



UNIVERSITÀ  
DEGLI STUDI  
DI PADOVA



DIPARTIMENTO  
DI INGEGNERIA  
DELL'INFORMAZIONE

**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA DELL'INFORMAZIONE**

**CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN BIOINGEGNERIA**

**“Studio della configurazione degli elettrodi in sensori elettrochimici  
mediante simulazioni COMSOL”**

**Relatore: Prof. Alessandro Paccagnella**

**Laureando: Federico Muraro**

**Correlatore: Dott. Stefano Bonaldo**

**ANNO ACCADEMICO 2024 – 2025**

**Data di laurea 02/12/2024**

# Indice

<b>Abstract</b>	<b>3</b>
<b>1 Introduzione</b>	<b>4</b>
<b>2 Modelli di interfaccia e celle elettrochimiche</b>	<b>6</b>
2.1 Tipi di conduttori . . . . .	6
2.2 Soluzioni elettrolitiche . . . . .	8
2.3 Conduttività delle soluzioni elettrolitiche . . . . .	9
2.4 Modelli di interfaccia elettrodo/soluzione . . . . .	13
2.5 Energia libera di Gibbs . . . . .	17
2.6 Elettrodi di reference . . . . .	17
2.7 Equazione di Nernst . . . . .	18
2.8 Cella elettrochimica . . . . .	20
2.9 Elettrodi screen-printed . . . . .	21
<b>3 Misure di ciclovoltammetria ed EIS</b>	<b>24</b>
3.1 Equazione di Butler-Volmer . . . . .	24
3.2 Leggi di Fick per la diffusione . . . . .	26
3.3 Ciclovoltammetria . . . . .	27
3.3.1 Equazione di Randles-Sevcik . . . . .	28
3.3.2 Verifica della reversibilità della reazione . . . . .	29
3.4 Spettroscopia ad impedenza elettrochimica . . . . .	30
3.4.1 Circuiti elettrici equivalenti senza mediatore redox . . . . .	31
3.4.2 Circuiti elettrici equivalenti con mediatore redox . . . . .	33
<b>4 Modellizzazione in COMSOL</b>	<b>38</b>
4.1 Creazione del modello e selezione delle fisiche . . . . .	38
4.1.1 Modulo AC/DC . . . . .	39
4.1.2 Modulo Elettrochimica . . . . .	40
4.2 Interfaccia utente . . . . .	42
4.3 Potenziostato . . . . .	42
4.3.1 Principio di funzionamento . . . . .	42
4.3.2 Implementazione del potenziostato in COMSOL . . . . .	44
4.3.3 Risultati . . . . .	47
4.4 Cella di riferimento . . . . .	51
4.4.1 Definizione dei parametri generali . . . . .	51
4.4.2 Definizione della geometria . . . . .	52
4.4.3 Definizione dei materiali . . . . .	53
4.4.4 Definizione delle fisiche . . . . .	53
4.4.5 Definizione della mesh . . . . .	55
4.4.6 Definizione della tipologia di studio . . . . .	58
4.4.7 Risultati . . . . .	60

<b>5</b>	<b>Studi su distanza, dimensione e configurazione</b>	<b>72</b>
5.1	Studio influenza distanza reference . . . . .	73
5.1.1	Risultati . . . . .	74
5.2	Studio distanza elettrodi coplanari . . . . .	76
5.2.1	Studio working uguale a counter . . . . .	76
5.2.2	Studio working 500 $\mu m$ . . . . .	82
5.2.3	Studio working 100 $\mu m$ e 10 $\mu m$ . . . . .	86
5.3	Studio elettrodi a facce parallele . . . . .	89
5.3.1	Studio working uguale a counter . . . . .	89
5.3.2	Studio working ridotto . . . . .	94
<b>6</b>	<b>Studi con variazione della geometria</b>	<b>96</b>
6.1	Studio effetto di bordo . . . . .	96
6.1.1	Implementazione blocchi di materiale isolante/PBS . . . . .	97
6.1.2	Elettrodi curvi immersi . . . . .	98
6.2	Studio elettrodi curvi . . . . .	100
6.2.1	Studio working uguale a counter . . . . .	100
6.2.2	Studio working ridotto . . . . .	104
6.3	Studio elettrodi a punta curva . . . . .	106
6.3.1	Studi working uguale a counter e working ridotto . . . . .	106
6.3.2	Studio punta working funzionalizzata . . . . .	109
<b>7</b>	<b>Conclusioni</b>	<b>111</b>

## Abstract

I computer moderni permettono, grazie ai continui miglioramenti in termini di potenza computazionale, di ricreare digitalmente oggetti tecnologici complessi all'interno di software dedicati.

Tramite i simulatori multifisici è possibile specificare le proprietà fisico-chimiche di ogni componente dell'oggetto che si desidera simulare, nonché le condizioni sperimentali di funzionamento ed utilizzo.

Lo studio che ho condotto si prefigge l'obiettivo di testare diverse configurazioni di celle elettrochimiche tramite il software COMSOL.

Ho inizialmente riportato una introduzione dettagliata del lavoro di tesi, con particolare attenzione alle motivazioni di supporto a questi studi, ai metodi utilizzati e alle diverse combinazioni testate.

Ho proseguito poi introducendo i concetti fisici fondanti delle celle elettrochimiche e delle tecniche di misura che si andranno a simulare. In particolare approfondisco gli aspetti teorici legati all'interazione tra elettrodo e soluzione elettrolitica, definendo le caratteristiche dei materiali e delle soluzioni coinvolte e introducendo il concetto di interfaccia elettrodo-elettrolita.

Ho riportato le equazioni governanti le reazioni redox e la configurazione di cella a tre elettrodi con potenziostato, utilizzata per le misure elettrochimiche di nostro interesse e adottata dagli elettrodi screen-printed. Infine ho introdotto nel dettaglio le tecniche di misura di ciclovoltammetria ed EIS.

Nella parte centrale dello scritto ho presentato i metodi utilizzati per lo svolgimento della tesi riportando, dopo una prima introduzione al software COMSOL, la modellazione del potenziostato e della cella di riferimento, ovvero la base di partenza per gli studi successivi. Segue una descrizione dettagliata di tutti gli studi effettuati con diverse configurazioni degli elettrodi, ottenute variando distanza, posizione e forma.

In coda alla tesi ho commentato i risultati salienti, sottolineando i punti di forza e le limitazioni di ciascuna configurazione testata.

Gli studi effettuati dimostrano in primo luogo che è possibile ottenere comportamenti fedeli a quelli ottenuti con sensori reali. È possibile spaziare tra combinazioni di numerosi parametri di costruzione e condizioni sperimentali, senza richiedere la costruzione fisica del sensore. Da questo ne conseguono enormi miglioramenti sia sul lato delle tempistiche di progettazione, in quanto le simulazioni rendono possibile velocizzare i processi di ottimizzazione e studio del sensore che si desidera produrre, sia sul lato della comprensione delle leggi fisiche di funzionamento coinvolte, permettendo numerosi confronti quantitativi e qualitativi.

# 1 Introduzione

I *sensori chimici* sono dispositivi integrati in grado di identificare e/o quantificare, in un sistema in analisi, una o più specie chimiche (analiti). Possiedono caratteristiche analitiche quali l'elevata sensibilità, l'accuratezza e la rapidità di misura, nonché requisiti operativi quali le limitate dimensioni, la maneggevolezza e la stabilità nel tempo. Tali caratteristiche ne consentono la trasferibilità sul campo, per un tempestivo intervento di controllo, e l'uso per operatori non specializzati, fornendo un'importante e valida alternativa ai metodi analitici tradizionali. I sensori chimici sono classificati in base al tipo di trasduzione di segnale impiegata.

Nei sensori elettrochimici si misura una variazione delle proprietà elettrochimiche del sistema indotta dalla presenza dell'analita sottoposto ad analisi. Le proprietà elettrochimiche misurabili sono: conducibilità, corrente elettrica, potenziale chimico e resistenza al trasferimento di carica. La misura prevede l'impiego di celle elettrochimiche combinate con uno strumento di controllo e misura (galvanostato, potenziostato, conduttimetro).

I sensori più diffusi sono basati sull'impiego di elettrodi stampati (screen-printed) in cui l'elettrodo di lavoro, l'elettrodo di riferimento e il contro elettrodo sono ottenuti mediante stampa serigrafica, su supporti quali materiali plastici, carta e tessuti, utilizzando particolari inchiostri conduttori (inchiostro di grafite, inchiostro d'argento). Gli elettrodi stampati possono essere prodotti in serie e modificati con nanomateriali (nanotubi di carbonio, grafene e nanoparticelle di oro) che ne elevano le prestazioni di trasduzione. La modifica può essere apportata durante il processo di stampa oppure, in seguito, con un processo detto di funzionalizzazione.

Un *biosensore* è un dispositivo analitico che incorpora un elemento di riconoscimento biologico (o di derivazione biologica) integrato o intimamente associato a un trasduttore di segnale chimico-fisico. Il segnale in uscita è conseguente alla reazione tra il biocomponente e analita e proporzionale alla concentrazione dell'analita stesso. [4]

L'obiettivo di questa tesi è quello di approfondire le conoscenze riguardanti le interazioni chimico-fisiche di un biosensore, andando ad investigare diverse configurazioni degli elettrodi e combinazioni di parametri di progetto.

Ho utilizzato COMSOL, un software multifisico che permette di simulare sistemi ingegneristici, anche complessi, inserendo geometrie e proprietà fisico-chimiche dei materiali coinvolti. Le soluzioni vengono fornite a seguito di una computazione ad elementi finiti. [13]

I primi capitoli sono introduttivi e riportano la descrizione degli aspetti tecnici che riguardano le celle elettrochimiche. Si descrivono i comportamenti dei semiconduttori e delle soluzioni elettrolitiche, si discutono i modelli fisici di interfaccia elettrodo-elettrolita, le equazioni che governano le reazioni redox per una cella elettrochimica. Si riporta una breve descrizione del funzionamento degli elettrodi screen-printed e della loro produzione. In seguito si discutono le equazioni e le formule coinvolte nella metodica elettrochimica della ciclovoltammetria (CV), come ad esempio le leggi di Fick, l'equazione di Butler-

Volmer, l'equazione di Randles-Sevcik e i criteri di reversibilità della reazione.

Si introducono anche le misure di spettroscopia ad impedenza elettrochimica (EIS), che sono fondamentali nella caratterizzazione dei sensori elettrochimici. In particolare vengono presentati i modelli dei circuiti elettrici equivalenti associati ad una cella senza e con mediatore redox, utili in particolare nel definire la capacità di double-layer dell'interfaccia.

Nei capitoli successivi si introduce l'ambiente COMSOL e l'interfaccia utente. Si descrivono i moduli fisici utilizzati e l'implementazione del circuito potenziostato. In seguito si riportano i passaggi di implementazione della cella base, con la spiegazione dettagliata della definizione di geometria, parametri, materiali, mesh e tipologia di studio.

Per questa prima configurazione ho verificato la validità dell'equazione di Randles-Sevcik, effettuando degli studi con sweep parametrico per ogni contributo dell'equazione, e dei criteri di reversibilità.

Nei capitoli centrali della tesi affronto, a partire dai risultati ottenuti con la cella base, diverse combinazioni di configurazioni. In particolare ho studiato gli effetti della distanza del reference dal working, la distanza working-counter per una configurazione complanare, gli effetti della riduzione della dimensione del working, la distanza working-counter per una configurazione a facce parallele e infine l'utilizzo di geometrie curve con aree attive tridimensionali e test di funzionalizzazione parziale delle superfici.

I risultati ottenuti hanno portato a conoscenze approfondite dei meccanismi chimico-fisici coinvolti in questo tipo di celle, nonché spunti di riflessione per possibili nuovi studi futuri.

## 2 Modelli di interfaccia e celle elettrochimiche

Nei sensori elettrochimici, le operazioni di trasduzione vengono controllate e determinate dalle proprietà dell'interfaccia.

L'*interfaccia* è la regione di separazione tra due differenti *fasi* fisiche (come ad esempio solido/liquido, solido/gas o liquido/gas) o due materiali (semiconduttore/metallo, isolante/metallo) e costituisce una discontinuità nelle proprietà fisico-chimiche del sistema.

Per un contatto solido/liquido le molecole nel liquido vicine alla superficie solida, detta *interfase*, trovano una condizione eterogenea e anisotropica, che porta all'elettrificazione dell'interfaccia nei casi in cui le fasi presentano opportune proprietà elettriche. Di conseguenza, si genera un campo elettrico nella regione dell' interfaccia.

Risulta quindi fondamentale comprendere le proprietà fisico-chimiche dei materiali che compongono i sensori elettrochimici e l'interazione di questi con l'analita di interesse [10].

### 2.1 Tipi di conduttori

L'elettrificazione della regione di interfase è più pronunciata se la fase è costituita da un conduttore elettrico.

In questo caso le cariche mobili sono disponibili e la loro concentrazione sarà indipendente dalla distanza dall'interfaccia.

I conduttori elettrici sono:

- a) **Conduttori elettronici:** Le cariche mobili sono elettroni (tipicamente materiali solidi);
- b) **Conduttori ionici:** Le cariche mobili sono ioni (tipicamente materiali liquidi).

Per i biosensori la tipica interfaccia tra un conduttore elettronico e un conduttore ionico è formata da un metallo (elettrodo) inserito in una soluzione liquida.

La caratteristica fondamentale di un elettrodo è che ogni trasferimento di carica causa un processo di riduzione-ossidazione (redox).

Infatti, le uniche cariche in grado di attraversare l'interfaccia sono gli elettroni: sebbene siano liberi nel conduttore elettronico, ciò non avviene nel conduttore ionico. Quando gli elettroni attraversano l'interfaccia dal conduttore elettronico a quello ionico, entrano nell'orbitale delle specie chimiche (atomi, molecole), causandone la riduzione.

Viceversa, provocano l'ossidazione delle specie quando lasciano l'atomo/molecola di origine e attraversano l'interfaccia nella direzione opposta, cioè verso il conduttore elettronico.

**Conduttori elettronici** Le proprietà dei conduttori elettronici sono descritte dalla *teoria delle bande dei solidi*, ovvero una descrizione mecano-quantistica di un grande numero di atomi e orbitali molecolari.

Questi conduttori, come metalli solidi o semiconduttori, condividono gli elettroni di valenza tra tutti gli atomi del del reticolo.

Gli elettroni di valenza sono coinvolti nella formazione del reticolo cristallino (o anche amorfo). Essi occupano orbitali sparsi su tutto il solido e non appartengono a un singolo atomo.

Gli orbitali atomici esterni ad alte energie che ospitano gli elettroni di valenza possono produrre una o due bande energetiche: la *banda di valenza (Valence Band, VB)*, relativa all'energia minore, e la *banda di conduzione (Conduction Band, CB)*, relativa all'energia maggiore.

I metalli hanno una banda superiore parzialmente occupata. Di conseguenza, gli elettroni della banda di valenza possono muoversi liberamente, acquisendo energia da un campo elettrico esterno applicato, poiché sono disponibili molti livelli energetici all'interno della banda.

All'opposto, i materiali isolanti presentano la banda di valenza completamente occupata e la banda di conduzione vuota (perlomeno a  $0\text{ K}$ ) ed è presente un grande gap energetico (qualche  $eV$  tra le due bande).

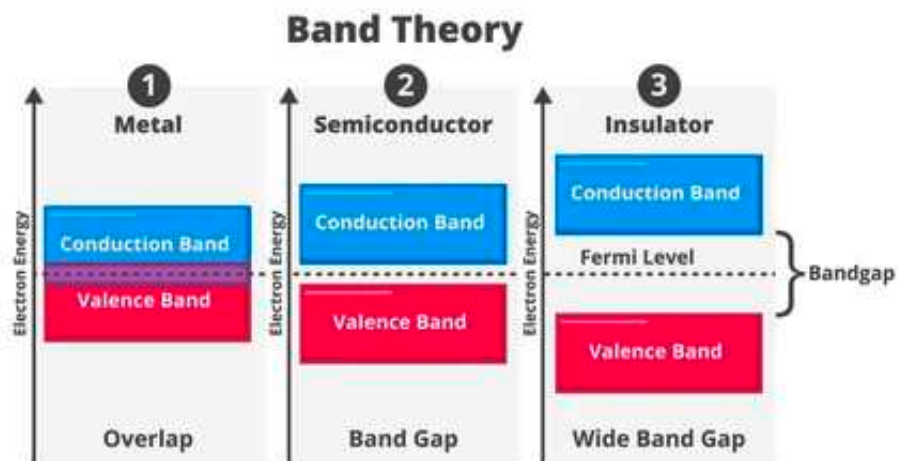


Figura 1: Rappresentazione delle bande di valenza e conduzione di metalli (1), semiconduttori (2) e isolanti (3).

**Semiconduttori** Alcuni materiali (come il silicio) mostrano un gap energetico relativamente piccolo tra la banda di valenza e la banda di conduzione.



A temperatura ambiente alcuni elettroni possono acquistare energia e passare dalla banda di valenza occupata completamente da elettroni alla banda di conduzione vuota.

Di conseguenza i livelli energetici maggiori della banda di valenza si svuotano e permettono ai rimanenti elettroni di muoversi (*lacune*).

In modo simile, gli elettroni trasferiti alla banda di conduzione sono liberi di muoversi, viste le numerose lacune nella banda.

Elettroni e lacune danno origine ad una corrente elettrica netta se si applica un campo elettrico esterno.

**Conduttori ionici** I conduttori ionici sono materiali nei quali il trasporto di carica è associato al trasporto di materia, dal momento che le cariche mobili sono *ioni*.

Ci sono diversi tipi di conduttori ionici, come ad esempio soluzioni elettrolitiche, solidi ionici, sostanze fuse (sali, ossidi) e polimeri conduttivi.

Nel campo dei biosensori l'interesse è puntato sulle *soluzioni elettrolitiche*, dal momento che il nostro obiettivo è quello di sviluppare un modello elettrico dell'interfaccia tra un solido e una soluzione conduttiva.

Quando una particella carica in un gas o in un liquido viene sottoposta all'azione di un campo elettrico uniforme, verrà accelerata fin al raggiungimento di una *velocità di drift* costante:

$$V_d = \mu E$$

dove:

$v_d$  è la velocità di drift  $m/s$

$E$  è la intensità del campo magnetico applicato  $V/m$

$\mu$  è la mobilità della particella  $m^2/(V \cdot s)$

[8]

## 2.2 Soluzioni elettrolitiche

Nelle soluzioni elettrolitiche il componente di maggioranza è chiamato *solvente*.

I solventi possono essere classificati come solventi ionici o solventi molecolari.

I **Solventi ionici** sono costituiti da specie completamente dissociate in ioni e che quindi presentano alta conducibilità elettrica.

I **Solventi molecolari** sono composti da molecole; si comportano quasi come isolanti, con una bassa conducibilità. Una *soluzione elettrolitica* è composta da un solvente molecolare e da ioni disciolti, con una conducibilità che dipende dalla concentrazione di

elettroliti disciolti nel solvente.

Soluzioni acquose di  $NaCl$  rappresentano un esempio di soluzioni elettrolitiche, in quanto l'acqua è un solvente molecolare.

L'interazione solvente-soluto è chiamata *solvatazione* (*idratazione* nel caso il solvente sia acqua). Questo processo induce la formazione di una *sfera di solvatazione* attorno agli ioni di elettroliti

Il glucosio, gli amminoacidi e molte altre molecole organiche sono idrosolubili dal momento che le sfere di idratazione possono formarsi attorno agli atomi di O, N e P, che sono legati tramite *legami covalenti polari* ad altri atomi (molecole *idrofiliche*).

Al contrario, le molecole composte da *legami covalenti non polari*, come le catene idrocarboniche delle grandi molecole, non possono formare sfere di idratazione e sono insolubili in acqua (molecole *idrofobiche*).

## 2.3 Conduttività delle soluzioni elettrolitiche

**Equazione di Nernst-Planck** L'equazione di Nernst-Planck è un'equazione di conservazione della massa utilizzata per descrivere il moto di una specie chimica carica in un mezzo fluido. Estende la legge di diffusione di Fick per il caso in cui le particelle in diffusione vengano anche spostate rispetto al fluido dalle forze elettrostatiche.

Il processo di conduzione in una soluzione dipende quindi da:

1. **Gradiente di concentrazione** (che causa *diffusione*)
2. **Campo elettrico** (che causa *drift*)
3. **Gradiente di temperatura** (che causa *convezione*)

Il flusso  $J$  viene descritto dalla seguente equazione:

$$J = -D \frac{dc}{dx} - \frac{zF}{RT} Dc \frac{d\phi}{dx} + cv$$

dove:

$D$ : Coefficiente di diffusione del soluto

$c$ : Concentrazione del soluto

$z$ : Stato di carica

$\phi$ : Potenziale elettrico

$v$ : velocità della soluzione lungo l'asse  $x$

$F = N_a q = 96485.34 \text{ C/mol}$ : costante di Faraday

$R = 8.3145 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ : costante dei gas

$T$ : temperatura assoluta K

**Legge di Kohlrausch** La *conduttività* o *conduttanza specifica* di una soluzione elettrolitica è una misura della sua abilità di condurre elettricità.

Nel SI l'unità di conduttività è espressa in Siemens per metro  $S/m$ .

La conduttanza specifica di una soluzione contenente un elettrolita dipende dalla concentrazione dell'elettrolita ad una data temperatura. Risulta quindi conveniente dividere la conduttanza specifica  $k$  per la concentrazione di elettrolita  $c$ .

Questo rapporto, detto *conduttività molare*, è espresso come:  $\Lambda_m = k/c$ .

Elettroliti forti dissociano completamente in soluzione. La conduttività di una soluzione di un elettrolita forte a basse concentrazioni segue la *legge di Kohlrausch*:

$$\Lambda_m = \Lambda_m^0 - K\sqrt{c}$$

dove:

$\Lambda_m^0$ : *conduttività molare limitante*

$K$ : costante empirica

$c$ : concentrazione dell'elettrolita

La conduttività osservata di un elettrolita forte diventa linearmente dipendente da  $c$  a concentrazioni sufficientemente basse (es.  $\Lambda_m \gg K\sqrt{c}$ ).

Inoltre, Kohlrausch ha scoperto che la conduttività limite degli anioni e dei cationi è additiva: la conduttività di una soluzione di un sale è uguale alla somma dei contributi di conduttività dei vari cationi e anioni.

$$\Lambda_m^0 = \nu_+ \Lambda_+ + \nu_- \Lambda_-$$

dove:

- $\nu_+$  e  $\nu_-$  sono il numero di moli di cationi e anioni creati dalla dissociazione di una mole.
- $\Lambda_+$  e  $\Lambda_-$  sono le conduttività molari limitanti degli ioni.

Nelle soluzioni elettrolitiche, una soluzione ideale è una soluzione le cui *proprietà colligative* (abbassamento relativo della pressione di vapore, innalzamento del punto di ebollizione, abbassamento del punto di congelamento, pressione osmotica) sono proporzionali alla concentrazione del soluto.

Le soluzioni reali mostrano deviazioni da questo tipo di idealità che si verificano a concentrazioni molto basse.

Questi effetti sono presi in considerazione introducendo il concetto termodinamico di *attività* (ovvero, concentrazione attiva).

Le proprietà sono proporzionali alle attività degli ioni, e l'attività, indicata con  $a$ , è proporzionale alla concentrazione  $c$ :

$$a = \gamma c$$

In una soluzione elettrolitica ideale i *coefficienti di attività*  $\gamma$  di tutti gli ioni sono uguali a 1.

La non idealità delle soluzioni più concentrate si manifesta principalmente a causa delle forze coulombiane tra gli ioni, che comportano una distribuzione non casuale degli ioni nella soluzione e il fatto che non tutti contribuiscono ai processi.

I coefficienti di attività sono essi stessi funzioni della concentrazione, poiché la quantità di interazione tra gli ioni aumenta all'aumentare della concentrazione dell'elettrolita.

*Debye e Hückel* hanno sviluppato una teoria mediante la quale è possibile calcolare i coefficienti di attività degli ioni singoli, quando il soluto è completamente dissociato, dal momento che si tratta di un forte elettrolita.

Gli ioni vengono considerati come sfere non polarizzate. La solvatazione degli ioni ne determina la loro effettiva dimensione.

Il solvente fornisce un mezzo con una *costante di permittività relativa* (costante dielettrica). In media, ciascun ione è circondato più strettamente da ioni di carica opposta che da ioni di carica simile. Questi concetti sono stati sviluppati in una teoria quantitativa che coinvolge ioni di qualsiasi carica, attribuendo la deviazione dall'idealità alle interazioni elettrostatiche tra gli ioni.

La deviazione dall'idealità è una funzione dell'energia potenziale risultante dalle interazioni elettrostatiche tra gli ioni e le nuvole circostanti.

### **Equazione di Poisson-Boltzmann**

$$\text{Equazione di Poisson: } \nabla^2 \psi_j(r) = -\frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_r} \rho_j(r)$$

Dove:

$\psi(r)$ : potenziale elettrico alla distanza  $r$  dallo ione centrale

$\rho(r)$ : densità di carica media della nuvola circostante a distanza  $r$ .

$$\text{Equazione di Boltzmann: } n'_i = n_i e^{\left( \frac{-z_i e \psi_j(r)}{k_B T} \right)}$$

Dove:

$k_B$ : costante di Boltzmann

$T$ : temperatura assoluta

$z_i$ : stato di carica

Le due equazioni possono essere combinate nell'equazione fondamentale di *Poisson-Boltzmann*:

$$\nabla^2 \psi_j(r) = -\frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_r} \sum_i \left[ n_i(z_i e) e^{\frac{-z_i e \psi_j(r)}{k_B T}} \right]$$

*Debye e Hückel* hanno espanso l'esponenziale come una serie di Taylor troncata al primo ordine. Il termine di ordine zero scompare perché la soluzione è in media elettricamente neutra, lasciando solo il termine di primo ordine. Quindi il potenziale può essere dedotto:

$$\psi_j(r) = \frac{z_j e}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r} \frac{e^{\kappa a_0}}{1 + \kappa a_0} \quad \kappa^2 = \frac{e^2}{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T} \sum_i n_i z_i^2$$

La conducibilità elettrica viene misurata applicando una tensione esterna a corrente alternata agli elettrodi immersi nella soluzione.

*Lars Onsager* apportò ulteriori modifiche, ipotizzando che il campo elettrico causasse una distorsione della nuvola di carica lontano dalla simmetria sferica.

Dopo aver tenuto conto di questo aspetto, insieme ai requisiti specifici per gli ioni in movimento, come la *viscosità* e gli *effetti elettroforetici*, Onsager fu in grado di derivare un'espressione teorica per spiegare la relazione empirica (legge di Kohlrausch) per la conducibilità molare:

$$\Lambda = \Lambda_m^0 - (A + B\Lambda_m^0)\sqrt{c}$$

Dove *A* e *B* sono costanti che dipendono solo da grandezze note, come la temperatura, le cariche degli ioni e la costante dielettrica e la viscosità del solvente. Questa formula funziona bene per le soluzioni a bassa concentrazione.

Gli elettroliti deboli non sono mai completamente dissociati, ovvero sono una miscela di ioni e molecole indissociate in equilibrio. In questo caso, non esiste un limite di diluizione al di sotto del quale la relazione tra la conducibilità e la concentrazione diventa lineare.

Tipici esempi di elettroliti deboli sono gli acidi deboli e le basi deboli. La concentrazione degli ioni in una soluzione di un elettrolita debole è inferiore alla concentrazione stessa dell'elettrolita. Per gli acidi e le basi, le concentrazioni possono essere calcolate quando si conosce il valore della *costante di dissociazione dell'acido*.

La presenza di un *mediatore redox* che agisce come elettrolita nella soluzione induce una componente di corrente elettrica, la cui ampiezza dipende dal voltaggio applicato alla soluzione usando elettrodi esterni:  $Ox + ne^- \leftrightarrow R$ , dove *Ox* è la forma ossidata del mediatore redox, *R* la specie ridotta e *n* il numero di elettroni coinvolti nella reazione.

Ogni elettrolita redox ha un potenziale specifico detto *potenziale standard di ossidazione*

$E^0$ , dove i processi di ossidazione e riduzione sono in equilibrio.  
Questo potenziale è convenzionalmente riferito all'*Elettrodo Standard ad Idrogeno (SHE)*.

Per esempio, il sistema redox ferri/ferrocianuro ( $Fe(CN)_6^{-3}/Fe(CN)_6^{4-}$ ) ha un potenziale redox di 436 mV rispetto all'Elettrodo Standard di Idrogeno a 25°C, il che corrisponde a 236 mV rispetto a Ag/AgCl in KCl 1 M alla stessa temperatura.

## 2.4 Modelli di interfaccia elettrodo/soluzione

Quando l'interfaccia tra due fasi viene elettrificata, compare una differenza di potenziale elettrico intrinseca tra le due fasi.

**Modello di Helmholtz** Il primo modello della distribuzione di cariche dell'elettrodo fu teorizzato da *Hermann von Helmholtz* nel 1853 e consiste in due piani paralleli di cariche con polarità opposta: uno sulla superficie del conduttore elettronico e l'altro presso i centri degli ioni nel conduttore ionico a contatto con la superficie dell'elettrodo.

$$\sigma = \epsilon \epsilon_0 \frac{V}{d}, \quad \sigma_{Metallo} = -\sigma_{Soluzione}, \quad C_d = \frac{\partial \sigma}{\partial V} = \frac{\epsilon \epsilon_0}{d}$$

Dove:

$\sigma$ : densità di carica superficiale  
 $\epsilon$ : costante dielettrica della soluzione  
 $\epsilon_0$ : costante dielettrica del vuoto

$d$ : distanza dei layers (0.5 – 1 nm)  
 $V$ : differenza di potenziale elettrico

A partire da questo modello la regione di interfase viene chiamata *doppio strato di Helmholtz* o semplicemente *doppio strato (double-layer)*.

Questo modello prevede una costante *capacità differenziale*  $C_d$  indipendente dalla densità di carica e dipendente solo dalla costante dielettrica del conduttore ionico e dallo spessore del doppio strato.

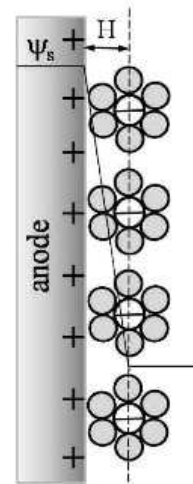


Figura 2: Modello di Helmholtz

Tuttavia, questo modello non tiene conto di vari aspetti, come la diffusione/miscelazione degli ioni in soluzione, la possibile adsorbimento degli ioni sulla superficie metallica e l'interazione tra i momenti di dipolo molecolari e il conduttore elettronico.

Inoltre, la dipendenza della capacità  $C_d$  da  $V$  (tensione),  $T$  (temperatura) e  $c$  (concentrazione ionica in soluzione) può essere valutata sperimentalmente, ma non è presa in considerazione in questo modello iniziale e semplice.

**Modello di Gouy-Chapman** *Louis George Gouy* nel 1910 e *David Leonard Chapman* nel 1913 osservarono che la capacità non era costante e ne dimostrarono la dipendenza da  $V$ ,  $T$  e  $c$ .

Introdussero una variazione al modello di Helmholtz, considerando un *doppio strato diffuso* tra il doppio strato di Helmholtz e il volume della soluzione.

Nel modello di Gouy-Chapman, la struttura del doppio strato può essere descritta quantitativamente utilizzando l'equazione di Poisson-Boltzmann. La sua soluzione consente di introdurre una variazione esponenziale del potenziale in funzione della distanza dall'elettrodo.

In questo modello, la capacità  $C_d$  dipende da  $V$ ,  $T$  e  $c$ , ma alcuni limiti rimangono, poiché gli ioni sono considerati punti e si assume che i doppio strati diffusi abbiano inizio da  $x = 0$ , il che rende il modello inadatto per doppio strati altamente carichi.

Quando applicate al modello di Gouy-Chapman, le equazioni di Poisson e Boltzmann producono come risultato la concentrazione locale di cariche ioniche.

$$\rho_e = e(c^+ - c^-) = c_0 e \cdot \left[ e^{\frac{-e\psi(x,y,z)}{k_B T}} - e^{\frac{e\psi(x,y,z)}{k_B T}} \right]$$

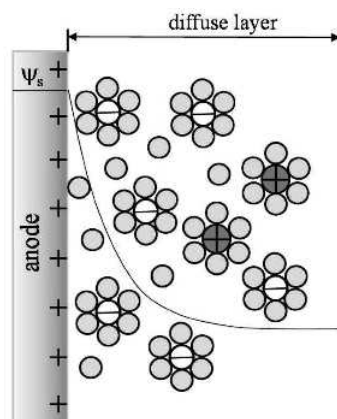


Figura 3: Modello di Gouy-Chapman

**Modello di Stern** *Otto Stern* nel 1924 propose di combinare il modello di Helmholtz con il modello di Gouy-Chapman: nel modello di Stern, alcuni ioni vengono adsorbiti all'elettrodo, come suggerito da Helmholtz, formando uno *strato interno di Stern*, mentre altri formano uno strato diffuso di Gouy-Chapman.

Lo strato di Stern tiene conto delle dimensioni finite degli ioni e di conseguenza il punto più vicino degli ioni all'elettrodo è dell'ordine del raggio ionico.

Il modello di Stern ha le sue limitazioni, ovvero che tratta efficacemente gli ioni come cariche puntiformi, assume che tutte le interazioni significative nello strato diffuso siano coulombiane e presume che la permittività dielettrica sia costante in tutto il doppio strato e che la viscosità del fluido sia costante sopra il piano di scorrimento.

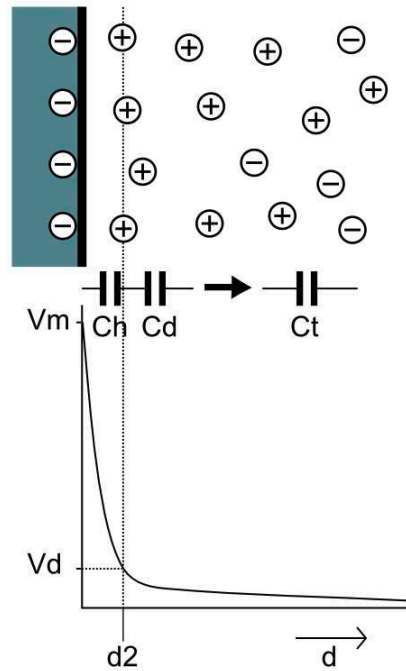


Figura 4: Modello di Stern

**Modello di Grahame** *D. C. Grahame* modificò il modello di Stern nel 1947, proponendo che alcune specie ioniche o non cariche possano penetrare lo strato di Stern, anche se il punto più vicino all'elettrodo è normalmente occupato dalle molecole del solvente.

Questo potrebbe verificarsi se gli ioni perdono il loro strato di solvatazione mentre si avvicinano all'elettrodo.

Grahame chiamò gli ioni a contatto diretto con l'elettrodo "*ioni specificamente adsorbiti*".

In questo modello sono presenti tre regioni: Il *Piano di Helmholtz Interno (IHP)*, che attraversa i centri degli ioni specificamente adsorbiti, il *Piano di Helmholtz Esterno (OHP)*, che attraversa i centri degli ioni solvatati alla distanza di massimo avvicinamento all'elettrodo e lo *Strato diffuso*, ovvero la regione successiva all'OHP.

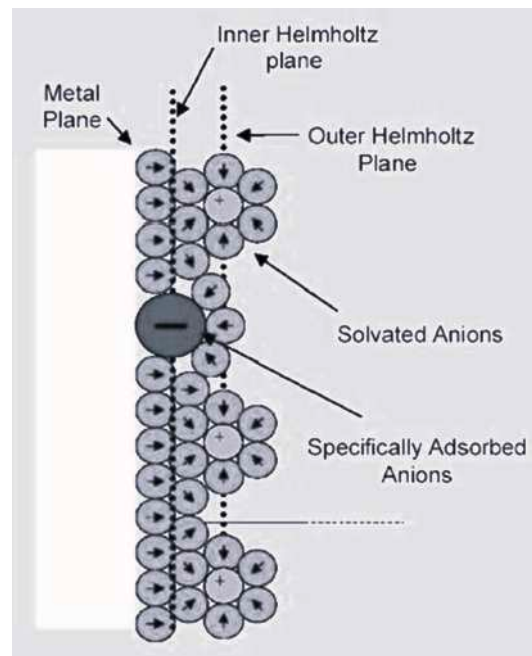


Figura 5: Modello di Grahame



**Modello BDM** Nel 1963 *J. O'M. Bockris, M. A. V. Devanathan e K. Alex Müller* proposero il *modello BDM* del doppio strato che includeva l'azione del solvente nell'interfaccia.

Suggerirono che le molecole del solvente legate, come l'acqua, avessero un allineamento fisso rispetto alla superficie dell'elettrodo.

Il primo strato di molecole del solvente mostra una forte orientazione al campo elettrico in base alla carica. Questa orientazione ha una grande influenza sulla permittività del solvente, che varia con la forza del campo elettrico.

Il Piano di Helmholtz Interno (IHP) attraversa i centri di queste molecole.

Gli ioni specificamente adsorbiti e parzialmente solvatati appaiono in questo strato. Gli ioni solvatati dell'elettrolita si trovano al di fuori dell'IHP. Attraverso i centri di questi ioni passa il Piano di Helmholtz Esterno (OHP). Lo strato diffuso è la regione oltre l'OHP. Il modello BDM è attualmente il più utilizzato.

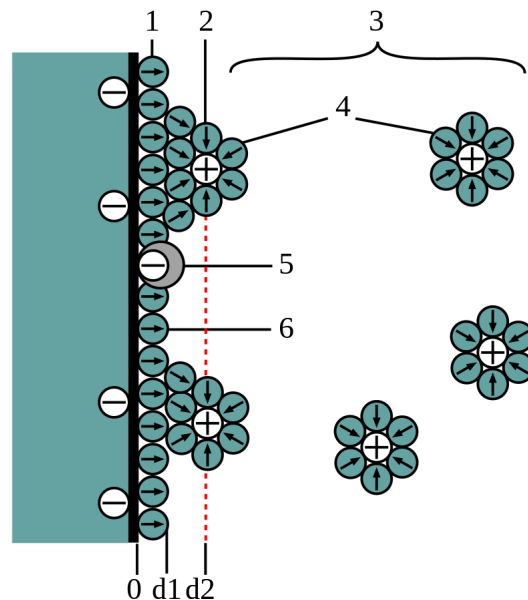


Figura 6: Modello BDM:

1. Strato di Helmholtz interno
2. Strato di Helmholtz esterno
3. Film diffusivo
4. Ioni solvatati
5. Ioni adsorbiti
6. Molecole di solvente.

Come visto in precedenza, quando un pezzo di metallo viene posto in una soluzione contenente ioni, può verificarsi una separazione di carica lungo l'interfaccia tra il metallo e la soluzione. Ciò crea una caduta di tensione che, tuttavia, non può essere misurata direttamente e richiede due combinazioni di elettrodo-elettrolita.

Ciascuna di queste combinazioni è chiamata *semicella* e insieme formano una *cella elettrochimica*.

Per avere una cella elettrochimica, le due semicelle devono essere connesse internamente mediante un ponte o una membrana conduttrice elettricamente. Successivamente, i due elettrodi vengono connessi esternamente attraverso un carico e/o un dispositivo per la misurazione della tensione, come un *voltmetro* digitale. Il circuito elettrico è così completato e la *forza elettromotrice (FEM)* della cella può essere misurata, corrispondente alla differenza tra i potenziali dell'elettrodo delle due semicelle.

## 2.5 Energia libera di Gibbs

L'*energia libera di Gibbs*  $G$  è una grandezza termodinamica che misura l'"utilità", ossia l'energia (lavoro) ottenibile da un sistema termodinamico a temperatura e pressione costanti.

L'energia di Gibbs è minimizzata quando un sistema raggiunge l'equilibrio a pressione e temperatura costanti. La sua derivata rispetto alle coordinate di reazione del sistema si annulla nel punto di equilibrio. Per questo motivo, è un criterio conveniente per la spontaneità dei processi a pressione e temperatura costanti.

Il calcolo dell'energia libera di Gibbs di una reazione coinvolge il calcolo delle variazioni di entalpia ed entropia ( $\Delta H$  e  $\Delta S$ , rispettivamente).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

## 2.6 Elettrodi di reference

L'*elettrodo standard all'idrogeno (SHE)* è un *elettrodo di riferimento* a cui possono essere riferiti altri elettrodi. Anche se non è difficile allestire un elettrodo standard all'idrogeno in un ambiente di laboratorio, non è molto conveniente per misurazioni di routine poiché tale elettrodo coinvolge il flusso di gas di idrogeno, che è potenzialmente esplosivo.

Per questo motivo, nella pratica si utilizzano altri *elettrodi di riferimento secondari*, che sono facili da allestire, non polarizzabili e forniscono potenziali dell'elettrodo riproducibili con bassi coefficienti di variazione per la temperatura.

Un elettrodo idealmente non polarizzabile è un elettrodo attraverso il quale una corrente netta (faradica) può passare liberamente attraverso il doppio strato.

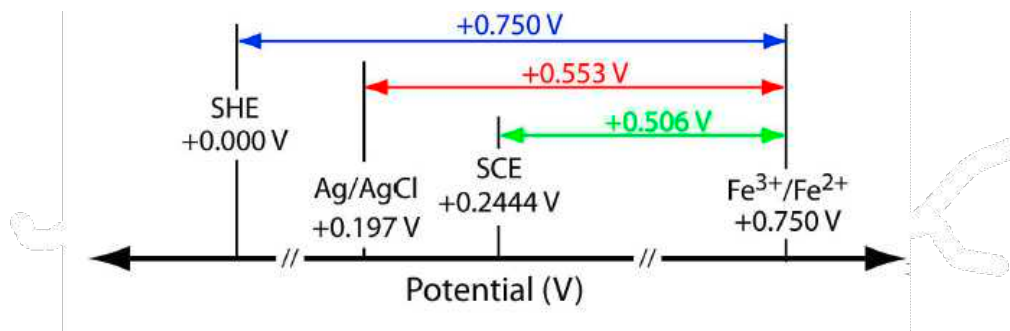
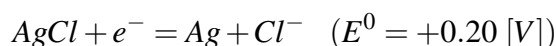


Figura 7: Differenze di potenziale tra diversi elettrodi di riferimento

Due esempi di elettrodi di reference non polarizzabili sono l' *Elettrodo Argento-Cloruro d'Argento* ( $Ag/AgCl$ ) e l' *Elettrodo a Calomelano saturato* ( $SCE, Hg/Hg_2Cl_2$ ).

Il cloruro d'argento ha il vantaggio di essere scarsamente solubile in acqua. La reazione della semicella è la seguente:



Questo elettrodo consiste in un filo d'argento rivestito di cloruro d'argento immerso in una soluzione di cloruro di sodio o cloruro di potassio.

La reazione redox è caratterizzata da una cinetica dell'elettrodo veloce, quindi una corrente sufficientemente alta può essere iniettata attraverso l'elettrodo con un'efficienza del 100% della reazione redox, rendendo così questo elettrodo non polarizzabile.

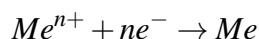
Questo elettrodo di riferimento viene utilizzato come riferimento interno nei pH-ametri e per le registrazioni di EEG, ma anche in molte altre applicazioni biomedicali.

## 2.7 Equazione di Nernst

Dobbiamo considerare l'effetto delle diverse concentrazioni sul potenziale dell'elettrodo. Questo è di fondamentale importanza per le applicazioni analitiche della potenziometria.

L'*equazione di Nernst* di base è una relazione logaritmica derivata dalle equazioni termodinamiche fondamentali.

Considerando la generica semireazione di riduzione di un metallo ossidato ( $Me^{n+}$ ):



che è collegato alla variazione di energia libera di Gibbs in questo modo:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \cdot \ln \left( \frac{a_{Me}}{a_{Me^{n+}}} \right) \Rightarrow -nFE = -nFE^0 + RT \cdot \ln \left( \frac{a_{Me}}{a_{Me^{n+}}} \right)$$

Il potenziale di ossidazione:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{a_{Me}}{a_{Me^{n+}}} \right)$$

L'equazione di Nernst generalizzata è data da:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \left( \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \right)$$

Dove  $a_{Ox}/a_R$  rappresenta il rapporto tra le attività di ossidazione e riduzione, ossia le concentrazioni termodinamiche ideali, che per soluzioni diluite possono essere considerate equivalenti alle concentrazioni (convenzionali) ( $\ln y = 2.303 \log y$ ):

$$E = E^0 + 2.303 \frac{RT}{nF} \log_{10} \frac{[Ox]}{[R]}$$

Sostituendo  $2.303 RT/nF$  con i valori corrispondenti, otteniamo 0.0591 a  $T = 298 [K]$ , e poiché la specie ridotta è spesso un metallo e ha una concentrazione (attività) costante di 1, l'equazione può essere semplificata come segue:

$$E = E^0 + 0.0591 \cdot \log_{10}([Ox]) \quad [(J/C) = V]$$

Se consideriamo una cella elettrochimica composta da un elettrodo di metallo e un elettrodo di riferimento, il potenziale della cella è definito dalla somma delle diverse cadute di tensione (potenziali), oltre a quella della giunzione liquida:

$$\begin{aligned} E_{cell} &= E_{M|M^{n+}} - E_{REF} - E_{lj} = E_0 + 0.0591 \cdot \log_{10}([Ox]) - E_{REF} - E_{lj} = \\ &= K + 0.0591 \cdot \log_{10}([Ox]) \end{aligned}$$

In questo modo, la concentrazione della soluzione dello ione  $M$  può essere determinata dalla differenza di potenziale ( $E_{cell}$ ) misurata tra gli elettrodi.

Ciò può essere realizzato testando campioni con concentrazioni conosciute e ottenendo una *curva di calibrazione*, che generalmente rappresenta  $E_{cell}$  come funzione di  $\log_{10}([Ox])$  [7].

## 2.8 Cella elettrochimica

Ci sono due configurazioni principali per l'impostazione della cella elettrochimica, a seconda del valore/range di corrente da misurare e della velocità di rampa del potenziale applicato (*sweep di tensione*), che viene forzato tra gli elettrodi: la cella a due elettrodi e la cella a tre elettrodi.

**Cella a due elettrodi** Il potenziale è imposto tra l'*elettrodo di lavoro* (*working, W*) e l'*elettrodo di riferimento* (*reference, R*).

La corrente che scorre attraverso la cella viene misurata utilizzando gli stessi elettrodi. Questa configurazione non è consigliata per misurazioni in cui sono coinvolti ampie variazioni di potenziale (e quindi alte correnti), ovvero quando avviene la polarizzazione dell'elettrodo.

