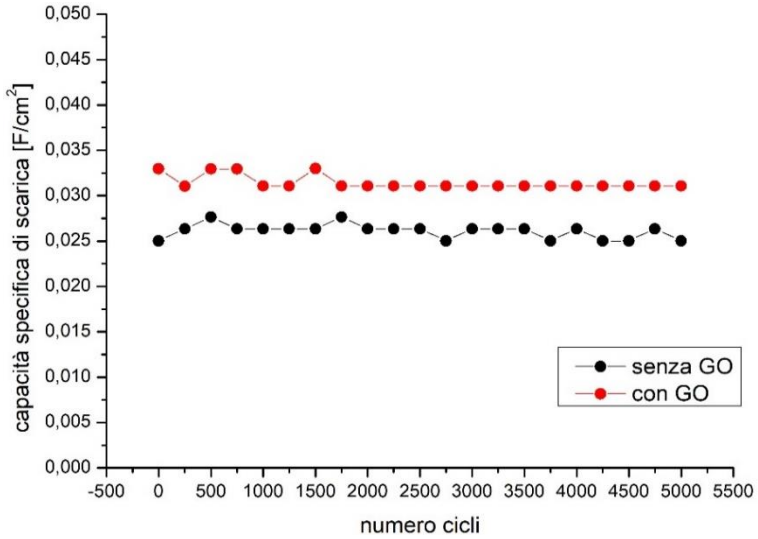

Figura 4.40. Andamento della capacità specifica di scarica, ottenuta con cicli di carica-scarica svolti a 5 mA, dei capacitori ibridi in soluzione CoAl/PEDOT:PSS con e senza GO a confronto.

Come ultimo confronto dei capacitori ibridi in soluzione con catodi a base di LDH con o senza intercalazione di ERGO, si può fare riferimento alla Figura 4.40. dove

viene mostrato l'andamento della capacità specifica di scarica (espressa sempre in F/cm^2). Come si può notare, fino a 2000 cicli entrambi i sistemi risultano instabili, mentre nella zona oltre i 2000 cicli si evidenzia come il capacitore ibrido con componente catodica contenente ERGO abbia un andamento più costante.

4.6. Caratterizzazione del capacitore ibrido in fase solida

Dato che le prestazioni dei capacitori ibridi in soluzione sono state soddisfacenti, si è passati al cambio di fase dell'elettrolita (da liquido a solido) per valutare una possibile applicazione reale dei dispositivi sviluppati.

A questo punto, lo studio è proseguito con la caratterizzazione elettrochimica di un capacitore ibrido in fase solida contenente LDH a base di Co/Al sia con o senza ERGO intercalato, come componente catodica.

4.6.1. Capacitore ibrido Co/Al-LDH/PEDOT:PSS in fase solida

Una volta sintetizzata e caratterizzata sia la componente catodica che la componente anodica, come descritto nelle sezioni 3.6. e 3.8., si è proceduto al montaggio (sezione 3.7.) ed alla caratterizzazione del dispositivo in fase solida. Come primo step è stata verificata la riproducibilità dei dispositivi sovrapponendo le tre CV registrate a 500 mV/s (Figura 4.41.a.).

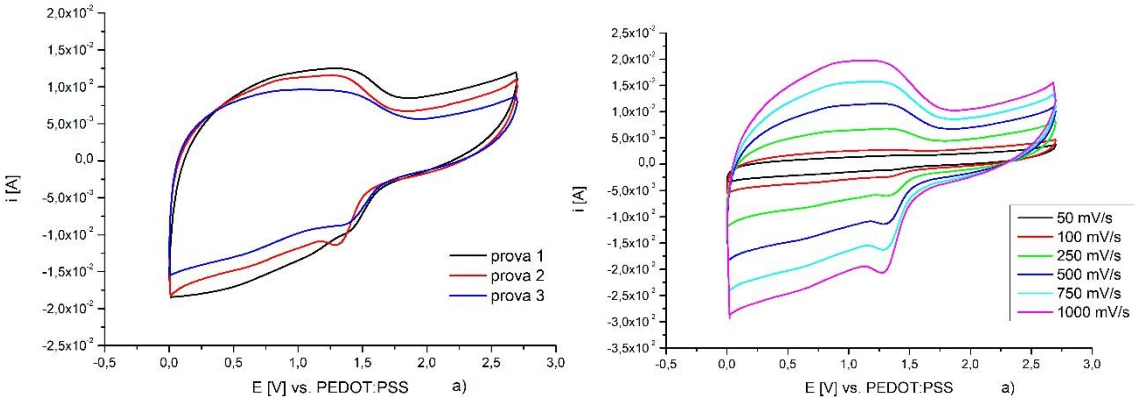

Figura 4.41. a) Verifica della riproducibilità del capacitore ibrido CoAl/PEDOT:PSS in fase solida, sovrapponendo tre CV. b) Caratterizzazione del capacitore ibrido CoAl/PEDOT:PSS in fase solida, registrando CV a diverse velocità di scansione.

Tabella 4.16. Valori di area sottesa al grafico, espressa in A, delle CV registrate a 500 mV/s dei capacitori ibridi operanti in fase solida.

	CoAl/PEDOT:PSS			CoAl+ERGO/PEDOT:PSS		
	Valori	Media	Dev. St.	Valori	Media	Dev. St.
Area [A]	$4.68 \cdot 10^{-2}$	$4.2 \cdot 10^{-2}$	$0.4 \cdot 10^{-2}$ (9.5 %)	$4.86 \cdot 10^{-3}$	$4.7 \cdot 10^{-2}$	$0.1 \cdot 10^{-2}$ (2.1 %)
	$4.27 \cdot 10^{-2}$			$4.54 \cdot 10^{-3}$		
	$3.72 \cdot 10^{-3}$			$4.75 \cdot 10^{-3}$		

Lo scarso grado di riproducibilità dei dispositivi è visibile analizzando i dati in Tabella 4.16. Come è possibile notare, per il dispositivo in fase solida con gli LDH senza ERGO intercalato. Tali risultati sono anche conseguenza della qualità dell'assemblaggio del dispositivo stesso in quanto il PDMS, pur con gli accorgimenti citati nella sezione 3.7., non risulta essere il collante migliore.

A differenza dei capacitori ibridi in soluzione, quelli in fase solida manifestano però una maggiore stabilità dato che nelle caratterizzazioni tramite CV si possono raggiungere velocità di scansione di 1 V/s, come visibile in Figura 4.41.b. Inoltre, si può notare come la finestra di potenziale utilizzabile sia molto più ampia rispetto alle loro controparti in soluzione, visto che l'intervallo utile passa da 0.0/1.5 V a 0.0/2,7 V.

Anche in questo caso, insieme alla riproducibilità sono stati verificati i range di potenziale applicabili al sistema registrando delle CV a 100 e 1000 mV/s e utilizzando degli intervalli di potenziale sempre più ampi (Figura 4.42.).

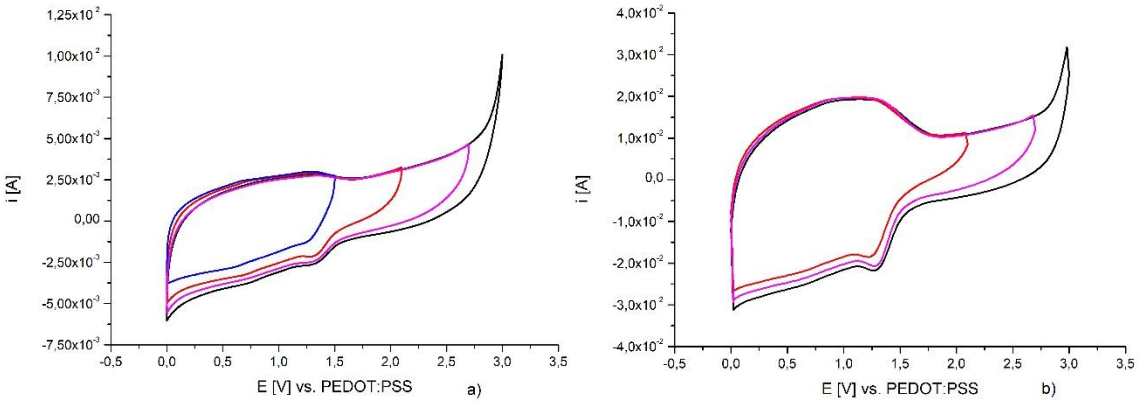

Figura 4.42. Verifica dei range di potenziali applicabili al capacitore ibrido CoAl/PEDOT:PSS in fase solida confrontando CV registrate a 100 mV/s (a) e 1000 mV/s (b).

