

POLITECNICO DI TORINO

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria dei materiali

Tesi di Laurea Magistrale

Sviluppo di Nanogeneratori Triboelettrici tramite stampa 3D per il recupero di energia meccanica

Relatore

prof. Stefano Stassi

Correlatore:

prof.ssa. Annalisa Chiappone

Candidato

Edoardo SCAVINO matricola: 282786

Anno accademico 2022-2023

Abstract

La vita quotidiana dell'individuo moderno è fortemente dipendente dall'uso sistematico di dispositivi elettronici di varia natura. I problemi che ne derivano sono la sempre maggiore richiesta di fonti energetiche e la necessità di poter accedere a queste indipendentemente dal luogo e momento in cui ci si trova. La soluzione ideale è data dall'uso di sistemi in grado di raccogliere e convertire in energia elettrica differenti stimoli energetici presenti nell'ambiente che ci circonda. Dalla loro ideazione nel 2006 i Nanogeneratori son risultati i dispositivi più promettenti nell'ambito della raccolta e conversione di energia meccanica. In particolare i Nanogeneratori Triboelettrici "TENGs" si sono dimostrati semplici e economici da produrre, performanti nella conversione energetica e adattabili a molteplici situazioni d'uso. Parallelamente al loro studio è sorta la necessità di avere a disposizione tecnologie produttive adatte alla prototipazione rapida di strutture tridimensionali complesse, con geometria facilmente variabile da pezzo a pezzo. La risposta a queste necessità è data dall'uso di tecnologie di stampa 3D, la cui integrazione e uso ha permesso di avanzare nell'ambito di ricerca dei TENGs.

Si è quindi prodotto un sunto teorico sul funzionamento dei TENGs e delle tecnologie di stampa 3D applicate alla loro produzione. Si è scelto di approfondire l'uso della stampa per Digital Light Processing "DLP", finora poco usata per produrre TENGs, con l'obbiettivo di definire una serie triboelettrica di materiali processabili tramite questa tecnologia.

Successivamente si sono indagate alcune metodologie atte a migliorare le performance di conversione energetica dei TENGs tramite DLP; sono state inoltre ideate e testate alcune strutture di TENGs ottenibili utilizzando la stampa DLP.

Il TENGs maggiormente performante ha esibito tensione V_{pp} di 47 V, corrente I_{pp} di 2 μ A, e potenza di 94 μ W, per una densità di potenza di 0,235 W/m².

Ringraziamenti

Per prima cosa vorrei ringraziare il mio relatore Stefano Stassi, per i suoi consigli e per la sua disponibilità.

Ringrazio anche i professori Annalisa Chiappone e Ignazio Roppolo per l'assistenza e l'aiuto che mi hanno fornito.

Voglio poi ringraziare i miei famigliari, sempre pronti a sostenermi.

Infine ringrazio Roberto, senza il quale probabilmente non avrei prodotto questo elaborato, ne concluso il percorso di studi.

Indice

\mathbf{El}	enco	delle tabelle	IV
\mathbf{El}	enco	delle figure	V
1	Intr	oduzione	1
	1.1	Necessità energetiche moderne	1
	1.2	Nanogeneratori "NGs"	3
		1.2.1 Funzionamento generale	4
	1.3	Nanogeneratori Triboelettrici "TENGs"	8
		1.3.1 Principio di funzionamento	8
		1.3.2 Origine della carica Tribo-elettrostatica	13
		1.3.3 Serie triboelettrica dei materiali	18
		1.3.4 Tipologie di TENGs e relative cifre di merito	21
	1.4	3DP TENGs	24
		1.4.1 FDM	26
		1.4.2 DIW	28
		1.4.3 SLA	30
		1.4.4 DLP	31
2	Mat	eriali e metodi	35
	2.1	Funzionamento della stampa DLP	35
	2.2	Fabbricazione del TENGs 3DP	41
	2.3	Materiali	41
	2.4	Metodi	46
		2.4.1 Stampa e assemblaggio	46
		2.4.2 Ingegnerizzazione della struttura del TENG \dots	48
	2.5	Misurazioni elettriche	53
	2.6	Caratterizzazioni dei materiali	55

3	Risultati				
	3.1	Carat	terizzazioni dei Materiali	59	
	3.2	Rispos	sta elettrica	63	
		3.2.1	Scala triboelettrica prodotta	66	
		3.2.2	Aumento delle performance del TENG	70	
4	Cor	ıclusio	ni	77	
Bibliografia				81	

Elenco delle tabelle

3.1	Percentuali residue di materiale non reticolato per ogni provino.	59
3.2	Percentuali di conversione dei doppi legami C=C per ogni	
	provino	60
3.3	Energia superficiale di ogni provino ottenuta mediando i risul-	
	tati prodotti da misura svolta con acqua e diiodometano	61
3.4	Modulo elastico medio e semidispersione massima su tre pro-	
	vini per ogni materiale	62
4.1	Confronto fra TENGs 3DP prodotti in letteratura	78

Elenco delle figure

1.1	Schematizzazione di un NG composto da un dielettrico posto	
	fra due elettrodi opposti collegati tramite circuito esterno, nel	
	dielettrico vediamo sviluppo di J_D , per formazione di densità	
	di carica alle superfici degli elettrodi. $\sigma_{\rm t}$ [10]	5
1.2	Schematizzazione di un TENG operante per contatto e sepa-	
	razione. [10]	9
1.3	Schematizzazione del meccanismo di funzionamento di un na-	
	nogeneratore triboelettrico assiale a quattro strati (i) pre-contatto	;
	(ii) dopo il primo ciclo di contatto; (iii) dopo multipli cicli di	
	contatto. [16]	9
1.4	Schema del ciclo di funzionamento di un TENG partendo da	
	situazione iniziale di contatto. [19]	13
1.5	Schema della generazione di un fulmine a opera dell'effetto di	
	triboelettrizzazione. [20]	14
1.6	Schematizzazione di nuvola elettronica e profilo energetico di	
	due atomi di materiali "A" e "B": (a) separati pre-contatto,	
	(b) in contatto, (c) separati post-contatto, d) separati post-	
	contatto e sottoposti a aumento di "T". [26]	17
1.7	Serie triboelettrica standardizzata di più di 50 materiali in ri-	
	ferimento al mercurio, da tribonegativi in alto a tribopositivi	
	in basso; le bande arancioni rappresentano la deviazione stan-	
	dard valutata su almeno tre differenti campioni per materiale.	
	$[30] \dots \dots$	20
1.8	Schema delle quattro tipologie strutturali base di un TENG.	
	a) CS Verticale. b) LS. c) SE. d) FT. [31]	22
1.9	Grafico con illustrate le FOM _{S,max} di differenti tipologie strut-	
	turali di TENGs a confronto. [32]	24
1.10	Grafico con illustrate le percentuali d'uso delle tecnologie di	
	stampa 3D per produzione di TENGs. [34]	26

1.11	Schematizzazione della struttura di un TENG con strato tri- boelettrico stampato in FDM. Dall'alto verso il basso: strato	
	triboelettrico "TL"; elettrodo "EL"; alloggiamento. [35]	27
1.12	Schematizzazione del TENG da DIW. Dall'alto: strato di contenimento; elettrodo (nickel/DSS10), triboelettrico (PT-FE/DSS10), separatori (DSS10), elettrodo, contenimento, supporto (PVA). [37]	29
1.13	Schematizzazione della struttura del TENG di PGS e CNT con micropori residui dati dall'allontanamento del sale. [38]	30
1.14	Schematizzazione del processo produttivo del sensore di flessione triboelettrico tramite stampa SLA del PGS. [39]	31
1.15	Struttura di un TENG stampato con DLP, l'effetto triboelet- tricosi sviluppa fra l'ABS e le polveri di PTFE poste all'inter-	
2.1	no. [42]	32
2.2	differente dal design di specifiche stampanti. [45] Struttura molecolare siliconica del PDMS, alla base del TE-	36
2.2	GORad. [56]	42
2.3	Struttura molecolare del BEDA, al centro il bisfenolo A. [57] .	42
2.4	Struttura molecolare dell'HDDA. [58]	43
2.5	Struttura molecolare del PEGDA. [59]	43
2.6	Struttura molecolare dell'acido allofanico, la cui base coniuga-	
	ta è alla base dell'estere allofanato. [60]	44
2.7	Struttura molecolare del BAPO. [61]	45
2.8	Struttura molecolare del DAROCUR 1173. [62]	45
2.9	Fotografia di un provino standard stampato con dimensioni: 22 mm x 22 mm x 1 mm	48
2.10	Immagini acquisite al microscopio ottico: a) Cilindro di TEGORad, d_{STL} : 0,2 mm ; b) Cilindro di EB 4740, d_{STL} : 0,1	
	mm	49
2.11	a) Foto di un provino strutturato superficialmente con tronchi di piramide; b) Zoom sul dettaglio delle piramidi, in cui son visibili gli strati stampati successivamente	50

2.12	Modello 3D della struttura "OnePiece" e foto della struttura	
	post assemblaggio con elettrodi in Cu/kapton	. 51
2.13	Modello 3D della struttura "Spacing" con i separatori cilindrici	
	fra i due strati triboelettrici	. 52
2.14	Fotografia di un provino standard ricoperto con uno strato di	
	Platino tramite sputtering	. 52
2.15	Foto dello shaker elettromeccanico con attorno la struttura di	
	sostengo per le misurazioni triboelettriche	. 54
2.16	Foto della configurazione della breadboard usata per eseguire	
	le misure su differenti resistenze	. 55
3.1	Grafico prodotto dai dati ottenuti tramite fotoreologia svolta	
	sul TEGORad	
3.2	V _{OC} misurata fra TEGORad - EB 4740	. 64
3.3	$V_{\rm OC}$ misurata fra TEGORad - EB 4740 su un tempo minimo	
	di 30 s	. 64
3.4	I _{SC} misurata fra TEGORad - EB 4740	. 65
3.5	I misurata fra TEGORad - EB 4740 con resistenza da 100 K Ω	
	in serie	. 65
3.6	Misura di V _{OC} : a) BEDA-HDDA standard, b) BEDA-HDDA	
	con inversione degli elettrodi di misura	. 66
3.7	Scala triboelettrica definita in funzione della $V_{OC,pp}$, prodotta	
	con i materiali testati rispetto al TEGORad	. 67
3.8	V _{OC} misurata fra HDDA - EB 4740	. 68
3.9	Curva di potenza caratteristica del TENG prodotto con pro-	
	vini standard di TEGORad e EB 4740	. 69
3.10	$V_{\rm OC}$ TEGORad - EB 4740, con superfici strutturate	. 70
3.11	V _{OC} della struttura OnePiece	. 71
3.12	V _{OC} della struttura Spacing	. 72
3.13	$V_{\rm OC}$ di TEGORad e EB 4740 ricoperti con Pt dal lato dell'e-	
	lettrodo.	. 73
3.14	Misure di TEGORad e EB 4740 ricoperti con Pt all'elettrodo	
	a 100 M Ω , a) tensione, b) corrente	. 74
3.15	V _{OC} fra TEGORad e pelle del palmo della mano	. 75

Capitolo 1

Introduzione

1.1 Necessità energetiche moderne

L'avanzamento tecnologico moderno ha portato ad una diffusione capillare dei dispositivi elettronici all'interno delle nostre vite. La tecnologia che ci accompagna quotidianamente viene alimentata tramite energia elettrica: smartphone, elettrodomestici, dispositivi smart indossabili, computer e, sempre più spesso, mezzi di locomozione, funzionano grazie a elettricità proveniente da una rete di distribuzione, all'occorrenza accumulata temporaneamente in appositi sistemi di stoccaggio energetico (ESS).

Un ESS funziona convertendo una forma di energia in un'altra, ad esempio da elettrica a chimica, a termica, o a meccanica, in modo da conservarla in un apposito mezzo di stoccaggio, e riconvertirla nella forma primaria quando necessario. In settori quali trasporti, elettronica portatile e network di distribuzione energetica, gli ESS son sfruttati per immagazzinare energia elettrica sotto altre forme, in modo da averne una riserva sempre disponibile; la batteria di uno smartphone, ad esempio, svolge esattamente questa funzione di accumulo e rilascio dell'energia quando richiesto [1].

La nostra quotidianità è quindi imperniata sull'uso di batterie come risorsa energetica portatile e ricaricabile a necessità, esse permettono di non vivere perennemente attaccati a uno o più cavi atti ad alimentare i nostri dispositivi in maniera continua. Tuttavia, l'avanzamento tecnologico moderno ha portato alla luce alcune problematiche, dovute sia all'aumento e diffusione su ampia scala di dispositivi che consumano energia, sia all'uso di batterie come fonte di alimentazione energetica portatile per il funzionamento di questi.

In primis la maggiore richiesta energetica ha enfatizzato la necessità di sfruttare sempre ulteriori fonti produttive, oltre che ulteriori tecnologie di trasporto e stoccaggio, dell'energia. Questo aumento della domanda energetica risulta però non soddisfabile, con gli attuali impianti di produzione, senza continuare a provocare un elevato impatto ambientale.

Una direzione percorribile per gestire questo problema è la costruzione e uso di impianti di produzione energetica che sfruttino fonti rinnovabili; questi però, pur essendo in grado di far fronte ad una domanda energetica istantanea elevata, sono per loro natura intermittenti: a titolo d'esempio possiamo considerare come l'energia solare non venga generata di notte e gli impianti eolici non funzionino in assenza di vento [2].

Per ogni sistema di generazione dell'energia è possibile estrapolare un "capacity factor" definito come "il rapporto fra l'energia elettrica prodotta da una unità di generazione nel periodo di tempo considerato rispetto alla quantità di energia elettrica che sarebbe stato possibile produrre nello stesso tempo in condizioni di massima produzione continua" [3].

Attualmente l'utilizzo di sole fonti rinnovabili rappresenta uno scenario non percorribile, in quanto far fronte ai capacity factor bassi di queste fonti energetiche richiederebbe ingenti investimenti in impianti di generazione e in reti di trasmissione ed accumulo temporaneo dell'energia [4].

Secondariamente l'aumento di funzionalità dei dispositivi elettronici ha portato ad un consumo energetico per dispositivo maggiore: risulta sempre più difficile poter fornire in maniera prolungata energia a dispositivi scollegati dalla rete. L'uso continuativo dei dispositivi elettronici rischia di essere praticabile solo a patto di sfruttare batterie più ingombranti, o adattandosi al vincolo imposto dai cicli di ricarica delle stesse [5].

Infine, l'utilizzo di batterie e sistemi di accumulo energetico come quelli attualmente in commercio impedisce o quantomeno rallenta lo sviluppo tecnologico in vari ambiti. Risulta infatti una limitazione importante per l'avanzamento dell'Internet of things, per il quale servirà integrare un vasto numero di sensori nei più svariati oggetti e ambienti, ma anche per tutti i dispositivi che pur essendo già wireless richiedono per funzionare, se non un cavo, almeno una stazione di ricarica fissa. Ne risulta molto limitato poi lo sviluppo di elettronica flessibile, deformabile, leggera e trasportabile dall'utilizzatore: esistono già vari esempi di dispositivi deformabili e allungabili elasticamente, addirittura in grado di ri-assemblarsi dopo rottura, molti dei quali applicati in ambito medico, come sensori o attuatori biocompatibili [5] [6].

Tuttavia, se si intende sfruttarne le proprietà innovative, devono essere

alimentati in maniera differente a quanto fatto finora, è infatti necessario che possano auto-alimentarsi in loco, tramite di un sistema che non vincoli l'utilizzatore, né a livello motorio quando indossa il dispositivo, né a livello di tempo massimo d'uso per ciclo di ricarica. La sfida tecnologica risiede quindi nel produrre un sistema in grado di trasformare in maniera continuativa altre forme di energia, possibilmente rinnovabile, in energia elettrica, al fine di estendere la durata della ricarica di una batteria o possibilmente arrivare a soppiantarla del tutto [5].

È necessario che questi sistemi siano leggeri, scalabili, resistenti a sollecitazioni meccaniche di varia natura e non dannosi per la salute umana, poiché in costante prossimità dell'individuo che ne fruisce. Devono inoltre poter fornire un output energetico non indifferente, per far fronte agli elevati consumi dei dispositivi personali, senza tuttavia che l'input energetico primario sia necessariamente costante nel tempo [7].

1.2 Nanogeneratori "NGs"

Per rispondere a queste sfide tecnologiche si è recentemente posta molta attenzione su una tipologia di dispositivi ancora in via di sviluppo, e tuttavia promettenti per questi scopi: i nanogeneratori "NGs".

Il termine più generico di "generatore" fa riferimento ad un qualsiasi tipo di struttura in grado di generare cariche elettriche, separare le cariche di segno opposto e utilizzare la differenza di potenziale generata da queste per mettere in moto un flusso di elettroni liberi. Il principio di funzionamento per cui si realizzano le condizioni sopra esposte può essere di vario tipo: elettromagnetico, piezoelettrico, piroelettrico o addirittura elettrostatico [8].

Un NG è una struttura in grado di produrre una differenza di potenziale misurabile ai suoi capi quando sottoposto a stimoli di varia natura; nonostante possa avere almeno una dimensione molto ridotta (<0.1 um) esso è infatti in grado di trasformare un'altra forma di energia (meccanica, termica) in energia elettrica. Sono chiamati nanogeneratori poiché questo termine venne utilizzato inizialmente nel 2006 dal gruppo di Wang per indicare un dispositivo formato da un singolo nano filamento di ossido di zinco ZnO in grado di convertire piccole quantità di energia meccanica ad esso applicata in energia elettrica, tramite utilizzo dell'effetto piezoelettrico [9].

Il termine "nanogeneratori", tuttavia, con i successivi sviluppi nella ricerca

e nello studio del fenomeno, si è esteso, fino a riferirsi a tutti i dispositivi che sfruttano la corrente di spostamento ${}^{"}I_{D}{}^{"}$ come forza motrice della conversione di energia termica o meccanica in elettrica, senza che ci sia necessariamente una correlazione fra il loro nome e l'ordine di grandezza dei materiali che li compongono [10].

I NGs risultano promettenti al fine di raccogliere e convertire energia elettrica da fonti normalmente non utilizzabili poiché intermittenti e di bassa intensità, fra esse in primis il movimento del corpo umano.

Possiamo infatti pensare, per esempio, all'energia meccanica prodotta dalle varie parti del corpo umano durante le azioni quotidiane, quali camminare, correre, fare sport, o anche solo scrivere su una tastiera. In tutti questi casi è possibile adattare dei NGs al fine di raccogliere e utilizzare questa energia meccanica come fonte primaria di energia elettrica [11].

Hanno inoltre il vantaggio di funzionare totalmente in loco, nell'ambiente in cui l'utilizzatore vive e lavora, alimentando direttamente i dispositivi ad essi associati; questo grazie alla possibilità di produrli in varie forme e dimensioni, sfruttando un'ampia gamma di materiali, che ne permettano considerevole leggerezza, flessibilità, resistenza meccanica e quindi buona applicabilità e durata nel tempo [12].

Ulteriore pregio dei NGs è la possibilità di utilizzarli come sensori autoalimentati, capaci di funzionare in maniera indipendente e continua. La possibilità di produrli a partire da materiali biocompatibili li rende inoltre ottimi per l'uso come sensori biomedicali, comodamente indossabili o applicabili al corpo del paziente [11] [13] [14].

1.2.1 Funzionamento generale

In un NG si ha presenza di almeno un materiale dielettrico, ossia con carica globale neutra e non contenente cariche elettriche libere; e di un elettrodo, quindi un materiale in grado di condurre carica elettrica sotto forma di elettroni.

Per meglio visualizzare questa struttura è possibile fare riferimento all'immagine: 1.1.

La corrente di spostamento " I_D " è correlata alla corrente che si instaura nel circuito esterno durante il funzionamento. La " I_D " che attraversa una superficie è descritta nella sua forma più generale come il flusso della densità di corrente di spostamento attraverso tale superficie: definita "S" la superficie

del mezzo dielettrico posta a contatto con l'elettrodo, e " J_D " la densità di corrente di spostamento presente all'interno del mezzo dielettrico risulta:

$$I_D = \int_S J_D dS = \int_S \left(\frac{\partial D}{\partial t}\right) dS = \frac{\partial}{\partial t} \int_V (\nabla \cdot D) dV = \frac{\partial}{\partial t} \int_V (\rho) dV = \frac{dQ}{dt} \quad (1.1)$$

In cui " I_D " è la corrente di spostamento, " J_D " densità di corrente di spostamento, "D" vettore dell'induzione elettrica nel mezzo, " ρ " la densità di carica e "Q" carica totale che attraversa la superficie [15].

