



POA MATERIALI AVANZATI PER L'ENERGIA
PROGETTO IEMAP - Piattaforma Italiana Accelerata per i Materiali per
l'Energia

D4.18 - “Proprietà morfologico-funzionali dei materiali testati, in particolare: semiconduttori foto-attivi, per accumulo di cariche, elettroliti ed elettrodi di supporto”

N. Sangiorgi, A. Sangiorgi, A. Sanson, G. Ruani, F. De Giorgio, M. Striccoli, M. Dell'Edera, S. Quaranta, A. Mezzi, M. Trotta, L. Zani



D4.18 - "Proprietà morfologico-funzionali dei materiali testati, in particolare: semiconduttori foto-attivi, per accumulo di cariche, elettroliti ed elettrodi di supporto"

N. Sangiorgi (ISSMC), A. Sangiorgi (ISSMC), A. Sanson (ISSMC), G. Ruani (ISMN), F. De Giorgio (ISMN), M. Striccoli (IPCF), M. Dell'Edera (IPCF), S. Quaranta (ISMN), A. Mezzi (ISMN), M. Trotta (IPCF), L. Zani (ICCOM)

Settembre 2022

Report IEMAP D4.18

Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica - ENEA

Mission Innovation 2021-2024 - II annualità

Progetto: Italian Energy Materials Acceleration Platform - IEMAP

Work package: WP4 – Materiali per Fotovoltaico

Linea di attività: LA4.10 - Analisi e screening di materiali per elettrodi e trasportatori di carica per dispositivi integrati fotovoltaico-accumulo a 2 terminali

Responsabile del Progetto: Dott. Massimo Celino (ENEA)

Responsabile della LA: Dott. Alessandro Mordini (CNR-ICCOM)

1 Introduzione

L'attività svolta nel corso della LA4.10 ha previsto prima di tutto la selezione e la valutazione preliminare dei materiali da applicare ai tre compartimenti del dispositivo a due terminali proposto (elettrodo foto-ricaricabile, elettrolita ed elettrodo di supporto), la cui struttura riprende quella di una cella fotoelettrochimica.

Tra i possibili materiali foto-attivi, sono state considerate diverse tipologie di semiconduttori (TiO_2 , ZnO , SnO_2 , WO_3 , etc.) di cui sono state valutate le proprietà ottiche, elettro- e fotoelettrochimiche, anche in combinazione con opportuni coloranti o sensibilizzatori. I materiali sopracitati sono quindi stati studiati in combinazione con altri aventi potenzialmente caratteristiche capacitive o pseudocapacitive, come idrossidi od ossidi metallici (NiO , Fe_3O_4), leghe o materiali organici (grafene ossido, oppure polimeri conduttori come PEDOT o PANI) con l'obiettivo di ottenere buoni valori di capacità specifica e stabilità (valutata attraverso cicli di carica e scarica in differenti condizioni). L'elettrodo con la doppia funzione di assorbimento della luce e accumulo è stato studiato investigando la miscelazione dei due materiali (che sono stati legati così chimicamente) oppure creando una struttura "layer by layer".

In combinazione con gli elettrodi foto-ricaricabili, sono state valutate diverse opzioni in termini di soluzioni elettrolitiche, variando sia il tipo che la concentrazione degli elettroliti, scegliendoli tra specie basiche (KOH), acide (H_2SO_4) o neutre (sali di litio in soluzione acquosa od organica). I sistemi sono stati caratterizzati dal punto di vista chimico-fisico, e ne è stata determinata con particolare attenzione la conducibilità ionica. Infine, l'elettrodo di supporto è stato realizzato studiando materiali inorganici od organici (come ad esempio materiali carboniosi o grafene e derivati) e realizzando film con caratteristiche idonee per lo stoccaggio di cariche (elevata area specifica ed alta conducibilità). Gli elettrodi sono stati caratterizzati dal punto di vista microstrutturale ed elettrochimico (determinazione della loro capacità specifica e resistenze elettriche) anche attraverso cicli di carica-scarica a diverse intensità di corrente. Tra i vari materiali elettrodici, sono stati studiati anche il nichel ossido (NiO) e l'ossido di manganese (MnO_2), quest'ultimo ottenuto da scarti industriali al fine di esplorare la fattibilità di realizzare un dispositivo partendo da materie prime seconde, in accordo con i principi dell'Economia Circolare. Seguendo analoghe considerazioni, sono anche stati avviati studi riguardanti l'utilizzo di materiale carbonioso derivante dagli scarti della produzione di caffè come componente per la produzione di fotoelettrodi e capacitori.

I materiali più promettenti provenienti dalla fase di indagine sopra riassunta sono stati poi combinati con quelli selezionati per la costituzione del foto-elettrodo (vedi D4.19). La scelta dei materiali da utilizzare nei vari compartimenti è stata eseguita tenendo conto delle proprietà ricavate come sopra descritto e dalle informazioni ricevute dall'attività di *modeling*. Tutte le informazioni sulle proprietà dei materiali, sulle strumentazioni utilizzate e sulle procedure di sintesi sono state inviate alla piattaforma di *machine learning* (vedi D4.20) ed usate nella successiva LA4.11 per avviare l'attività di fabbricazione dei prototipi di elettrodi.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Materiali per foto-elettrodi, elettrodi di supporto, elettroliti ed elettrodi foto-ricaricabili

2.1.1 Materiali per foto-elettrodi

Le informazioni sperimentali sulla preparazione dei materiali testati da CNR-ISSMC (semiconduttori foto-attivi, per accumulo di cariche, elettroliti ed elettrodi di supporto) e la caratterizzazione delle loro proprietà morfologico-funzionali sono riportate nella relazione annuale sullo stato di avanzamento dell'attività presentata insieme a questo deliverable.

Mediante l'uso di un microscopio elettronico ad emissione di campo (FE-SEM), è stato possibile analizzare le microstrutture dei diversi film prodotti a base di semiconduttori come TiO_2 , ZnO , SnO_2 e WO_3 , come mostrato in Figura 2.1.1.

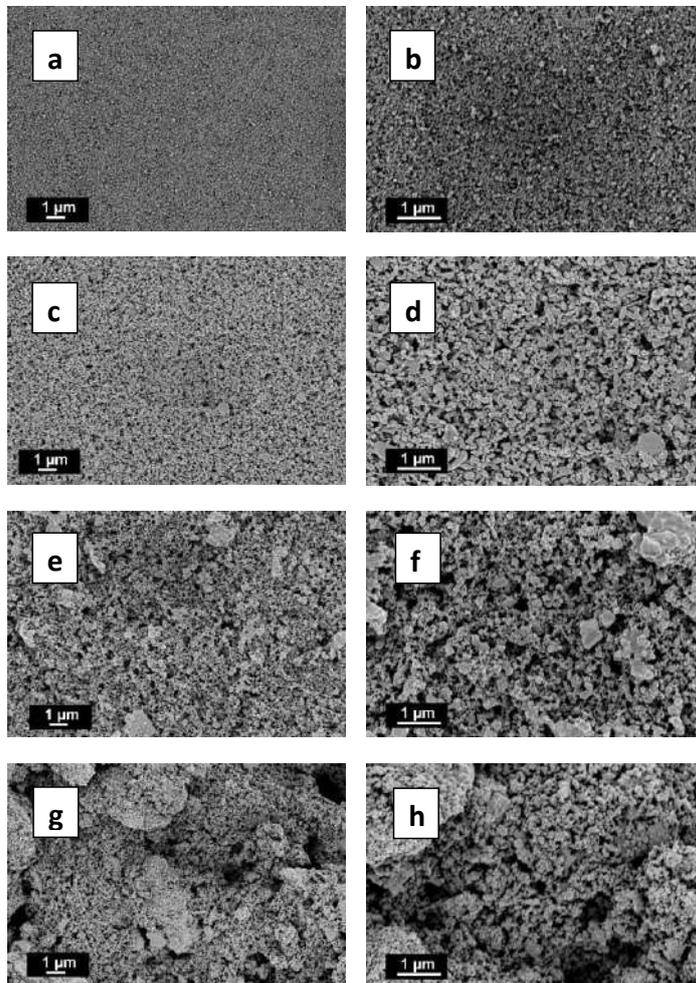


Figura 2.1.1.1. FE-SEM per TiO_2 , ZnO , SnO_2 , e WO_3 .

Le immagini in Figura 2.1.1a-b, relative al film di TiO_2 , mostrano una microstruttura composta da particelle nanometriche ottimamente disperse intervallate da pori con forme regolari e dimensioni omogenee, di diametro medio compreso tra 100 e 120 nm. Per i film di zinco ossido, mostrato nelle immagini in Figura 2.1.1c-d, la microstruttura risulta essere costituita da particelle aventi forma allungata e dimensioni variabili. La porosità residua mostra pori con forme irregolari e dimensioni medie comprese tra 100 nm ed 1 μm . In Figura 2.1.1e-f, sono riportate le micrografie dei film di SnO_2 ; si tratta di una microstruttura piuttosto eterogenea, con particelle nanometriche che si alternano ad altre micrometriche (superiori anche ad 1 μm di diametro). Vi sono anche molteplici aggregati di particelle potenzialmente in grado di inficiare le prestazioni di questi elettrodi, a causa della diminuzione dell'area superficiale specifica. Nel complesso, si tratta di una microstruttura caratterizzata da una porosità omogeneamente distribuita e con diametro medio dei pori compreso tra 250 e 300 nm. Infine, le micrografie in Figura 2.1.1g-h, relative ai film di WO_3 , riportano

una microstruttura con caratteristiche simili al sistema precedente, caratterizzata dalla presenza di aggregati ricoperti da particelle estremamente fini ed una porosità omogeneamente distribuita ma con dimensioni piuttosto variabili da pochi nm fino ad oltre 1 μm di diametro.

Nel complesso quindi, dal punto di vista morfologico e microstrutturale, i film prodotti possiedono i giusti requisiti per poter essere considerati nelle fasi successive di questa LA. Pertanto, tutti questi sistemi sono stati ulteriormente caratterizzati dal punto di vista ottico, per valutarne al meglio la loro applicabilità in questo progetto.

Le proprietà ottiche (trasparenza) ed i valori di band gap dei film analizzati, sono di seguito riportati (Figure 2.1.2 e 2.1.3).

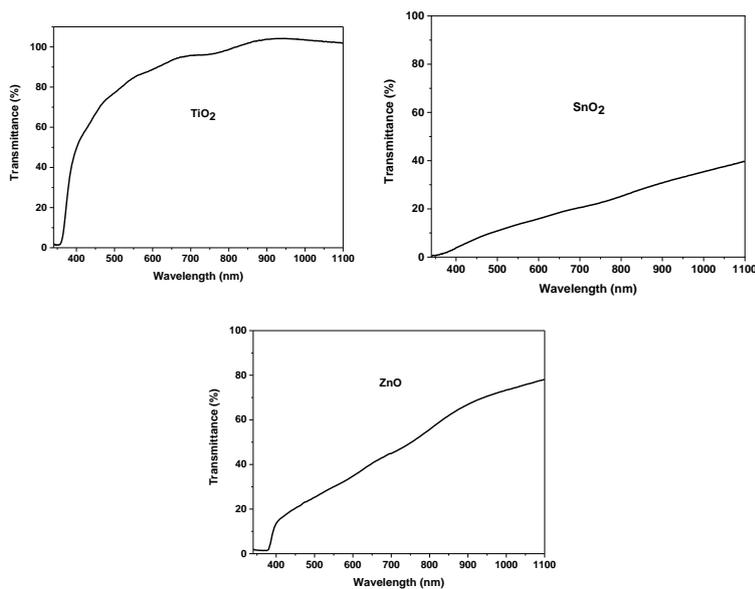


Figura 2.1.2. Grafici in modalità trasmissione dei semiconduttori analizzati.

Le trasparenze dei film cambiano in funzione della loro microstruttura (vedi analisi FE-SEM, Figura 2.1.1) ed in particolare i sistemi a base di TiO₂ e ZnO risultano quelli maggiormente trasparenti anche a causa delle minori dimensioni delle particelle e dell'assenza di aggregati. Gli spettri in modalità trasmissione sono stati poi elaborati attraverso l'equazione di Tauc (eq. 2.1.1) per la determinazione del band gap (E_g):

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (2.1.1)$$

dove α è il coefficiente di assorbimento, h è la costante di Planck, ν è la frequenza della luce, A è una costante di assorbimento mentre l'esponente n è collegato alle possibili transizioni energetiche all'interno del semiconduttore e può quindi essere pari a 2 per transizioni permesse indirette, 3 per transizioni indirette proibite, 0.5 per le transizioni dirette permesse, 1.5 per quelle dirette proibite. Di seguito si riportano i diagrammi di Tauc ottenuti (Figura 2.1.3).

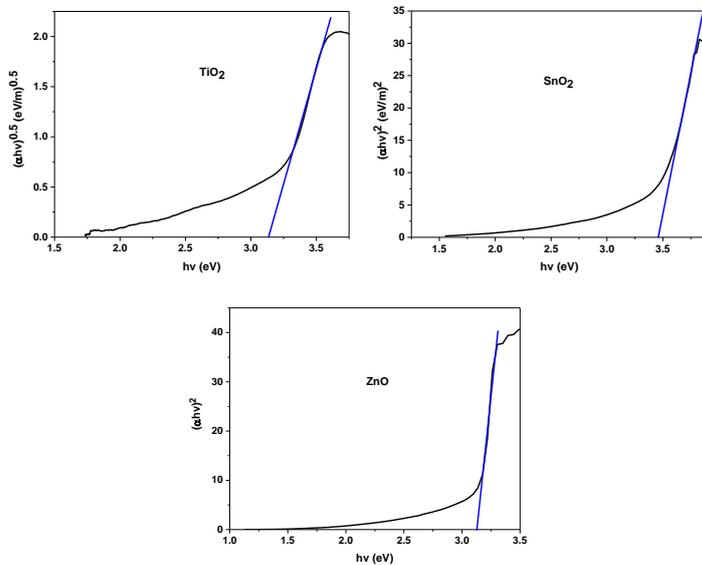


Figura 2.1.3. Tauc plot dei semiconduttori considerati.

I valori di E_g sono pari a 3.13 eV, 3.45 eV e 3.13 eV per TiO_2 , SnO_2 e ZnO , rispettivamente. I valori ottenuti sono paragonabili a quelli riportati in letteratura per sistemi simili. Successivamente, tali film sono stati sensibilizzati con il dye metallorganico **N3** e ne sono state valutate le proprietà ottiche ed elettrochimiche. Gli spettri in modalità trasmissione sono riportati in Figura 2.1.4.

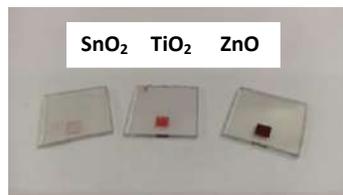
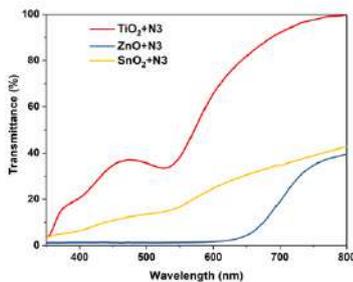


Figura 2.1.4. Spettri in modalità trasmissione per foto-elettrodi con N3 e relative immagini.

Dagli spettri in Figura 2.1.4 è possibile osservare l'influenza sulle proprietà ottiche, ed in particolare sull'assorbimento di luce, della sensibilizzazione con il colorante. Infatti, i foto-elettrodi preparati sono ora in grado di assorbire luce visibile, al contrario di quanto avviene per i soli semiconduttori in virtù del loro E_g (luce UV). In particolare, i massimi di assorbimento sono a 528 nm, 540 nm e 596 nm per TiO_2 , SnO_2 e ZnO , rispettivamente. Inoltre, com'è possibile osservare anche dalla fotografia in Figura 2.1.4, a causa di una microstruttura poco omogenea e di pori con dimensioni elevate, il sistema SnO_2 è in grado di adsorbire una quantità di colorante inferiore rispetto a TiO_2 e ZnO , mentre per quest'ultimo probabilmente a causa di fenomeni di aggregazione del colorante si osserva uno *shift* nella lunghezza d'onda del massimo di

assorbimento. I foto-elettrodi così preparati sono stati sottoposti a misure di foto-corrente, con le cronoamperometrie corrispondenti riportate in Figura 2.1.5 (elettrolita LiClO_4 0.2 M in H_2O MQ, potenziale applicato 0 V vs Ag/AgCl).

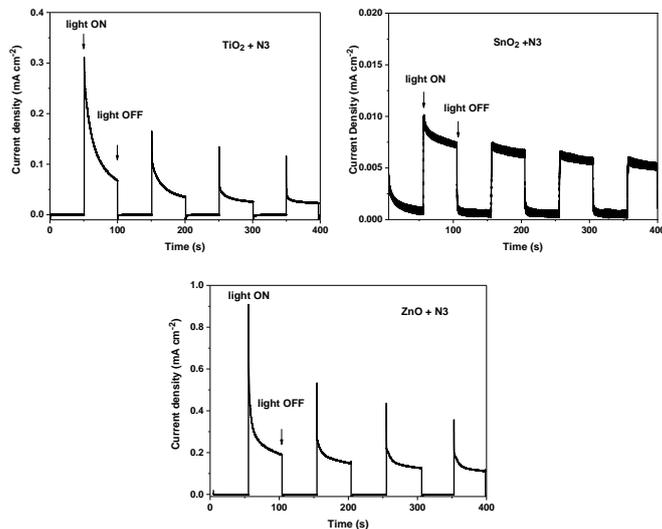


Figura 2.1.5. Cronoamperometrie in luce alternata per la determinazione della foto-corrente.