In particolare, nei sistemi chiusi come nel caso dei capacitori ibridi in fase solida sviluppati in questo lavoro di tesi, è importante evitare la formazione di gas in quanto si potrebbe verificare un incremento di pressione con conseguente rottura del dispositivo e fuoriuscita dell'elettrolita. La scelta dell'elettrolita solido è importante in quanto non deve essere tossico o nocivo per la salute umana e per l'ambiente; motivo per cui la scelta è ricaduta sul PVAl come componente principale per la formulazione dell'elettrolita solido e sull'acqua come solvente.

Come nei casi precedenti sono state eseguite curve di carica/scarica a varie intensità di corrente, da cui sono state calcolare le capacità specifiche dei dispositivi, ottenute anche registrando le CV a diversa velocità di scansione. Tali dati e relativi confronti con quelli relativi al dispositivo a base di LDH intercalato con ERGO sono esposti nella sezione seguente.

4.6.2. Capacitore ibrido Co/Al-LDH+ERGO/PEDOT:PSS in fase solida e confronto con Co/Al-LDH/PEDOT:PSS

Anche per il capacitore ibrido in fase solida CoAl+ERGO/PEDOT:PSS si è proceduto alla verifica della riproducibilità (Figura 4.43.a.) ed alla sua caratterizzazione, registrando le CV a diversa velocità di scansione (Figura 4.43.b.). Come si può notare, anche in questo caso il limite superiore della velocità di scansione è di 1000 mV/s.

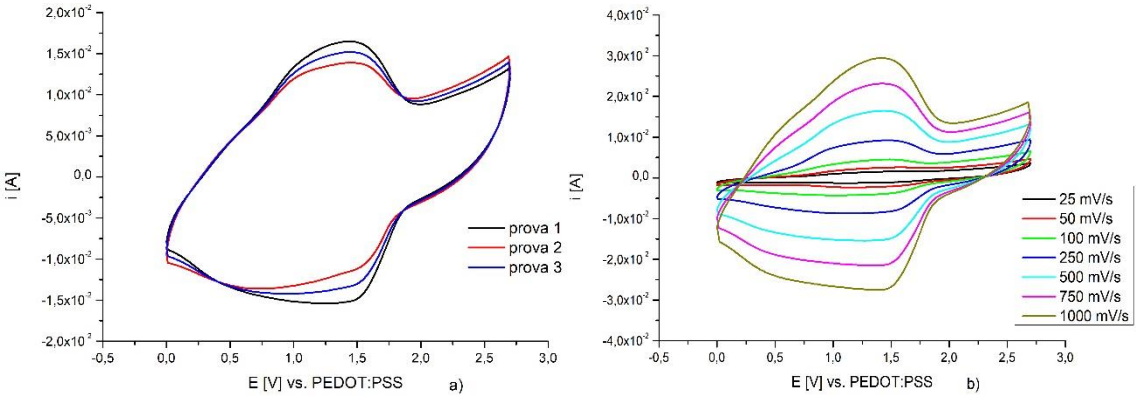

Figura 4.43. a) Verifica della riproducibilità del capacitore ibrido CoAl+ERGO/PEDOT:PSS in fase solida, sovrapponendo tre CV. b) Caratterizzazione del capacitore ibrido CoAl+ERGO/PEDOT:PSS in fase solida registrando CV a diverse velocità di scansione.

La riproducibilità dei dispositivi allo stato solido, con la componente catodica contente ERGO intercalato, è nettamente migliore rispetto al dispositivo dove l'ERGO è assente (Tabella 4.14.), in quanto la deviazione standard risulta del 2 % contro il 10 % c.

Confrontando le CV registrate a 500 mV/s (Figura 4.44.) si vede come la presenza dell'ERGO, nella struttura dell'LDH, cambi in maniera apprezzabile la forma del voltammogramma ciclico; ciò porta ad un aumento della carica fluita nel dispositivo, con conseguente aumento della capacità specifica rispetto al caso in cui l'LDH non sia intercalato con l'ERGO. Tale differenza influenza

considerevolmente le curve di carica/scarica. Infatti, come si può osservare nella Figura 4.45., si ripresenta lo stesso fenomeno riscontrato nei cicli di carica/scarica del capacitore ibrido in soluzione: l'aumento del tempo di carica e del tempo di scarica dovuto alla presenza di un fenomeno Faradico più marcato. Se si esaminano le CV del capacitore ibrido in fase solida con l'LDH a base di Co/Al intercalato con l'ERGO, si nota che la corrente dovuta al processo Faradico raggiunge un massimo a c. 1.45 V e, se si osserva l'andamento dei cicli di carica/scarica, proprio a questo valore si verifica l'aumento del tempo di carica/scarica, con conseguente aumento del valore della capacità specifica.

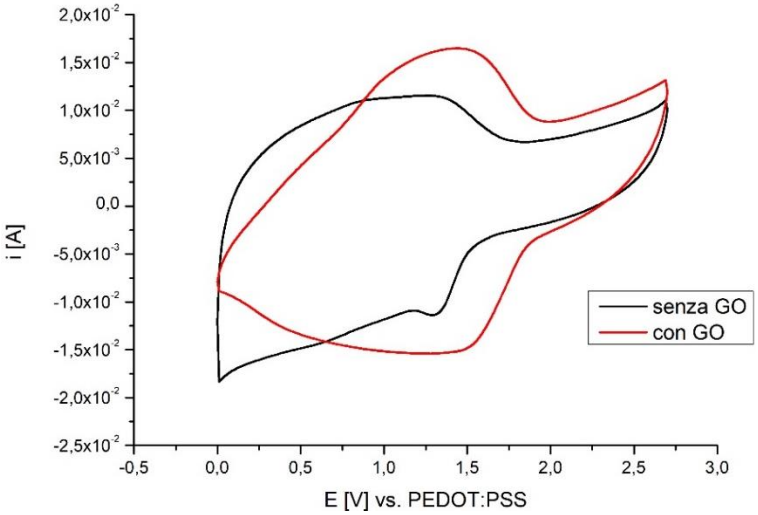

Figura 4.44. Confronto tra CV registrati a 500 mV/s per i capacitori ibridi in fase solida con o senza intercalazione di ERGO nell'LDH costituente la componente catodica.

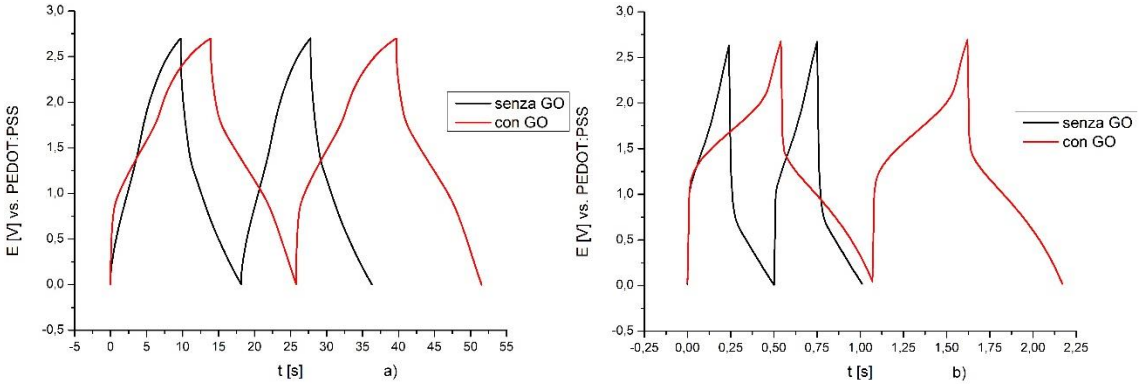

Figura 4.45. Curve galvanostatiche di carica/scarica del capacitore ibrido in fase solida con catodo a base di LDH con o senza intercalazione di ERGO: a) 5 mA; b) 40 mA.