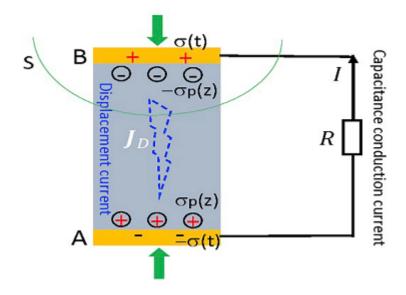


Figura 1.1. Schematizzazione di un NG composto da un dielettrico posto fra due elettrodi opposti collegati tramite circuito esterno, nel dielettrico vediamo sviluppo di J_D , per formazione di densità di carica alle superfici degli elettrodi. σ_t [10]

La " J_D " densità di corrente di spostamento venne definita da Maxwell nel 1861 nelle sue equazioni, come la derivata nel tempo del vettore induzione elettrica "D", campo vettoriale utilizzato in elettromagnetismo per descrivere la polarizzazione di un materiale in seguito all'applicazione di un campo elettrico.

La corrente di spostamento non è quindi una corrente elettrica data dal movimento di cariche libere, bensì da un campo elettrico variabile nel tempo, esteso in un mezzo o nello spazio (termine " $\epsilon_0(dE/dt)$ "), al quale si somma il contributo dato dalla polarizzazione dielettrica nel materiale (termine "(dP/dt)") [16].

Risulta:

$$J_D = \frac{dD}{dt} = \varepsilon_0(\frac{dE}{dt}) + (\frac{dP}{dt}) \tag{1.2}$$

con:

$$D = \varepsilon_0 \cdot E + P \tag{1.3}$$

In cui "E" campo elettrico, " ϵ_0 " costante dielettrica nel vuoto e "P" polarizzazione elettrica. Il termine "P" polarizzazione elettrica descrive la formazione di dipoli elettrici all'interno di un materiale dielettrico, in seguito all'applicazione di un campo elettrico. La polarizzazione di un dielettrico avviene tramite formazione di dipoli orientati in modo tale da contrastare il campo elettrico esterno. Nel caso di un dielettrico l'assenza di campo elettrico nel mezzo implica anche un annullamento del termine "P" polarizzazione elettrica [15] [16].

Nei nanogeneratori non vi è presenza di un campo elettrico, i termini dell'equazione: (1.2):

$$\varepsilon_0(\frac{dE}{dt})\tag{1.4}$$

campo elettrico derivato nel tempo e:

$$\left(\frac{dP}{dt}\right) \tag{1.5}$$

polarizzazione elettrica derivata nel tempo, risultano quindi essere nulli. Il contributo unico alla generazione di corrente di spostamento è quindi dato dalla "polarizzazione spontanea", questa ha origine differente a seconda della tipologia di NG, ed è correlata alla fonte di energia esterna quale lo sforzo meccanico o termico applicato.

Per descrivere questo effetto, inizialmente non presente nelle equazioni di Maxwell, al vettore di induzione elettrica "D" venne aggiunto, sotto ipotesi di Wang, nel 2017, un altro termine: " $P_{\rm s}$ ".

Questa "P_s" è definita come la "polarizzazione spontanea" data da densità di cariche con segno opposto generate in aree differenti del materiale, ad esempio, alle superfici opposte dello stesso, prodotta dall'accumulo di cariche elettrostatiche (triboelettrici) o dalla formazione di dipoli elettrici spontanei nel materiale (piezoelettrici, piroelettrici) [16].

Di questo termine " P_s " si parlerà in maniera più approfondita nel capitolo 1.3, definendo come si origini in un TENG.

Grazie all'ipotesi di Wang è possibile riscrivere il vettore induzione elettrica come:

$$D = \varepsilon_0 \cdot E + P + P_s \tag{1.6}$$

E la densità di corrente di spostamento "J_D":

$$J_D = \frac{dD}{dt} = \varepsilon_0 \left(\frac{dE}{dt}\right) + \frac{dP}{dt} + \frac{dP_s}{dt} \tag{1.7}$$

Essendo pari a zero il campo elettrico "E", la densità di corrente di spostamento nel nanogeneratore risulta definibile, per quanto evidenziato precedentemente sulla dipendenza del vettore "P" polarizzazione elettrica dal campo "E", come:

$$J_D = \frac{dP_s}{dt} \tag{1.8}$$

dalla quale si ricava la corrente di spostamento:

$$I_D = \int_S \left(\frac{dP_S}{dt}\right) dS \tag{1.9}$$

In cui "S" è superficie di contatto fra l'estremità del nanogeneratore e l'elettrodo [16] [17].

1.3 Nanogeneratori Triboelettrici "TENGs"

1.3.1 Principio di funzionamento

I nanogeneratori triboelettrici "TENGs" permettono quindi la conversione di energia meccanica rappresentata da una forza o deformazione ad essi applicata, in un output elettrico. Considerando i possibili fenomeni elettrici alla base del funzionamento di un generatore si osserva come, nella nostra vita quotidiana, il più comunque tra questi sia quello elettrostatico, spesso di matrice triboelettrica; per quanto fino a pochi anni fa trascurato, la recente spinta a ideare generatori in grado di usufruire di questo principio ha portato allo sviluppo dei TENGs [8].

Questa categoria di NGs inoltre sta attualmente riscuotendo maggior credito e interesse nel mondo della ricerca, grazie a caratteristiche intrinseche quali:

- L'ampio grado di libertà nella scelta dei materiali usati;
- La possibilità di adattarli a molteplici condizioni d'uso;
- L'elevato rapporto potenza/peso;
- Le elevate possibilità di strutturazione [6].

Nella sua forma più diffusa un TENG è costituito da due strati di differenti materiali dielettrici, sovrapposti ma non vincolati in contatto; le facce opposte a quelle attigue all'altro dielettrico sono invece in contatto con un elettrodo di materiale conduttivo, i due elettrodi sono poi collegati fra loro attraverso il circuito di carico esterno; il tutto è illustrato con maggior chiarezza in figura: 1.2.

Sappiamo che nel TENGs, come negli altri NGs, si origina una corrente di spostamento, dipendente dal termine " P_s ". Nel caso dei TENGs la " P_s " vede la sua origine nella formazione di densità di carica opposta in segno sulla superficie dei materiali dielettrici, quando posti in contatto fra loro, secondo il principio triboelettrico.

Per descriverne il funzionamento facciamo riferimento alle figure 1.2 e 1.3. Si definisce la "permittività elettrica" " ϵ " come una grandezza fisica che quantifica la tendenza del materiale a contrastare l'intensità del campo elettrico presente al suo interno [15]. Connotiamo i due strati di materiali dielettrici rispettivamente con la permittività " ϵ_1 ", " ϵ_2 ", e con lo spessore "d₁", "d₂"

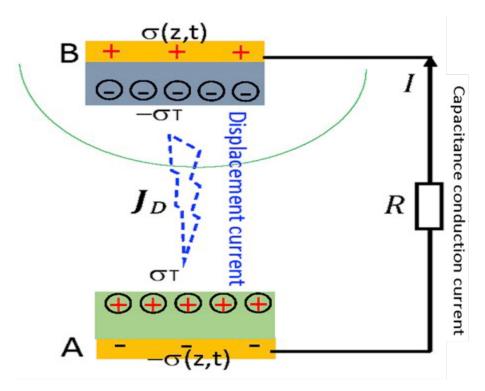


Figura 1.2. Schematizzazione di un TENG operante per contatto e separazione. [10]

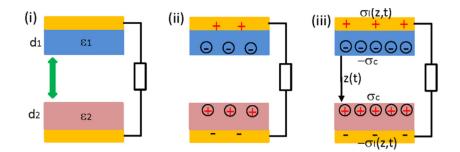


Figura 1.3. Schematizzazione del meccanismo di funzionamento di un nanogeneratore triboelettrico assiale a quattro strati (i) pre-contatto; (ii) dopo il primo ciclo di contatto; (iii) dopo multipli cicli di contatto. [16]

come in figura: 1.3.

Durante l'applicazione di uno sforzo al nanogeneratore i due strati di materiali dielettrici sono posti in contatto, le cariche elettrostatiche sono così trasferite reciprocamente sulle loro superfici per effetto dell'elettrizzazione

per contatto.

Le superfici interne (opposte agli elettrodi) dei due dielettrici risultano parzialmente cariche con cariche di tipo statico (elettrostatiche); si definisce una densità di carica superficiale " $\sigma_{\rm T}$ " uguale in modulo e opposta in segno per le due superfici dei dielettrici, che risulta essere indipendente dalla distanza fra i due materiali "z(t)".

Queste cariche sono confinate sulla superficie, essendo i dielettrici materiali isolanti fintanto che i due strati sono in contatto le densità di cariche con segno opposto rimangono confinate quasi sullo stesso piano, bilanciandosi. Non si ha quindi ancora un campo elettrostatico interno e una differenza di potenziale misurabile fra i due elettrodi atta a bilanciarlo.

Quando lo sforzo sul TENG viene rilasciato e i materiali dielettrici possono separarsi, nei due elettrodi si formerà una densità di carica necessaria a bilanciare il campo elettrostatico creatosi dalla presenza di separazione spaziale fra densità di cariche di segno opposto, definita come " $\sigma_{\rm I}(z,t)$ ", dipendente dal tempo "t" e dalla distanza fra i due elettrodi "z".

Questa densità di carica sarà data dagli elettroni che percorrono il circuito esterno fra i due elettrodi, sotto la forza motrice che è la differenza di potenziale generato fra gli elettrodi quando i dielettrici iniziano a separarsi e il loro campo elettrostatico non risulta più vicendevolmente bilanciato. La " $\sigma_{\rm I}(z,t)$ " aumenta con la distanza fra gli stessi, fino a raggiungere un massimo quando essi si trovano a distanza iniziale [18].

Nell'ipotesi di utilizzare due film di materiali dielettrici, assumendo che la dimensione planare del film considerato sia molto maggiore della distanza fra i due dielettrici, e trascurando la perdita di campo elettrico ai bordi, il campo elettrostatico che si genera nei due materiali dielettrici risulta essere:

$$E_z = \frac{\sigma_I(z, t)}{\varepsilon_1} \tag{1.10}$$

e:

$$E_z = \frac{\sigma_I(z, t)}{\varepsilon_2} \tag{1.11}$$

Rispettivamente per il materiale "1" e "2".

Nello spazio fra i due materiali si avrà un campo elettrostatico pari a:

$$E_z = \frac{\sigma_I(z, t) - \sigma_T}{\varepsilon_0} \tag{1.12}$$

Mentre la caduta di tensione fra i due elettrodi, relativa al campo elettrostatico generato è:

$$V = \sigma_I(z,t) \cdot \left(\frac{d_1}{\varepsilon_1} + \frac{d_2}{\varepsilon_2}\right) + \frac{z[\sigma_I(z,t) - \sigma_T]}{\varepsilon_0}$$
(1.13)

Sotto ulteriore ipotesi di corto circuito, con "V=0" definiremo quindi:

$$\sigma_I(z,t) = \frac{z\sigma_T}{d_{1\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_1}} + d_{2\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_2}} + z}$$
(1.14)

densità di carica generata negli elettrodi, per bilanciare la carica " $\sigma_{\rm T}$ " prodotta nei dielettrici per effetto triboelettrico.

Da questa densità di carica possiamo ricavare il termine introdotto in 1.2.1: " P_s " polarizzazione interna data da cariche elettrostatiche superficiali originate per triboelettrizzazione.

Utilizziamo qui una approssimazione della " P_s " ipotizzando che il termine di densità di carica di polarizzazione " $\sigma_I(z,t)$ " sia costante su tutta la superficie dei dielettrici:

$$P_s = \sigma_I(z, t) \overrightarrow{n} \tag{1.15}$$

con n vettore normale alla superficie del dielettrico.

Come visto in 1.2.1, dal termine " P_s " possiamo ricavare la densità di corrente di spostamento " J_D " vista in figura 1.2, e la relativa corrente di spostamento presente nel nanogeneratore, utilizzando le equazioni 1.6 e 1.7, definendo anche la corrente di conduzione capacitiva che si genera nel circuito associato:

$$J_D = \frac{dD}{dt} = \frac{dP_s}{dt} = \frac{\partial \sigma_I(z, t)}{\partial t}$$
 (1.16)

In cui:

$$\frac{\partial \sigma_I(z,t)}{\partial t} = \sigma_T(\frac{dz}{dt}) \cdot \frac{\left(\frac{d_1\varepsilon_0}{\varepsilon_1}\right) + \left(\frac{d_2\varepsilon_0}{\varepsilon_2}\right)}{\left[\left(\frac{d_1\varepsilon_0}{\varepsilon_1}\right) + \left(\frac{d_2\varepsilon_0}{\varepsilon_2}\right) + z\right]^2} + \frac{d\sigma_T}{dt} \cdot \frac{z}{\left(\frac{d_1\varepsilon_0}{\varepsilon_1}\right) + \left(\frac{d_2\varepsilon_0}{\varepsilon_2}\right) + z} \tag{1.17}$$

In questa equazione il primo termine indica come la corrente di spostamento sia proporzionale alla velocità con cui i due materiali dielettrici sono posti a contatto e separati, secondo il termine "(dz/dt)"; il secondo termine invece è correlato alla velocità con cui la densità di carica superficiale nei dielettrici viene a formarsi per il termine " $(d\sigma_T/dt)$ ", e solitamente si azzera dopo che il TENG compie circa dieci cicli di contatto/separazione, motivo per cui risulta, dalle equazioni 1.16 e 1.17:

$$J_D = \sigma_T(\frac{dz}{dt}) \cdot \frac{d_1 \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_1} + d_2 \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_2}}{(d_1 \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_1} + d_2 \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_2} + z)^2}$$
(1.18)

La corrente di conduzione generata nel circuito è una corrente alternata, questo è dovuto ai cicli di lavoro che il TENG compie quando è messo in funzione: per ogni ciclo si avranno fasi successive di contatto e separazione fra i due materiali.

Per meglio definire un ciclo di lavoro usiamo come esempio il TENG di cui vediamo la schematizzazione in figura 1.4: è stato prodotto nel 2022 da Gang Han et al. utilizzando strati triboelettrici (entrambi dielettrici in questo caso) tessuti con strisce di PTFE "Politetrafluoroetilene", e BOPP "Polipropilene orientato bi-assialmente" [19].

Il TENG è inizialmente in posizione di contatto (a), dall'inizio della prima fase di separazione, da (a) a (c), si avrà una differenza di potenziale fra i due elettrodi. Questa produrrà, come visto precedentemente, una corrente di conduzione nel circuito esterno associata alla corrente di spostamento interna, data dallo spostamento degli elettroni in un verso determinato dalla differenza di potenziale che si crea tra i due elettrodi. Quando il nanogeneratore viene nuovamente sottoposto a forza esterna in (d) inizia il secondo ciclo di contatto e separazione: le superfici cariche dei due dielettrici si riavvicineranno bilanciandosi nuovamente fra loro, la densità di carica indotta e la differenza di potenziale fra i due elettrodi inizieranno a diminuire; gli elettroni che precedentemente si erano spostati percorreranno in senso opposto il circuito esterno, producendo una corrente di segno inverso a quella formatasi durante la fase di separazione, riportando il sistema in condizione simile a

quella del contatto iniziale.

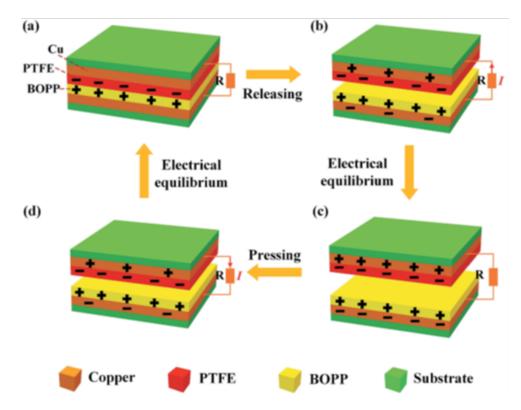


Figura 1.4. Schema del ciclo di funzionamento di un TENG partendo da situazione iniziale di contatto. [19]

Questa sequenza si ripete ad ogni nuovo ciclo, generando una corrente alternata in segno con frequenza dipendente dalla frequenza della forza applicata [18].

1.3.2 Origine della carica Tribo-elettrostatica

Il fenomeno su cui si basa la generazione di carica " σ_T " sulle superfici dei materiali dielettrici (per la quale si ha corrente di spostamento), viene comunemente definito come "triboelettricità".

La triboelettricità è indicata in ambito scientifico come "elettrizzazione per contatto" (CE), essa fa riferimento a quel fenomeno per il quale, a seguito di contatto fra le superfici di due materiali, queste risultano elettricamente cariche quando separate. I due termini "elettrizzazione per contatto" e

"triboelettricità" hanno tuttavia significato intrinseco differente: l'elettrizzazione per contatto avviene per semplice contatto fisico fra i due materiali, senza necessità di sfregamento fra essi, mentre la triboelettricità o "effetto triboelettrico" fa riferimento all'elettrizzazione a seguito dello strofinamento di due materiali fra loro. L'unione dei due processi viene definita con il termine ingegneristico di "triboelettrizzazione", fenomeno ben conosciuto dall'uomo da oltre 2600 anni, descritto da Talete già nel VI secolo a.C., il cui nome deriva dal greco "tribos", che significa appunto "strofinio" [10].

Un esempio di fenomeno in cui si osservano bene gli effetti della triboelettrizzazione è quello dei fulmini; possiamo vederne una schematizzazione in figura 1.5. In presenza di forti venti, il contatto fra le molecole d'aria e le goccioline d'acqua disperse produce una carica negativa sulla superficie delle goccioline. Avendo la superficie carica con segno concorde, le goccioline tendono a respingersi a vicenda, mantenendo la dispersione stabile. Tuttavia la presenza di gradienti locali di pressione e moti turbolenti nel fluido (vento) portano le gocce in contatto, causandone aggregazione in gocce di dimensione maggiore. Questo si traduce in una diminuzione dell'area superficiale della fase dispersa (acqua), e in un aumento della densità di carica superficiale. Quando il campo elettrico locale generato da questa densità di carica supera la rigidità dielettrica dell'aria si osserva la formazione di un fulmine [20].

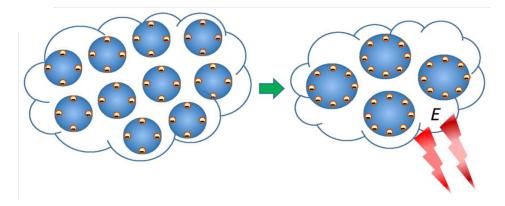


Figura 1.5. Schema della generazione di un fulmine a opera dell'effetto di triboelettrizzazione. [20]

La generazione di cariche per triboelettrizzazione è quotidianamente diffusa e riconosciuta, ma lo studio e la spiegazione del fenomeno non sono temi banali. Circa un secolo fa su "Nature" veniva pubblicato un articolo sulla generazione di carica triboelettrica in cui si affermava che: "questo ambito di ricerca sembra semplice. Tuttavia coloro che hanno speso del tempo sul tema concorderanno su come sia molto confusionario, mentre chi non l'avesse fatto ricorderà almeno come, nonostante grossi sforzi da parte dei fisici, lo studio del soggetto non ha ancora superato la fase pionieristica" [21].

Nonostante il tempo passato, la triboelettrizzazione resta un tema complesso da studiare poiché:

- ha effetto e avviene fra ogni stato delle materia, motivo per cui è complesso produrne un modello descrittivo che sia univocamente valido;
- è un processo che oltre ai fenomeni tribologici coinvolge anche lo scambio e l'effetto tunnel fra cariche interfacciali;
- fino all'invenzione della microscopia a scansione di sonda, in particolare della KPFM (Kelvin Probe Force Microscopy), la mancanza di strumenti per osservarne il comportamento alla nano scala è stata, e resta, una grossa limitazione nell'analisi. [22]

Risulta inoltre complicato valutare l'origine della carica triboelettrica "TEC", e il meccanismo base di elettrificazione per contatto "CE", in particolare con i materiali che non hanno una struttura molecolare perfettamente caratterizzata, o addirittura esibiscono fasi composite. Sono un esempio vari materiali naturali, come la lana, il legno, il pelo animale o la pelle umana, in questi casi infatti non esiste un univoco modello della struttura elettronica, è necessario quindi un modello che possa definire la CE a un livello molecolare e atomico [20] [23].