I valori di foto-corrente determinati in condizioni stazionarie (non considerando quindi il picco legato al momento in cui il sistema viene illuminato, dovuto probabilmente all'accumulo all'interfaccia delle cariche foto-generate) sono pari a 0.06 mA cm^{-2} , 0.008 mA cm^{-2} e 0.14 mA cm^{-2} per TiO_2 , SnO_2 e ZnO . I valori maggiori per TiO_2 e ZnO sono dovuti ad una maggiore omogeneità dei foto-elettrodi ed a un maggiore quantitativo di colorante adsorbito (ZnO) rispetto al ridotto quantitativo di *dye* presente sull'elettrodo di SnO_2 . Al fine di analizzare in maggiore dettaglio le proprietà elettroniche e delle interfacce di tali foto-elettrodi, sono state quindi condotte analisi di Spettroscopia di Impedenza Elettrochimica (EIS), sempre nelle medesime condizioni. In Figura 2.1.6 sono riportati i diagrammi di Nyquist ottenuti ed i relativi circuiti equivalenti per la fitting dei dati.

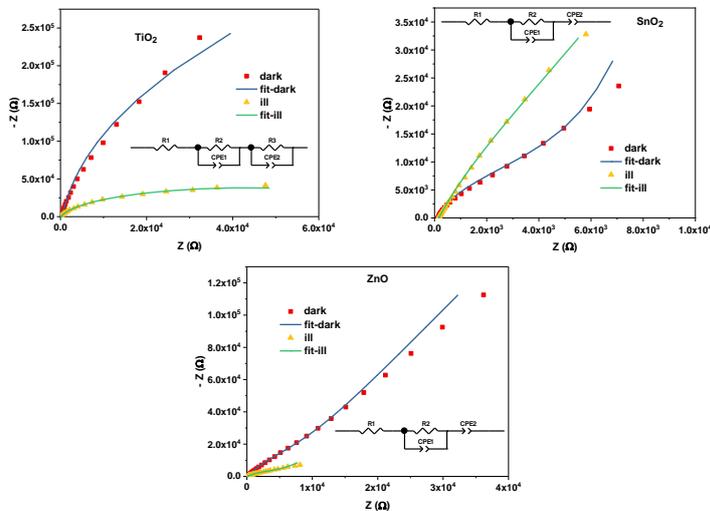


Figura 2.1.6. Diagrammi di Nyquist per i foto-elettrodi a base di N3 in condizioni di buio e sotto illuminazione.

I valori di resistenza legati alla movimentazione delle cariche foto-generate ed al loro trasferimento all'interfaccia elettrodo/elettrolita diminuiscono sotto illuminazione per TiO_2 e ZnO (R_3 nel circuito di TiO_2 e R_2 per ZnO). In particolare, per il primo diminuiscono da $1.8 \times 10^6 \Omega$ a $8.6 \times 10^4 \Omega$ mentre per il secondo passano da 5344Ω a 4477Ω . Una diversa tendenza si ottiene per SnO_2 con i valori di resistenza che dal buio all'illuminazione passano da 5348Ω a 6440Ω , indicando un incremento della resistenza sotto illuminazione legato alla movimentazione dei trasportatori di carica generati. I valori di R_1 legati alla resistenza elettrica in serie sono pari a 118Ω , 161Ω e 105Ω per TiO_2 , SnO_2 e ZnO , rispettivamente. Alla luce dei risultati ottenuti si è deciso di proseguire l'attività considerando TiO_2 come semiconduttore per la realizzazione dello strato di trasporto nei foto-elettrodi in quanto maggiormente trasparente rispetto agli altri semiconduttori e con le caratteristiche elettroniche adatte. La prima caratteristica risulta molto importante in quanto la luce solare deve attraversare il substrato di vetro ed FTO, e lo strato di semiconduttore per raggiungere il colorante sopra ad esso. Sono stati quindi preparati nelle stesse condizioni precedenti nuovi film a base di TiO_2 e sensibilizzati con i coloranti sviluppati da CNR-ICCOM con le seguenti sigle (vedi D4.19): **AD148**, **TTZ5**, **TTZ9**, **BTD-DTP1**, **BTD-DTP2**, **BTD-DTP3**. Di seguito vengono riportati gli spettri in modalità trasmissione dei foto-elettrodi ottenuti e le rispettive foto-correnti acquisite come in precedenza (Figura 2.1.7). In Figura 2.1.8 viene invece riportata un'immagine dei medesimi foto-elettrodi.

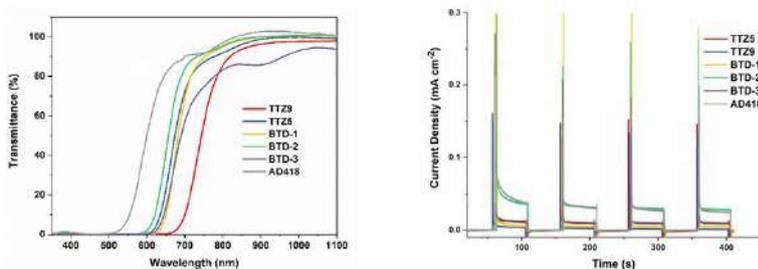


Figura 2.1.7. Spettri in modalità trasmissione e cronopermetrie dei foto-elettrodi sensibilizzati con coloranti ICCOM.

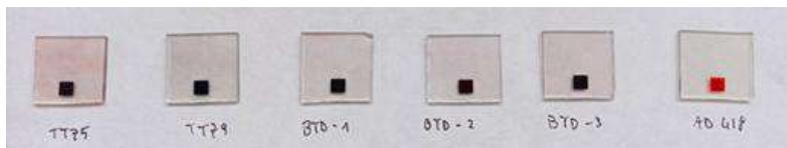


Figura 2.1.8. Immagine dei foto-elettrodi preparati.

Dagli spettri in trasmissione è possibile osservare come tutti i foto-elettrodi siano altamente trasparenti ed in grado di assorbire luce nella regione visibile dello spettro, e quindi abbiano caratteristiche adatte allo scopo del progetto. I valori di foto-corrente ricavati sono stati pari a 0.019 mA cm^{-2} , $0.0024 \text{ mA cm}^{-2}$, 0.016 mA cm^{-2} , $0.0045 \text{ mA cm}^{-2}$, $0.0037 \text{ mA cm}^{-2}$ e $0.0026 \text{ mA cm}^{-2}$ per **AD148**, **BTD-DTP1**, **BTD-DTP2**, **BTD-DTP3**, **TT25** e **TT29**, rispettivamente. Questi valori sono legati principalmente alle caratteristiche spettroscopiche dei coloranti utilizzati ed alla loro capacità di iniezione di carica nella banda di conduzione della TiO_2 . Allo scopo di analizzare in maggiore dettaglio queste proprietà, sono state eseguite delle misure di EIS (i rispettivi diagrammi di Nyquist sono riportati in Figura 2.1.9).

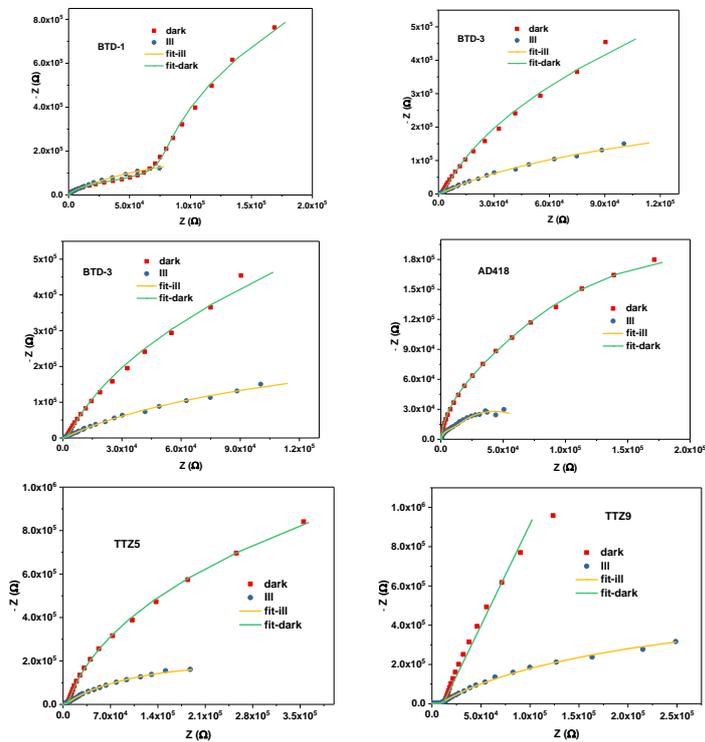
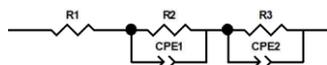


Figura 2.1.9. Diagrammi di Nyquist al buio e sotto illuminazione per foto-elettrodi con coloranti organici.

Dai diagrammi di Nyquist si può notare come per tutti i sistemi le resistenze al trasferimento di carica ed alla movimentazione delle stesse (ampiezza del semicerchio) diminuiscano in condizioni di illuminazione ad indicazione del fatto che i sistemi preparati possano essere utilizzati come foto-anodi. Di seguito vengono invece riportati i dati ottenuti dal *fitting* dei dati sperimentali (in condizioni di illuminazione) con il circuito equivalente mostrato sotto:



In cui R1 rappresenta la resistenza elettrica totale dell'elettrodo testato, R2 e CPE1 indicano resistenza alla movimentazione di cariche ed elemento a fase costante legati al *bulk* dell'elettrodo mentre R3 e CPE2 indicano la resistenza al trasferimento di carica e la capacità di accumulo all'interfaccia elettrodo/elettrolita.

Tabella 2.1.1. Valori di resistenze estrapolati dalla Figura 2.1.9.

Sample (ill)	R1 (Ω)	R2 (Ω)	R3 (Ω)
AD418	116	10457	6.67×10^4
BTD-DTP1	111	18763	3.67×10^5
BTD-DTP2	116	22861	2.61×10^5
BTD-DTP3	143	9140	6.13×10^5
TTZ5	172	3540	4.98×10^5
TTZ9	273	8514	1.07×10^6

Dai risultati emerge come **AD418** e **BTD-DTP2** abbiano le resistenze al trasferimento di carica (R3) minori rispetto agli altri sistemi e che quindi siano in grado di produrre le foto-correnti maggiori e siano anche in grado di utilizzare in maniera più efficiente le cariche foto-generate per il medesimo scopo. Inoltre, per questi coloranti (così come per anche per **BTD-DTP1**) anche la conducibilità elettrica generale è maggiore rispetto agli altri (valori inferiori di R1). Per questo motivo nella successiva realizzazione degli elettrodi foto-ricaricabili sono stati utilizzati **AD418** e **BTD-DTP2** come coloranti organici.

2.1.2 Materiali per elettrodi di supporto per accumulo cariche

Per quanto riguarda l'elettrodo di supporto lo *screening* è stato eseguito su diverse tipologie di materiali: nanoparticelle di magnetite (Fe_3O_4), nanoparticelle di nichel ossido (NiO NPs sintetizzate da CNR-IPCF), grafene ossido, PANI e PEDOT elettropolimerizzati.

Innanzitutto si forniscono alcune informazioni sulla sintesi delle nanoparticelle di NiO usate per la fabbricazione degli elettrodi (*vedi sotto*), realizzata da CNR-IPCF. Tra i due diversi approcci messi a punto per la preparazione di nanostrutture di NiO e riportati nel report annuale (caratteristiche dei materiali riportate nel database di cui al D4.20), la metodologia sol-gel permette di avere nanoparticelle di dimensioni dell'ordine delle decine di nanometri con superficie nuda. Tali nanomateriali sono stati ottenuti modificando parzialmente una sintesi già presente in letteratura. Il precursore del nichel, nitrato di nichel esaidrato $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (0.25 mol), è stato sciolto in 50 mL di acqua deionizzata per ottenere una soluzione verde scuro. Successivamente, il pH della soluzione è stato regolato a 10 aggiungendo goccia a goccia una soluzione acquosa di NaOH 10 M. Dopo agitazione per un'altra ora, il precipitato colloidale è stato raccolto mediante centrifugazione a 6000 rpm per 10 minuti, lavato due volte con acqua deionizzata ed essiccato a 80°C per 6 ore. Il solido ottenuto è stato calcinato a 270 °C per 2 ore per ottenere una polvere nera.

Le nanoparticelle così preparate sono state caratterizzate tramite TEM, XRD, spettroscopia di assorbimento UV-Vis e UPS (Figura 2.1.10) per ricavare informazioni sulle proprietà morfologiche, strutturali ed elettroniche del materiale sintetizzato.

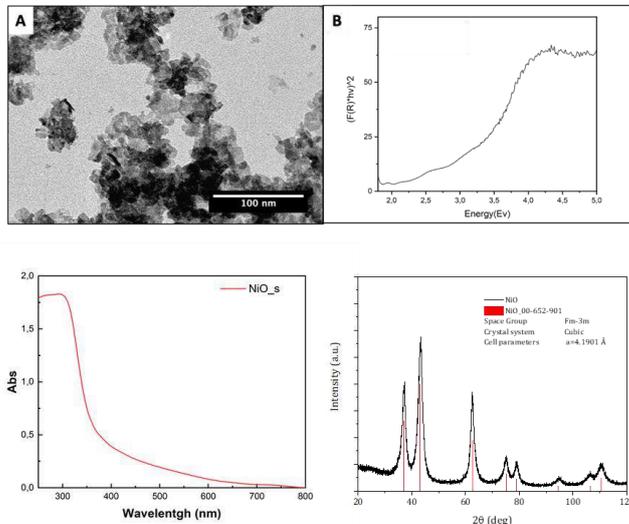


Figura 2.1.10. Analisi TEM (A), spettroscopia UPS (B), spettroscopia di assorbimento UV-Vis (C) e spettroscopia di diffrazione di raggi X (D) delle nanoparticelle di NiO.

Commentato [FG1]: Il grafico (B) non corrisponde alla misura UPS.

Le misure di riflettanza diffusa e UPS hanno permesso di determinare il valore del *band gap* delle nanoparticelle, pari a 3.54 eV, la funzione di lavoro (4.6 eV) e la posizione della banda di valenza, pari a 5.33 eV. Due batch di tali campioni sono stati forniti al CNR-ISSMC per la preparazione e caratterizzazione di elettrodi capacitivi (vedi sotto). I risultati ottenuti indicano come tali nanoparticelle risultino efficaci nella produzione di elettrodi per supercapacitori.

Su tutti i materiali testati per la fabbricazione degli elettrodi di supporto sono stati eseguiti vari tipi di caratterizzazioni: voltammetrie cicliche a diverse velocità di scansione, analisi EIS (al buio), cicli galvanostatici di “carica e scarica” a diverse intensità di corrente applicata (C-D). Dalle curve di voltammetria ciclica (CV), la capacitanza specifica o dell’area (C_s , in $F\ g^{-1}$ o in $F\ cm^{-2}$) viene determinata tramite la seguente equazione (eq. 2.1.2):

$$C_s = \frac{I \times t}{(V \times m)} \quad (2.1.2)$$

dove $I \times t$ indicano la carica elettrica durante la voltammetria, V è la finestra di potenziale applicato, m è la massa del materiale attivo o dell’area dell’elettrodo. La capacitanza specifica o dell’area viene anche calcolata dalle curve C-D attraverso la seguente equazione (eq. 2.1.3):

$$C_s = \frac{I \times t}{V \times m} \quad (2.1.3)$$

dove I è la corrente applicate durante l’analisi (uguale sia in fase di carica che in fase di scarica), t il tempo di scarica, V il range di potenziale applicato ed m la massa di materiale elettrodo o la relativa area.

L’elettrodo a base di grafene ossido è stato analizzato in una cella a tre elettrodi con un elettrolita a base di H_2SO_4 1.0 M ed i risultati ottenuti dalle caratterizzazioni (elettrochimiche e morfologiche) sono riportati in Figura 2.1.11. Il peso di materiale depositato sopra il substrato è risultato pari a 0.0024 g.

