



Luca Maria Cavinato  
Chair of Biogenic Functional Materials  
Technical University of Munich, Straubing (Germany)  
[luca.cavinato@tum.de](mailto:luca.cavinato@tum.de)

# L'ACETATO DI CELLULOSA INCONTRA I LEC

***La ricerca di elettroliti innovativi basati su materiali sostenibili ed ecologici è una sfida continua per tutti i dispositivi elettronici. I LEC (Light-emitting Electrochemical Cells) sono una piattaforma perfetta per questo tipo di ricerca grazie al loro basso costo di fabbricazione e alla loro semplicità strutturale. Un poliestere derivato da zuccheri, ovvero l'acetato di cellulosa, è stato studiato per la prima volta come matrice di supporto al trasporto ionico nello strato emissivo di LEC con risultati promettenti.***

**A**l fine di minimizzare l'impatto antropico sull'ambiente, l'umanità sta cercando di fronteggiare l'incremento della richiesta energetica mondiale, oltre al riscaldamento globale e al crescente inquinamento legati all'aumento della popolazione. A tal fine, si rivela necessario lo sviluppo di nuove tecnologie, nonché una più saggia gestione delle risorse [1].

È pensabile arginare il problema riducendo il consumo energetico dei dispositivi elettronici, realtà ormai imprescindibile dalla nostra quotidianità. Il mercato mondiale del settore illuminazione si attesta sui 70 miliardi di euro. Il consumo energetico riferito alla sola illuminazione artificiale è di circa 4.000 TWh che, approssimativamente, corrisponde al 20% della richiesta energetica totale. A partire dalla loro invenzione ad opera di Thomas Edison nel 1879, le lampade a incandescenza hanno costituito una vera e propria rivoluzione tecnologica per il mondo industriale e civile. I Light Emitting Diodes (LEDs) costituiscono la prima reale alternativa, in quanto, sfruttando il fenomeno dell'elettroluminescenza, permettono una conversione diretta dell'energia elettrica in energia luminosa riducendo drasticamente le perdite energetiche sotto forma di calore. L'efficacia raggiunta da questi dispositivi è venti volte superiore a quella raggiunta dalle lampade a incandescenza [2].

Lo sviluppo tecnologico è proseguito con gli Organic Light Emitting Diodes (OLED) che, grazie alla

natura organica dello strato emissivo, hanno determinato l'affermarsi di infinite potenzialità sintetiche utili alla modulazione delle proprietà ottiche dei materiali costituenti. Tuttavia, ai fini di ottenere prestazioni appetibili al mondo industriale, lo spessore di ogni strato deve essere finemente controllato e i dispositivi devono essere incapsulati a causa della sensibilità all'aria dei materiali utilizzati. Questi requisiti comportano costi di produzione elevati e limitano lo sviluppo di dispositivi OLED con un'estesa superficie di lavoro. In contrasto, negli ultimi due decenni un'innovativa tecnologia ha ricevuto molta attenzione da parte della comunità scientifica: i LEC (Light-emitting Electrochemical Cells). Grazie al loro meccanismo unico i LEC sono in grado di combinare ottime prestazioni con bassi costi di produzione [3].

## Meccanismo

Il meccanismo di lavoro dei LEC è legato alla presenza di ioni mobili miscelati con un materiale elettroluminescente (emettitore) in un unico strato funzionale. Gli ioni, in assenza di campo elettrico esterno, sono distribuiti casualmente. Quando si applica una differenza di potenziale al dispositivo, gli ioni ivi presenti si orientano all'interfaccia tra lo strato organico e l'elettrodo (Fig. 1). L'accumulo di ioni vicino agli elettrodi dà origine ad un doppio strato elettronico, chiamato EDL (Electrical Double Layers), il quale abbassa la barriera energetica

Luca Maria Cavinato è risultato vincitore del Premio di Laurea "Thasar" 2020 della Divisione di Elettrochimica della Società Chimica Italiana.

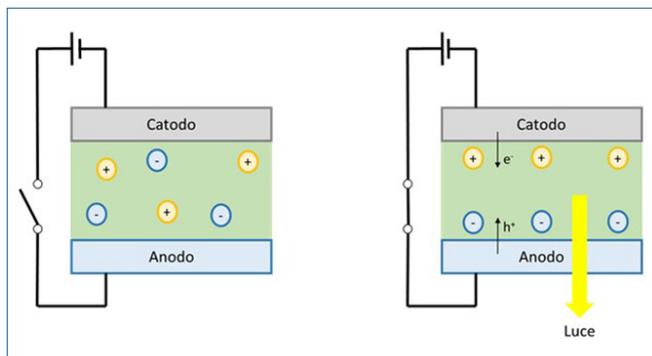


Fig. 1 - Schema del dopaggio elettrochimico nei LEC

relativa all'iniezione di cariche nel mezzo. Questo permette l'utilizzo di qualsiasi tipo di elettrodo, tra cui quelli con basse funzioni di lavoro come l'alluminio. In prossimità degli elettrodi si ha un efficiente dopaggio elettrochimico di tipo p o di tipo n dell'emettitore con la costituzione di un contatto ohmico con l'elettrodo e, di conseguenza, l'iniezione di cariche è favorita.