Sono state fatte più proposte per spiegare la TEC, attribuendone l'origine al trasferimento di elettroni [24], di ioni e anche di gruppi superficiali carichi del materiale [25]; è stato ulteriormente ipotizzato che gli ioni H+ e OH-d'acqua adsorbita potessero essere vettori del trasferimento di carica fra le superfici [20].

Nel 2018 Xu et al. [26] hanno prodotto e utilizzato un TENG capace di funzionare a elevata temperatura, al fine di valutare quantitativamente l'evoluzione temporale della densità di carica a differenti temperature. I risultati, che esibiscono una dissipazione di carica in temperatura, si sono rivelati coerenti con il modello di emissione termoionica degli elettroni.

Si è potuto inoltre capire come i differenti materiali presentino una barriera

di potenziale alla superficie di varia magnitudine, grazie alla quale le cariche generate per CE non fluiscono al contrario o vengono dissipate in condizioni standard.

Nello studio si è definito quindi come il meccanismo dominante nella generazione di densità di carica per CE e TE sia il trasferimento di elettroni, molto più che di ioni, senza necessità di presenza d'acqua adsorbita; questo principalmente grazie alla coerenza fra i risultati di decadimento della carica superficiale in temperatura e il modello di trasferimento elettronico per emissione termoionica. Sono stati esclusi come contributi fissi alla CE il meccanismo di trasferimento ionico e la necessità di presenza di ioni H+ e OH- come vettori di carica. Entrambi risultano in contrasto con il modello di emissione termoionica di elettroni, inoltre il trasferimento di ioni in temperatura aumenta secondo una distribuzione di Boltzmann, suggerendo aumento della carica generata alle superfici, in maniera opposta a quanto misurato; la presenza di acqua adsorbita è invece risultata non necessaria grazie ai test svolti a varie condizioni di umidità ambientale e temperatura sia in [26] che in altri articoli [27].

Successivamente gli autori hanno proposto un modello a nuvole e buche di potenziale elettronico, esso si declina diversamente a seconda dei tipi di materiali considerati. Assumendo che il trasferimento di cariche sia dominato dal fenomeno di trasferimento elettronico il modello risulta applicabile per definire il funzionamento della CE e TEC in generale.

Per spiegare la CE e il trasferimento di cariche tra due materiali "A" e "B", aventi una struttura elettronica non perfettamente definita, è necessario descrivere il processo a livello atomico (o al più molecolare). Un atomo può essere descritto tramite una buca di potenziale in cui gli elettroni più esterni son più debolmente trattenuti, formando nuvole di elettroni localizzati attorno agli atomi (o molecole) e occupando determinati orbitali atomici (o molecolari).

Per visualizzarlo meglio possiamo riferirci alla figura 1.6, in cui vediamo la schematizzazione della nuvola elettronica e del profilo energetico di due atomi rispettivamente di materiali A e B; indichiamo "d" distanza fra i due nuclei atomici; " E_A " e " E_B " livelli energetici occupati dagli elettroni; " E_1 " e " E_2 " barriere di potenziale da superare per avere emissione degli elettroni; "k" costante di Boltzmann e "T" temperatura.

Per comodità definiremo, indipendentemente dal tipo di struttura elettronica, il più alto livello elettronico occupato (per i semiconduttori la banda

di valenza "VB"), come HOMO "Highest Occupied Molecular Orbital", e il più basso livello elettronico non occupato (per i semiconduttori la banda di conduzione "CB"), come LUMO "Lowest Unoccupied Molecular Orbital". E' da notare come questi termini siano utili ai fine della descrizione, ma tecnicamente indichino degli orbitali molecolari, non livelli energetici atomici.

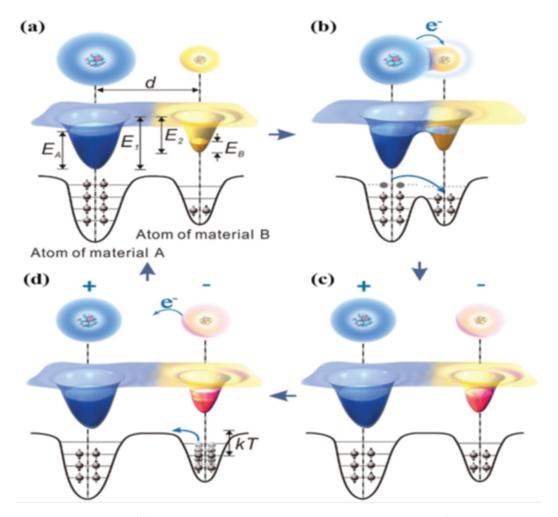


Figura 1.6. Schematizzazione di nuvola elettronica e profilo energetico di due atomi di materiali "A" e "B": (a) separati pre-contatto, (b) in contatto, (c) separati post-contatto, d) separati post-contatto e sottoposti a aumento di "T". [26]

In fase iniziale (a) A e B presentano HOMO differenti, finché i materiali sono posti a distanza "d" gli elettroni restano intrappolati nelle rispettive buche di potenziale, poiché E_1 e E_2 sono maggiori di E_A e E_B .

Ponendo i materiali in contatto (b) si avrà una sovrapposizione delle nuvole elettroniche e formazione di una buca di potenziale asimmetrica; gli elettroni tenderanno a spostarsi dal HOMO più alto fra i due materiali nel LUMO più basso dei due. Si produce così flusso di elettroni dall'atomo di A a quello di B, con generazione di densità di carica superficiale netta positiva su A e negativa su B. La maggior parte di questi elettroni tende a rimanere su B anche dopo separazione (c), essendo in buca di potenziale di energia E_2 . Nel caso in cui si aumenti la temperatura (d), in accordo con l'emissione termoionica gli elettroni trasferiti ora presenti in B aumenteranno l'ampiezza delle fluttuazioni energetiche, eventualmente superando la E_2 (minore di E_1), venendo emessi dal materiale, secondo l'effetto di decadimento della carica osservato nell'articolo [26] [23].

1.3.3 Serie triboelettrica dei materiali

La serie triboelettrica dei materiali è un elenco di materiali ordinati in base alla loro tendenza a esibire carica netta superficiale negativa o positiva, quindi alla predisposizione a cedere o acquisire elettroni, relativamente agli altri materiali elencati, quando posti in contatto l'uno con l'altro. A seconda della sua posizione nella serie un materiale risulterà più tribonegativo di un altro se a contatto con questo tende a caricarsi negativamente, viceversa sarà più tribopositivo [18].

Quanto maggiore è la distanza fra due materiali della serie triboelettrica, tanto maggiore sarà la densità di carica assoluta generata sui due materiali; in un TENG, con maggiore distanza nella serie fra i materiali usati si avrà, per quanto visto nel capitolo 1.3.1, maggiore energia generata.

La serie è stata a lungo usata al fine di minimizzare la formazione di elettricità elettrostatica prodotta per fenomeni di contatto e sfregamento (TEC), prevenendo scariche elettrostatiche o attrazione elettrostatica, fenomeni potenzialmente molto pericolosi in vari ambiti: dall'elettronica per il rischio di danneggiamenti e malfunzionamenti dei dispositivi, agli impianti industriali per il rischio di innesco di incendi e esplosioni [28].

Con l'avvento dei TENG, al fine di migliorarne le performance, la serie triboelettrica ha acquisito notevole importanza. La scelta dei materiali costituenti un TENG è virtualmente illimitata, tuttavia l'uso di questo strumento permette di ottimizzarla. E quindi fondamentale poterla sviluppare in maniera univoca e standardizzata. La prima serie triboelettrica conosciuta la dobbiamo al lavoro di Wilcke pubblicato nel 1757, nella quale vengono elencati circa una decina di materiali in ordine di polarità esibita [29].

Successivamente vari contributi si sono aggiunti allo sviluppo della serie, sia in termini di materiali elencati, che di metodologie atte a misurare il fenomeno. Tuttavia i risultati prodotti da differenti ricerche svolte nel tempo si sono spesso rivelati non concordi fra loro, questo per più cause: la presenza di molteplici fenomeni in atto; le condizioni ambientali variabili e influenti come umidità e temperatura; le proprietà superficiali dei materiali come la rugosità non standardizzate e infine la penuria di adeguati strumenti di analisi.

Recentemente Zou, Haiyang et al. [30], hanno definito e attuato una metodologia di misura standardizzata che permette di quantificare in maniera accurata la densità di carica triboelettica "TECD" che si forma su un materiale con incertezza minima.

Il set-up ideato sfrutta un metallo liquido come materiale di riferimento, all'interno di una struttura analoga a un TENG funzionante per contatto e separazione.

L'utilizzo di un metallo liquido ha permesso di avere elevata area di contatto reale senza necessità di aumentare la pressione imposta, il Mercurio in particolare si è rivelato più adatto poiché presenta un angolo di contatto con i materiali testati molto maggiore che il Galistano, precedentemente sfruttato in altre misurazioni simili, evitando il più possibile gocce residue adese al materiale testato. Tutto l'esperimento è stato condotto in una "glove box" riempita di azoto ad elevata purezza, avente elevata rigidità dielettrica, per evitare ionizzazione del gas e dispersione della TECD; con temperatura e umidità fisse, e le componenti del sistema di misura inserite in una gabbia di faraday a schermare il rumore di eventuali campi esterni.

Possiamo vedere in figura 1.7 la serie triboelettrica standardizzata prodotta. La TECD è stata poi normalizzata su quella del materiale più tribonegativo misurato, qui il politetrafluoroetilene "PTFE". Il valore risultante indica la tendenza del materiale a caricarsi rispetto al riferimento del mercurio, se minore di zero il materiale si caricherà negativamente, tanto più quanto minore la TECD normalizzata, viceversa se maggiore di zero si caricherà positivamente.

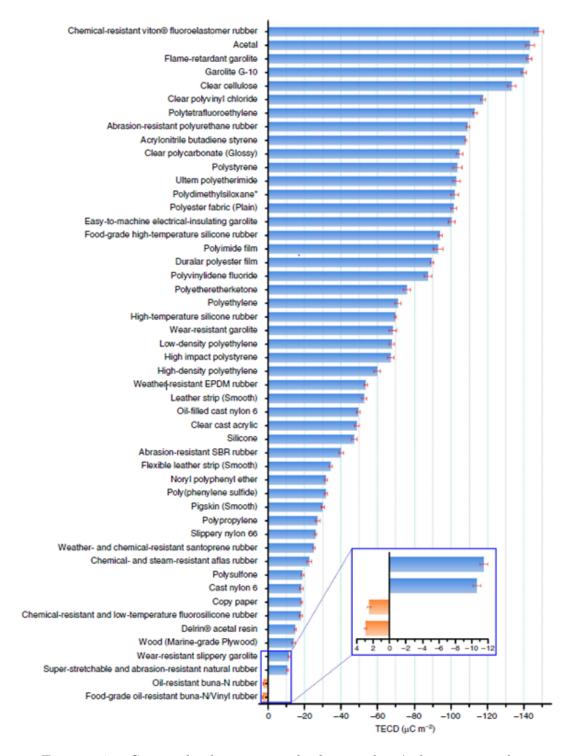


Figura 1.7. Serie triboelettrica standardizzata di più di 50 materiali in riferimento al mercurio, da tribonegativi in alto a tribopositivi in basso; le bande arancioni rappresentano la deviazione standard valutata su almeno tre differenti campioni per materiale. [30]

1.3.4 Tipologie di TENGs e relative cifre di merito

In 1.3.1 abbiamo visto l'esempio di una tipologia strutturale di base di un TENG; a seconda della configurazione degli strati di elettrodi e triboelettrici, e delle condizioni operative, è possibile definire almeno 4 differenti strutture di base per l'assemblaggio di un TENG, delle quali possiamo vedere una schematizzazione in figura 1.8:

- a) Contatto e separazione "CS" (contact separation);
- b) Scorrimento laterale "LS" (lateral sliding);
- c) Singolo elettrodo "SE" (single electrode);
- d) Strato triboelettrico libero "FT" (freestanding triboelectric-layer). [23]

Ognuna di queste categorie sfrutta i principi di generazione di carica e produzione di energia elettrica visti precedentemente, sono però differenti le componenti costruttive e/o le direzioni lungo cui la deformazione imposta ai TENGs risulta utile ai fini del funzionamento.

Nel caso a) di contatto e separazione si sfrutta un moto perpendicolare alle superfici triboelettriche, l'ampiezza della separazione fra le due influisce direttamente sulla corrente prodotta nel circuito esterno.

Nel caso b) di scorrimento laterale si sfrutta invece un moto parallelo alle superfici triboelettriche, che scorreranno relativamente fra loro, variando la distanza fra le superfici cariche lungo il piano per generare differenza di potenziale necessaria a instaurare corrente nel circuito esterno. Questa tipologia di funzionamento permette di produrre TENGs a struttura rotante, molto utili per la raccolta di energia cinetica rotazionale, è inoltre comodo per mantenere compatto il TENG, poiché non necessita di separare fra loro i piani su cui si trovano i materiali usati.

Nel caso c) di singolo elettrodo si può avere movimentazione relativa dei due layer triboelettrici sia verticale che laterale, la peculiarità è data dall'avere un solo elettrodo, e volendo anche un unico dielettrico, come nel caso in figura 1.8; qui il singolo elettrodo svolge anche la funzione di secondo materiale triboelettrico, mentre come elettrodo di riferimento per chiudere il circuito esterno si utilizza la terra.

Fra le quattro tipologie presentate questa è la più comoda e utilizzabile se si ha necessità di raccogliere energia dal movimento (contatto o scorrimento) di un oggetto sul quale non non si può apporre un conduttore elettrico, ad esempio per sviluppare energia quando si tocca il TENG con la pelle umana. Nel caso d) di strato triboelettrico libero si sfrutta un funzionamento simile a quello che può avere un SE in scorrimento laterale, la differenza di potenziale si instaura però non rispetto alla terra, ma fra due elettrodi simmetrici posti a contatto con due strati triboelettrici identici, a formare due blocchi affiancati. Nel momento in cui il triboelettrico ad essi opposto scorre alternatamente dalla superficie del primo blocco al secondo si avrà differenza di potenziale fra i due elettrodi affiancati, e corrente nel circuito esterno a essi associato [23].

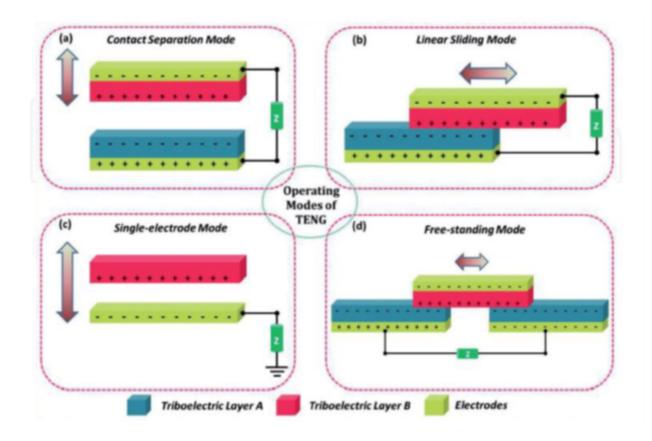


Figura 1.8. Schema delle quattro tipologie strutturali base di un TENG. a) CS Verticale. b) LS. c) SE. d) FT. [31]

Definiti i modi operativi e le tipologie strutturali di base è importante notare come non vi sia una rigida imposizione di questi quando si assembla un TENG: è anzi comune avere TENGs ibridi, in cui si sviluppano più modi di funzionamento in contemporanea, o si sfruttano strutture prodotte componendo e variando quelle sopra presentate. E' ad esempio possibile produrre TENGs a strato triboelettrico libero funzionanti in contatto e separazione "CFT", o TENGs a singolo elettrodo con triboelettrico in contatto anziché separato "CSE" [32].

Avendo precedentemente discusso il funzionamento generale di un TENG funzionante in CS non ci si soffermerà su quello di ogni tipologia strutturale, presente e ampiamente discusso in altri elaborati [33].

Oltre alle differenti tipologie strutturali di TENGs è importante definire, a prescindere dai materiali utilizzati, quali fra queste possano essere maggiormente performanti in termini assoluti di generazione dell'energia.

A tal scopo nel 2015 Wang. et al. hanno definito per ogni struttura delle "cifre di merito", ossia dei valori quantitativi utili a definire e ordinare le performance di una struttura rispetto alle altre [32].

Nell'articolo è stata calcolata una "cifra di merito adimensionale strutturale" (Dimensionless Structural Figure Of Merit " FOM_S ") definita come:

$$FOM_S = \frac{2\varepsilon_0 E_m}{\sigma^2 A x_{max}} \tag{1.19}$$

Questa è utilizzata come parametro standardizzato per valutare quantitativamente le performance delle tipologie strutturali di TENGs, considerando l'output energetico massimo per ciclo di funzionamento " E_m " pari a:

$$E_m = \frac{1}{2}Q_{SC,max}(V_{OC,max} + V_{max})$$
 (1.20)

dove " $Q_{SC,max}$ " è la carica massima carica trasferita in corto circuito, " $V_{OC,max}$ " è la differenza di potenziale massima in circuito aperto e " V_{max} " la differenza di potenziale massima ottenibile in assoluto.

 E_m viene quindi normalizzata sul parametro costruttivo "A" area di contatto degli strati triboelettrici, e sul parametro dato dai materiali scelti " σ_s^2 " densità di carica superficiale al quadrato.

La FOM_S è calcolata in funzione della " x_{max} " massima distanza relativa in funzionamento fra strati triboelettrici per ogni tipologia strutturale, supponendo uguali A e σ_s^2 per ognuna. Si è così identificato il valore massimo "FOM_{S,max}" per ogni struttura.

Le varie strutture sono state ordinate secondo la loro FOM_{S,max} come visibile

in figura 1.9; si è così stabilita la superiorità, in termini di performance assolute, delle strutture funzionanti in contatto e separazione CS rispetto alle altre; vediamo inoltre come le peggiori performance siano date dall'uso di un singolo elettrodo in modalità SE [32].

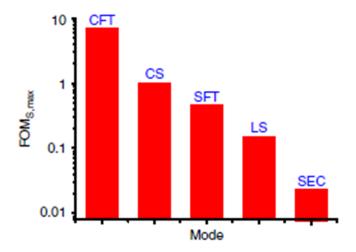


Figura 1.9. Grafico con illustrate le $FOM_{S,max}$ di differenti tipologie strutturali di TENGs a confronto. [32]

1.4 3DP TENGs

Date le peculiari caratteristiche costruttive dei TENGs, risulta possibile produrli e assemblarli con innumerevoli materiali e metodologie. In questo elaborato ci si è voluti focalizzare in maniera specifica sulla produzione di TENGs tramite l'utilizzo della stampa 3D, producendo dei "3DP TENGs".

Le tecniche di stampa 3D rientrano in un ampio cappello di tecnologie definite come "addictive manufacturing" (manifattura additiva). A differenza delle tecnologie di lavorazione tradizionali queste non si basano sull'asportazione di materiale fino a ottenere la struttura desiderata; il manufatto voluto è prodotto usando macchinari atti a depositare strato dopo strato il materiale di interesse, consolidandolo tramite vari effetti fisici o chimici a seconda della tecnologia di 3DP considerata.

Il manufatto finale è prodotto in funzione di un modello 3D codificato da

appositi software in strati 2D, recentemente si stanno diffondendo anche tecnologie di stampa 3D volumetrica, operanti in maniera differente rispetto all'aggiunta di materiale strato per strato, ma comunque basate sul consolidare il materiale nella forma voluta a partire da un modello 3D della stessa.

Questo tipo di metodologia costruttiva presenta molti vantaggi nella produzione di strutture di piccole dimensioni, aventi elevata complessità e gerarchizzazione alla macroscala e microscala; la stampa 3D permette di progettare e produrre in tempi relativamente brevi strutture molto differenti fra loro, ingegnerizzabili al fine di avere le proprietà strutturali o funzionali volute, questo ottenendo anche buona precisione dimensionale e in generale buona riproducibilità. Risulta un sistema produttivo ideale in ambito di prototipazione e sviluppo, dove si può avere elevata complessità del pezzo da produrre, ma non si ha necessità di produrne ingenti quantità.