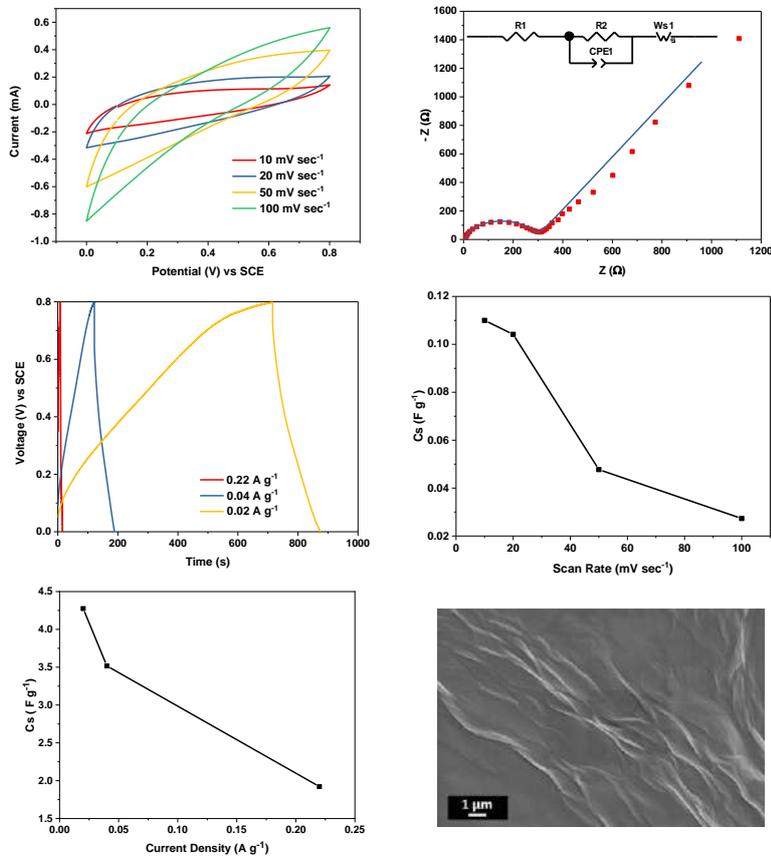


Figura 2.1.11. Proprietà elettrochimiche e morfologiche di elettrodi di GO.

Nel circuito equivalente riportato, R1 rappresenta la resistenza elettrica generale del sistema, R2 rappresenta la resistenza al trasferimento di carica all'interfaccia elettrodo/elettrolita così come l'elemento a fase costante CPE1 che rappresenta la capacità di accumulo di cariche. Infine l'elemento W_s rappresenta la diffusività dell'elettrolita.

Tabella 2.1.2. Valori degli elementi del circuito equivalente estrapolati dalla Figura 2.1.11.

R1 (Ω)	R2 (Ω)	CPE	CPE -n
6	281	2.36E-5	0.924

Dai risultati ottenuti si osserva come il sistema abbia proprietà adatte all'accumulo di cariche presentando basse resistenze elettriche e di trasferimento di carica all'interfaccia elettrodo/elettrolita durante l'accumulo. Le morfologie SEM mostrano invece la presenza dei caratteristici fogli grafenici osservabili sulla superficie dell'elettrodo.

L'elettrodo a base di magnetite è stato invece analizzato con un elettrolita a base di KOH 1.0 M ed i risultati ottenuti dalle caratterizzazioni (elettrochimiche e morfologiche) sono riportati in Figura 2.1.12. Il peso di materiale depositato sopra il substrato è risultato pari a 0.0022 g.

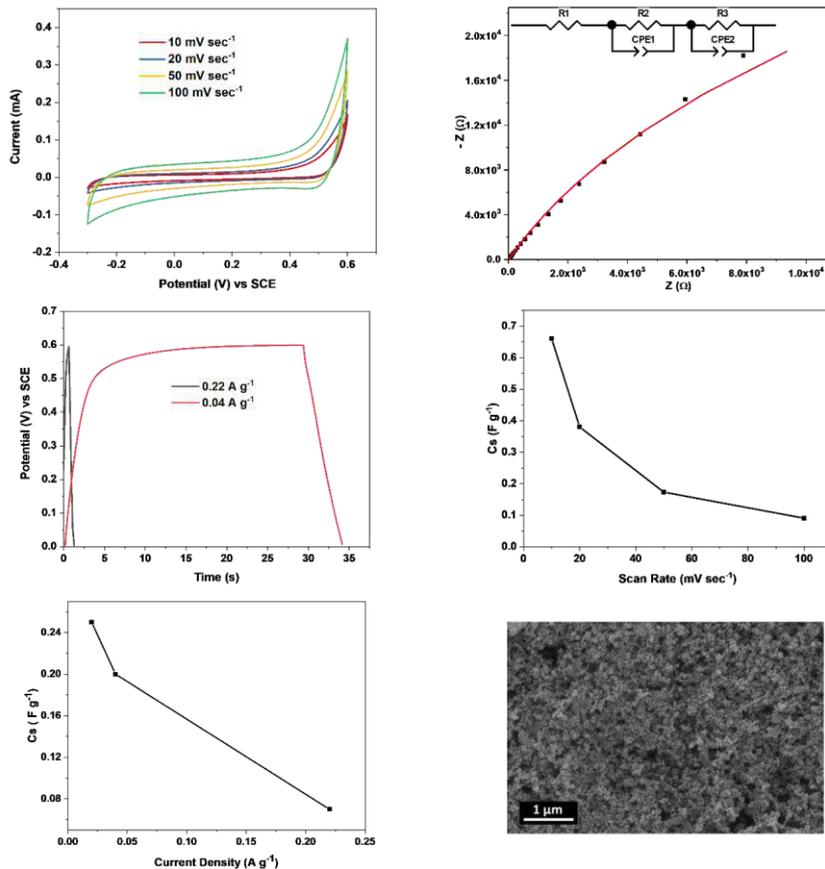


Figura 2.1.12. Proprietà elettrochimiche e morfologiche di elettrodi di magnetite.

Nel circuito utilizzato per il fitting EIS, R1 rappresenta la resistenza elettrica generale del sistema, R2 e CPE1 rappresentano le proprietà elettroniche nel *bulk* dell'elettrodo costituito dalla fase attiva, insieme a *carbon black* e Nafion, mentre R3 e CPE2 rappresentano rispettivamente la resistenza al trasferimento di carica all'interfaccia elettrodo/elettrolita e la capacità di accumulo di cariche.

Tabella 2.1.3. Valori degli elementi del circuito equivalente estrapolati dalla Figura 2.1.12.

R1 (Ω)	R2 (Ω)	CPE	CPE -n	R3 (Ω)	CPE2	CPE2 -n
7	8	3.3E-5	0.673	93712	4.55E-4	0.841

Dai risultati ottenuti si osserva come il sistema abbia proprietà adatte all'accumulo di cariche presentando basse resistenze elettriche e di movimentazione di cariche ma maggiori resistenze al trasferimento di carica all'interfaccia elettrodo/elettrolita rispetto al sistema di grafene ossido. Questo potrebbe essere dovuto all'aggregazione di nanoparticelle di magnetite sulla superficie dell'elettrodo mentre le morfologie FE-SEM mostrano l'elevata area superficiale degli elettrodi prodotti a causa delle dimensioni nanometriche della fase attiva.

Il medesimo elettrolita a base di KOH 1M è stato utilizzato per le caratterizzazioni dell'elettrodo a base di nanoparticelle di NiO. I risultati ottenuti dalle caratterizzazioni (elettrochimiche e morfologiche) sono riportati in Figura 2.1.13. Il peso di materiale depositato sopra il substrato è pari a 0.0051 g.

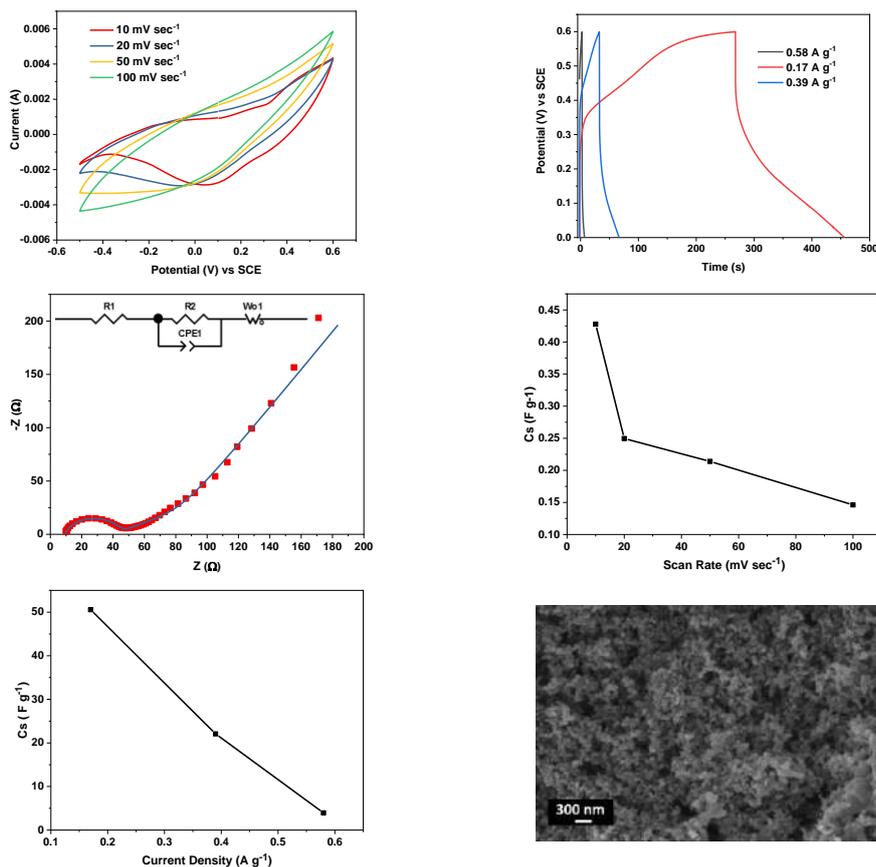


Figura 2.1.13. Proprietà elettrochimiche e morfologiche di elettrodi di NiO NPs.

Nel circuito, R1 rappresenta la resistenza elettrica generale del sistema, R2 rappresenta la resistenza al trasferimento di carica all'interfaccia elettrodo/elettrolita così come l'elemento a fase costante CPE1 che rappresenta la capacità di accumulo di cariche. Infine, l'elemento W_s rappresenta la diffusività dell'elettrolita.

Tabella 2.1.4. Valori degli elementi del circuito equivalente estrapolati dalla Figura 2.1.13.

R1 (Ω)	R2 (Ω)	CPE	CPE -n
9	32	6.28E-6	0.892

I risultati ottenuti mostrano come anche questo sistema sia in grado di fungere da elettrodo di supporto per lo scopo del progetto fornendo bassi valori di resistenza elettrica e trasferimento di carica all'interfaccia elettrodo/elettrolita. Le morfologie FE-SEM mostrano l'elevata area superficiale degli elettrodi prodotti a causa delle dimensioni nanometriche della fase attiva.

Il campione di polianilina (PANI) usato per la fabbricazione degli elettrodi è stato preparato tramite elettropolimerizzazione del monomero controllando la carica elettrica che passa nel circuito (0.8 C) e quindi la quantità di campione depositato. In Figura 2.1.14 è mostrata la curva ottenuta in fase di elettropolimerizzazione. La quantità di campione depositato è stata di 0.0006 g.

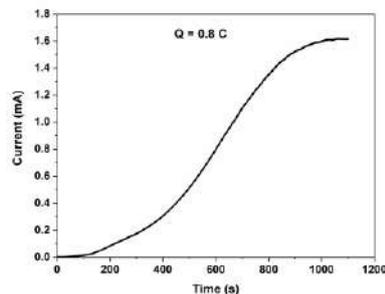


Figura 2.1.14. Curva di elettro-deposizione dell'elettrodo di PANI.

L'elettrodo così ottenuto è stato poi testato insieme all'elettrolita H_2SO_4 1.0 M ed i risultati ottenuti sono riportati in Figura 2.1.15.

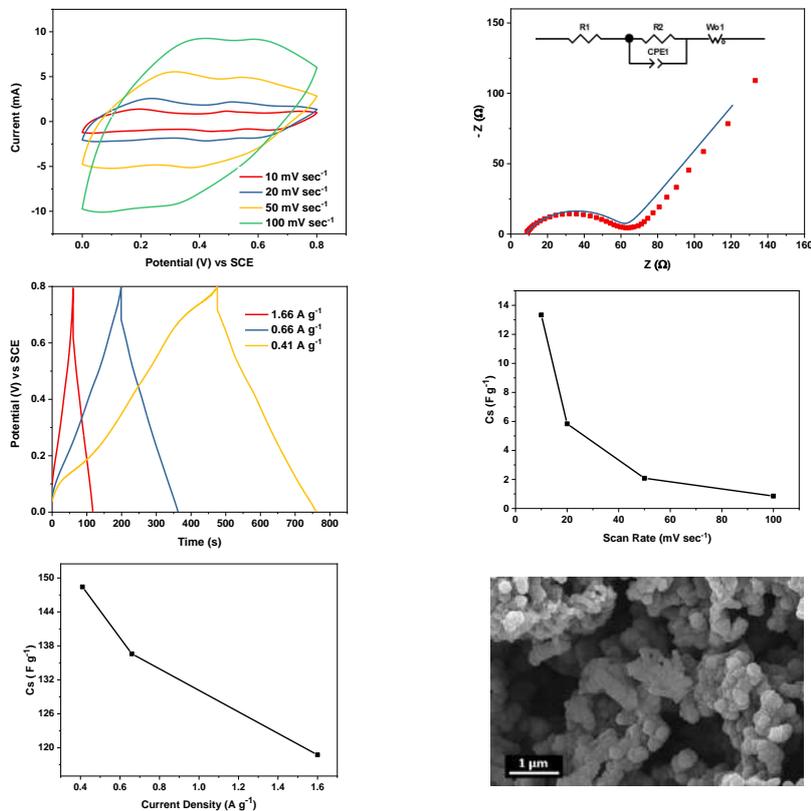


Figura 2.1.15. Proprietà elettrochimiche e morfologiche di elettrodi di PANI.

Nel circuito, R1 rappresenta la resistenza elettrica generale del sistema, R2 rappresenta la resistenza al trasferimento di carica all'interfaccia elettrodo/elettrolita così come l'elemento a fase costante CPE1 che rappresenta la capacità di accumulo di cariche. Infine, l'elemento W_o rappresenta la diffusività dell'elettrolita.

Tabella 2.1.5. Valori degli elementi del circuito equivalente estrapolati dalla Figura 2.1.15.

R1 (Ω)	R2 (Ω)	CPE	CPE -n
8	54	1.80E-4	0.683

Le immagini FE-SEM mostrano la presenza di un film a base di morfologie con particelle polimeriche sferiche di piccole dimensioni. Le proprietà elettrochimiche mostrano come il polimero sia in grado di fungere da elettrodo pseudo-capacitivo per l'accumulo di cariche mostrando basse resistenze elettriche ed al trasferimento di carica.

Anche l'altro sistema polimerico investigato, il PEDOT, è stato preparato tramite elettro-polimerizzazione. In questo caso però, la quantità di carica pari a 0.8 C non può essere applicata in fase di deposizione in quanto troppo alta per la polimerizzazione nelle condizioni considerate (0.5 M LiClO_4 , 5 mM EDOT). Il film, infatti, non rimane adeso al substrato ma si stacca e si frantuma, anche applicando 0.4 C. Per ottenere quindi il film

polimerico integro, la quantità di carica che passa sull'FTO è stata ottimizzata a 0.1 C, che corrisponde ad una quantità di materiale pari a 0.00049 g.

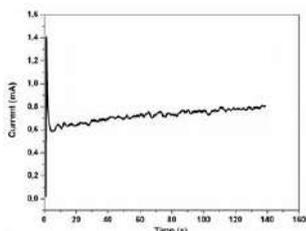


Figura 2.1.1. Curva di elettro-deposizione dell'elettrodo di PEDOT.

L'elettrodo ottenuto è stato poi testato in elettrolita H_2SO_4 1.0 M ed i risultati sono riportati in Figura 2.1.17.

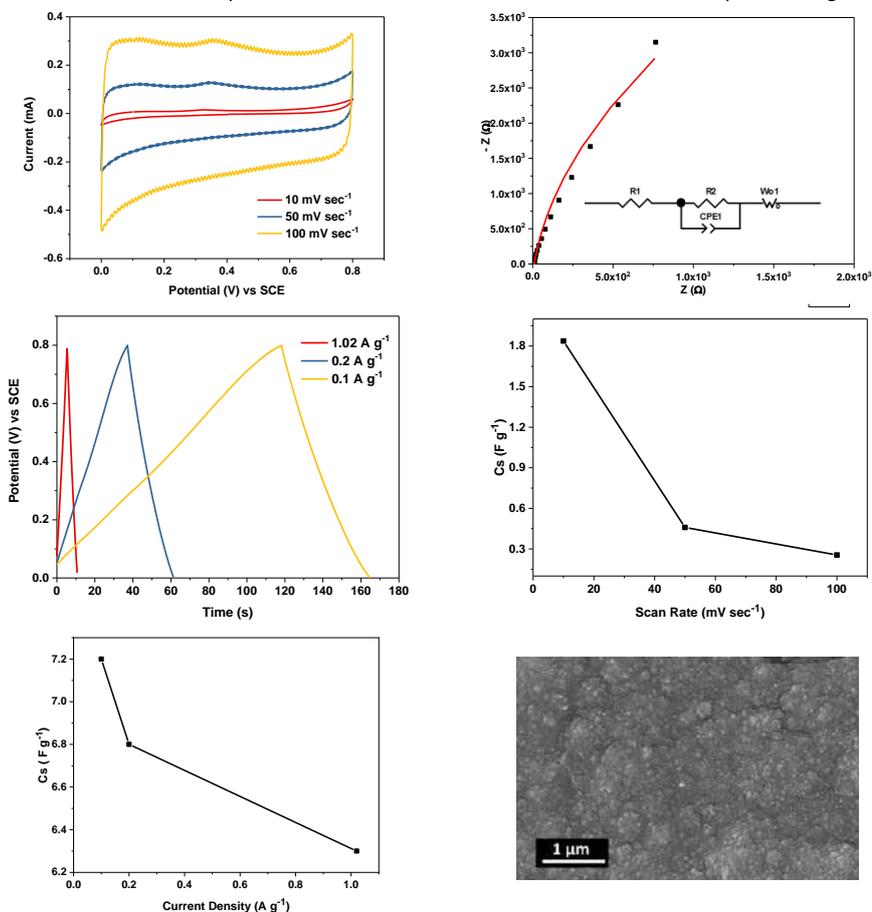


Figura 2.1.17. Proprietà elettrochimiche e morfologiche di elettrodi di PEDOT.