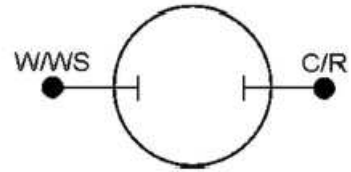


Figura 8: Schema della configurazione di una cella a due elettrodi (W/R)

**Cella a tre elettrodi con potenziostato** Il potenziale è imposto tra gli elettrodi di lavoro e di riferimento, mentre la corrente è letta attraverso il *controelettrodo* (*counter, C*) e l'elettrodo di lavoro utilizzando un *potenziostato* (Vedi capitolo 7). Questa configurazione viene utilizzata quando vengono misurate alte correnti.

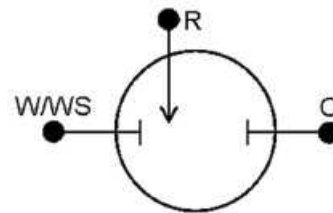


Figura 9: Schema della configurazione di una cella a tre elettrodi (W/R/C)

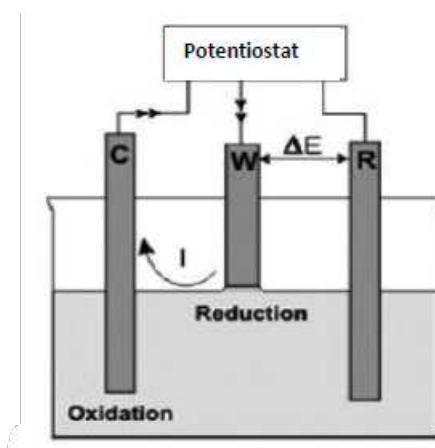


Figura 10: Configurazione di cella a tre elettrodi con aggiunta di potenziostato

## 2.9 Elettrodi screen-printed

Gli *elettrodi screen-printed* (*screen-printed electrodes, SPE*) sono dispositivi di misurazione elettrochimici prodotti stampando diversi tipi di inchiostro su substrati di plastica o ceramica che consentono analisi rapide con elevata riproducibilità, sensibilità e accuratezza. La composizione dei diversi inchiostri (carbonio, argento, oro, platino) utilizzati nella fabbricazione dell'elettrodo ne determina la selettività e la sensibilità.

Gli elettrodi screen-printed si presentano come un unico dispositivo in cui sono presenti tre diversi elettrodi: working, counter e reference.

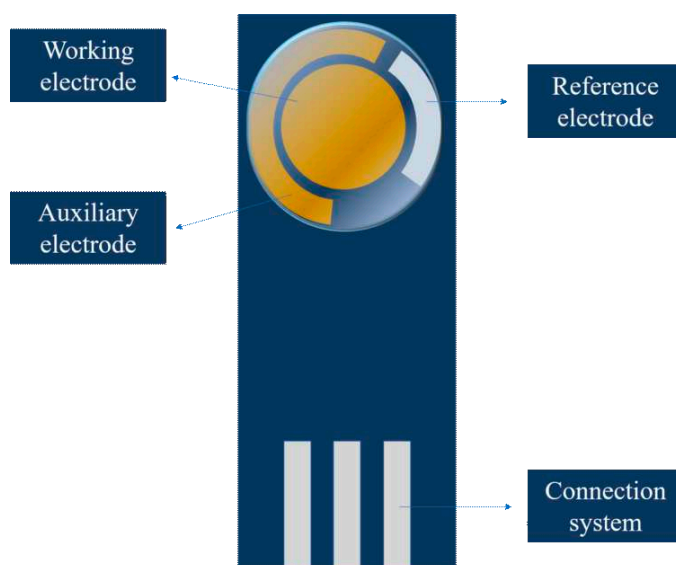


Figura 11: Schema di un elettrodo screen-printed. In figura vengono indicati i tre elettrodi working (WE), reference (RE) e auxiliary (o counter CE) e le connessioni (in parte sepolte da isolante) degli stessi. La goccia di analita viene posizionata al disopra dello spazio circolare occupato dagli elettrodi. In questo caso, come è di prassi, il WE e il CE sono realizzati con lo stesso materiale, mentre il RE è realizzato con un materiale diverso.

Gli elettrodi screen-printed offrono numerosi vantaggi come il basso costo, la flessibilità del design, la grande riproducibilità del processo e degli elettrodi ottenuti, la possibilità di fabbricarli con materiali diversi e l'ampia capacità di modifica della superficie di lavoro, la facilitazione dei processi di pulizia e la possibilità di collegamento ad una strumentazione portatile che consente di realizzare misure sul campo di analiti specifici.

Gli elettrodi screen-printed sono dispositivi che si sono dimostrati estremamente pratici ed efficaci quando utilizzati come biosensori. [12]

Un *biosensore* è un dispositivo analitico, utilizzato per il rilevamento di una sostanza chimica, che combina un componente biologico con un detector fisico-chimico. L'elemento biologico sensibile all'analita, ad esempio tessuto, microrganismi, organelli, recettori cellulari, enzimi, anticorpi e acidi nucleici è un materiale di origine biologica o un componente biomimetico che interagisce, si lega o riconosce l'analita in studio.

Nel caso degli elettrodi screen-printed è possibile funzionalizzare la superficie degli elettrodi con l'elemento sensibile all'analita di interesse.

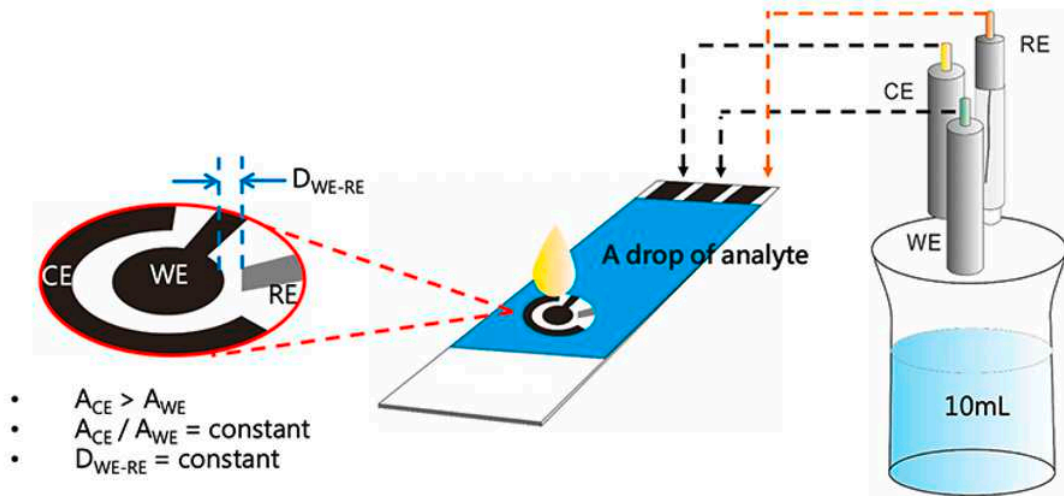


Figura 12: Schema funzionale di un elettrodo screen-printed.

A destra vediamo il sensore screen-printed confrontato con una configurazione di cella elettrochimica a tre elettrodi equivalente.

A sinistra vengono riportati tre parametri che sono spesso utilizzati come standard di produzione:

1. L'area del CE deve essere maggiore dell'area del WE;
2. Il rapporto tra l'area del CE e del WE viene mantenuto costante;
3. La distanza WE-RE viene mantenuta costante.

Il processo di fabbricazione degli elettrodi è un processo serigrafico che prevede la deposizione sequenziale di diversi strati di inchiostri conduttivi e/o isolanti sui substrati di interesse.

Il processo si compone di diverse fasi:

- Viene realizzata una *fotomaschera* basandosi su un modello di riferimento. Lo strato dell'immagine sulla maschera positiva deve essere opaco alla luce UV per impedire la penetrazione della luce.
- *Deposizione* del film conduttivo sul substrato isolante con una racla, solitamente su plastica o ceramica.
- *Asciugatura* dei film stampati, eliminando così eventuali solventi organici necessari per produrre una corretta adesione. L'essiccazione può essere effettuata con processo di fotoindurimento con luce UV nel caso di inchiostro polimerizzato, oppure in appositi forni a temperature comprese tra 300 e 1200 °C.

Il processo può essere ripetuto se sono necessarie strutture complesse utilizzando il materiale appropriato per il progetto specifico.

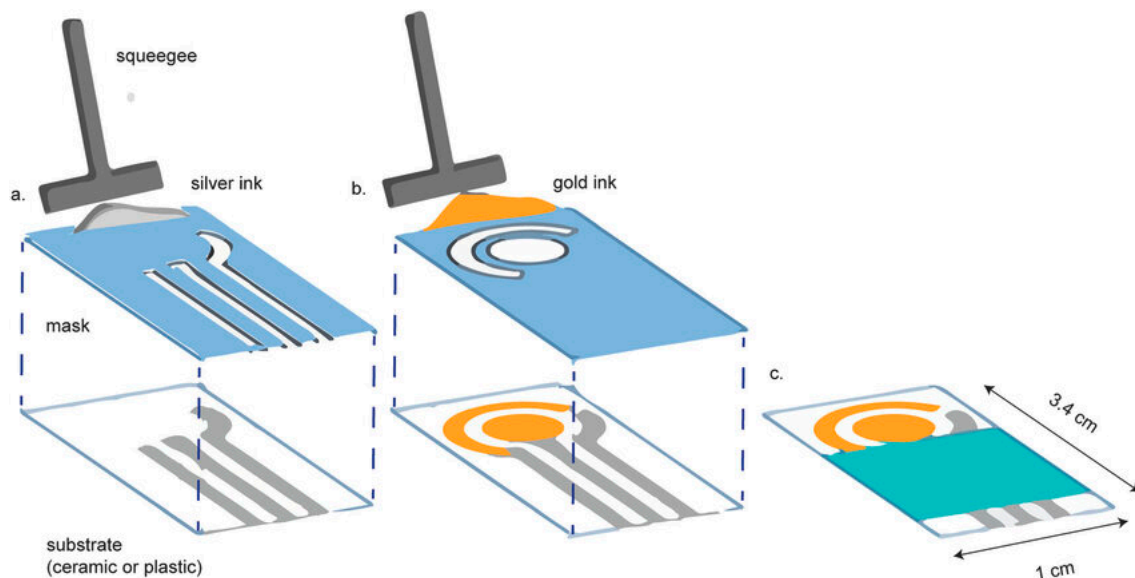


Figura 13: Esempio di deposizione su substrato.

- a. Deposizione di inchiostro di argento con la racla tramite utilizzo di fotomaschera sul substrato isolante per contatti e RE.
- b. Seconda deposizione, in questo caso di inchiostro di oro per WE e CE, con una seconda maschera.
- c. Sepoltura dei contatti con strato di materiale isolante.

Uno degli obiettivi di partenza di questa tesi, come precedentemente anticipato, è quello di verificare che le simulazioni di ciclovoltammetrie ottenute con COMSOL siano equivalenti ai risultati che otterremmo con un sensore fisico *DropSens* screen-printed. In questo modo si può pensare di eseguire numerosi studi sui diversi parametri, risparmiando tempo e costi di fabbricazione, con il fine di ottenere una conoscenza approfondita su tali sensori. Questa conoscenza può essere utilizzata per progettare sensori elettrochimici che soddisfino nel dettaglio le necessità sperimentali per cui vengono realizzati.



### 3 Misure di ciclovoltammetria ed EIS

La *voltammetria* è lo studio della corrente in funzione del potenziale applicato. I metodi voltammetrici coinvolgono celle elettrochimiche, contenenti una concentrazione elevata di un elettrolita indifferente, utilizzato per rendere la soluzione conduttiva, chiamato *elettrolita di supporto*, e una specie ossidabile o riducibile, chiamata *specie elettroattiva*. Questi metodi indagano le reazioni che avvengono alle interfacce elettrodo/elettrolita.

La reattività degli analiti in queste semicelle viene utilizzata per determinarne la concentrazione. È considerato un metodo elettrochimico dinamico poiché il potenziale applicato varia nel tempo e le corrispondenti variazioni di corrente vengono misurate. Nella maggior parte degli esperimenti si controlla il potenziale  $V$  di un elettrodo a contatto con l'analita mentre si misura la corrente  $A$  risultante.

La tecnica più semplice e conosciuta è la *voltammetria a scansionamento lineare* (*Linear Sweep Voltammetry, LSV*)

Un *voltammogramma* è un grafico che registra la corrente di una cella elettrochimica in funzione del potenziale applicato. Questo grafico viene impiegato per determinare la concentrazione e il potenziale standard dell'analita.

Per determinare le concentrazioni degli analiti, sono necessari modelli matematici che collegano il potenziale applicato e la corrente misurata nel tempo. L'equazione di Nernst relaziona il potenziale della cella elettrochimica al rapporto di concentrazione delle specie ridotte e ossidate in una relazione logaritmica.

Tuttavia, l'equazione di Nernst è limitata, in quanto è modellata senza un componente temporale e gli esperimenti voltammetrici variano il potenziale applicato in funzione del tempo. Sono quindi necessari altri modelli per descrizione di questi fenomeni, come l'*equazione di Butler-Volmer*, l'*equazione di Tafel* e le *leggi di Fick*.

#### 3.1 Equazione di Butler-Volmer

L'*equazione di Butler-Volmer* relaziona concentrazione, potenziale e corrente come funzione del tempo. Descrive la relazione non lineare tra la differenza di tensione tra elettrodo ed elettrolita e la corrente elettrica.

Aiuta a fare previsioni su come le reazioni redox in avanti e all'indietro influenzano il potenziale e influenzano la reattività della cella. Questa funzione include una costante di velocità che tiene conto della cinematica della reazione.

Una versione compatta dell'equazione di Butler-Volmer è la seguente:

$$j = j_0 \cdot \left( e^{\frac{\alpha_a z F \eta}{RT}} - e^{-\frac{\alpha_c z F \eta}{RT}} \right)$$

Dove:

$j$  [ $A/m^2$ ]: densità di corrente all'elettrodo

$\alpha_a$  [ $F/C$ ]: coefficiente di trasferimento di carica anodica

$j_0$  [ $A/m^2$ ]: densità di corrente di scambio

$z$ : numero di elettroni scambiati nella reazione

$\eta = E - E_{eq}$  [ $V$ ]: Sovrapotenziale di attivazione

$F$  [ $C$ ]: costante di Faraday

$\alpha_c$  [ $F/C$ ]: coefficiente di trasferimento di carica catodica

$R$  [ $J/(mol \cdot K)$ ]: costante universale dei gas

$T$  [ $K$ ]: temperatura assoluta

**Equazione di Tafel** Ad alti sovrapotenziali ( $\eta > 0.1 V$ ) l'equazione di Butler-Volmer si semplifica all'*equazione di Tafel*. L'equazione di Tafel correla le correnti elettrochimiche al sovrapotenziale in modo esponenziale ed è utilizzata per calcolare la velocità della reazione.

Il sovrapotenziale viene calcolato separatamente per ciascun elettrodo e correlata ai dati del voltammogramma per determinare le velocità di reazione.

L'equazione di Tafel per un singolo elettrodo è:

$$\eta = \pm \frac{RT}{\alpha F} \cdot \ln \left( \frac{i}{i_0} \right)$$

Dove:

$\eta$  [ $V$ ]: Sovrapotenziale

$i$  [ $A/m^2$ ]: Densità di corrente

$\alpha$ : Coefficiente di trasferimento di carica

$i_0$  [ $A/m^2$ ]: Densità di corrente scambiata

**Corrente catodica ed anodica** La corrente netta della cella è data dalla somma algebrica di una *corrente catodica* (riduzione,  $i_c$ ) e una *corrente anodica* (ossidazione,  $i_a$ ), come segue:

$$i_{net} = i_c + i_a$$

Si adotta la convenzione in cui la corrente catodica è considerata positiva e la corrente anodica è considerata negativa. Questa convenzione non è universale.

Quando le correnti sono controllate dai processi di trasferimento di carica che avvengono sugli elettrodi e non dal trasporto di massa da/per la soluzione verso/dagli elettrodi, possiamo scrivere:

$$i_c = nFAk_f^0 C_{Ox} e^{-\alpha nF \frac{E - E_{eq}}{RT}} \quad (> 0 \text{ per definizione})$$

$$i_a = nFAk_b^0 C_{Re} e^{(1-\alpha)nF \frac{E - E_{eq}}{RT}} \quad (< 0 \text{ per definizione})$$

Dove:

$E_{eq}$ : potenziale di riduzione all'equilibrio;

$k_f^0/k_b^0$ : costanti di velocità forward (riduzione) e backward (ossidazione) della reazione redox;

$\alpha$ : coefficiente di trasferimento di carica (un fattore di simmetria positivo  $< 1$ );

$A$ : Area dell'elettrodo di lavoro;

$C_{Ox}$  e  $C_{Re}$ : concentrazioni  $[Ox]$  e  $[Red]$ .

Si può notare come  $[Ox]$  e  $[Red]$  possono variare nel tempo al procedere della reazione a un valore costante di tensione applicato.

### 3.2 Leggi di Fick per la diffusione

Più il potenziale applicato  $E$  tende a diventare sempre più negativo (con  $E < E_{eq}$ ),  $i_c$  aumenta esponenzialmente e  $i_a$  decresce esponenzialmente, causando così l'aumento osservato della corrente catodica.

Questo aumento non continua indefinitamente, poiché è limitato dal fatto che la concentrazione di specie ossidata vicino all'elettrodo viene consumata processo di riduzione stesso: la corrente è limitata dalla *velocità di diffusione* della specie ossidata dal bulk della soluzione, non dalla velocità di trasferimento degli elettroni all'elettrodo.

Quindi la corrente non è più controllata dalla velocità di reazione di riduzione all'interfaccia elettrodo/soluzione, ma dalla velocità di diffusione della specie ossidata nella soluzione.

**Prima legge di Fick** Il valore della *corrente a diffusione limitata* ( $i_d$ ) si ottiene dalla *prima legge di Fick* della diffusione, che descrive il flusso di materiale ( $N$ =numero di moli) alla superficie dell'elettrodo nel tempo ( $t$ ) in funzione della concentrazione ( $C$ ), della distanza dall'elettrodo ( $x$ ) e dal coefficiente di diffusione ( $D$ ), come segue:

$$-J = \frac{dN}{dt} = D \frac{dC}{dx}$$

Otteniamo quindi che:  $i_d = nFAD \frac{dC}{dx}$

**Seconda legge di Fick** La *seconda legge di Fick* della diffusione esprime il progressivo effetto di esaurimento nel tempo quando la specie ossidata, consumata nella reazione redox, non viene rimpiazzata nello strato diffusivo abbastanza velocemente da compensare la rapida riduzione all'elettrodo:

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{d^2C}{dx^2}$$

### 3.3 Ciclovoltammetria

Nella *ciclovoltammetria* (*Cyclic Voltammetry, CV*) il potenziale dell'elettrodo di lavoro viene variato linearmente nel tempo.

A differenza della voltammetria a scansione lineare, dopo che il potenziale impostato viene raggiunto in un esperimento di CV, il potenziale dell'elettrodo di lavoro viene variato nella direzione opposta per tornare al potenziale iniziale.

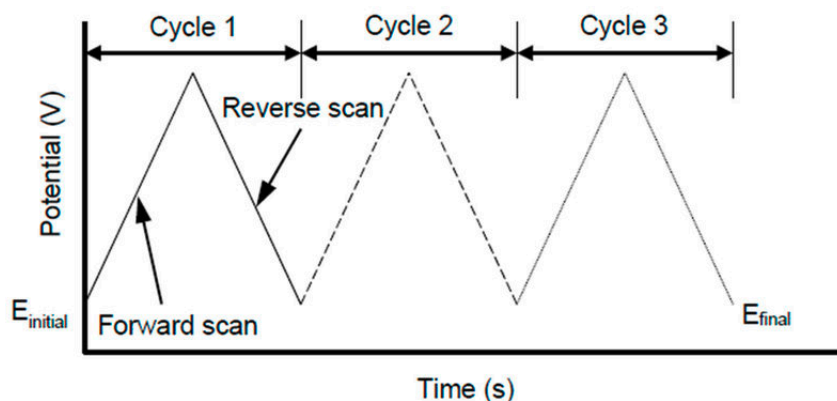


Figura 14: Grafico del potenziale imposto nel tempo durante una ciclovoltammetria (in questo caso corrispondente a tre cicli completi).

Questi cicli di variazione del potenziale possono essere ripetuti quante volte necessario. La corrente all'elettrodo di lavoro viene tracciata rispetto alla tensione applicata (ossia il potenziale dell'elettrodo di lavoro) per ottenere il tracciato voltammogramma ciclico.

Nella ciclovoltammetria, il potenziale dell'elettrodo varia linearmente nel tempo in fasi cicliche. Il tasso di variazione di tensione nel tempo durante ciascuna di queste fasi è noto come *tasso di scansione* o *sweep rate* ( $[V/s]$ ).

Il potenziale viene misurato tra l'elettrodo di lavoro e l'elettrodo di riferimento, mentre la corrente viene misurata tra l'elettrodo di lavoro e il controelettrodo. Questi dati vengono tracciati come corrente in funzione del potenziale applicato.

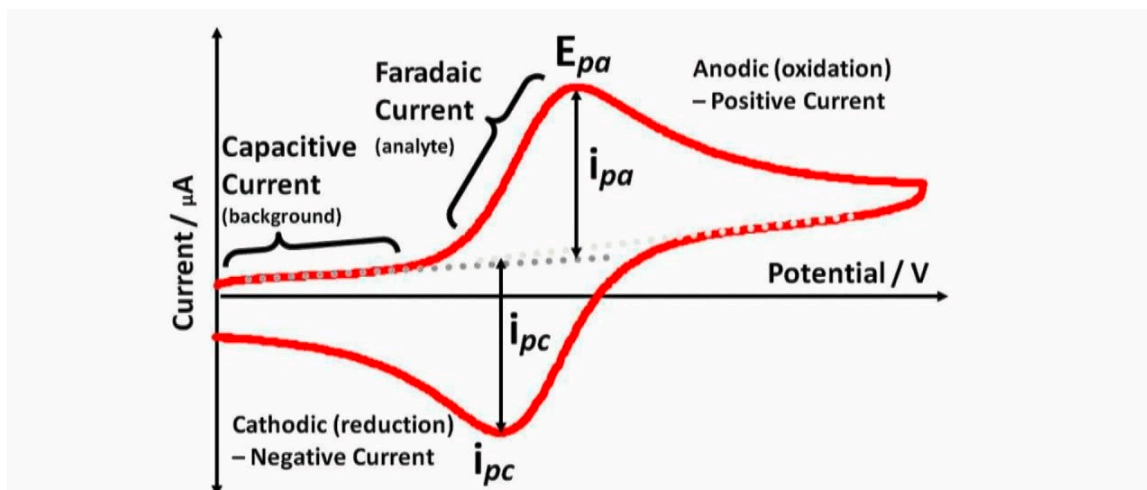


Figura 15: Esempio di ciclovoltammetria. Si riporta la corrente (espressa in  $[\mu A]$ ) in funzione del potenziale (espresso in  $[V]$ ). Vengono mostrati in particolare il potenziale e la corrente di picco catodico/anodico. Diversamente da quanto riportato qui, nelle nostre misure definiamo la corrente catodica come positiva e quella anodica come negativa.

### 3.3.1 Equazione di Randles-Sevcik

l'equazione di Randles-Sevcik esprime la corrente di picco catodico  $i_p$  in funzione del tasso di scansione:

$$i_p = \text{cost} \cdot nFA C_{Ox} \sqrt{\frac{nFvD}{RT}} = 2.686 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot C_{Ox} \cdot v^{1/2} \text{ A} \quad (a T = 298 K)$$

Se la reazione inversa non si verifica, o se i tassi di trasferimento di elettroni sono lenti (piccoli valori di  $k_f$  e  $k_b$ ), la reazione è *irreversibile* e l'equazione precedente è leggermente modificata:

$$i_p = 2,98 \cdot 10^5 \cdot n(\alpha n_a)^{1/2} AD^{1/2} C_{Ox} v^{1/2} \text{ A} \quad (a T = 298 K)$$

dove  $v$  è lo sweep rate e  $n_a$  è il numero di elettroni nella fase determinante del tasso (di solito 1).

Se consideriamo la riduzione elettrochimica del  $Fe^{3+}$  al  $Fe^{2+}$  (da ferricianuro a ferrocianuro), il tasso di trasferimento di elettroni è veloce rispetto allo sweep rate, e la reazione controllata dalla velocità di riduzione avviene sulla superficie dell'elettrodo.

Man mano che la tensione viene variata da  $V_1$  a  $V_2$ , la velocità della reazione passa da trascurabile (a  $V_1$ ) a una conversione elevata (a  $V_2$ ) del reagente (cioè il  $Fe^{3+}$ ) sulla superficie dell'elettrodo.

La forma della curva dipende dalla tensione applicata e dalla velocità di scansione, nonché dagli effetti del trasporto di massa.

Le curve hanno una forma simile e la tensione di picco non cambia, ma *la corrente aumenta con l'aumento della velocità di scansione*, il che è controllato dalla dimensione

dello strato di diffusione e dal tempo impiegato per il voltage sweep a controllare l'intensità della corrente.

Mentre la quantità di  $Fe^{3+}$  sulla superficie dell'elettrodo catodico si esaurisce a causa del processo di riduzione in corso, viene sostituita dalle specie ridotte  $Fe^{2+}$  prodotte dalla reazione e che diffondono nella soluzione.

Quando invertiamo la direzione della variazione di potenziale, osserviamo l'effetto opposto, ovvero l'ossidazione.

Quando il potenziale ritorna verso il potenziale standard di riduzione  $E_0$ , la specie ridotta  $Fe^{2+}$  inizia a essere ri-ossidata a  $Fe^{3+}$ .

La corrente ora aumenta (in modulo, perché è negativa) mentre la variazione procede verso e supera eventualmente  $E_0$ , fino a raggiungere un picco di corrente di ossidazione.

### 3.3.2 Verifica della reversibilità della reazione

La reversibilità del processo redox viene solitamente verificata attraverso la valutazione delle tre seguenti condizioni:

**Correnti di picco** Il rapporto tra le correnti anodiche e catodiche (in modulo) dovrebbe essere:

$$\frac{|i_{pa}|}{i_{pc}} = 1$$

Le specie Red e Ox possono essere completamente ossidate e ridotte, rispettivamente, a qualsiasi tensione sperimentale.

**Potenziali dei picchi di corrente** La differenza  $\Delta E$  tra i potenziali corrispondenti ai picchi di corrente dovrebbe essere:

$$\Delta E = +0,059 V/2n - (-0,059 V/2n) = +0,059 V/n = +59 mV/n$$

dove  $n$  è il numero di elettroni trasferiti durante la reazione redox per ciascuna velocità di scansione. Tuttavia, i valori osservati sperimentalmente sono di solito superiori.

**Velocità di scansione** L'intensità del picco di corrente dovrebbe essere proporzionale alla radice quadrata della velocità di scansione (sweep rate,  $v$ ) per ciascuna concentrazione di Red/Ox:

$$i_p = cost \cdot \sqrt{v}$$

Nella pratica quando abbiamo a che fare con reazioni reali, e quindi non ideali, si parla di reazioni quasi-reversibili. Si tratta quindi di verificare che le tre precedenti condizioni siano soddisfatte all'interno di una minima tolleranza di variabilità.

### 3.4 Spettroscopia ad impedenza elettrochimica

La spettroscopia ad impedenza elettrochimica studia l'interfaccia elettrodo/soluzione misurando l'impedenza del sistema elettrodo-soluzione. Mira a rilevare gli eventi di legame superficiale del trasduttore, le variazioni delle proprietà superficiali e le modifiche che avvengono lontano dalla superficie. L'utilità di questa tecnica sta nell'abilità di distinguere le proprietà dielettriche (capacitive) e elettriche (resistive) di singoli elementi del sistema sotto investigazione.

La spettroscopia ad impedenza è una tecnica non perturbativa e quindi può fornire delle informazioni tempo-dipendenti sul processo in corso.

La spettroscopia ad impedenza chimica è una potente tecnica che può avere ampie applicazioni, come analisi microbiologiche, screening di prodotti, controllo qualità, monitoraggio della corrosione, caratterizzazione di elettroliti solidi e analisi del corpo umano.

**Misure di impedenza** La *legge di Ohm* definisce la *resistenza* in termini di rapporto tra il voltaggio  $E(t)$  e la corrente  $i(t)$ :

$$R = \frac{E(t)}{i(t)}$$

Le caratteristiche di un resistore ideale sono le seguenti:

1. Segue la legge di Ohm ad ogni livello di corrente e tensione.
2. Il valore di resistenza è indipendente dal voltaggio o dalla frequenza.
3. Le correnti AC e i segnali di voltaggio in un resistore sono in fase tra loro.

In realtà gli elementi di un circuito manifestano un comportamento molto più complesso rispetto a quello di una semplice resistenza ohmica. Questi elementi inducono a abbandonare il concetto semplice di resistenza costante e a sostituirlo con l'*impedenza*, che è un parametro del circuito più adatto e utile.

Come la resistenza, l'impedenza è una misura della capacità di un circuito di opporsi al flusso di corrente elettrica sotto l'azione di una tensione esterna applicata. A differenza della resistenza, l'impedenza non segue le proprietà semplificative elencate sopra.

Per misurare  $Z$ , applichiamo un voltaggio esterno  $V(t)$  ad un elemento elettrico e misuriamo la corrente  $I(t)$ . Più specificatamente, applichiamo un bias esternamente ad un certo voltaggio dc  $V_0$  con una piccola perturbazione periodica  $\delta V$  sovrapposta.

Otteniamo così una piccola perturbazione sinusoidale di corrente  $\delta I$ , sovrapposta alla corrente dc  $I_0$ , almeno in prima approssimazione.

Consideriamo sempre un piccolo segnale a regime. L'impedenza a  $V_0$  è :

$$Z(\omega) = \frac{\delta V(\omega)}{\delta I(\omega)} \quad (\text{numero complesso})$$

Il *diagramma di Nyquist* è la proiezione dell'impedenza sul piano  $Im(Z) - Re(Z)$ .

Questi diagrammi sono rappresentati da due figure che mostrano rispettivamente:

- Il **modulo** dell'impedenza, corrispondente alla lunghezza del vettore definito dai valori di  $Im(Z)$  e  $Re(Z)$ :

$$|Z| = \sqrt{Re(Z)^2 + Im(Z)^2}$$

- La **fase** dell'impedenza, corrispondente all'angolo formato dal vettore definito dai valori di  $Im(Z)$  e  $Re(Z)$ :

$$\angle Z = \arctan\left(\frac{Im(Z)}{Re(Z)}\right)$$

Ciascun modulo e fase sono rappresentati come funzione della frequenza  $f$  o della frequenza angolare  $\omega = 2\pi f$  in questi grafici, utilizzando una scala logaritmica in base 10 della frequenza.

I principali elementi elettrici **R**, **C** e **L** vengono rappresentati come segue:

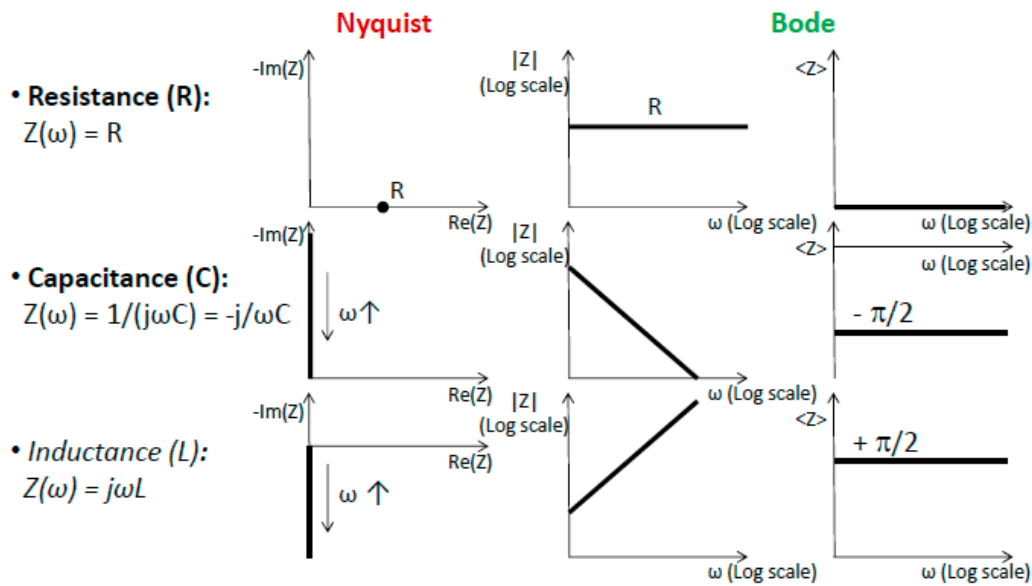


Figura 16: Diagrammi di Nyquist e di Bode (modulo e fase) di resistenza, capacità e induttanza.

### 3.4.1 Circuiti elettrici equivalenti senza mediatore redox

Quando una generica cella elettrochimica con un elettrolita di supporto viene caratterizzata usando EIS su un ampio spettro di frequenze, la cella si comporta generalmente come un sistema in serie RC. La capacità è legata alla elettrificazione dell'interfaccia.



I contributi dello strato di Stern e diffusivo possono essere concentrati in una singola capacità equivalente chiamata *capacità di doppio strato* (o *double layer*)  $C_{dl}$ .

Le resistenze in serie sono date da:

1. L'**elettrolita di supporto**  $R_s$ , che dipende dalle caratteristiche della soluzione, dalla working area dell'elettrodo e la distanza inter-elettrodo;
2. L'**elettrodo di working**  $R_{el}$ , solitamente molto più piccola di  $R_s$ .

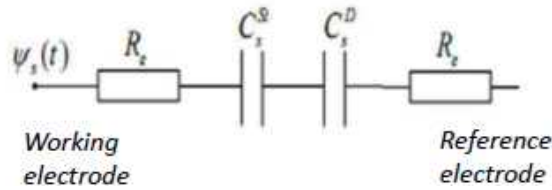


Figura 17: Circuito equivalente cella senza mediatore redox

La serie RC equivalente produce un diagramma di Nyquist formato da una linea retta verticale che interseca l'asse reale al valore totale di resistenza  $R = R_s + R_{el}$ .

$$\begin{aligned}
 Z_{tot} &= R - \frac{j}{\omega C} \\
 Re(Z) &= R \\
 Im(Z) &= -\frac{1}{\omega C} \\
 \lim_{\omega \rightarrow 0} (-Im(Z)) &= +\infty \\
 \lim_{\omega \rightarrow \infty} (-Im(Z)) &= 0
 \end{aligned}$$

Al contrario, i diagrammi di Bode dell'impedenza di questo circuito RC, dalle basse alle alte frequenze, mostrano un modulo decrescente fino a raggiungere il valore di  $R_s + R_{el}$  alla frequenza angolare caratteristica  $\omega = \omega_0$ , e poi rimane costante:

$$Z_{tot} = \sqrt{R^2 + \frac{1}{(\omega C)^2}} \quad , \quad \omega_0 = 1/RC$$

L'angolo di fase dalle basse frequenze a  $\omega_0$  rimane costante a  $-\pi/2$ , poi, per  $\omega > \omega_0$  diventa costante a 0:

$$\angle Z = \arctan\left(\frac{-1}{\omega RC}\right)$$

**Elemento a fase costante** Nei casi pratici, il comportamento capacitivo perfetto non può essere misurato. Con l'obiettivo di ottenere una corrispondenza fenomenologica migliore con i risultati sperimentali, viene introdotto un nuovo elemento al posto di  $C_{dl}$ , ovvero l'*Elemento a Fase Costante (CPE)*.



Figura 18: Simboli elettrici di un elemento a fase costante

Nei diagrammi di Bode, la fase si avvicina a  $-\pi/2$  a  $\omega < \omega_0$  e la transizione a 0 intorno a  $\omega_0$  non è così ripida come nel caso ideale.

Il grafico dei moduli segue la teoria a  $\omega > \omega_0$ , ma a frequenze più basse mostra una pendenza più piccola.

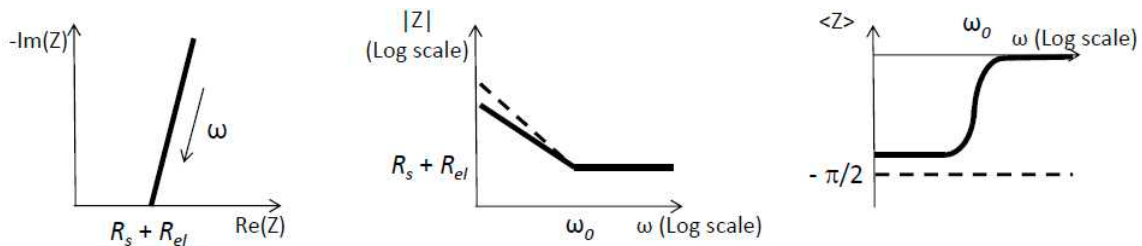


Figura 19: Diagrammi di Nyquist e Bode (modulo e fase) di un elemento a fase costante

### 3.4.2 Circuiti elettrici equivalenti con mediatore redox

Quando una cella elettrochimica con una coppia redox in un elettrolita di supporto viene caratterizzata utilizzando la spettroscopia di impedenza elettrica (EIS) in un ampio intervallo di frequenza, è necessario modificare il circuito equivalente introducendo una resistenza in parallelo a  $C_{dl}$  al fine di modellare la corrente associata alla reazione redox che si verifica all'interfaccia elettrodo-elettrolita.

Questa resistenza è chiamata *resistenza di trasferimento di carica* ( $R_{ct}$ ).

Questo nuovo modello ha due rami:

1. Il ramo che tiene conto dei processi di carica/scarica della capacità del doppio strato è chiamato *ramo non-faradico*.
2. Il ramo della resistenza di trasferimento di carica ( $R_{ct}$ ), associato alle reazioni redox, è chiamato *faradico*.

$$Z = (R_s + R_{el}) + \left[ \frac{1}{R_{ct}} + \frac{1}{(-j/(\omega C_{dl}))} \right]^{-1} = (R_s + R_{el}) + \frac{R_{ct}}{[1 + (\omega R_{ct} C_{dl})^2]} - j \frac{\omega R_{ct}^2 C_{dl}}{[1 + (\omega R_{ct} C_{dl})^2]}$$

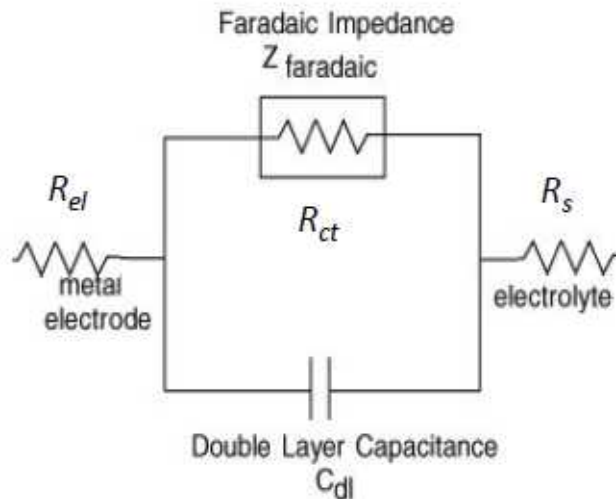


Figura 20: Circuito equivalente di una cella con mediatore redox

Questo circuito equivalente corrisponde a un *diagramma di Nyquist* composto da un semicerchio (in realtà, una semiellisse) situato sull'asse reale, con un diametro orizzontale uguale a  $R_{ct}$ , e che interseca l'asse reale in due punti, cioè  $R_s + R_{el}$  e  $R_s + R_{el} + R_{ct}$ . Il valore massimo del semicerchio si verifica a  $\omega = 1/\tau$ , con  $\tau = R_{ct}C_{dl}$ . In questo punto,  $Re(Z) = (R_s + R_{el} + R_{ct})/2$ .

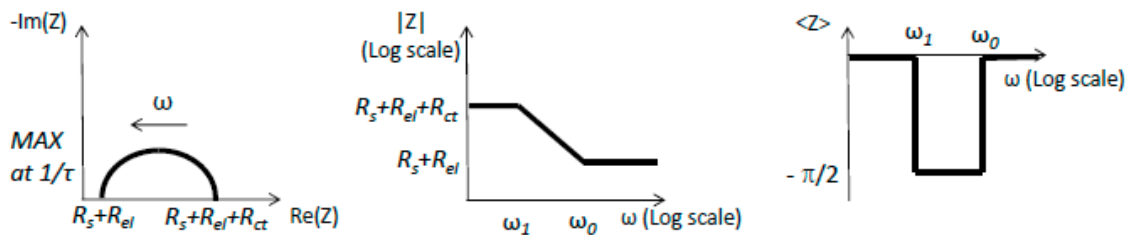


Figura 21: Diagrammi di Nyquist e Bode (modulo e fase) di una cella con mediatore redox

Dal grafico di Nyquist, è possibile ottenere tutti i parametri del circuito equivalente. Nei *diagrammi di Bode* di questo circuito, il contributo di ciascun componente del sistema prevale su diverse gamme di frequenza: dalla frequenza più bassa alla più alta, troviamo  $R_{ct} + (R_{el} + R_s)$ ,  $C_{dl}$  e  $R_{el} + R_s$ .

**Elemento di Warburg** Quando si investigano frequenze molto basse (approssimativamente  $f < 1 \text{ Hz}$ , ma dipende dalla configurazione sperimentale) o in altre condizioni specifiche, può emergere un nuovo effetto, caratterizzato da un angolo di fase che raggiunge  $-\pi/4$  ( $-45^\circ$ ) a frequenze molto basse.

Nel *grafico di Nyquist*, questo effetto appare come una linea retta con pendenza di  $\pi/4$ ,

partendo idealmente dall'intercettazione dell'estensione della linea retta con l'asse reale nel punto  $Z(\text{reale}) = R_s + R_{el} + R_{ct} - 2\sigma^2 C_{dl}$ .

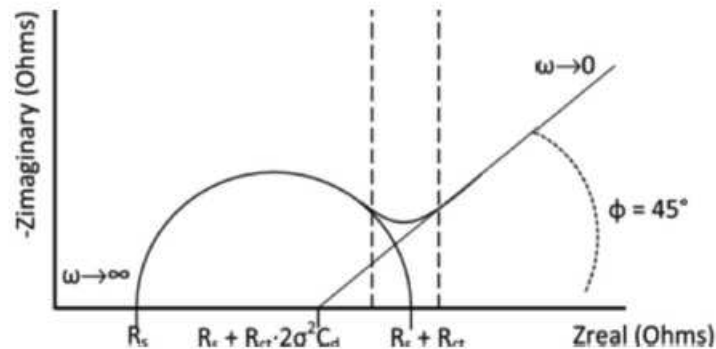


Figura 22: Diagramma di Nyquist di cella con elemento di Warburg

Questo comportamento è dovuto ai *processi di diffusione* che avvengono nell'elettrolita: quando il segnale in corrente alternata è troppo lento, le molecole Red/Ox possono diffondersi molto più lontano rispetto a frequenze più alte e il processo di diffusione controlla la corrente misurata, aumentando l'impedenza misurata.

Viene quindi introdotto un nuovo elemento in serie con  $R_{ct}$  per modellare questo comportamento, chiamato *elemento di Warburg*.



Figura 23: Simboli elettrici di un elemento di Warburg

L'equazione per l'impedenza di Warburg con *spessore infinito della zona di diffusione* è la seguente:

$$Z_{Ws} = \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}}(1 - j) \quad \text{con } \sigma = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2}} \left( \frac{1}{C^{*O} \sqrt{D_O}} + \frac{1}{C^{*R} \sqrt{D_R}} \right)$$

Dove  $D_O$  e  $D_R$  sono i coefficienti di diffusione e  $C^{*O}$  e  $C^{*R}$  sono le concentrazioni corrispondenti delle specie ossidate e ridotte, rispettivamente.

Ricordando che  $Z_{Ws} = \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}}(1 - j)$  il valore di impedenza di questo circuito è:

$$Z = (R_s + R_{el}) + \left[ \frac{1}{[R_{ct} + \sigma \omega^{-1/2}(1 - j)] + \frac{1}{(-j/(\omega C_{dl}))}} \right]^{-1}$$

Il circuito equivalente è chiamato *cella di Randles*. Viene tipicamente utilizzato per adattare i risultati della spettroscopia di impedenza elettrica (EIS) quando è presente un mediatore redox e il suo potenziale di equilibrio viene applicato come bias in corrente continua agli elettrodi.

- A frequenze molto basse**, più vicine alla condizione di stato stazionario, la *diffusione degli ioni* verso l'elettrodo diventa il fattore dominante.
- A frequenze più alte**, questa questione non è rilevante rispetto alla resistenza di trasferimento di carica all'*interfaccia* e alla formazione del doppio strato.
- A frequenze elevate**, i processi di diffusione sono esclusi, quindi rimane osservabile solo la *resistenza associata al trasporto di carica* nella soluzione.

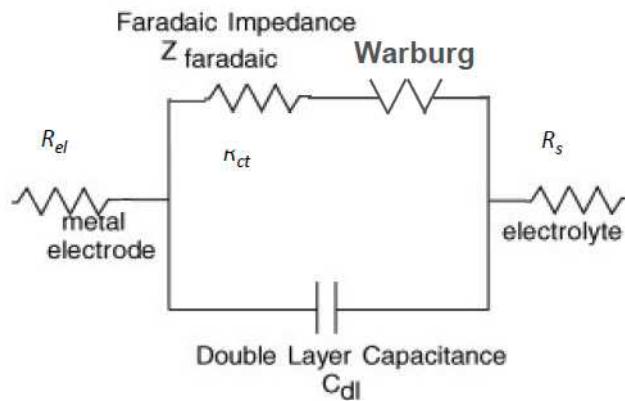


Figura 24: Cella di Randles

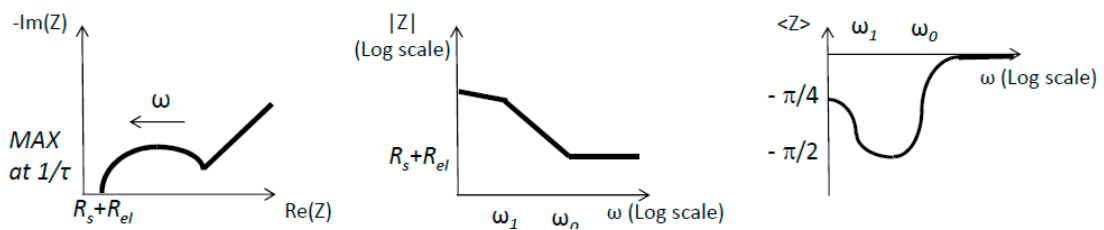


Figura 25: Diagrammi di Nyquist e Bode (modulo e fase) della cella di Randles.

La forma di questa impedenza di Warburg è stata dedotta nel caso in cui lo strato di diffusione abbia uno spessore infinito. Tuttavia, molto spesso questa non è la reale situazione. Se lo strato di diffusione è limitato (come in una cella a strato sottile o in campioni rivestiti), l'impedenza di Warburg a basse frequenze non segue più l'equazione precedente. Invece, segue questa equazione (l'*impedenza di Warburg finita*):

$$Z_{W_o} = \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} (1 - j) \tanh \left[ \delta \sqrt{\frac{j\omega}{D}} \right]$$

con  $\delta$  lo spessore del livello di diffusione di Nernst e  $D$  il valore medio dei coefficienti di diffusione delle specie in diffusione.