Per questi motivi, l'approccio costruttivo tramite 3DP ai TENGs è attualmente di elevato interesse in ambito scientifico; le principali tecnologie di 3DP finora usate nella produzione di TENGs sono illustrate in figura 1.10, dove possiamo vedere anche le percentuali d'uso per ogni tipologia, grazie al lavoro del 2021 di analisi dello stato dell'arte di B. Chen, W. Tang e Z. L. Wang [34].

Nelle sezioni successive sono riportati alcuni esempi da letteratura di uso delle principali tecnologie di 3DP nella produzione di TENGs, assieme a una breve spiegazione del loro funzionamento. Sono trascurati i principi di funzionamento della stampa stereolitografica "SLA", e della digital light processing "DLP", le due sono infatti abbastanza comparabili, e in 2.1, verrà approfondita proprio la tecnologia DLP, utilizzata in questo elaborato.

E importante notare come, escludendo casi in cui si sono ingegnerizzati adeguati materiali compositi stampabili in grado di condurre elettricità, quasi sempre non si sia prodotto un TENGs nella sua interezza tramite stampa 3D. Se è molto comodo stampare in 3D dei materiali polimerici, ottimi come strati triboelettrici, risulta molto complesso unirli con la stessa metodologia ai materiali che devono svolgere la funzione di elettrodo. I metalli infatti possono essere usati in tecnologie di addictive manufacturing e stampa 3D, ma richiedono tecniche apposite e temperature proibitive per i polimeri su cui andrebbero posti.

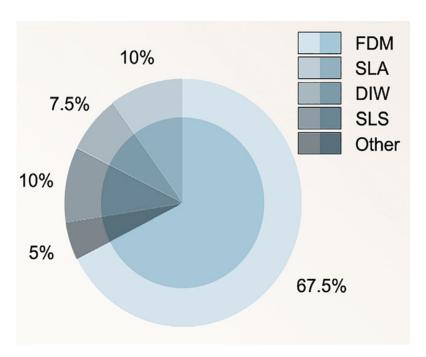


Figura 1.10. Grafico con illustrate le percentuali d'uso delle tecnologie di stampa 3D per produzione di TENGs. [34]

1.4.1 FDM

La stampa 3D per "FDM" (Fused Deposition Modelling), si basa sull'estrusione di un filamento, o di pellets, di materiale polimerico termoplastico, fuso attraverso un ugello riscaldato; questo ugello è sospeso e messo in moto lungo gli assi cartesiani rispetto alla piattaforma di deposizione sottostante. In seguito all'estrusione il materiale che fuoriesce dall'ugello viene depositato secondo la geometria indicata alla stampante dall'apposito software, necessario per dividere l'oggetto 3D voluto in strati 2D successivi.

La sovrapposizione ed il consolidamento per raffreddamento dei vari strati formati man mano che viene depositato il materiale estruso produce il pezzo stampato in 3D.

Questa tecnologia è molto semplice da utilizzare, presenta costi molto più bassi delle altre sia per i materiali da stampa che per le stampanti, non richiede ingenti preparazioni dei materiali per essere processati ed è molto diffusa a livello commerciale, poiché ha una basso livello di competenza necessaria per l'uso.

Per questi motivi, come visto in figura 1.10, la FDM è la tecnica finora più usata nella produzione di TENGs; presenta tuttavia l'importante limitazione

data dal non poter processare materiali polimerici che non siano termoplastici, impedendo l'uso di materiali con caratteristiche meccaniche differenti, come ad esempio gli elastomeri termoindurenti.

Un esempio d'uso di FDM per produzione di TENGs è quello di M. Seol et al. del 2018. In questo caso si è prodotto un TENG in configurazione a singolo elettrodo in scorrimento laterale (SE-LS) rotante, visibile in figura 1.11.

La struttura si compone di due strati funzionali, più un alloggiamento. Gli strati funzionali sono uno fisso e uno rotante: quello fisso, centrale nella struttura, è l'elettrodo di metallo, prodotto per addictive manufacturing in un momento differente; quello rotante superiore è lo strato triboelettrico, prodotto in diversi materiali polimerici termoplastici (Acrilonitrile-Butadiene-Stirene "ABS"; Acido Polilattico "PLA"; Nylon), tramite FDM, così come l'alloggiamento.

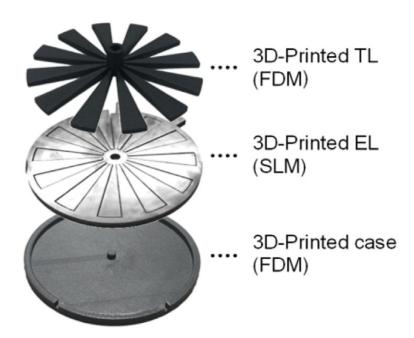


Figura 1.11. Schematizzazione della struttura di un TENG con strato triboelettrico stampato in FDM. Dall'alto verso il basso: strato triboelettrico "TL"; elettrodo "EL"; alloggiamento. [35]

Il TENG così prodotto è stato in grado di esibire una buona densità di carica, oltre che una struttura compatta e semplice, a patto però di ottimizzare la scelta dei materiali usati in maniera concorde alla scala triboelettrica, e

di accettare un processo produttivo a più step non eseguibili con un singolo macchinario [35].

Ulteriore esempio d'uso della FDM è il lavoro svolto da H. Qiao et al., tramite cui si è prodotto un TENG di tipo CE, anche qua stampando solo i layer triboelettrici, mentre come elettrodi si sono utilizzati dei film di alluminio.

Tramite la FDM è stato possibile, in questo caso, analizzare l'effetto di una macro strutturazione della superficie degli strati triboelettrici, senza dover ricorrere a complessi processi di lavorazione per asportazione di materiale, e senza dover preparare degli stampi differenti per ogni nuova geometria da produrre [36].

1.4.2 DIW

La stampa 3D per "DIW" (Direct Ink Writing) è molto più versatile delle altre tecnologie in termini di materiali usabili. Il processo si basa, similmente alla FDM, sulla deposizione di un "inchiostro" in fase liquida da un piccolo ugello, sotto condizioni di flusso controllato, lungo geometria definita dal software di stampa in funzione del file 3D fornito. Diversamente dalla FDM, la DIW sfrutta materiali sotto forma di "inchiostri" compositi, in questi è quindi possibile, in una matrice polimerica che presenti adeguate caratteristiche reologiche per la stampa, inserire particelle di altri materiali, ceramici o metalli, ottenendo proprietà funzionali e strutturali variabili e ingegnerizzabili. La matrice liquida è spesso una resina bicomponente, che reticola durante la deposizione, in maniera da formare e mantenere la geometria del pezzo voluto, in alternativa si ha reticolazione per polimerizzazione con UV, in Temperatura o per estrazione di solvente.

In [37] troviamo un esempio dell'uso di DIW per produrre TENGs: in questo caso la possibilità di produrre inchiostri compositi è stata fondamentale per ottenere una struttura completa, totalmente stampata, sia di strati triboelettrici che elettrodi. La vediamo schematizzata in figura 1.12.

Il TENG funziona in CE a singolo materiale triboelettrico, per produrlo sono stati preparati degli inchiostri a base comune di DSS10 (Dragon Skin 10, una resina siliconica bicomponente commerciale), in cui son state disperse particelle di nickel, per l'elettrodo, e di PTFE per il triboelettrico. Tramite più fasi di stampa gli strati di elettrodi, triboelettico, separatori (in

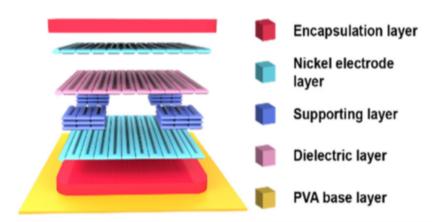


Figura 1.12. Schematizzazione del TENG da DIW. Dall'alto: strato di contenimento; elettrodo (nickel/DSS10), triboelettrico (PTFE/DSS10), separatori (DSS10), elettrodo, contenimento, supporto (PVA). [37]

puro DSS10), contenimento e materiale sacrificale poi rimosso, sono prodotti in maniera consecutiva secondo la geometria voluta.

Il TENG presenta buone caratteristiche elettriche, oltre alla non comune peculiarità di essere flessibile e deformabile, avendo elettrodi non rigidi; è soprattutto notabile la possibilità di produrre l'intera struttura tramite l'uso di un singolo tipo di processo, caratteristica difficilmente ottenibile tramite altre tecnologie di 3DP.

Un altro TENG prodotto per DIW ha dimostrato i vantaggi dati dall'uso di questa tecnologia al fine di stampare materiali in grado di svolgere la funzione di elettrodo. E stato infatti prodotto un TENG tridimensionale, totalmente stampato, biodegradabile ed elastico.

Questo funziona in CE a singolo elettrodo e triboelettrico: l'intera struttura è stata prodotta utilizzando un inchiostro di stampa composto da "PSG" (Poly-Glicerol Sebacate), avente come filler conduttivi dei CNT (Carbon Nano-Tubes). Il PSG è un poliestere elastomerico iper-ramificato ottenuto per policondensazine di una mistura equimolare di glicerolo e sebacato; in questo caso svolge la funzione di matrice triboelettrica; i CNT, in quantità ottimizzata, formano un reticolo percolativo nella matrice permettendo conduzione elettrica. Per consolidare il pezzo viene fatta avvenire reticolazione in temperatura.

Il TENG è stampato a reticolo tridimensionale, con struttura gerarchizzata

avente macropori dati dalla forma di stampa, e micropori dati dall'allontanamento di sale usato come templante (terzo componente dell'inchiostro, utile anche a regolarne le caratteristiche reologiche per la stampa). Possiamo visualizzarlo in figura 1.13.

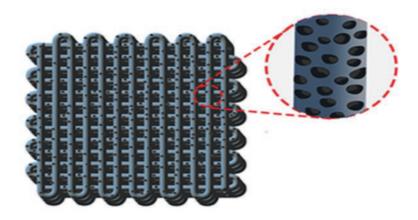


Figura 1.13. Schematizzazione della struttura del TENG di PGS e CNT con micropori residui dati dall'allontanamento del sale. [38]

Il funzionamento può avvenire sotto deformazioni composte di compressione multi-assiale, flessione e trazione. Durante deformazione della struttura le porzioni di CNT non in contatto con la matrice, poiché affioranti nei macro e micropori, vengono a contatto con il PSG. Si produce così effetto triboelettrico fra i due materiali, e differenza di potenziale fra il reticolo di CNT e l'elettrodo di riferimento, in questo caso la terra.

La struttura proposta è facilmente adattabile a differenti tipi di applicazione; inoltre è resistente e veloce da produrre in un unico processo di stampa; presenta poi un output energetico migliorato dall'uso di porosità gerarchizzate, difficilmente riproducibili con metodi di stampa quali la FDM. Ulteriormente l'utilizzo di PSG permette il riciclo dell'intero TENG, tramite immersione in soluzione di enzima lipasi, che ne dissolve interamente la matrice [38].

1.4.3 SLA

La stampa 3D per "SLA" (Stereolithograpy) funziona inducendo reticolazione di resine foto-reattive tramite un'apposita sorgente luminosa, il processo è

simile a quello usato durante stampa DLP, approfondito in 2.1.

Nonostante permetta la realizzazione di strutture complesse con una buona precisione dimensionale, questo tipo di stampa risulta spesso lungo, e limitante nella scelta dei materiali, per questo sono poche le fonti presenti in letteratura che sfruttino questa tecnologia per produrre TENGs.

La SLA è stata utilizzata, ad esempio, nella produzione di un sensore triboelettrico funzionante senza necessità di contatto, in flessione. Il sensore è stato prodotto stampando dei prismi triangolari lineari di PGS metacrilato tramite tecnica SLA; le facce alterne dei prismi sono state ricoperte con dell'alluminio per formare lo strato di elettrodo, infine si sono assemblati i prismi sulle due facce di un film di PDMS, utile come componente strutturale. Possiamo visualizzare meglio il processo produttivo e la struttura finale in figura 1.14.

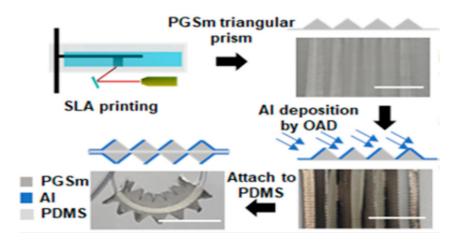


Figura 1.14. Schematizzazione del processo produttivo del sensore di flessione triboelettrico tramite stampa SLA del PGS. [39]

Il sensore prodotto funziona secondo lo stesso principio di un TENG, grazie all'effetto di triboelettrizzazione che avviene fra il PGS e l'alluminio quando viene imposta una flessione; è in grado di rilevare flessione e allungamento con un buon livello di sensibilità [39].

1.4.4 DLP

La tecnologia di stampa 3D utilizzata nell'elaborato è la DLP "Digital Light Processing". E stata ideata nel 1987 dalla Texas Instrument, dopo la nascita

della stereolitografia SLA nel 1984, e da allora è stata migliorata al fine di rendere le stampanti DLP più versatili e affidabili; il funzionamento è trattato in maniera approfondita nella sezione 2.1 [40] [41].

In letteratura vi sono poche fonti che trattino dell'uso della DLP per la produzione di TENGs, un'esempio è il lavoro svolto da H.J. Yoon et al. [42], in cui si è prodotta una struttura in una resina commerciale a base di ABS. Il TENG ha un funzionamento particolare: si basa sulla generazione di carica triboelettrica durante uso della struttura come filtro per l'aria. Possiamo vedere la struttura proposta in figura 1.15.

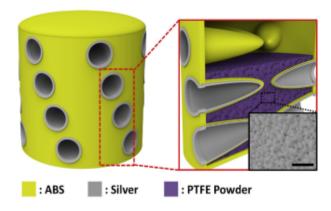


Figura 1.15. Struttura di un TENG stampato con DLP, l'effetto triboelettricosi sviluppa fra l'ABS e le polveri di PTFE poste all'interno. [42]

In questo caso la stampa DLP è stata utile per produrre una struttura fissa e rigida, all'interno della quale sono state aggiunte delle polveri commerciali di PTFE, agente come secondo materiale triboelettrico. Gli elettrodi son stati ottenuti tramite ricoprimento dell'interno dei villi con pasta di Ag. Il TENG proposto può funzionare tramite passaggio dell'aria attraverso apposite mesh inserite nella struttura, sia verticalmente che in configurazione rotante, a seconda di come vengono contattati gli elettrodi posti nei villi. Per quanto si abbia una doppia funzionalità della struttura, come filtro per l'aria e TENG, le performance ottenute non son particolarmente rilevanti, e il funzionamento non è adattabile per la conversione di energia meccanica derivante da deformazioni imposte alla struttura stessa.

A causa dell'assenza di ulteriori utilizzi della DLP per produrre TENGs si è deciso di testare questa tecnologia nell'elaborato. Si è infatti prodotta una

prima scala triboelettrica dei materiali con essa utilizzabili, utile come riferimento per lavori futuri, valutando inoltre la praticità d'uso di questa tecnica di stampa applicata alla produzione di TENGs in grado di funzionare sotto stimolo meccanico.

Capitolo 2

Materiali e metodi

2.1 Funzionamento della stampa DLP

La DLP e la SLA fanno parte delle tecniche di "fotopolimerizzazione in vasca" (Vat Photopolimerization); sono tecnologie il cui funzionamento si basa sulla reticolazione di resine polimeriche foto-reattive, di cui parleremo meglio in 2.3, indotta da un laser visibile o UV [43].

Sia le stampanti DLP che SLA seguono un file .STL per produrre la geometria voluta; il file deve precedentemente essere processato da appositi software detti di "slicing", necessari per dividere il modello 3D in strati successivi 2D, e a impostare i parametri di stampa desiderati.

Lo schema grafico dei principali componenti di una stampante DLP è visibile in figura 2.1, tutta la struttura è riparata da fonti di luci esterne, tramite una copertura in grado di schermare le lunghezze d'onda specifiche per la foto-polimerizzazione.

Durante il funzionamento la piattaforma di crescita (Build Platform) è movimentata da un elevatore a vite senza fine. Il sistema è molto preciso e affidabile, e consente alla stampante DLP di controllare con precisione l'altezza della piattaforma.

Per avviare la stampa si deve spesso eseguire una calibrazione dell'altezza della piattaforma; è necessario poi riempire la vasca di resina liquida in quantità calibrata rispetto alle dimensioni dell'oggetto finale e all'eventuale effetto "shrinkage" ovvero al restringimento dello strato stampato rispetto alla geometria voluta. Questo è dovuto alla diminuzione di volume libero fra le catene in reticolazione: il tipo di legame passa infatti da Van der Waals

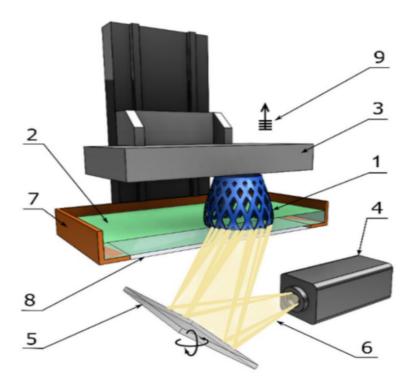


Figura 2.1. Schematizzazione dei componenti principali di una stampante DLP: 1) oggetto in crescita; 2) resina liquida; 3) piattaforma di crescita; 4) sorgente UV; 5) proiettore digitale; 6) luce irraggiante; 7) serbatoio resina (vat); 8) film trasparente all'UV; 9) direzione di movimentazio della piattaforma durante stampa[78]. La struttura è una semplificazione, può risultare differente dal design di specifiche stampanti. [45]

a covalente, più corto. La contrazione può arrivare sino al 10% del volume libero totale. L'effetto non è auspicabile poiché porta a tensioni residue interne al componente, e quindi a possibili deformazioni e rotture dello stesso. Generalmente l'entità dell'effetto è regolabile tramite tempi di esposizione e intensità luminosa usati, ma è fondamentale che la composizione chimica sia selezionata al fine di mantenerlo controllato [44].

Se il file prodotto dai software di slicing è stato caricato sulla stampante (via USB o WI-FI in genere) il processo può iniziare. La piattaforma di crescita scenderà fino sul fondo della vasca, rimanendo sommersa o almeno a contatto con la resina. La vasca è trasparente e permette alla luce proveniente dal proiettore di arrivare all'interno della resina. Le porzioni illuminate, in prossimità con la piattaforma, svilupperanno la reazione di reticolazione

indurendo e aderendo alla stessa. Questa procederà a salire strato per strato di resina aggiunto, sviluppando l'oggetto stampato.

La resina che reticola tende ad aderire anche sul fondo della vasca, questo è formato da un film flessibile in grado di flettere sotto la tensione imposta dalla piattaforma che sale, fino a quando lo strato cresciuto si separa rimanendo sulla piattaforma stessa.

Terminata la stampa l'oggetto va separato dalla piattaforma; subisce poi un post-trattamento di lavaggio con solventi e ulteriore reticolazione UV.

La sorgente luminosa della stampa è un LED, la luce è filtrata per avere solo la lunghezza d'onda necessaria alle foto-reticolazione delle resine, questa è infatti un parametro di funzionamento proprio del modello di stampante. La principale differenza fra DLP e SLA è data da come viene proiettata la luce: le stampanti DLP utilizzano un proiettore contenente un "dispositivo digitale a microspecchi" DMD (Digital Micromirror Device or Display), e una lente che focalizza la luce in maniera da localizzare correttamente lo strato sulla piattaforma [40].

Il DMD è la tecnologia alla base dello sviluppo della DLP da parte della Texas Instrument: tramite una griglia di microspecchi orientabili elettronicamente permette di proiettare l'immagine a pixel di un intero strato del modello fornito [46].

Il DMD è un semiconduttore ottico, una tecnologia "MEMS" "Micro Electro-Mechanical Systems": le migliaia di microspecchi che contiene sono infatti di dimensione dell'ordine di 10 µm di larghezza, e ad ognuno è associato un pixel dell'immagine da proiettare; l'orientazione dello specchio è regolata dalla tensione imposta fra esso e l'elettrodo sottostante, questo permette di riflettere la luce all'interno o all'esterno di ogni singolo pixel, illuminando solo quelli desiderati [47].