Tale incremento diventa sempre più importante all'aumentare dell'intensità di corrente imposta, visto che a 40 mA il tempo di carica/scarica del dispositivo con

ERGO è più che raddoppiato rispetto al dispositivo dove l'LDH non contiene ERGO (Figura 4.45.b.). Come si può notare, a differenza dei sistemi in soluzione, i dispositivi in fase solida hanno un valore massimo di corrente imponibile nei cicli di carica/scarica pari a 40 mA.

Complessivamente, la presenza dell'ERGO nella struttura dell'LDH porta ad un aumento di prestazioni sia nel caso che la capacità specifica venga calcolata dalle CV che dalle curve di carica/scarica (Figura 4.46., Tabella 4.17. e 4.18.).

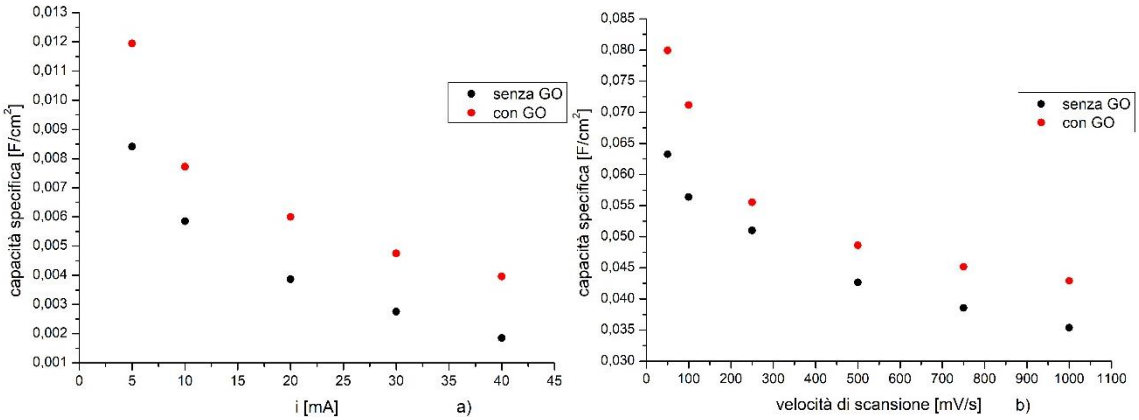

Figura 4.46. Confronto delle capacità specifiche esibite dal capacitore ibrido in fase solida con catodo a base di LDH con o senza intercalazione di ERGO: a) valori ricavati dalle curve galvanostatiche di carica/scarica; b) dalle voltammetrie cicliche.

Tabella 4.17. Capacità specifiche determinate dai cicli galvanostatici riguardanti i capacitori ibridi in fase solida con il catodo a base di LDH con o senza intercalazione di ERGO. In verde viene evidenziato il valore di capacità specifica più alto. Tra parentesi si può leggere l'aumento percentuale di tale valore.

	Capacità specifica [F/cm^2]	
i [mA]	CoAl/PEDOT:PSS	CoAl+GO/PEDOT:PSS
5	0.00841	0.01194 (+ 42 %)
10	0.00585	0.00772 (+ 32 %)
20	0.00387	0.00600 (+ 55 %)
30	0.00275	0.00475 (+ 73 %)
40	0.00185	0.00396 (+ 114 %)

Una differenza notevole che si ha tra il capacitore ibrido in fase solida e quello in fase liquida è che l'aumento della capacità specifica, determinato con entrambi i metodi, si mantenga anche applicando alte intensità di corrente o alte velocità di scansione (Figura 4.46., Tabella 4.17. e 4.18.). Infatti, come è stato riportato in Figura 4.38 e in Tabella 4.14. e 4.15., l'aumento della capacità specifica del

capacitore ibrido in soluzione, basato sulla componente carodica intercalata con ERGO, era stato evidenziato solo con i cicli di carica/scarica.

Tabella 4.18. Capacità specifiche determinate dalle voltammetrie cicliche riguardanti i capacitori ibridi in fase solida con il catodo a base di LDH con o senza intercalazione di ERGO. In verde viene evidenziato il valore di capacità specifica più alto. Tra parentesi si può leggere l'aumento percentuale di tale valore.

	Capacità specifica [F/cm^2]	
V scan [mV/s]	CoAl/PEDOT:PSS	CoAl+GO/PEDOT:PSS
50	0.06324	0.07995 (+ 26 %)
100	0.05636	0.07115 (+ 26 %)
250	0.05099	0.05553 (+ 8.9 %)
500	0.04266	0.04860 (+ 14 %)
750	0.03855	0.04517 (+ 17 %)
1000	0.03538	0.04290 (+ 21 %)

5. Conclusioni

Gli LDH sono dei materiali che, grazie alla loro versatilità, possono trovare applicazione in vari campi; la loro struttura risulta facilmente modificabile introducendo diversi anioni negli interstrati o diversi cationi negli strati brucitici.

L'obiettivo di questo progetto di tesi è stato quello di studiare l'intercalazione del grafene ossido ridotto in idrossidi doppi a strato per lo sviluppo di un capacitore ibrido in grado di possedere le prestazioni necessarie ai fini di una applicazione di accumulo di energia. Tali prestazioni sono: un'elevata capacità specifica, il mantenimento di performance a lungo termine e l'erogazione di una grande quantità di potenza in breve tempo. Al tempo stesso, il dispositivo è stato sviluppato con l'obiettivo di sfruttare materiali di facile reperibilità in grandi quantità, a basso costo e non nocivi o dannosi sia per l'uomo che per l'ambiente.

Per perseguire tali obiettivi sono state utilizzate soluzioni di nitrati di Co e Fe e Co e Al per condurre l'elettrodeposizione dell'LDH. Inoltre, nel tentativo di aumentare le performance del dispositivo è stato introdotto nella soluzione elettrolitica il GO. Tale nanomateriale di carbonio, durante il processo di elettrosintesi, si riduce ad ERGO e potrebbe intercalarsi nella struttura a strati dell'LDH stesso, con un conseguente aumento di prestazioni del materiale sintetizzato, perché contribuirebbe ad aumentare la conducibilità elettrica dell'LDH e a favorire i processi Faradici che coinvolgono i centri di Co.

Come passaggio preliminare sono state valutate le prestazioni dei quattro tipi di LDH (Co/Al e Co/Fe entrambe con e senza ERGO) confrontando le capacità specifiche ricavate dalla registrazione di voltammetrie cicliche a diverse velocità di scansione e dalle curve galvanostatiche di carica scarica a diversa intensità di corrente. I risultati di tali esperimenti hanno mostrato come l'LDH a base di Co e Al sia nettamente più adatto ad una applicazione di accumulo di energia, rispetto a quello con il Fe. Le caratterizzazioni dei materiali eseguite con la difrattometria di raggi X, con il SEM accoppiato con l'EDX hanno confermato questo risultato in quanto l'LDH a base di Co/Al rispetto a quello a base di Co/Fe presenta una struttura cristallina più stabile e meglio definita, una morfologia più uniforme ed un'intercalazione dell'ERGO migliore.

Dopo la fase preliminare di scelta dell'LDH più performante, risultata essere quello contenente Co e Al, ci si è dedicati alla caratterizzazione di un capacitore ibrido operante in fase liquida con un catodo costituito da tali LDH con o senza l'intercalazione di ERGO. Sono state testate due varianti della componente anodica, costituita di PEDOT:PSS, elettrodepositato in due diverse condizioni: con 25 o 50 cicli di CV. Confrontando la capacità specifica del capacitore ibrido ottenuto, ci si è resi conto che il PEDOT:PSS che mostrava le migliori prestazioni era quello depositato con 50 cicli. Una volta ultimati gli studi sulla componente anodica, l'attenzione è stata rivolta verso la componente catodica andando a verificare come la presenza dell'ERGO andasse a modificare le prestazioni del capacitore ibrido in soluzione. Da questi esperimenti è risultato che i materiali intercalati con l'ERGO costituenti il catodo dei dispositivi ne migliorano le prestazioni anche quando questi vengano sottoposti a stress protratto nel tempo (cicli di carica/scarica).