**Strato di diffusione di Nernst** Lo *strato di diffusione di Nernst* è uno strato virtuale, all'interno del quale il gradiente della concentrazione ionica è costante ed uguale al vero gradiente all'interfaccia elettrodo-elettrolita.

Lo spessore dello strato di diffusione di Nernst può essere misurato tracciando la concentrazione ionica rispetto alla distanza dalla superficie dell'elettrodo.

Lo strato si estende dalla superficie dell'elettrodo fino al punto di intersezione della linea orizzontale, corrispondente alla concentrazione bulk, con la tangente alla curva all'interfaccia e può variare nell'intervallo da 1 a 100  $\mu m$  a seconda dell'intensità della convezione causata dall'agitazione degli elettrodi o dell'elettrolita.

Per alte frequenze, dove  $\omega \rightarrow \infty$ , o per uno spessore infinito dello strato di diffusione dove  $\delta \rightarrow \infty$ ,  $\tanh \left[ \delta \sqrt{j\omega/D} \right] \rightarrow 1$  e l'equazione si semplifica all'impedenza di Warburg infinita.

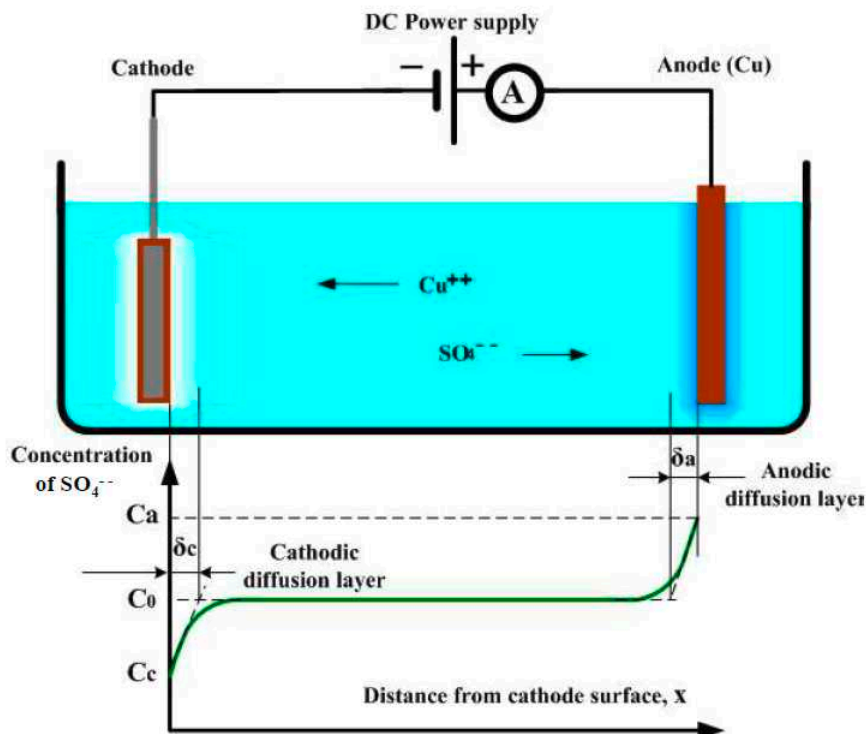


Figura 26: Strato di diffusione di Nernst in una cella elettrolitica a due elettrodi.

## 4 Modellizzazione in COMSOL

COMSOL Multiphysics è una piattaforma di simulazione che offre capacità di modellazione multifisica e monofisica completamente accoppiate. Il Model Builder include tutte le fasi del flusso di lavoro di modellazione: dalla definizione delle geometrie, delle proprietà dei materiali e della fisica che descrive i fenomeni specifici, fino al calcolo e alla valutazione dei risultati.

La modellazione è utile, insieme alle prove sperimentali, per ottimizzare i processi e i dispositivi in modo più rapido e spesso più efficiente e accurato rispetto ai metodi sperimentali o al solo test dei prototipi. Sviluppando modelli convalidati sperimentalmente per le analisi, si può ottenere una comprensione più profonda del progetto, studiandolo in un modo più conveniente rispetto alle prove in laboratorio.

Modelli multifisici accurati considerano una vasta gamma di possibili condizioni operative ed effetti fisici. Questo rende possibile l'uso di modelli per comprendere, progettare e ottimizzare processi e dispositivi per condizioni operative realistiche.

I moduli aggiuntivi forniscono funzionalità specifiche per elettromagnetismo, meccanica strutturale, acustica, fluidodinamica, trasferimento di calore e ingegneria chimica. Sono disponibili prodotti di interfacciamento per CAD e altri software di terze parti. [1]

Per i miei studi ho impiegato due moduli: AC/DC ed elettrochimica.

### 4.1 Creazione del modello e selezione delle fisiche

Si può configurare un modello guidato dal Model Wizard o iniziare da un modello vuoto. Il Model Wizard guida l'utente nella configurazione della dimensione dello spazio, della fisica e del tipo di studio in pochi passaggi.

Si inizia selezionando la dimensione dello spazio per il componente del nostro modello. Il modello può essere 3D, 2D Assiale, 2D, 1D Assiale o 0D.

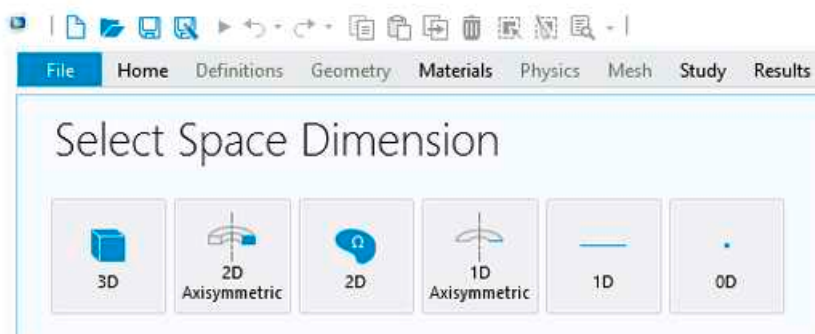


Figura 27: Interfaccia di selezione delle diverse dimensioni spaziali

Ora è possibile aggiungere una o più interfacce fisiche. In seguito verranno presentati i moduli effettivamente utilizzati nelle varie simulazioni condotte.

Infine, seleziona il tipo di studio che rappresenta il solver o insieme di solver che verranno utilizzati per il calcolo.

#### 4.1.1 Modulo AC/DC

L'analisi di sistemi e processi elettromagnetici che comprendono il range statico e a bassa frequenza richiede uno strumento di simulazione potente e flessibile.

L'*AC/DC Module* è un prodotto aggiuntivo della piattaforma e offre una vasta gamma di funzioni di modellazione e metodi numerici per lo studio dei campi elettromagnetici e per l'analisi EMI/EMC attraverso la soluzione delle equazioni di Maxwell.

Le funzionalità multifisiche del software consentono di studiare l'impatto di altri effetti fisici su un modello elettromagnetico: per esempio, il trasferimento di calore, la meccanica strutturale e l'acustica.

**Correnti elettriche** È possibile analizzare in modo efficiente i dispositivi resistivi e conduttivi modellando le correnti DC, transitorie o AC. In condizioni statiche e a bassa frequenza e quando i campi magnetici sono trascurabili, la modellazione delle correnti elettriche è sufficiente per ottenere risultati accurati.

I calcoli, basati sulla legge di Ohm, diventano molto efficienti risolvendo il potenziale elettrico. Sulla base del campo potenziale risultante, si può calcolare un certo numero di quantità: resistenza, conduttanza, campo elettrico, densità di corrente e dissipazione di potenza.

Con l'*AC/DC Module* è possibile eseguire analisi stazionarie, nel dominio della frequenza e nel dominio del tempo, così come l'analisi dei piccoli segnali. Nel dominio del tempo e della frequenza, è possibile anche tenere conto degli effetti capacitivi.

Nello specifico, questo modulo verrà impiegato per l'implementazione di un potenziostato da collegare alla cella elettrochimica nel caso di configurazione a tre elettrodi.



PHYSICS INTERFACE	ICON	TAG	SPACE DIMENSION	AVAILABLE STUDY TYPE
 <b>AC/DC</b>				
Electric Currents <sup>1</sup>		ec	all dimensions	stationary; stationary source sweep; frequency domain; time dependent; small signal analysis, frequency domain; eigenfrequency

Figura 28: Interfaccia correnti elettriche



**Circuiti elettrici** Si possono creare sistemi a parametri concentrati per modellare correnti e tensioni in circuiti che includono sorgenti di tensione e corrente, resistenze, condensatori, induttori e dispositivi a semiconduttore. I modelli di circuiti elettrici possono essere anche collegati a modelli di campi distribuiti in 2D e 3D. [5]


PHYSICS INTERFACE	ICON	TAG	SPACE DIMENSION	AVAILABLE STUDY TYPE
Electrical Circuit		cir	Not space dependent	stationary; frequency domain; time dependent; frequency domain; eigenfrequency

Figura 29: Interfaccia circuiti elettrici

#### 4.1.2 Modulo Elettrochimica

L'*Electrochemistry Module* fornisce strumenti di modellazione e simulazione per la progettazione, la comprensione e l'ottimizzazione di sistemi elettrochimici. Può essere utilizzato per studi fondamentali di applicazioni elettrochimiche come la voltammetria ciclica, il trattamento delle acque reflue, la desalinizzazione dell'acqua di mare e l'elettrocatalisi.

Le principali attività di analisi per cui viene utilizzato l'*Electrochemistry Module* sono l'elettroanalisi generale, l'elettrolisi, l'elettrodialisi e l'analisi bioelettrochimica.

L'*Electrochemistry Module* è in grado di descrivere i metodi elettroanalitici più comuni, tra cui la ciclovoltammetria, la cronoamperometria, la potenziometria, la coulometria e la spettroscopia di impedenza elettrochimica.

Questi metodi possono essere utilizzati per la modellazione e l'indagine sia in una soluzione elettrolitica statica sia in una soluzione elettrolitica soggetta a un flusso fluido forzato.

L'*Electrochemistry Module* è ampiamente utilizzato nel campo della bioelettrochimica per descrivere e comprendere le reazioni di trasporto e di equilibrio che si verificano nei sensori biochimici, come i sensori di glucosio, ossigeno e pH. [6]

**Distribuzione della densità di corrente primaria, secondaria e terziaria** Le funzionalità di base sono coperte dalle interfacce *Primary Current Distribution*, *Secondary Current Distribution* e *Tertiary Current Distribution*.

L'interfaccia *Primary Current Distribution* utilizza la legge di Ohm insieme a un bilancio di carica per modellare il flusso di corrente sia nell'elettrolita che negli elettrodi, assumendo che le perdite di potenziale elettrico dovute alle reazioni elettrochimiche siano trascurabili.

L'interfaccia *Secondary Current Distribution* e l'interfaccia *Tertiary Current Distribution*

includono una funzione Electrode Reaction con espressioni cinetiche di Tafel e Butler-Volmer incorporate.

Tutte e tre le interfacce includono il potenziale elettrico come parte della cinetica della reazione elettrochimica e l'interfaccia Tertiary Current Distribution include anche il trasporto di specie chimiche.

Nella nostra analisi andremo ad impiegare solamente l'interfaccia relativa alla distribuzione di corrente secondaria.



Electrochemistry				
Primary Current Distribution		cd	all dimensions	stationary; stationary with initialization; time dependent; time dependent with initialization; AC impedance, initial values;
Secondary Current Distribution				AC impedance, stationary; AC impedance, time dependent

Figura 30: Interfaccia distribuzione di corrente primaria/secondaria

**Trasporto di specie diluite** Le interfacce per il *trasporto di specie chimiche* sono usate per calcolare i campi di concentrazione di specie chimiche in soluzione. Esse possono simulare reazioni chimiche e trasporto per diffusione, convezione e migrazione in soluzioni concentrate e diluite.

L'interfaccia *trasporto di specie diluite* è usata per calcolare il campo di concentrazione di un soluto diluito in un solvente. È possibile simulare il trasporto e le reazioni di specie dissolte in un gas, liquido o solido. I fenomeni di trasporto includono diffusione secondo la legge di Fick, convezione (accoppiata con interfacce Flusso di fluidi) e migrazione in presenza di un campo elettrico.

PHYSICS INTERFACE	ICON	TAG	SPACE DIMENSION	AVAILABLE STUDY TYPE
Chemical Species Transport				
Transport of Diluted Species		tds	all dimensions	stationary; time dependent

Figura 31: Interfaccia trasporto di specie diluite

## 4.2 Interfaccia utente

**Model builder:** La finestra del *Model Builder*, con il suo albero dei modelli e i pulsanti della barra degli strumenti associati, fornisce una panoramica del modello. Il processo di modellazione può essere controllato da menù sensibili al contesto, accessibili facendo clic destro su un nodo.

L'*albero del modello* fornisce una panoramica del modello e di tutte le funzionalità e operazioni necessarie per la costruzione e la risoluzione di un modello, nonché per l'elaborazione dei risultati.

**Settings:** Cliccando su qualsiasi nodo nell'albero del modello si visualizza la relativa finestra *Impostazioni* accanto al Model Builder.

**Ribbon:** Le schede del *Ribbon* contengono pulsanti e elenchi a discesa per controllare tutte le fasi del processo di modellazione.

**Finestra grafica:** La finestra grafica presenta grafici interattivi per i nodi di Geometria, Mesh e Risultati. Le operazioni includono rotazione, spostamento, zoom e selezione.

**Finestra di informazione:** La finestra di informazione mostra informazioni vitali sul modello durante la simulazione, come il tempo di soluzione, il progresso della soluzione, le statistiche della mesh, i log del solver e, quando disponibili, le tabelle dei risultati. [9]

## 4.3 Potenzio stato

Per mantenere l'elettrodo di working a un potenziale costante, evitare di far passare una corrente attraverso l'elettrodo di reference (che cambierebbe il suo potenziale). Ciò richiede un terzo elettrodo, ovvero il counter.

La corrente scorre quindi tra l'elettrodo di lavoro e l'elettrodo ausiliario, il potenziale viene imposto tra l'elettrodo di lavoro e l'elettrodo di riferimento.

Il *potenzio stato* è lo strumento che permette di controllare una tensione e misurare una corrente risultante. L'amplificatore di controllo fornisce potenza al counter. Viene stabilito un ciclo di retroazione per controllare il potenziale della cella tra l'elettrodo di riferimento e l'elettrodo di lavoro. Questa tensione viene misurata dall'elettrometro in ingresso, che ha un'alta impedenza. Questa corrente viene quindi misurata tra il working e il counter mentre questo potenziale viene mantenuto al working e al reference. [3]

### 4.3.1 Principio di funzionamento

In linea di principio, un potenziostato misura la differenza di potenziale tra gli elettrodi di lavoro (indicato in figura con *ET*) e di riferimento (indicato come *Ref*) di una cella con tre elettrodi, fa passare una corrente attraverso la cella attraverso il contro elettrodo (indicato come *CE*) e misura la corrente utilizzando la caduta ohmica attraverso il resistore .

L'amplificatore operazionale AO serve a mantenere la differenza di potenziale tra il riferimento e l'elettrodo di lavoro il più vicino possibile al potenziale di ingresso della sorgente. Regola la sua uscita per controllare automaticamente la corrente nella cella in modo che la differenza di potenziale tra riferimento e lavoro sia il più vicino possibile a  $E_j$ .

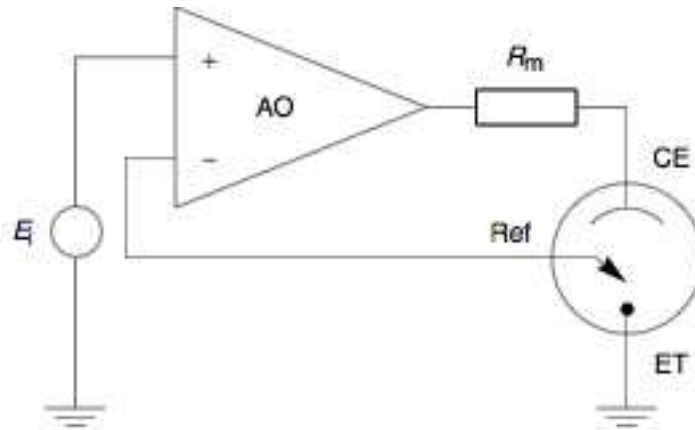


Figura 32: Diagramma schematico di un potenziostato

Possiamo notare che da un punto di vista elettrico la cella elettrochimica a tre elettrodi e la resistenza di misura possono essere considerate come due impedenze.

L'impedenza si integra in serie con l'impedenza di interfaccia del contro elettrodo e la resistenza della porzione di elettrolita tra il contro elettrodo e l'elettrodo di riferimento. L'impedenza rappresenta l'impedenza di interfaccia dell'elettrodo di lavoro in serie con la resistenza della porzione di elettrolita tra l'elettrodo di lavoro e quello di riferimento.

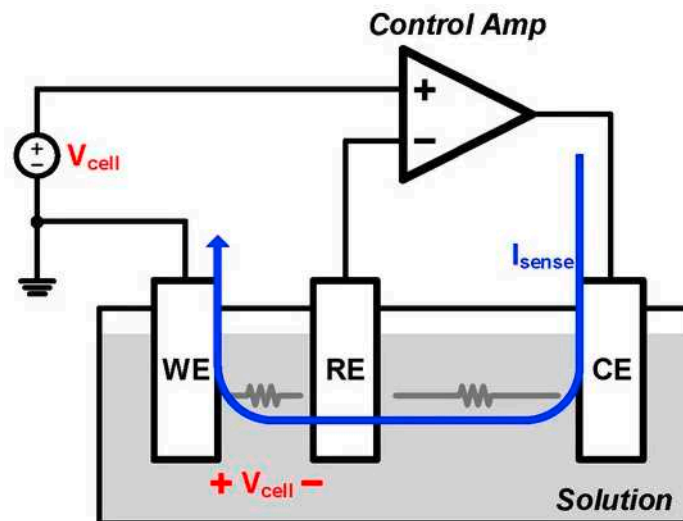


Figura 33: Schema funzionale di un semplice potenziostato in una cella elettrolitica.

## 4.3.2 Implementazione del potenziostato in COMSOL

### Nodo di Terra



La funzione *Nodo di Terra (Ground Node)* aggiunge un nodo di terra con il numero di nodo predefinito zero al circuito elettrico. Questo è il nodo predefinito nell'interfaccia del Circuito Elettrico. Imposta il nome del nodo per il nodo di terra nel circuito. La convenzione prevede l'uso del numero 0 (zero) per il nodo di terra.

### Resistore



La funzione *Resistore (Resistor)* collega un resistore tra due nodi nel circuito elettrico. Imposta i nomi dei due nodi di connessione per il resistore. Bisogna inserire il valore della resistenza.

### Sorgente di tensione



La funzione *Sorgente di Tensione (Voltage Source)* collega una sorgente di tensione tra due nodi nel circuito elettrico. Imposta i nomi dei due nodi di connessione per la sorgente di tensione. Il primo nodo rappresenta il terminale di riferimento positivo. Inserisci il tipo di sorgente che deve essere adattato al tipo di studio selezionato. Può essere una sorgente generale, una sorgente AC o una sorgente sinusoidale o a impulsi dipendente dal tempo.

Per una sorgente generale l'unico parametro da impostare è la tensione  $V_{src}$  (valore predefinito: 1 V). Le sorgenti generali sono attive negli studi stazionari, dipendenti dal tempo e nel dominio delle frequenze.

### Sorgente di Tensione Controllata in Tensione



La funzione *Sorgente di Tensione Controllata in Tensione (Voltage-Controlled Voltage Source)* collega una sorgente di tensione controllata in tensione tra due nodi nel circuito elettrico. Una seconda coppia di nodi definisce la tensione di controllo in ingresso. Specifica quattro nomi di nodo: la prima coppia per i nodi di connessione per la sorgente di tensione e la seconda coppia che definisce la tensione di controllo in ingresso. Il metodo di utilizzo del guadagno (gain method) definisce la tensione risultante come la tensione di controllo moltiplicata per il guadagno.

### Definizione di sottocircuito



La funzione *Definizione del Sottocircuito (Subcircuit Definition)* è utilizzata per definire sottocircuiti, che possono essere inseriti come dispositivi nel circuito principale utilizzando nodi di Istanza del Sottocircuito. Crea il sottocircuito aggiungendo sottonodi al nodo Definizione del Sottocircuito, sia utilizzando la barra degli strumenti di Fisica, sia facendo clic destro sulla Definizione del Sottocircuito.

I nomi dei pin si riferiscono ai nodi del circuito nel sottocircuito. L'ordine in cui vengono definiti i nomi dei pin è l'ordine in cui vengono referenziati da un nodo Istanza del Sottocircuito. I dispositivi che costituiscono il sottocircuito devono essere collegati solo ai pin del sottocircuito e a se stessi. In questo modo, un sottocircuito può rappresentare un modello di dispositivo personalizzato parametrizzato.

### Istanza di sottocircuito



La funzione *Istanza del Sottocircuito (Subcircuit Instance)* rappresenta un'istanza di sottocircuito definito da una funzione Definizione del Sottocircuito.

Seleziona il nome del collegamento del sottocircuito dall'elenco dei sottocircuiti definiti nel modello del circuito e i nomi dei nodi del circuito ai quali l'istanza del sottocircuito si collega al circuito principale o a un altro sottocircuito se utilizzato all'interno di esso. Specifica i parametri di ingresso per un sottocircuito che possono essere modificati da un'istanza di sottocircuito. Questi parametri di ingresso possono essere utilizzati in tutti i campi di modifica in stile espressione che influenzano i parametri di un dispositivo.

### Caratteristica I vs V esterna



La funzione *Caratteristica I vs V esterna (External I vs U)* collega una misura di tensione arbitraria come sorgente di tensione tra due nodi nel circuito elettrico.

Inserisci un nome per il dispositivo e specifica i nomi dei due nodi per collegare i nodi della sorgente di tensione. Il primo nodo rappresenta il terminale di riferimento positivo. Inserisci la sorgente della tensione. Se sono definiti terminali eccitati dal circuito o dalla corrente, questi vengono mostrati come opzioni nella lista della tensione. [2]

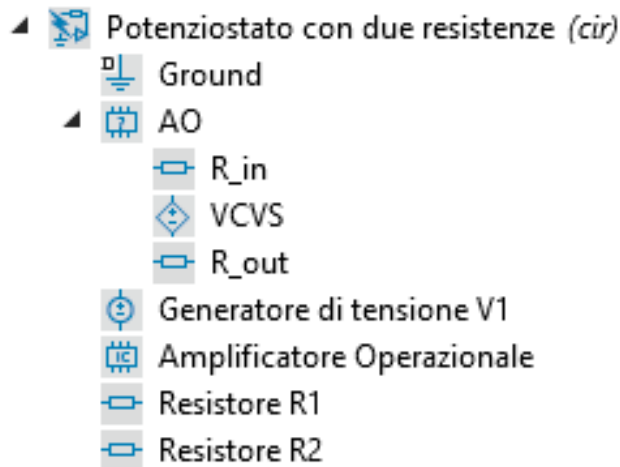


Figura 34: Implementazione del potenziostato tramite l'interfaccia circuito elettrico in Comsol. In figura sono mostrate tutte le componenti circuitali utilizzate.

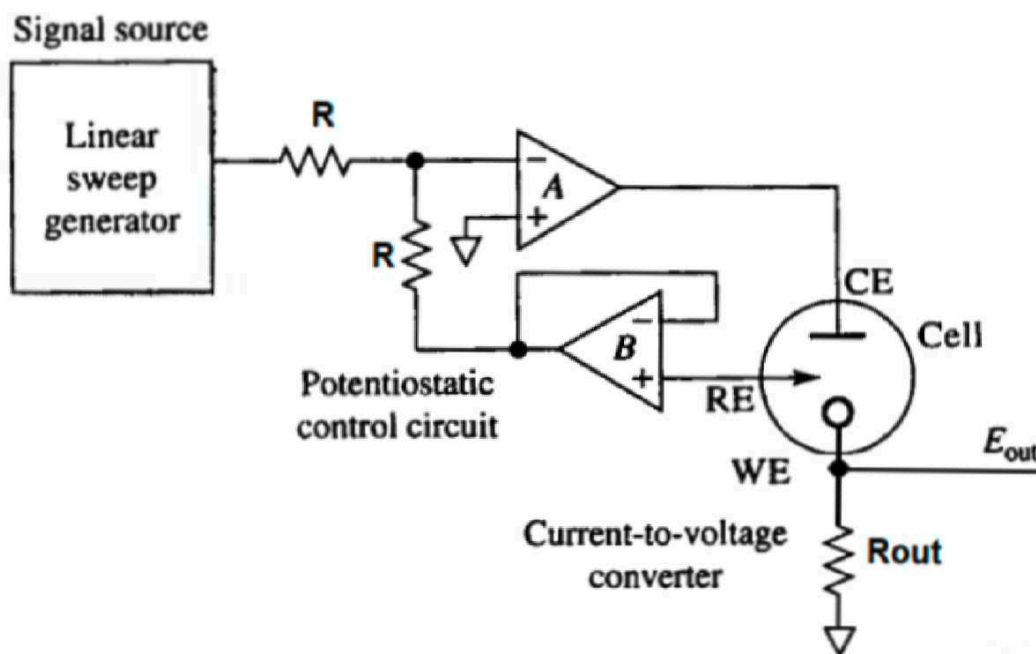


Figura 35: Schema definitivo utilizzato per l'implementazione del potenziostato.

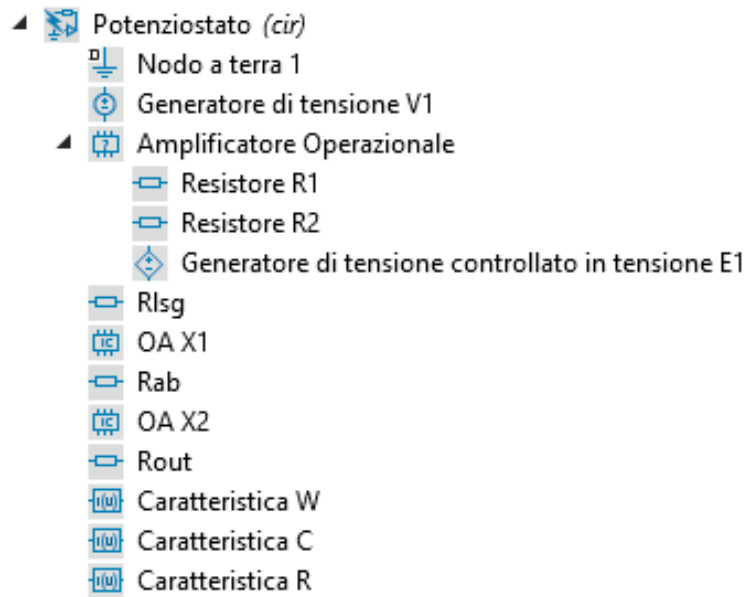


Figura 36: Implementazione del potenziostato tramite l'interfaccia circuito elettrico in Comsol. In figura sono mostrate tutte le componenti circuitali utilizzate.

### 4.3.3 Risultati

Come prima prova di funzionamento ho verificato il comportamento del potenziostato collegato ad un circuito RC con resistenza  $R_1 = 100 \Omega$  e capacità  $C_1 = 10 \text{ nF}$ . La tensione fornita dal generatore è costante e di  $1 \text{ V}$ , il guadagno dell'amplificatore operazionale è unitario, con resistenza in ingresso  $R_{in} = 10^5 \Omega$  e resistenza in uscita  $R_{out} = 10 \Omega$ .

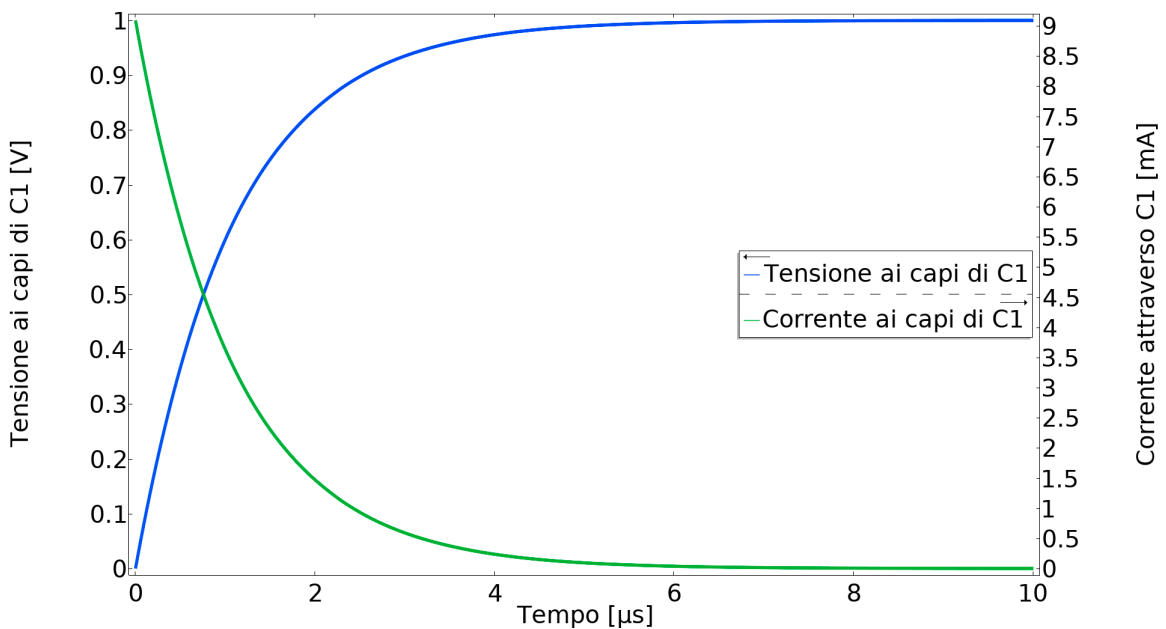


Figura 37: Andamento di tensione e corrente per il componente C1 del circuito RC



Ho poi simulato una misura di impedenza elettrochimica EIS per visualizzare il digramma di Nyquist del circuito con  $V_{dc} = 0.5 V$  per frequenze crescenti del potenziale di bias  $V_{ac} = 1 mV$ . Il vettore delle frequenze scelte è stato definito con span logaritmico:

$$f = 10^{\wedge} \text{range}(\log_{10}(f_{start}), 1/EIS_{step}, \log_{10}(f_{end}))$$

con  $f_{start} = 10 Hz$  e  $f_{end} = 100 kHz$ .

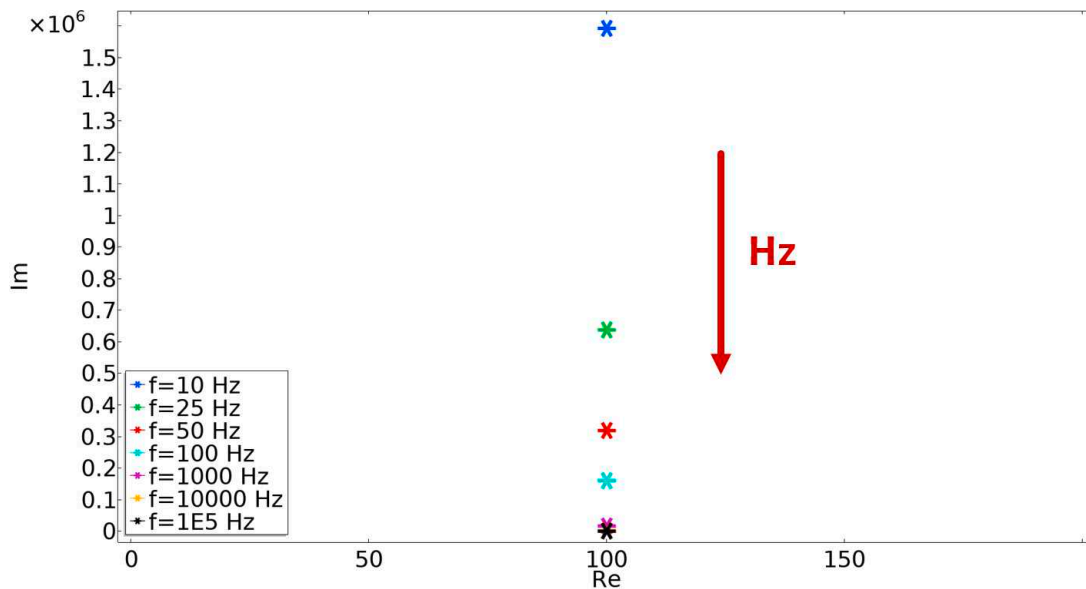


Figura 38: Diagramma di Nyquist del circuito RC. Vengono riportati i valori di 7 frequenze crescenti; rispettivamente 10, 25, 50, 100,  $10^3$ ,  $10^4$ ,  $10^5 Hz$

Il grafico riportante parte immaginaria e parte reale dell'impedenza del circuito RC conferma l'andamento teorico associato, definito nella sezione 3.4. Infatti la parte reale rimane costante, mentre la parte immaginaria decresce all'aumentare della frequenza del segnale, legata alla pulsazione dall'equazione  $\omega = 2\pi f$ .

Ciò è indicativo del comportamento di un circuito RC, dove la capacità introduce una componente immaginaria che dipende inversamente dalla frequenza. A frequenze più alte, la reattanza capacitiva diminuisce, portando a una riduzione del contributo immaginario all'impedenza totale.

In un secondo momento, ho analizzato un circuito composto da due resistenze  $R_1 = R_2 = 100 \Omega$  con guadagno unitario dell'amplificatore operazionale. Per questo circuito, ho eseguito due studi distinti: uno in regime stazionario e uno in regime transitorio.

Per lo studio stazionario ho verificato che la corrente  $I_1$  che attraversa la resistenza  $R_1$  crescesse linearmente con l'aumentare della tensione  $V$  del generatore.

Il grafico interpolato su cinque valori di tensione (1, 2, 5, 10, 20 V rispettivamente) viene riportato di seguito.

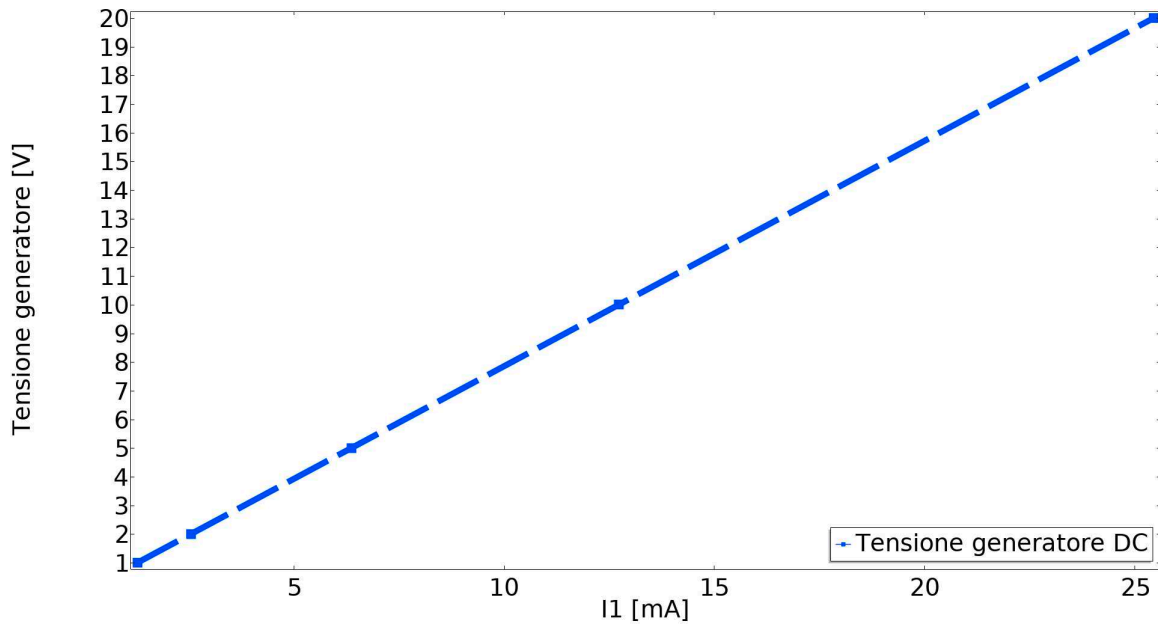


Figura 39: Tensione del generatore in funzione della corrente passante per  $R_1$ . I valori di tensione rispettivamente 1, 2, 5, 10, 20 V.

Per lo studio transitorio ho verificato che la corrente  $I_1$  che attraversa la resistenza  $R_1$  rimanesse costante per tutto il tempo dello studio, in questo caso svolto da 0 a 60 secondi con passo 0.1. La verifica è stata effettuata su diversi valori di potenziale (1, 2, 5, 10 V).

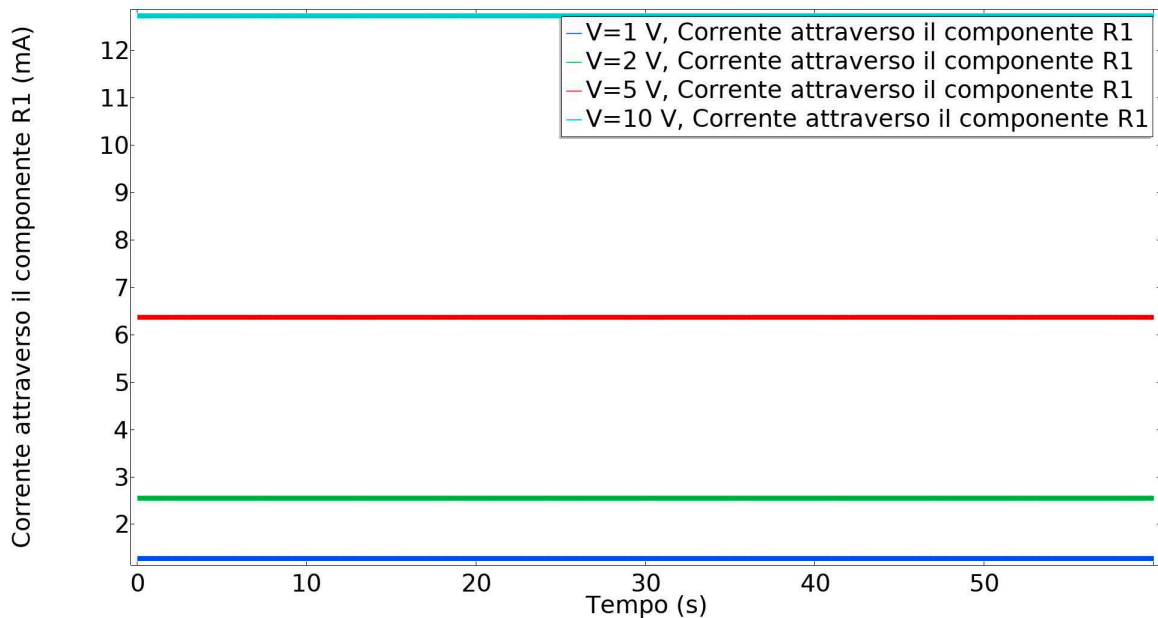


Figura 40: Corrente attraverso  $R_1$  nel tempo per diversi valori di tensione.

Successivamente ho verificato che la tensione  $V_1$  ai capi della resistenza  $R_1$  rimanesse costante per tutto il tempo dello studio, per le medesime condizioni.

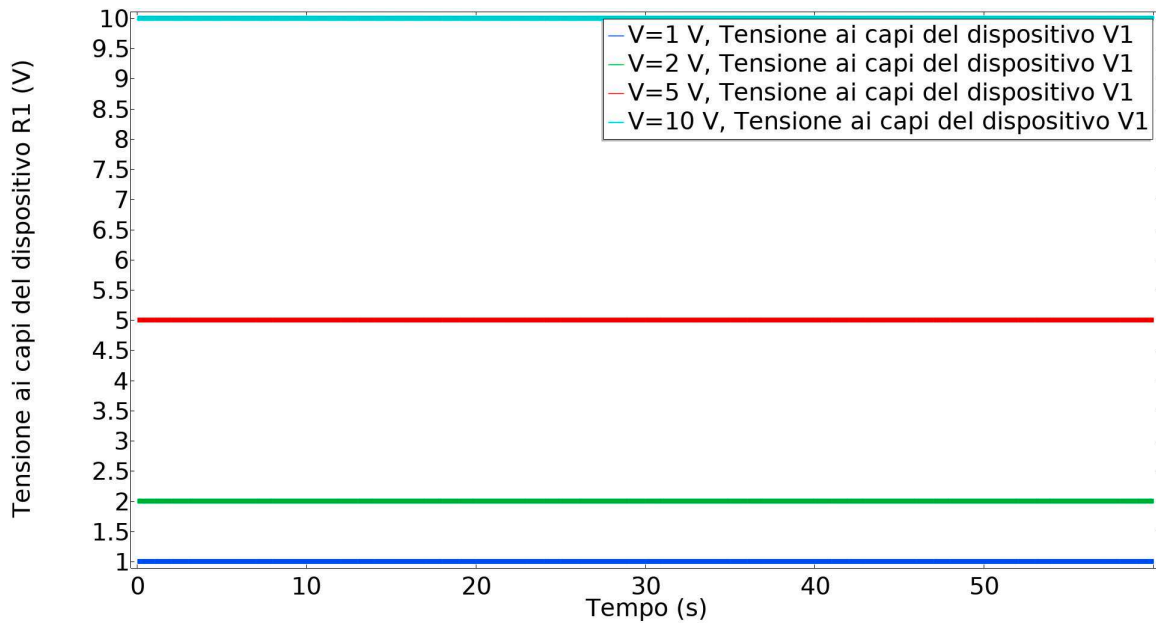


Figura 41: Tensione ai capi di  $R_1$  nel tempo per diversi valori di tensione

Dopo aver verificato che il collegamento del potenziostato non influisce sul corretto funzionamento dei due circuiti precedentemente analizzati, ho proceduto con uno studio più avanzato, focalizzato sull'analisi di una cella 2D di base che potesse riportare risultati simili a quelli sperimentali ottenuti con un sensore DropSens, sulla linea guida di un precedente studio svolto nei laboratori da un collega.

Per questo scopo, ho utilizzato un modello di potenziostato più complesso, sebbene il suo principio di funzionamento rimanesse invariato rispetto ai circuiti precedenti (figure 35 e 36).

## 4.4 Cella di riferimento

La configurazione di partenza prevede l'implementazione di una cella 2D che permetta di ottenere risultati simulati in linea con quelli ottenuti sperimentalmente con un sensore screen-printed DropSens.

### 4.4.1 Definizione dei parametri generali

In primo luogo, ho definito tutti i parametri che caratterizzano lo studio nella sezione *Definizioni globali* e suddivisi in diverse sezioni relative a diverse componenti dello studio.

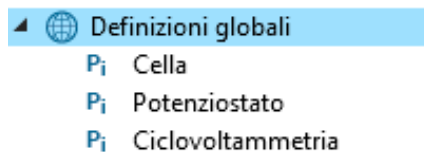


Figura 42: Raccolta dei parametri suddivisi in sezioni

I parametri contenuti nella sezione *Cella* sono tutti i parametri legati agli aspetti chimici, fisici e geometrici della cella. I parametri nel dettaglio sono:

- $T$ : *Temperatura* di riferimento per lo studio, posta a  $293.15\text{ K}$  (equivalente a  $25^\circ\text{ C}$ );
- $i_0$ : *Densità di corrente iniziale* di  $2\text{ A/m}^2$ ;
- $E_0$ : *Potenziale di equilibrio* della reazione RedOx, posto a  $0\text{ mV}$ ;
- $\alpha_a$ : *Coefficiente di simmetria anodico*, presente nell'equazione di Randles-Sevcik, posto a 0.5. Può essere definito come la frazione dello spessore del doppio strato elettrico che deve essere oltrepassata dai portatori di carica per raggiungere lo stato attivato. La somma del coefficiente di simmetria anodico e del coefficiente di simmetria catodico è sempre uguale a 1 ;
- $\alpha_c$ : *Coefficiente di simmetria catodico*, posto a 0.5, ovvero a  $1 - \alpha_a$ ;
- $D_{Red}$ : *Coefficiente di diffusione della specie ridotta*, posto a  $10^{-9}\text{ m}^2/\text{s}$ . Parametro che influisce sulla mobilità della specie all'interno della soluzione;
- $D_{Ox}$ : *Coefficiente di diffusione della specie ossidata*, posto a  $10^{-9}\text{ m}^2/\text{s}$ ;
- $c_{bulk}$ : *Concentrazione delle specie nel bulk*, posta a  $10\text{ mM}$ ;
- $Cdl$ : *Capacità di doppio strato*, posta a  $0.2\text{ F/m}^2$ ;
- $d$ : *Spessore fuori piano* di  $10\text{ mm}$ , ovvero il parametro che permette di definire la superficie dell'elettrodo per la simulazione 2D. L'area superficiale sarà quindi definita come la dimensione dell'elettrodo moltiplicata per lo spessore fuori piano. In questo caso  $A = 10\text{ mm} \times 4\text{ mm} = 40\text{ mm}^2$ .

I parametri contenuti nella sezione *Potenzio stato* sono tutti i parametri interni del circuito potenziostato, già trattato al capitolo 4.3.

I parametri contenuti nella sezione *Ciclovoltammetria* sono relativi alle impostazioni dello studio di simulazione di una ciclovoltammetria a scansione lineare che, assieme alla EIS, è una delle due misure principali che è possibile effettuare con un sensore elettrochimico. I parametri nel dettaglio sono:

- $V_{CV}$ : *Ampiezza del potenziale applicato*, posto 0.4 V;
- $sr$ : *Sweep rate*, di valore 100 mV/s, parametro che indica la velocità con cui viene fatto variare il segnale triangolare;
- $t_{CV} = 2 * V_{CV} / sr = 8$  s: *Tempo di un ciclo* di ciclovoltammetria.

Per concludere, ho definito il segnale triangolare che rappresenta la variazione del potenziale nel tempo. Viene definito come  $V_{signal} = V_{CV} * \text{triang}(t * 1/t_{CV})$ , dove  $t$  è la variabile interna di COMSOL che rappresenta il tempo della simulazione.

#### 4.4.2 Definizione della geometria

In questo studio ho introdotto una importante semplificazione di cui bisogna tenere conto. Infatti la cella viene semplificata in una geometria 2D, come se si trattasse di una sezione trasversale del nostro sensore. L'area superficiale degli elettrodi viene definita con il parametro  $d$ , descritto nella sezione 4.4.1.

La geometria viene implementata nella sezione *Geometria* della nuova componente.

La struttura della cella è definita da due elementi geometrici principali: la soluzione (bulk) e gli elettrodi (working, counter e reference).