Nel circuito, R1 rappresenta la resistenza elettrica generale del sistema, R2 rappresenta la resistenza al trasferimento di carica all'interfaccia elettrodo/elettrolita così come l'elemento a fase costante CPE1, che rappresenta la capacità di accumulo di cariche. Infine, l'elemento W_o rappresenta la diffusività dell'elettrolita.

Tabella 2.1.6. Valori degli elementi del circuito equivalente estrapolati dalla Figura 2.1.17.

R1 (Ω)	R2 (Ω)	CPE1	CPE1 -n
8	7163	4.93E-3	0.915

I risultati ottenuti mostrano elevate resistenza al trasferimento di carica all'interfaccia tra elettrodo/elettrolita, forse dovuta anche alla morfologia dell'elettrodo con particelle di dimensioni maggiori rispetto al PANI. Queste proprietà inducono nel sistema una minore capacità di accumulo di cariche rispetto a quelli visti in precedenza.

2.1.3 Materiali per elettroliti

Gli elettroliti utilizzati in precedenza (KOH 1.0 M, H_2SO_4 1.0 M) in aggiunta a $LiClO_4$ 0.1 M in acqua o in acetonitrile (ACN) sono tra quelli maggiormente utilizzati in supercapacitori, sia in termini di sali che di solventi. L'ACN è stato testato a causa della sua bassa viscosità e risulta molto comune nella preparazione di supercapacitori in quanto i solventi organici sono in grado di ampliare la finestra di potenziale applicato, incrementando quindi in definitiva la densità energetica. Gli elettroliti sono stati analizzati tramite una cella simmetrica e misure EIS per determinarne la loro conducibilità ionica. I diagrammi di Nyquist ottenuti sono riportati in Figura 2.1.18.

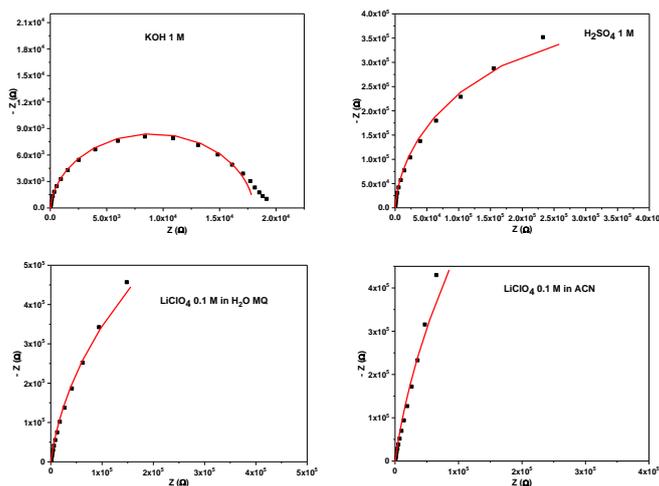
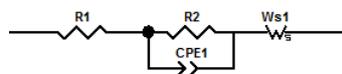


Figura 2.1.18. Diagrammi di Nyquist per gli elettroliti analizzati.

I punti sperimentali sono stati fittati con il seguente circuito equivalente:



La conducibilità ionica (σ , S cm⁻¹) viene calcolata utilizzando la seguente equazione (eq. 2.1.4):

$$\sigma = \frac{t}{R_b \times A} \quad (2.1.4)$$

In cui t corrisponde alla distanza tra i due elettrodi della cella simmetrica (2.5×10^{-3} cm), A è l'area della cella (1 cm^2) e R_b corrisponde alla somma delle resistenze R_1 e R_2 . In definitiva, i valori di conducibilità ionica corrispondono a 1.39×10^{-1} , 3.31×10^{-3} , 5.25×10^{-4} , $1.22 \times 10^{-3} \mu\text{S cm}^{-1}$ per KOH 1.0 M, H₂SO₄ 1.0 M, LiClO₄ 1.0 M in ACN ed H₂O MQ, rispettivamente. I valori ottenuti risentono del *set-up* di analisi utilizzato (cella simmetrica) e del materiale elettrodico considerato (platino). A causa delle ridotte dimensioni dello ione OH⁻ idratato, tale elettrolita presenta la conducibilità maggiore rispetto a quello a base di SO₄²⁻ nelle medesime condizioni. L'elettrolita con ACN come solvente presenta conducibilità inferiori rispetto al medesimo sistema in base acquosa a causa delle maggiori dimensioni delle molecole che lo compongono. Tutti gli elettroliti considerati possono comunque essere utilizzati per testare i singoli materiali e per la futura realizzazione dei dispositivi.

2.1.4 Materiali per elettrodi foto-ricaricabili

I materiali per la realizzazione di elettrodi foto-ricaricabili sono stati preparati considerando semiconduttori aventi tale proprietà intrinseca, come il WO₃, oppure considerando i foto-elettrodi in precedenza sviluppati ed accoppiandoli con i materiali studiati per gli elettrodi di supporto. Per quest'ultima opzione sono stati considerati sia l'approccio "layer by layer" sia quello che prevede la realizzazione di un composito miscelando insieme le due componenti.

Sul sistema a base di WO₃ è stata eseguita una valutazione dell'influenza di differenti trattamenti termici sulle proprietà finali dei film. È stato quindi preparato un film di WO₃ tramite serigrafia su vetro + FTO dello spessore di 11 μm e di area di 0.25 cm². Sono stati eseguiti due differenti trattamenti termici di consolidamento del film, uno a 450°C ed il secondo a 600°C. Il band gap dei due film non varia molto in seguito ai differenti trattamenti (vedi grafici di Tauc in Figura 2.1.19, sopra) mentre le proprietà elettroniche determinate tramite EIS al buio e sotto illuminazione variano maggiormente (Figura 2.1.19, sotto).

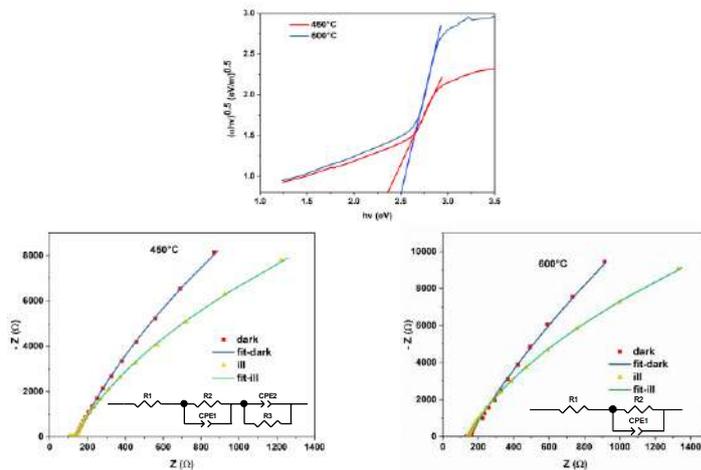


Figura 2.1.19. Grafico di Tauc e diagrammi di Nyquist per WO₃ trattato a diverse temperature.

Dal punto di vista ottico entrambi i campioni sono in grado di assorbire luce nella regione del visibile (con valori di E_g pari a 2.45 e 2.50 eV) e sono quindi adatti alla realizzazione di elettrodi foto-ricaricabili. Dai *fitting*

dei punti sperimentali risulta che la resistenza elettrica (R_1) sia di 140Ω e 99Ω per il campione trattato a 600°C e 450°C , rispettivamente, mentre la resistenza al trasferimento di carica all'interfaccia elettrodo/elettrolita in condizioni di illuminazione (R_3 per il campione a 450°C e R_2 per quello a 600°C) è di $1.2 \times 10^5 \Omega$ e $1.0 \times 10^5 \Omega$ per 600°C e 450°C , rispettivamente. Tali valori indicano una migliore adesione del film al substrato se trattato a 450°C ed anche migliori proprietà elettriche e di trasferimento di carica all'interfaccia nelle medesime condizioni.

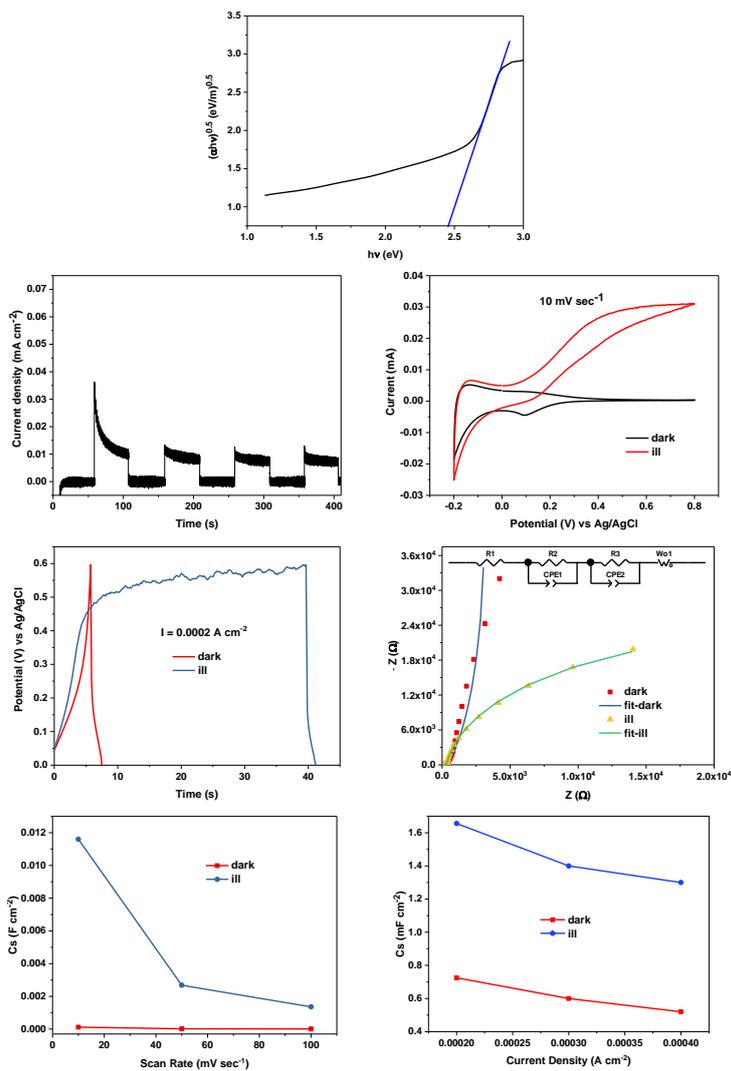


Figura 2.1.20. Band gap, proprietà elettrochimiche e di foto-ricarica di WO_3 .

Quindi, per il proseguimento dell'attività è stato considerato il trattamento termico a 450°C. Lo spessore del film è stato ottimizzato e portato a 22 μm allo scopo di avere migliori proprietà di accumulo (la morfologia è riportata nelle immagini FE-SEM in Figura 2.1.1). Tale sistema è stato quindi testato come in precedenza con un elettrolita a base di LiClO_4 0.1 M in acqua. I risultati elettrochimici e di foto-ricarica sono riportati in Figura 2.1.20.

Anche per il campione a maggiore spessore il valore di band gap non viene modificato ed è pari a 2.45 eV. Il campione è in grado di produrre foto-corrente a 0 V applicati pari a 0.01 mA cm^{-2} e le sue caratteristiche elettroniche e di interfacce (Tabella 2.1.7) sono state determinate tramite il *fitting* dei diagrammi di Nyquist con il circuito equivalente mostrato in Figura 2.1.20.

Tabella 2.1.7. Valori degli elementi del circuito equivalente della Figura 2.1.20 al buio e sotto illuminazione.

	R1 (Ω)	R2 (Ω)	R3 (Ω)	CPE2	CPE2-n
dark	177	74	60250	4.90E-4	0.715
ill	173	56	28992	5.95E-5	0.967

Dalla Tabella è possibile osservare la diminuzione del trasferimento di carica all'interfaccia elettrodo/elettrolita (R3) che passa da 60250 Ω al buio a 28992 Ω in condizioni di luce, ed anche una diminuzione della resistenza alla movimentazione delle stesse cariche sotto illuminazione (R2). Questi risultati indicano che sotto illuminazione è possibile sfruttare per l'accumulo le cariche foto-generate come confermano le analisi sia CV che C-D, in cui è possibile osservare l'incremento di capacitanza dell'area tra buio ed illuminazione soprattutto alle basse velocità di scansione e a differenti densità di correnti applicate. Inoltre, il cambio della forma sia delle curve CV sia C-D tra buio ed illuminazione indica la presenza di una pseudocapacità non lineare in questa seconda condizione, che comunque può essere sfruttata per il medesimo scopo. Questo potrebbe essere legato alle elevate ricombinazioni elettroniche che possono avvenire in condizioni di luce ad alte velocità di scansione o elevate densità di corrente. Successivamente, sono stati preparate ed analizzate anche altre tipologie di elettrodi foto-ricaricabili combinando i materiali studiati in precedenza. In particolare è stato utilizzato il film di TiO_2 come strato di trasporto elettronico, i coloranti **N3**, **AD418** e **BTD-DTP2** e differenti materiali pseudo-capacitivi tra cui magnetite, nanoparticelle di NiO, ed i polimeri conduttori PANI e PEDOT. I sistemi preparati sono stati sensibilizzati con differenti coloranti e l'elettrodo foto-ricaricabile è stato ottenuto con un *layer by layer* realizzando lo strato di accumulo (come descritto nei paragrafi precedenti) sopra lo strato foto-attivo (TiO_2 + colorante). Gli elettrodi così ottenuti sono stati caratterizzati in una cella foto-elettrochimica (Ag/AgCl come riferimento, filo di platino come contro-elettrodo) con elettrolita a base di LiClO_4 0.1 M in acqua MQ, evitando soluzioni acide o basiche allo scopo di impedire il desorbimento del colorante utilizzato. Le analisi sono state fatte sia al buio sia sotto illuminazione (1000 W m^{-2}).

Elettrodi foto-ricaricabili a base di magnetite (Fe_3O_4)

La realizzazione dello strato di accumulo a base di nanoparticelle di magnetite sopra il film di TiO_2 sensibilizzato con diversi coloranti porta alla formazione di una microstruttura superficiale simile a quella ottenuta per la sola magnetite (Figura 2.1.12) anche se in questo caso le nanoparticelle sono maggiormente aggregate (Figura 2.1.21). Nella Figura 2.1.21 viene riportato come esempio il sistema che prevedeva l'utilizzo del colorante **N3**, ma lo stesso risultato si ottiene anche con gli altri coloranti testati.

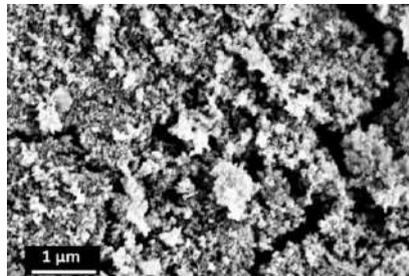


Figura 2.1.21. Immagine FE-SEM del composito TiO_2 /colorante/ Fe_3O_4 NPs.

Di seguito, in Figura 2.1.22, vengono riportate le caratteristiche ottenute per sistemi foto-ricaricabili con **N3** come colorante.

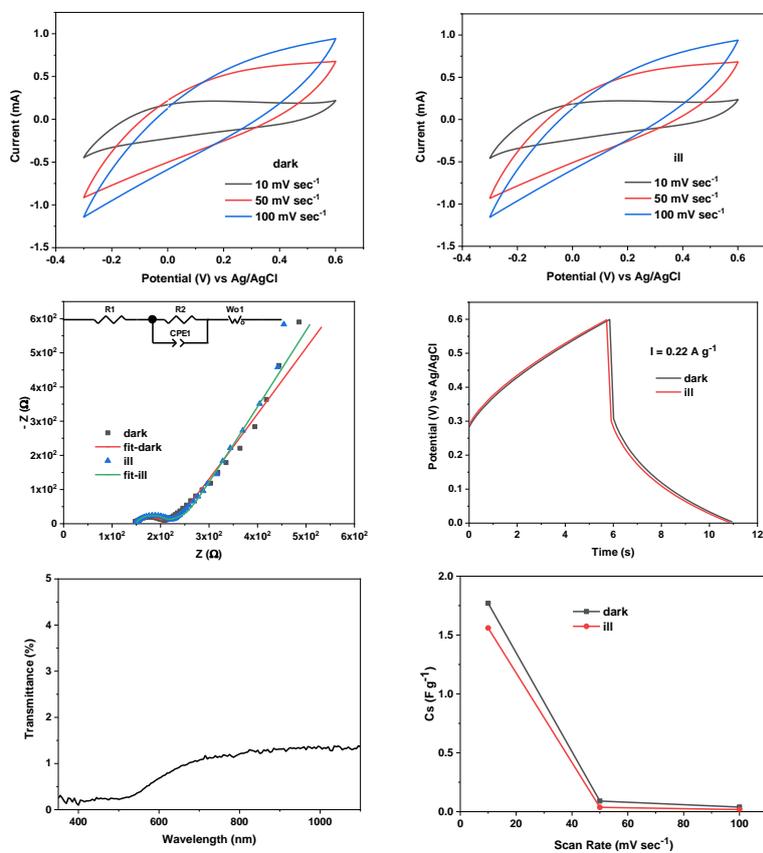


Figura 2.1.22. Proprietà ottiche, elettrochimiche e di foto-ricarica di **N3** + magnetite.