Una volta caratterizzato il capacitore ibrido in soluzione, si è proseguito lo studio fabbricando un capacitore ibrido in fase solida. Tale tipologia di dispositivo ha richiesto numerosi tentativi di assemblaggio e caratterizzazione, prima di riuscire a definire una metodologia di fabbricazione che fornisse un buon compromesso tra tempo impiegato nella costruzione e prestazioni fornite.

Uno dei punti cruciali è stato trovare il rapporto più adatto tra PDMS e reticolante, tempo e temperatura di cura del polimero a seconda della sua applicazione come collante o materiale per la produzione di cornici. Un altro aspetto che ha richiesto particolare attenzione è riferibile allo studio della composizione del gel polimerico di PVA$_I$ al fine di trovare il giusto compromesso tra viscosità, tempo di preparazione e applicabilità del polimero all'interno del dispositivo. Altri step, come l'elettrodeposizione su un'ampia superficie di supporto conduttore di Grafoil e l'assemblaggio dell'intero dispositivo, hanno richiesto particolare attenzione. Come nel caso dei capacitori ibridi in fase liquida, anche in fase solida si è riscontrato un aumento di performance dovuto alla presenza di ERGO nella componente catodica a base di LDH.

Un ulteriore approfondimento di questo lavoro di tesi può riguardare alcuni aspetti che in questo elaborato non sono stati approfonditi. Ad esempio, si potrebbe

variare la quantità di GO presente nella soluzione di elettrodeposizione, in quanto finora è stato testato un unico valore. Un altro aspetto interessante riguarda le condizioni di elettrodeposizione della componente anodica, in particolare il numero di cicli in quanto testando due valori è stato riscontrato un effettivo cambiamento delle prestazioni.

Per il capacitore ibrido in soluzione, si potrebbe studiarne il mantenimento delle performance oltre i 5000 cicli, magari applicandone 20.000 ad una intensità di corrente inferiore.

Per quanto riguarda il capacitore ibrido in fase solida si possono studiare più approfonditamente vari aspetti, tra cui: la formulazione dell'elettrolita solido, in particolare la concentrazione di KOH e KCl da utilizzare in quanto sono loro i veri elettroliti e la possibile sostituzione del PDMS, usato come collante per l'assemblaggio delle varie componenti del capacitore ibrido in fase solida. Tale materiale è di difficile gestione, in particolare nella regolazione della viscosità che è il fattore cardine per un'agevole applicazione sul dispositivo.

Infine, il progetto di ricerca potrebbe essere portato avanti cambiando il substrato usato per l'elettrodeposizione. A tal proposito, in alternativa al Grafoil si potrebbe utilizzare il carbon fiber cloth che, grazie alla sua flessibilità, potrebbe consentire la costruzione di dispositivi indossabili e molto altro.

Bibliografia

[1] N. Heidari e J. M. Pearce, «A review of greenhouse gas emission liabilities as the value of renewable energy for mitigating lawsuits for climate change related damages», *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 55, pagg. 899–908, mar. 2016, doi: 10.1016/j.rser.2015.11.025.

[2] P. Simon e Y. Gogotsi, «Materials for electrochemical capacitors», *Nat. Mater.*, vol. 7, pagg. 845–854, nov. 2008.

[3] J. R. Miller e A. F. Burke, «Electrochemical Capacitors: Challenges and Opportunities for Real-World Applications», *Electrochem. Soc. Interface*, pag. 5, 2008.

[4] T. Stimpfling e F. Leroux, «Supercapacitor-Type Behavior of Carbon Composite and Replica Obtained from Hybrid Layered Double Hydroxide Active Container †», *Chem. Mater.*, vol. 22, n. 3, pagg. 974–987, feb. 2010, doi: 10.1021/cm901860y.

[5] E. Musella *et al.*, «Electrochemical Approach for the Production of Layered Double Hydroxides with a Well-Defined Co/Me ^{III} Ratio», *Chem. – Eur. J.*, vol. 25, n. 71, pagg. 16301–16310, dic. 2019, doi: 10.1002/chem.201903288.

[6] J.-M. Zen, A. Senthil Kumar, e D.-M. Tsai, «Recent Updates of Chemically Modified Electrodes in Analytical Chemistry», *Electroanalysis*, vol. 15, n. 13, pagg. 1073–1087, ago. 2003, doi: 10.1002/elan.200390130.

[7] R. W. Murray, A. G. Ewing, e R. A. Durst, «Chemically modified electrodes. Molecular design for electroanalysis», *Anal. Chem.*, vol. 59, n. 5, pagg. 379A-390A, mar. 1987, doi: 10.1021/ac00132a001.

[8] R. W. Murray, J. B. Goodenough, e W. J. Albery, «Chemically modified electrodes for electrocatalysis», *Philos. Tractation R. Soc. Lond.*, vol. 302, pagg. 253–265, 1981.

[9] S. V. Prabhu, R. P. Baldwin, e L. Kryger, «Preconcentration and determination of lead(II) at crown ether and cryptand containing chemically modified electrodes», *Electroanalysis*, vol. 1, n. 1, pagg. 13–21, gen. 1989, doi: 10.1002/elan.1140010104.

[10] X. Q. Lin e K. M. Kadish, «Vacuum-tight thin-layer spectroelectrochemical cell with a doublet platinum gauze working electrode», *Anal. Chem.*, vol. 57, n. 7, pagg. 1498–1501, 1985.

[11] M. Gattrell, «A Study of the Oxidation of Phenol at Platinum and Preoxidized Platinum Surfaces», *J. Electrochem. Soc.*, vol. 140, n. 6, pag. 1534, 1993, doi: 10.1149/1.2221598.

[12] E. L. Goldstein e M. R. Van de Mark, «Electrode cleaning and anion effects on ks for K3Fe(CN)6 couple», *Electrochimica Acta*, vol. 27, n. 8, pagg. 1079–1085, ago. 1982, doi: 10.1016/0013-4686(82)80113-8.

[13] F. Kodera, Y. Kuwahara, A. Nakazawa, e M. Umeda, «Electrochemical corrosion of platinum electrode in concentrated sulfuric acid», *J. Power Sources*, vol. 172, n. 2, pagg. 698–703, ott. 2007, doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.05.016.

[14] D. Kim, G. Moon, M. S. Koo, H. Kim, e W. Choi, «Spontaneous oxidation of arsenite on platinized TiO2 through activating molecular oxygen under ambient aqueous condition», *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 260, pag. 118146, gen. 2020, doi: 10.1016/j.apcatb.2019.118146.