1. la soluzione, la regione del sensore che ospita il drop di soluzione da analizzare, è definita da un quadrato di lato 1 cm;
2. Gli elettrodi sono composti a loro volta da due componenti: l'elettrodo vero e proprio ed il terminale a cui esso è collegato. I tre elettrodi sono geometricamente identici e vengono ruotati e posizionati centrati su tre dei quattro lati del quadrato rappresentante il bulk. Il rettangolo che definisce l'elettrodo è 4 mm × 1 mm, mentre il terminale associato è 2 mm × 1 mm.

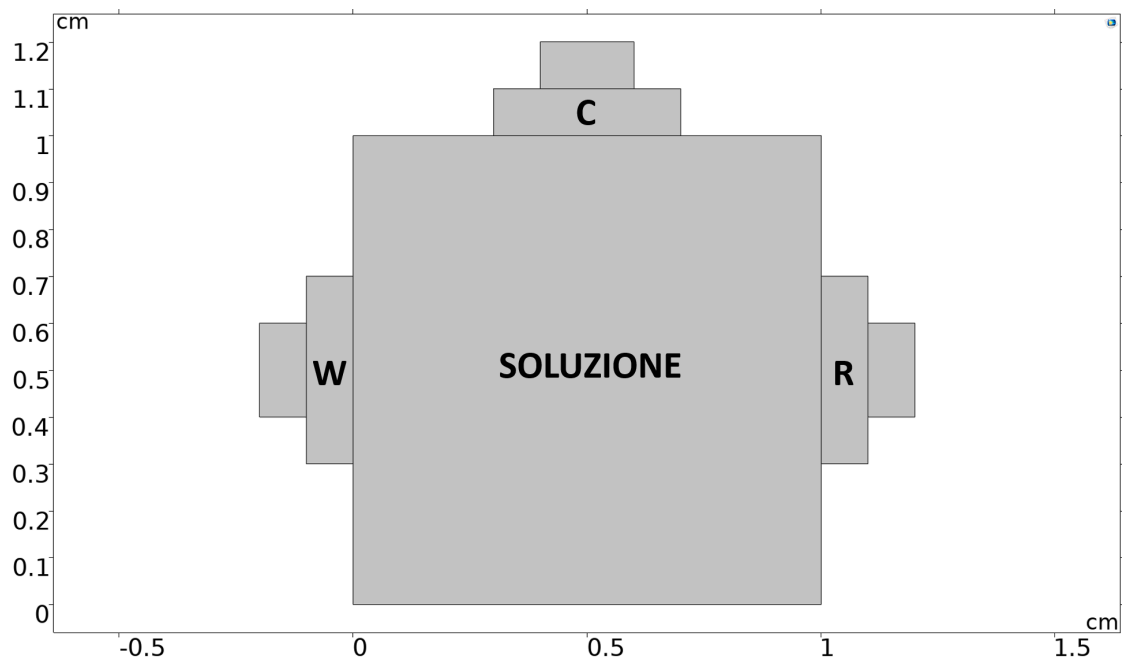


Figura 43: Geometria della cella base.

#### 4.4.3 Definizione dei materiali

Nella sezione *Materiali* è possibile scegliere i materiali da assegnare alle diverse componenti geometriche all'interno una vasta libreria predefinita di COMSOL, oppure l'utente può definire dei materiali custom. I materiali contengono i valori specifici delle proprietà fisico-chimiche che poi vengono utilizzate all'interno delle diverse fisiche implementate per la simulazione.

Per le mie simulazioni ho definito due materiali: il *metallo*, che rappresenta il materiale di realizzazione degli elettrodi e il *PBS*, o *phosphate-buffered saline*, ovvero l'elettrolita di supporto in cui viene diluito il nostro analita redox di interesse.

Normalmente gli elettrodi di una cella elettrochimica non sono tutti composti dello stesso materiale, infatti il reference è solitamente realizzato in argento; tuttavia per questi studi ho scelto di introdurre questa semplificazione, definendo un generico metallo da applicare a tutti e tre gli elettrodi.

Ciò che è importante definire per i nostri studi è la diversificazione della conduttività elettrica. Per il PBS è stata scelta una conducibilità elettrica  $\sigma_{PBS} = 1.6 \text{ S/m}$ , mentre per il metallo viene definita come  $\sigma_m = 10^7 \text{ S/m}$ . Entrambi i mezzi hanno permittività relativa  $\epsilon_r = 1$ .

#### 4.4.4 Definizione delle fisiche

Come già anticipato i moduli utilizzati per la definizione della cella sono due, ovvero il modulo AC/DC e il modulo elettrochimica. In particolare ho utilizzato le seguenti com-

ponenti: *definizione di circuito (cir)*, *correnti elettriche (ec)*, *distribuzione di corrente secondaria (cd)* e *trasporto di specie diluite (tds)*. La definizione di circuito è stata utilizzata per l'implementazione del potenziostato ed è già stata trattata alla sezione 4.3.

La componente *correnti elettriche* riguarda i terminali degli elettrodi. Vengono definite le proprietà di conservazione della corrente e dell'isolamento elettrico. Vengono definiti i tre terminali, uno per elettrodo, e collegati al potenziostato tramite caratteristica I vs V esterna. Il potenziale fornito all'elettrodo viene calcolato a partire da quello fornito ai terminali e posto come variabile  $V_0 = V [V]$  che COMSOL risolverà durante lo studio.

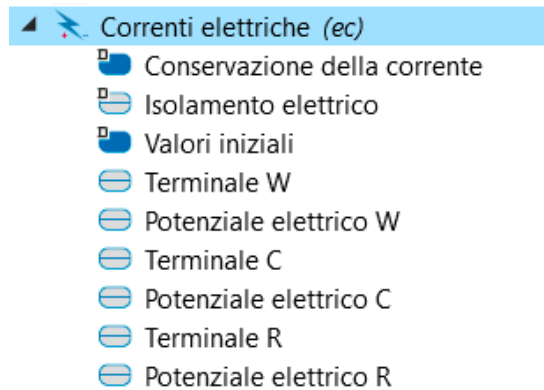


Figura 44: Implementazione componente correnti elettriche

La componente *Distribuzione di corrente secondaria* riguarda tutti i componenti della cella, ad esclusione dei terminali. Viene definita la regione dell'elettrolita, l'isolamento, ovvero i boundaries oltre i quali non si prende in considerazione questo fenomeno e i valori iniziali del potenziale elettrico ed elettrolitico,  $phis$  e  $phil$  rispettivamente, che vengono posti a  $0 V$ .

Successivamente, per ogni elettrodo viene definito il potenziale elettrico al contorno, posto a  $V$ , e le proprietà della superficie interna. Viene quindi inserito il valore della capacità di doppio strato da noi scelto e i parametri della reazione agli elettrodi. La cinetica viene definita come dipendente dalla concentrazione e vengono inseriti i parametri facenti riferimento alla densità di corrente di scambio, coefficienti di trasferimento anodico e catodico e concentrazioni delle specie RedOx. Il potenziale di equilibrio è posto a  $E0$ .

La densità di corrente viene calcolata come:

$$i_{loc} = i_0 \left( C_R \cdot e^{\frac{\alpha_a F \eta}{RT}} - C_0 \cdot e^{\frac{-\alpha_c F \eta}{RT}} \right).$$

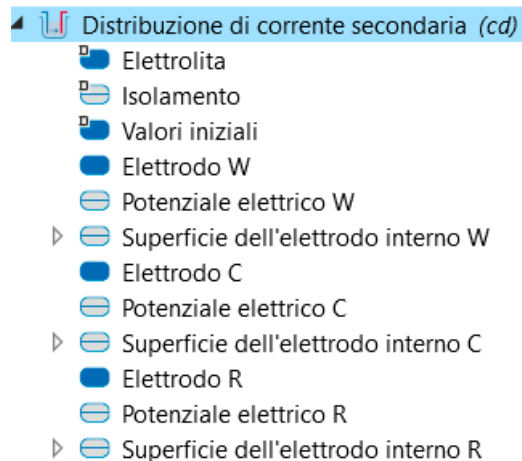


Figura 45: Implementazione componente Distribuzione di corrente secondaria

La componente *Trasporto di specie diluite* riguarda la componente del bulk.

Nella sezione proprietà di trasporto vengono inseriti i valori dei coefficienti di diffusione delle specie, vengono poi definiti i boundaries come nelle altre fisiche.

Per ognuno dei tre elettrodi viene definito l'accoppiamento tra superficie dell'elettrodo ed elettrolita, selezionando la superficie in questione dalla geometria ed inserendo i coefficienti stechiometrici della relativa reazione redox; viene anche richiesto di inserire la  $i_{loc}$  dello specifico elettrodo, ricavata impostando la distribuzione di corrente secondaria.

Come valori iniziali delle concentrazioni  $C_{Red}$  e  $C_{Ox}$  inseriamo il nostro parametro  $c_{bulk}$  inserito nelle definizioni globali.

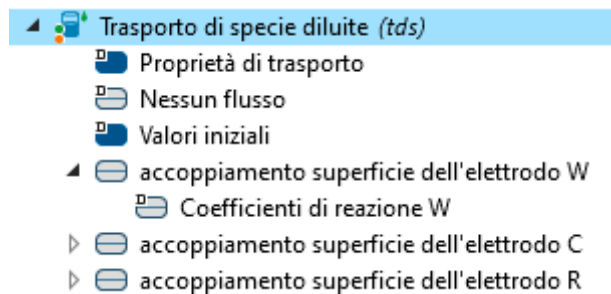


Figura 46: Implementazione componente Trasporto di specie diluite

#### 4.4.5 Definizione della mesh

La mesh ideale è stata realizzata tenendo conto di alcune condizioni al contorno degli esperimenti.

Siamo interessati alla distribuzione delle specie redox all'interfaccia e ai valori di corrente che queste specie vanno ad influenzare. Siamo invece meno interessati ai valori che queste variabili assumono nel bulk della soluzione, zona dove questi rimangono sostanzialmente omogenei e imperturbati. Lo stesso vale per gli elettrodi, in quanto i valori di corrente e potenziale all'interno di essi sono omogenei e, in ogni caso, non di nostro interesse.

Ho provato tre diverse opzioni di meshing: *strato limite*, *distribuzione* e *infittisci*.



**Strato limite** Una mesh *Strato limite* è una mesh con distribuzione densa di elementi nella direzione normale lungo confini specifici. Questo tipo di mesh viene generalmente utilizzata per problemi di flusso dei fluidi per risolvere gli strati limite sottili.

Impostazioni vertici:

- Selezionare *Splitting* (impostazione predefinita) per introdurre le suddivisioni dello strato limite in corrispondenza degli angoli acuti.
- Selezionare *Trimming* per rifinire la maglia dello strato limite in corrispondenza degli angoli acuti. Nei campi "Angolo minimo" e "Angolo massimo" si specificano, rispettivamente, l'angolo minimo e l'angolo massimo tra i confini adiacenti dello strato limite affinché si verifichi il trimming.
- Selezionare *Nessuno* per non utilizzare alcun trattamento speciale negli angoli acuti

Nel campo *Decremento massimo dello strato* è possibile specificare la differenza massima del numero di strati limite tra punti vicini ai confini dello strato limite.

Selezionare la casella di controllo *Transizione di raccordo tra le mesh interne* per attenuare la transizione delle dimensioni degli elementi dalla mesh dello strato limite alla mesh interna. È possibile specificare il numero di iterazioni di smussamento nel campo *Numero di iterazioni*.

Nel campo *Profondità massima dell'elemento da elaborare* è possibile specificare la profondità massima dell'elemento, dall'interfaccia dello strato limite, per i punti della mesh da smussare.

**Distribuzione** Per l'opzione distribuzione si specifica la distribuzione degli elementi mesh lungo un bordo. Esistono tre tipi principali di metodi di distribuzione selezionabili dall'elenco *Tipi di distribuzione*:

1. *Esplicita* per utilizzare una distribuzione di elementi esplicita definita dall'utente. Per definire la distribuzione degli elementi della mesh, immettere un'espressione con valori vettoriali che definisca una sequenza strettamente crescente di numeri non negativi, specificando i valori relativi della lunghezza dell'arco dei vertici della mesh lungo il bordo o il confine.
2. *Numero fisso di elementi* per utilizzare un numero fisso di elementi mesh. Questa è l'opzione predefinita.
3. *Predefinito* per specificare le proprietà di un metodo di distribuzione predefinito che può essere una sequenza geometrica (dimensione degli elementi in aumento o diminuzione esponenziale) o una sequenza aritmetica (distanza uguale tra gli elementi).

**Infittisci** Dall'elenco *Metodo di infittimento*, selezionare *Infittimento regolare* o *Dividi lato più lungo*. Il metodo di infittimento regolare biseca ogni bordo dell'elemento. Il risultato sono  $2^n$  (*dimensione dell' elemento*) nuovi elementi dello stesso tipo. Ad esempio, un triangolo viene diviso in quattro triangoli. Il metodo di raffinamento del lato più lungo biseca il bordo più lungo di ogni elemento. Questo metodo non è generalmente adatto alle mesh non complesse, perché il raffinamento distrugge la natura strutturata di tali mesh.

Scegliere il numero di raffinamenti consecutivi della maglia dall'elenco *Numero di raffinamenti* (il valore predefinito è 1).

Selezionare *Specifica volume di delimitazione* per affinare la mesh solo all'interno di un rettangolo.

Di seguito vengono riportate le immagini delle diverse tipologie di mesh applicate alla nostra cella 2D.

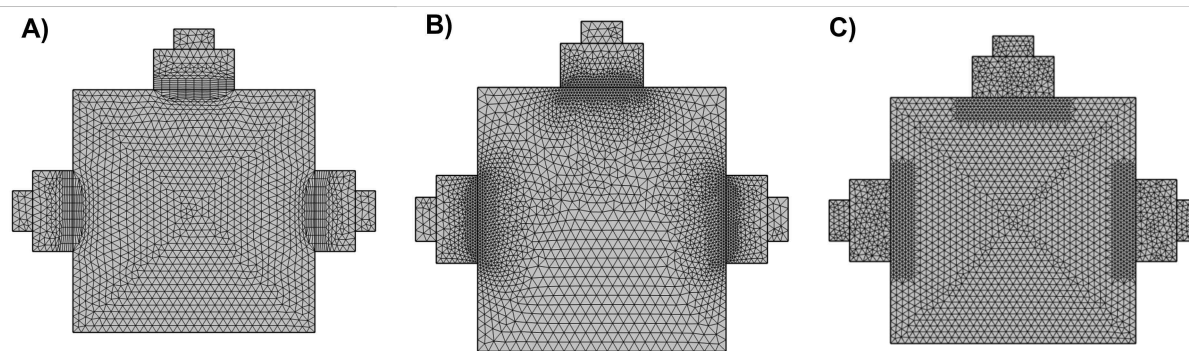


Figura 47: Mesh di prova. **A)** Opzione *strato limite*; **B)** Opzione *distribuzione*; **C)** Opzione *infittisci*.

Tra le tre tipologie di mesh, la più efficace in termini di raffinamento e comodità di adattamento è quella ottenuta con l'opzione *infittisci*. Infatti possiamo andare a definire una box di infittimento nell'esatta regione di nostro interesse, ovvero la regione vicina agli elettrodi, dove si accumulano le specie redox e avvengono le reazioni di ossidoriduzione e le interazioni con il doppio strato.

Sappiamo che nella nostra cella la corrente scorre esclusivamente da Working a counter e che il potenziale imposto tra working e reference è costante; pertanto le zone di geometria che richiedono un maggiore infittimento della mesh sono le interfacce di W e C e, in minor parte, il bulk della cella.

L'efficacia di questa mesh viene confermata visionando i grafici ottenuti a fine simulazione e comparandoli con esperimenti reali. Un ulteriore studio svolto successivamente riguardante la posizione dell'elettrodo di reference (vedi 5.1), aggiunge altre informazioni che confermano la validità della scelta.

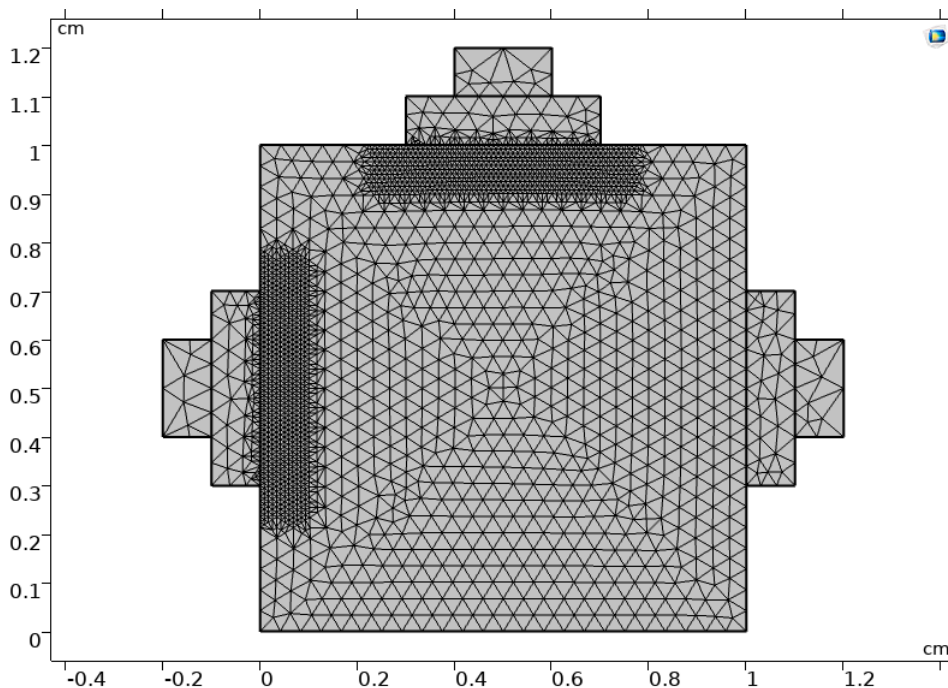


Figura 48: Mesh finale della cella 2D base. L'infittimento generale è stato ridotto al fine di visualizzare meglio la differenza di mesh tra bulk e regioni vicine agli elettrodi.

#### 4.4.6 Definizione della tipologia di studio

Ho eseguito degli studi variando diversi parametri. In particolare si sono valutati gli effetti sulla corrente di picco catodico della concentrazione di bulk  $c_{bulk}$ , spessore fuori piano  $d$ , sweep rate  $sr$ , coefficiente di diffusività della specie ridotta/ossidata  $D_{Red}/D_{Ox}$  e densità di corrente iniziale  $i_0$ .

Inoltre ho valutato le tre condizioni di reversibilità della reazione elettrochimica, indicate nella sezione 3.3.2.

**Transitorio** Lo studio *Transitorio* viene utilizzato quando le variabili dello studio cambiano nel tempo. L'impostazione predefinita è *Manuale*, il che significa che viene utilizzato l'elenco dei tempi definito nel campo *Tempi*. Si seleziona poi un'unità di tempo dall'elenco (default:  $s$ ) per utilizzare un'unità di tempo conveniente per l'arco temporale della simulazione. Quindi, nel campo *Tempi*, viene specificato l'intervallo di tempo per l'output della simulazione, utilizzando l'unità di tempo selezionata. È possibile digitare un elenco crescente di singoli valori, oppure utilizzare l'operatore di intervallo, ad esempio  $range(0, 0.1, 1.5)$ , che fornisce intervalli di tempo da 0 a 1.5  $s$  con una dimensione di passo di 0.1.

Dall'elenco *Tolleranza*, scegliere *Controllato dalla fisica* (l'impostazione predefinita) per utilizzare la tolleranza suggerita dalla fisica. Si sceglie invece *Controllata dall'utente* per sovrascrivere la tolleranza relativa suggerita con un valore inserito dall'utente nel campo *Tolleranza relativa*.

Le impostazioni della tolleranza controllano i passi temporali interni del solutore, pertan-

to la selezione di passi temporali ampi per i tempi di uscita non influisce sulla precisione del passo temporale.

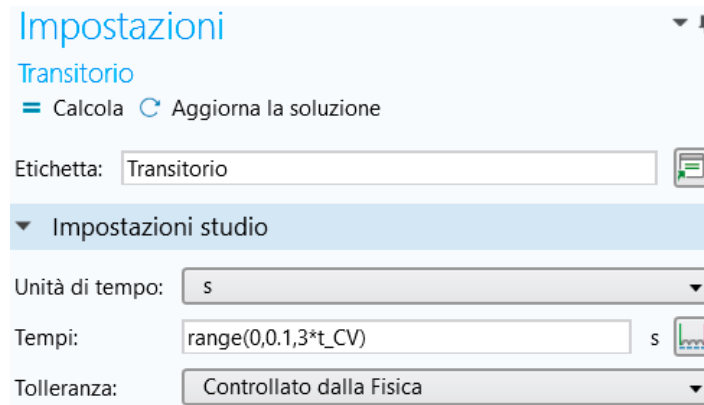


Figura 49: Impostazione dello studio transitorio. Per le nostre simulazioni si è scelta una scala di tempi che va da 0 a  $3 * t_{CV}$  [s] con passo 0.1, quindi si interrompe la ciclovoltammetria al completamento di tre cicli di sweep.

**Sweep parametrico** Per svolgere più simulazioni con variazione di uno o più parametri è possibile inserire all'interno della sezione dello studio uno sweep parametrico, per trovare la soluzione a una sequenza di problemi stazionari o dipendenti dal tempo. Lo sweep parametrico può includere più parametri indipendenti direttamente per uno sweep multi-parametrico completo. Utilizzare l'opzione *Tipo di sweep* per specificare il tipo di sweep da eseguire. Il tipo *Combinazioni specificate* (predefinito) risolve per un certo numero di combinazioni di valori, mentre il tipo *Tutte le combinazioni* risolve per tutte le combinazioni di valori.

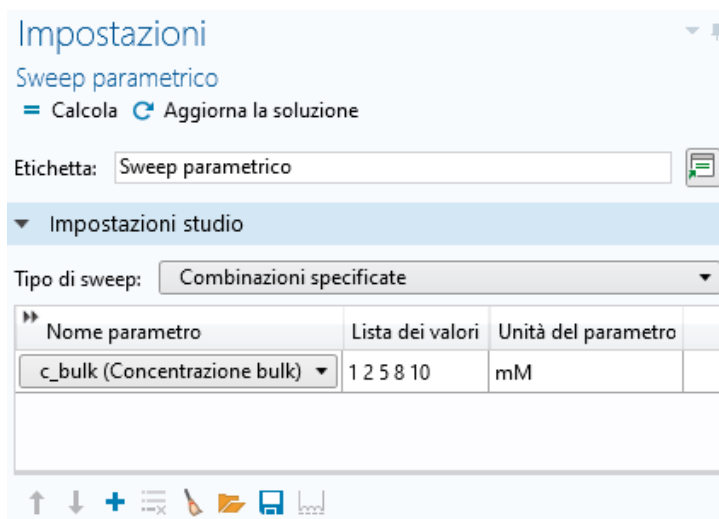


Figura 50: Esempio di sweep parametrico. In questo caso viene variato il parametro  $c_{bulk}$ , che assumerà i valori contenuti nella lista dei valori (1, 2, 5, 8, 10 [mM]).

#### 4.4.7 Risultati

Il ramo *Risultati* dell'albero dei modelli contiene strumenti per la post-elaborazione e l'analisi dei risultati delle simulazioni, tra cui visualizzazioni, animazioni, analisi dei dati e rapporti.

Nella sezione *Dataset* sono contenuti i risultati derivati dai vari studi eseguiti all'interno dello stesso script.

Nella sezione *Valori derivati* è possibile integrare o calcolare la media, il massimo o il minimo di qualsiasi quantità per calcolare quantità derivate.

I valori vengono visualizzati in una tabella nella finestra *Tabelle*, dove sono disponibili diverse opzioni per la precisione e la notazione dei valori numerici.



Figura 51: Sezione Risultati di COMSOL

Sotto questa sezione compariranno i plot dei valori di nostro interesse. Alcuni verranno prodotti di default dalla simulazione sulla base delle fisiche utilizzate; nel nostro caso la simulazione produrrà dei plot 2D dove viene visualizzata la geometria della cella con sovrapposte le distribuzioni di concentrazione delle specie Redox, potenziale elettrolitico, densità di corrente, potenziale dell'elettrodo rispetto alla terra e potenziale all'elettrodo rispetto al riferimento.

Possiamo ricavare dei plot 1D per altri valori di nostro interesse, in particolare per visualizzare la variazione di potenziale e corrente nel tempo e la ciclovoltammetria associata.

I valori dei grafici possono poi essere esportati esternamente come file *.txt* ed essere letti su Matlab tramite script per ulteriori elaborazioni.

Pendiamo per esempio la configurazione base della cella con parametri settati come indicato nel capitolo 4.4.1. Di seguito vengono riportati i grafici estratti da COMSOL ed elaborati in Matlab di tensione, corrente e ciclovoltammetria.

In prima approssimazione possiamo pensare al picco catodico come il valore massimo assunto dalla corrente passante per l'elettrodo di working, viceversa il picco anodico come il valore di corrente minima. Possiamo estrarre quindi questi valori dal grafico della ciclovoltammetria per trovare i tempi a cui avvengono picco catodico ed anodico ed estrarre i relativi valori di tensione di picco anodico e catodico.

## Valori estratti dalle ciclovoltammetrie

Oltre ai tempi di picco catodico ed anodico ho estratto anche i tempi relativi al becco negativo (quando la tensione raggiunge il valore minimo ed inizia a risalire verso il massimo) e il punto medio di risalita, ovvero il potenziale di equilibrio.

Per questa configurazione otteniamo i seguenti valori:

- *Potenziale di equilibrio:* 16 s
- *Picco anodico:* 16.9 s;  $I_{pa} = -1.7132 \text{ mA}$ ;  $V_{pa} = 182 \text{ mV}$
- *Picco catodico:* 20.9 s;  $I_{pc} = 1.7324 \text{ mA}$ ;  $V_{pc} = -182 \text{ mV}$
- *Becco negativo:* 22 s

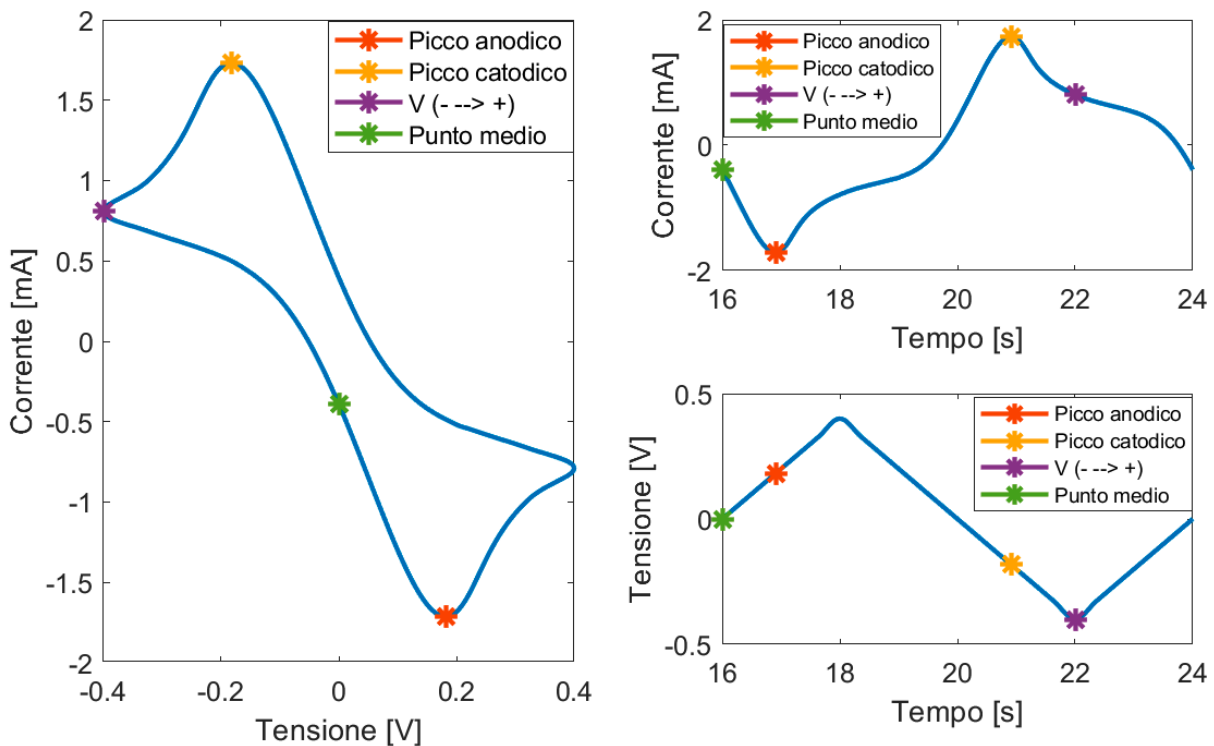


Figura 52: A sinistra: grafico ciclovoltammetria; in alto a destra: grafico andamento della corrente attraverso W nel tempo; in basso a destra: andamento tensione applicata tra W e R nel tempo. I valori sono estratti dal terzo ciclo di ciclovoltammetria.

In ogni grafico vengono indicati picco anodico, picco catodico, becco negativo e punto medio di risalita.

## Grafici 2D

Di seguito vengono riportati alcuni grafici 2D generati automaticamente al termine delle simulazioni. In particolare abbiamo il grafico del potenziale elettrolitico, densità di corrente nell'elettrolita, potenziale rispetto al riferimento adiacente e concentrazione della specie Red.

In aggiunta ai plot generati ho inserito anche quelli delle componenti x e y del campo elettrico, che, come verrà mostrato più avanti, permetterà di comprendere meglio un fenomeno fisico presente all'interno della cella.

Nei primi cicli di ciclovoltammetria, il sistema elettrochimico può non essere ancora stabilizzato. Questo significa che la superficie dell'elettrodo, i componenti chimici coinvolti nella reazione e le condizioni del mezzo elettrolitico potrebbero subire variazioni iniziali. Ad esempio, l'elettrodo potrebbe richiedere alcuni cicli per raggiungere una superficie attiva stabile o per rimuovere eventuali impurità o ossidi presenti sulla sua superficie. Mostrare la curva al terzo ciclo significa quindi assicurarsi che il sistema abbia raggiunto uno stato stazionario, in cui le condizioni di reazione sono ripetibili.

Tutti i seguenti grafici sono stati estratti al raggiungimento del picco anodico al terzo ciclo, quindi a 16.9 s.

L'interpretazione dei singoli grafici verrà portata avanti nei successivi studi, qui sono posti solo per prima presentazione.

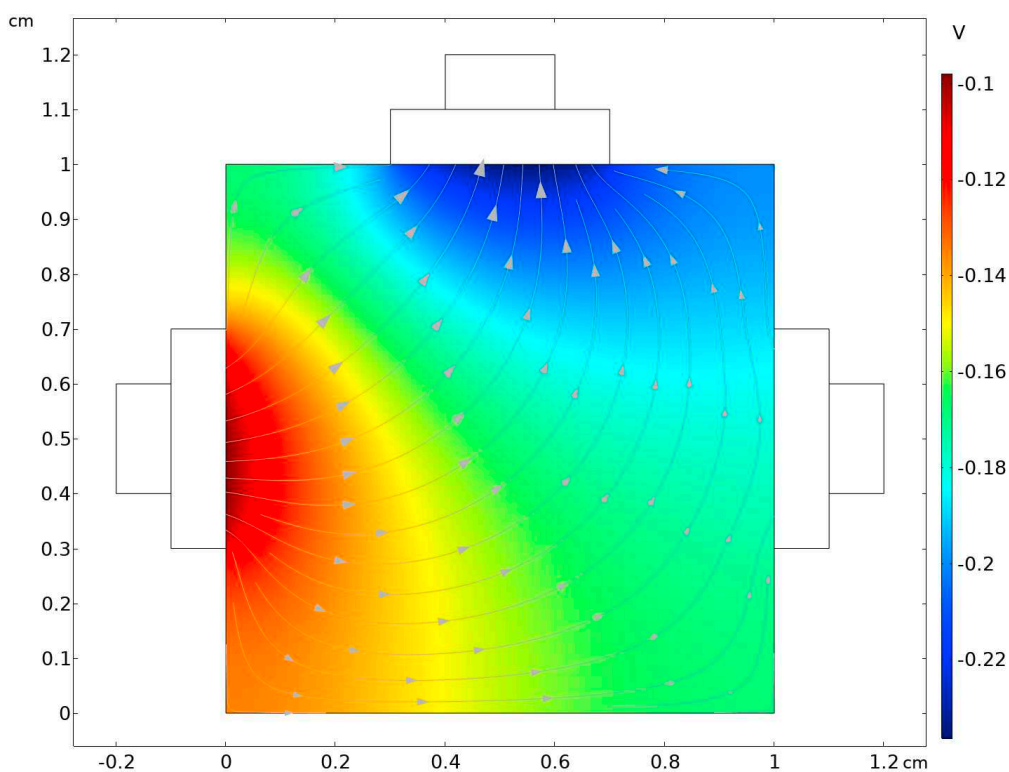


Figura 53: Distribuzione potenziale elettrolitico al picco anodico.

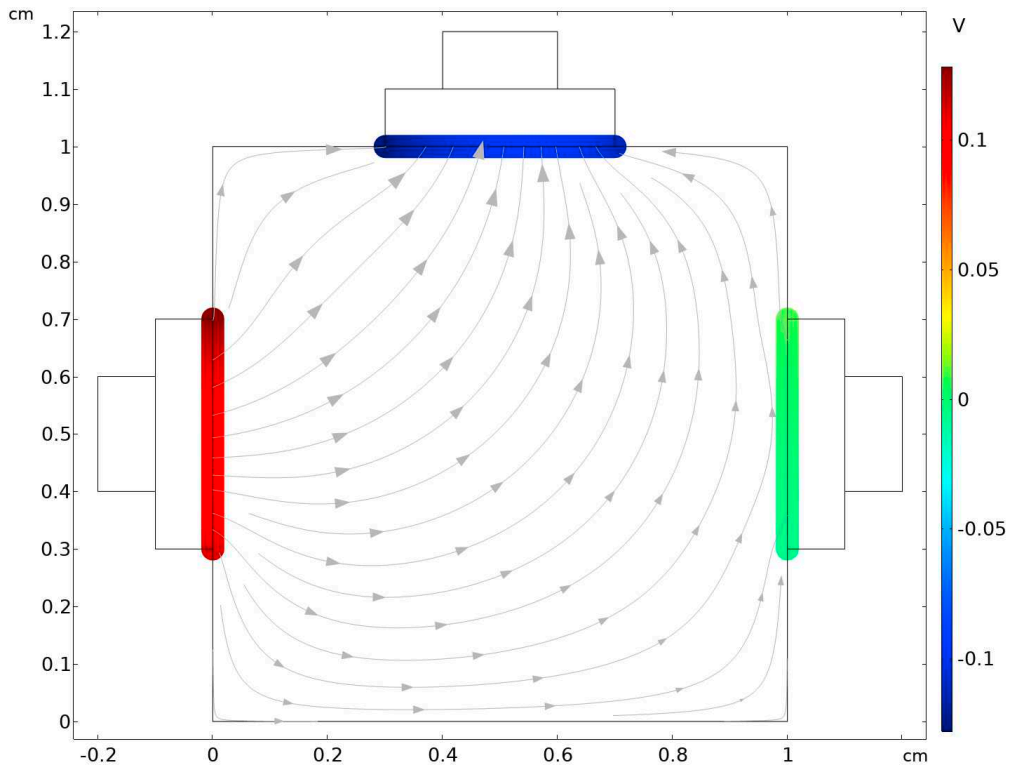


Figura 54: Potenziale all'elettrodo rispetto al riferimento adiacente al picco anodico.

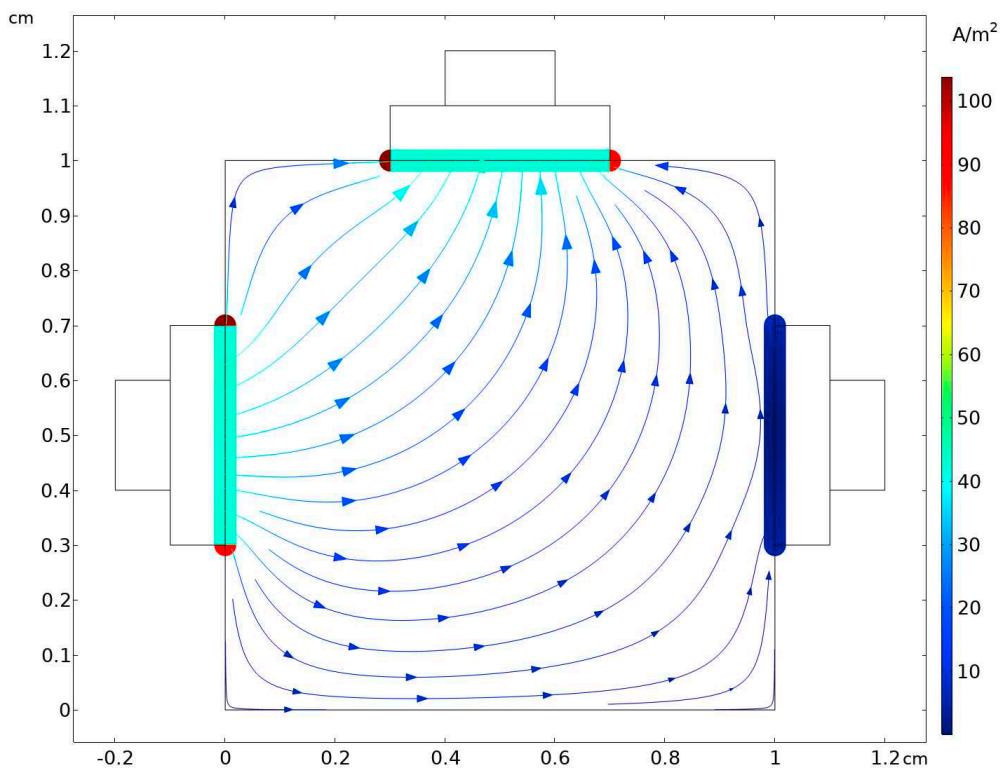


Figura 55: Densità di corrente nell'elettrolita al picco anodico.



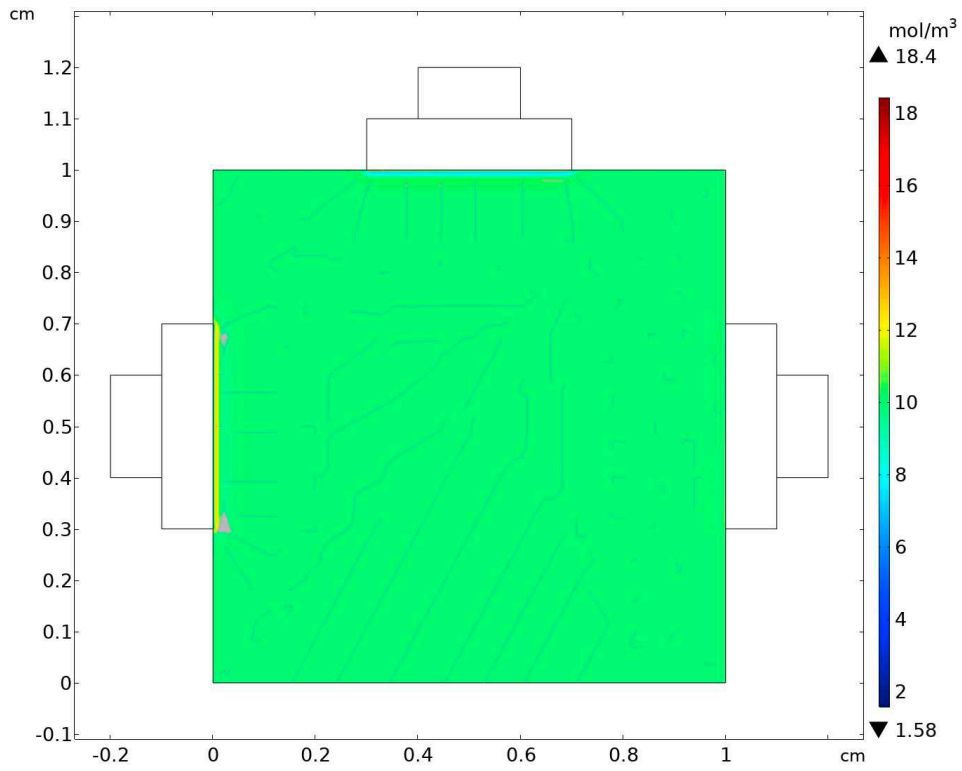


Figura 56: Concentrazione specie Red al picco anodico.

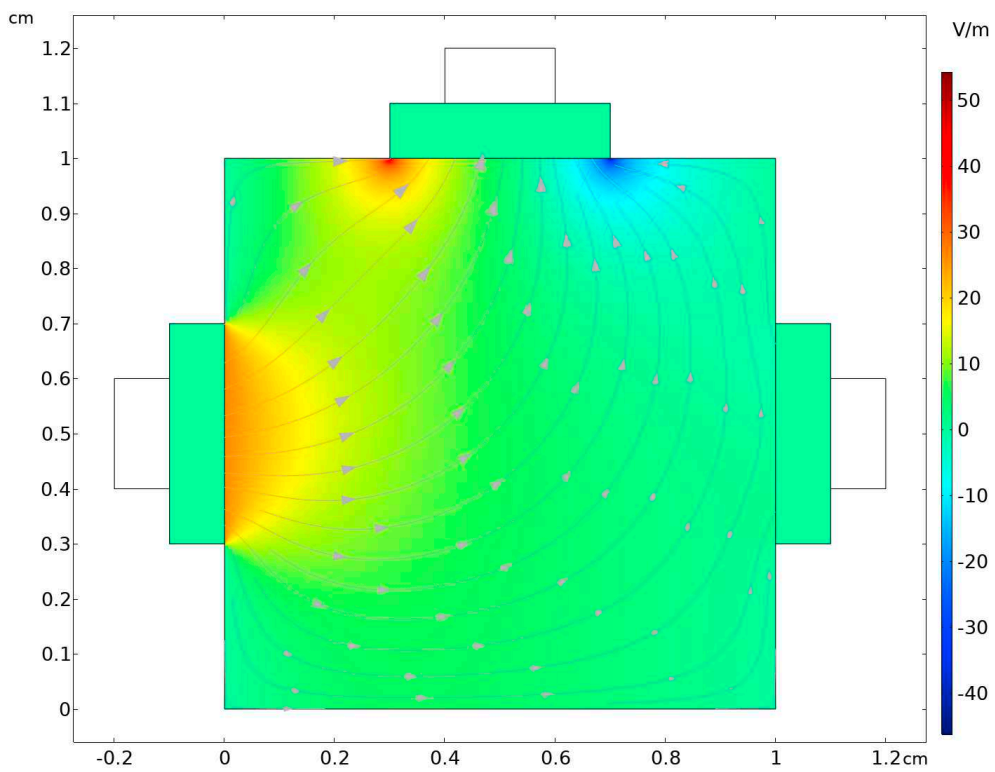


Figura 57: Componente x del campo elettrico al picco anodico.

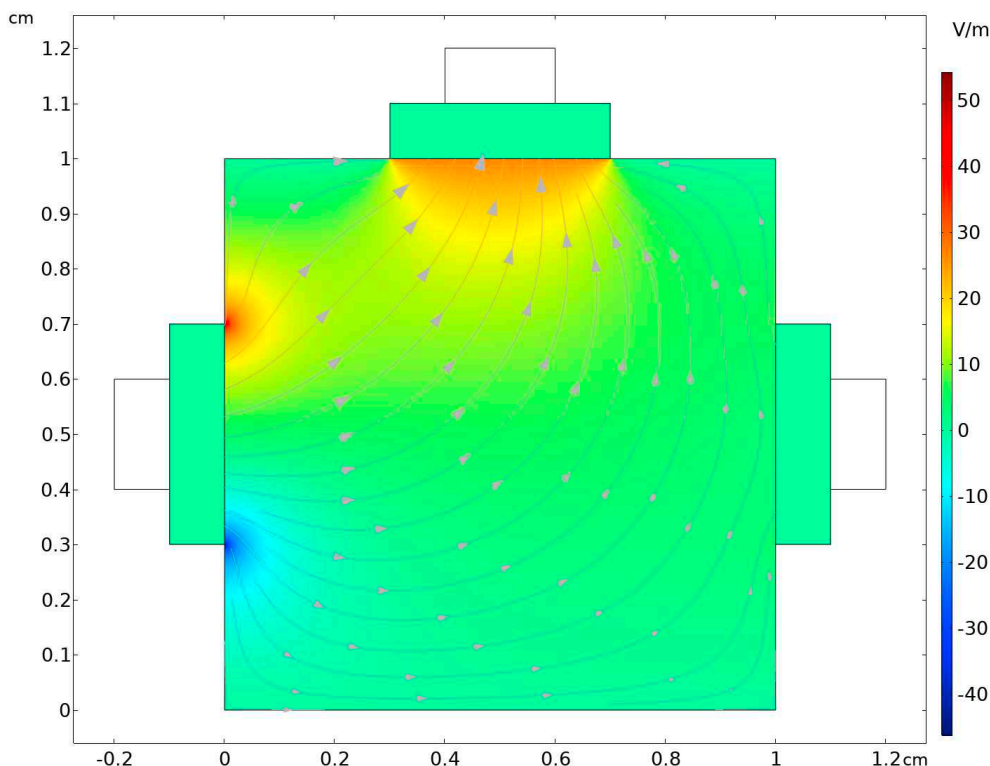


Figura 58: Componente  $y$  del campo elettrico al picco anodico.

Tornando ai valori estratti precedentemente dalla ciclovoltammetria, si può subito verificare come due delle tre condizioni necessarie per definire una reazione come reversibile siano verificate. Infatti abbiamo che la differenza tra potenziale di picco catodico ed anodico è sostanzialmente nulla e che il rapporto tra corrente di picco catodico ed anodico è di circa 1.

La terza condizione, ovvero la proporzionalità della corrente di picco alla radice dello sweep rate, viene verificata con gli studi effettuati per validare l'equazione di Randles-Sevcik (vedi 3.3.1), che fornisce un modo per correlare la corrente osservata in un esperimento di voltammetria ciclica con le proprietà fisiche e chimiche del sistema elettrochimico.

Partendo dai parametri base della cella, ho impostato degli studi di sweep parametrico; in particolare ho modificato lo spessore fuori piano  $d$ , la concentrazione delle specie redox  $c_{bulk}$ , lo sweep rate  $sr$ , il coefficiente di diffusività delle specie redox  $D_{Red}/D_{Ox}$ .

Come ultimo parametro sono andato anche a modificare la densità di corrente iniziale  $i_0$ , per verificare invece la validità dell'equazione di Butler-Volmer (vedi 3.1), che descrive la relazione tra la corrente elettrochimica e il potenziale applicato in una reazione redox.

**Spessore fuori piano  $d$**  Lo spessore fuori piano  $d$  rappresenta la dimensione uscente dal piano contenente la cella 2D, necessaria per definire la superficie dell'elettrodo.