Le coordinate di commutazione degli specchi del DMD, che si dispongono per proiettare il fascio di luce definendo l'immagine di ogni sezione, sono stabilite a partire dal modello 3D dal software di slicing.

Nel caso della SLA invece la radiazione luminosa viene proiettata da un laser orientabile; ogni strato è irraggiato secondo un percorso lineare che il laser esegue.

Per questo le stampanti DLP sono molto più veloci: possono far reagire un intero strato in contemporanea, anziché riempirne la geometria con una linea, permettendo efficienza maggiore.

Il dettaglio nominale delle stampe è migliore usando la SLA: con la DLP può

capitare di vedere un effetto detto "voxelato" (in riferimento al "Voxel", un pixel in 3D), dovuto all'uso del DMD; la risoluzione è la qualità di stampa raggiunte son tuttavia dipendenti da molti fattori differenti, ed è spesso difficile avvicinarsi alle risoluzioni nominali delle stampanti. Le tecniche di "vat polimerization" son comunque, attualmente, quelle a maggiore risoluzione e precisione di stampa.

I parametri di processo importanti in entrambi i tipi di stampa sono quindi: il tempo di esposizione di ogni strato; l'intensità luminosa e la velocità di movimentazione lungo l'asse verticale. Le stampanti DLP esistono in due configurazioni: "bottom-up", che stampa i pezzi ribaltati verticalmente, e "top-down", che compone i pezzi verso l'altro. La prima è quella tipicamente usate nelle stampanti da scrivania, poiché massimizza il volume della parte stampabile; la seconda è utilizzata in applicazioni industriali di elevate dimensioni [40].

Questo tipo di stampa è comodo per lo sviluppo di forme particolari e irregolari, che potrebbero mettere in difficoltà altre stampanti; permette inoltre di ottenere un prodotto finale con buoni dettagli e una buona qualità superficiale. La DLP ha il vantaggio di evitare l'effetto di inibizione della polimerizzazione da parte dell'ossigeno, questo grazie a fatto che la fotoreazione avviene sul fondo del serbatoio, nella resina liquida, senza contatto diretto con l'aria. Nonostante i vantaggi presentati la DLP non è, finora, stata molto sfruttata per lo sviluppo di TENGs, poiché molte delle resine utilizzate presentano basse capacità meccaniche e strutturali [40] [43].

Fotopolimerizzazione delle resine

I materiali dielettrici utilizzati per la stampa degli strati triboelettrici del TENG sono resine fotopolimerizzabili tramite esposizione a radiazione luminosa.

La lunghezza d'onda della radiazione in grado di innescare la reazione può appartenere a vari intervalli dello spettro elettromagnetico, dalla luce visibile ai raggi gamma, nei sistemi DLP si utilizza in genere radiazione ultravioletta o visibile (365-405 nm) [49].

La fotopolimerizzazione è un processo a basso impatto ambientale, meno impattante rispetto alle tecniche termiche, che possono portare a emissione di composti organici volatili (VOC) e richiede calore per svilupparsi. La velocità

di reazione è inoltre molto maggiore rispetto a quella di una polimerizzazione termica standard [50].

Il meccanismo di reazione può essere di tre differenti tipologie, a seconda delle specie che si formano e partecipano ad essa. Si ha polimerizzazione radicalica se sfrutta la formazione di radicali liberi, polimerizzazione cationica, se vengono sfruttati i cationi e infine polimerizzazione anionica, tramite gli anioni, quest'ultima è però poco utilizzata nelle tecnologie di 3DP [51].

I monomeri o oligomeri usati al fine di produrre una struttura reticolata devono quindi essere multifunzionali. Nel caso del meccanismo di reazione più diffuso, quello radicalico, si utilizzano solitamente acrilati e metacrilati monomerici trifunzionali o pentafunzionali, oligomeri alifatici, oligomeri metacrilati uretanici polifunzionali, metacrilati aromatici o cicloalifatici [49].

Inoltre è utile avere in formulazione monomeri che diluiscano la miscela, detti "monomeri liquidi" o "diluenti reattivi"; permettono infatti di evitare l'uso di solventi diminuendo e controllando la viscosità della resina: per la stampa DLP questa dovrebbe essere minore di 5000 mPas, al fine di evitare tempi di stampa troppo lunghi e minimizzare i difetti dell'oggetto stampato. In caso di necessità è inoltre conveniente diminuire la viscosità della formulazione agendo sulla temperatura durante il processo di stampa [52].

Per far avvenire la reazione non basta però la miscela di monomeri e oligomeri di cui son composte le resine. Nella formulazione è necessario avere 3 elementi: il monomero o oligomero reattivo, il monomero liquido (diluente reattivo) e infine il fotoiniziatore [53].

Per fotoiniziatore si intende una determinata molecola in grado, quando irraggiata, di assorbire specifiche lunghezza d'onda della radiazione incidente. Durante il processo la molecola subisce fotolisi, dando origine alla specie attiva necessaria a iniziare la reazione di polimerizzazione [49].

Come per le reazioni, i fotoiniziatori son classificati a seconda del tipo di specie reattiva originata dalla fotolisi: saranno fotoiniziatori radicalici se dalla scissione si originano radicali liberi, cationici se si ottengono cationi [54]. I fotoiniziatori radicalici possono essere di due tipologie definite come "Norrish Type I" e "Norrish Type II".

I primi assorbono radiazione nell' UV, ma con opportuni gruppi si può avere

red-shift dell'assorbimento verso lunghezze d'onda maggiori; dopo l'assorbimento attraversano uno stato eccitato, per poi subire rottura omolitica, tramite scissione in α , generando una coppia di radicali, ad ogni mole di fotoiniziatore corrisponderanno quindi 2 moli di radicali prodotti.

I secondi assorbono radiazione in lunghezze d'onda più vicine al visibile e attraversano uno stato eccitato di tripletto, formando una specie di-radicalica. Interagiscono quindi con una molecola in grado di fare da donatore di un idrogeno (il coiniziatore, ad esempio un'ammina) tramite estrazione β ; sulla molecola di coiniziatore si formerà un radicale, da cui effettivamente partirà la reazione.

I fotoiniziatori cationici sono invece dei sali, spesso solfonio e iodonio, il cui catione assorbe la radiazione e degrada producendo un H⁺, iniziatore della reazione.

In ogni caso il processo si sviluppa come una polimerizzazione a catena in tre fasi: fase di inizio, di propagazione e di terminazione; per definire cosa avvenga in ogni fase consideriamo il meccanismo radicalico.

La fase di inizio comprende due momenti distinti: la generazione di radicali liberi dal fotoiniziatore irraggiato, e successivamente l'attacco del radicale di una molecola di monomero, per formare una catena attiva.

Inizia così la fase di propagazione, in cui avviene crescita delle catene attive per addizione sequenziale di monomeri; questa procede fino a quando non subentra una reazione di terminazione.

L'ultima fase, di terminazione appunto, si può verificare in due modalità: per accoppiamento o per disproporzione: quando due molecole in crescita si incontrano i rispettivi radicali reagiscono, se si forma un'unica catena avremo accoppiamento, se invece avviene formazione di una catena completamente satura e l'altra monoinsatura avremo disproporzione [49].

Un ulteriore meccanismo possibile, che agisce in contemporanea con le reazioni di terminazione, è la reazione di trasferimento del radicale. Nel caso in cui questa avvenga fra due catene differenti avviene che la crescita della catena con radicale terminale si arresta, ma l'attività radicalica no. Il radicale si trasferisce infatti su un'altra catena, per estrazione di idrogeno da questa, formando un cosiddetto "radicale interno", dal quale la reazione può propagare nuovamente, dando origine a struttura ramificata [55].

La fotopolimerizzazione e, nel caso più comunemente usato nella stampa DLP, la fotopolimerizzazione radicalica, permette quindi la rapida produzione di polimeri termoindurenti a partire da formulazioni liquide.

2.2 Fabbricazione del TENGs 3DP

In questo elaborato si è prodotto un TENGs tramite 3DP per i vantaggi dati dall'uso di questa tecnologia, precedentemente illustrati.

Il tipo di stampa usato è la DLP, di cui verrà spiegato il funzionamento in 2.1.

Inizialmente sono stati stampati dei provini di una serie di differenti materiali polimerici utilizzabili in stampa DLP, ottimizzando i parametri di stampa al fine di migliorare la risoluzione e la qualità dei pezzi prodotti. I monomeri acrilati selezionati presentano catene differenti; ulteriore requisito è stata la non tossicità, al fine di poterli utilizzare in contatto con il corpo umano.

Successivamente si sono valutate le performance triboelettriche dei pezzi stampati, producendo una scala triboelettrica relativa fra questi. Si è potuta così selezionare la coppia di materiali più distante nella scala, per ottenere maggiore densità di carica superficiale $\sigma_{\rm T}$.

Sono stati poi indagati vari metodi individuati in letteratura utili al fine di aumentare le performance dei TENG, che verranno presentati in 2.4.2.

Una volta selezionati i materiali e i metodi produttivi ottimali per aumentare le performance triboelettriche sono state prodotte e testate alcune strutture differenti per la produzione del TENG; l'obbiettivo è stato l'ottenimento di una struttura "self-standing" in grado di funzionare per contatto e separazione, che non diminuisca le performance nel tempo.

2.3 Materiali

Di seguito vengono elencati i materiali utilizzati durante la sperimentazione svolta in questo elaborato. Le resine selezionate sono tutte resine acriliche, aventi differente struttura delle catene polimeriche, al fine di poter osservare comportamento triboelettrico variabile, a seconda dei gruppi di molecole esposti superficialmente.

• TEGORad 2800: è un "PDMS" "Polidimetilsilossano" acrilato, prodotto dalla Evonik. Presenta una struttura siliconica con terminazioni acriliche, usate nella fotopolimerizzazione. Possiamo vedere la struttura siliconica del PDMS, alla base di quella del TEGORad, in figura 2.2.

Figura 2.2. Struttura molecolare siliconica del PDMS, alla base del TEGORad. [56]

I gruppi di interesse per l'analisi triboelettrica sono quelli siliconici.

• BEDA: il "Bisfenolo A etossilato di-acrilato" è una resina acrilica a base fenolica, di produzione della Sigma Aldrich. Possiamo vederne la struttura in figura 2.3.

Figura 2.3. Struttura molecolare del BEDA, al centro il bisfenolo A. [57]

Il gruppo di interesse per l'analisi triboelettrica è il fenolo (bisfenolo A), la doppia funzionalità acrilica necessaria per la polimerizzazione è alle estremità della catena.

• HDDA: il "1-6 esan-diolo di-acrilato" è una resina acrilica con struttura di estere di-acrilato di produzione della Sigma Aldrich; fra le resine usate è quella con struttura più semplice, come possiamo vedere in figura 2.4.

Figura 2.4. Struttura molecolare dell'HDDA. [58]

Non vi sono gruppi specifici lungo le catene carboniose, che sono in questo caso l'oggetto di interesse per l'analisi triboelettrica.

• PEGDA 700: il "Polietilen-glicole di-acrilato" è un polietere avente due terminazioni acriliche, prodotto dalla Sigma Aldrich, in questo caso con peso molecolare pari a 700. Possiamo vederne la struttura in figura 2.5.

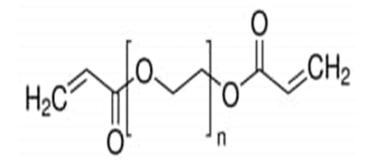


Figura 2.5. Struttura molecolare del PEGDA. [59]

Il gruppo di interesse è l'etere presente nella struttura del PEG "Polietilenglicole".

• EBECRYL 4740: è, come gli altri materiali della serie "EBECRYL", un poliuretano (PU) acrilato. Prodotto dalla Allnex, presenta una struttura alifatica a tripla funzionalità acrilica, contenente gruppi allofanati esteri, utili a diminuire la viscosità della resina. Questi sono ottenuti a partire dal gruppo allofanato, base coniugata dell'acido allofanico, di formula: "H₂NC(O)NHCO₂-". Possiamo vedere la struttura dell'acido allofanico in figura 2.6.

$$H_2N$$
 O
 NH
 O
 O
 O
 O

Figura 2.6. Struttura molecolare dell'acido allofanico, la cui base coniugata è alla base dell'estere allofanato. [60]

- EBECRYL 8232: è un PU acrilato, prodotto dalla Allnex, presenta una struttura aromatica on doppia funzionalità acrilica.
- EBECRYL 8254: come il 4740 è un PU acrilato prodotto dalla Allnex, con struttura alifatica, ma diversamente dal 4740 ha 6 funzionalità acriliche.
- EBECRYL 8411: è simile al 4740, senza gruppi allofanati, contiene però 20% in peso (Wt.) di diluente reattivo "IBOA" o "acrilato isobornile", un terpene (biomolecola costituita da multipli dell'unità isoprenica) acrilato necessario per diminuire la viscosità del PU. L'EB 8411 ha funzionalità acrilata doppia.
- EBECRYL 8413: è un ulteriore oligomero uretanico della Allnex, presenta caratteristiche simili all'8411, anche questo esibisce una viscosità molto elevata, a temperatura ambiente si presenta infatti come una gelatina molto rigida.

• BAPO: è un fotoiniziatore radicalico commercializzato dalla Sigma Aldrich; il nome completo è "ossido di bis(2,4,6-trimetilbenzoil) fenil-fosfina", possiamo vederne la struttura in figura 2.7.

$$H_3C$$
 CH_3
 H_3C
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3

Figura 2.7. Struttura molecolare del BAPO. [61]

• DAROCUR 1173: è un fotoiniziatore radicalico commercializzato anch'esso dalla Sigma Aldrich; il nome completo è "2-idrossi-2-metil-propriofenone", possiamo vederne la struttura in figura 2.8.

Figura 2.8. Struttura molecolare del DAROCUR 1173. [62]

- Propilene carbonato: è un estere carbonato ciclico derivato dal glicole propilenico. Si presenta come un liquido incolore e inodore, è stato usato come solvente polare aprotico. Viene prodotto dalla Sigma Aldrich.
- Etanolo: utilizzato come solvente per i lavaggi dei pezzi stampati.
- Nastro adesivo di Kapton, pellicola poliimmide termoplastica "poli(4,4' ossidifenilene piromellitimide)" sviluppata dalla DUPont, commercialmente diffuso come materiale isolante stabile in un'ampio range di temperatura.

• Fogli Cu-Kapton, assemblati termicamente per avere un lato esposto di Kapton, e uno di Cu con spessore di 300 μm. Sono stati usati come strati di elettrodi nell'assemblaggio del TENG.

2.4 Metodi

2.4.1 Stampa e assemblaggio

Le formulazioni per la stampa sono state preparate utilizzando le resine commerciali precedentemente elencate. Ad ogni resina si è aggiunto il 2% in peso di fotoiniziatore, successivamente si è miscelata la formulazione tramite l'utilizzo della centrifuga THINKY ARE-250, impostando una velocità di 1200 rpm per un tempo minimo di 8 minuti (mixing), e successivamente di 400 rpm per altri 8 minuti, al fine di eliminare le bolle d'aria formatesi nella formulazione (de-foaming).

Per tutte le resine si è utilizzato come fotoiniziatore il BAPO, ad eccezione del TEGORad e degli EBECRYL 8411 e 8413.

Per il TEGORad è stato utilizzata una miscela di BAPO e DAROCUR in rapporto di peso 1:4; per l'EB 8411 e 8413 si è utilizzato il solo DAROCUR; si è sempre mantenuta la percentuale di fotoiniziatore totale pari al 2% wt.

L'EB 8413 presenta una viscosità troppo elevata per la stampa, si è quindi proceduto a diminuire la viscosità della formulazione aggiungendo dei solventi aprotici apolari. Usando n-esano non si è ottenuta solubilizzazione del 8413; la scelta è quindi ricaduta sul propilene carbonato, aggiunto in rapporto 1:1 in peso all'EB 8413.

Una volta preparate le formulazioni si è proceduto a stampare i provini standard per i test triboelettrici dei materiali.

La stampante utilizzata è la Asiga Max X, il LED montato proietta luce a 385 nm, con una risoluzione laterale nominale di 62 µm [63].

Utilizzando il software CAD "Solidworks" si è prodotto il file ".STL" di un provino planare quadrato di larghezza 22 mm x 22 mm e altezza 1 mm. Tramite il software di slicing "Asiga Composer" il file è stato inviato alla stampante. Per ogni formulazione sono stati necessari numerosi tentativi al fine di identificare i parametri di stampa adatti a produrre un pezzo senza difetti, regolando principalmente: l'intensità della radiazione luminosa, il tempo d'esposizione, la velocità di movimentazione (separation e approach velocity), i

tempi di attesa dopo l'esposizione, dopo la separazione dello strato dal fondo e dopo il riposizionamento pre-irraggiamento dello strato successivo. La stampa è avvenuta sempre per strati successivi di spessore pari a $50~\mu m$.

Molte delle resine utilizzate presentano viscosità abbastanza elevata, imponendo, a temperatura ambiente, tempi di stampa più lunghi: è necessario infatti permettere alla formulazione di fluire nei punti dove è stato irraggiato lo strato precedente, pena la presenza di importanti difetti e/o la non riuscita della stampa.

Per ovviare al problema si è impostata la temperatura della stampante a 40° C, inoltre tutte le formulazioni sono state mantenute, prima della stampa, in forno a 65° C; è stato in ogni caso necessario variare i parametri di stampa a seconda della stagione e quindi della temperatura del laboratorio.

Terminato il processo di stampa ogni provino è stato separato dalla piattaforma di crescita utilizzando un raschietto metallico o una lametta; successivamente si sono rimossi i residui di resina non reticolata tramite sonicazione
in etanolo per un tempo minimo di 3 minuti. Infine ogni provino è stato
sottoposto a un trattamento di post-reticolazione in un fornetto UV per un
tempo minimo di 2 minuti, assicurando il totale sviluppo della fotoreazione,
e l'omogeneità strutturale nel pezzo stampato.

Una volta prodotti i provini di ogni materiale si è proceduto ad assemblarli a degli appositi strati di elettrodi, necessari per testarne le proprietà triboelettriche; si sono utilizzati dei fogli di Cu/Kapton, tagliati a mano per risultare più larghi di circa 10 mm rispetto ai provini, lasciando un lato più lungo di 2 cm per da poter contattare elettricamente il rame in maniera comoda. I materiali stampati, designati come strato triboelettrico, sono stati fissati sopra il Cu/Kapton dal lato del Cu, tramite l'uso del nastro di Kapton, sovrapponendolo lungo i bordi dei provini. L'area di triboelettrico rimasta esposta al contatto è così di circa 2 cm x 2 cm. Possiamo vedere meglio un provino in figura 2.9.

Inizialmente si sono contattati elettricamente i provini utilizzando dei cavetti elettrici, ma è poi risultato più comodo agganciare i morsetti per le misure elettriche direttamente al Cu rimasto esposto lateralmente al triboelettrico.

Tutti i provini sono stati testati in funzionamento per contatto e separazione, come descritto in 2.5.

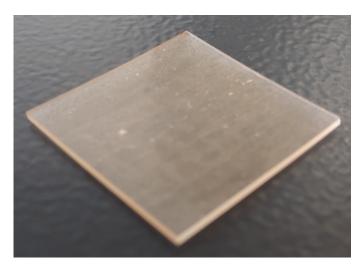


Figura 2.9. Fotografia di un provino standard stampato con dimensioni: 22 mm x 22 mm x 1 mm.

2.4.2 Ingegnerizzazione della struttura del TENG

Una volta testate le proprietà triboelettriche dei materiali con i metodi illustrati in 2.5 si sono indagati alcuni metodi individuati in letteratura utili a aumentare le performance del TENG, a prescindere dai materiali selezionati come ottimali per gli strati triboelettrici.

L'effetto triboelettrico è localizzato alla superficie, è quindi intuitivo definire come, data una maggiore area di contatto, a parità di area planare ideale " A_0 ", si possa ottenere una maggiore quantità di cariche triboelettriche trasferite e conseguente maggiore produzione di energia.

Bisogna però ricordare come non si stia agendo sulla densità superficiale di carica triboelettrica σ_T , dipendente dalla triboelettrizzazione; l'aumento di performance è dovuto a un maggior numero di siti superficiali in contatto con l'altro materiale, grazie proprio all'aumento di area superficiale reale "A".