Queste regioni sono molto sottili, dell'ordine di 1 nm, e causano l'instaurarsi di un elevato gradiente locale di campo elettrico indipendente dallo spessore totale dello strato funzionale. La limitata dipendenza dallo spessore del suddetto strato permette la produzione di questi dispositivi mediante processi da soluzione quali spin-coating, spray-coating, roll-to-roll, ecc., contenendo i costi di produzione e permettendone la fabbricazione su substrati non convenzionali (e.g. gel, gomme, forme 3D complesse, fibre tessili) anche su scala industriale [4].

Se lo strato è abbastanza spesso e contiene sufficienti ioni mobili, l'iniziale iniezione di cariche viene compensata dalla migrazione degli ioni: i cationi stabilizzano le regioni dopate n mentre gli anioni quelle dopate p. Di conseguenza, le regioni dopate crescono nel tempo fino a formare una giunzione p-i-n, dove i rappresenta lo spessore di strato funzionale non dopato. Proprio in questa regione si ha la ricombinazione di elettroni e lacune e la conseguente emissione di fotoni [5].

### Primo LEC con matrice cellulosa

In accordo con il meccanismo descritto, il funzionamento dei LEC è intimamente legato alla mobilità degli ioni nello strato emissivo. Uno dei metodi

sfruttati per migliorare le prestazioni di questi dispositivi è l'aumento di densità ionica, attraverso l'impiego di polielettroliti, liquidi ionici o sali inorganici. Sfortunatamente, queste soluzioni sono anche associate ad instabilità elettrochimica, dopaggio elettrochimico non bilanciato e/o lunghe cinetiche di formazione dell'EDL che rallentano il tempo di accensione o riducono la vita del dispositivo. Alla luce di ciò è importante sviluppare metodi innovativi di controllo della mobilità ionica. In questa direzione sono state da me investigate le proprietà elettriche dell'acetato di cellulosa, utilizzato come matrice di supporto per lo strato emissivo, sotto la guida della prof.ssa Barolo dell'Università degli Studi di Torino e del prof. Ruben D. Costa dell'Università Tecnica di Monaco. Questo polimero è fonte di un crescente interesse nella comunità scientifica ed industriale grazie sia alle buone proprietà meccaniche sia alla provenienza da fonti rinnovabili. L'impiego di materiali carboidrato-derivati è auspicabile per contenere i costi di produzione e per migliorare l'applicabilità industriale di questa tecnologia. Inoltre, l'acetato di cellulosa può essere impiegato con successo nella produzione di dispositivi flessibili e indossabili.

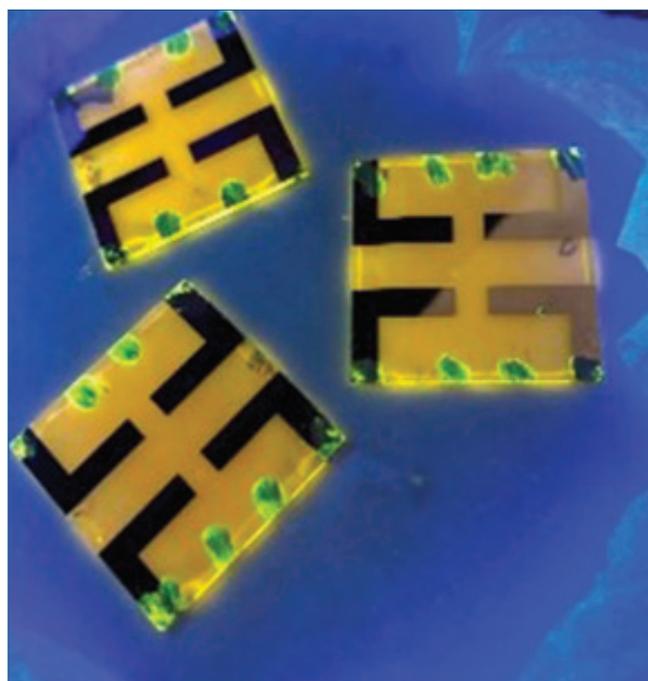


Fig. 2 - Esempio di dispositivi fabbricati, illuminati da lampada UV ( $\lambda_{exc} = 305 \text{ nm}$ )