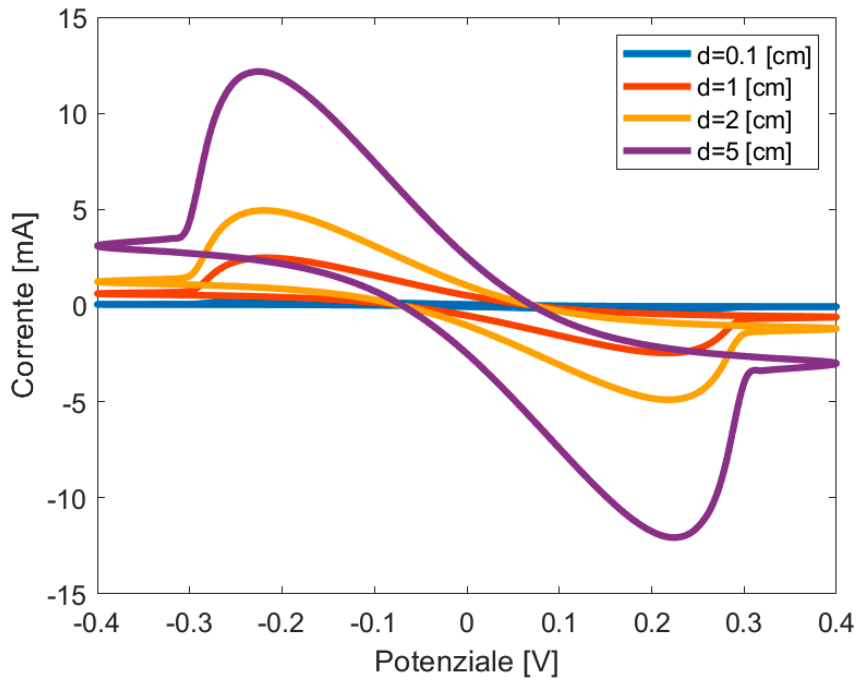


Figura 59: Ciclovoltammetrie (terzo ciclo) per diversi valori di spessore fuori piano  $d$ .

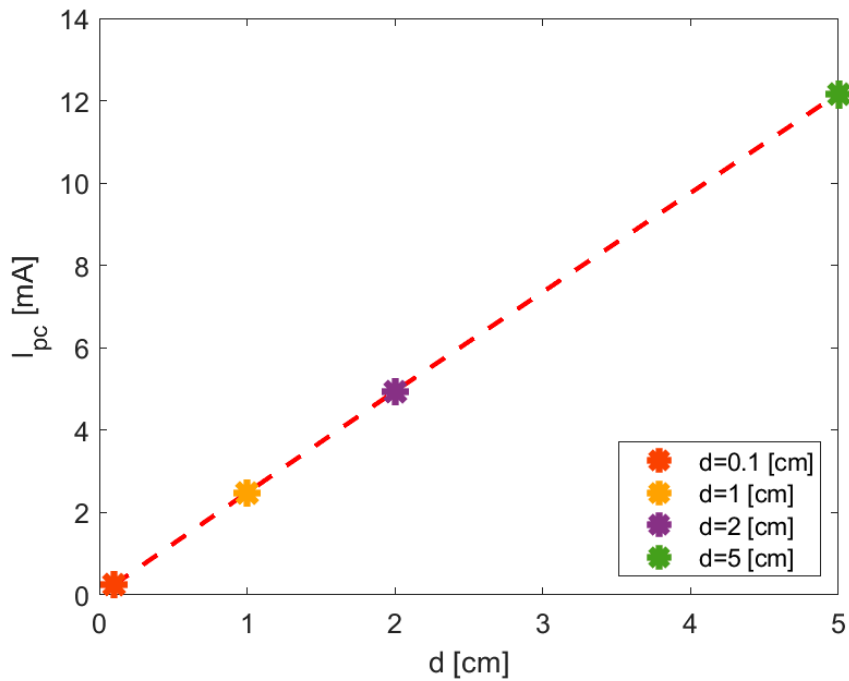


Figura 60: Correnti di picco catodico (espresse in [mA]) in funzione dello spessore fuori piano  $d$  (espresse in [cm]).

**Concentrazione specie Red/Ox  $c_{bulk}$**  La concentrazione  $c_{bulk}$  rappresenta la concentrazione iniziale delle specie Redox nel bulk.

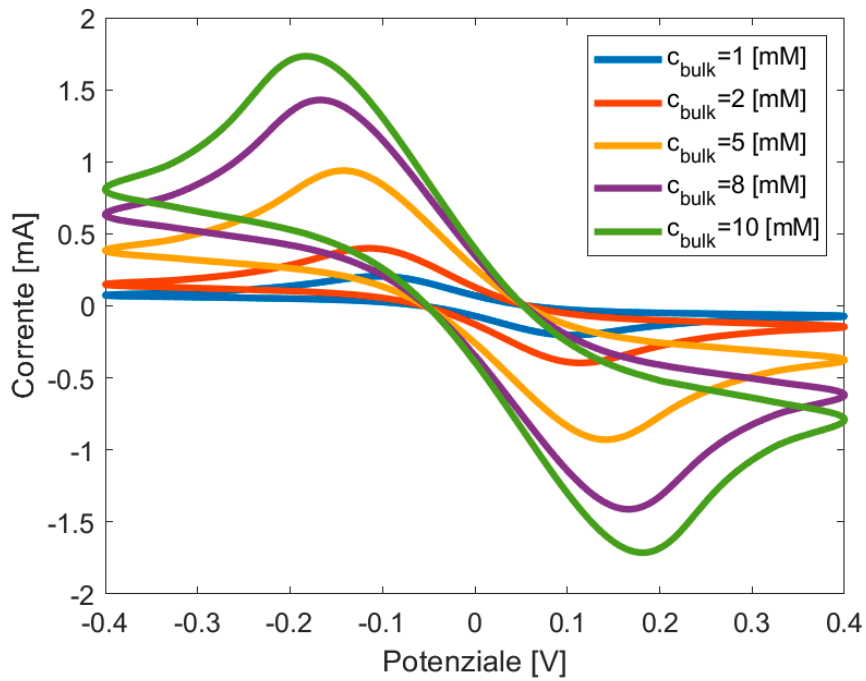


Figura 61: Ciclovoltammetrie (terzo ciclo) per diversi valori di concentrazione  $c_{bulk}$ .

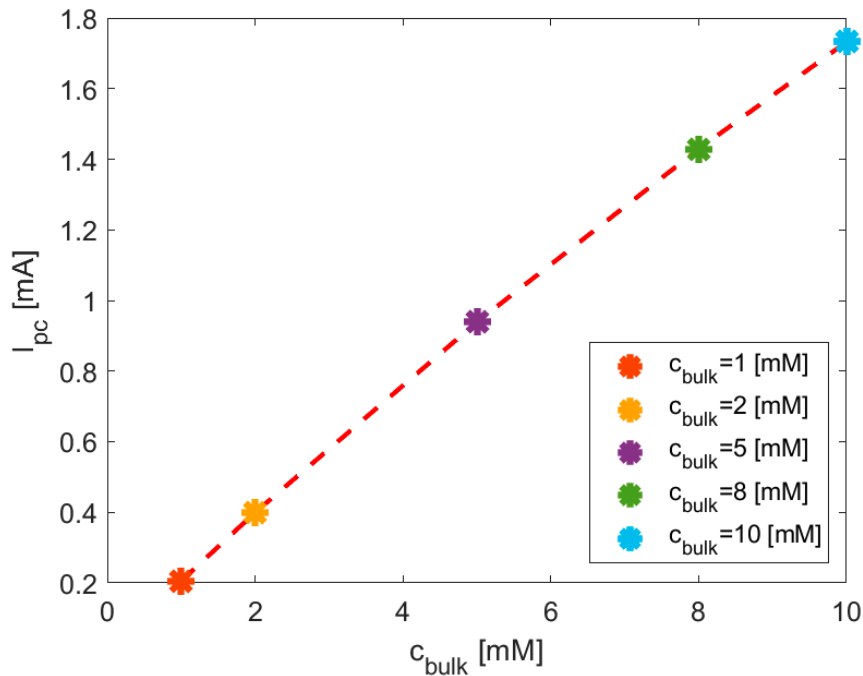


Figura 62: Correnti di picco catodico (espresse in mA) in funzione della concentrazione  $c_{bulk}$  (espressa in mM).

**Sweep rate  $sr$**  Lo sweep rate  $sr$  rappresenta il tasso di variazione del potenziale applicato nel tempo, espresso in  $[mV/s]$

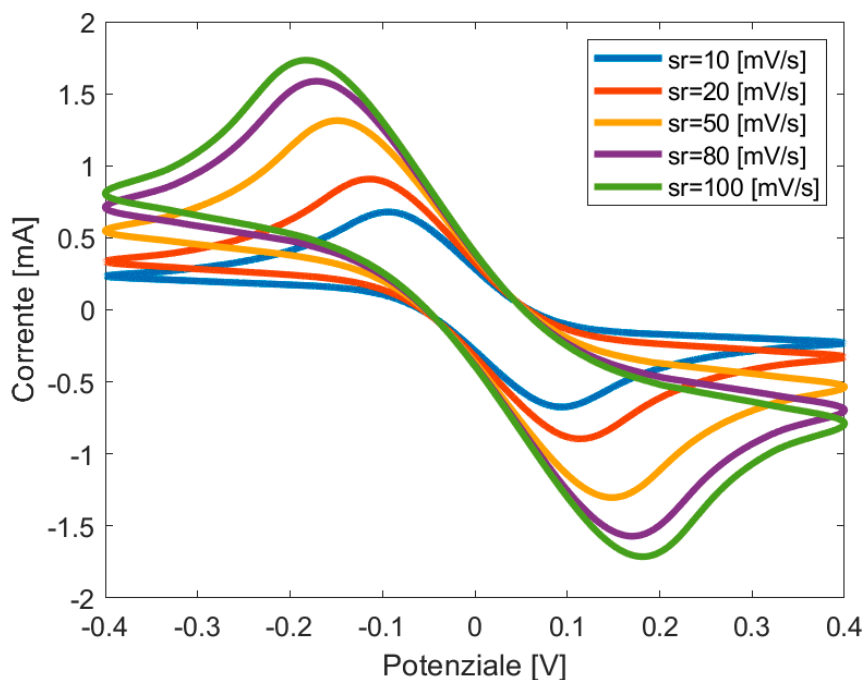


Figura 63: Ciclovoltammetrie (terzo ciclo) per diversi valori di sweep rate  $sr$ .

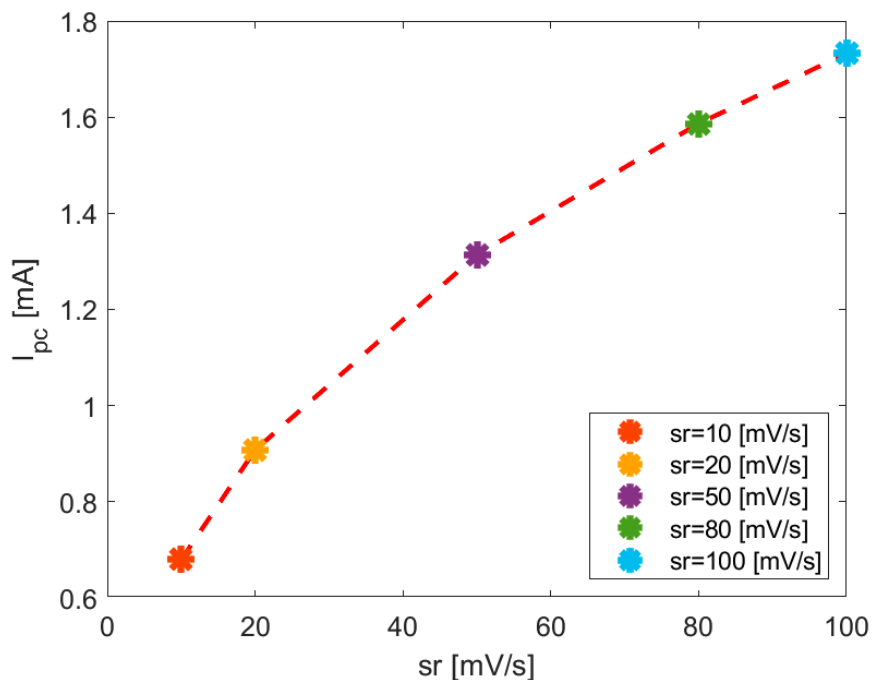


Figura 64: Correnti di picco catodico (espresse in mA in funzione dello sweep rate  $sr$  (espresso in  $mV/s$ )).

**Coefficiente di diffusività delle specie Redox  $D_{Red}/D_{Ox}$**  Rappresenta la velocità con cui le specie diffondono nel mezzo.

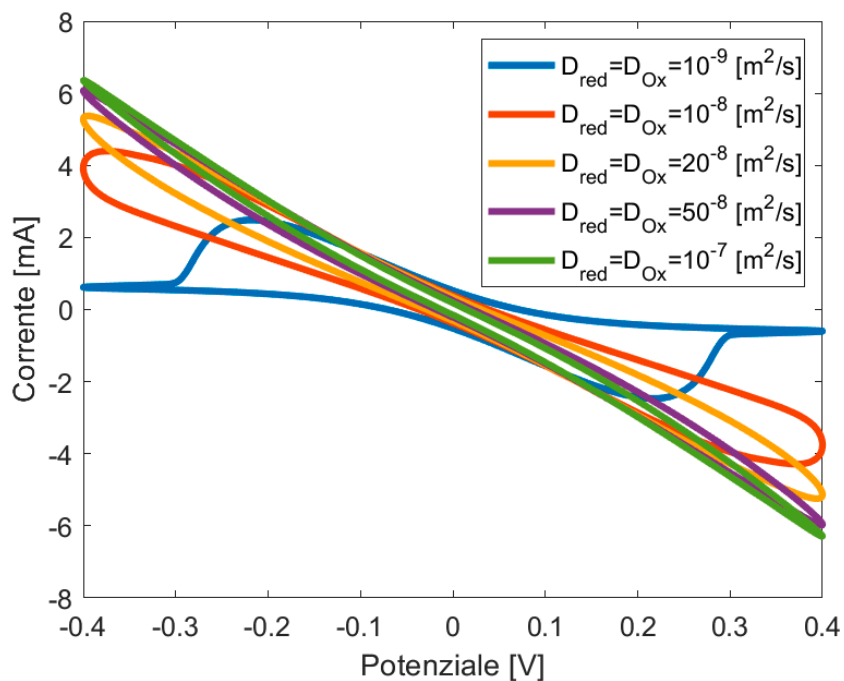


Figura 65: Ciclovoltammetrie (terzo ciclo) per diversi valori di diffusività  $D$ .

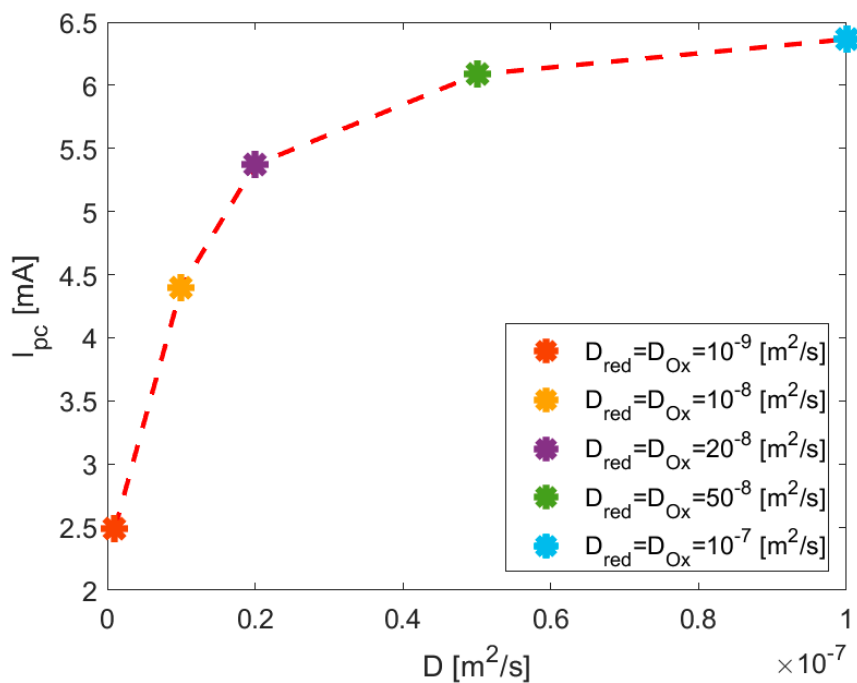


Figura 66: Correnti di picco catodico (espresse in mA in funzione del coefficiente di diffusività  $D$  (espresso in m<sup>2</sup>/s).

**Densità di corrente iniziale  $i_0$**  La densità di corrente iniziale  $i_0$  rappresenta la corrente di scambio all'equilibrio in assenza di fenomeni elettrolitici e in condizioni di sovratensione nulla.

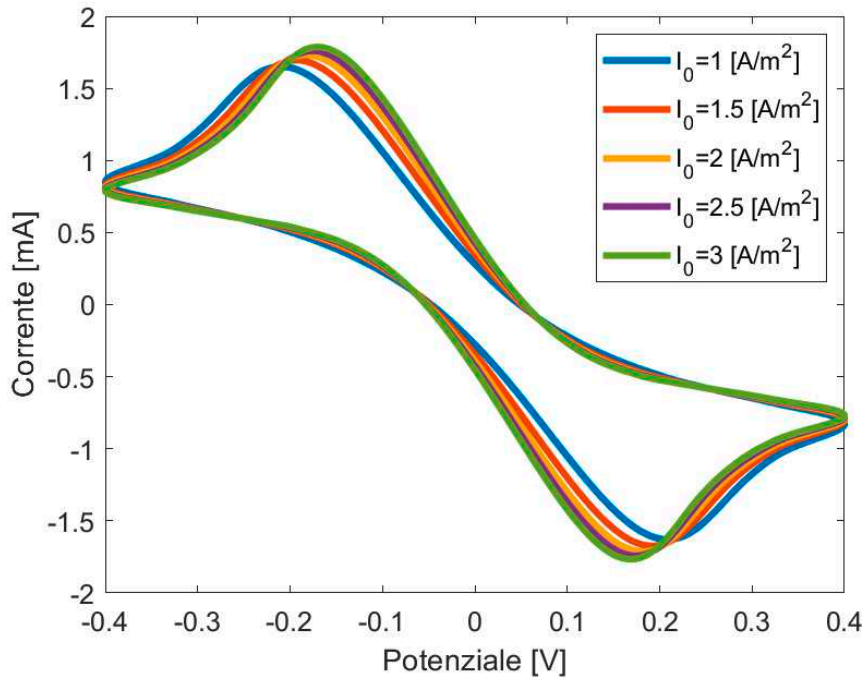


Figura 67: Ciclovoltammetrie (terzo ciclo) per diversi valori densità di corrente  $i_0$ .

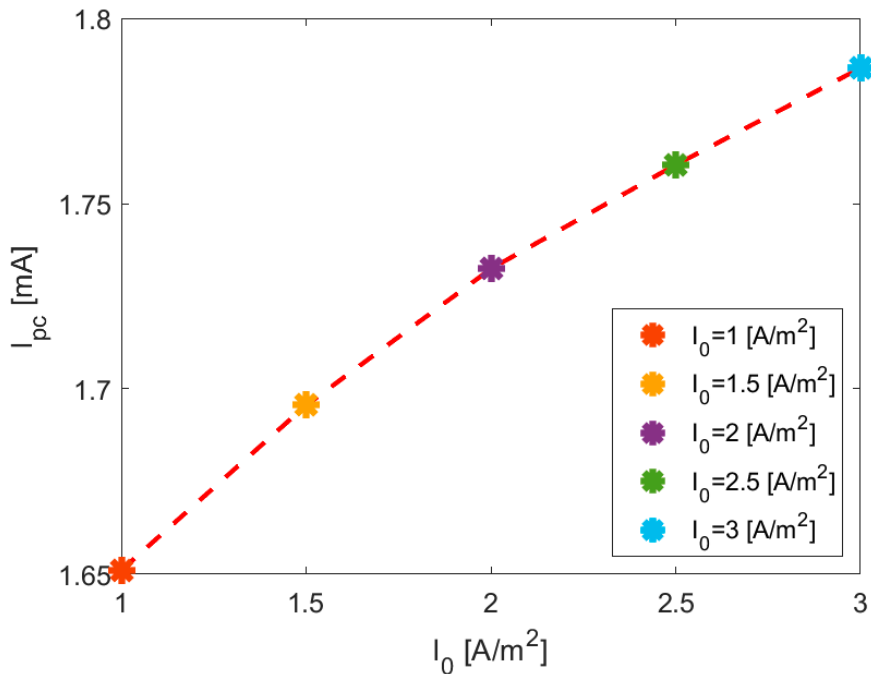


Figura 68: Correnti di picco catodico (espresse in [mA]) in funzione della densità di corrente  $i_0$  (espresa in [A/m<sup>2</sup>]).

I risultati delle simulazioni hanno confermato la validità dell'equazione di Randles-Sevcik (a T=298.15 K):  $I_p = 2,686 \cdot 10^5 \cdot z^{3/2} \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot C \cdot v^{1/2}$ .

Infatti si verifica come area e concentrazione causino un aumento lineare della corrente di picco, mentre diffusività delle specie e sweep rate siano legate ad un aumento proporzionale alla radice di questi parametri.

Nel grafico rappresentante il picco catodico in funzione della densità di corrente  $i_0$  si può notare come la dipendenza lineare tra questi valori, definita dall'equazione di Butler-Volmer, non si mantenga quando si raggiungono alti valori di correnti; infatti è possibile individuare un fenomeno di saturazione della corrente di picco.

Questo avviene perché in regime di alta corrente, il comportamento della cella elettrochimica viene limitato da fenomeni di trasporto (diffusione) o resistenza interna, e la semplice equazione di Butler-Volmer non descrive più accuratamente il comportamento della corrente, in particolare la dipendenza lineare tra corrente e densità di corrente di scambio  $i_0$ .

In questo specifico caso probabilmente il coefficiente di diffusività delle specie è il fattore limitante e non permette di sostenere la formazione di correnti più elevate.

È anche interessante notare come aumentando la diffusività delle specie redox oltre una certa soglia la ciclovoltammetria viene distorta, questo perché non è più necessario raggiungere il potenziale massimo per forzare lo spostamento delle specie, che si muovono molto più velocemente all'interno del bulk e raggiungono più facilmente la superficie dell'elettrodo a cui avverrà la relativa reazione di ossido-riduzione.



## 5 Studi su distanza, dimensione e configurazione

Dopo aver descritto nel capitolo precedente la struttura e il funzionamento della cella elettrochimica di base, in questo capitolo si esploreranno le modifiche apportate alla cella per analizzare in dettaglio l'influenza di alcuni parametri sperimentali fondamentali. In particolare, ho studiato gli effetti della distanza tra elettrodi, della configurazione degli elettrodi stessi, della dimensione dell'elettrodo di lavoro e dell'influenza dell'elettrodo di riferimento sulle prestazioni e sui risultati ottenuti dalla cella.

Questi aspetti rivestono un'importanza cruciale nella progettazione di sistemi elettrochimici, poiché possono influenzare significativamente la distribuzione del campo elettrico, i profili di corrente, la diffusione delle specie elettroattive e, di conseguenza, la reattività complessiva del sistema.

La distanza tra gli elettrodi può, ad esempio, alterare la resistenza ohmica del sistema, influenzando la stabilità delle misure e l'efficienza del processo. La configurazione geometrica degli elettrodi, inoltre, può modificare il flusso delle specie ioniche, mentre la dimensione dell'elettrodo di lavoro determina l'area attiva disponibile per le reazioni e può quindi incidere sulla sensibilità e sulla risoluzione del sistema.

L'elettrodo di riferimento è un elemento chiave per garantire una misura potenziometrica stabile e riproducibile, poiché fornisce un potenziale stabile contro cui vengono confrontate le variazioni dell'elettrodo di lavoro. Cambiamenti nella posizione relativa del riferimento possono introdurre variazioni significative nei risultati, influenzando la precisione della misura e, di conseguenza, l'interpretazione dei dati.

Attraverso una serie di esperimenti simulati, ho confrontato i risultati ottenuti variando i parametri menzionati, per individuare le condizioni che permettono di ottenere prestazioni ottimali e interpretare le relazioni tra le variabili in gioco.

## 5.1 Studio influenza distanza reference

Rispetto alla cella base ho lasciato invariata la dimensione degli elettrodi, mentre ho modificato la dimensione della cella in un rettangolo  $3\text{ cm} \times 1\text{ cm}$  in modo da verificare un range di distanze dall'ordine dei micron a quello dei centimetri. La distanza working-counter viene quindi tenuta fissa ad  $1\text{ mm}$ , mentre la distanza working-reference viene rappresentata dal parametro *dist*. La mesh rimane invariata, ho modificato solo il box di infittimento generato dal metodo infittisci, in modo da coprire tutta la lunghezza della cella, che verrà man mano coperta dal reference.

Sappiamo che nelle celle elettrochimiche a tre elettrodi l'elettrodo di riferimento è isolato dal flusso di corrente, poiché la corrente scorre solo tra il working e il counter. Questo significa che il potenziale del working è misurato rispetto al reference senza che la corrente passi attraverso il reference stesso, evitando così che fenomeni di caduta ohmica influenzino direttamente la misura del potenziale.

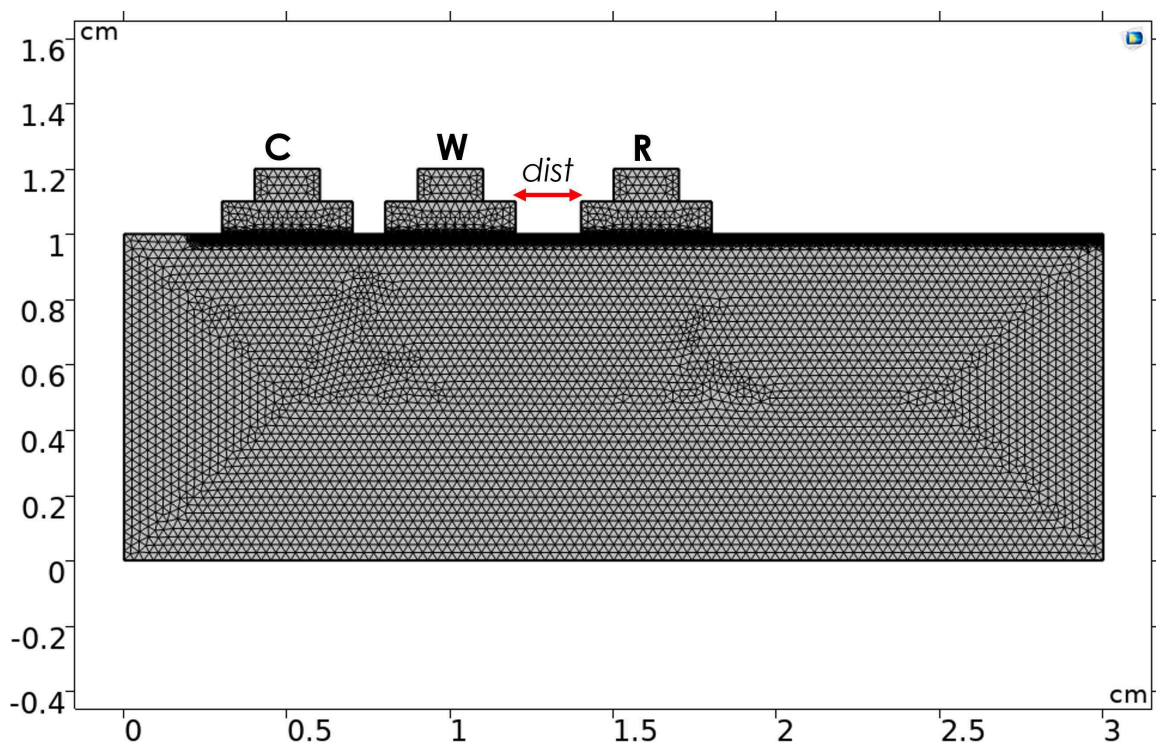


Figura 69: Geometria e mesh della cella per lo studio dell'influenza dell'elettrodo di reference. La distanza tra l'elettrodo di working (W) e counter (C) è mantenuta fissa, mentre la distanza (*dist*) tra l'elettrodo di working e quello di reference (R) viene variata.

I fenomeni di *caduta ohmica* sono causati dalla resistenza della soluzione elettrolitica al passaggio della corrente. Tuttavia, se l'elettrodo di riferimento è posizionato troppo lontano dal working o se si hanno basse conducibilità elettrolitiche, la resistenza dell'elettrolita può influenzare la misura del potenziale del working, creando un errore nella lettura. In

questo caso, anche se il reference non partecipa al passaggio di corrente, la misura del potenziale potrebbe essere alterata dalla resistenza ohmica dell'elettrolita.

### 5.1.1 Risultati

Ho impostato e condotto misure ciclovoltammetriche simulate mantenendo costanti tutti gli altri parametri, variando esclusivamente la distanza del reference dall'elettrodo di lavoro.

Di seguito, saranno riportati i grafici delle curve ciclovoltammetriche ottenute in queste diverse condizioni, accompagnati dall'analisi dei picchi di corrente in funzione della distanza.

Ho scelto di adottare un ampio intervallo di distanze, che va da  $10 \mu\text{m}$  fino a  $1 \text{ cm}$ . Questo perché in prossimità dell'elettrodo di lavoro distanze molto ridotte permettono di analizzare gli effetti locali sul campo elettrico e sulla diffusione delle specie elettroattive. Aumentando la distanza al centimetro, si possono esplorare gli effetti che una maggiore resistenza ohmica e una distribuzione meno uniforme del potenziale possono avere sulla risposta elettrochimica.

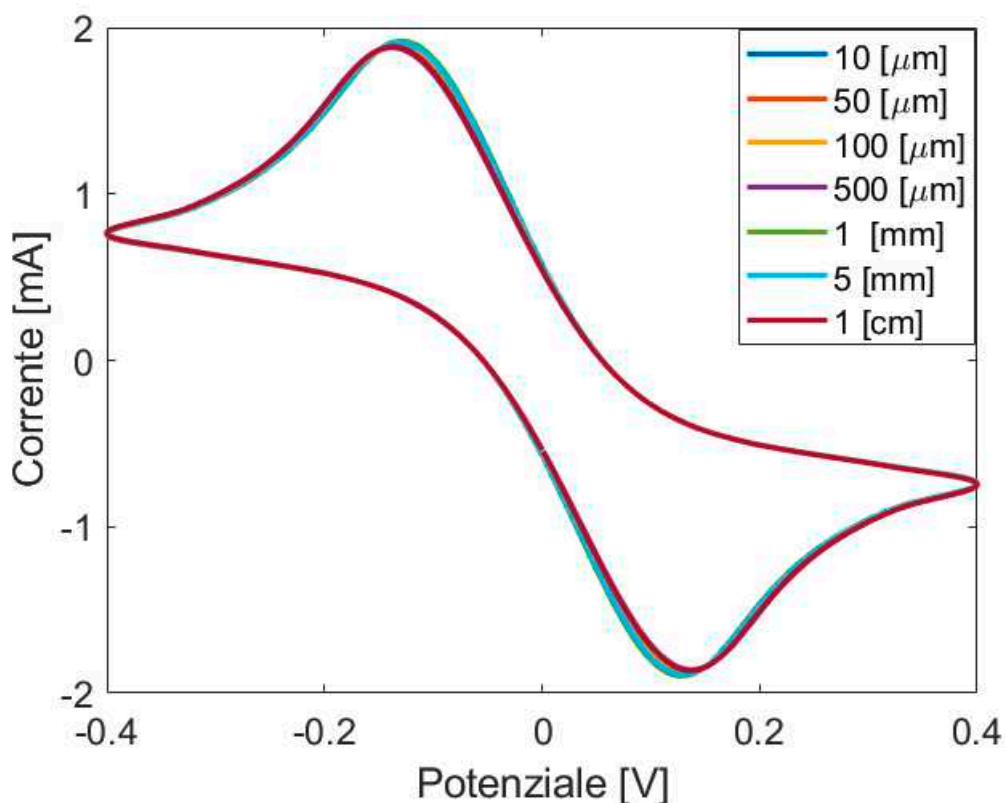


Figura 70: Ciclovoltammetrie per diverse distanze W-R. Si può notare già da una prima ispezione visiva come le ciclovoltammetrie siano pressoché identiche

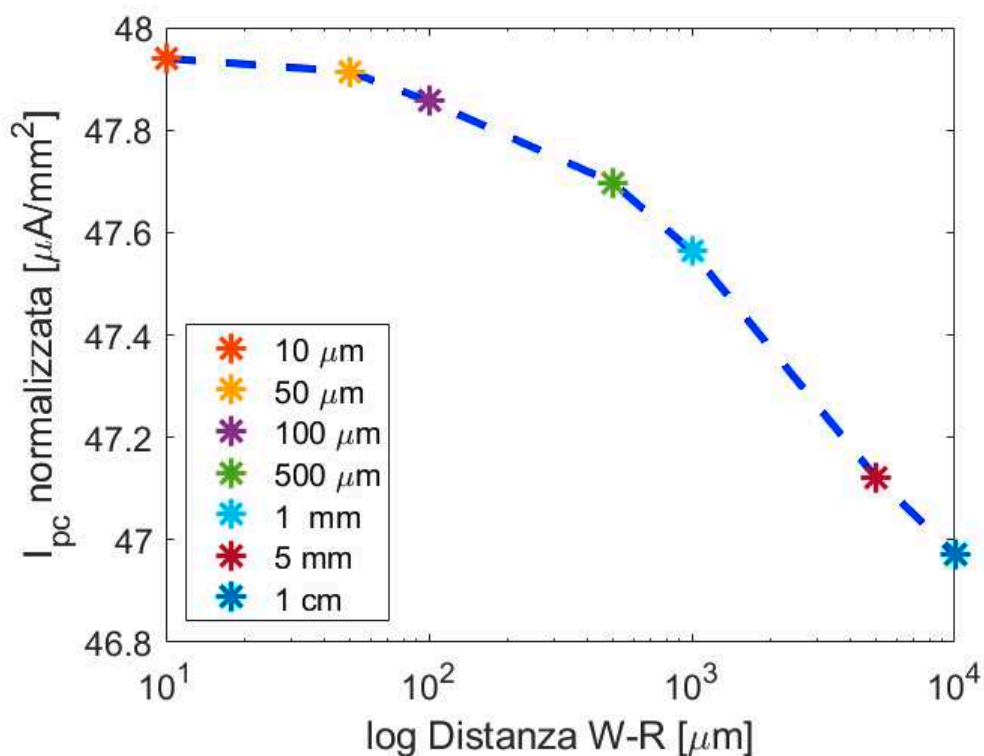


Figura 71: Densità di corrente di picco catodico in funzione del logaritmo della distanza W-R.

Ad ispezione visiva le diverse distanze causano minime variazioni di intensità e rendono i grafici ciclovoltammetrici sostanzialmente indistinguibili. Guardando i valori delle densità di corrente di picco catodico riportati nel grafico è visibile il trend di decrescita all'aumentare della distanza, tuttavia passando da una distanza di  $10\ \mu\text{m}$  a quella di  $1\ \text{cm}$ , la diminuzione di intensità della corrente di picco catodico è di circa l'1%.

Tenendo presente che negli elettrodi screen printed DropSens la distanza tra working e reference è mantenuta a  $1\ \text{mm}$ , possiamo affermare che, nell'ottica di una cella elettrochimica commerciale, questa distanza impatta in misura non rilevante le correnti generate; infatti la variazione di corrente tra  $10\ \mu\text{m}$  e  $1\ \text{mm}$  è di meno dell'1%.

In ogni caso è consigliato tenere gli elettrodi il più vicino possibile, in modo da ridurre la dimensione totale del sensore e per evitare i possibili fenomeni di IR drop precedentemente descritti. [11]

Ricordiamo anche che la distanza deve essere mantenuta fissa in modo da avere risultati comparabili ed attendibili e per permettere una distribuzione uniforme e vantaggiosa del campo elettrico all'interno della cella.

## 5.2 Studio distanza elettrodi coplanari

Dopo aver verificato la validità della precedente cella, ho impostato una nuova simulazione in modo da studiare l'impatto della distanza tra working e counter sulla corrente di picco durante una ciclovoltammetria.

Inizialmente ho modificato solo il bulk, rendendolo un rettangolo di dimensioni  $2\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ . Successivamente a questo primo studio stati effettuati tre sotto-studi con dimensione del working ridotta a valori di  $500$ ,  $100$  e  $10\ \mu\text{m}$ , questo perché, per una serie di ragioni che andremo ad approfondire, solitamente l'area del working viene mantenuta molto più piccola di quella del counter.

Il parametro *dist* va a modificare all'interno della sezione della geometria la distanza tra working e counter; inoltre agisce anche sull'infillimento della mesh, adattando il box all'aumentare della distanza.

### 5.2.1 Studio working uguale a counter

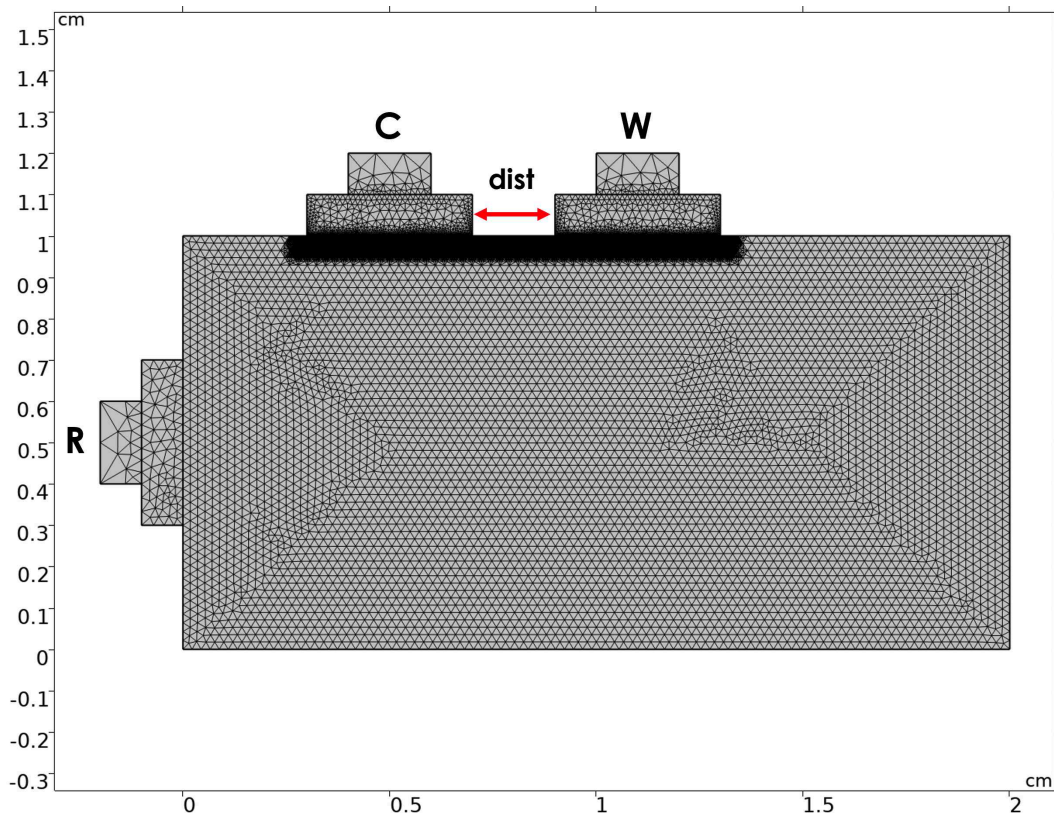


Figura 72: Geometria e mesh della configurazione per lo studio della distanza tra working e counter ( $W = C = 4\text{ mm}$ ). Il parametro *dist* rappresenta la distanza tra working e counter.

Uno dei primi trend che è importante ed interessante verificare è l'andamento della corrente di picco (in questo caso picco catodico) in funzione della distanza.

Questo ci permette di capire se ci sono delle configurazioni dove, con distanze ottimizzate, riusciamo ad ottenere dei vantaggi in termini di segnale registrato dal sensore.

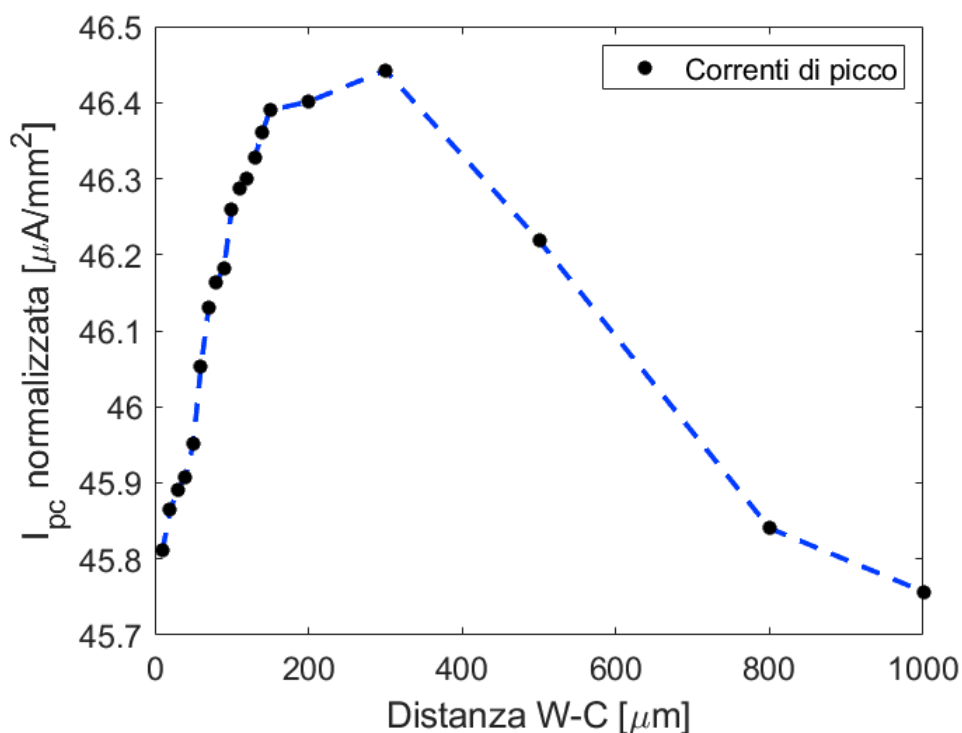


Figura 73: Densità di corrente di picco catodico in funzione della distanza W-C. I valori di distanza vanno da 10  $\mu\text{m}$  a 1000  $\mu\text{m}$ .

Il grafico che riporta le densità di corrente di picco catodico in funzione della distanza working counter vede in questa configurazione un particolare trend, infatti la corrente totale tende a crescere fino ad un picco massimo raggiunto attorno ai 300  $\mu\text{m}$  per poi decrescere linearmente superata questa soglia.

Questo trend si ripresenta con qualche variazione anche negli studi successivi a working ridotto. Saranno proprio queste variazioni a suggerire la spiegazione fisica di questa dinamica.

Di seguito andrò ad analizzare i grafici riguardanti le distribuzioni di concentrazione, campo elettrico, potenziale e densità di corrente all'interfaccia del working.

Visualizzare queste distribuzioni nel tempo ci permette di comprendere meglio come queste possono risentire dell'influenza dell'elettrodo vicino durante le varie fasi della ciclo-voltammetria, indicandoci quindi come viene influenzata la cinetica della reazione Redox nel tempo.

Per ogni distribuzione vengono estratti quattro tempi dalla relativa ciclo-voltammetria, come visto nel precedente capitolo, ovvero potenziale di equilibrio, picco anodico, picco catodico e tensione minima.

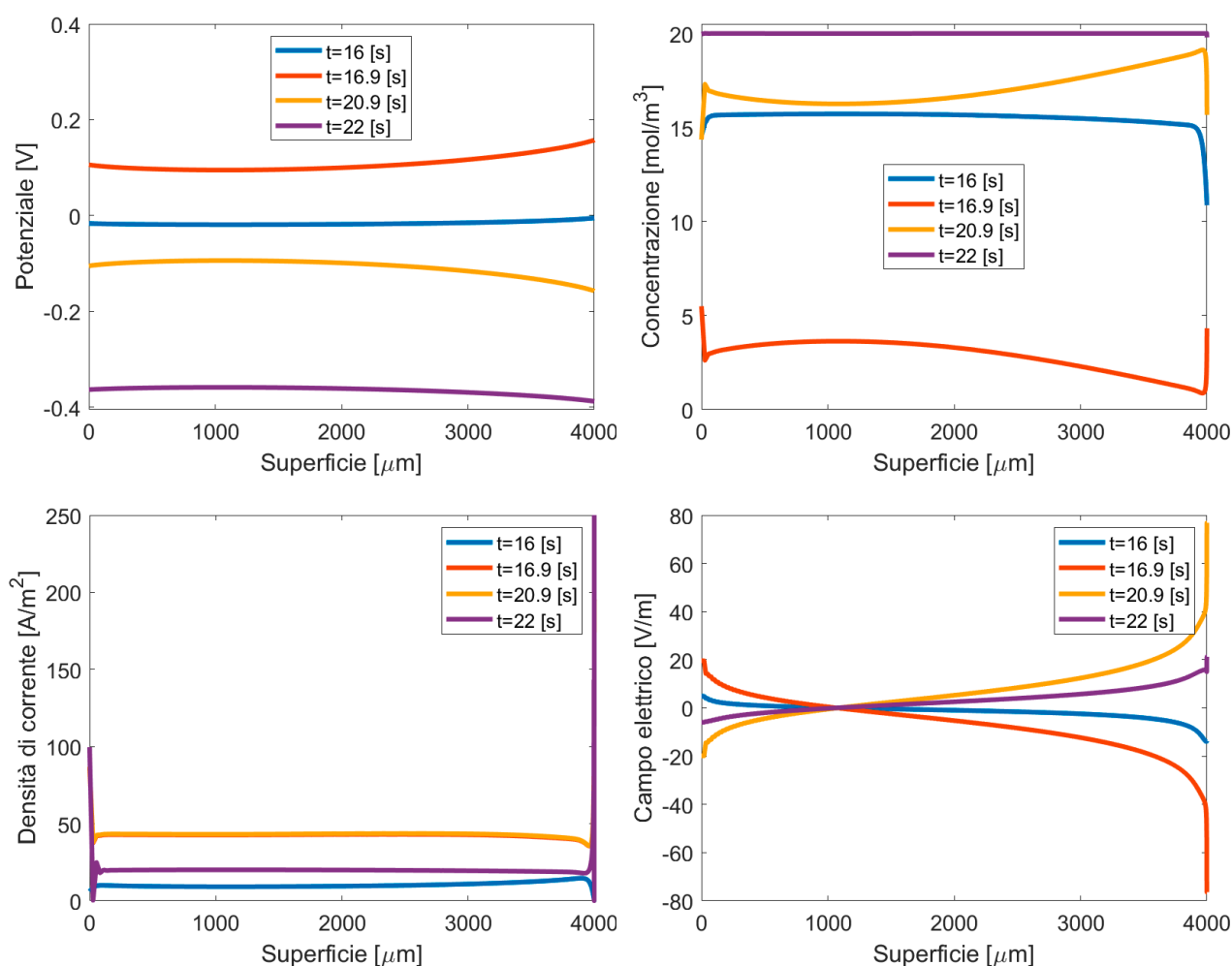


Figura 74: Grafici delle distribuzioni di potenziale (in alto a sinistra), concentrazione specie Red (in alto a destra), densità di corrente (in basso a sinistra) e campo elettrico (in basso a destra) per working di 4 mm a distanza di 10  $\mu\text{m}$  dal counter.