In letteratura si trovano più casi di strutturazione superficiale dei materiali triboelettrici per aumentare l'output energetico; uno degli approcci più diretti prevede il semplice aumento di rugosità superficiale tramite un trattamento con carta abrasiva passata sulle interfacce triboelettriche. L'aumento di performance, valutato misurando la $V_{\rm OC}$, è risultato proporzionale alla finezza della grana della carta abrasiva utilizzata, in accordo con l'aumento di area interfacciale prodotto. [64].

In altri casi la superficie è stata modificata introducendo nano o micro strutture, ad esempio in forma di griglia superficiale di piramidi, cubi o filamenti cilindrici. In genere vengono utilizzate strutturazioni superficiali di dimensione micrometrica quando non nanometrica [65] [18] [23].

Questo livello di dettaglio dimensionale non è raggiungibile tramite la stampa DLP, e tanto meno tramite le altre tecnologie di 3DP (FMD, DIW, SLA). Tuttavia, secondo H. Qiao et al. in [36], è possibile aumentare l'output energetico dato dall'effetto triboelettrico tramite l'utilizzo di griglie superficiali di dimensione macroscopica, dell'ordine dei millimetri.

Si è quindi proceduto stampando dei provini dei materiali selezionati agli estremi della scala triboelettrica, utilizzando dei modelli 3D con dei pilastri di dimensioni (diametro di base e altezza) decrescenti. In figura 2.10 possiamo vedere il minimo diametro ottenibile in stampa per il TEGORad, pari a 0,2 mm, e per l'EB 4740, pari a 0,1 mm; questo a patto di non avere un oggetto con le dimensioni effettive impostate dal file 3D, per l'impossibilità di raggiungere risoluzione laterale pari a quella nominale della stampante. Le dimensioni reali ottenute sono state misurate tramite il software del microscopio, ottenendo per il TEGORad un diametro di 189 µm (rispetto ai 200 µm del modello 3D) e per l'EB 4740 di 123 µm (rispetto ai 100 µm del modello 3D).

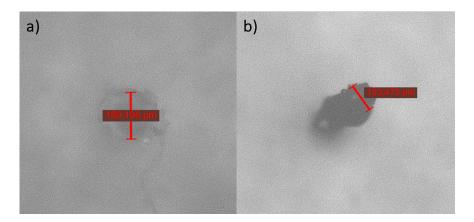


Figura 2.10. Immagini acquisite al microscopio ottico: a) Cilindro di TEGORad, d_{STL} : 0,2 mm ; b) Cilindro di EB 4740, d_{STL} : 0,1 mm.

Per quanto si siano prodotti dei dettagli con queste dimensioni, non è stato possibile strutturare le superfici con forme così piccole senza sviluppare difetti e deviazione dalle dimensioni del modello 3D; dovendo accoppiare

le superfici dei triboelettrici in maniera che potessero essere compenetranti, per ottenere la maggiore area di contatto possibile, si è dovuta utilizzare una strutturazione di dimensioni maggiori.

Per questo si sono prodotti di provini di geometria simile a quella del provino standard, con la superficie strutturata in una griglia di tronchi di piramide a base quadrata ognuna grande 1 mm x 1 mm x 0,4 mm, visibile in figura 2.11, in maniera tale che le superfici dei due strati triboelettrici fossero complementari e in grado di incastrarsi fra loro. L'area coperta dalla strutturazione è di 4 cm^2 . I provini sono stati assemblati con gli elettrodi similmente ai provini standard, per poi essere testati triboelettricamente in modalità di contatto e separazione.

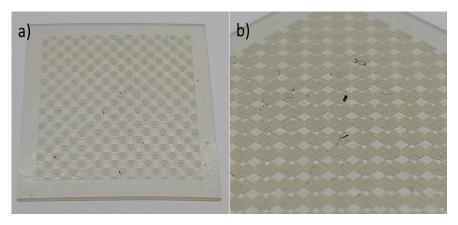


Figura 2.11. a) Foto di un provino strutturato superficialmente con tronchi di piramide; b) Zoom sul dettaglio delle piramidi, in cui son visibili gli strati stampati successivamente.

Si sono inoltre prodotte, tramite stampa consecutiva di due materiali nello stesso oggetto, delle strutture "self-standing" adatte a produrre il TENG tramite DLP. Possiamo vedere in figura 2.12 una struttura prodotta stampando il primo strato triboelettrico e le molle di sostegno laterali in TEGORad; la stampa prosegue poi sostituendo il TEGORad rimasto nelle vasca con l'EB 4740, per ottenere il secondo strato triboelettrico. Si è dovuto procedere in quest'ordine poiché facendo reagire il TEGORad a contatto con il pezzo già reticolato di EB non si aveva aderenza fra i due materiali, ottenibile invece facendo reagire l'EB con il pezzo solido di TEGORad. Le dimensioni degli strati orizzontali sono le stesse dei provini standard, mentre la "molla" laterale è semicircolare con raggio interno di 1,5 mm e esterno di 2,5 mm. La

struttura così prodotta è stata soprannominata "OnePiece".

Per ottimizzare ulteriormente la struttura è inoltre possibile inserire un terzo materiale che faccia da separatore fra i due strati di triboelettrici; in questo modo è possibile evitare punti di giunzione fra zone di materiali aventi opposta densità di carica, che abbattono le performance strutturali del TENG. La stampa 3D inoltre è utile per la produzione di una struttura complessa che sia stabile nel tempo, e non rischi di perdere elementi importanti quali il separatore durante l'utilizzo [66].

Si è quindi prodotta una struttura soprannominata "Spacing", di cui è visibile il modello 3D in figura 2.13, funzionante in modalità "CE", composta dai due strati triboelettrici planari di 22 mm x 22 mm, e quattro colonne cilindriche di raggio e altezza pari a 1 mm come separatori; il materiale utilizzato a questo scopo è l'EB 8413, in grado di reticolare aderendo sia a TEGORad che a EB 4740, e di esibire un buon comportamento elastico.

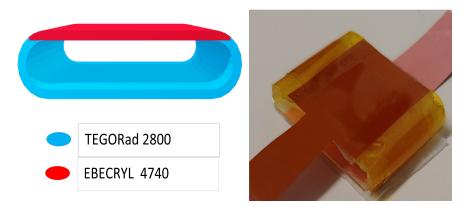


Figura 2.12. Modello 3D della struttura "OnePiece" e foto della struttura post assemblaggio con elettrodi in Cu/kapton.

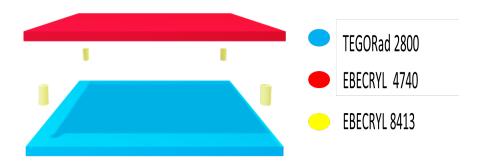


Figura 2.13. Modello 3D della struttura "Spacing" con i separatori cilindrici fra i due strati triboelettrici.

Un ultimo strada per migliorare l'output elettrico del TENG è l'ottimizzazione dell'interfaccia fra l'elettrodo e il materiale triboelettrico. L'interfaccia fra i triboelettrici e i fogli di rame non è continua ne presenta un contatto intimo, poiché gli strati stampati sono stati solo appoggiati e fissati con del nastro sulla superficie di Cu. Per ovviare al problema si è ricoperto il lato dei materiali triboelettrici a contatto con l'elettrodo di Cu con del Platino, producendo degli strati di pochi µm tramite sputtering eseguito con il coater Q150T Plus, condotto a 30 mA per 150 s; possiamo vedere il risultato del processo in figura 2.14.

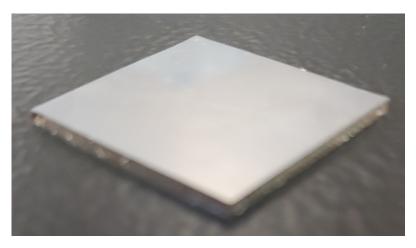


Figura 2.14. Fotografia di un provino standard ricoperto con uno strato di Platino tramite sputtering.

Ognuno dei provini prodotti al fine di migliorare le performance del TENG e definirne una struttura "self-standing" è stato testato con la stessa metodologia dei provini standard, spiegata in 2.5.

2.5 Misurazioni elettriche

Per valutare le performance triboelettriche dei materiali utilizzati e delle strutture prodotte si sono utilizzati i seguenti strumenti:

- Shaker elettromeccanico: il modello è il Vibration Test System TV 51110 prodotto dalla TIRA Schwingtechnik. Funziona tramite un motore elettromeccanico atto a far oscillare verticalmente un piatto posto sulla parte superiore dello shaker. Tramite un amplificatore di potenza e un computer collegati è possibile regolare la frequenza di oscillazione "f", l'accelerazione "a" e la corsa del piatto oscillante. I tre parametri sono fra loro dipendenti, risulta necessario impostarne solo due su tre, il terzo verrà compilato automaticamente di conseguenza. Per monitorare in maniera continua l'accelerazione è inoltre presente un accelerometro, collegato all'amplificatore di potenza e posto sul piatto oscillante. Il tutto è gestito tramite il software apposito VibrationView.
- Struttura di sostegno: composta da un braccio orizzontale, movibile verticalmente, tramite meccanismo a vite, lungo due bracci di sostegno laterali. Contatto e separazione fra piatto oscillante e braccio orizzontale son garantiti regolando l'altezza di quest'ultimo. Possiamo vedere un'immagine che ritrae shaker e struttura di sostegno in figura 2.15.
- Elettrometro da banco: il modello utilizzato è il 6517B prodotto dalla KEITHLEY, un elettrometro a alta resistenza in grado di misurare il voltaggio, la corrente, la quantità di carica e la resistenza superficiale o volumica; è possibile misurare temperatura e umidità tramite un'apposita termocoppia e sonda aggiuntiva. Avendo un'impedenza interna di misura molto alta (200TΩ) questo modello è adatto per misurare i parametri elettrici di dispositivi ad alta impedenza come i TENGs mantenendo un'elevata accuratezza. Tramite il multimetro si son misurate tensione e corrente alternate ai capi del TENG. I range di tensione e corrente da misurare sono stati impostati dal computer collegato tramite un'interfaccia basata sul software Labview; è possibile impostare la

misura su un range di tempo specifico, ma per comodità ogni misura si è svolta in maniera continua.

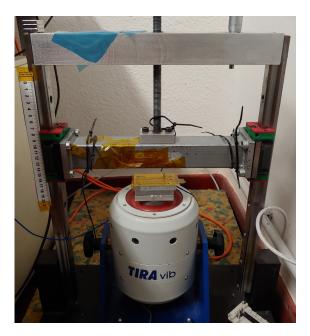


Figura 2.15. Foto dello shaker elettromeccanico con attorno la struttura di sostengo per le misurazioni triboelettriche.

Per svolgere le misure i provini prodotti sono stati posizionati uno su una basetta fissata sul piatto oscillante, l'altro sulla parte inferiore del braccio orizzontale della struttura; per evitare contatto elettrico con lo shaker o la struttura di sostegno si è precedentemente ricoperti i punti di appoggio con il nastro di Kapton. I provini sono stati fissati in posizione, in maniera da avere le superfici triboelettriche totalmente coincidenti durante la fase di contatto, tramite del nastro bi-adesivo.

La sollecitazione meccanica imposta in fase di misura è stata standardizzata per ogni test mantenendo la frequenza di oscillazione f pari a 5 Hz e la corsa del piatto di 5 mm; regolando l'altezza del braccio orizzontale si è mantenuta l'accelerazione massima rilevata in misura costante a -15 m/s².

I provini sono stati collegati tramite dei morsetti a una breadboard su cui sono state piazzate una serie di resistenze crescenti per valutare la curva di potenza del TENG.

Le misure di potenziale sono state eseguite ponendo le resistenze in parallelo, mentre per la corrente sono state poste in serie; la V_{OC} è stata valutata utilizzando una resistenza di 500 M Ω ; alla breadboard sono stati collegati i morsetti di misura positivo e negativo del multimetro da banco. Possiamo vedere la breadboard con le resistenze utilizzate in figura 2.16.

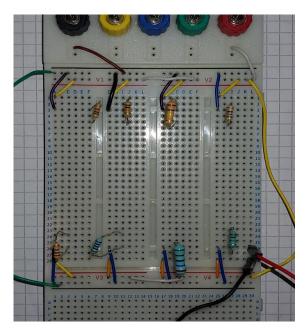


Figura 2.16. Foto della configurazione della breadboard usata per eseguire le misure su differenti resistenze.

Durante le misurazioni si è cercato di collegare sempre il provino con il materiale più tribonegativo al morsetto di misura positivo (rosso), viceversa il più tribopositivo al morsetto negativo (nero).

In letteratura i siliconi sono indicati come materiali molto tribonegativi, si è ipotizzato il TEGORad fosse il più tribonegativo fra i materiali utilizzati, e si è utilizzato quest'ultimo come materiale di riferimento per la valutazione della differenza di potenziale prodotta durante il funzionamento utilizzando i provini degli altri materiali come contro-triboelettrici [30].

2.6 Caratterizzazioni dei materiali

Sono state effettuate diverse misurazioni, volte a valutare la riuscita del processo di fotopolimerizzazione avvenuto nei materiali stampati, e le caratteristiche termomeccaniche dei provini.

In particolare si sono eseguite prove di:

- Estrazione in solvente: tramite immersione dei provini stampati in cloroformio per 24 h., seguita da altre 24 h. in stufa a 60° C per allontanare il solvente residuo. I campioni sono stati pesati prima e dopo il processo; si è così calcolata la percentuale in peso di materiale che non ha subito reazione di reticolazione all'interno dei provini, valutata come la differenza in peso pre e post estrazione sul peso iniziale.
- Conversione del doppio legame (Double Bond Conversion "DBC"): è stato usato uno spettrofotometro ad infrarossi a trasformata di Fourier (FT-IR) in Riflettanza Totale Attenuata (ATR). La percentuale di conversione è ottenibile tramite il calcolo della variazione percentuale delle aree sottese ai picchi dello spettro infrarosso, fornite dal software dello strumento, secondo la formula:

$$\%DBC = (1 - \lfloor \frac{(C=C)_{Ret.}/(Rif.)_{Ret.}}{(C=C)_{Res.}/(Rif.)_{Res.}} \rfloor) \times 100$$
 (2.1)

in cui il picco del legame C=C è stato individuato in corrispondenza del numero d'onda pari a 1650 cm⁻¹, mentre il picco di riferimento è quello del carbonile C=O con numero d'onda pari a 1720 cm⁻¹. Nel caso del TEGORad invece si è utilizzato il picco C=C a 1680 cm⁻¹ e il picco del legame Si-CH₃ a 1250 cm⁻¹.

• Angolo di contatto: è stato misurato l'angolo di contatto su tre punti di ogni provino utilizzando acqua e diiodometano ($\mathrm{CH_2I_2}$); si è poi calcolata l'energia superficiale " γ_s " tramite la formula:

$$\gamma_s = \left(\frac{\cos(\theta) - 1}{2}\right)^2 \gamma_l \tag{2.2}$$

con γ_1 dell'acqua pari a 72,8 mN/m e γ_1 del diiodometano pari a 50,8 mN/m.

• Calorimetria differenziale a scansione (Differential Scannin Calorimetry "DSC"): eseguita impostando una rampa pre-misura da -70° C a 100°

C e ancora fino a -70°, per far avvenire eventuali reazioni di termoreticolazione. Successivamente si è svolta la misura sullo stesso range di temperatura (-70°-100° C) con una velocità di riscaldamento pari a 10° C/min.

- Fotoreologia: è stata condotta utilizzando un reometro rotazionale in configurazione a piatti paralleli di diametro 20 mm; il piatto inferiore in quarzo consente il passaggio della radiazione UV a circa 25 mW/cm² prodotta dalla apposita lampada; la resina liquida subisce così fotoreticolazione durante la prova. La misura è stata eseguita in frequenza, impostando l'ampiezza dell'oscillazione tramite osservazione del punto in cui il modulo complesso G' raggiunge un plateau durante un pre-ciclo di scansione d'ampiezza (amplitude sweep test); la distanza fra i piatti è stata impostata a 200 µm, minore che per le analisi reologiche standard per permettere completa fotoreticolazione della resina.
- Prove di trazione: condotte su appositi provini a osso di cane (Dogbone), avendo cura di utilizzare degli afferraggi adatti ai materiali polimerici. La velocità di deformazione impostata è stata di 5 mm/min, piccola poiché si sono testati materiali con comportamento fragile. Dai dati ottenuti è stato poi ricavato il modulo elastico dei materiali, valutato come la pendenza della tangente alla curva sforzo-deformazione nel tratto elastico iniziale della curva.

Capitolo 3

Risultati

3.1 Caratterizzazioni dei Materiali

Le prove di caratterizzazione sono state svolte su tutti i materiali testati triboelettricamente, con l'eccezione del gruppo dei PU, fra i quali è stato selezionato solo quello di maggior interesse, ovvero L'EB 4740.

Estrazione in solvente

Si sono ottenuti i risultati mostrati in tabella 3.2.

Materiale:	% Estratta
TEGORad	6,18%
EB4740	2,40%
BEDA	7,96%
HDDA	0,69%
PEGDA	5,72%

Tabella 3.1. Percentuali residue di materiale non reticolato per ogni provino.

Da questi possiamo dedurre come la reazione di fotopolimerizzazione avvenga correttamente in tutti i provini, in particolar modo per HDDA e EB 4740, mentre è maggiore la percentuale di materiale che non entra a far parte del reticolo polimerico nel caso di BEDA e TEGORad.

Percentuale di conversione DBC

L'analisi al FT-IR fornisce dati di accuratezza variabile, a seconda di quanto chiaramente vengo rilevati i picchi significativi dello spettro di ogni materiale, dal computo dei dati si sono ottenuti i risultati mostrati in tabella 3.2.

Materiale:	DBC%
TEGORad	56,04%
EB4740	79,46%
BEDA	64,92%
HDDA	70,70%
PEGDA	71,07%

Tabella 3.2. Percentuali di conversione dei doppi legami C=C per ogni provino.

Possiamo notare come vi sia parziale correlazione fra la percentuale di conversione e i risultati di estrazione in solvente; escluso il caso del TEGORad vediamo come il BEDA, avente la maggior percentuale di materiale estratto in solvente, presenti anche il minor valore di percentuale di conversione del doppio legame. Il BEDA è quindi il materiale in cui la reticolazione avviene in maniera meno completa, seguito dal PEGDA, altro materiale con elevata percentuale di materiale non reticolato e relativamente bassa percentuale di conversione. Infine anche l'EB 4740 esibisce valori concordi nelle due misurazioni: bassa percentuale di materiale non reticolato e alta percentuale di conversione permettono di dire che avviene sviluppo del reticolo nella quasi totalità del materiale.

Angolo di contatto

Dai valori degli angoli di contatto si è potuta computare l'energia superficiale dei materiali, visibile in tabella 3.3.

I valori individuati sono in linea con quelli individuabili in letteratura, tuttavia non si è osservata particolare correlazione della γ_s con le proprietà triboelettriche dei provini.

Materiale:	$\gamma_{ m s}$
TEGORad	17,12 mN/m
EB4740	4.13 mN/m
BEDA	4,49 mN/m
HDDA	$10,78 \mathrm{\ mN/m}$
PEGDA	4.09 mN/m

Tabella 3.3. Energia superficiale di ogni provino ottenuta mediando i risultati prodotti da misura svolta con acqua e diiodometano.

DSC

L'analisi DSC è stata eseguita allo scopo di avere delle informazioni sul comportamento termico dei materiali stampati, tuttavia si è scelto di non riportare le curve di analisi ottenute, poiché la misura non ha permesso di identificare correttamente valori caratteristici come, ad esempio, la temperatura di transizione vetrosa " T_g ". Questo poiché la DSC non è particolarmente adatta all'analisi di materiali altamente reticolati, in questi casi conviene, se possibile, utilizzare prove di tipo dinamo-meccanico.

Fotoreologia

Le curve fotoreologiche dei materiali sono di interesse al fine di osservare la velocità con cui avviene la reazione di fotoreticolazione. La variazione di modulo di conservazione e stress di taglio è infatti indice della formazione di una struttura reticolata rigida nel materiale.