[15] S. Nakamura, D. Miyafuji, T. Fujii, T. Matsui, e H. Fukuyama, «Low temperature transport properties of pyrolytic graphite sheet», *Cryogenics*, vol. 86, pagg. 118–122, set. 2017, doi: 10.1016/j.cryogenics.2017.08.004.
[16] G. A. Slack, «Anisotropic Thermal Conductivity of Pyrolytic Graphite», *Phys. Rev.*, vol. 127, n. 3, pagg. 694–701, ago. 1962, doi: 10.1103/PhysRev.127.694.
[17] D. D. L. Chung, «Exfoliation of graphite», *J. Mater. Sci.*, vol. 22, n. 12, pagg. 4190–4198, dic. 1987, doi: 10.1007/BF01132008.
[18] L. W. Bruch, R. D. Diehl, e J. A. Venables, «Progress in the measurement and modeling of physisorbed layers», *Rev. Mod. Phys.*, vol. 79, n. 4, pagg. 1381–1454, nov. 2007, doi: 10.1103/RevModPhys.79.1381.
[19] X. Duan e D. G. Evans, A c. di, *Layered Double Hydroxides*, vol. 119. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 2006.
[20] D. Tonelli, E. Scavetta, e M. Giorgetti, «Layered-double-hydroxide-modified electrodes: electroanalytical applications», *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 405, n. 2–3, pagg. 603–614, gen. 2013, doi: 10.1007/s00216-012-6586-2.
[21] F. Cavani, F. Trifirb, e A. Vaccari, «HYDROTALCITE-TYPE ANIONIC CLAYS: PREPARATION, PROPERTIES AND APPLICATIONS.», pag. 129.
[22] A. I. Khan e D. O'Hare, «Intercalation chemistry of layered double hydroxides: recent developments and applications», *J Mater Chem*, vol. 12, n. 11, pagg. 3191–3198, 2002, doi: 10.1039/B204076J.
[23] S. Miyata, «Anion-Exchange Properties of Hydrotalcite-Like Compounds», *Clays Clay Miner.*, vol. 31, n. 4, pagg. 305–311, ago. 1983, doi: 10.1346/CCMN.1983.0310409.
[24] Y. Wen *et al.*, «Synergistic cerium doping and MXene coupling in layered double hydroxides as efficient electrocatalysts for oxygen evolution», *J. Energy Chem.*, vol. 52, pagg. 412–420, gen. 2021, doi: 10.1016/j.jechem.2020.04.009.
[25] Y. Cui *et al.*, «Facet-dependent topo-heterostructure formed by BiOCl and ZnCr-LDH and its enhanced visible-light photocatalytic activity», *Sep. Purif. Technol.*, vol. 254, pag. 117635, gen. 2021, doi: 10.1016/j.seppur.2020.117635.
[26] F. Chu *et al.*, «Hierarchical core–shell TiO2@LDH@Ni(OH)2 architecture with regularly-oriented nanocatalyst shells: Towards improving the mechanical performance, flame retardancy and toxic smoke suppression of unsaturated polyester resin», *Chem. Eng. J.*, vol. 405, pag. 126650, feb. 2021, doi: 10.1016/j.cej.2020.126650.
[27] M. S. Usman, M. Z. Hussein, A. U. Kura, S. Fakurazi, M. J. Masarudin, e F. F. Ahmad Saad, «Chlorogenic acid intercalated Gadolinium–Zinc/Aluminium layered double hydroxide and gold nanohybrid for MR imaging and drug delivery», *Mater. Chem. Phys.*, vol. 240, pag. 122232, gen. 2020, doi: 10.1016/j.matchemphys.2019.122232.
[28] H. Liu, J. Zhu, Z. Li, Z. Shi, J. Zhu, e H. Mei, «Fe2O3/N doped rGO anode hybridized with NiCo LDH/Co(OH)2 cathode for battery-like supercapacitor», *Chem. Eng. J.*, vol. 403, pag. 126325, gen. 2021, doi: 10.1016/j.cej.2020.126325.
[29] I. Gualandi, M. Monti, E. Scavetta, D. Tonelli, V. Prevot, e C. Mousty, «Electrodeposition of Layered Double Hydroxides on platinum: Insights into the reactions sequence», *Electrochimica Acta*, vol. 152, pagg. 75–83, gen. 2015, doi: 10.1016/j.electacta.2014.11.096.

[30] I. Gualandi *et al.*, «Ni/Al Layered Double Hydroxide and Carbon Nanomaterial Composites for Glucose Sensing», *ACS Appl. Nano Mater.*, vol. 2, n. 1, pagg. 143–155, gen. 2019, doi: 10.1021/acsanm.8b01765.
[31] E. Scavetta, B. Ballarin, M. Giorgetti, I. Carpani, F. Cogo, e D. Tonelli, «Electrodes modified by One-Step Electrosynthesis of Ni/Al-NO3 Double Layered Hydroxide», pagg. 43–50, 2004.
[32] L. Li, Y. Qian, H. Zhang, H. Han, e P. Qiao, «Synthesis of LDHs using red mud and bittern and its influence on the flame retardant properties of EVA/LDHs composites», *Polym. Polym. Compos.*, vol. 28, n. 1, pagg. 14–25, gen. 2020, doi: 10.1177/0967391119857334.
[33] N. Hong *et al.*, «Co-precipitation synthesis of reduced graphene oxide/NiAl-layered double hydroxide hybrid and its application in flame retarding poly(methyl methacrylate)», *Mater. Res. Bull.*, vol. 49, pagg. 657–664, gen. 2014, doi: 10.1016/j.materresbull.2013.09.051.
[34] IUPAC, *Compendium of Chemical Terminology Gold Book*, 2.3.3. 2014.
[35] O. E. Kwon *et al.*, «A prototype active-matrix OLED using graphene anode for flexible display application», *J. Inf. Disp.*, vol. 21, n. 1, pagg. 49–56, gen. 2020, doi: 10.1080/15980316.2019.1680452.
[36] T. S. Y. Moh, T. W. Ting, e A. H. Y. Lau, «Graphene Nanoparticles (GNP) nanofluids as key cooling media on a flat solar panel through micro-sized channels», *Energy Rep.*, vol. 6, pagg. 282–286, feb. 2020, doi: 10.1016/j.egyr.2019.11.075.
[37] L. Deng, Z. Ma, Z. Liu, e G. Fan, «Battery-type graphene/BiOBr composite for high-performance asymmetrical supercapacitor», *J. Alloys Compd.*, vol. 812, pag. 152087, gen. 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.152087.
[38] «The New Mono», *BAC*. https://www.bac-mono.com/the-new-mono (consultato apr. 13, 2020).
[39] M. Endo, T. Hayashi, Y. A. Kim, e H. Muramatsu, «Development and Application of Carbon Nanotubes», *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 45, n. 6A, pagg. 4883–4892, giu. 2006, doi: 10.1143/JJAP.45.4883.
[40] V. Georgakilas *et al.*, «Functionalization of Graphene: Covalent and Non-Covalent Approaches, Derivatives and Applications», *Chem. Rev.*, vol. 112, n. 11, pagg. 6156–6214, nov. 2012, doi: 10.1021/cr3000412.
[41] J. Xu *et al.*, «Reduced graphene oxide/Ni $_{1-x}$ Co $_{x}$ Al-layered double hydroxide composites: preparation and high supercapacitor performance», *Dalton Trans*, vol. 43, n. 30, pagg. 11667–11675, 2014, doi: 10.1039/C4DT00686K.
[42] S. Pei e H.-M. Cheng, «The reduction of graphene oxide», *Carbon*, vol. 50, n. 9, pagg. 3210–3228, ago. 2012, doi: 10.1016/j.carbon.2011.11.010.
[43] «https://qaci.sial.com/catalog/product/aldrich/900561?lang=it&region=IT». .
[44] H. V. Kumar, S. J. Woltornist, e D. H. Adamson, «Fractionation and characterization of graphene oxide by oxidation extent through emulsion stabilization», *Carbon*, vol. 98, pagg. 491–495, mar. 2016, doi: 10.1016/j.carbon.2015.10.083.
[45] B. C. Brodie, *Researches on the atomic weight of graphite*, vol. 12, 1 voll. Q. J. Chemical Society, 1860.
[46] W. S. Hummers e R. E. Offeman, *Preparation of graphitic oxide*, vol. 80, 6 voll. Journal of the American Chemical Society, 1958.

[47] «https://qaci.sial.com/catalog/product/aldrich/795534?lang=it&region=IT». .

[48] «https://qaci.sial.com/catalog/substance/reducedgrapheneoxide1234598765?lang=it&region=IT». .

[49] M. Zhou *et al.*, «Controlled Synthesis of Large-Area and Patterned Electrochemically Reduced Graphene Oxide Films», *Chem. - Eur. J.*, vol. 15, n. 25, pagg. 6116–6120, giu. 2009, doi: 10.1002/chem.200900596.

[50] V. V. Walatka, M. M. Labes, e J. H. Perlstein, «Polysulfur Nitride---a One-Dimensional Chain with a Metallic Ground State», *Phys. Rev. Lett.*, vol. 31, n. 18, pagg. 1139–1142, ott. 1973, doi: 10.1103/PhysRevLett.31.1139.

[51] O. Bubnova e X. Crispin, «Towards polymer-based organic thermoelectric generators», *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, n. 11, pagg. 9345–9362, 2012, doi: 10.1039/C2EE22777K.

[52] J. J. Villora-Picó, M. Jesús García-Fernández, A. Sepúlveda-Escribano, e M. Mercedes Pastor-Blas, «Metal-free abatement of nitrate contaminant from water using a conducting polymer», *Chem. Eng. J.*, vol. 403, pag. 126228, gen. 2021, doi: 10.1016/j.cej.2020.126228.

[53] H. Hussin, S.-N. Gan, e S.-W. Phang, «Development of water-based polyaniline sensor for hydrazine detection», *Sens. Actuators Phys.*, vol. 317, pag. 112460, gen. 2021, doi: 10.1016/j.sna.2020.112460.