Matrice	$\sigma$ [ $\Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ ]	$t_{\text{on}}$ tempo [h]	Max luminanza [ $\text{cd m}^{-2}$ ]	Max efficacia [ $\text{cd A}^{-1}$ ]	Tempo di vita [h]
Acetato di cellulosa	3,68E-8	3,50	470	1,88	>6
PMMA	1,68E-7	0,80	588	2,35	1,1
Ac. di cellulosa + sale	2,32E-7	0,95	700	2,80	3

Tab. 1 - Prestazioni di ITO/PEDOT:PSS/Strato emissivo/Al LEC misurate applicando un voltaggio costante di 4 V

Le analisi sulle proprietà dell'acetato di cellulosa sono state condotte utilizzando due complessi di iridio(III) come emettitori di riferimento e polimetilmetacrilato (PMMA) come matrice di paragone. I dispositivi sono stati studiati in una configurazione a sandwich con un anodo di ossido di indio-stagno (ITO) e un catodo di alluminio. La Spettroscopia di Impedenza Elettrochimica (EIS) è stata applicata al fine di studiare la resistenza dello strato emissivo, la mobilità degli ioni al suo interno, lo spessore delle EDL, lo spessore della regione intrinseca non dopata e di come questi parametri influenzino le proprietà luminose. Per la caratterizzazione delle prestazioni di elettroluminescenza si è scelto di applicare ai dispositivi (Fig. 2), una differenza di potenziale costante di 4 V e, grazie a uno spettrofotometro, si sono monitorati i cambiamenti dell'intensità luminosa nel tempo. Il tempo di accensione ( $t_{\text{on}}$  time) è stato definito come il tempo impiegato dal dispositivo a raggiungere la massima intensità luminosa, mentre il tempo di vita (lifetime) è il tempo impiegato a raggiungere il 50% della massima intensità luminosa. I risultati ottenuti (Tab. 1), hanno dimostrato che la più alta resistività dell'acetato di cellulosa rispetto al PMMA si traduce in un tempo di accensione del dispositivo più lungo. È altresì vero che il tempo di vita misurato si è dimostrato essere più di cinque volte superiore. Mediante Microscopio a Forza Atomica (AFM) è stato provato che la morfologia dei film ottenuti con matrice di acetato di cellulosa è più omogenea rispetto a quella dei riferimenti. In questo tipo di applicazioni la morfologia ha un ruolo chiave nelle prestazioni raggiunte dai dispositivi, in quanto determina un'uniforme iniezione di cariche nello strato emissivo. Visti i promettenti risultati ottenuti si è cercato di migliorare ulteriormente le prestazioni della matrice di acetato di cellulosa aumentando la densità ionica nello strato emissivo. Il dispositivo con matrice costituita da acetato

di cellulosa e sale inorganico ha fatto registrare un tempo di accensione pari a quello del dispositivo avente PMMA come matrice, mantenendo un tempo di vita tre volte superiore rispetto al riferimento. Per concludere, alla luce dei dati ottenuti si può affermare che l'acetato di cellulosa è una nuova e competitiva matrice polimerica per LEC. Inoltre, tale materiale costituisce un importante punto di partenza per lo studio e l'implementazione di polielettroliti carboidrato - derivati che avranno un ruolo chiave nel conseguimento di dispositivi sostenibili ed eco-compatibili.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] C. Acar, I. Dincer, G.F. Naterer, *Int. J. Energy Res.*, 2016, **40**, 1449.
- [2] J. Brox, *Brilliant: the evolution of artificial light*, 2010, Houghton Mifflin Harcourt.
- [3] S.B. Meier, D. Tordera *et al.*, *Mater. Today*, 2014, **17**, 217.
- [4] E. Fresta, R.D. Costa, *J. Mater. Chem. C*, 2017, **5**, 5643.
- [5] S. Van Reenen, R.A.J. Janssen, M. Kemerink, *Adv. Funct. Mater.*, 2012, **22**, 4547.

### Cellulose Acetate Meets Light-emitting Electrochemical Cells

The investigation on innovative electrolytes based on more sustainable and eco-friendly materials is an ongoing challenge for all the electronic-based devices. In particular, Light-emitting Electrochemical Cells (LECs) are a perfect platform to this end due to their low fabrication cost and simple architecture. For the first time a sugar-based polyester, namely cellulose acetate, has been investigated as the ion-solvating component in the active layer blend of LECs with promising results.