La deposizione dell'inchiostro a base di magnetite sopra il foto-elettrodo ne riduce drasticamente la trasparenza rispetto al solo N3, anche se il sistema è ancora in grado di assorbire luce nella regione del visibile. Tuttavia, a causa delle caratteristiche spettroscopiche del colorante e dell'interazione dello stesso con Fe_3O_4 , l'utilizzo delle cariche foto-generate per l'accumulo viene inibito. Infatti, i risultati del *fitting* delle curve EIS indicano che la resistenza al trasferimento di carica (R_2) all'interfaccia elettrodo/elettrolita viene incrementata in condizioni di illuminazione passando da 44Ω al buio a 58Ω sotto illuminazione. Questo viene confermato anche dalle analisi CV e C-D che non mostrano un incremento di capacitanza specifica durante illuminazione. Dalle analisi C-D Cs si ricava un valore di C_s pari a 1.9 F g^{-1} sia al buio sia sotto illuminazione. Nelle Figure 2.1.23 e 2.1.24 vengono riportate le caratteristiche ottenute per sistemi foto-ricaricabili con coloranti **BTD-DTP2** e **AD418**.

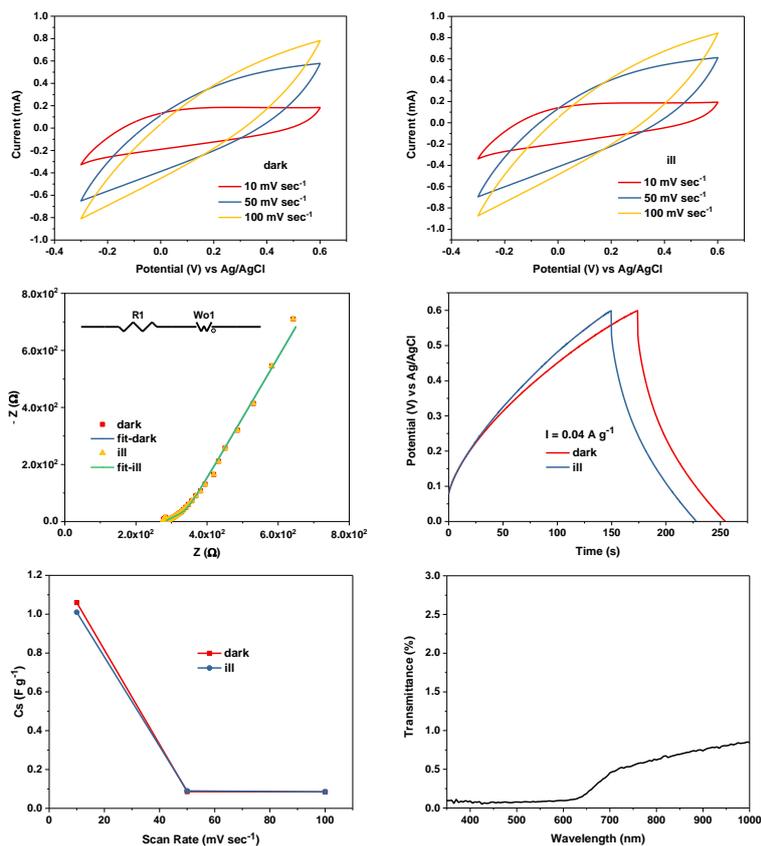


Figura 2.1.23. Proprietà ottiche, elettrochimiche e di foto-ricarica di BTD-DTP2 + magnetite.

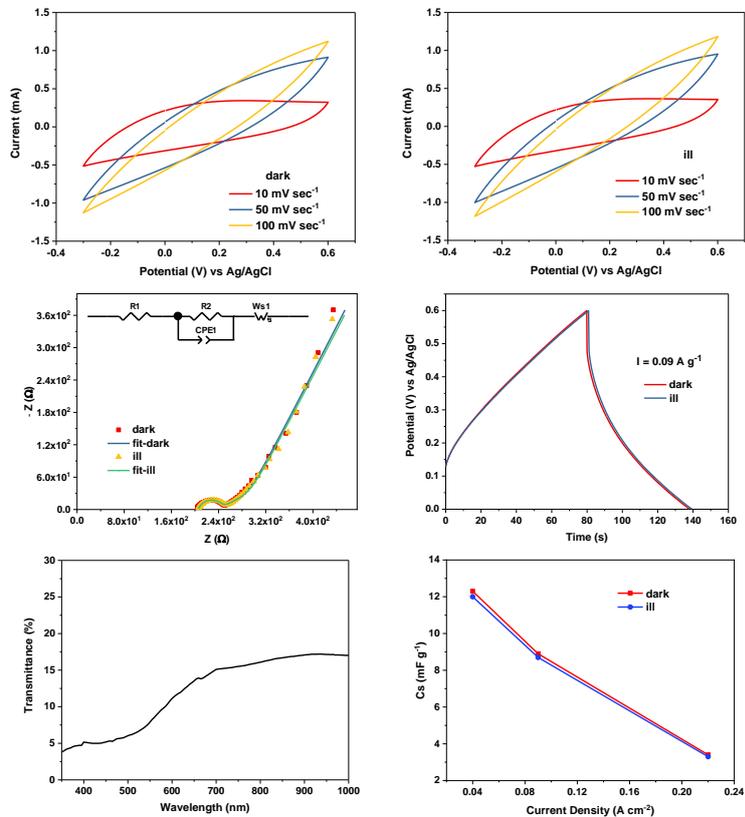


Figura 2.1.24. Proprietà ottiche, elettrochimiche e di foto-ricarica di AD418 + magnetite.

Anche per i coloranti **BTD-DTP2** e **AD418** si ottengono i medesimi risultati ottenuti per **N3**. La combinazione di tali coloranti con la magnetite non permette l'ottenimento di un sistema in grado di accumulare cariche grazie alla luce (risultati di CV e C-D). Per il sistema a base di **BTD-DTP2**, i valori di C_s ricavati dalle curve C-D corrispondono agli stessi valori al buio e sotto illuminazione a 0.09 e 0.22 A g^{-1} (3.6 e 1.1 F g^{-1} rispettivamente) mentre a 0.09 A g^{-1} si passa da 5.4 F g^{-1} al buio a 5.3 F g^{-1} in condizioni di luce. Stesse tendenze si osservano per il colorante **AD418**. Le analisi EIS per questi due coloranti mostrano come non ci sia una diminuzione di resistenza al trasferimento di carica in condizioni di illuminazione. I risultati ottenuti potrebbero essere dovuti alle caratteristiche non ottimali dell'interfaccia creata tra foto-elettrodo e *layer* di accumulo che in definitiva rende difficile il trasferimento di carica tra i due materiali.

Elettrodi foto-ricaricabili a base di NiO

La realizzazione dello strato di accumulo a base di nanoparticelle di NiO sopra il film di TiO_2 sensibilizzato porta alla formazione di una microstruttura superficiale simile a quella ottenuta per il solo NiO (Figura 2.1.13) In Figura 2.1.25 viene riportato come esempio il sistema che prevedeva l'utilizzo del colorante **AD418**, ma lo stesso risultato si ottiene anche con gli altri coloranti testati.

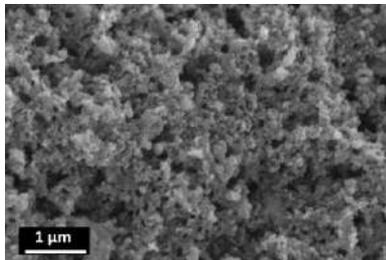


Figura 2.1.25. Immagine FE-SEM del composito TiO_2 /colorante/ NiO NPs.

Nelle Figure 2.1.26-2.1.28 vengono riportate le caratteristiche ottenute per sistemi foto-ricaricabili con AD418 e BTD-DTP2 come coloranti.

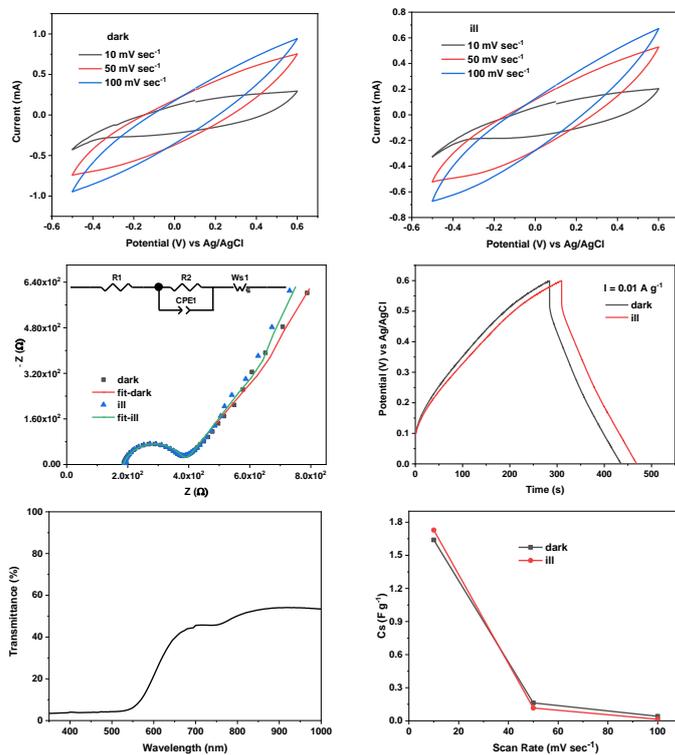


Figura 2.1.26. Proprietà ottiche, elettrochimiche e di foto-ricarica di AD418 + NiO .

Le trasparenze migliorano rispetto al sistema con la magnetite ed è possibile osservare anche per questo sistema dallo spettro in modalità trasmissione la capacità di raccogliere luce visibile. Tuttavia, le resistenze al trasferimento di carica all'interfaccia elettrodo/elettrolita (R_2) non variano (aumentano leggermente) in condizioni di luce, ed in particolare passano da 193Ω al buio a 198Ω in condizioni di illuminazione rendendo difficilmente utilizzabili le foto-cariche per l'accumulo (risultati confermati anche dalle analisi CV e C-D). In

particolare, dalle curve C-D a 0.01 A g^{-1} si ricava una C_s pari a 4.6 F g^{-1} in condizioni di buio e 4.4 F g^{-1} in condizioni di illuminazione. Differenze paragonabili si ottengono anche 0.02 A g^{-1} e 0.1 A g^{-1} . Tuttavia è possibile osservare un guadagno in C_s in condizioni di illuminazione, e quindi il sistema così preparato non risulta chimicamente stabile in quanto dopo le analisi è possibile osservare una degradazione del *layer* a base di NiO (Figura 2.1.27).

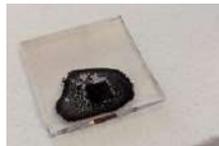


Figura 2.1.27. Immagine del sistema AD418+NiO dopo analisi.

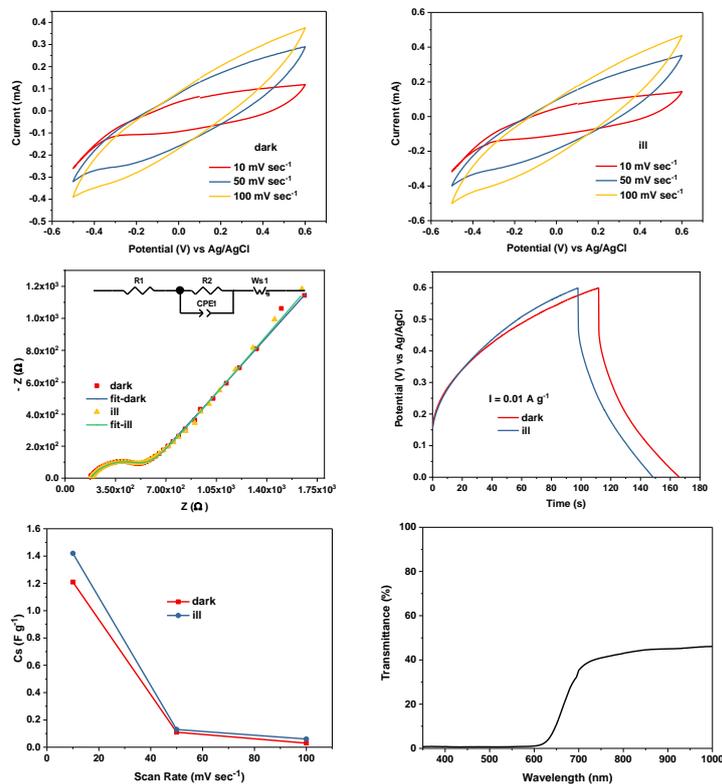


Figura 2.1.28. Proprietà ottiche, elettrochimiche e di foto-ricarica di BTD-DTP2 + NiO.

Anche questo elettrodo foto-ricaricabile è in grado di assorbire luce visibile e le trasparenze migliorano rispetto al sistema con la magnetite (anche se ancora inferiori rispetto a solo **N3**). Tuttavia, le resistenze al trasferimento di carica all'interfaccia non variano (aumentano leggermente) in condizioni di luce, ed in particolare passano da $359 \text{ } \Omega$ al buio a $368 \text{ } \Omega$ in condizioni di illuminazione rendendo difficilmente utilizzabili

le foto-cariche per l'accumulo (risultati confermati anche dalle analisi CV e C-D). In particolare, dalle curve C-D si ricava una C_s a 0.01 A g^{-1} pari a 1.6 F g^{-1} in condizioni di buio e 1.4 F g^{-1} in condizioni di luce. A 0.009 A g^{-1} e 0.0 A g^{-1} si ricavano valori di C_s pari a 3.4 F g^{-1} e 0.6 F g^{-1} in condizioni di buio e 2.7 F g^{-1} e 0.5 F g^{-1} in condizioni di luce rispettivamente. Tali valori sono inferiori rispetto agli stessi ricavati per **AD418** a causa delle maggiori resistenze riscontrate dovute alle differenti proprietà spettroscopiche dei coloranti studiati. Come già osservato per il composito con la magnetite, anche in questo caso l'interfaccia creata tra i due *layer* non ha le caratteristiche adatte ad un efficace trasferimento di carica.

Elettrodi foto-ricaricabili a base di grafene ossido

Il sistema foto-ricaricabile viene preparato utilizzando l'approccio della miscelazione dei due materiali, in particolare vengono utilizzate nanoparticelle di TiO_2 P25 sensibilizzate con **N3** come colorante e grafene ossido (insieme a Nafion) come materiale per l'accumulo. Questa combinazione è stata scelta in quanto i due materiali si presentavano con caratteristiche adatte allo scopo e soprattutto facilmente miscelabili tra loro. La quantità di materiale depositata è stata pari a 0.01573 g .

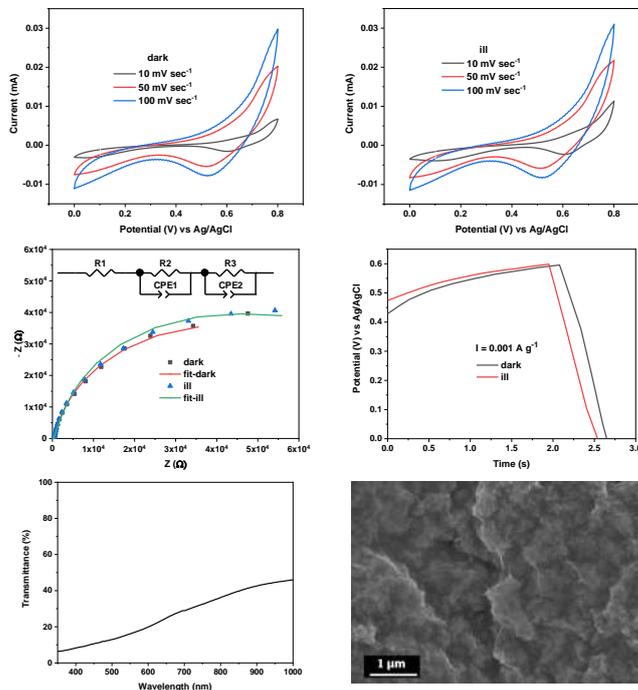


Figura 2.1.29. Proprietà ottiche, elettrochimiche, morfologiche e di foto-ricarica del sistema realizzato con approccio composito tra $\text{TiO}_2/\text{N3}$ e grafene ossido.