[54] S. Xu, Z. Fan, S. Yang, Y. Zhao, e L. Pan, «Flexible, self-powered and multi-functional strain sensors comprising a hybrid of carbon nanocoils and conducting polymers», *Chem. Eng. J.*, vol. 404, pag. 126064, gen. 2021, doi: 10.1016/j.cej.2020.126064.

[55] «Enhancing electrochemical properties of an ITO-coated lossy-mode resonance optical fiber sensor by electrodeposition of PEDOT:PSS», *Opt. Mater. Express*, vol. 9, n. 7, pagg. 3069–3078, lug. 2019, doi: 10.1364/OME.9.003069.

[56] *Elschner, A., Kirchmeyer, S., Lovenich, W., Merker, U., & Reuter, K. (2010). PEDOT: Principles and Applications of an Intrinsically Conductive Polymer (1st ed.). CRC Press. https://doi.org/10.1201/b10318*. .

[57] Q. Pei, G. Zuccarello, M. Ahlskog, e O. Inganäs, «Electrochromic and highly stable poly(3,4-ethylenedioxythiophene) switches between opaque blue-black and transparent sky blue», *Polymer*, vol. 35, n. 7, pagg. 1347–1351, mar. 1994, doi: 10.1016/0032-3861(94)90332-8.

[58] R. Kroon *et al.*, «Thermoelectric plastics: from design to synthesis, processing and structure–property relationships», *Chem. Soc. Rev.*, vol. 45, n. 22, pagg. 6147–6164, 2016, doi: 10.1039/C6CS00149A.

[59] «Jonas, F.; Krafft, W. Polythiophene Dispersions, Their Production and Their Use. US5300575A, April 5, 1994.»

[60] S. Kirchmeyer e K. Reuter, «Scientific importance, properties and growing applications of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)», *J. Mater. Chem.*, vol. 15, n. 21, pagg. 2077–2088, 2005, doi: 10.1039/B417803N.

[61] M. J. Donahue *et al.*, «Tailoring PEDOT properties for applications in bioelectronics», *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, vol. 140, pag. 100546, apr. 2020, doi: 10.1016/j.mser.2020.100546.

[62] N. Carmichael, «European Centre for Ecotoxicology and Toxicology of Chemicals», in *Encyclopedia of Toxicology*, Elsevier, 2014, pagg. 547–548.

[63] M. P. Wolf, G. B. Salieb-Beugelaar, e P. Hunziker, «PDMS with designer functionalities—Properties, modifications strategies, and applications», *Prog. Polym. Sci.*, vol. 83, pagg. 97–134, ago. 2018, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2018.06.001.
[64] J. C. McDonald *et al.*, «Fabrication of microfluidic systems in poly(dimethylsiloxane).», *Electrophoresis*, vol. 21, n. 1, pagg. 27–40, gen. 2000, doi: 10.1002/(SICI)1522-2683(20000101)21:1<27::AID-ELPS27>3.0.CO;2-C.
[65] Z. Wang, «Polydimethylsiloxane Mechanical Properties Measured by Macroscopic Compression and Nanoindentation Techniques», pag. 79.
[66] J. C. Lötters, W. Olthuis, P. H. Veltink, e P. Bergveld, «The mechanical properties of the rubber elastic polymer polydimethylsiloxane for sensor applications», *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 7, n. 3, pagg. 145–147, set. 1997, doi: 10.1088/0960-1317/7/3/017.
[67] D. Prakash e S. Manivannan, «Unusual battery type pseudocapacitive behaviour of graphene oxynitride electrode: High energy solid-state asymmetric supercapacitor», *J. Alloys Compd.*, vol. 854, pag. 156853, feb. 2021, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.156853.
[68] Y. Xu, Z. Lin, X. Huang, Y. Wang, Y. Huang, e X. Duan, «Functionalized Graphene Hydrogel-Based High-Performance Supercapacitors», *Adv. Mater.*, vol. 25, n. 40, pagg. 5779–5784, ott. 2013, doi: 10.1002/adma.201301928.
[69] V. M, V. H, A. S P, e D. H, «Effect of Different Gel Electrolytes on Conjugated Polymer - Graphene Quantum Dots Based Electrode for Solid State Hybrid Supercapacitors», *Polym.-Plast. Technol. Mater.*, vol. 59, n. 18, pagg. 2068–2075, dic. 2020, doi: 10.1080/25740881.2020.1784221.
[70] L. Yu *et al.*, «Facile synthesis of exfoliated Co–Al LDH–carbon nanotube composites with high performance as supercapacitor electrodes», *Phys Chem Chem Phys*, vol. 16, n. 33, pagg. 17936–17942, 2014, doi: 10.1039/C4CP02020K.
[71] I. Gualandi *et al.*, «Ni/Al Layered Double Hydroxide and Carbon Nanomaterial Composites for Glucose Sensing», *ACS Appl. Nano Mater.*, vol. 2, n. 1, pagg. 143–155, gen. 2019, doi: 10.1021/acsanm.8b01765.
[72] H. Ibrahim, A. Ilinca, e J. Perron, «Energy storage systems—Characteristics and comparisons», *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 12, n. 5, pagg. 1221–1250, giu. 2008, doi: 10.1016/j.rser.2007.01.023.
[73] B. Dunn, H. Kamath, e J.-M. Tarascon, «Electrical Energy Storage for the Grid: A Battery of Choices», *Science*, vol. 334, n. 6058, pag. 928, nov. 2011, doi: 10.1126/science.1212741.
[74] J. Kunze-Liebhäuser, O. Paschos, S. S. Pethaiah, e U. Stimming, «Fuel Cell Comparison to Alternate Technologies», in *Encyclopedia of Sustainability Science and Technology*, R. A. Meyers, A c. di New York, NY: Springer New York, 2018, pagg. 1–16.
[75] Z. Takehara, «Dissolution and precipitation reactions of lead sulfate in positive and negative electrodes in lead acid battery», *J. Power Sources*, vol. 85, n. 1, pagg. 29–37, gen. 2000, doi: 10.1016/S0378-7753(99)00378-X.
[76] J. Kleperis, G. Wójcik, A. Czerwinski, J. Skowronski, M. Kopczyk, e M. Beltowska-Brzezinska, «Electrochemical behavior of metal hydrides», *J. Solid State Electrochem.*, vol. 5, n. 4, pagg. 229–249, mag. 2001, doi: 10.1007/s100080000149.