Poiché le curve dei provini misurati presentano tutte un simile andamento e si assetano sui medesimi valori, è stata riportata a titolo d'esempio solo quella ricavata dal TEGORad, in figura 3.1.

Qui è chiaramente visibile il momento in cui viene accesa la lampada UV a 60 s da inizio prova, e lo svolgersi della fotoreticolazione nei secondi successivi, durante i quali il materiale passa da liquido a solido reticolato, aumentando nettamente il suo modulo conservativo e lo stress di taglio.

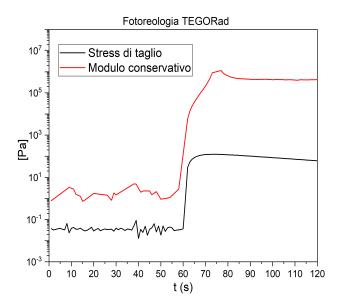


Figura 3.1. Grafico prodotto dai dati ottenuti tramite fotoreologia svolta sul TEGORad.

Prove di trazione

Lo svolgimento delle prove di trazione, e l'ottenimento di valori di modulo elastico corretti e poco dispersi è reso complicato dal comportamento molto fragile esibito dai provini. Possiamo vedere il tabella 3.4 i moduli elastici identificati:

Materiale:	E_{medio}	Semidispersione massima
TEGORad	1,09 MPa	0,03
EB4740	302,56 MPa	17,75
BEDA	435,90 MPa	62,07
HDDA	270,45 MPa	56,59
PEGDA	28,82 MPa	16,70

Tabella 3.4. Modulo elastico medio e semidispersione massima su tre provini per ogni materiale.

Anche se non si può fare completo affidamento su dati ottenuti, risulta chiaro come il TEGORad sia il materiale con il più basso modulo elastico,

inferiore anche di due ordini di grandezza rispetto agli altri materiali. Il comportamento del TEGORad lo rende adatto a massimizzare l'area di contatto con altri materiali. Il risultato più importante ottenuto dalle prove di trazione è dato dall'osservare come tutti i materiali, con eccezione del EB 4740 più deformabile, presentino curve di sforzo-deformazione caratteristiche di materiali fragili, aventi bassa deformazione a rottura e scarso comportamento elastico in trazione.

3.2 Risposta elettrica

Di seguito vengono illustrati i risultati ottenuti dalle misurazioni elettriche eseguite sui materiali e sulle strutture di TENG proposte.

In letteratura si possono identificare molteplici parametri utilizzati per esprimere le performance triboelettriche; in questo elaborato si è scelto di valutarle facendo riferimento alla $V_{\rm OC}$ differenza di potenziale a circuito aperto, misurata, come spiegato in 2.5, in parallelo rispetto ad una resistenza da 500 $M\Omega$.

La scelta di non considerare la corrente come parametro di confronto deriva dalla presenza di importanti variazioni di quest'ultima durante le misurazioni. Queste inconsistenze si sono riscontrate anche fra misure ripetute degli stessi materiali o strutture; inoltre i dati derivanti dalle misure di corrente non son risultati sempre correlabili con la scala triboelettrica proposta. Questa incertezza in misura dipende probabilmente da fattori quali il sistema di misura non ottimizzato e possibili effetti elettrici derivanti dai circuiti utilizzati. Non potendo sviluppare un sistema più accurato si è scelto di riferirsi ai valori di corrente solo per la valutazione della curva caratteristica dei TENGs (per il calcolo della potenza), avendo cura di selezionare i dati consistenti su più misure e costanti nel tempo.

Noto l'effetto di aumento della carica triboelettrica sulle superfici durante più cicli di funzionamento, schematizzato in figura 1.3, ogni misura è stata condotta su un intervallo di tempo minimo di 30 s, e in ogni caso fino a quando non si è osservata stabilità nel valore rilevato.

Possiamo vedere in figura 3.2 il grafico standard di V_{OC} su 5 s; il parametro di confronto è dato dall'intervallo fra i picchi negativi e positivi rilevati, definito: " $V_{OC,pp}$ ", "differenza di potenziale a circuito aperto picco-picco (peakto-peak)"; vediamo qui la misura fra TEGORad e EB 4740, con la $V_{OC,pp}$ maggiore fra le coppie di materiali testati, pari a 36 V. In figura 3.3 vediamo

il range di misura esteso, da cui desumiamo costante la $V_{\rm OC,pp}$ su più cicli di funzionamento.

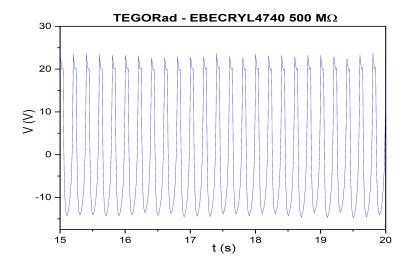


Figura 3.2. V_{OC} misurata fra TEGORad - EB 4740.

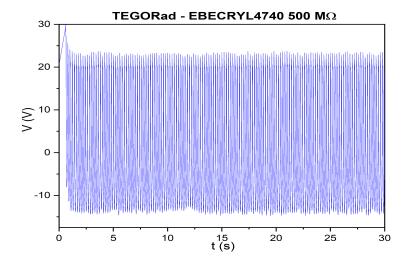


Figura 3.3. V_{OC} misurata fra TEGORad - EB 4740 su un tempo minimo di 30 s.

Vediamo invece in figura 3.4 il grafico standard su 5 secondi della $I_{\rm SC}$

prodotta da TEGORad e EB 4740, con una $I_{SC,pp}$ pari a 1,5 μ A. In figura 3.5 vediamo poi la massima I pari a 2 μ A, ottenuta utilizzando in serie una resistenza da 100 K Ω .

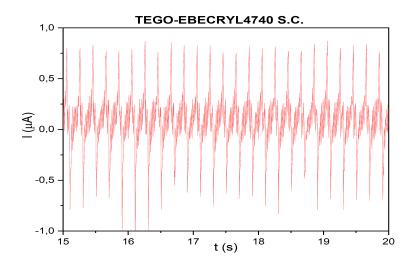


Figura 3.4. I_{SC} misurata fra TEGORad - EB 4740.

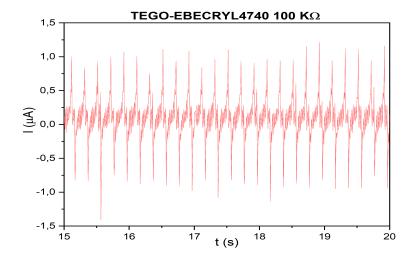


Figura 3.5. I misurata fra TEGORad - EB 4740 con resistenza da 100 K Ω in serie.

Per verificare l'assenza di artefatti derivanti da polarizzazione interna allo strumento si sono eseguite delle misure di confronto invertendo i morsetti di misura; avviene così un ribaltamento dell'intervallo di tensione misurata, ma non variazione dello stesso. Possiamo vederlo nel confronto in figura 3.6, dove la misura a) è condotta in maniera standard (BEDA più tribonegativo all'elettrodo positivo), mentre la misura b) è condotta invertendo gli elettrodi.

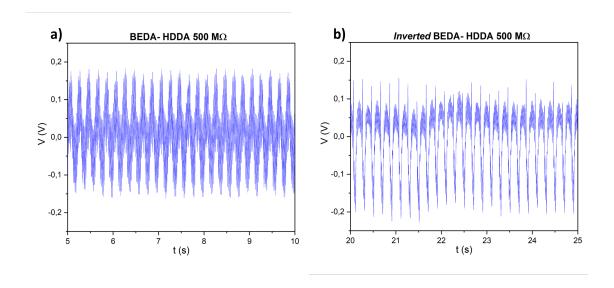


Figura 3.6. Misura di V_{OC} : a) BEDA-HDDA standard, b) BEDA-HDDA con inversione degli elettrodi di misura.

3.2.1 Scala triboelettrica prodotta

Un obbiettivo dell'elaborato è stato identificare la coppia di materiali più performante nella generazione di carica triboelettrica. A tal fine si sono testati tutti i materiali a coppie, mantenendo il TEGORad come riferimento più tribonegativo; una volta definito l'ordine relativo dei materiali usati nella scala triboelettrica si sono validati i risultati tramite ulteriori confronti incrociati. La misura vista precedentemente in 3.6, è stata inoltre utilizzata per confermare come, essendo la direzione degli intervalli concorde per tutti i materiali, questi si trovino effettivamente dallo stesso lato della scala triboelettrica rispetto al TEGORad, risultando quindi tutti più tribopositivi di quest'ultimo.

Riferendoci alla V_{OC,pp} si è così prodotta la scala triboelettrica in figura 3.7.

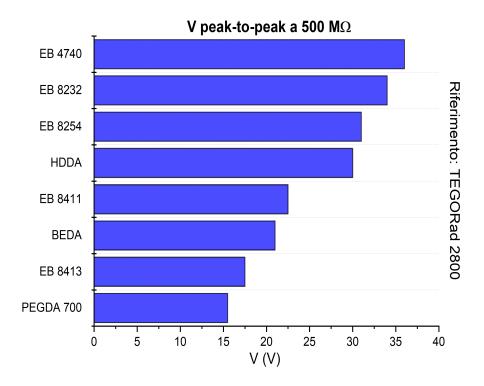


Figura 3.7. Scala triboelettrica definita in funzione della $V_{\rm OC,pp}$, prodotta con i materiali testati rispetto al TEGORad.

Nella serie standardizzata vista in figura 1.7 i materiali sono ordinati in funzione della TEC, in modulo e segno, prodotta rispetto al riferimento in mercurio. In quel caso il mercurio si comporta in maniera tribopositiva rispetto alla maggioranza dei materiali testati, per questo la TEC parte da valori negativi, per aumentare man mano che si "scende" lungo la serie. Nel nostro caso si ha come riferimento il materiale più tribonegativo, per questo i valori di $V_{\rm OC,pp}$ sono, dall'alto verso il basso, in ordine decrescente: man mano che il comportamento triboelettrico si avvicina a quello del riferimento si avrà diminuzione di $V_{\rm OC,pp}$, dovuta alla diminuzione, in modulo, di TEC prodotta.

Il materiale che esibisce maggiore distanza rispetto al TEGORad è l' EB 4740, per cui questa coppia di materiali è stata selezionata e utilizzata per

produrre il TENG 3DP. La struttura molecolare dei PU ha elevata variabilità, possiamo vedere che tre PU: EB 4740, 8232 e 8254, esibiscono la maggiore V_{OC,pp}, quindi la maggiore distanza rispetto al TEGORad. Nei casi di EB 8411 3 8413 si ha invece comportamento molto più tribonegativo. Il comportamento molto tribopositivo del 4740 è da attribuire alle sue catene polimeriche: presentano infatti gruppi esteri allofanati, con struttura vista in figura 2.6. Secondo il principio esposto in 1.3.2 si può ipotizzare che i gruppi allofanati si comportino da elettron-donatori, mentre i gruppi siliconici del TEGORad agiscono da elettron-accettori. Durante il contatto si avrà formazione di carica netta positiva data dalla presenza di vacanze elettroniche sul EB 4740, mentre il TEGORad esibirà carica netta negativa data da un surplus di elettroni.

Questo vale anche per i gruppi presenti nelle strutture polimeriche degli altri materiali: è il comportamento da donatori o accettori elettronici dato dalla struttura elettronica molecolare, e quindi dall'interazione fra le nuvole elettroniche, a definire la risposta triboelettrica. In questo elaborato non si sono tuttavia svolte ulteriori prove volte a correlare la presenza di specifiche strutture molecolari con la generazione di TEC, limitandosi ad osservare e classificare le proprietà triboelettriche esibite da ogni materiale.

La serie triboelettrica è stata ulteriormente validata tramite misure incrociate dei materiali intermedi agli estremi della scala, abbiamo visto un esempio di queste misurazioni in figura 3.6.a); oltre a questa possiamo vedere la misura di $V_{\rm OC}$ fra HDDA e EB 4740 in figura 3.8.

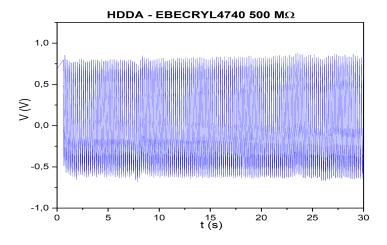


Figura 3.8. V_{OC} misurata fra HDDA - EB 4740.

La V_{OC,pp} è pari a 1,4 V, molto piccola a conferma del comportamento simile dei due materiali, entrambi molto tribopositivi rispetto al TEGORad.

Curva caratteristica

La ricerca svolta nell'elaborato ha permesso di produrre la curva caratteristica, valutata su una serie di 8 resistenze in un range da 1 K Ω a 1 G Ω , ottenendo la potenza sviluppata dal TENG formato dai provini di TEGORad e EB 4740 come prodotto fra la tensione V_{pp} e la corrente I_{pp} misurate su ogni resistenza. Possiamo vedere la curva prodotta in figura 3.9, la massima potenza sviluppata e pari a 54,6 μ W, in corrispondenza della resistenza da 100 M Ω .

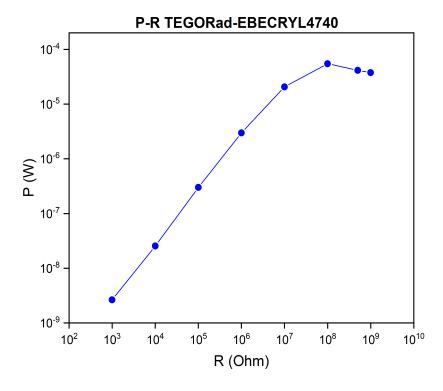


Figura 3.9. Curva di potenza caratteristica del TENG prodotto con provini standard di TEGORad e EB 4740.

3.2.2 Aumento delle performance del TENG

Strutturazione superficiale

In figura 3.10 possiamo vedere la $V_{\rm OC}$ sviluppata utilizzando superfici compenetranti strutturate secondo quanto visto in 2.4.2.

Risulta immediato constatare come vi sia un netto calo di performance rispetto agli stessi materiali con superficie liscia: se prima la $V_{OC,pp}$ era pari a 36 V ora risulta di solo 1,5 V.

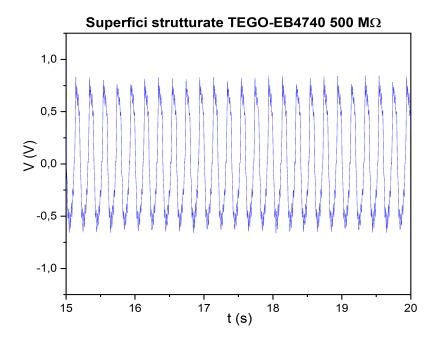


Figura 3.10. V_{OC} TEGORad - EB 4740, con superfici strutturate.

Il risultato di questa misura è in contrasto con quanto individuato in letteratura, in questo caso non si è quindi ottenuto un effettivo aumento dell'area di contatto fra i due materiali.

Questo dipende in primis dall'utilizzo del TEGORad: è un materiale a basso modulo elastico, come visto in 3.1, in grado di adattarsi facilmente a creste e valli date dalla rugosità della superficie reale su cui viene premuto; ha quindi permesso fin da subito una buona area di contatto fra i due materiali. Inoltre la produzione della strutturazione superficiale coinvolge la generazione di difetti dimensionali di stampa; questi difetti, visibili anche ad occhio

nudo lungo le pareti dei tronchi di piramide in figura 2.11, hanno dimensione dell'ordine delle decine di micrometri, molto maggiore che la rugosità superficiale caratteristica di una superficie reale, variabile fra decine di nanometri e pochi micrometri. Per questo è più difficile che il TEGORad riesca a venire a contatto con l'EB 4740 anche adattandosi alle caratteristiche superficiali di quest'ultimo.

Infine l'utilizzo di un strutturazione di dimensioni macroscopiche non permette elevata flessibilità laterale degli elementi superficiali (i singoli tronchi di piramide nel nostro caso), come può avvenire utilizzando, ad esempio, dei nanofilamenti; questo implica che, per potersi compenetrare e massimizzare l'area di contatto, le due superfici debbano essere sempre perfettamente allineate, risultato difficile da ottenere producendo un TENG con la tecnologia DLP e materiali flessibili.

Struttura OnePiece

Il TENG "OnePiece" ha esibito le performance visibili in figura 3.11. Rispetto ai i provini standard vediamo un importante perdita di performance, abbiamo infatti una $V_{\rm OC,pp}$ pari a 2,1 V, un ordine di grandezza sotto i 36 V attesi dall'uso di TEGORad e EB 4740.

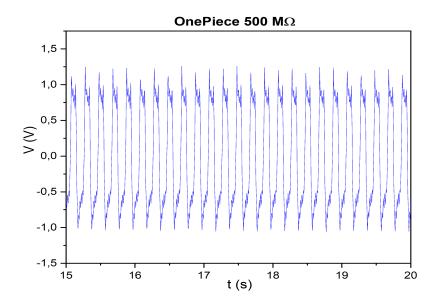


Figura 3.11. V_{OC} della struttura OnePiece.

L'ipotesi principale è che la presenza di un'interfaccia fissa fra i due materiali triboelettricamente opposti induca la formazione di carica statica nella zona limitrofa ai punti di contatto. Questa carica andrebbe a variare il campo elettrostatico generato, la generazione di ulteriore carica triboelettrica in prossimità della giunzione sarebbe quindi maggiormente contrastata, e inoltre si avrebbe diminuzione della densità di carica indotta agli elettrodi $\sigma_{\rm I}(z,t)$ durante funzionamento.

Struttura Spacing

Il TENG "Spacig" ha esibito le performance visibili in figura 3.12. La $V_{\rm OC,pp}$ è pari a circa 9 V, questo valore è molto minore che per i provini standard, tuttavia è superiore che per la struttura OnePiece.

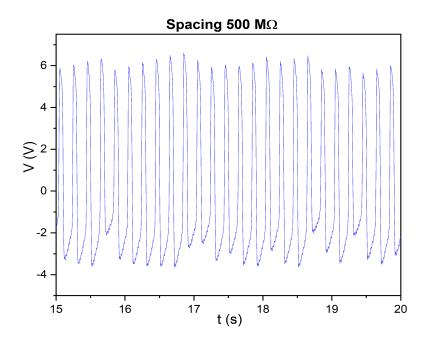


Figura 3.12. V_{OC} della struttura Spacing.

L'uso di un terzo materiale separatore, posto in una zona intermedia della scala rispetto ai materiali degli strati triboelettrici è quindi una soluzione migliore rispetto alla produzione di interfacce fisse. Secondo l'ipotesi presentata precedentemente, usando l'EB 8413 si ha generazione di densità di

carica statica all'interfaccia con TEGORad e EB 4740; questa è però minore in modulo rispetto alla TECD prodotta dal contatto fra TEGORad e EB 4740. Quest'ultima prevale quindi nell'indurre carica $\sigma_{\rm I}(z,t)$ agli elettrodi, anche se la performance resta peggiore rispetto al caso in cui le superfici dei triboelettrici non presentano interfacce fisse con altri materiali. Ulteriormente va precisato come la diminuzione di $V_{\rm OC,pp}$ dipenda anche dall'uso di un separatore di altezza pari ad 1 mm; da 1.3.1 sappiamo infatti che la $\sigma_{\rm I}(z,t)$ è proporzionale alla separazione fra gli strati triboelettrici, e con essa anche la $V_{\rm OC,pp}$ prodotta. In fase di test dei provini standard la separazione è stata mantenuta in un range fra i 4 mm e i 6 mm, in questo caso invece la separazione massima raggiungibile durante funzionamento è stata di 1 mm.

Elettrodi in Pt

L'utilizzo di Pt depositato tramite sputtering sulla superficie dei materiali ha permesso di ottenere la V_{OC} visibile in figura 3.13, con una $V_{OC,pp}$ pari a 42 V, la più alta prodotta.

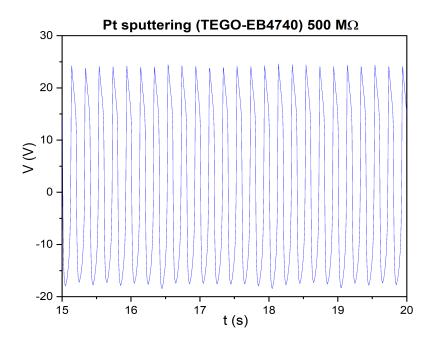


Figura 3.13. $V_{\rm OC}$ di TEGORad e EB 4740 ricoperti con Pt dal lato dell'elettrodo.