I risultati ottenuti mostrano come l'approccio composito utilizzato non sia efficace per ottenere elettrodi foto-ricaricabili. Infatti, dallo spettro in trasmissione non è possibile identificare con chiarezza le proprietà di assorbimento del sistema mentre dal punto di vista funzionale le cariche foto-generate non riescono ad essere utilizzate per l'accumulo di carica. Questo viene confermato dalle analisi EIS che indicano un incremento della resistenza al trasferimento di carica, ed in particolare R3 passa da 81516Ω in condizioni di buio a 96223Ω in condizioni di illuminazione. Per questo le analisi CV e C-D non mostrano un miglioramento

di C_s in condizioni di illuminazione (C_s a 0.001 A g^{-1} pari a 0.7 mF g^{-1} mentre sotto illuminazione è pari a 0.6 mF g^{-1}).

La stessa combinazione di materiali è stata preparata con approccio "layer by layer" e la morfologia ottenuta è riportata in Figura 2.1.30.

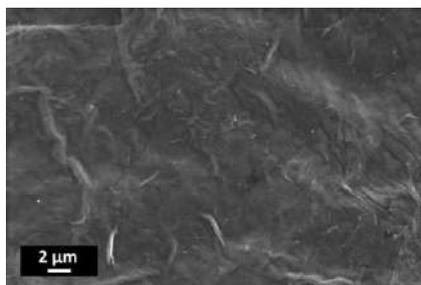


Figura 2.1.30. Immagine FE-SEM del composito TiO_2 /colorante/grafene ossido preparato con approccio "layer by layer".

La Figura 2.1.30 mostra anche in questo caso una morfologia molto simile a quella ottenuta per la preparazione dell'elettrodo di supporto a base di solo grafene ossido (Figura 2.1.11) anche se leggermente modificata a causa dello strato di TiO_2 sottostante.

I risultati ottici, elettrochimici e di foto-ricarica per elettrodi preparati con **N3** e grafene ossido sono riportati in Figura 2.1.31.

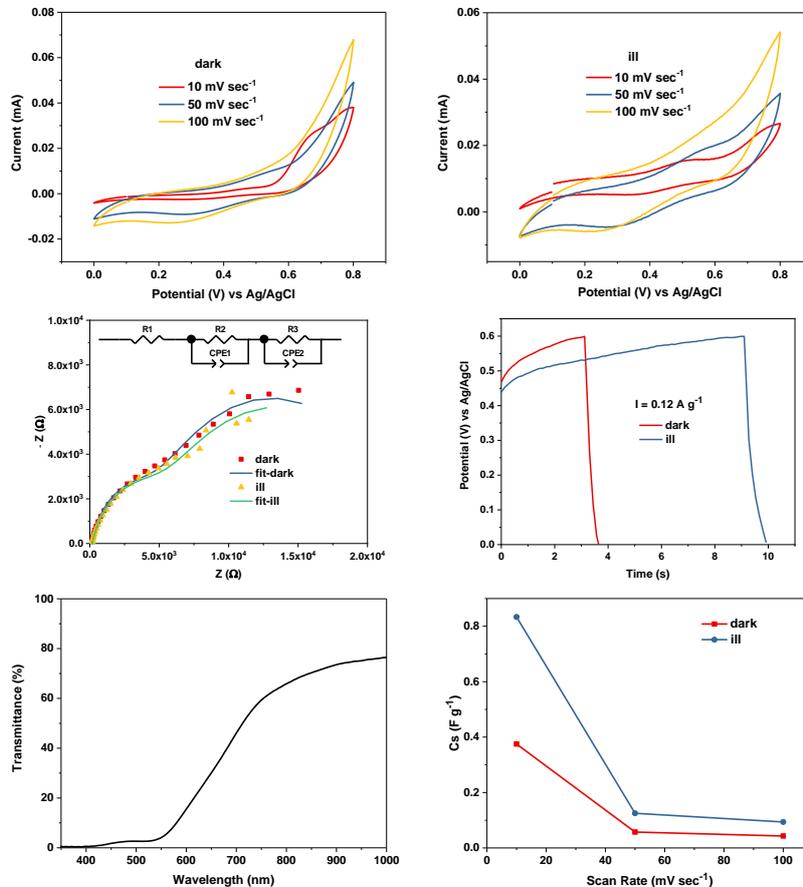


Figura 2.1.31. Proprietà ottiche, elettrochimiche e di foto-ricarica del sistema realizzato con approccio "layer by layer" tra N3 e grafene ossido.

I risultati ottenuti mostrano come sia possibile osservare le proprietà di assorbimento della luce visibile da parte del sistema preparato nello spettro in trasmissione, evidenziando anche l'elevata trasparenza del foto-elettrodo ricaricabile (trasmissione del 43% a 700 nm). Le analisi EIS evidenziano una diminuzione del trasferimento di carica all'interfaccia elettrodo/elettrolita (R3) che passa da 17867 Ω al buio a 17403 Ω in condizioni di luce. Questo si riflette nella capacità del sistema di incrementare la sua C_s in condizioni di illuminazione (confermato dalle analisi CV e C-D) rendendo tale sistema adatto allo scopo finale, ovvero di foto-ricaricarsi. In particolare, a 0.12 A g⁻¹ il valore di C_s passa da 0.11 F g⁻¹ al buio a 0.27 F g⁻¹ in condizioni di luce. Tali performance sono tuttavia limitate in quanto il valore di R2 legato alla resistenza della movimentazione delle cariche all'interno del sistema, cresce da 4339 Ω al buio a 5009 Ω in condizioni di illuminazione ad indicazione una ridotta conducibilità delle cariche. Infine, la procedura utilizzata per la preparazione di questo elettrodo foto-ricaricabile, probabilmente a causa dell'assenza di nanoparticelle (NiO e magnetite utilizzate in precedenza), rende possibile ottenere un sistema funzionante dotato di interfacce dalle caratteristiche idonee.

Elettrodi foto-ricaricabili a base di PANI

Nelle Figure 2.1.32-2.1.34 vengono riportate le caratteristiche ottenute per sistemi foto-ricaricabili con **AD418** e **BTD-DTP2** come coloranti e PANI come materiale per l'accumulo. Tale polimero conduttore è stato depositato tramite elettro-polimerizzazione sul foto-elettrodo nelle stesse condizioni riportate in precedenza tranne che per la carica fatta passare sull'elettrodo. Infatti, una carica pari a 0.8 C è risultata troppo elevata per un'omogenea deposizione di PANI (anche a causa della diversa conducibilità del sistema $\text{TiO}_2 + \text{dye}$ invece che solo FTO) e quindi tale carica è stata ridotta a 0.1 C per ottenere una corretta elettro-deposizione. In Figura 2.1.32 viene riportata un'immagine che confronta l'apparenza degli elettrodi prima e dopo la deposizione, ed anche il risultato dell'analisi tramite FE-SEM.

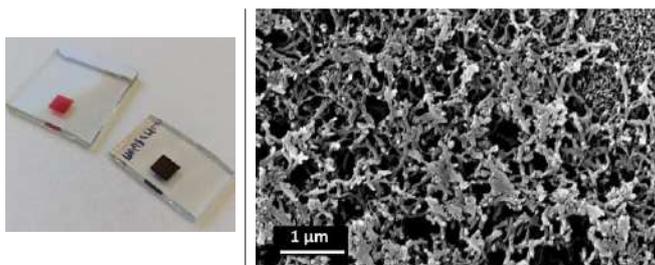


Figura 2.1.32. Foto-elettrodo con AD418 prima e dopo elettrodeposizione di PANI. Analisi FE-SEM del campione composito $\text{TiO}_2/\text{AD418}/\text{PANI}$.

In questo caso, a differenza dei campioni compositi analizzati in precedenza, forse a causa del processo di deposizione differente (elettro-polimerizzazione), la morfologia di PANI ottenuta sopra il film sensibilizzato è differente rispetto a quella del polimero come tale (Figura 2.1.15). In quel caso infatti si ottenevano particelle di forma sferica con una quantità di carica pari a 0.8 C mentre in questo caso la presenza di un film mesoporoso di TiO_2 sensibilizzato con colorante, ed il passaggio di una carica inferiore (0.1 C) probabilmente influenzano la polimerizzazione di PANI fino ad ottenere nanoparticelle dalle forme più allungate. Risultati simili si ottengono anche utilizzando **BTD-DTP2** come colorante. In Figura 2.1.33 sono invece riportati i risultati relativi alle caratterizzazioni ottiche, elettrochimiche e di foto-ricarica dei sistemi a base di **AD418** e PANI.

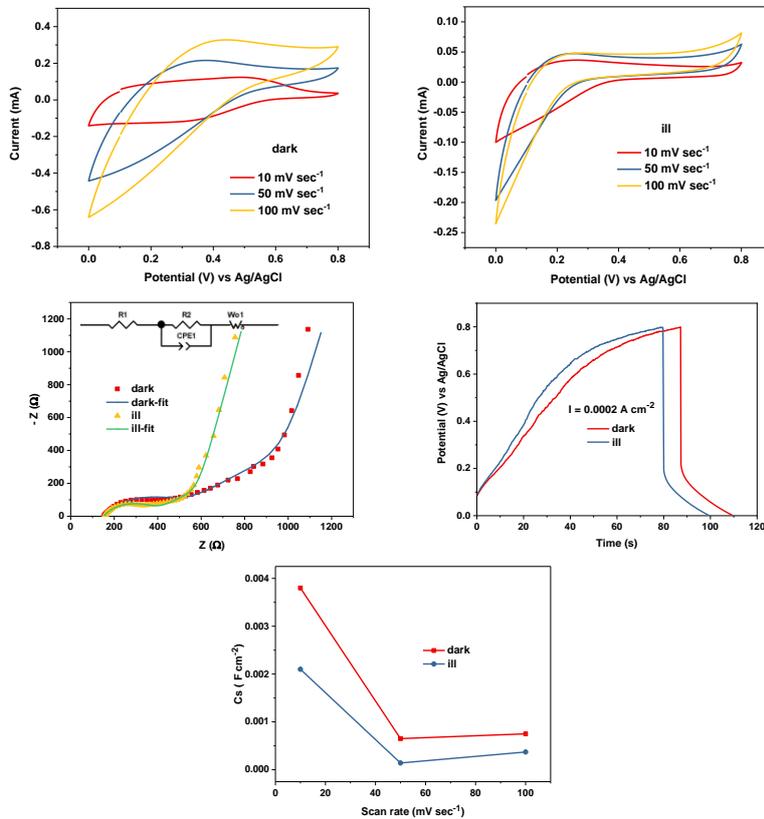


Figura 2.1.33. Proprietà elettrochimiche e di foto-ricarica di AD418 e PANI.

Gli spettri in trasmissione non sono riportati in quanto non presentano il tipico assorbimento di **AD418** e sono completamente opachi. Nonostante le resistenze al trasferimento di carica (R_2) diminuiscano in condizioni di illuminazione, passando da 321Ω a 223Ω , probabilmente la morfologia e le caratteristiche del PANI non rendono possibile l'utilizzo delle cariche foto-generate per incrementare l'accumulo di cariche sotto illuminazione. Tali risultati vengono confermati dalle analisi CV e C-D, ed in particolare da quest'ultima si ottengono valori di C_s a 0.0002 A cm^{-2} pari a 0.005 F cm^{-2} al buio e 0.004 F cm^{-2} in condizioni di luce, mentre a densità di correnti applicate pari a 0.0003 A cm^{-2} e 0.0004 A cm^{-2} non si osservano differenze tra la C_s misurata in condizioni di buio oppure di luce.

In Figura 2.1.34 sono riportate le proprietà dei sistemi a base di **BTD-DTP2** e PANI.

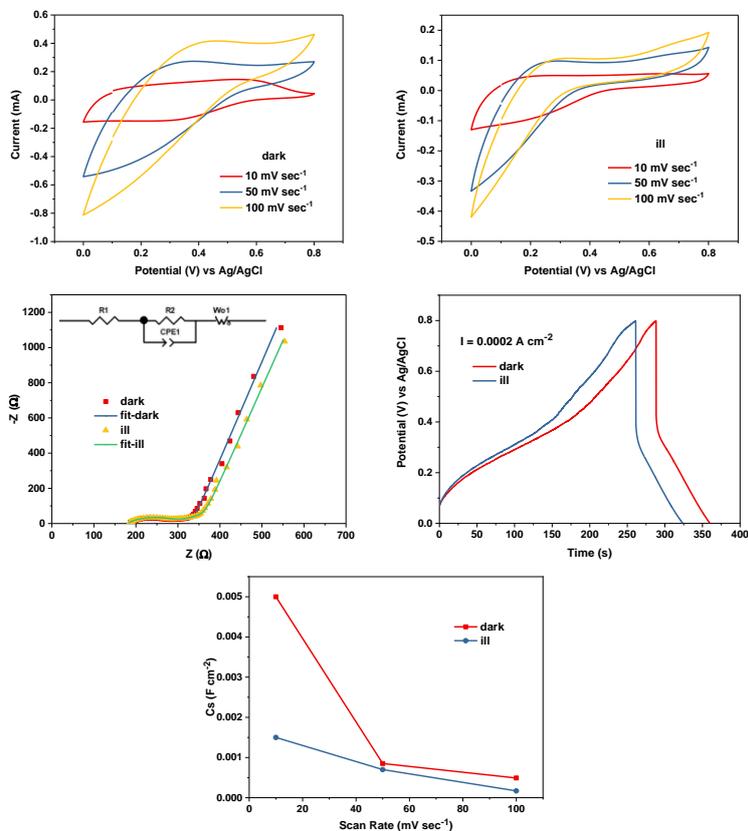


Figura 2.1.34. Proprietà ottiche, elettrochimiche e di foto-ricarica di BTD-DTP2 e PANI.

Anche per questo colorante l'uso di PANI rende completamente opaco il film e l'assorbimento tipico del colorante non osservabile. Inoltre, dalle analisi ESI la resistenza al trasferimento di carica (R_2) all'interfaccia elettrodo/elettrolita viene incrementata in condizioni di luce, passando da 107Ω a 115Ω . Questo impedisce di rendere disponibili le foto-cariche per l'accumulo, ed in particolare tramite analisi C-D si ricavano valori di C_s a 0.0002 A cm^{-2} pari a 0.017 F cm^{-2} al buio e 0.014 F cm^{-2} in condizioni di luce, mentre a densità di correnti applicate pari a 0.0003 A cm^{-2} e 0.0004 A cm^{-2} non si osservano differenze tra la C_s misurata in condizioni di buio oppure di luce. Tali valori sono maggiori rispetto al sistema a base di **AD418** a causa delle minori resistenze riscontrate ed alle diverse interfacce create tra i due coloranti (con differenti caratteristiche spettroscopiche) ed il polimero a base di PANI.

In aggiunta a quanto sopra, si deve sottolineare come i sistemi compositi a base di polimero conduttore si presentino visivamente molto più stabili rispetto agli stessi compositi a base di nanoparticelle di magnetite o nichel ossido.

Elettrodi foto-ricaricabili a base di PEDOT

Nelle Figure 2.1.35-2.1.37 vengono riportate le caratteristiche ottenute per sistemi foto-ricaricabili con **AD418** e **BTD-DTP2** come coloranti e PEDOT come materiale per l'accumulo. Tale polimero conduttore viene depositato tramite elettro-polimerizzazione sul foto-elettrodo nelle stesse condizioni riportate in precedenza

(carica pari a 0.1 C). Le differenze osservate prima e dopo l'elettro-deposizione sono le stesse riportate per PANI in Figura 2.1.32. In Figura 2.1.35 viene riportata l'analisi FE-SEM del composito TiO_2 – **AD418** e PEDOT.

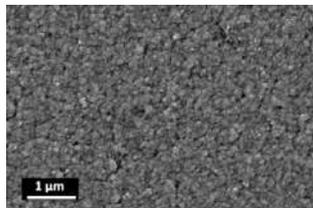


Figura 2.1.35. Analisi FE-SEM del campione composito TiO_2 /AD418/PEDOT.

Le morfologie ottenute sono simili a quelle del solo PEDOT relative all'elettrodo di supporto (Figura 2.1.17) e gli stessi risultati sono stati ottenuti per il sistema con **BTD-DTP2** ed il medesimo polimero. In Figura 2.1.36 sono riportate le proprietà dei sistemi a base di **AD418** e PEDOT.