[77] B. Scrosati e J. Garche, «Lithium batteries: Status, prospects and future», *J. Power Sources*, vol. 195, n. 9, pagg. 2419–2430, mag. 2010, doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.11.048.
[78] I. Cnr-Itae e S. Lucia, «ANTONINO SALVATORE ARICÒ1, PETER BRUCE2, BRUNO SCROSATI3*, JEAN-MARIE TARASCON4 AND WALTER VAN SCHALKWIJK5», *Nat. Mater.*, vol. 4, pag. 12, 2005.
[79] L. Long, S. Wang, M. Xiao, e Y. Meng, «Polymer electrolytes for lithium polymer batteries», *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, n. 26, pagg. 10038–10069, 2016, doi: 10.1039/C6TA02621D.
[80] A. K. Samantara e S. Ratha, «Components of Supercapacitor», in *Materials Development for Active/Passive Components of a Supercapacitor: Background, Present Status and Future Perspective*, A. K. Samantara e S. Ratha, A c. di Singapore: Springer Singapore, 2018, pagg. 11–39.
[81] S. G. Kandalkar, D. S. Dhawale, C.-K. Kim, e C. D. Lokhande, «Chemical synthesis of cobalt oxide thin film electrode for supercapacitor application», *Synth. Met.*, vol. 160, n. 11–12, pagg. 1299–1302, giu. 2010, doi: 10.1016/j.synthmet.2010.04.003.
[82] X.-M. Liu, Y.-H. Zhang, X.-G. Zhang, e S.-Y. Fu, «Studies on Me/Al-layered double hydroxides (Me = Ni and Co) as electrode materials for electrochemical capacitors», *Electrochimica Acta*, vol. 49, n. 19, pagg. 3137–3141, ago. 2004, doi: 10.1016/j.electacta.2004.02.028.
[83] S. Konwer, R. Boruah, e S. K. Dolui, «Studies on Conducting Polypyrrole/Graphene Oxide Composites as Supercapacitor Electrode», *J. Electron. Mater.*, vol. 40, n. 11, pag. 2248, set. 2011, doi: 10.1007/s11664-011-1749-z.
[84] L.-Z. Fan, Y.-S. Hu, J. Maier, P. Adelhelm, B. Smarsly, e M. Antonietti, «High Electroactivity of Polyaniline in Supercapacitors by Using a Hierarchically Porous Carbon Monolith as a Support», *Adv. Funct. Mater.*, vol. 17, n. 16, pagg. 3083–3087, 2007, doi: 10.1002/adfm.200700518.
[85] V. Gupta e N. Miura, «High performance electrochemical supercapacitor from electrochemically synthesized nanostructured polyaniline», *Mater. Lett.*, vol. 60, n. 12, pagg. 1466–1469, giu. 2006, doi: 10.1016/j.matlet.2005.11.047.
[86] K. Naoi e M. Morita, «Advanced Polymers as Active Materials and Electrolytes for Electrochemical Capacitors and Hybrid Capacitor Systems», *Electrochem. Soc. Interface*, pag. 5, 2008.
[87] L. L. Zhang e X. S. Zhao, «Carbon-based materials as supercapacitor electrodes», *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, n. 9, pagg. 2520–2531, ago. 2009, doi: 10.1039/B813846J.
[88] M. Shao, R. Zhang, Z. Li, M. Wei, D. G. Evans, e X. Duan, «Layered double hydroxides toward electrochemical energy storage and conversion: design, synthesis and applications», *Chem. Commun.*, vol. 51, n. 88, pagg. 15880–15893, 2015, doi: 10.1039/C5CC07296D.
[89] J. R. Miller e P. Simon, «MATERIALS SCIENCE: Electrochemical Capacitors for Energy Management», *Science*, vol. 321, n. 5889, pagg. 651–652, ago. 2008, doi: 10.1126/science.1158736.
[90] C.-M. Chuang, C.-W. Huang, H. Teng, e J.-M. Ting, «Effects of Carbon Nanotube Grafting on the Performance of Electric Double Layer Capacitors», *Energy Fuels*, vol. 24, n. 12, pagg. 6476–6482, dic. 2010, doi: 10.1021/ef101208x.

[91] D. A. Skoog, D. M. West, J. F. Holler, e S. R. Crouch, «Strumenti per la voltammetria», in *Fondamenti di chimica analitica*, 3a edizione., Napoli: EdiSES, 2015, pagg. 612–618.
[92] D. A. Skoog, D. M. West, J. F. Holler, e S. R. Crouch, «Voltammetria ciclica», in *Fondamenti di chimica analitica*, III., Napoli: EdiSES, 2015, pagg. 635–639.
[93] A. J. Bard e L. R. Faulkner, «Nernstian reversible systems», in *Electrochemical Methods: Foundamentals and Applications*, 2nd ed., John Wiley & Sons, 2001, pagg. 246–252.
[94] A. J. Bard e L. R. Faulkner, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, 2nd ed. New York: Wiley, 2001.
[95] A. J. Bard e L. R. Faulkner, «Basic Potential Step Methods», in *Electrochemical Methods: Foundamentals and Applications*, 2nd ed., John Wiley & Sons, 2001, pagg. 174–194.
[96] A. J. Bard e L. R. Faulkner, «Controlled-current techniques», in *Electrochemical Methods: Foundamentals and Applications*, 2nd ed., John Wiley & Sons, 2001, pagg. 323–345.
[97] C. S. Santos, R. D. de Oliveira, L. F. Q. P. Marchesi, e C. A. Pessôa, «Electrodeposited cobalt hydroxide in expanded carbon graphite electrode obtained from exhausted batteries applied as energy storage device», *Arab. J. Chem.*, vol. 13, n. 1, pagg. 3448–3459, gen. 2020, doi: 10.1016/j.arabjc.2018.11.017.
[98] M. Z. Iqbal *et al.*, «Capacitive and diffusion-controlled mechanism of strontium oxide based symmetric and asymmetric devices», *J. Energy Storage*, vol. 27, pag. 101056, feb. 2020, doi: 10.1016/j.est.2019.101056.
[99] B. Beckhoff, B. Kanngießer, N. Langhoff, R. Wedell, e H. Wolff, «X-ray sources», in *Handbook ofPractical X-RayFluorescence Analysis*, Germany: Springer, pagg. 33–83.
[100] A. A. Markowicz, «X-ray physics», in *Handbook of X-Ray Spectrometry*, 2nd edition., New York: Marcel Dekker, Inc., 2001, pagg. 15–49.
[101] R. van Grieken e A. Markowicz, A c. di, *Handbook of X-ray spectrometry*, 2nd ed., rev.Expanded. New York: Marcel Dekker, 2002.
[102] P. J. Goodhew, J. Humphreys, e R. Beanland, *Electron Microscopy and Analysis*, 3rd edition. London: TAYLOR & FRANCIS.
[103] H. H. Willard, L. L. Jr. Merritt, e J. A. Dean, «X-ray Diffraction», in *Instrumental methods of analysis*, 4th edition., USA: D. VAN NOSTRAND COMPANY, INC, 1967, pagg. 221–232.
[104] «https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Bragg_diffraction.pdf». .
[105] W. Zhou, R. Apkarian, Z. L. Wang, e D. Joy, «Fundamentals of Scanning Electron Microscopy (SEM)», in *Scanning Microscopy for Nanotechnology: Techniques and Applications*, W. Zhou e Z. L. Wang, A c. di New York, NY: Springer New York, 2007, pagg. 1–40.
[106] «https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Scheme_SEM_rus.svg». .
[107] R. F. Egerton, «X-ray Energy-Dispersive Spectroscopy», in *Physical Principles of Electron Microscopy An Introduction to TEM, SEM, and AEM*, Springer, pagg. 161–165.
[108] R. E. Van Grieken e A. A. Markowicz, «Energy-DispersiveX-rayFluorescence AnalysisUsingX-rayTubeExcitation», in *Handbook of X-Ray Spectrometry Second Edition, Revised and Expanded*, 2nd edition., Marcel Dekker, Inc., pagg. 213–252.

[109] Elisa Musella *et al.*, «Electrosynthesis of Ni/Al layered double hydroxide and reduced graphene oxide composites for the development of hybrid capacitors», 2021.
[110] E. Musella *et al.*, «Newly developed electrochemical synthesis of Co- based layered double hydroxides: toward noble metal-free electro-catalysis», *J. Mater. Chem. A*, pag. 9, 2019.

Ringraziamenti

Ammetto di aver scritto questa parte molto prima del termine del mio lavoro; comunque voglio spendere qualche parola per ringraziare chi, consapevolmente o meno, mi ha aiutato a superare questi ultimi due anni che dire siano stati particolari è un eufemismo, vuoi per il fatto che sono i miei ultimi due anni da studente, vuoi che sia per sto maledetto topo volante che ha pisciato in testa ad un cinese che ha fatto ammalare mezzo pianeta o per il semplice fatto che abbia trovato lungo questo percorso delle persone degne di nota (non tiratevela troppo, vi voglio bene ma no homo boys).

Scherzi a parte, primi fra tutti (e lo saranno sempre) mio padre Loris, mia madre Egle e mio fratello Lorenzo. Sono stati momenti molto duri, specialmente il 2020, che però stiamo superando nel migliore dei modi. Papà… lo scoglio contro il quale si infrangono i problemi del mondo e che raramente raggiungono chi ti è più caro. Mamma… le parole non bastano per descrivere ciò che sei in grado di fare; una cosa da te l'ho imparata: il sorriso e l'amore per la famiglia. Lorenzo… fratello mio, non ci parliamo molto spesso, però sento che nel momento del bisogno ci sarai sempre ed io farò altrettanto. Senza di loro mi sentirei perso; due punti di riferimento talmente grandi che presi insieme persino Crono in confronto sembra un normale essere umano. Un giorno spero di trasmettere lo stesso amore che mi hanno dato alla mia famiglia.