Andando ad analizzare i grafici possiamo notare come le distribuzioni ad ogni tempo non siano perfettamente omogenee.

Prendiamo ad esempio la concentrazione delle specie ridotte al picco anodico. Al picco anodico la reazione di ossidazione prevale sulla riduzione, quindi all'elettrodo di working dovrebbe essere presente una bassa concentrazione di specie ridotta. Questa condizione è verificata, tuttavia si può notare che la concentrazione della specie ridotta aumenta avvicinandosi al counter. Questo si spiega pensando al fatto che gli elettrodi sono molto vicini tra loro e parte della specie ridotta prodotta al counter durante il picco anodico diffonde in soluzione.

Dovendo coprire una distanza di soli 10  $\mu\text{m}$ , la porzione di superficie vicina al counter presenterà una concentrazione maggiore di specie ridotta rispetto alla porzione più distante. Si instaura quindi un gradiente di concentrazione che decresce con l'aumentare della distanza da percorrere.

Questa distribuzione di cariche influenza direttamente la distribuzione di potenziale all'interfaccia, infatti si può notare come la disomogeneità del potenziale ricalchi esattamente i trend dei grafici delle concentrazioni per tutti e quattro i tempi.

Continuando ad osservare i grafici della concentrazione si può notare un dato interessante, ovvero che il picco catodico non avviene in contemporanea con il raggiungimento della massima concentrazione di specie ridotta (punto di minor potenziale), bensì qualche secondo prima.

Per capire meglio la motivazione dietro questo comportamento si riportano le immagini 2D della distribuzione della specie ridotta in due diversi istanti temporali, corrispondenti al picco di concentrazione e al picco di corrente catodica.

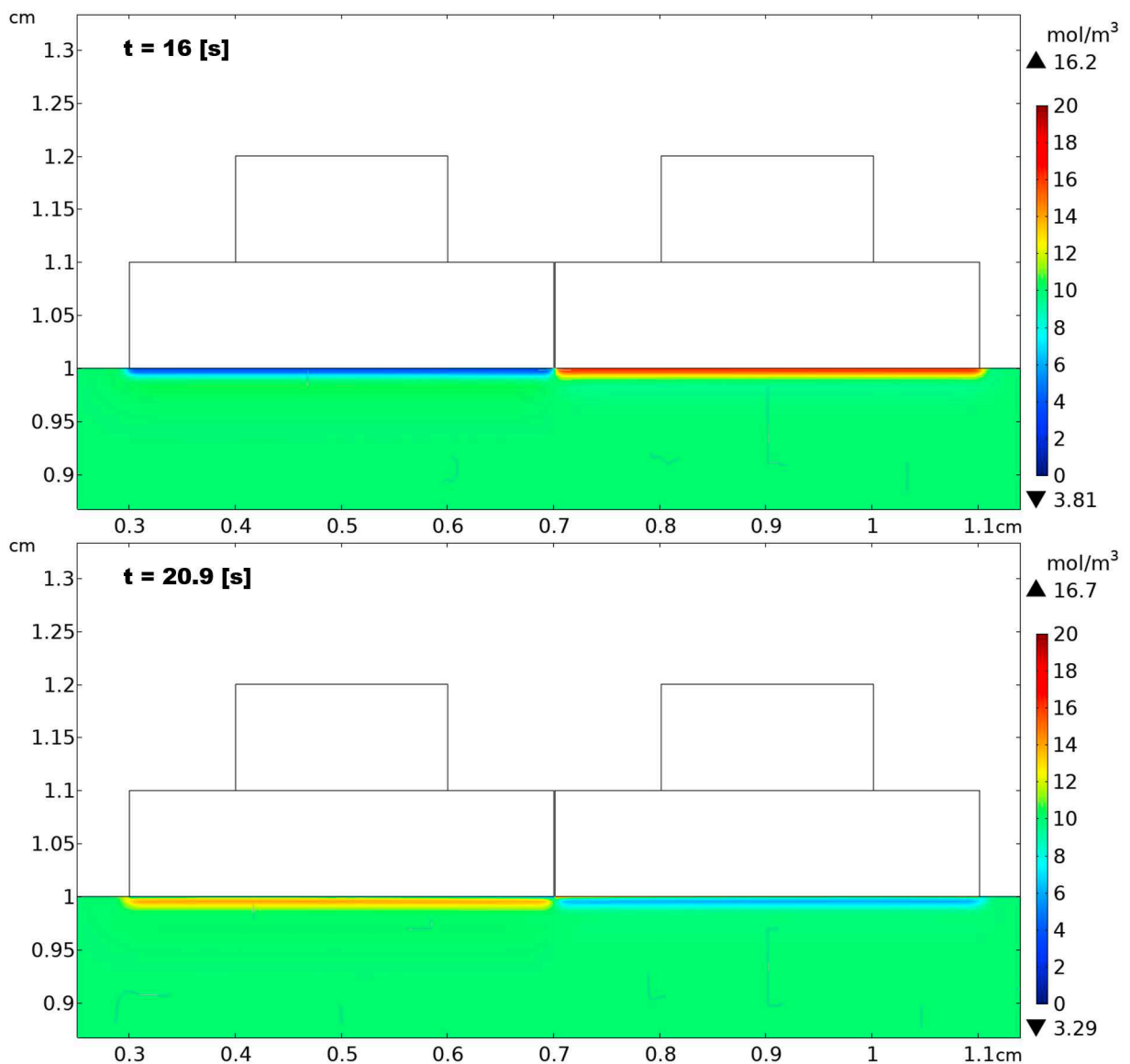


Figura 75: Concentrazione della specie Red agli elettrodi durante la risalita del potenziale (sopra,  $t = 16$  s) e al picco catodico (sotto,  $t = 20.9$  s).



Si può notare come effettivamente la concentrazione massima di specie ridotta si raggiunga al picco di tensione negativa, mentre al picco catodico risulta inferiore.

Questo comportamento viene descritto dalla seconda legge di Fick della diffusione (sezione 3.2) e dall'equazione di Randles-Sevcik (sezione 3.3.1).

Il tradeoff tra l'aumento della velocità di reazione di riduzione, dovuto all'aumento di tensione applicato, e l'esaurimento della specie ossidata vicino all'elettrodo, porta a un picco di corrente. Successivamente, a valori più elevati di potenziale, la corrente diminuisce a causa dell'effetto predominante dell'esaurimento della specie ossidata vicino all'elettrodo, dato il lungo tempo richiesto per la diffusione dalle regioni più lontane.

Nella figura seguente è possibile vedere come all'istante di picco catodico vi sia uno strato ad alta concentrazione di specie ridotta all'interfaccia elettrodo di working-soluzione, mentre poco più in basso vediamo una nuvola che ci indica come in quella zona del bulk la specie ridotta abbia una concentrazione molto più bassa. Questo perché in questa zona è presente una alta concentrazione di specie ossidata attirata dall'elettrodo che attende di essere ridotta.

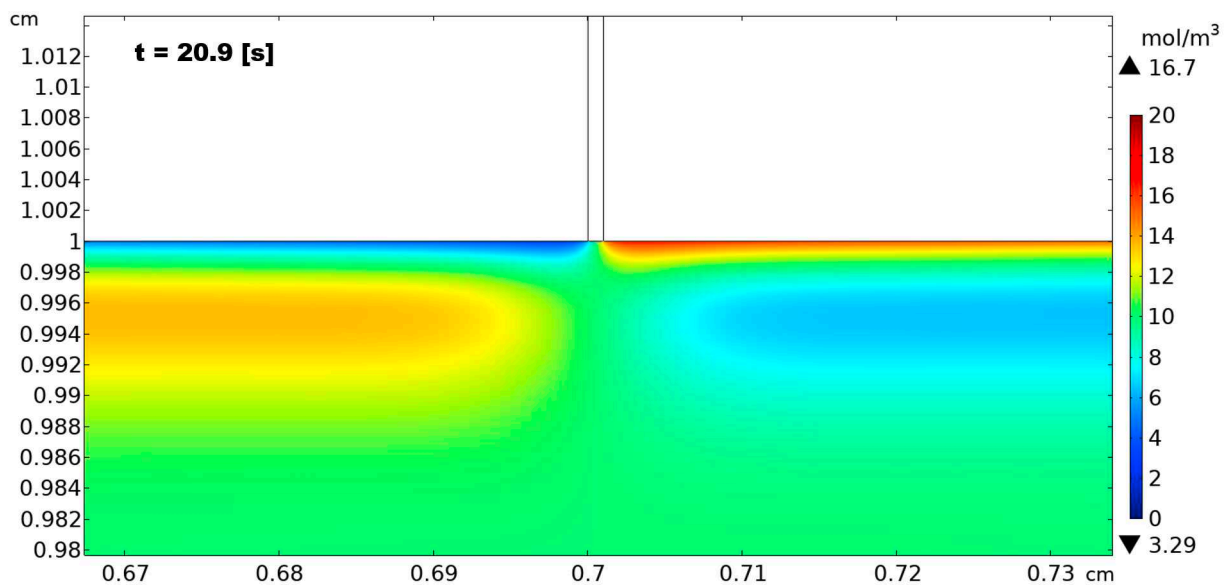


Figura 76: Ingrandimento concentrazione specie Red all'interfaccia al picco catodico ( $t = 20.9 s$ ).

Questa figura spiega anche l'andamento della corrente di picco catodico al variare della distanza. Fintanto che la specie ossidata impiega un tempo breve per diffondere da counter a working, distanziare i due elettrodi porta ad un aumento della corrente, questo perché l'elettrodo può raccogliere dalla soluzione più specie ossidate da ridurre; infatti quando gli elettrodi sono molto vicini le nuvole di specie accumulate che abbiamo appena descritto, influenzano negativamente le reazioni dell'elettrodo opposto.

Un altro fattore che impatta su questo comportamento è la distribuzione del campo elettrico, che risulta più distribuito lungo la superficie degli elettrodi man mano che questi

vengono distanziati.

Infatti tenendo working e counter molto vicini le linee di campo tendono a convergere in modo maggiore lungo la linea retta che separa le due superfici, mentre aumentando la distanza le linee di campo si ampliano man mano a porzioni più grandi di area superficiale, favorendo il trasporto di carica in più direzioni.

Questo aumento si mantiene costante fino al raggiungimento di una distanza di picco massima di  $300 \mu m$ . Oltre questa distanza le specie redox impiegheranno un tempo non trascurabile per migrare da un elettrodo all'altro e quindi la corrente sarà limitata dalla diffusione.

Passando ad analizzare invece i grafici relativi a densità di corrente e campo elettrico notiamo subito un importante dettaglio. Agli angoli dell'elettrodo troviamo valori estremi di densità di corrente. Nel caso della densità di corrente al becco negativo per una distanza di  $10 \mu m$  si passa da un valore pressoché omogeneo su tutta la superficie di  $40 A/m^2$  ad un valore di oltre  $900 A/m^2$  (ventidue volte superiore).

Questo fenomeno è correlato con un alto valore di campo elettrico in quei punti ed è presente in ogni configurazione di distanza con intensità minore man mano che allontaniamo il working. Nel capitolo 6.1 andrò ad approfondire questa particolarità che si dimostrerà essere un *effetto di bordo*.

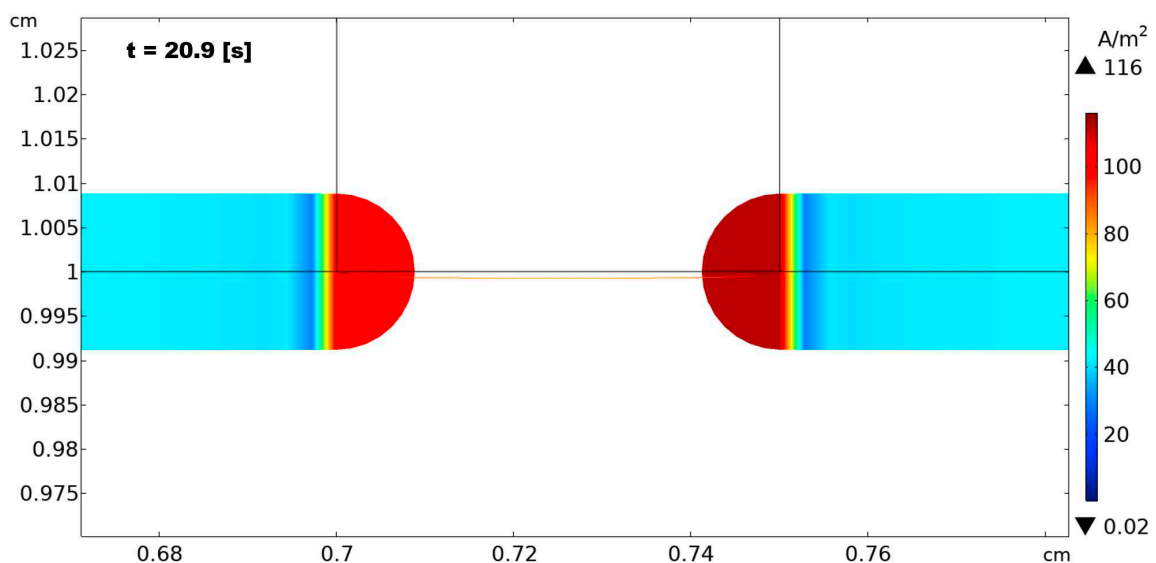


Figura 77: Ingrandimento densità di corrente all'interfaccia al picco catodico a distanza di  $100 \mu m$ . È visibile come la densità di corrente sia estremamente elevata agli angoli degli elettrodi. Ho riportato la distanza di  $100 \mu m$  anziché  $10 \mu m$  per motivi di migliore leggibilità del grafico.

Riporto ora in chiusura allo studio con working di  $4 mm$  i grafici delle distribuzioni di campo elettrico, densità di corrente, potenziale e concentrazione della specie ridotta al picco catodico per le tre diverse distanze, in modo da confrontarle per ottenere ulteriori informazioni utili.

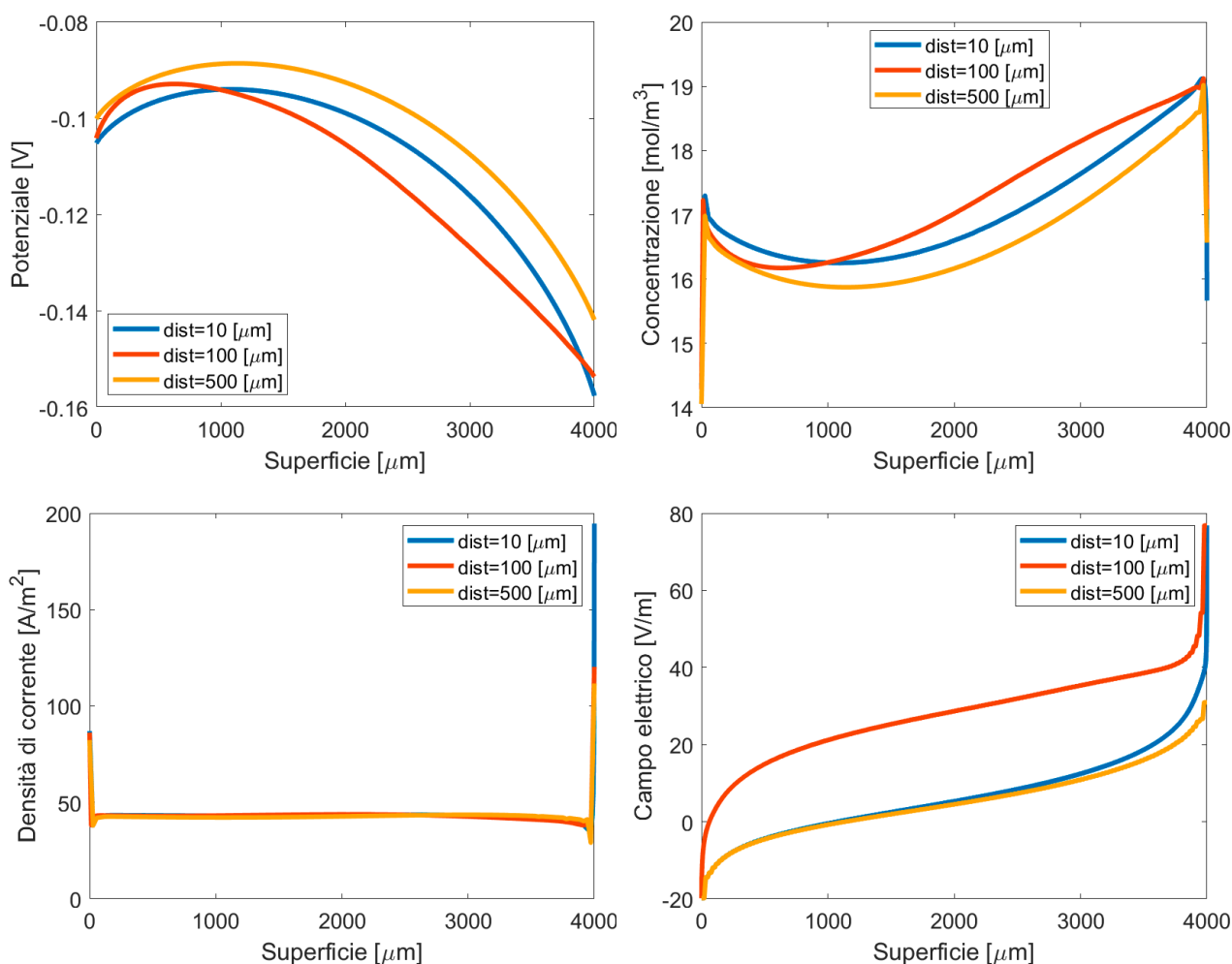


Figura 78: Grafici delle distribuzioni di potenziale (in alto a sinistra), concentrazione specie Red (in alto a destra), densità di corrente (in basso a sinistra) e campo elettrico (in basso a destra) per working di 4 mm a tre distanze (10 – 100 – 500  $\mu\text{m}$ ).

Ancora una volta il trend visto per il grafico della corrente di picco viene confermato: Infatti possiamo vedere che per tutte e quattro le configurazioni i valori massimi aumentano nel passaggio tra 10 e 100  $\mu\text{m}$ , mentre decrescono tra 100 e 500  $\mu\text{m}$ .

### 5.2.2 Studio working 500 $\mu\text{m}$

Dopo avere esplorato i dettagli della configurazione con working uguale a counter, sono passato ad una configurazione con working ridotto a 500  $\mu\text{m}$ , con una superficie totale di 5  $\text{mm}^2$ . Questa scelta è stata fatta in primis per allinearsi con la realtà dei sensori commerciali, che per una serie di ragioni che discuteremo presentano l'area di working più piccola di quella del counter (vedi fig.12), ma anche per comprendere come la riduzione dell'area possa portare a modifiche nei trend delle correnti di picco o nelle distribuzioni di concentrazione, potenziale e densità di corrente in modo significativamente diverso.

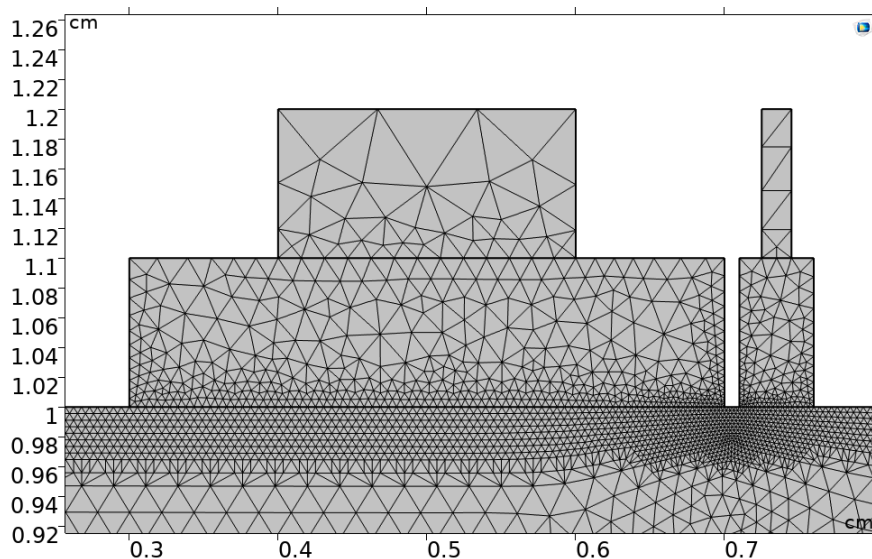


Figura 79: Geometria e mesh della configurazione per lo studio della distanza tra working e counter ( $W = 500 \mu m$ ).

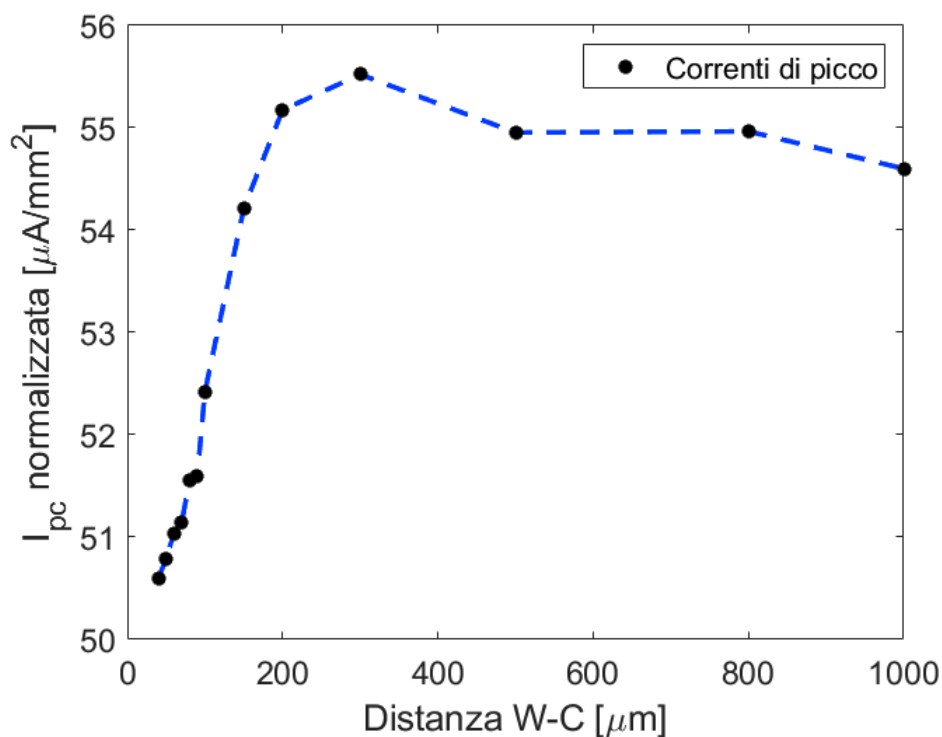


Figura 80: Densità di corrente di picco catodico in funzione della distanza W-C. I valori di distanza vanno da  $10 \mu m$  a  $1000 \mu m$ .

Analizzando l'andamento della densità di corrente di picco catodico in funzione della distanza del working si ritrova il trend presente per il working di  $4 mm$  con una piccola

variazione. Anche in questo caso troviamo un aumento della corrente fino ad una distanza di circa  $300 \mu m$  dovuta alla migliore distribuzione delle linee di campo elettrico e alla minore influenza delle nuvole di specie redox, tuttavia in questo caso la decrescita del picco è meno brusca. Questo si può spiegare con il fatto che l'area dell'elettrodo è otto volte più piccola di quella del counter. Se il counter è più piccolo, la distanza dal working diventa meno rilevante, poiché l'estremo del working più lontano dal counter risulta comunque molto più vicino rispetto ad una configurazione a  $4 mm$ .

Osservando i grafici delle distribuzioni si può notare come queste siano in linea con il trend della configurazione a  $4 mm$ , ma in generale più omogenee. In particolare l'effetto di bordo è presente in minore entità.

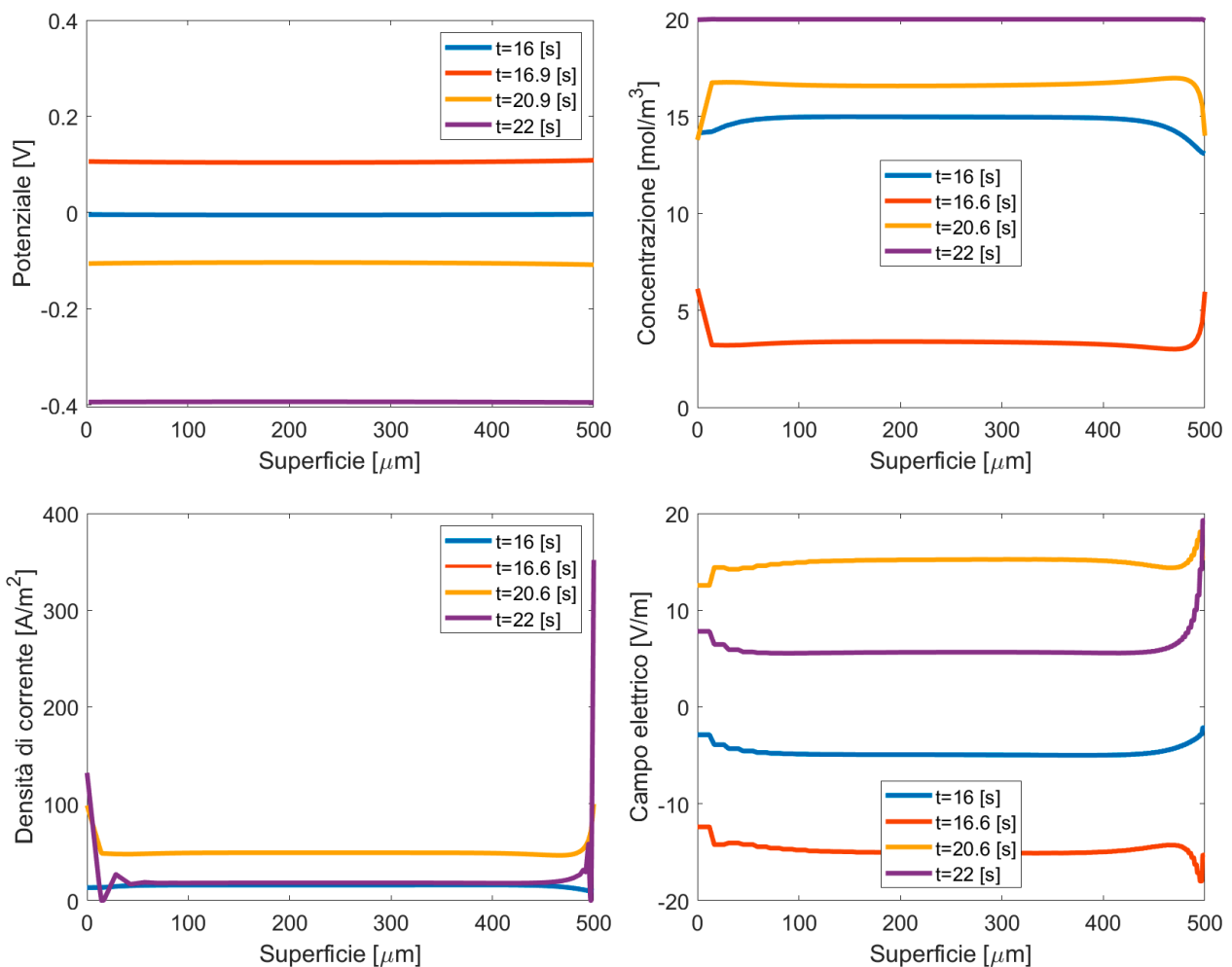


Figura 81: Grafici delle distribuzioni di potenziale (in alto a sinistra), concentrazione specie Red (in alto a destra), densità di corrente (in basso a sinistra) e campo elettrico (in basso a destra) per working di  $500 \mu m$  a distanza di  $10 \mu m$  dal counter.

Andiamo ora ad analizzare alcuni aspetti relativi alla distribuzione delle specie redox in questa configurazione.

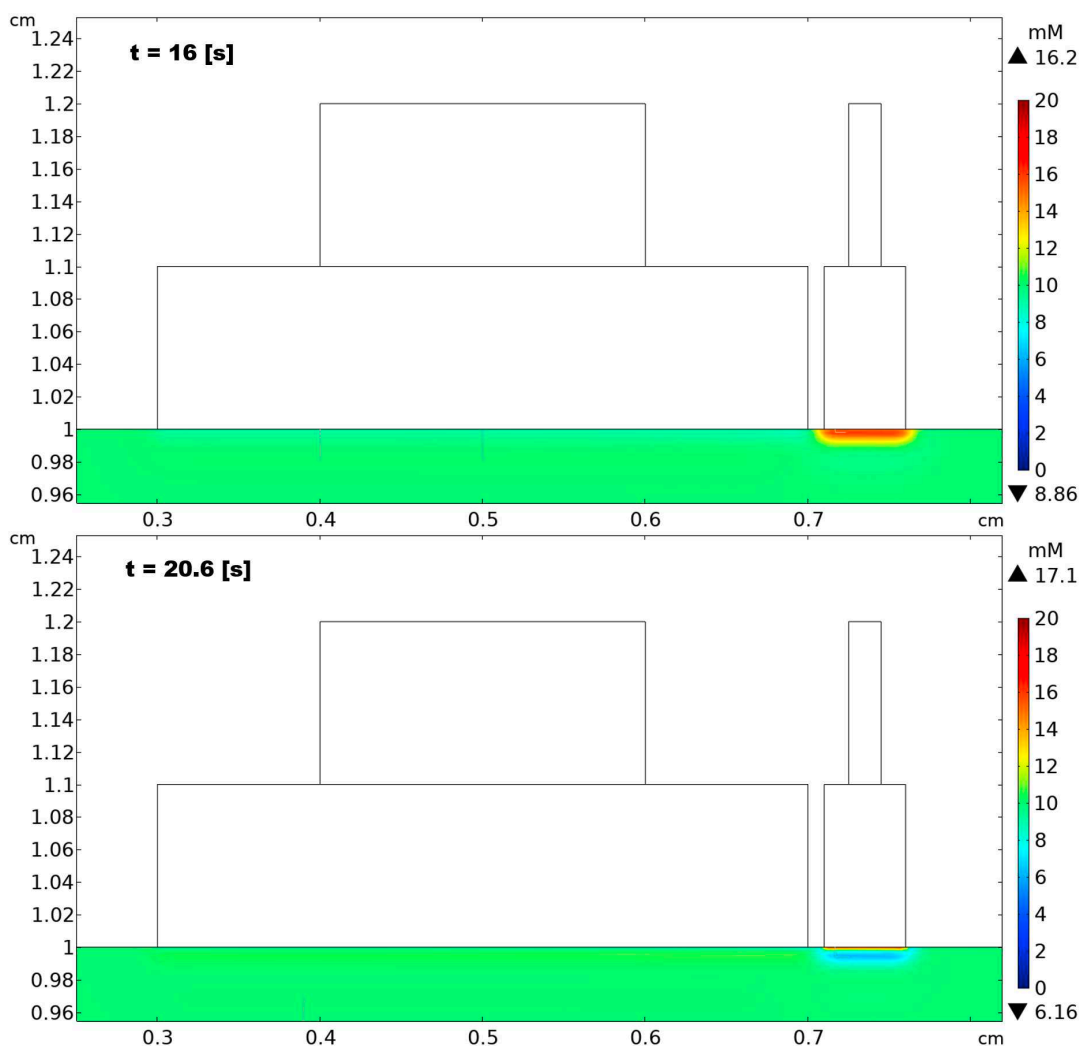


Figura 82: Concentrazione della specie Red agli elettrodi durante la risalita del potenziale (sopra,  $t=16$  s) e al picco catodico (sotto,  $t=16.9$  s).

Guardando i grafici della concentrazione della specie ridotta ai tempi di risalita esponenziale e picco catodico, ritroviamo anche in questa configurazione le caratteristiche già descritte precedentemente. Il picco catodico non avviene al momento di maggior concentrazione di specie ridotta, bensì qualche secondo prima.

In questo caso c'è una piccola differenza data dal fatto che lo strato di specie redox al counter è molto più sottile, mentre al working è più spesso. Questo perché la superficie del working è molto ridotta e di fatto limita la corrente generata dalla reazione redox. Il counter, essendo più grande, distribuisce il campo elettrico su una superficie maggiore, riducendo così l'effetto di concentrazione locale delle specie redox. Questo porta a

una minore densità di specie attive vicino al counter rispetto al working. In altre parole, la velocità con cui le specie si accumulano o vengono consumate al counter è inferiore, portando quindi a una concentrazione più bassa rispetto a quella che si osserva al working.

### 5.2.3 Studio working $100\ \mu\text{m}$ e $10\ \mu\text{m}$

Ho provato a ridurre ulteriormente le dimensioni dell'elettrodo in altri due studi a configurazione complanare, per vedere se il funzionamento della cella rimane inalterato o vengono introdotte delle complicazioni.

Le simulazioni con working di  $100\ \mu\text{m}$  e  $10\ \mu\text{m}$  sono state impostate seguendo gli stessi parametri utilizzati per le altre simulazioni.

Si osservano comportamenti simili a quelli riscontrati per elettrodi di dimensioni maggiori, con lievi differenze per le correnti di picco e nella distribuzione delle specie redox, per le motivazioni già indicate.

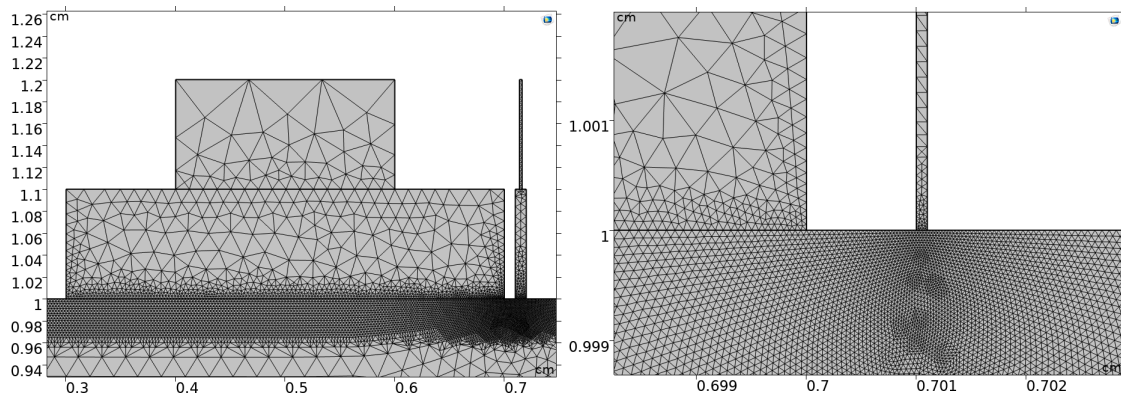


Figura 83: Geometria e mesh della configurazione per lo studio della distanza tra working e counter (a sinistra:  $W = 100\ \mu\text{m}$ , a destra:  $W = 10\ \mu\text{m}$ ).

Per quanto riguarda il trend delle densità di corrente di picco catodico ritroviamo nuovamente il trend comune in questo tipo di configurazione con elettrodi coplanari.

In questo caso il picco viene raggiunto ad una distanza di circa  $200\ \mu\text{m}$ , distanza ottimale per il bilancio tra distribuzione del campo elettrico e diffusività delle specie redox. Superata questa distanza il valore di corrente rimane sostanzialmente stabile. Questo perché, come già spiegato per la configurazione a  $500\ \mu\text{m}$ , la dimensione del working è molto piccola e risente meno della distanza dal working.

Ricordo inoltre che con il diminuire dell'area attiva dell'elettrodo diminuisce anche il valore massimo raggiunto dalla corrente, come descritto dalla legge di Randles-Sevcik.

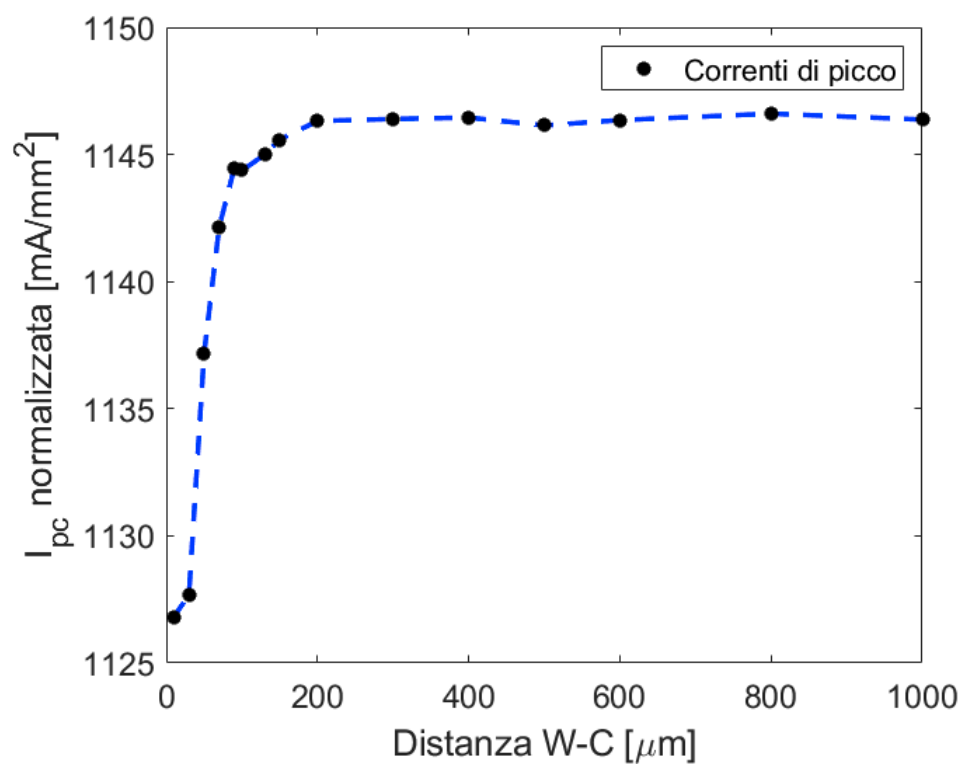
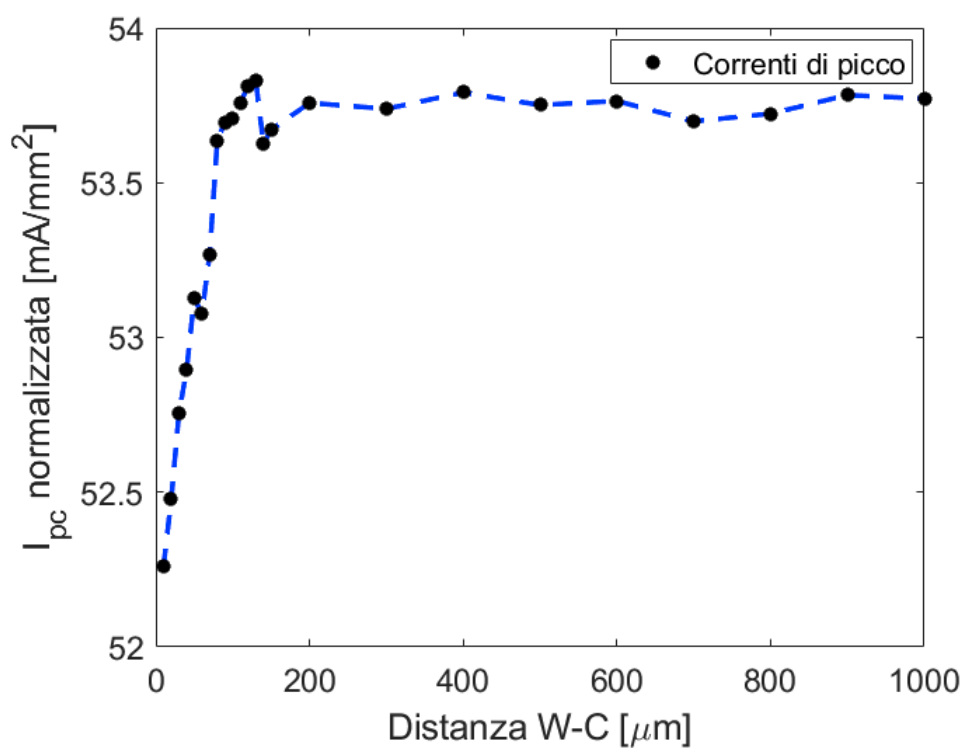


Figura 84: Densità di corrente di picco catodico in funzione della distanza W-C per working di 100  $\mu$ m (sopra) e 10  $\mu$ m (sotto). I valori di distanza vanno da 10  $\mu$ m a 1000  $\mu$ m.



Dopo aver compiuto numerosi studi variando sia la dimensione che la distanza dell'elettrodo di working rispetto a quello di counter ho tratto alcune importanti conclusioni con l'aiuto dei grafici ricavati.

Per una disposizione complanare di elettrodi deduciamo che la corrente di picco non aumenta con l'avvicinamento degli elettrodi, ma si raggiunge il valore massimo tramite una configurazione ottimizzata che permetta di bilanciare il trasporto di carica, generalmente più efficiente distanziando gli elettrodi, con il trasporto diffusivo delle specie, prevalente a distanze brevi.

Il campo elettrico tende ad essere più intenso agli estremi degli elettrodi, in particolare tra working e counter. Questo causa una corrente molto elevata nella zona ma molto più limitata lungo tutta la superficie. Aumentando la distanza degli elettrodi le linee di campo si diradano, distribuendosi man mano nella soluzione, permettendo un trasporto di carica più efficiente.

La maggiore densità delle linee di campo è ben visibile nelle distribuzioni con picchi di densità di corrente e concentrazione e verrà approfondito con degli studi separati nel capitolo dedicato all'effetto di bordo (vedi 6.1).

L'effetto della riduzione della dimensione del working è quello di limitare la corrente massima generata, a causa della minore area utile per lo scambio redox, e di stabilizzare l'output per distanze superiori ai  $200 \mu m$ , introducendo un fenomeno di sostanziale saturazione.

### 5.3 Studio elettrodi a facce parallele

A seguito delle informazioni ricavate dallo studio per una configurazione complanare di elettrodi, sono passato ad una serie di studi che prevedono una configurazione con elettrodi a facce parallele.

L'obiettivo è quello di capire se un campo elettrico più omogeneo possa portare a modifiche sostanziali delle distribuzioni di corrente e concentrazione. Inoltre in questo caso ogni porzione di area superficiale dell'elettrodo di working si trova alla stessa distanza dal counter, la diffusione delle specie agisce teoricamente in maniera molto più omogenea. Anche per questa serie di studi saranno testate diverse distanze e una versione di cella con working ridotto a  $500 \mu m$ . La geometria è rimasta invariata per quanto riguarda gli elettrodi, mentre ho modellato il bulk con una forma "a T rovesciata", che alla base ha la larghezza del reference e altezza di  $1 mm$ , mentre il corpo invece varia dinamicamente secondo il parametro *dist*.

#### 5.3.1 Studio working uguale a counter

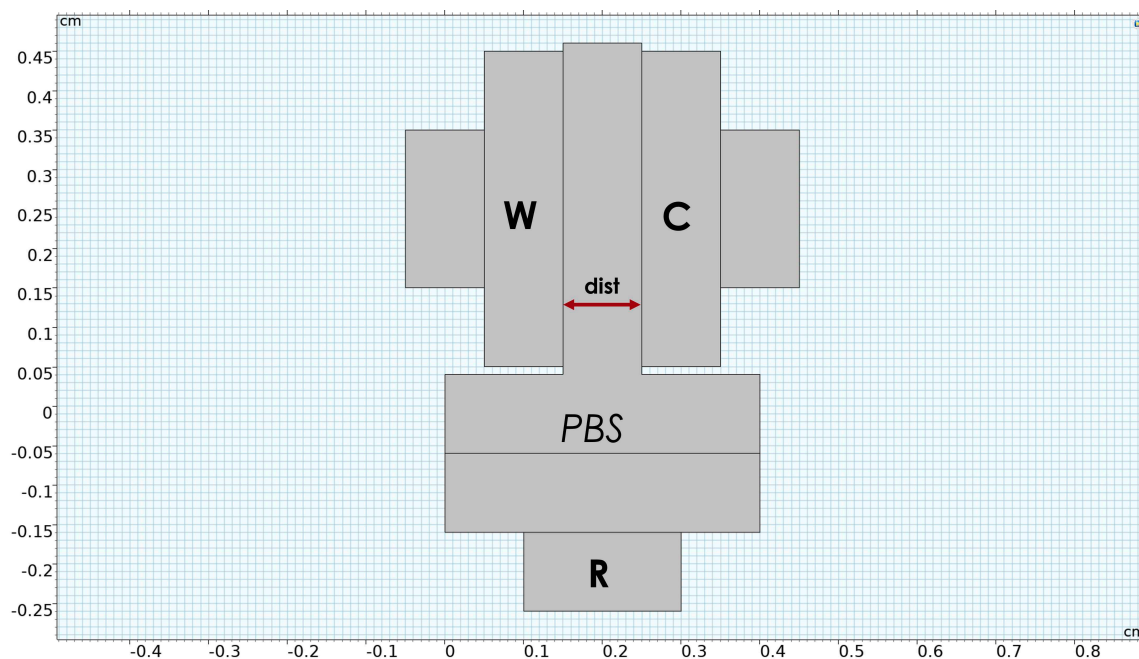


Figura 85: Geometria della configurazione per lo studio della distanza tra working e counter con interfacce parallele ( $W = C = 4 mm$ ).

Per questo studio ed i successivi ho applicato la stessa metodologia di studio usata precedentemente. Ho eseguito uno primo studio con ampio span di distanza (da  $10 \mu m$  a  $1000 \mu m$ ) per ricavare il grafico riportante la corrente di picco catodico in funzione della distanza working-counter.

Per questo tipo di configurazione troviamo un trend molto diverso. Infatti la corrente di picco tende a decrescere notevolmente fino a  $80 \mu m$ , per poi risalire leggermente a  $200 \mu m$  e mantenersi sostanzialmente costante.