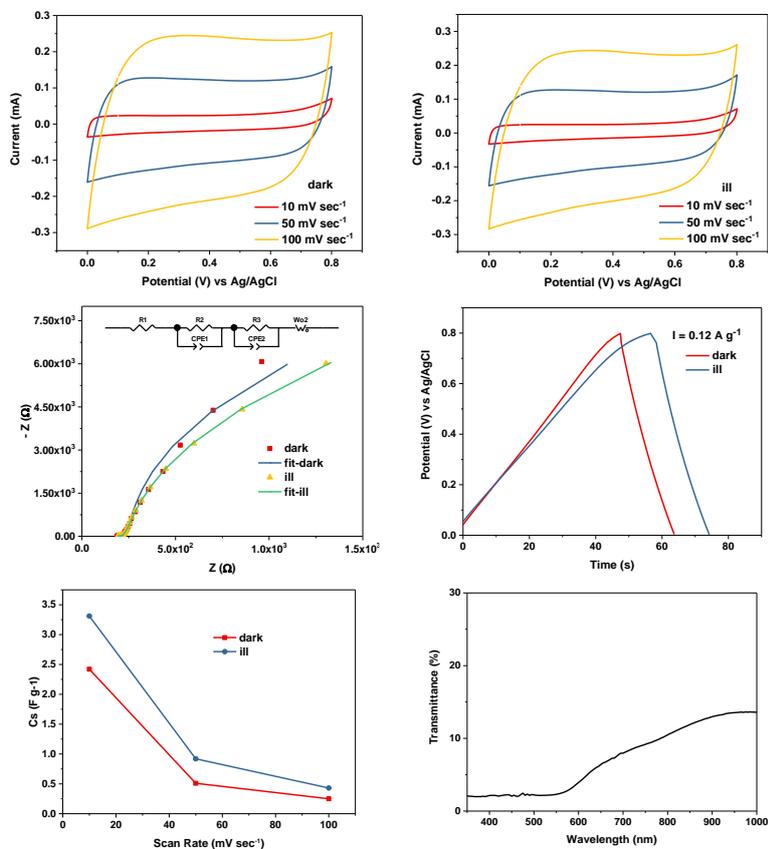


Figure 2.1.36. Proprietà ottiche, elettrochimiche e di foto-ricarica di AD418 e PEDOT.

A differenza del sistema composito con PANI, quello realizzato con PEDOT è in grado di assorbire luce visibile anche se con una trasmittanza a 700 nm di solo l'8%. I valori di trasferimento di carica tra **AD418** e PEDOT (R2) diminuiscono da 16 a 11 Ω da buio a sotto illuminazione indicando le buone proprietà di trasferimento dell'interfaccia creata e la possibilità da parte del sistema di utilizzare le cariche foto-generate per l'accumulo. Queste informazioni sono confermate dalle analisi CV e C-D dove è possibile osservare un guadagno in C_s durante l'illuminazione. In particolare, i valori di C_s a 0.12 A g^{-1} passano da 2.81 F g^{-1} a 2.83 F g^{-1} al buio o sotto illuminazione rispettivamente, a 0.16 A g^{-1} passano da 2.70 F g^{-1} a 2.75 F g^{-1} mentre a 0.20 A g^{-1} passano da 2.44 a 2.45 F g^{-1} .

In Figura 2.1.37 sono riportate le caratterizzazioni ottiche, elettrochimiche e di foto-ricarica dei sistemi compositi a base di **BTD-DTP2** e PEDOT.

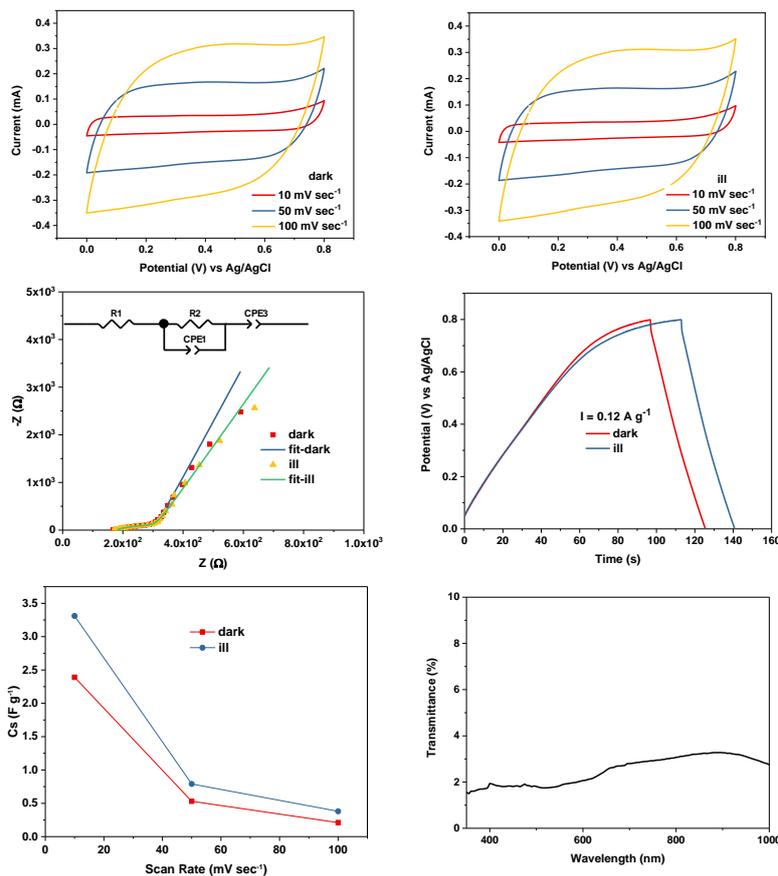


Figura 2.1.37. Proprietà ottiche, elettrochimiche e di foto-ricarica di BTD-DTP2 e PEDOT.

Rispetto al campione precedente la trasparenza del sistema è diminuita (3% a 700 nm) ma rimane comunque osservabile la capacità di assorbimento della luce visibile dovuta al colorante. I valori di trasferimento di carica all'interfaccia elettrodo/elettrolita (R2) diminuiscono da 127 a 119 Ω da buio a sotto illuminazione indicando la capacità del foto-elettrodo di immagazzinare cariche in maniera migliore in condizioni di

illuminazione. Queste informazioni sono confermate dalle analisi CV e C-D dove è possibile osservare un guadagno in C_s durante l'illuminazione. In particolare, i valori di C_s a 0.12 A g^{-1} passano da 4.45 F g^{-1} a 4.58 F g^{-1} al buio o sotto illuminazione rispettivamente, a 0.16 A g^{-1} passano da 4.31 F g^{-1} a 4.33 F g^{-1} mentre a 0.20 A g^{-1} passano da 3.97 a 4.01 F g^{-1} .

Infine, in Figura 2.1.38 sono riportate le caratterizzazioni ottiche, elettrochimiche e di foto-ricarica dei sistemi composti a base di **N3** e PEDOT.

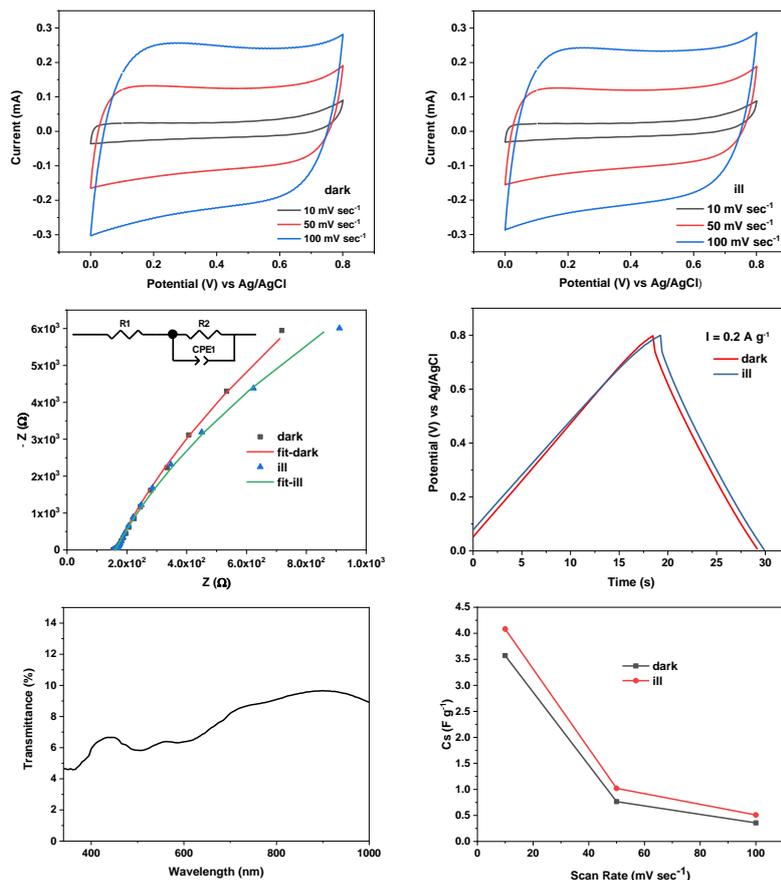


Figura 2.1.38. Proprietà ottiche, elettrochimiche e di foto-ricarica di N3 e PEDOT.

I valori di resistenza al trasferimento di carica all'interfaccia elettrodo/elettrolita (R_2) diminuiscono da 1.6×10^5 a $1.1 \times 10^5 \Omega$ da buio a sotto illuminazione. Tali valori sono tuttavia molto maggiori rispetto a quelli ricavati per i coloranti **AD418** e **BTD-DTP2** a causa probabilmente delle proprietà delle interfacce create tra i materiali ed anche in funzione delle diverse caratteristiche spettroscopiche dei coloranti utilizzati. Le analisi CV e C-D indicano che anche questo sistema è in grado di incrementare la sua capacità di accumulo di cariche in condizioni di illuminazione. In particolare, durante le analisi di C-D, i valori di C_s a 0.10 A g^{-1} passano da 3.16 F g^{-1} a 3.30 F g^{-1} al buio o sotto illuminazione rispettivamente, a 0.20 A g^{-1} passano da 2.67 F g^{-1} a 2.80 F g^{-1} mentre a 1 A g^{-1} passano da 2.32 a 2.33 F g^{-1} .

2.2 Elettrodi a base di ossido di manganese

Gli elettrodi a base di MnO_2 sono stati preparati partendo da scarti industriali come precursori per la sintesi dell'ossido di manganese utilizzato come materiale attivo per supercapacitori. La polvere di MnO_2 è stata analizzata mediante caratterizzazione strutturale, morfologica, di superficie e termogravimetrica. Inoltre, al fine di valutarne le proprietà elettrochimiche, sono stati assemblati supercapacitori simmetrici testati in elettrolita acquoso a base di KOH 6.0 M.

La sintesi di MnO_2 è stata condotta mediante fusione alcalina con KOH, utilizzata per estrarre manganese come K_2MnO_4 a partire da scarti industriali a base di manganese e separare il ferro dal manganese. Pertanto, 10 g di scarto industriale di Mn sono stati fusi in KOH (20 g in 40 mL) a 280 °C. L'estrazione è stata ripetuta tre volte (35 min. per ogni estrazione) ed è stata aggiunta acqua deionizzata durante il secondo e terzo ciclo. Il solido risultante è stato sottoposto a lisciviazione con una soluzione di KOH 1.0 M per separare il ferro ed ottenere una soluzione contenente manganato, alluminato e silicato. La soluzione di potassio manganato (soluzione circa 0.1 M, come stimato dall'analisi di spettroscopia UV-Vis) è stata ridotta con H_2O_2 (30% p/p in H_2O), ottenendo un precipitato marroncino di MnO_2 e lasciando in soluzione gli ioni AlO_2^- e SiO_3^{2-} . Successivamente, il solido è stato filtrato e lavato fino a neutralità con una soluzione diluita di KOH e acqua distillata. Il prodotto è stato, infine, seccato tutta la notte a 110°C. La valutazione dell'efficienza del recupero del manganese (intorno al 60%) è stata effettuata mediante precipitazione quantitativa del manganato di bario $BaMnO_4$. Partendo da 10 g di scarto industriale, si ottengono circa 2 g di δ - MnO_2 , la cui struttura è stata analizzata mediante tecnica di diffrazione dei raggi X (XRD) nel range di 2θ 10-90° (Figura 2.2.1). Il composto sintetizzato è un manganese ossido idrato, non stechiometrico e quasi amorfo, con struttura analoga a quella della birnessite (δ - MnO_2 di origine naturale), ovvero una struttura a strati (layered).

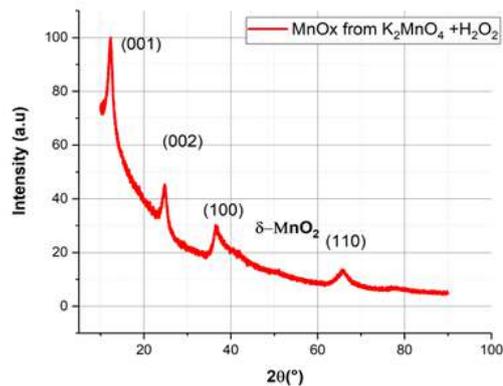


Figura 2.2.1. Diffattogramma del δ - MnO_2 .

Dall'analisi mediante spettroscopia in riflettanza totale attenuata combinata con trasformata di Fourier (ATR-FTIR) effettuata tra 4000 e 370 cm^{-1} (Figura 2.2.2) si evince la presenza dei gruppi idrossilici O-H attribuibili all'acqua strutturale del δ - MnO_2 . Nello specifico, si osservano i modi vibrazionali di *stretching* dei gruppi O-H a 3396 cm^{-1} e i modi di *bending* dei gruppi O-H a 1635 cm^{-1} . A 745, 479 e 410 cm^{-1} si osservano i modi vibrazionali dei legami Mn-O, Mn-O-Mn e O-Mn-O.

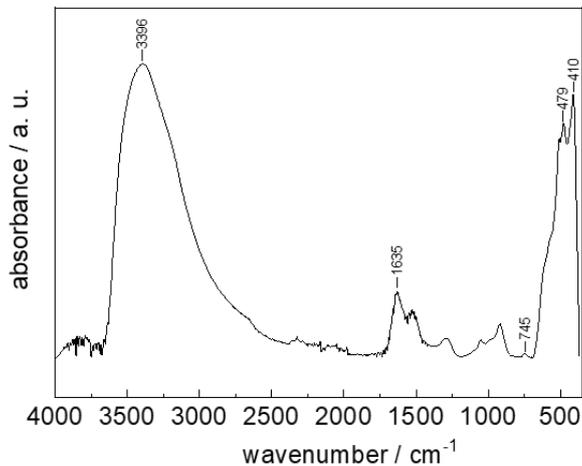


Figura 2.2.2. Spettro ATR-FTIR della polvere di MnO_2 ($4000 - 370 \text{ cm}^{-1}$, risoluzione 4 cm^{-1}) a temperatura ambiente.

L'analisi condotta mediante spettroscopia Raman (Fig. 2.2.3a-b) ha confermato la presenza caratteristica del modo di *stretching* $\nu_3(\text{Mn-O})$ nel piano a 578 cm^{-1} e del modo di *stretching* simmetrico $\nu_2(\text{Mn-O})$ a 637 cm^{-1} .

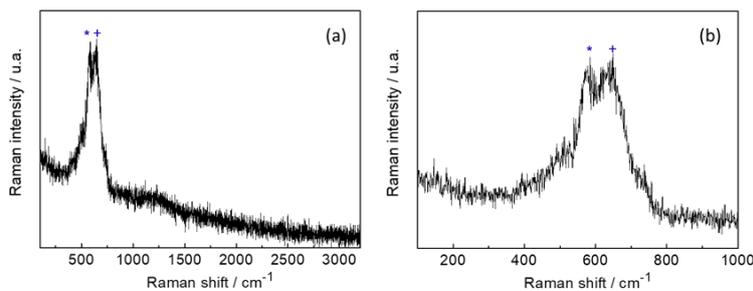


Figura 2.2.3. Spettri Raman della polvere di MnO_2 (eccitazione laser a 632.8 nm , laser HeNe) acquisiti a temperatura ambiente: (a) $100.00 - 3200.00 \text{ cm}^{-1}$; (b) $100.00 - 1000.00 \text{ cm}^{-1}$.

In Tabella 2.2.1 sono riportati i risultati ottenuti dai fitting degli spettri (Fig. 2.2.4) della polvere di MnO_2 ottenuti dall'analisi di spettroscopia di fotoemissione a raggi X (XPS) e i rispettivi valori di *binding energy* (BE) associati ad ogni picco. Come si evince dai dati in Tabella, sulla superficie del campione sono osservabili i segnali caratteristici del MnO_2 e quelli dei carboni alifatici e dell'acqua adsorbita, in accordo con l'analisi in riflettanza totale attenuata combinata con trasformata di Fourier (ATR-FTIR).

Tabella 2.2.1. Analisi XPS quantitativa e valori di BE della polvere di MnO₂.