Professoressa Tonelli, come sta? La vedo sempre talmente impegnata che a volte penso che il lavoro di cui si fa carico dovrebbe essere gestito da almeno due persone, però so che il lavoro che svolge è la sua vita, la sua passione per cui le faccio i miei migliori auguri di andare ancora più oltre di quello che non sia riuscita a fare finora. Spero stia bene e che i vari acciacchi dell'età non siano un motivo sufficiente per fermarla. Provo profondo rispetto e stima verso i suoi confronti e spero di ereditare da lei la voglia di lavorare e di impegnarsi in ciò che si ama fare. La ringrazio inoltre per le opportunità che mi ha offerto in questi anni, sia alla triennale che alla magistrale. È stato un piacere approcciarsi all'analitica sotto la sua giuda, dico davvero.

Mio Dio ragazzi. Due anni. Due lunghissimi e brevissimi anni. È stato un piacere ed un onore aver trovato delle persone come voi durante il mio cammino. Adesso

non sarete citati in un particolare ordine, vi nominerò uno ad uno in base a quello che mi viene in mente finché scrivo queste righe.

Porca troia Luca Salvigni. Un uomo tutto d'un pezzo. Un pezzo di cattiveria come non l'ho mai vista, ma tutta ben salda in un'unica figura. Giuro che mi viene in mente ancora quella volta che, durante un corso della magistrale che sappiamo, mi dicesti di immaginarmi una data persona a bocca aperta rivolta al cielo in una spiaggia colma di gabbiani ai quali avevano appena somministrato una copiosa dose di lassativi. Sarà una delle immagini che ricorderò con più piacere, te lo assicuro. Grazie per tutti i suggerimenti, gli aiuti ed i bei momenti passati sia in laboratorio che fuori in piazza.

Visto che parliamo di piazze. Danilo Arcangeli. Giuro, quella sera avevo la febbre ma feci uno sforzo per portarti il regalo di compleanno. Giusto un saluto e poi torno a casa avevo detto… La falsità più grande che il genere umano non ebbe più piacere di sentirne da quel momento. Spero che dopo tutti questi anni (chissà quando leggerai e se mai leggerai la mia tesi per qualsiasi motivo) tu abbia buttato quella scatola sulla quale c'è finito un pezzo di regatto di quella sera. Dio buono che macello. Poi chiaro, la gita a Knib più bella della mia vita. Che figata, gita a Cernobyl e le sere in giro per la città. Grazie anche a te per aver studiato insieme, imprecato insieme, le serate e tanto altro.

Ma adesso voglio passare a quel pratico di Bina, visto che il terzo incomodo era lui. Oh, ma la fiorentina che fine ha fatto? Bastardo tu sai chi, dobbiamo ricordarci di chiamare il Frat quando andremo. Sempre che sto virus non abbia accoppato il cuoco del ristorante. Speriamo bene. Cinque anni a Bologna, un po' meno di cinque ma va bene uguale, sono serviti anche per affinare le nostre già affilate abilità da cucinieri dell'8 settembre. È stato un piacere preparare da mangiare in tua compagnia per la nostra compagnia briscola. Una piacevole giornata a Ferrara che non guasta mai. Una portiera della Ford di Frat in meno. Insomma, anche con te non ci si annoia vero? Grazie Bina, saranno bei ricordi anche quelli in tua unta presenza.

Chiudiamo il circolo vizioso di sushi e bestemmie con il caro Pio. Le nostra strade si sono leggermente separate dopo il tirocinio di entrambi, MA ciò non vuol dire che gran parte del calvario lo abbia trascorso in sua compagnia. Con te ho fatto

un gran bel salto nel vuoto ma fare quel corso, più che le tecniche o altro, mi è servito per mettere al suo posto delle idee che prima erano tante e confuse. Già per quello ne è valsa la pena e di ciò ti ringrazio di aver insistito quella volta. Subito pensavo che al telefono quella volta volessi strangolarmi, ma ripensandoci adesso mi viene da ridere, non per prenderti in giro o altro ma perché la mia idea è passata da: mi vuole morto a mi vuole dare una mano. Lo so magari fa ridere solo a me, però è divertente. Ritornando ai corsi affrontati insieme dobbiamo ritornare alla triennale però sappi che, grazie al tuo aiuto ed alla tua presenza, affrontare gli esami è stato molto più facile e leggero. Spero di aver fatto lo stesso anche io per te. Chiaro che certe sere c'eri anche tu: tipo quella volta che ti ho rovesciato della Guinness sul giubbino o quella volta che mi hai tenuto dritto su una sedia in piazza verdi (tralasciamo i dettagli, chi li sa li sa già, chi non li deve sapere non li saprà).

Beh, che dire ragazzi… no homo. In questi anni spero di avervi regalato emozioni, ricordi, momenti divertenti e non (si, anche non perché la vita non è tutta rosa e fiori) (non ho mai capito questa espressione dato che anche le rose sono fiori. Bah) e spero che anche voi abbiate riservato un piccolo spazio per me nei vostri pensieri. Guai a chi cambia numero di telefono senza avvisare mannaggia a C****o altrimenti mi incazzo.

La facoltà mi ha occupato parecchio tempo però, in questi anni ho legato con una persona trovata per caso in treno dopo aver conosciuto sempre per caso un tizio losco in cerca di appartamento. Si Fabio, parlo di te ma penso che tu ci sia arrivato alla riga precedente. Sono certo che non leggerai mai queste righe però qualche parola la voglio spendere anche per te. Posso quasi considerarti la persona che ha consacrato gran parte del mio tempo libero ai videogiochi, e sempre loro sono oggetto di discussione quotidiano. Certo tante volte siamo andati in contrasto ma alla fine ci siamo sempre ritrovati da amici. Penso tu sia la prima persona di cui senta veramente tanto la mancanza, specialmente in questo periodo di clausura collettiva. Non sei l'unico di cui sento la mancanza tranquillo ma l'entità in questo caso ha un gradino in più. Con te davvero sono stati cinque anni, e che cinque anni vecio! Le boiate che abbiamo fatto in appartamento dovevamo segnarcele su una agenda, sono troppe da elencare e da ricordare in questa occasione. Spero che la nostra amicizia possa durare ancora. Grazie di tante cose, davvero. Salutami la Brenda visto che ci sei.

Si, lo so. Queste pagine sembrano la sagra dell'uccello ma oh, che ci posso fare. Non è colpa mia se frequento brava gente.

Elisa, dove sei? Non scapperai neanche questa volta. Comunque, grazie per avermi permesso di intraprendere questo viaggio nell'oblio più assoluto della chimica analitica, che poi ho scoperto essere praticamente un episodio cross-over con chimica fisica ma lasciamo perdere. Al momento di scrittura di queste righe devo ancora finire le ultime cose da fare però come al solito l'impegno sarà sempre e comunque al 100%. Ho fatto tante ammissioni finora ma adesso ne voglio una da te. Quanto ci siamo divertiti in lab? Madonna i macelli, tra formiche nel PDMS e CV di marmellata come elettrolita il quel lab non si è salvato niente. Tu eri uno spettatore dei nostri casini, però era uno spettatore soddisfatto dello spettacolo che andava ad assistere ogni giorno. Ah sì, non sono un maschilista o un misogino, porto profondo rispetto per le donne; è solo che mi diverte troppo il format de "la dona, che la piasa, che la tasa e che la staga in casa". Più che il format, sono le reazioni della gente che mi fanno ridere e per questo motivo non smetterò. Sappilo.

Per ultimo ma non meno importante c'è Isacco. Mi hai iniziato all'elettrochimica al tirocinio triennale. È un bel ricordo anche se si fa sempre più distante. Mi ricordo anche che, sempre in quell'occasione, mi hai spiegato la DPV in cinque minuti cosa che a lezione della magistrale ci sono volute ore. Hai la capacità di spiegare in modo semplice e veloce e ciò l'ho sempre apprezzato. Grazie per le lezioni, i consigli e la guida che mi hai fornito in questi anni.

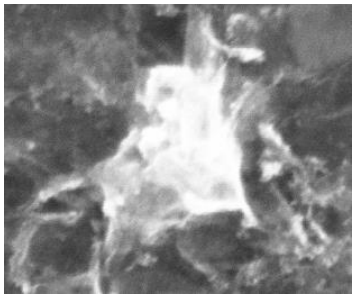

Figura X. Il cuore di un analitico batte forte, sempre.