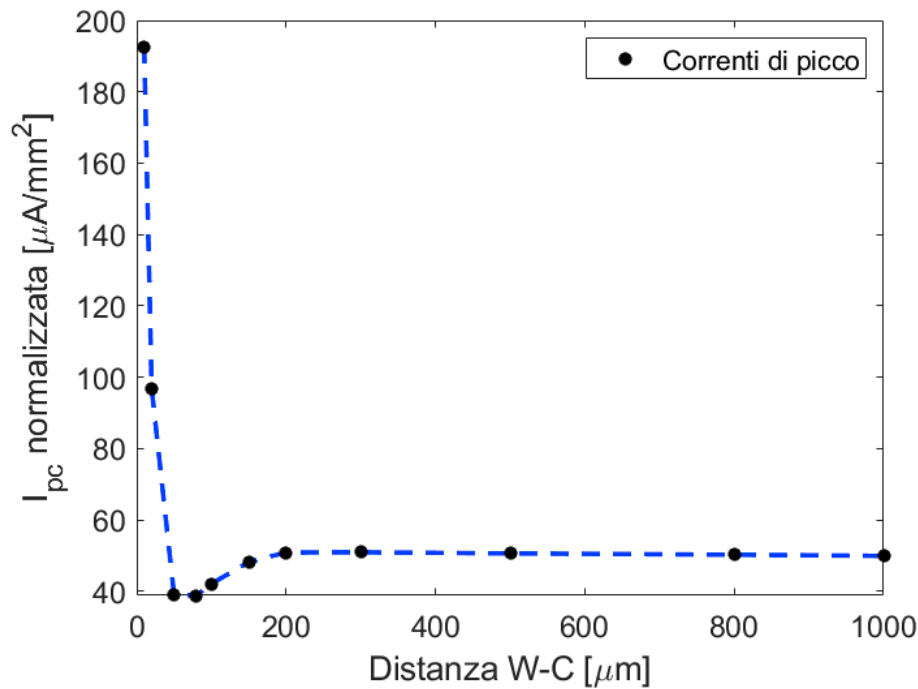


Figura 86: Densità di corrente di picco catodico in funzione della distanza W-C per working di 4 mm. I valori di distanza vanno da 10  $\mu\text{m}$  a 1000  $\mu\text{m}$ .

Questo trend si spiega proprio grazie alla particolare configurazione a facce parallele. Riporto qui di seguito la ciclovoltammetria relativa alla distanza di 10  $\mu\text{m}$ , la configurazione con il picco di corrente più elevato, assieme all'andamento di corrente e tensione nel tempo.

Nelle simulazioni precedenti avevo impostato uno script Matlab che, dati in ingresso i percorsi dei file .txt dei dati esportati da Comsol, estrae i quattro tempi scelti per il confronto delle distribuzioni (vedi sezione 4.4.7).

Per la distanza di 10  $\mu\text{m}$  troviamo i seguenti valori:

- *Potenziale di equilibrio*: 16 s
- *Picco anodico*: 18 s;
- *Picco catodico*: 21.98 s;
- *Tensione minima*: 22 s

Si nota subito un dettaglio importante, ovvero il fatto che sostanzialmente il picco catodico coincide con il becco negativo, ovvero al raggiungimento della tensione minima. Di conseguenza anche il picco anodico coinciderà con il becco positivo.

I grafici permettono di comprendere come mai in questo caso la corrente non incontra un picco.

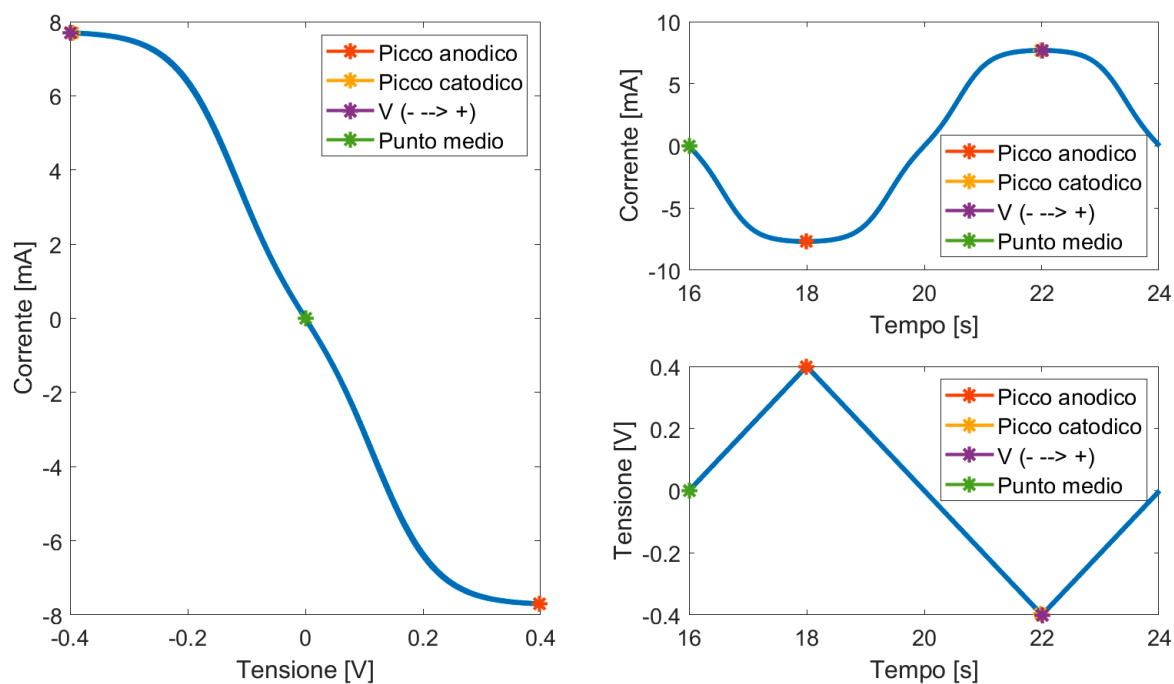


Figura 87: A sinistra: grafico ciclovoltammetria; in alto a destra: grafico andamento della corrente attraverso W nel tempo; in basso a destra: andamento tensione applicata tra W e R nel tempo. I valori sono estratti dal terzo ciclo di ciclovoltammetria. In ogni grafico vengono indicati picco anodico, picco catodico, becco negativo e punto medio di risalita.

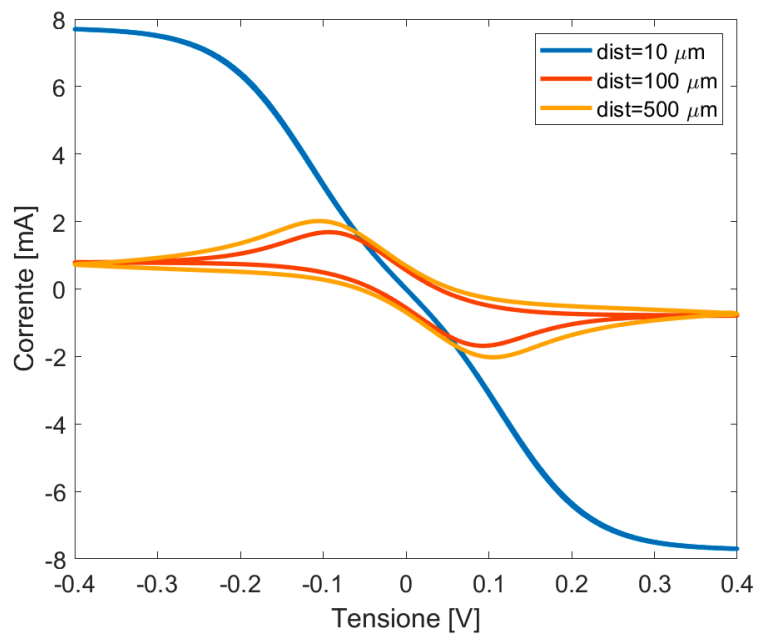


Figura 88: Ciclovoltammetrie per distanze di 10/100/500  $\mu m$ .

Quando gli elettrodi sono uno di fronte all'altro, la corrente non è dominata dal trasporto di carica, ma dal processo diffusivo delle specie in soluzione. Infatti le specie ridotte generate al working possono diffondere al counter per subire il processo di ossidazione in un tempo infinitesimale. Il picco di corrente nelle ciclovoltammetrie è proprio associato alle limitazioni date dal tempo impiegato dalle specie per raggiungere gli elettrodi che, in questo caso, è trascurabile. Il limite tra lo strato diffusivo e la concentrazione del bulk per questo setup si trova attorno agli  $80 - 100 \mu\text{m}$  dall'interfaccia. Lo strato diffusivo è anche detto *strato di Nernst* (vedi sezione 3.4.2). Lo strato di Nernst si può individuare e visualizzare visualizzando in un grafico la concentrazione della specie ridotta in funzione della distanza working-counter lungo una linea retta che congiunge le due interfacce. Di seguito vengono riportati i grafici per le distanze di 10, 100 e  $500 \mu\text{m}$ . Per distanze inferiori alla dimensione dello strato diffusivo la concentrazione varia linearmente con la distanza, mentre superati gli  $80 \mu\text{m}$  inizia a formarsi una zona a concentrazione costante e uguale al bulk della soluzione. Superata questa soglia i grafici ciclovoltammetrici riprendono ad assumere la classica forma "a papera".

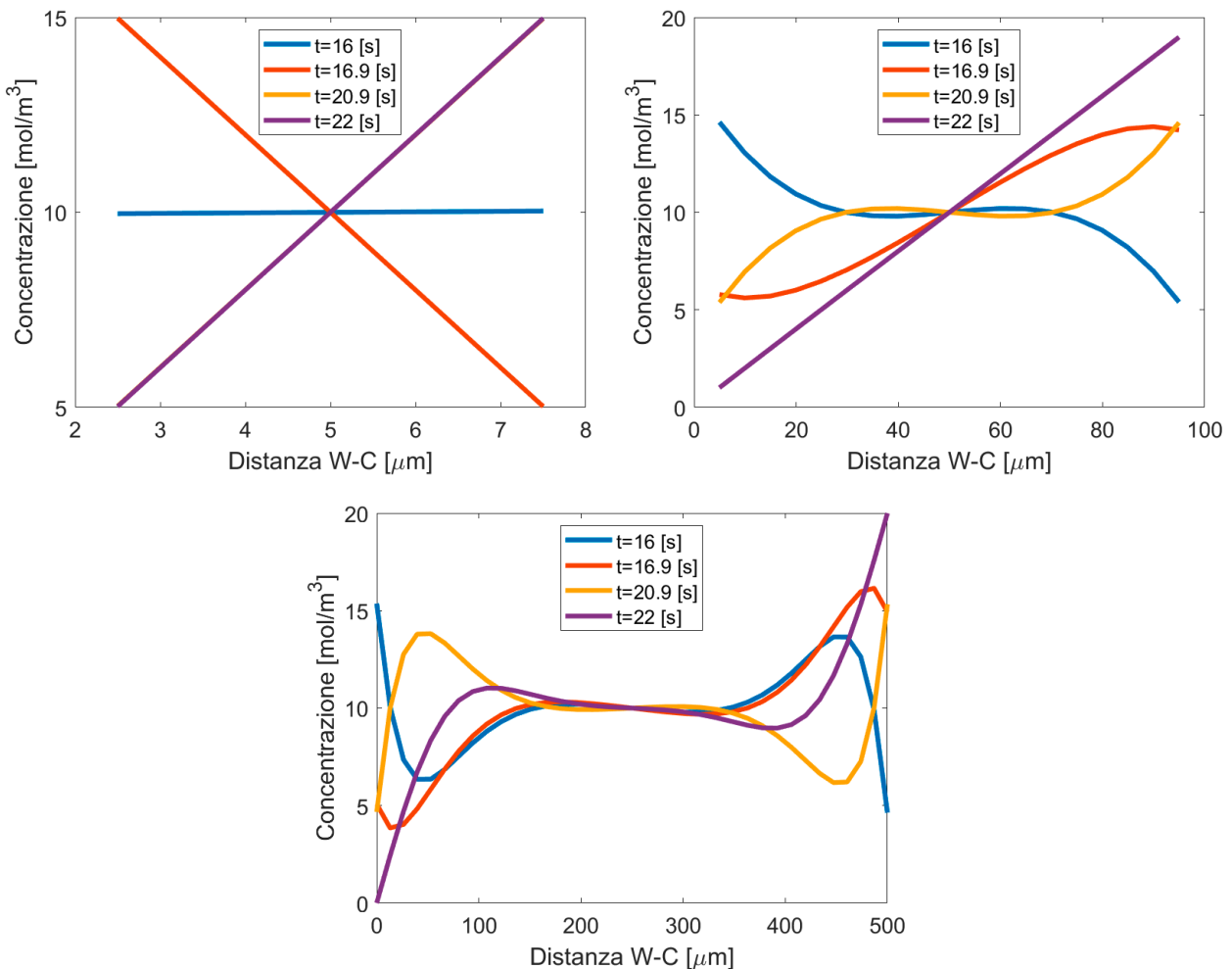


Figura 89: Grafici della concentrazione della specie Red tra working e counter per i quattro tempi scelti.

Di seguito riporto i grafici delle distribuzioni di potenziale, concentrazione della specie Red, Densità di corrente e campo elettrico al picco catodico per una configurazione a facce parallele ad una distanza di  $10\ \mu\text{m}$ .

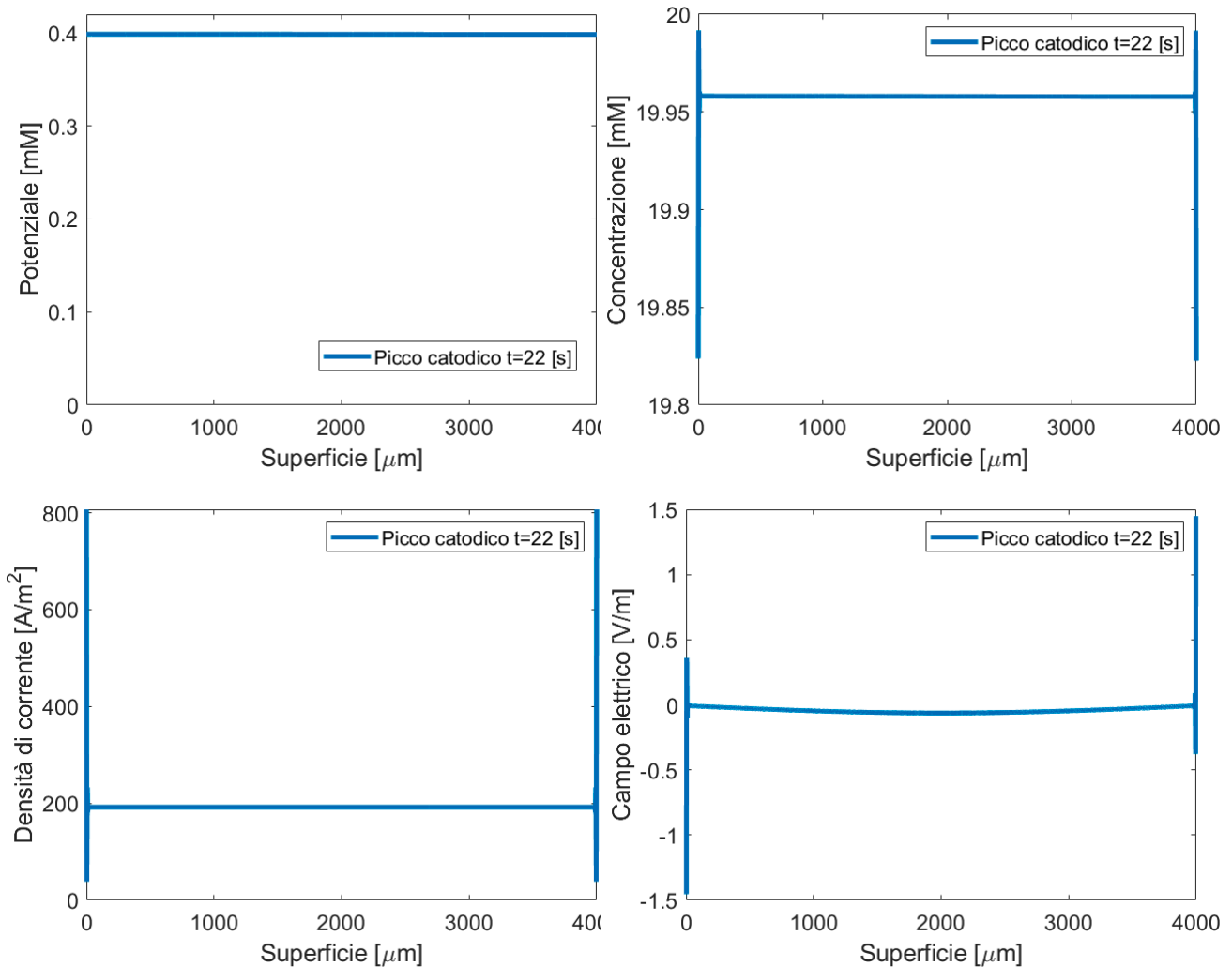


Figura 90: Grafici delle distribuzioni di potenziale (in alto a sinistra), concentrazione specie Red (in alto a destra), densità di corrente (in basso a sinistra) e campo elettrico (in basso a destra) per working di  $4\ \text{mm}$  in configurazione a facce parallele.

È evidente come in questa configurazione tutte le distribuzioni siano in generale più uniformi lungo tutta la superficie dell'elettrodo. Questo perché le linee di campo elettrico sono perpendicolari e direzionate da un elettrodo all'altro, favorendo un trasporto di carica omogeneo.

Il passaggio successivo è stato quello di verificare se riducendo il working si notano variazioni importanti all'interno della cella.

### 5.3.2 Studio working ridotto

Dopo aver verificato il funzionamento della cella con facce parallele ed aver compreso i trend e le meccaniche in gioco in questo tipo di configurazione, sono passato alla simulazione con working ridotto, come era stato fatto precedentemente nella sezione dedicata agli studi di elettrodi coplanari.

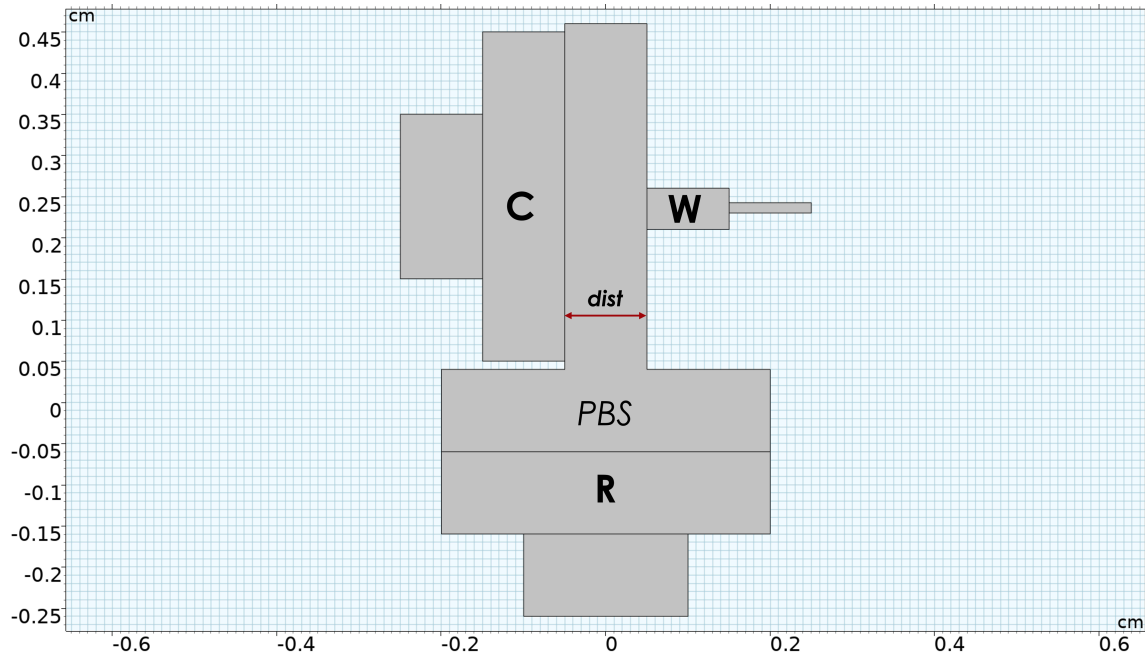


Figura 91: Geometria della configurazione per lo studio della distanza tra working e counter con interfacce parallele (W 500  $\mu m$ ).

La geometria della cella e la mesh rimangono invariate, a cambiare è soltanto l'elettrodo di working e il terminale associato, che vengono realizzati rispettivamente con un rettangolo  $0.5\text{ mm} \times 1\text{ mm}$  e di  $0.125\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ .

Anche per questa configurazione ho ritrovato lo stesso trend trovato per il working uguale al counter, infatti il grafico della densità di corrente di picco catodico in funzione della distanza working-counter presenta correnti che decrescono fino ad un valore di 80  $\mu m$ , per poi risalire ed arrestarsi rimanendo costanti oltre i 200  $\mu m$ .

Come già discusso nella sezione precedente, questo comportamento è dovuto alla combinazione di un campo elettrico omogeneo e direzionato perpendicolarmente agli elettrodi e soprattutto alla prevalenza di una corrente diffusiva per distanze che sono minori o uguali allo strato di Nernst, mentre superata questa soglia subentra la prevalenza del fenomeno di trasporto di carica, causato dalla limitazione imposta dal tempo necessario alle specie per diffondere in soluzione.

L'effetto della diminuzione dell'area di working in questa specifica configurazione è meno impattante per quanto riguarda l'omogeneità delle distribuzioni di campo elettrico, corrente e concentrazione rispetto alla configurazione ad elettrodi coplanari. Diminuire il working in questo caso ha come principale effetto la diminuzione della corrente generata.

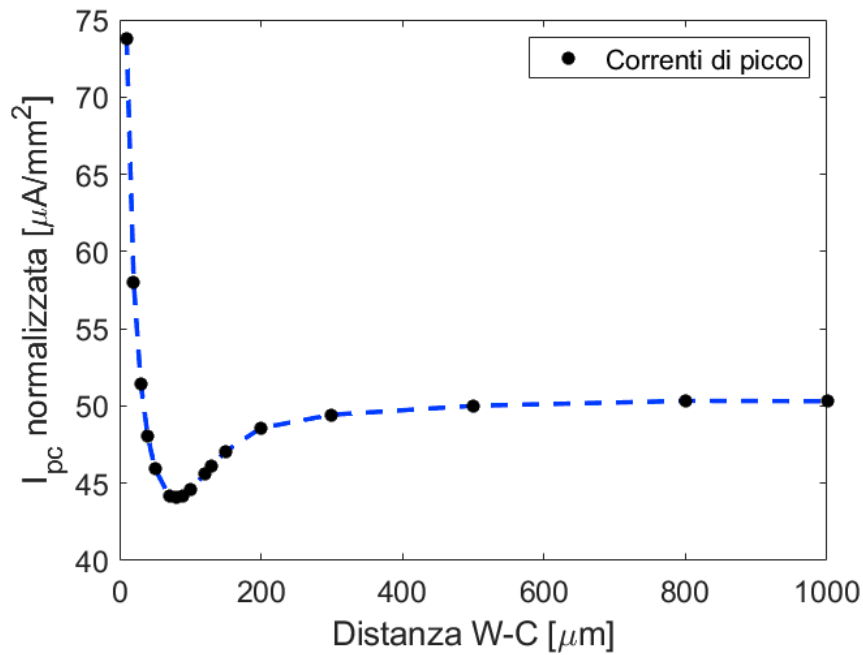


Figura 92: Densità di corrente di picco catodico in funzione della distanza W-C per working di 500 mm. I valori di distanza vanno da 10  $\mu\text{m}$  a 1000  $\mu\text{m}$ .

Questo studio conclude un macro-gruppo di simulazioni che hanno coinvolto la distanza tra gli elettrodi, la loro dimensione e la loro configurazione. Queste simulazioni mi hanno portato a riconoscere l'importanza e l'impatto di tutti questi aspetti, che vanno attentamente valutati nell'ottica di ottenere una cella ottimizzata a seconda degli scopi per cui viene progettata.

Nella prossima sezione invece presenterò degli studi che aggiungeranno all'investigazione un nuovo parametro fondamentale nel contesto della progettazione delle celle elettrochimiche, ovvero l'influenza della geometria degli elettrodi.



## 6 Studi con variazione della geometria

Dopo aver studiato nel dettaglio diverse combinazioni di configurazioni con elettrodi coplanari o a facce parallele, ho pensato di provare nuove geometrie che potessero darci ulteriori informazioni sulle leggi in gioco nelle celle elettrochimiche.

In particolare ho pensato di simulare degli elettrodi non più piatti a contatto con la soluzione da analizzare, ma con una geometria tridimensionale curva e immersa nella soluzione. Nel corso del mio lavoro di tesi, l'idea di utilizzare elettrodi tridimensionali è nata dall'analisi approfondita dell'effetto di bordo sugli elettrodi tradizionali. Durante la fase di studio iniziale, ho osservato che l'effetto di bordo, ovvero l'influenza delle aree periferiche dell'elettrodo sulla distribuzione del campo elettrico e dei fenomeni elettrochimici, aveva un impatto significativo sulle distribuzioni di concentrazione e densità di corrente. In particolare, gli elettrodi tendono a mostrare una concentrazione di intensità di campo elettrico e una distribuzione di corrente non uniforme vicino ai bordi.

Dall'analisi dettagliata di questi fenomeni, è emersa la necessità di sviluppare una configurazione che permettesse di ottimizzare la distribuzione del campo elettrico e di aumentare l'area superficiale di reazione senza aumentare eccessivamente le dimensioni della cella. In questo contesto, l'uso di elettrodi tridimensionali curvi è risultato essere una soluzione efficace.

### 6.1 Studio effetto di bordo

Sin dai primi studi effettuati è stato possibile notare la presenza di una distorsione del campo elettrico, nonché della distribuzione della concentrazione delle specie e della densità di corrente ai bordi estremi degli elettrodi. In letteratura questo fenomeno è chiaramente identificabile con il nome di *effetto di bordo*.

Questo fenomeno è una conseguenza fisica delle discontinuità geometriche presenti ai margini degli elettrodi planari bidimensionali.

L'effetto di bordo si manifesta con una intensificazione del campo elettrico ai margini dell'elettrodo. In un elettrodo planare ideale e infinito, il campo elettrico si distribuirebbe in modo uniforme. Tuttavia, la presenza di bordi o angoli introduce delle discontinuità nella geometria, generando un accumulo locale di linee di campo elettrico. Questa concentrazione di campo è dovuta alla curvatura o alla presenza di spigoli vivi, che agiscono come punti di concentrazione del campo, analogamente a quanto accade per le cariche distribuite su superfici non piane.

La distorsione del campo elettrico ai bordi influenza anche la distribuzione delle specie chimiche vicine alla superficie dell'elettrodo. Le specie ioniche tendono a migrare verso regioni in cui il campo elettrico è più intenso, quindi si accumulano preferenzialmente ai bordi, dove il campo è più forte. Questo comporta una maggiore concentrazione di specie reattive nelle vicinanze del bordo rispetto al centro dell'elettrodo, portando a un'inefficienza nella distribuzione omogenea delle reazioni elettrochimiche.

Analogamente, la densità di corrente risulta più alta ai bordi dell'elettrodo rispetto al centro. Questo perché l'aumento locale del campo elettrico nei bordi facilita il flusso di corrente elettrica, generando un picco di densità corrente nelle regioni periferiche. Ciò

comporta un rischio di sovrastimare la risposta elettrochimica globale dell'elettrodo, poiché gran parte della corrente è generata in queste aree ristrette e non in tutta la superficie attiva.

### 6.1.1 Implementazione blocchi di materiale isolante/PBS

Ho inizialmente impostato uno studio per verificare che gli effetti di bordo siano effettivamente un fenomeno fisico reale che viene simulato oppure un artefatto legato alla definizione dei boundaries delle fisiche o ad un infittimento problematico della mesh negli angoli adiacenti due materiali diversi. Ho quindi aggiunto ai lati degli elettrodi dei quadrati  $1\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ . Inizialmente li ho caratterizzati con bassissima conducibilità elettrica paragonabile a quella dell'aria, ovvero  $\epsilon_0 = 10^{-14}\text{ S/m}$ , in modo da simulare la presenza di un materiale isolante. Successivamente ho cambiato il tipo di materiale e definendolo come PBS, simulando quindi una immersione degli elettrodi fino ai terminali.

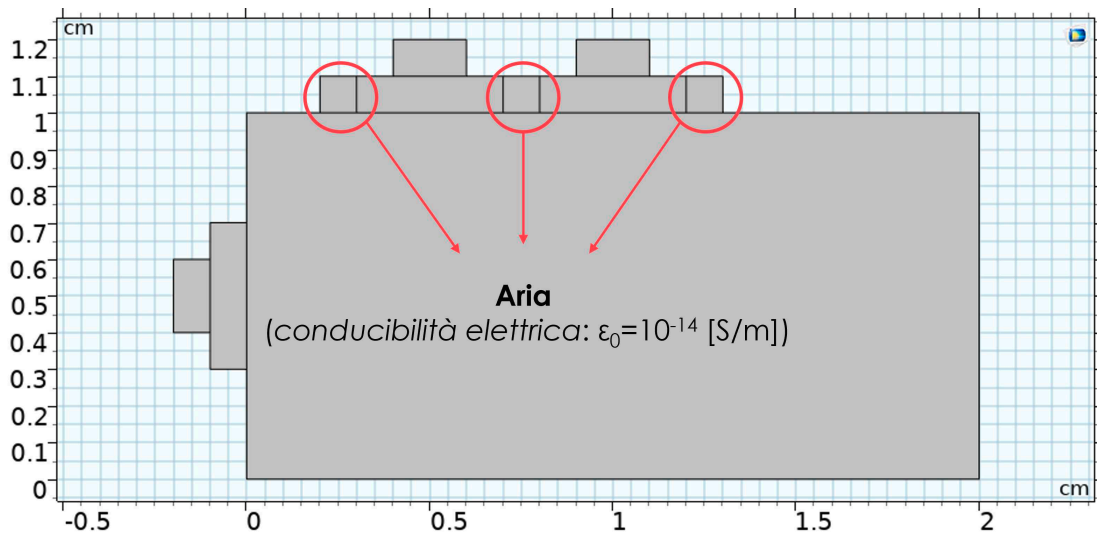


Figura 93: Geometria cella per studio effetto di bordo. I blocchi quadrati che affiancano gli elettrodi di working e reference sono stati definiti inizialmente con materiale aria e successivamente come PBS.

Ho impostato uno studio ad una sola distanza fissata di  $1\text{ mm}$  tra working e counter, dal momento che in questo caso siamo interessati soltanto alla verifica del singolo fenomeno dell'effetto di bordo e non alla sua dipendenza dalla distanza degli elettrodi.

I risultati hanno dimostrato come aggiungere i blocchi isolanti non alteri il fenomeno che è quindi confermato essere un effetto di bordo.

In sintesi, i bordi appuntiti creano un'area in cui il campo elettrico è molto intenso, causando una maggiore concentrazione di carica in quelle zone e generando fenomeni di ionizzazione e scarica quando il campo supera una certa soglia. Il fenomeno non altera significativamente le prestazioni del sensore, tuttavia è possibile mitigare il fenomeno con la scelta di geometrie alternative. Più la superficie dell'elettrodo è curva, meno è presente l'effetto di bordo. Per questo motivo lo studio successivo ha previsto la modellazione di elettrodi curvi immersi.

### 6.1.2 Elettrodi curvi immersi

Dai risultati dell'esperimento precedente ho ideato una nuova configurazione di elettrodi che mi permettesse di testare l'efficacia di una geometria più arrotondata nel contrasto di questo fenomeno, in modo da rendere le distribuzioni superficiali più omogenee su tutta la superficie dell'elettrodo.

Di seguito viene riportata l'immagine della configurazione della nuova cella, sviluppata a partire dalla precedente. In questo caso gli elettrodi di working e counter vengono resi curvi aggiungendo due semicerchi di raggio  $0.5\text{ mm}$  alle estremità. Il rettangolo del bulk viene aumentato a  $2\text{ cm} \times 1.5\text{ cm}$  e gli elettrodi sono immersi fino agli estremi superiori dei semicerchi che li compongono. L'area attiva totale di ciascun elettrodo passa dai precedenti  $40\text{ mm}^2$  a  $71.4\text{ mm}^2$  e la distanza tra working e counter è di  $2\text{ mm}$ . Per quanto riguarda la mesh ho utilizzato il medesimo approccio di tutte le altre celle, dopo aver impostato una griglia fitta, ho infittito ulteriormente la regione contenente gli elettrodi con una box generata con l'impostazione infittisci.

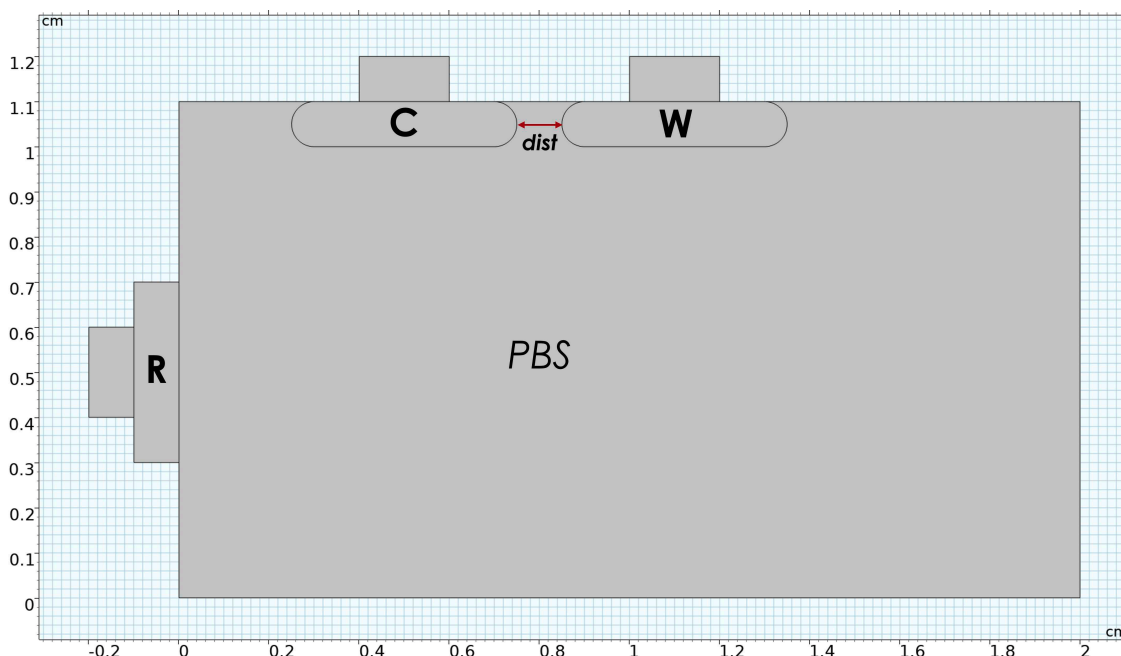


Figura 94: Geometria cella per studio effetto di bordo. Elettrodo di reference a contatto con il bulk lateralmente, working e counter curvi immersi nella soluzione nella parte superiore.

Dopo aver terminato la simulazione ho controllato tramite i grafici 2D le distribuzioni di concentrazione della specie ridotta e densità di corrente al picco catodico per vedere se questa geometria influisce sull'effetto di bordo.

Guardando il grafico della densità di corrente si può notare come agli angoli superiori degli elettrodi ci sia una densità di corrente inferiore rispetto al resto della superficie. Questo fenomeno non è dovuto all'effetto di bordo, che causa un aumento di densità di corrente e di campo elettrico locale, ma all'accumulo delle specie redox fresche provenienti dalla superficie dell'elettrodo.

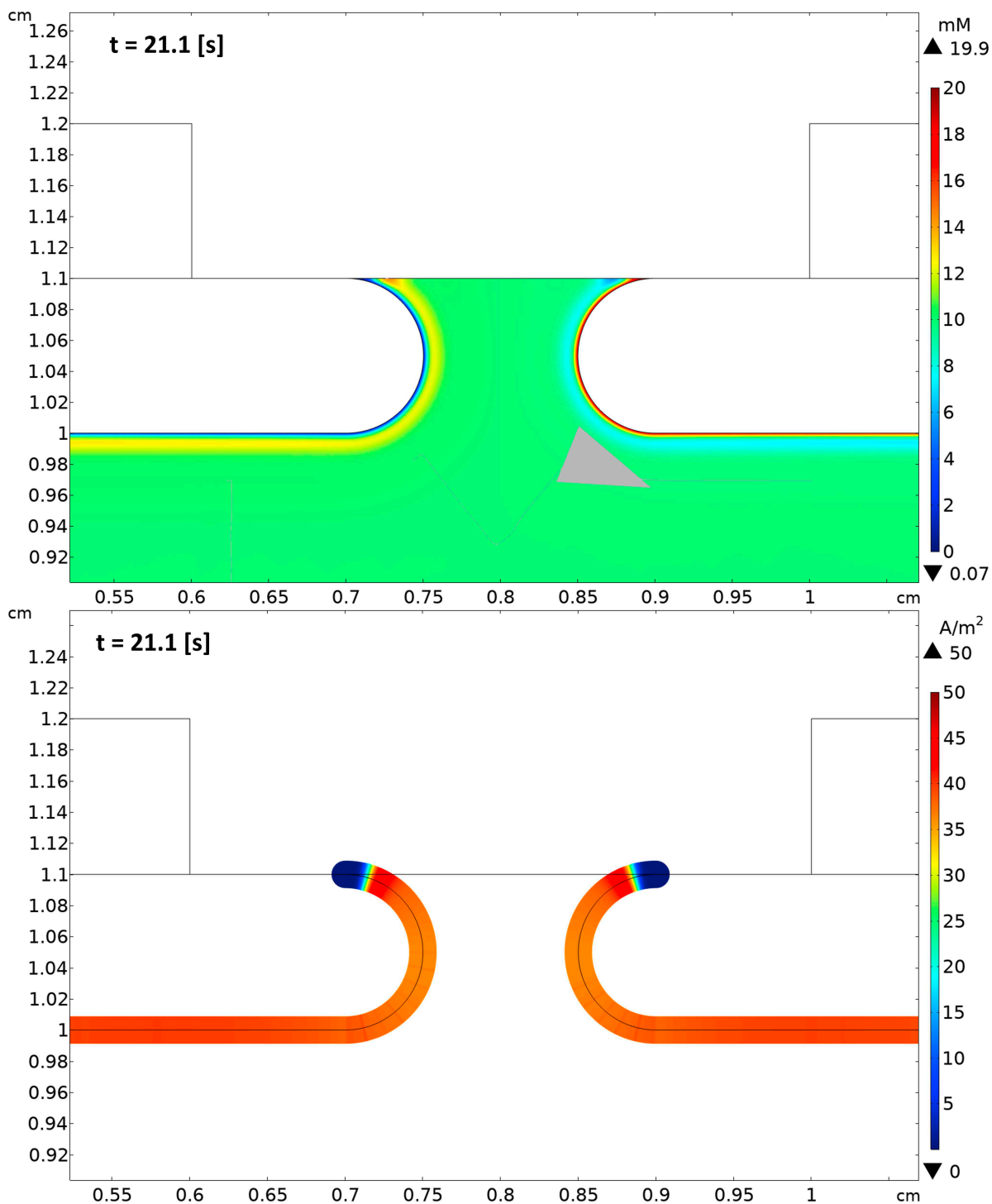


Figura 95: Sopra: grafico concentrazione specie Red al picco catodico. Sotto: grafico densità di corrente al picco catodico

Nelle zone vicine al limite del bulk, il volume è molto piccolo e le specie ridotte al working durante il picco catodico si accumulano, facendo da "tappo" per le specie ossidate e viceversa al counter.

## 6.2 Studio elettrodi curvi

In seguito all'implementazione della configurazione ad elettrodi curvi per lo studio dell'effetto di bordo, ho voluto procedere con questa tipologia di geometria, che permette di valutare come variano le distribuzioni di concentrazione, campo elettrico e densità di corrente su elettrodi immersi. Queste configurazioni sono interessanti perché prevedono la coesistenza di porzioni di area superficiale a distanze molto varie, inoltre utilizzare una geometria tridimensionale che prevede un'area superficiale maggiore può permetterci di ottenere valori di corrente maggiori senza aumentare la dimensione della cella.

### 6.2.1 Studio working uguale a counter

Per questa nuova simulazione sono partito dalla configurazione con elettrodi a facce parallele e sono andato a modificare la geometria di working e counter.

Per lo studio con working uguale a counter ho definito un rettangolo di lunghezza  $0.4\text{ cm}$  e di altezza  $4\text{ mm}$ , a cui ho aggiunto un semicerchio di raggio  $0.1\text{ cm}$  per simulare un bordo arrotondato. L'area totale è di  $141.4\text{ mm}^2$ . Il bulk è definito come un rettangolo di dimensione  $(1 + dist)\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ .

La mesh è stata definita allo stesso modo delle simulazioni precedenti, ovvero applicando una generica mesh fitta per simulazioni fluidodinamiche, per poi inserire un ulteriore box di infittimento che includa la regione degli elettrodi; questa box si modifica adattandosi alla variazione di distanza secondo il parametro  $dist$ .

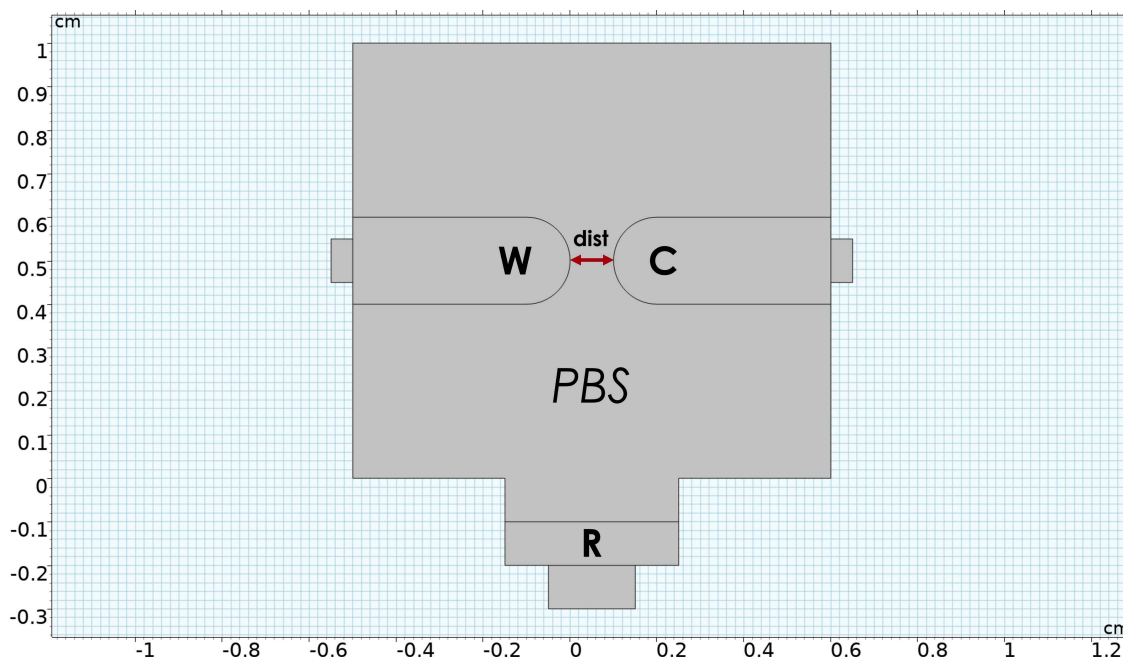


Figura 96: Configurazione elettrodi curvi:  $W = C (0.5\text{ cm})$ .

Vediamo ancora una volta il grafico riportante la densità di corrente di picco catodico in funzione della distanza working-counter.

L'andamento dei picchi è in linea con quello ricavato per la configurazione di elettrodi coplanari. Infatti la corrente decresce velocemente per distanze comprese tra 10 e 100  $\mu m$ , raggiunge un minimo a 100  $\mu m$  per poi risalire fino ai 200  $\mu m$ . La differenza con la configurazione coplanare, che prevedeva una sostanziale stabilizzazione della corrente superati i 200  $\mu m$ , è che in questo caso la corrente torna a decrescere all'aumentare della distanza.

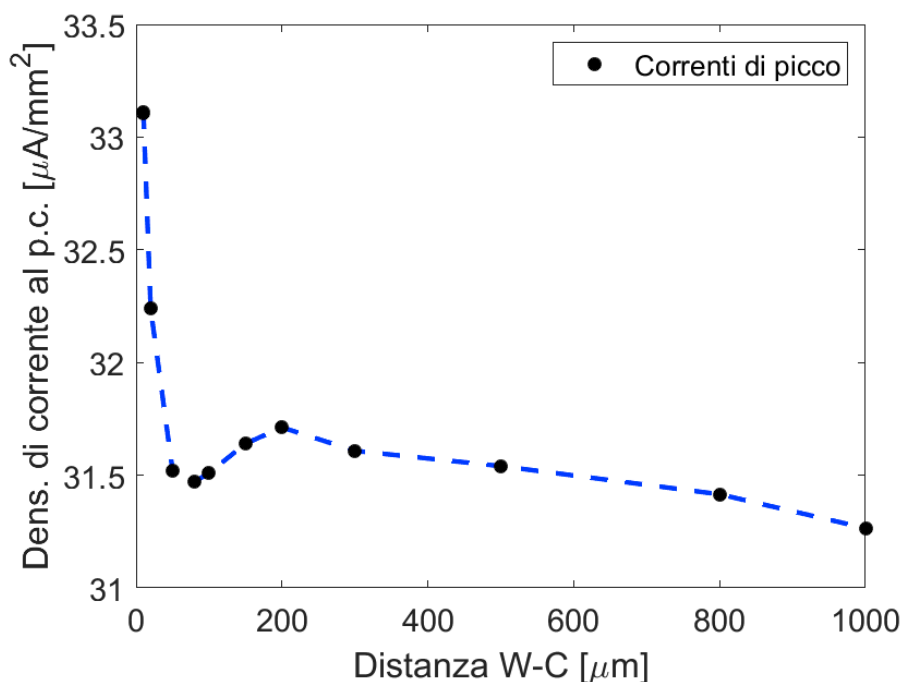


Figura 97: Densità di corrente di picco catodico in funzione della distanza W-C per working uguale a counter con geometria curva. I valori di distanza vanno da 10  $\mu m$  a 1000  $\mu m$ .

Questo comportamento può essere spiegato facilmente con un parallelismo tra con ciò che accade per le configurazioni coplanari.

Durante gli studi coplanari ho notato come la corrente di picco catodico, raggiunto un valore massimo ad una distanza intermedia, decrescesse con l'aumentare della distanza. Questo accade perché non tutta l'area superficiale dell'elettrodo di working si trova alla stessa distanza dal counter, infatti avremo una regione più vicina e una regione invece più lontana.

Gli studi con elettrodi a facce parallele ci hanno spiegato come, superato lo strato diffusivo di Nernst, la corrente diffusiva vada a contribuire sempre meno, facendo spazio al trasporto di carica.