L'aumento ottenuto è dovuto a una migliore interfaccia fra l'elettrodo e i triboelettrici, tramite sputtering si ottiene infatti uno strato omogeneo di Platino, perfettamente adeso alle superfici ricoperte. La migliore interfaccia permette infatti generazione di $\sigma_{\rm I}(z,t)$ costante e massimizzata in ogni punto dell'elettrodo.

Questo risultato ha permesso di aumentare ulteriormente le performance del TENG composto dai provini standard di TEGORad e EB 4740, si è infatti riusciti ad ottenere la tensione e corrente massima, visibili in figura 3.14, utilizzando la resistenza da 100 M Ω .

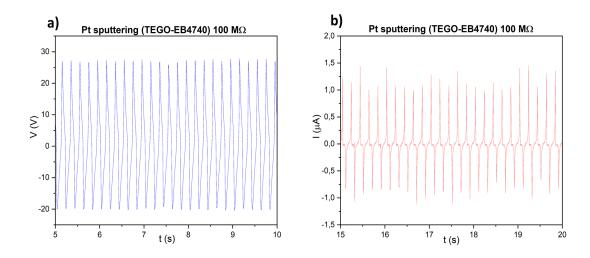


Figura 3.14. Misure di TEGORad e EB 4740 ricoperti con Pt all'elettrodo a 100 M Ω , a) tensione, b) corrente.

Con una V_{pp} di 47 V, e una I_{pp} di 2 μA , si è quindi ottenuta la potenza massima registrata durante il lavoro svolto in questo elaborato, pari a 94 μW .

Ulteriori strutture e dispositivi

Oltre che con i vari materiali testati si è provato a produrre un TENG funzionante sempre per CE, ma usando come materiali triboelettrici il TEGORad e la pelle, già definita in letteratura come molto tribopositiva. I test fra il provino standard di TEGORad e la pelle del palmo della mano hanno prodotto una risposta triboelettrica anche maggiore di quella ottenuta fra TEGORad e EB 4740. Possiamo vedere in figura 3.15 la $V_{\rm OC}$ prodotta, con una $V_{\rm OC,pp}$

variabile attorno ai 50 V, a seconda della forza non perfettamente costante con cui si è premuto sullo strato di TEGORad.

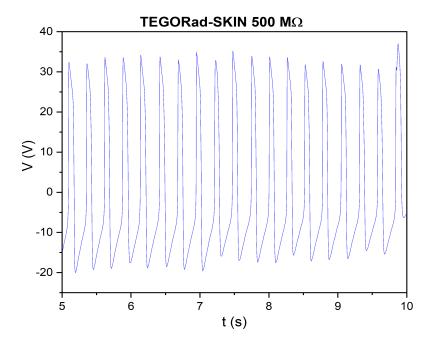


Figura 3.15. V_{OC} fra TEGORad e pelle del palmo della mano.

Si sono ipotizzate delle strutture ad anello e a ditale, da posizionare attorno alle dita in modo da funzionare come sensori triboelettrici e come TENGs per raccogliere l'energia meccanica prodotta dal movimento degli arti; tuttavia non è stato possibile testare queste strutture a causa dell'elevata fragilità del TEGORad, per la quale si ha rottura non appena si sollecita il provino con flessioni, torsioni o trazioni anche minime.

Capitolo 4

Conclusioni

Durante il lavoro svolto per la stesura di questo elaborato è stato selezionato un gruppo di materiali fotoreticolabili; questi sono stati testati elettricamente ottenendo una scala triboelettrica utile per lo studio e lo sviluppo successivo di TENGs prodotti tramite stampa DLP.

L'utilizzo di questa tecnologia ha permesso una prototipazione relativamente rapida delle strutture 3D indagate; la stampa DLP consente inoltre di ingegnerizzare ulteriormente forme e funzionamenti dei TENGs, senza aumentare la complessità del processo produttivo. La possibilità di utilizzare materiali flessibili permette la produzione di TENGs in grado di adattarsi a differenti tipologie di sollecitazione, aprendo la strada a varie integrazioni di questi con dispositivi portatili e indossabili. Vi sono tuttavia dei limiti importanti riscontrati durante il lavoro svolto: primo fra tutti la necessità di selezionare specifici materiali con comportamento maggiormente elastico, ad esempio tramite l'uso di elastomeri fotoreticolabili. L'elevata fragilità dei materiali testati non ha infatti permesso di produrre strutture complesse abbastanza resistenti da essere utilizzate quotidianamente. La risoluzione effettivamente raggiungibile in stampa inoltre non permette ancora la realizzazione di micro o tanto meno nano strutture superficiali, estremamente efficaci nell'aumentare le performance dei TENGs.

Le massime performance triboelettriche sono state raggiunte utilizzando i provini standard aventi un'area di contatto triboelettrica pari a 4 cm², ricoperti agli elettrodi con Pt, in configurazione CE a strati triboelettrici liberi. La potenza così prodotta è di 94 μ W, la densità di potenza ottenuta è di 0,235 W/m².

Nella tabella 4.1 possiamo vedere alcuni esempi da letteratura di TENG prodotti utilizzando tecniche di 3DP; sono riportate anche le densità di potenza prodotte. La densità di potenza ottenuta in questo elaborato risulta comparabile con quelle delle altre casistiche presenti. Per quanto risulti spesso minore è da considerare che non si sono ottenute strutturazioni superficiali efficaci, come avviene invece in quasi ogni altro caso presentato, precludendo importanti aumenti delle performance. Attualmente sono già stati sviluppati numerosi TENGs aventi densità di potenza molto maggiori rispetto a quella qui ottenuta, e alle altre riportate in tabella; tuttavia nei casi in cui si sviluppano densità di potenza elevate sono quasi sempre state utilizzate microstrutture superficiali ottenute non tramite 3DP; ancora più spesso la stampa 3D è stata sfruttata solo per produrre le componenti strutturali dei TENGs, e raramente per gli strati triboelettrici [34],[67],[68].

Fonte:	Materiali:	Stam	pa:	: 7	Γipologia TENG:		Particolarità		P/m^2
Elaborato	TEGORad, EBECRYL 4740	DL	P		CE		Elettrodi in Pt	0,5	235 W/m^2
[35]	Nylon; Al	FD	M		LS		Struttura a pale rotanti	0,	66 W/m ²
[69]	TangoB. elastomero commerciale; PDMS	DIV	N		CE	Stru	nttura tipo OnePiece, molla in PA	1,8	
[70]	Cellulosa NF; PDMS	DIV	N		CE		Strati strutturati a reticolo	0,0	$029~\mathrm{W/m^2}$
[71]	Elastomero siliconico; Al	DIV	N		CE		Stuttura a foglio	0,6	$608~\mathrm{W/m^2}$
[72]	PTFE + corona charge; Cu	FD	M		CE		Multistrato pieghevole	1,	48 W/m ²

Tabella 4.1. Confronto fra TENGs 3DP prodotti in letteratura.

In conclusione si può ritenere che ulteriori sviluppi saranno raggiunti tramite l'uso di materiali con caratteristiche meccaniche ottimizzate, tramite selezione di strutture a maggiore complessità, e l'utilizzo di tecniche produttive miste, che permettano di superare i limiti imposti dall'uso della sola stampa DLP. Inoltre lo studio di formulazioni per DLP contenenti filler conduttivi permetterà la realizzazione di materiali utilizzabili come elettrodi stampabili e quindi adattabili a strutture ad elevata complessità, con ulteriore aumento delle performance e dell'applicabilità dei TENGs stampati in DLP a situazioni di uso quotidiano. Di grande interesse è poi l'ulteriore sviluppo di TENGs

funzionanti in contatto con la pelle, sia per la semplicità data dallo stampare un singolo materiale triboelettrico, che per la possibilità di produrre strutture complesse, compatte e indossabili senza che comportino fastidi per l'utilizzatore.

Bibliografia

- [1] Rahman, Md Mustafizur, et al. "Assessment of energy storage technologies: A review." Energy Conversion and Management 223 (2020): 113295.
- [2] Wang, Jie, et al. "A flexible fiber-based supercapacitor-triboelectric-nanogenerator power system for wearable electronics." Advanced Materials 27.33 (2015): 4830-4836.
- [3] "Glossary U.S. Energy Information Administration (EIA)". Homepage U.S. Energy Information Administration (EIA), www.eia.gov/tools/glossary/index.php?id=Capacity_factor.
- [4] Zappa, William, Martin Junginger, and Machteld Van Den Broek. "Is a 100% renewable European power system feasible by 2050?." Applied energy 233 (2019): 1027-1050.
- [5] Kwak, Sung Soo, Hong-Joon Yoon, and Sang-Woo Kim. "Textile-based triboelectric nanogenerators for self-powered wearable electronics." Advanced Functional Materials 29.2 (2019): 1804533.
- [6] Zhang, Panpan, et al. "Stretchable, transparent, and thermally stable triboelectric nanogenerators based on solvent-free ion-conducting elastomer electrodes." Advanced Functional Materials 30.15 (2020): 1909252.
- [7] Dong, Kai, Xiao Peng, and Zhong Lin Wang. "Fiber/fabric-based piezoelectric and triboelectric nanogenerators for flexible/stretchable and wearable electronics and artificial intelligence." Advanced Materials 32.5 (2020): 1902549.
- [8] Fan, Feng-Ru, Zhong-Qun Tian, and Zhong Lin Wang. "Flexible triboelectric generator." Nano energy 1.2 (2012): 328-334.
- [9] Wang, Zhong Lin, and Jinhui Song. "Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays." Science 312.5771 (2006): 242-246.
- [10] Wang, Zhong Lin. "On the first principle theory of nanogenerators from Maxwell's equations." Nano Energy 68 (2020): 104272.

- [11] Lin, Zhiming, et al. "A triboelectric nanogenerator-based smart insole for multifunctional gait monitoring." Advanced Materials Technologies 4.2 (2019): 1800360.
- [12] Chau, Ngoc Mai, et al. "Surface patterning of GO-S/PLA nanocomposite with the assistance of an ionic surfactant for high-performance triboelectric nanogenerator." International Journal of Energy Research 45.14 (2021): 20047-20056.
- [13] Ge, Jin, et al. "A stretchable electronic fabric artificial skin with pressure, lateral strain-, and flexion-sensitive properties." Advanced materials 28.4 (2016): 722-728.
- [14] Zhong, Junwen, et al. "Fiber-based generator for wearable electronics and mobile medication." ACS nano 8.6 (2014): 6273-6280.
- [15] Mencuccini, Corrado, and Vittorio Silvestrini. "Fisica II." Elettromagnetismo-Ottica. Corso di fisica per le facoltà scientifiche corredato di esempi ed esercizui, Nuova edizione accresciuta, Liguori editore (1998).
- [16] Wang, Zhong Lin. "On Maxwell's displacement current for energy and sensors: the origin of nanogenerators." Materials Today 20.2 (2017): 74-82.
- [17] Wang, Zhong Lin, Tao Jiang, and Liang Xu. "Toward the blue energy dream by triboelectric nanogenerator networks." Nano Energy 39 (2017): 9-23.
- [18] Zhu, Guang, et al. "Triboelectric-generator-driven pulse electrodeposition for micropatterning." Nano letters 12.9 (2012): 4960-4965.
- [19] Han, Gang, Bin Wu, and Yilin Pu. "High output triboelectric nanogenerator based on scotch tape for self-powered flexible electrics." Materials Technology 37.4 (2022): 224-229.
- [20] Wang, Zhong Lin, and Aurelia Chi Wang. "On the origin of contact-electrification." Materials Today 30 (2019): 34-51.
- [21] Shaw, P. E. "The electrical charges from like solids." Nature 118.2975 (1926): 659-660.
- [22] Terris, B. D., et al. "Contact electrification using force microscopy." Physical Review Letters 63.24 (1989): 2669.
- [23] Wu, Changsheng, et al. "Triboelectric nanogenerator: a foundation of the energy for the new era." Advanced Energy Materials 9.1 (2019): 1802906.
- [24] Liu, Chong-yang, and Allen J. Bard. "Electrons on dielectrics and contact electrification." Chemical physics letters 480.4-6 (2009): 145-156.
- [25] Lowell, J. "The role of material transfer in contact electrification." Journal of Physics D: Applied Physics 10.17 (1977): L233.

- [26] Xu, Cheng, et al. "On the electron-transfer mechanism in the contactelectrification effect." Advanced materials 30.15 (2018): 1706790.
- [27] Wang, Jie, et al. "Achieving ultrahigh triboelectric charge density for efficient energy harvesting." Nature communications 8.1 (2017): 88.
- [28] "Static Electricity Can Lead to Plant Explosions. HorizonPSI". Systems & Custom Process Material Handling HorizonPSI, www.horizonpsi.com/Newsletter/ Systems Static-Electricity-Can-Lead-to-Plant-Explosions.
- [29] Works Cited Wilcke, J. C. Disputatio Physica Experimentalis, de Electricitatibus Contrariis .. Typis Ioannis Iacobi Adleri, 1757, https://books.google.it/books?id=Mld_nQEACAAJ.
- [30] Zou, Haiyang, et al. "Quantifying the triboelectric series." Nature communications 10.1 (2019): 1427.
- [31] Vivekananthan, Venkateswaran, et al. "Triboelectric nanogenerators: design, fabrication, energy harvesting, and portable-wearable applications." Nanogenerators 5 (2020): 3.
- [32] Zi, Yunlong, et al. "Standards and figure-of-merits for quantifying the performance of triboelectric nanogenerators." Nature communications 6.1 (2015): 8376.
- [33] Niu, Simiao, and Zhong Lin Wang. "Theoretical systems of triboelectric nanogenerators." Nano Energy 14 (2015): 161-192.
- [34] Chen, Baodong, Wei Tang, and Zhong Lin Wang. "Advanced 3D printing-based triboelectric nanogenerator for mechanical energy harvesting and self-powered sensing." Materials Today 50 (2021): 224-238.
- [35] Seol, Myeong-Lok, et al. "All 3D printed energy harvester for autonomous and sustainable resource utilization." Nano Energy 52 (2018): 271-278.
- [36] Qiao, Haiyu, et al. "3D printing individualized triboelectric nanogenerator with macro-pattern." Nano Energy 50 (2018): 126-132.
- [37] Liu, Guoxu, et al. "One-stop fabrication of triboelectric nanogenerator based on 3D printing." Ecomat 3.5 (2021): e12130.
- [38] Chen, Shuo, et al. "A single integrated 3D-printing process customizes elastic and sustainable triboelectric nanogenerators for wearable electronics." Advanced Functional Materials 28.46 (2018): 1805108.
- [39] Han, Gi Hyeon, et al. "3D Multiple Triangular Prisms for Highly Sensitive Non-Contact Mode Triboelectric Bending Sensors." Nanomaterials 12.9 (2022): 1499.
- [40] "All About Digital Light Processing 3D Printing". Thomasnet® Product Sourcing and Supplier Discovery Platform Find North

- American Manufacturers, Suppliers and Industrial Companies, www.thomasnet.com/articles/custom-manufacturing-fabricating/digital-light-processing-dlp-3d-printing.
- [41] "How to 3D Print". 3D Insider, 3dinsider.com/3d-printing-guide.
- [42] Yoon, Hong-Joon, et al. "3D-printed biomimetic-villus structure with maximized surface area for triboelectric nanogenerator and dust filter." Nano Energy 63 (2019): 103857.
- [43] Shahrubudin, Nurhalida, Te Chuan Lee, and R. J. P. M. Ramlan. "An overview on 3D printing technology: Technological, materials, and applications." Procedia Manufacturing 35 (2019): 1286-1296.
- [44] Romano, Stefano. "Sviluppo Di Nuovi Materiali Polimerici Elettricamente Conduttivi per Stampanti 3D Stereolitografiche" (2018). Print.
- [45] Pagac, Marek, et al. "A review of vat photopolymerization technology: materials, applications, challenges, and future trends of 3D printing." Polymers 13.4 (2021): 598.
- [46] "DLPA059F TI.com". Analog Embedded processing Semiconductor company TI.com, www.ti.com/document-viewer/lit/html/DLPA059. Ultimoaccessoil21feb.2023.
- [47] Uttamchandani, Deepak, ed. Handbook of MEMS for wireless and mobile applications. Elsevier, 2013.
- [48] Fouassier, Jean-Pierre, and Jan F. Rabek, eds. "Radiation curing in polymer science and technology: Fundamentals and methods." Vol. 1. Springer Science & Business Media, 1993.
- [49] Gibson, Ian, et al. "Photopolymerization processes." Additive Manufacturing Technologies: Rapid Prototyping to Direct Digital Manufacturing (2010): 78-119.
- [50] Noè, Camilla, Chiara Tonda-Turo, Annalisa Chiappone, Marco Sangermano, and Minna Hakkarainen. "Light Processable Starch Hydrogels." Polymers 12.6 (2020): 1359. Web.
- [51] Bisht, Harender Singh, and Alok Kumar Chatterjee. "Living free-radical polymerization—a review." Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews 41.3 (2001): 139-173.
- [52] Pooput, Kannaporn, et al. "Photocurable elastomers with tunable mechanical properties for 3D digital light processing printing." Journal of Polymer Research 27 (2020): 1-10.
- [53] Kim, Seul Gi, Ji Eun Song, and Hye Rim Kim. "Development of fabrics by digital light processing three-dimensional printing technology and

- using a polyurethane acrylate photopolymer." Textile Research Journal 90.7-8 (2020): 847-856.
- [54] Gruber, Heinrich F. "Photoinitiators for free radical polymerization." Progress in polymer Science 17.6 (1992): 953-1044.
- [55] "Processi di polimerizzazione". Moodle@Units, moodle2.units.it/pluginfile.php/248875/mod_resource/content/1/Processi%20di%20polimerizzazione.pdf.
- [56] Contributori ai progetti Wikimedia. "Polidimetilsilossano Wikipedia". Wikipedia, l'enciclopedia libera, 27 lug. 2007, it.wikipedia.org/wiki/Polidimetilsilossano.
- [57] www.sigmaaldrich.com/IT/it/product/aldrich/413550.
- [58] www.sigmaaldrich.com/IT/it/product/aldrich/246816.
- [59] www.sigmaaldrich.com/IT/it/product/aldrich/455008.
- [60] https://en.wikipedia.org/wiki/Allophanic_acid
- [61] www.sigmaaldrich.com/IT/it/product/aldrich/511447.
- [62] www.sigmaaldrich.com/IT/it/product/aldrich/405655.
- [63] Max Asiga. (s.d.). Asiga Precision 3D Printers & Materials. https://www.asiga.com/max/.
- [64] Zhao, Luming, Qiang Zheng, Han Ouyang, Hu Li, Ling Yan, Bojing Shi, and Zhou Li. "A Size-unlimited Surface Microstructure Modification Method for Achieving High Performance Triboelectric Nanogenerator." Nano Energy 28 (2016): 172-78. Web.
- [65] Lin, Long, et al. "Triboelectric active sensor array for self-powered static and dynamic pressure detection and tactile imaging." ACS nano 7.9 (2013): 8266-8274.
- [66] Zhou, Xinran, and Pooi See Lee. "Three dimensional printed nanogenerators." EcoMat 3.3 (2021): e12098.
- [67] Lee, Younghoon, et al. "Cam-based sustainable triboelectric nanogenerators with a resolution-free 3D-printed system." Nano Energy 38 (2017): 326-334.
- [68] Kanik, Mehmet, et al. "A motion-and sound-activated, 3d-printed, chalcogenide-based triboelectric nanogenerator." Advanced Materials 27.14 (2015): 2367-2376.
- [69] Haque, Rubaiyet Iftekharul, et al. "Self-powered triboelectric touch sensor made of 3D printed materials." Nano Energy 52 (2018): 54-62.
- [70] Qian, Cuncun, et al. "All-printed 3D hierarchically structured cellulose aerogel based triboelectric nanogenerator for multi-functional sensors." Nano Energy 63 (2019): 103885.

- [71] Li, Hui, et al. "3D printed flexible triboelectric nanogenerator with viscoelastic inks for mechanical energy harvesting." Nano energy 58 (2019): 447-454.
- [72] Gao, Shuyan, et al. "Self-power electroreduction of N2 into NH3 by 3D printed triboelectric nanogenerators." Materials Today 28 (2019): 17-24.