In questa nuova configurazione la corrente decresce più velocemente proprio perché diverse porzioni di area subiscono diverse influenze date dalla distanza.

La conferma definitiva si ottiene andando a visualizzare le distribuzioni 2D di densità di corrente e concentrazione della specie redox al picco catodico, soffermandoci sul-

le differenze sostanziali che coinvolgono le diverse regioni superficiali, in particolare confrontando le regioni prossimali con quelle distali.

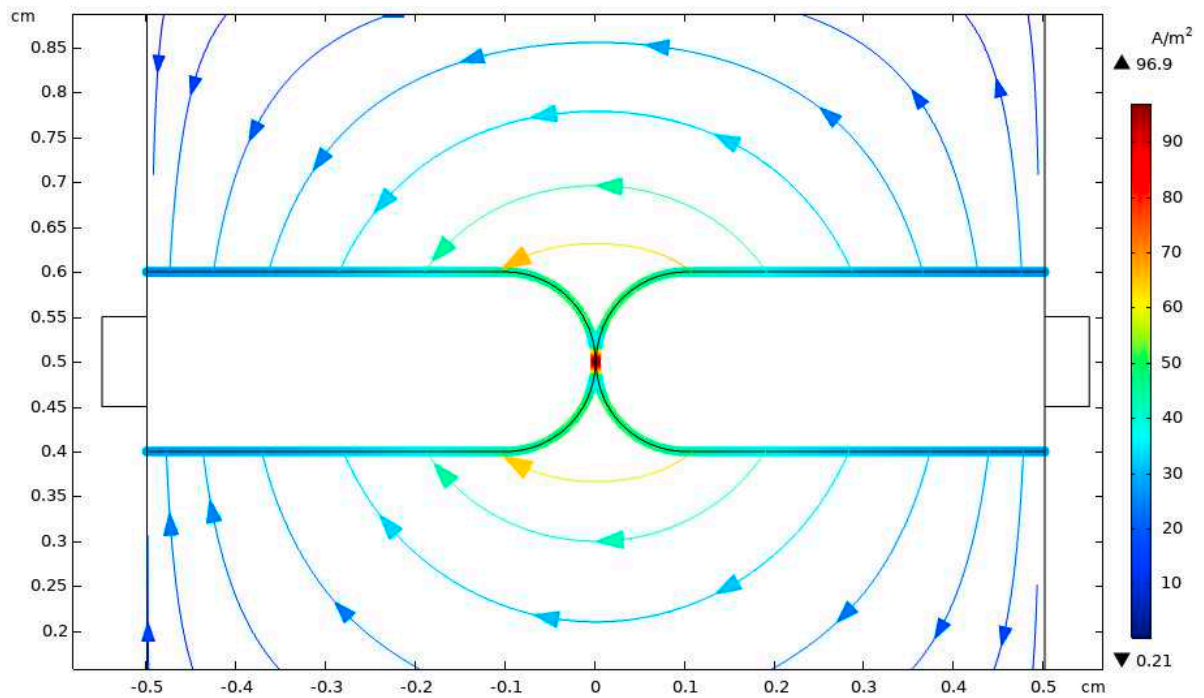


Figura 98: Densità di corrente al picco catodico per la configurazione curva ( $t = 20.9$  s).

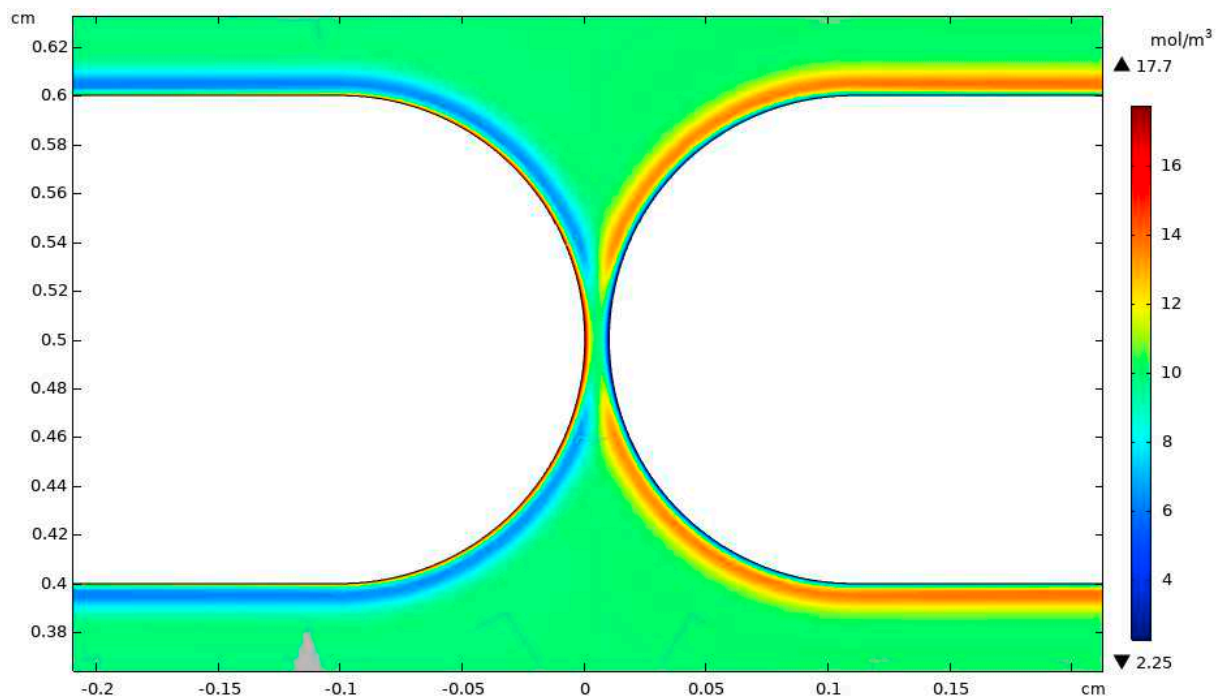


Figura 99: Concentrazione specie Red al picco catodico per la configurazione curva (porzione prossimale,  $t = 20.9$  s).

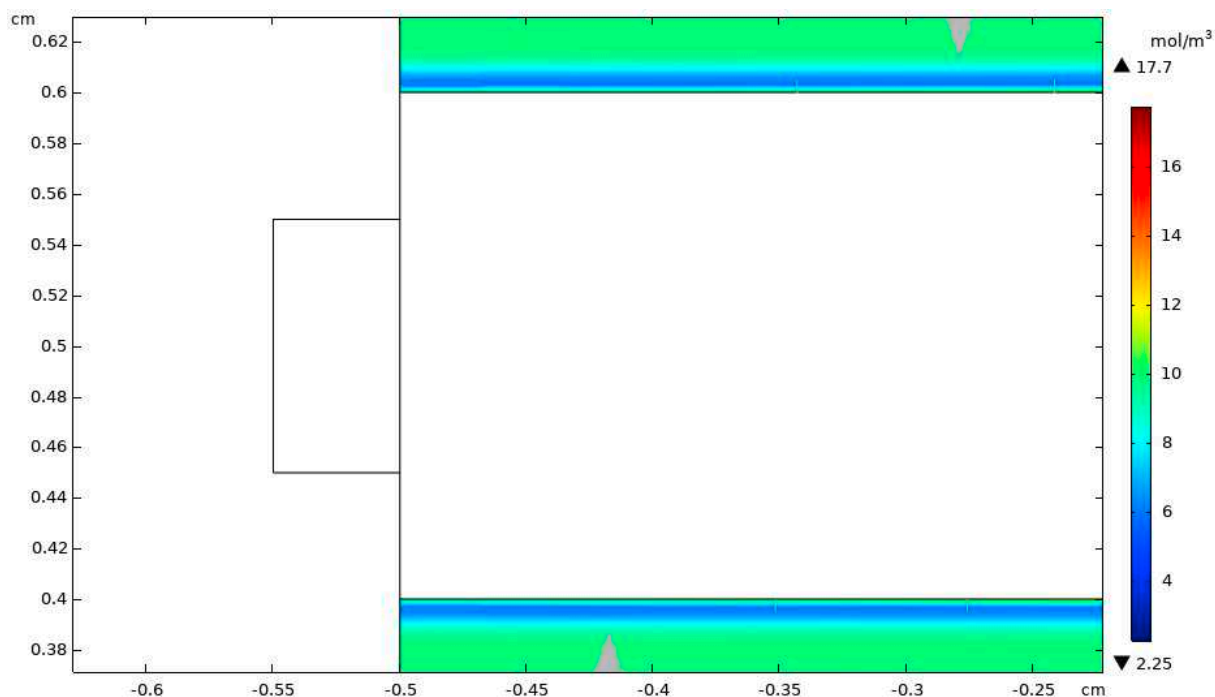


Figura 100: Concentrazione specie Red al picco catodico per la configurazione curva (porzione distale,  $t = 20.9$  s).

Si può notare come la massima densità di corrente al picco catodico viene raggiunta nella regione di punta, dove le interfacce sono più vicine, mentre per il resto dell'area decresce man mano che ci si sposta agli estremi.

Questa distribuzione di corrente è collegata direttamente alla concentrazione. Si può vedere infatti come nella regione prossimale, punte degli elettrodi, non sia presente la nuvola di specie accumulate vicino agli elettrodi, questo perché le specie coinvolte diffondono istantaneamente, generando quindi una corrente molto alta.

Osservando la porzione distale, lontana dalle punte, possiamo notare come lo strato di specie ridotta sia molto più ridotto se confrontato con la punta, questo spiega la minore densità di corrente generata in questa porzione. Per la parte distale la massima densità di corrente verrà raggiunta ai becchi, con il picco massimo di corrente di trasporto di carica.



## 6.2.2 Studio working ridotto

Anche per questa configurazione ad elettrodi curvi ho impostato uno studio con working ridotto. Il working è composto da un rettangolo di dimensioni  $0.5\text{ mm} \times 2.75\text{ mm}$  e da una semicirconferenza di raggio  $0.25\text{ mm}$  per un'area totale di circa  $58\text{ mm}^2$ , per una dimensione totale dell' elettrodo di  $3\text{ mm} \times 0.5\text{ mm}$ .

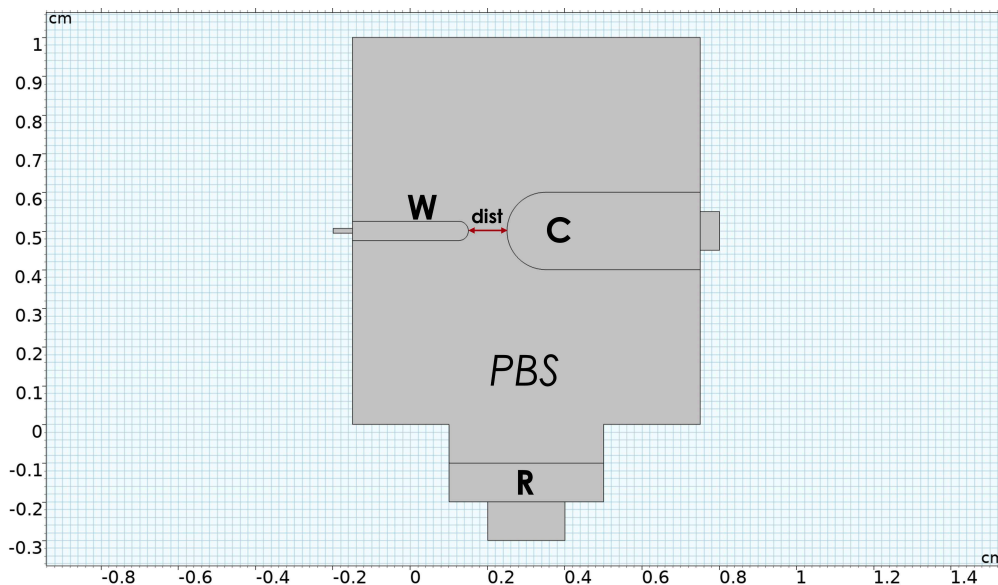


Figura 101: Configurazione elettrodi blunt con working ridotto.

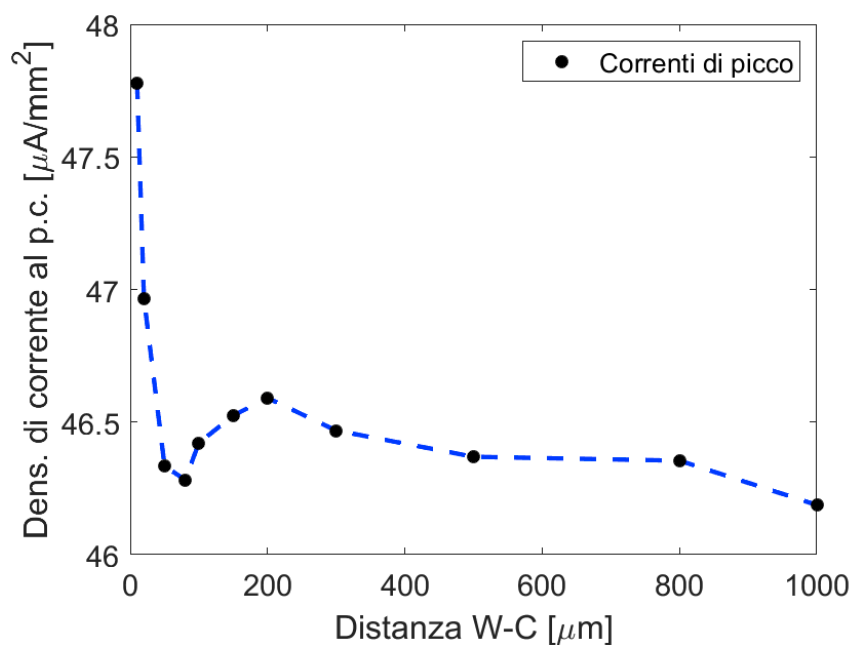


Figura 102: Densità di corrente di picco catodico in funzione della distanza W-C per working ridotto con geometria curva. I valori di distanza vanno da  $10\text{ }\mu\text{m}$  a  $1000\text{ }\mu\text{m}$ .

Riportando il grafico della densità di corrente di picco catodico in funzione della distanza working-counter ritroviamo lo stesso trend della configurazione con working uguale a counter.

Ancora una volta risulta evidente come diminuire le dimensioni dell'elettrodo impatti solamente sulla corrente totale generata e non sulle distribuzioni prese in esame in questa tesi.

In conclusione con l'utilizzo di una geometria curva e allungata ho testato e stressato i limiti dati dal tempo di diffusione in soluzione delle specie redox e compreso gli effetti di queste condizioni sulle prestazioni della cella.

Nella prossima sezione andrò a proseguire gli studi con geometria curva con una nuova geometria, che prevede l'utilizzo della sola parte prossimale degli elettrodi, eliminando il corpo centrale. L'idea alla base è quella di confrontare l'efficienza delle due celle, dal momento che abbiamo visto come l'area distale della configurazione appena approfondita incida in maniera meno rilevante rispetto all'area prossimale.

### 6.3 Studio elettrodi a punta curva

Con questa ultima serie di studi, introdurrò una nuova geometria curva che utilizza esclusivamente la parte prossimale degli elettrodi, rimuovendo il corpo centrale. L'obiettivo è stato quello di confrontare l'efficienza di questa nuova configurazione con quella precedente, poiché abbiamo osservato che l'area distale della configurazione appena analizzata ha un impatto meno significativo rispetto all'area prossimale.

Inoltre, ho provato a simulare l'effetto di una funzionalizzazione superficiale dell'elettrodo, testando più combinazioni e confrontandole. La funzionalizzazione viene simulata assegnando alla superficie un diverso valore di densità di corrente iniziale, questo perché una superficie funzionalizzata con un particolare substrato causa il legame dell'analita con quest'ultimo, portando ad un aumento dell'impedenza e di conseguenza alla diminuzione della densità di corrente.

#### 6.3.1 Studi working uguale a counter e working ridotto

La geometria di questa cella è sostanzialmente identica a quella del gruppo di simulazioni precedenti, con il bulk "a T rovesciata", formato da un rettangolo  $(0.2 + dist) \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$  e da un secondo rettangolo  $4 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ . Gli elettrodi di working e reference sono realizzati con semicerchi di raggio  $0.1 \text{ cm}$ , per un'area complessiva di  $31.4 \text{ mm}^2$ , mentre i terminali sono formati da rettangoli  $2 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ .

Per lo studio a working ridotto il working è stato definito come un semicerchio di raggio  $0.5 \text{ mm}$ , per un'area di  $15.7 \text{ mm}^2$ .

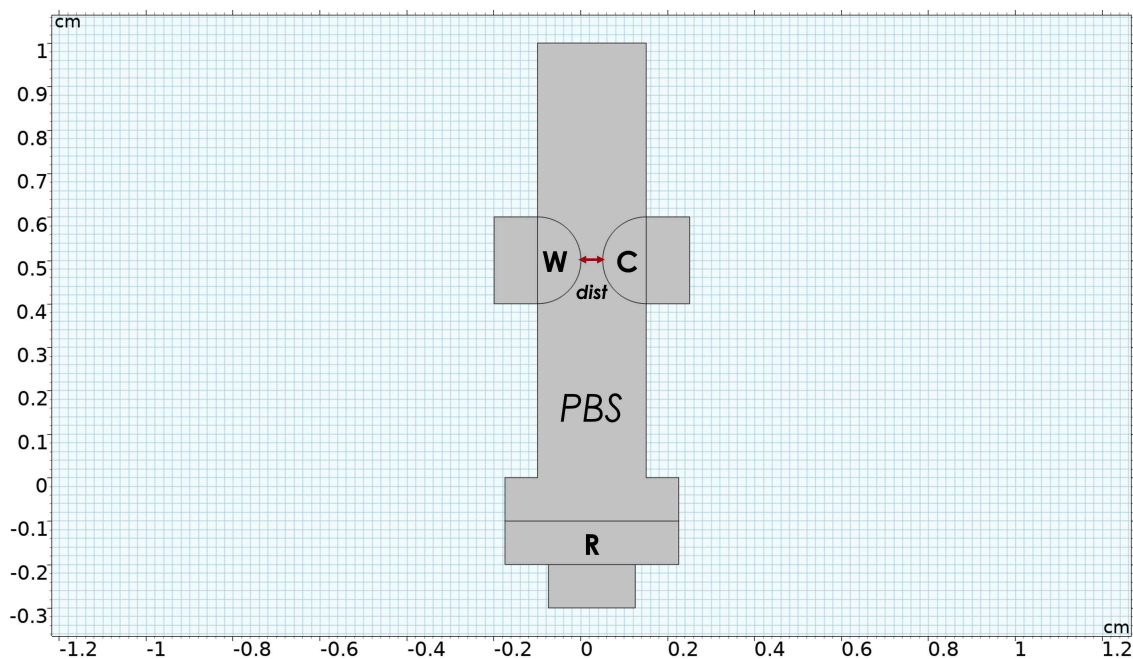


Figura 103: Geometria cella con elettrodi di working e counter a punta curva.

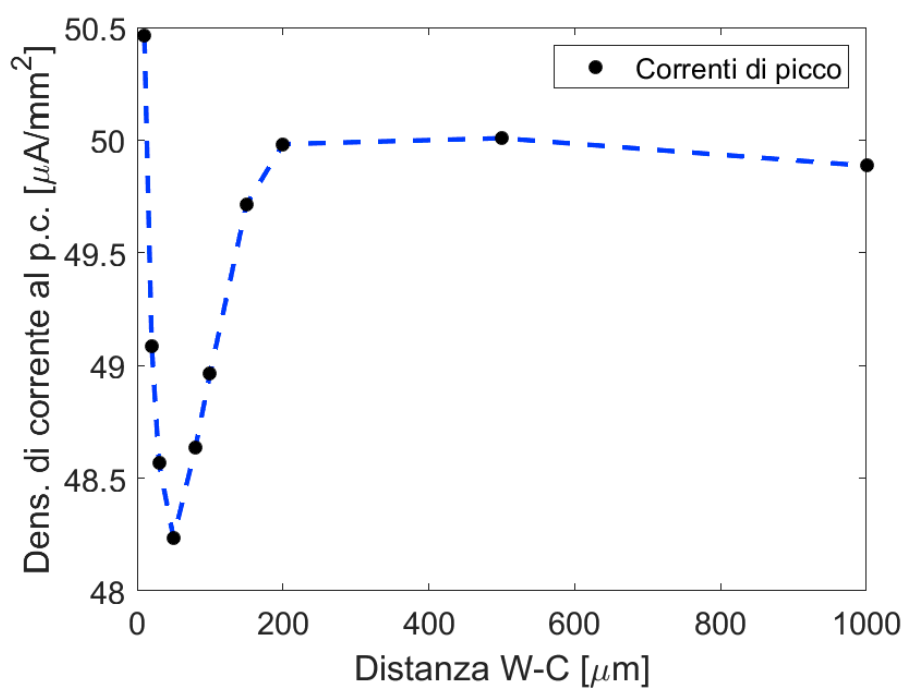
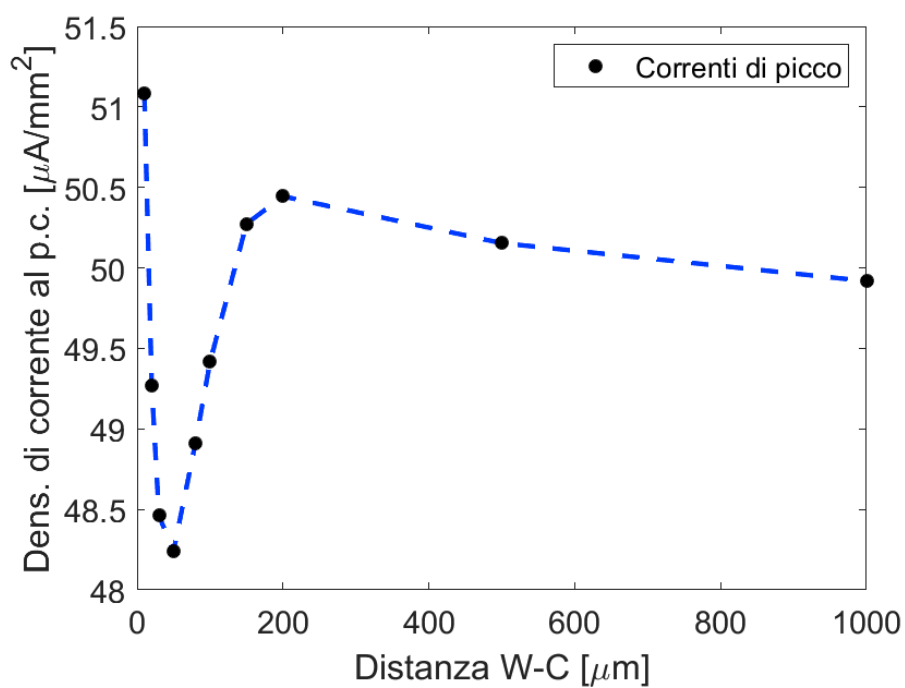


Figura 104: Sopra: densità di corrente al picco catodico in funzione della distanza W-C per working uguale a counter con geometria a punte curve. Sotto: configurazione a working ridotto. I valori di distanza vanno da 10  $\mu\text{m}$  a 1000  $\mu\text{m}$ .

Analizzando i grafici delle densità di corrente di picco catodico di entrambe le configurazioni, troviamo un trend presente per gli elettrodi curvi dello studio precedente, ma leggermente modificato.

La corrente a  $10\ \mu\text{m}$  assume sempre un valore superiore rispetto a quella ottenuta a  $200\ \mu\text{m}$ , tuttavia la differenza in modulo risulta molto più contenuta. Il motivo è semplice: i nostri elettrodi hanno un'area ridotta e non c'è più grande differenza tra parte distale e prossimale; la corrente prodotta anche per piccole distanze è molto più contenuta.

Per concludere, è interessante vedere come varia la distribuzione del campo elettrico all'interno della cella a diverse distanze. Sono riportate qui sotto le distribuzioni per la configurazione a working ridotto a  $10\ \mu\text{m}$  e a  $100\ \mu\text{m}$  al picco catodico.

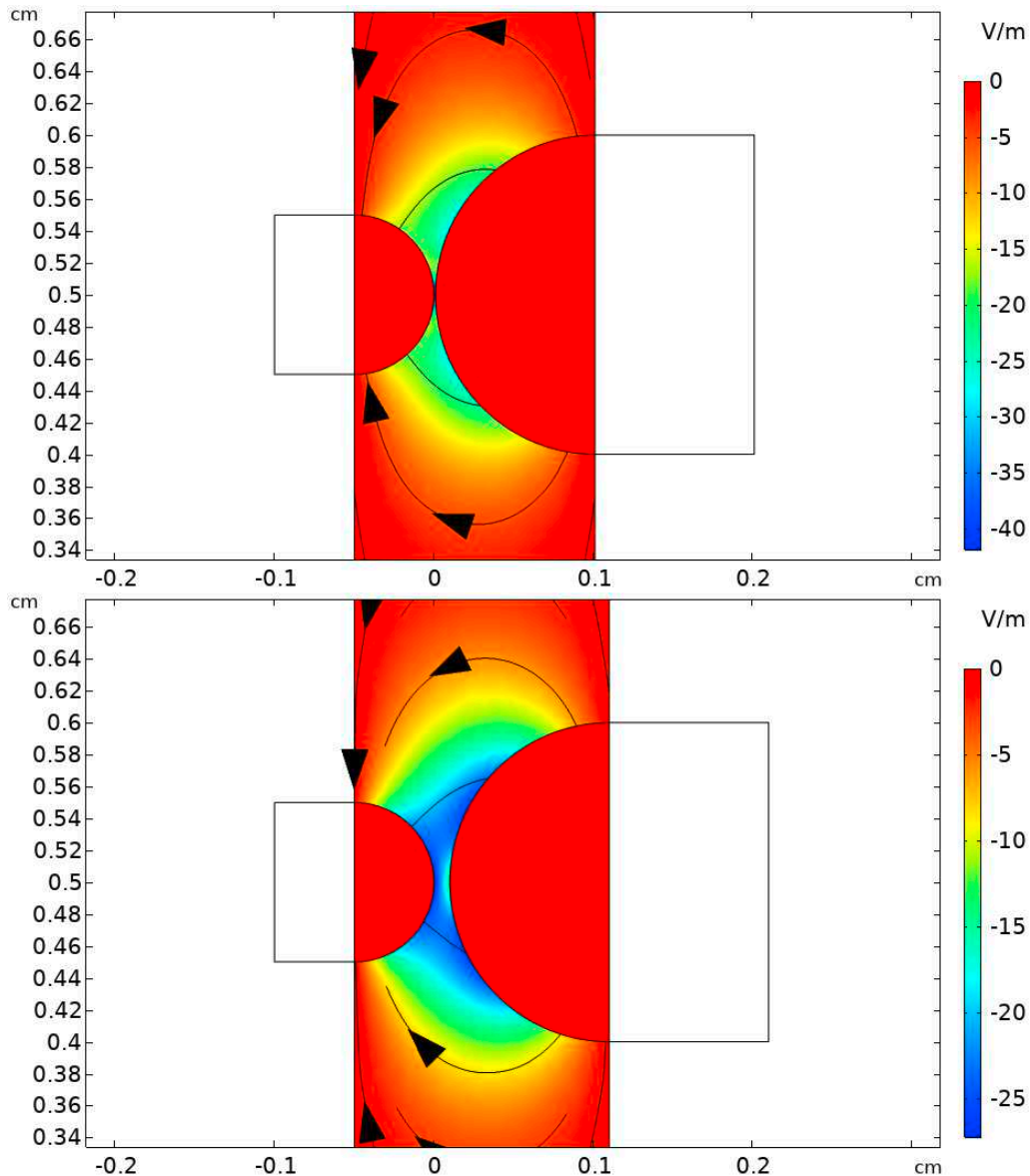


Figura 105: Distribuzioni del campo elettrico per la configurazione con working ridotto a  $10\ \mu\text{m}$  (sopra) e  $100\ \mu\text{m}$  (sotto).

A  $10\ \mu\text{m}$  il campo elettrico ha un valore elevato concentrato nella punta. Aumentando la distanza degli elettrodi il valore cresce (in modulo) anche nelle zone più periferiche.

### 6.3.2 Studio punta working funzionalizzata

L'ultimo studio che ho condotto punta a simulare una funzionalizzazione superficiale su elettrodi curvi.

Sono partito dalla precedente configurazione a elettrodi curvi e ho diviso la superficie dell'elettrodo di working in due aree distinte con diverse proprietà. La superficie totale dell'elettrodo è di  $31.5 \text{ mm}^2$ , mentre la porzione funzionalizzata di punta è stata definita di  $4.5 \text{ cm}^2$ , un settimo dell'area totale.

Ho definito quindi due interfacce, la prima con densità di corrente  $I_p = 2 \text{ A/m}^2$  e la seconda (la punta) con valore  $I_{p0} = 0.5 \text{ A/m}^2$ .

Funzionalizzando una superficie la si rende affine ad un particolare analita di cui si vuole misurare la concentrazione in soluzione. L'analita, se presente, si lega al substrato superficiale dell'elettrodo, avendo come conseguenza l'aumento dell'impedenza in quella regione. Proprio per simulare questo effetto andiamo ad impostare una densità di corrente iniziale minore nella regione che vogliamo funzionalizzare. Questa operazione è ovviamente una approssimazione del comportamento reale, infatti in questo caso simuliamo soltanto l'impatto finale sulla corrente misurata e non la cinetica dell'analita all'interno della soluzione.

Sono state eseguite quattro simulazioni con quattro diverse porzioni di area funzionalizzate, in modo da valutare l'impatto di una funzionalizzazione parziale dell'area sulle misure: nessuna funzionalizzazione, solo punta, solo bordi e totale.

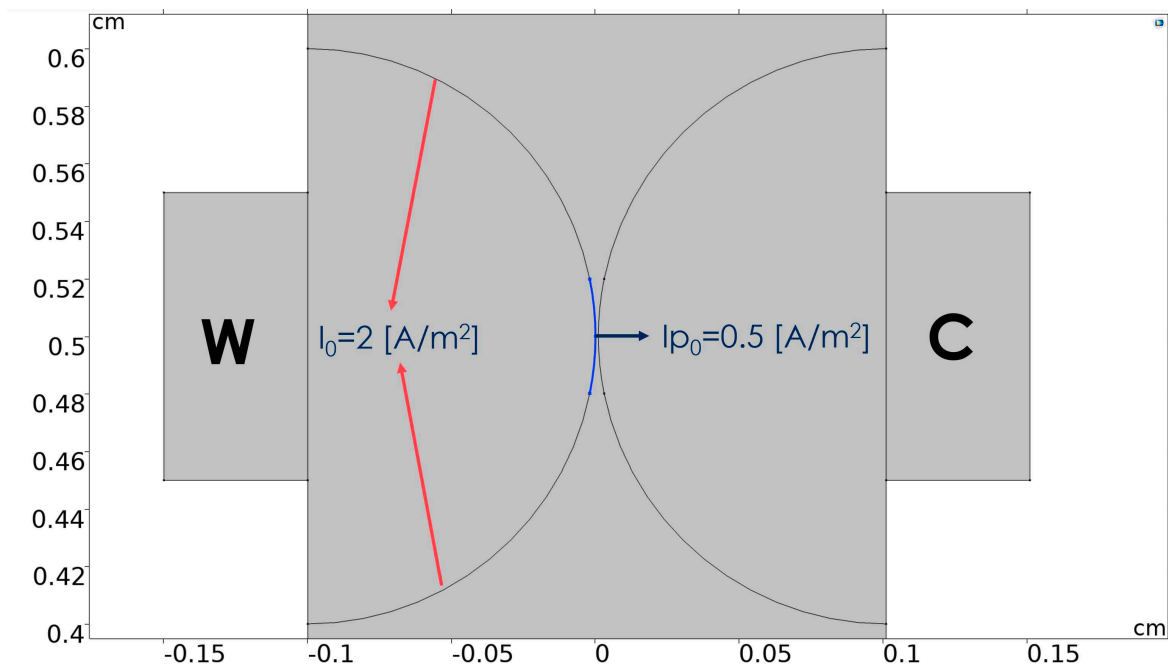


Figura 106: Funzionalizzazione parziale del working. La funzionalizzazione viene simulata attribuendo diversi valori di  $i_0$  alle superfici. Densità di corrente attribuita alla punta funzionalizzata:  $I_{p0} = 0.5 \text{ A/m}^2$ . Densità di corrente attribuita al resto della superficie:  $I_0 = 2 \text{ A/m}^2$ .

Di seguito si riporta la tabella con le correnti di picco catodico ottenute per le quattro funzionalizzazioni a tre distanze working-counter diverse (10/100/500  $\mu m$ ).

<b>Distanza</b> ( $\mu m$ )	<b><math>I_p</math> nessuna funzionalizzazione</b> (mA)	<b><math>I_p</math> solo punta</b> (mA)	<b><math>I_p</math> solo bordi</b> (mA)	<b><math>I_p</math> totale</b> (mA)
<b>10</b>	1.638	1.533	1.535	1.500
<b>100</b>	1.569	1.528	1.402	1.423
<b>500</b>	1.608	1.533	1.441	1.463

Tabella 1: Tabella riportante le correnti di picco per tre distanze campione tra working e reference (10, 100, 500  $\mu m$ ) per quattro diverse configurazioni di funzionalizzazione: nessuna funzionalizzazione, solo punta, solo bordi, totale.

Dai risultati delle simulazioni notiamo un trend molto interessante prendendo ad esempio la corrente di picco per una distanza di 10  $\mu m$ .

Possiamo notare come per questa distanza funzionalizzare la sola punta, rappresentante il 14% dell'area totale dell'elettrodo, fornisce un valore di corrente identico a quello dato da una funzionalizzazione dei soli bordi, che coprono l'86% dell'area totale (diminuzione del 7% rispetto all'elettrodo non funzionalizzato).

Una funzionalizzazione completa fornisce invece un valore minore del 2% rispetto alle altre configurazioni.

I risultati ottenuti non sorprendono, infatti abbiamo compreso già a partire dalle simulazioni con configurazione a facce parallele, che la corrente di picco per distanze inferiori alla dimensione dello strato diffusivo di Nernst, variabile da 80 a 100  $\mu m$  di distanza dalla superficie dell'elettrodo, è completamente dominata dal processo di diffusione e non incontra problemi di saturazione.

Dagli studi precedenti sugli elettrodi curvi abbiamo compreso come una superficie tridimensionale sia influenzata in maniera disomogenea dal potenziale applicato durante le misure ciclovoltammetriche, presentando regioni molto vicine all'elettrodo opposto e allo stesso tempo, regioni molto lontane. Le regioni più lontane sono invece influenzate dalle limitazioni della diffusione e la corrente generata è dominata dal trasporto di carica.

Ad una distanza working-counter di 10  $\mu m$  abbiamo un campo elettrico molto concentrato sulla regione di punta e un flusso diffusivo istantaneo delle specie redox da una punta all'altra, le porzioni di aree più distanti soffrono le limitazioni di un trasporto di carica svantaggioso e di una diffusione lenta. I risultati ottenuti dimostrano come a questa distanza funzionalizzare solo la regione di area più vicina, con una distanza effettiva di 10  $\mu m$  dall'elettrodo adiacente, porti a valori di densità di corrente comparabili alla funzionalizzazione della restante area più remota. In questa configurazione inoltre la corrente ottenuta con funzionalizzazione completa differisce di un valore molto basso.

Si può concludere che quando si cerca di progettare delle celle elettrochimiche bisogna tenere conto non solo della distanza degli elettrodi, ma anche della geometria delle superfici.

In questo caso si comprende come non sia necessario funzionalizzare la superficie completa dell'elettrodo ma sia possibile funzionalizzare la sola punta quando ci si trova a distanze minori o uguali alla dimensione strato diffusivo per ottenere i medesimi risultati.

## 7 Conclusioni

Grazie agli studi condotti ho potuto dedurre delle importanti linee guida per quanto riguarda la progettazione delle celle elettrochimiche.

Ho compreso come la distanza del reference dal working abbia un impatto ininfluente nel contesto delle dimensioni di una cella elettrochimica, in quanto introduce dei cali di corrente di picco minori dell'1% per distanze che vanno dai 10  $\mu m$  al  $cm$ .

Per una configurazione complanare di elettrodi, esiste una distanza ottimale che permette un bilanciamento tra distribuzione di campo elettrico, che governa il trasporto di carica, e diffusione delle specie redox. Tuttavia queste differenze non impattano in maniera determinante sulla corrente di picco, motivo per cui sensori come il DropSens adottano questa configurazione.

Per una configurazione con elettrodi a facce parallele la corrente invece varia notevolmente a seconda che gli elettrodi siano posti a distanze minori o maggiori della dimensione dello strato diffusivo. Più sono vicini gli elettrodi, più la corrente aumenta, dal momento che le specie diffondono quasi istantaneamente da un elettrodo all'altro. Superata la soglia dello strato diffusivo, la corrente generata dal trasporto di carica prevale, mentre la diffusione delle specie in soluzione risulta essere un fattore limitante.

Per una configurazione ad elettrodi curvi si nota come sia molto rilevante la differenza di distanza tra le diverse porzioni di area superficiale nelle distribuzioni di corrente, campo elettrico, concentrazione delle specie redox e potenziale.

Regioni vicine e interne allo strato diffusivo impatteranno in maggior modo sulla densità di corrente, mentre le regioni più lontane raggiungeranno un picco massimo di corrente prodotta a causa delle limitazioni date dalla diffusione delle specie, generando meno corrente per unità di area.

Quando si decide di funzionalizzare la superficie di elettrodi curvi posti frontalmente, è altamente importante tenere conto della distanza degli elettrodi, in quanto esistono configurazioni per le quali non è necessario ricoprire l'intera superficie dell'elettrodo. La spiegazione è sempre la stessa: più le regioni sono vicine tra loro, più alta sarà la densità di corrente generata per unità di area.

Alla luce di tutti questi studi risulta quindi possibile progettare dei microelettrodi posti a distanze molto ridotte l'uno dall'altro (qualche  $\mu m$ ) senza effetti negativi sulle prestazioni della cella, tenendo bene conto delle geometrie e disposizioni ottimali ricavabili tramite simulazioni.



## Elenco delle immagini

1	Teoria delle bande . . . . .	7
2	Modello di Helmholtz . . . . .	13
3	Modello di Gouy-Chapman . . . . .	14
4	Modello di Stern . . . . .	15
5	Modello di Grahame . . . . .	15
6	Modello BDM . . . . .	16
7	Differenze di potenziale tra diversi elettrodi di riferimento . . . . .	18
8	Cella a due elettrodi . . . . .	20
9	Cella a tre elettrodi . . . . .	20
10	Cella a tre elettrodi con potenziostato . . . . .	20
11	Schema di un elettrodo screen-printed . . . . .	21
12	Schema funzionale di un elettrodo screen-printed. . . . .	22
13	Esempio di deposizione su substrato . . . . .	23
14	Scansione di potenziale CV . . . . .	27
15	Esempio di ciclovoltammetria . . . . .	28
16	Diagrammi di Nyquist e di Bode di resistenza, capacità e induttanza. . . . .	31
17	Circuito equivalente cella senza mediatore redox . . . . .	32
18	Simboli elettrici CPE . . . . .	33
19	Diagrammi di Nyquist e Bode di un CPE . . . . .	33
20	Circuito equivalente di una cella con mediatore redox . . . . .	34
21	Diagrammi di Nyquist e Bode cella con mediatore redox . . . . .	34
22	Diagramma di Nyquist di cella con elemento di Warburg . . . . .	35
23	Simboli elettrici di un elemento di Warburg . . . . .	35
24	Cella di Randles . . . . .	36
25	Diagrammi di Nyquist e Bode cella di Randles . . . . .	36
26	Strato di diffusione di Nernst . . . . .	37
27	Selezione dimensioni spaziali . . . . .	38
28	Interfaccia correnti elettriche . . . . .	39
29	Interfaccia circuiti elettrici . . . . .	40
30	Interfaccia distribuzione di corrente primaria/secondaria . . . . .	41
31	Interfaccia trasporto di specie diluite . . . . .	41
32	Diagramma potenziostato . . . . .	43
33	Schema potenziostato-cella elettrolitica . . . . .	43
34	Implementazione potenziostato base . . . . .	46
35	Schema definitivo potenziostato . . . . .	46
36	Implementazione potenziostato . . . . .	47
37	Andamento tensione/corrente circuito RC . . . . .	47
38	Diagramma di Nyquist circuito RC . . . . .	48
39	Grafico tensione vs corrente per circuito a due resistenze (stazionario) . . . . .	49
40	Grafico corrente $I_1$ vs tempo . . . . .	49
41	Grafico tensione $V_1$ vs tempo . . . . .	50
42	Raccolta dei parametri suddivisi in sezioni . . . . .	51

43	Geometria della cella base. . . . .	53
44	Implementazione componente correnti elettriche . . . . .	54
45	Implementazione componente Distribuzione di corrente secondaria . . . . .	55
46	Implementazione componente Trasporto di specie diluite . . . . .	55
47	Mesh di prova . . . . .	57
48	Mesh finale cella base . . . . .	58
49	Impostazione dello studio transitorio . . . . .	59
50	Esempio di sweep parametrico . . . . .	59
51	Sezione Risultati di COMSOL . . . . .	60
52	CV configurazione base . . . . .	61
53	Distribuzione potenziale elettrolitico al picco anodico. . . . .	62
54	Potenziale all'elettrodo rispetto al riferimento adiacente al picco anodico. . . . .	63
55	Densità di corrente nell'elettrolita al picco anodico. . . . .	63
56	Concentrazione specie Red al picco anodico. . . . .	64
57	Componente x del campo elettrico al picco anodico. . . . .	64
58	Componente y del campo elettrico al picco anodico. . . . .	65
59	CV parametro $d$ . . . . .	66
60	Grafico $I_{pc}$ vs $d$ . . . . .	66
61	CV parametro $c_{bulk}$ . . . . .	67
62	Grafico $I_{pc}$ vs $c_{bulk}$ . . . . .	67
63	CV parametro $sr$ . . . . .	68
64	Grafico $I_{pc}$ vs $sr$ . . . . .	68
65	CV parametro $D$ . . . . .	69
66	Grafico $I_{pc}$ vs $D$ . . . . .	69
67	CV parametro $i_0$ . . . . .	70
68	Grafico $I_{pc}$ vs $i_0$ . . . . .	70
69	Configurazione cella studio distanza elettrodo R . . . . .	73
70	Ciclovoltammetrie per diverse distanze W-R . . . . .	74
71	Densità di corrente di picco catodico in funzione del logaritmo della distanza W-R. . . . .	75
72	Geometria e mesh studio $W = C$ . . . . .	76
73	$I_{pc}$ normalizzata vs $dist$ working 4 mm . . . . .	77
74	Grafici working 4 mm $dist$ 10 $\mu m$ . . . . .	78
75	Concentrazione specie Red durante la risalita e al picco catodico . . . . .	79
76	Ingrandimento concentrazione specie Red all'interfaccia al picco catodico . . . . .	80
77	Ingrandimento densità di corrente al picco catodico . . . . .	81
78	Grafici working 4mm a varie distanze . . . . .	82
79	Geometria e mesh configurazione W 500 $\mu m$ . . . . .	83
80	$I_{pc}$ vs $dist$ working 500 $\mu m$ . . . . .	83
81	Grafici working 500 $\mu m$ $dist$ 10 $\mu m$ . . . . .	84
82	Concentrazione working ridotto 500 $\mu m$ . . . . .	85
83	Geometria e mesh configurazioni W 100/10 $\mu m$ . . . . .	86
84	$I_{pc}$ vs $dist$ working 100/10 $\mu m$ . . . . .	87
85	Geometria studio $W = C$ a facce parallele. . . . .	89

86	$I_{pc}$ vs <i>dist</i> working 4 mm . . . . .	90
87	CV configurazione a facce parallele distanza 10 $\mu m$ . . . . .	91
88	Ciclovoltammetrie per distanze di 10/100/500 $\mu m$ . . . . .	91
89	Grafici concentrazione Red vs distanza W-C. . . . .	92
90	Grafici distribuzioni configurazione a facce parallele . . . . .	93
91	Geometria studio W ridotto a facce parallele. . . . .	94
92	$I_{pc}$ vs <i>dist</i> working 500 $\mu m$ . . . . .	95
93	Geometria cella per studio effetto di bordo. . . . .	97
94	Geometria cella effetto di bordo. . . . .	98
95	Concentrazione e densità di corrente configurazione studio effetto di bordo	99
96	Configurazione elettrodi curvi W = C. . . . .	100
97	$I_{pc}$ vs <i>dist</i> W = C geometria curva. . . . .	101
98	Densità di corrente al picco catodico per la configurazione curva . . . . .	102
99	Concentrazione specie Red per la configurazione curva (prossimale). . . . .	102
100	Concentrazione specie Red per la configurazione curva (distale). . . . .	103
101	Configurazione elettrodi blunt W ridotto. . . . .	104
102	$I_{pc}$ vs <i>dist</i> W ridotto geometria curva. . . . .	104
103	Geometria cella elettrodi a punta curva. . . . .	106
104	$I_{pc}$ vs <i>dist</i> geometria punte curve. . . . .	107
105	Distribuzioni del campo elettrico per la configurazione con working ridotto.	108
106	Funzionalizzazione parziale del working. . . . .	109

## Riferimenti bibliografici

- [1] "COMSOL". 2024. URL: <https://www.comsol.it/comsol-multiphysics>.
- [2] *AC/DC Module user's Guide*. COMSOL, 2023.
- [3] AMETEK. *Scientific Instruments - Products - Potentiostats*. URL: <https://www.ameteksi.com/products/potentiostats>.
- [4] Fabiana Arduini et al. *Sensore - Enciclopedia Italiana*. Treccani, 2015.
- [5] *COMSOL modulo AC/DC*. 2024. URL: <https://www.comsol.it/acdc-module>.
- [6] *COMSOL modulo Chemical Reaction Engineering*. 2024. URL: <https://www.comsol.it/chemical-reaction-engineering-module>.
- [7] Brian R. Eggins. *Analytical Techniques in the Sciences (AnTS)*. John Wiley Sons, Ltd., 2002.
- [8] David J Griffiths. *Introduction to electrodynamics*. Cambridge University Press, 2023.
- [9] *Introduction to COMSOL Multiphysics*. COMSOL, 2023.
- [10] Prof. Alessandro Paccagnella. *Materiale fornito dal corso di biosensori*. UniPD, 2023.
- [11] Alex Peroff. *What is  $iR$  drop?* 2023. URL: <https://pineresearch.com/shop/kb/theory/general-electrochemistry/ir-compensation/>.
- [12] O Dominguez Renedo, MA Alonso-Lomillo e MJ Arcos Martinez. "Recent developments in the field of screen-printed electrodes and their related applications". In: *Talanta* 73.2 (2007), pp. 202–219.
- [13] *The Finite Element Method (FEM)*. 2024. URL: <https://www.comsol.it/multiphysics/finite-element-method>.