Nome	Picco BE	FWHM eV	Area (P) CPS.eV	Percentuale atomica (%)	Attribuzione
C1s - 1	285.0	2.45	72608.65	26.4	Carbone alifatico
C1s - 2	287.6	2.45	4130.79	1.5	C = O
K2p3	293.1	2.10	70739.51	9.8	K(+1)
Mn2p3 - 1	642.8	3.03	332929.56		MnO ₂
Mn2p3 - 2	645.1	3.03	70687.70	16.6	MnO ₂ – satellite peak
O1s - 1	530.3	2.09	271687.73	34.4	MnO ₂
O1s - 2	532.2	2.09	68514.88	8.7	C = O
O1s - 3	534.1	2.09	21142.22	2.7	H ₂ O adsorbita

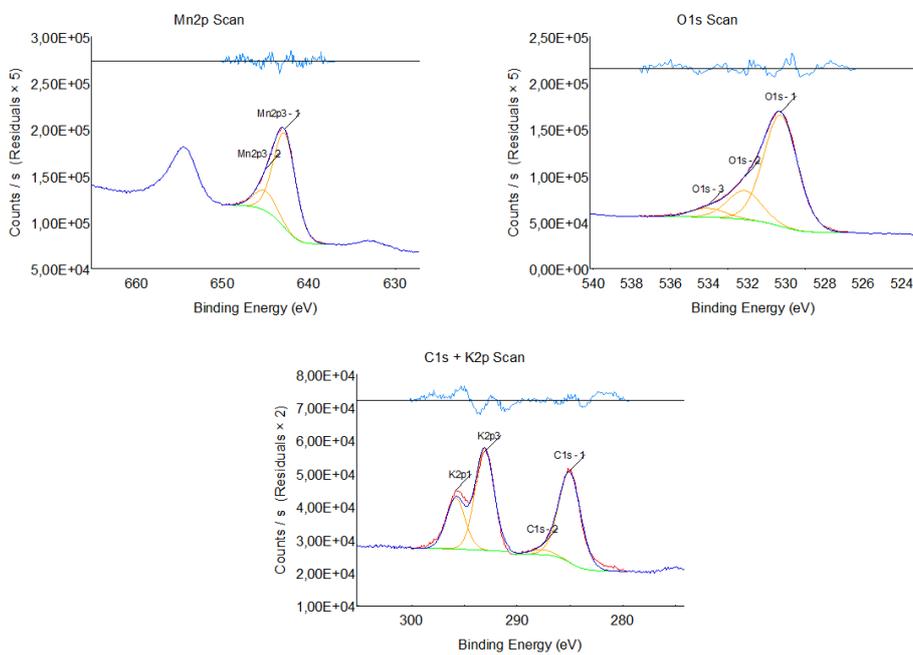


Figura 2.2.4. Spettri XPS della polvere di MnO₂ (sorgente raggi X Al K α – 1486.6 eV, spettri acquisiti operando in CAE = 50 eV).

La morfologia della polvere di MnO₂ studiata mediante microscopia elettronica a scansione (SEM) (Fig. 2.2.5) è caratterizzata da grani a forma di cavolfiore a loro volta costituiti da particelle aventi una struttura sub-micrometrica (ca. 500-600 nm).

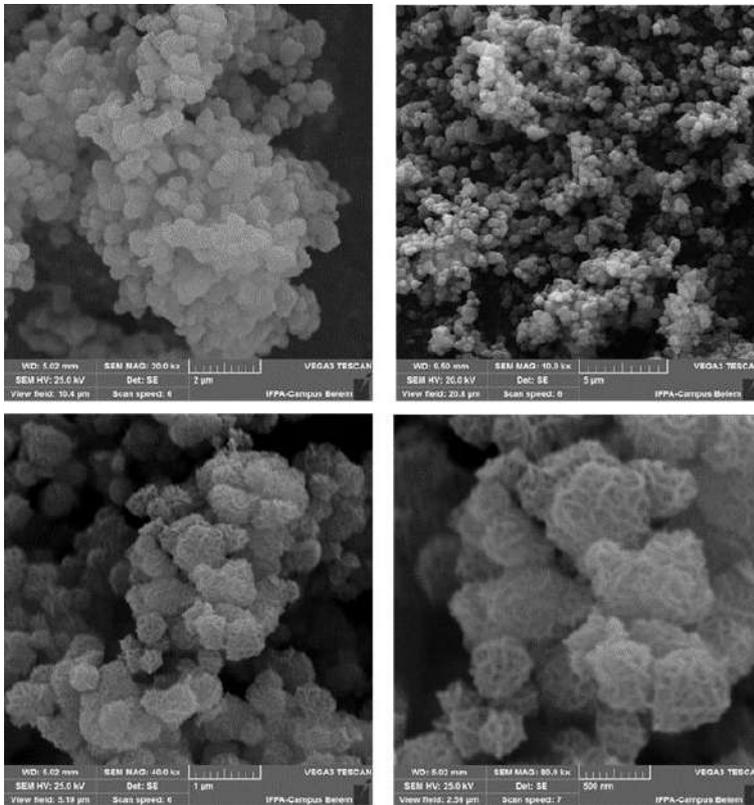


Figura 2.2.5. Immagini SEM della polvere di MnO₂ a diversi ingrandimenti.

Dalle curve isoterme di adsorbimento/desorbimento di N₂ della polvere di MnO₂ (Fig. 2.2.6a) ottenute a 77 K, previo degassaggio del campione a 110°C per un'ora sottovuoto, si osserva che il materiale sintetizzato è non poroso, sebbene presenti una distribuzione dei pori (Fig. 2.2.6b) con diametro compreso tra 0 e 1000 Å, con due massimi, uno inferiore a 17 Å dovuto ai pochi micropori, ed uno a ca. 34 Å, presumibilmente relativo ai pochi macropori. Il volume totale dei pori è risultato di 0.0984 cm³/g e l'area specifica di superficie Brunauer-Emmett-Teller (BET) di 38 ± 1 m²/g, di cui 7 m²/g sono dovuti a micropori.

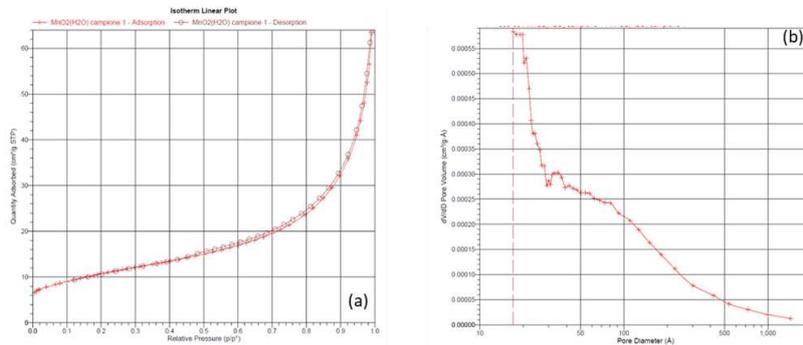


Figura 2.2.6. Analisi porosimetrica della polvere di MnO_2 : (a) curve isoterme di adsorbimento/desorbimento di N_2 della polvere di MnO_2 ottenute a 77 K, previo degasaggio del campione a 110°C per un'ora sottovuoto; (b) distribuzione dei pori.

In Figura 2.2.7 è riportata l'analisi termogravimetrica (TGA) della polvere di MnO_2 sotto flusso di N_2 e di aria e in Tabella 2.2.2 sono riportate le perdite di peso correlate agli eventi rappresentativi e le rispettive temperature di inizio e di fine di ogni evento. La perdita di peso fino a 250°C (11.52% sotto flusso di N_2 e 10.26% sotto flusso di aria) è dovuta alla rimozione dell'acqua cristallina, ai gruppi ossidrilici e ad altre specie fisicamente adsorbite dalla struttura K-birnessite, in accordo con i dati ATR-FTIR e XPS. La piccola perdita di peso fino a 500°C è attribuibile alla rimozione delle molecole residue di acqua presenti nello spazio tra gli strati della birnessite, corrispondente alla transizione di fase dalla struttura a strati del δ - MnO_2 a quella a tunnel del α - MnO_2 . La decomposizione da α - MnO_2 a Mn_2O_3 e a Mn_3O_4 avviene fino a 800°C e 1300°C, rispettivamente. Infine, la perdita di peso che si osserva al di sopra dei 1300°C e fino a 1500°C è attribuibile alla formazione del MnO .

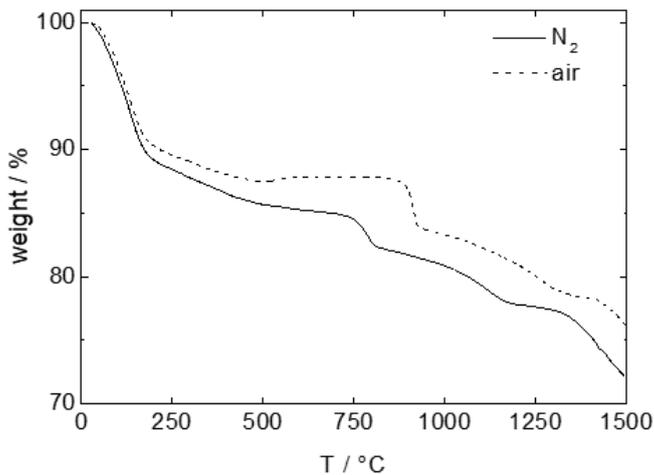


Figura 2.2.7. Analisi TGA della polvere di MnO_2 sotto flusso di N_2 e di aria, da 30 a 1500°C (10°C/min).

Tabella 2.2.2. Perdite in peso correlate agli eventi rappresentativi della polvere di MnO₂ analizzata mediante TGA e rispettive temperature di inizio di fine dell'evento.

T inizio (°C)	T fine (°C)	Weight loss (%)	
		in N ₂	in air
30	250	11.52	10.26
250	500	2.78	2.076
30	500	14.30	12.33
500	800	3.00	-0.33
500	950	4.35	3.735
650	850	3.05	0.1302
800	950	1.35	4.065
850	1215	4.29	6.931
950	1015	0.64	0.4889
950	1100	2.00	1.345
950	1300	3.93	4.572
950	1390	5.65	5.283
1215	1500	5.58	4.38
1300	1500	5.19	2.761
1390	1500	3.47	2.052
Tot.	30 1500	27.77	23.40

Con la polvere di MnO₂ sintetizzato sono stati preparati elettrodi per la caratterizzazione elettrochimica di supercapacitori simmetrici. Sono state preparate delle *slurry*, utilizzando MnO₂ come materiale attivo (70% p/p), *carbon black* (Super P, 20% p/p) come additivo conduttore e polivinilidenefluoruro (PVdF, 10% p/p) come legante. Il PVdF è stato disciolto in *N*-metilpirrolidone (NMP) sotto agitazione magnetica a 30 °C per 30 min. Successivamente, alla soluzione di PVdF ed NMP state aggiunte le polveri di *carbon black* e di MnO₂, precedentemente macinate a mano con un mortaio a T ambiente per 10 min, ed il tutto è stato tenuto sotto agitazione magnetica a 30 °C per un'ora, fino a completo ottenimento di una *slurry* omogenea. La *slurry* è stata depositata su collettore di corrente di nichel *foam* mediante *doctor blading* manuale e sono state preparate diverse stese di diverso spessore (Fig. 2.2.8a), variando l'altezza della lama (120 µm, 200 µm, 300 µm). L'analisi Raman, effettuata sugli elettrodi pristini su diversi punti della stesa denominata "Ba", conferma la presenza dei picchi caratteristici dell'ossido di manganese (570 e 630 cm⁻¹) e dei picchi del *carbon black* (1330 e 1600 cm⁻¹) (Fig. 2.2.8b).

Con gli elettrodi a base di MnO₂ sono stati assemblati supercapacitori simmetrici in configurazione a due elettrodi, testati in celle elettrochimiche EL-CELL mediante cicli di carica/scarica a 20 mA cm⁻² (tra 0.0 e 0.5 V), a temperatura ambiente in elettrolita acquoso 6.0 M KOH. Sebbene la formulazione elettrodica non sia stata ancora ottimizzata, come confermato dalle elevate impedenze di cella (Fig. 2.2.9a), i risultati preliminari sono promettenti, come suggerito dalla capacità di ca. 0.6 F cm⁻² (Fig. 2.2.9b).

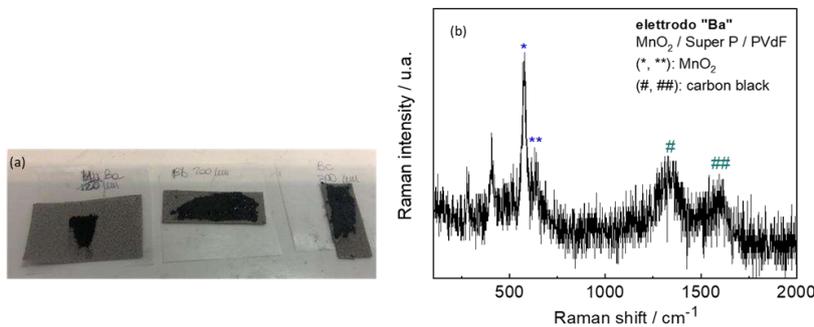


Figura 2.2.8. (a) Immagine delle stese di elettrodi di MnO₂/Super P/PVdF; (b) spettro Raman dell'elettrodo "Ba" subito dopo la stesura.

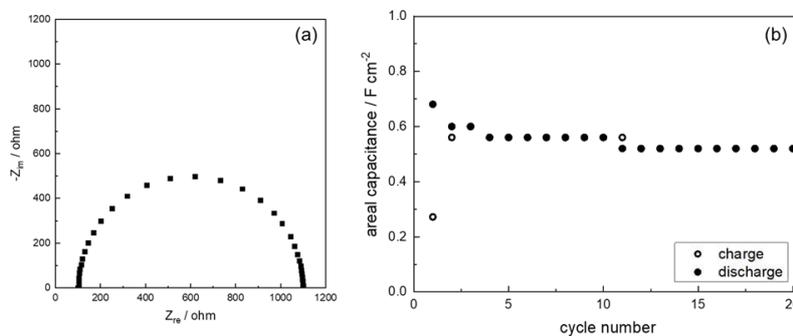


Figura 2.2.9. Caratterizzazione elettrochimica di un supercapacitore simmetrico MnO₂-Super P-PVdF/6 M KOH/MnO₂-Super P-PVdF a temperatura ambiente: (a) misure di spettroscopia di impedenza (1 MHz – 0.1 Hz, ac 10 mV); (b) cicli di carica/scarica a 20 mA cm⁻² (0 – 0,5 V).

2.3. Materiali per elettrodi da riutilizzo di materie organiche

Oltre ai composti di sintesi, inorganici ed organici, descritti nei paragrafi precedenti, un'ulteriore classe di materiali di potenziale interesse per la fabbricazione di fotoelettrodi e capacitori è stato derivato dall'uso di residui della produzione di caffè, che possono essere utilizzati tal quali o modificati attraverso opportune procedure di miscelamento con altri materiali (tra i quali nanotubi di carbonio o materiali plastici di provenienza batterica) che ne consentono il *self-standing*.

Questi materiali sono stati impiegati nella produzione di fotoelettrodi quando precedentemente inoculati e colonizzati da microorganismi fotosintetici chiamati *purple bacteria*. Questi ultimi sono stati ottenuti dalla *Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen* (Collezione tedesca di microrganismi e colture cellulari) fra i batteri rossi non sulfurei ed in particolare il tipo selvatico *Rhodobacter sphaeroides* 2.4.1 e il suo mutante *Rhodobacter sphaeroides* R26. Sotto illuminazione con radiazione NIR – fra i 700 e i 1100 nanometri – il fotoelettrodo risponde attraverso la generazione di fotocorrenti dell'ordine di qualche centinaia di $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ e può anche essere fatto funzionare come supercapacitore. I risultati di questa ricerca sono in questo momento valutati per la richiesta di un brevetto in ambito italiano ed europeo.

3 Conclusioni

Sono stati preparati e caratterizzati semiconduttori e coloranti per la produzione di foto-elettrodi. Tra questi, TiO_2 grazie alle sue migliori proprietà elettroniche e trasparenza è stato scelto come strato di trasporto mentre coloranti metallo-organici (N3) ed organici (**AD418** e **BTD-DTP2**) sono stati scelti tra tutti quelli testati per le loro proprietà spettroscopiche, ottiche e di produzione di foto-corrente. Per quanto riguarda i materiali per gli elettrodi di supporto, sono stati individuati e testati con successo: grafene ossido, nanoparticelle di nichel ossido o magnetite, polimeri conduttori quali PANI e PEDOT. Tutti i sistemi possono essere utilizzati per lo scopo del progetto così come i 4 differenti elettroliti testati basati su differenti sali e solventi (acqua o acetonitrile). Infine, sono state preparate e caratterizzate molte combinazioni di TiO_2 + colorante + materiale per accumulo allo scopo di preparare elettrodi foto-ricaricabili (sia con l'approccio composito sia con l'approccio "layer by layer"). I risultati migliori sono stati ottenuti utilizzando come materiali pseudocapacitivi il grafene ossido ed il PEDOT. Infine, anche il semiconduttore WO_3 ha mostrato caratteristiche adatte alla realizzazione di elettrodi foto-ricaricabili.

È stata anche studiata la sintesi di ossido di manganese (MnO_2) a partire da scarti industriali, al fine di esplorare la fattibilità di realizzare un dispositivo partendo da materie prime seconde, in accordo con i principi dell'Economia Circolare. La procedura utilizzata ha consentito un recupero del manganese del 60%, portando all'ottenimento di un materiale con struttura analoga a quella della birnessite ($\delta\text{-MnO}_2$ di origine naturale). Con la polvere di MnO_2 sintetizzato sono stati preparati elettrodi per la caratterizzazione elettrochimica di supercapacitori simmetrici. Questi ultimi sono stati testati in celle elettrochimiche EL-CELL mediante cicli di carica/scarica a 20 mA cm^{-2} (tra 0.0 e 0.5 V), a temperatura ambiente in elettrolita acquoso 6.0 M KOH. Sebbene la formulazione elettrodica non sia stata ancora ottimizzata, i risultati preliminari sono promettenti, fornendo una capacità di ca. 0.6 F cm^{-2} . Infine, sono in corso studi per valutare l'utilizzo di materiale carbonioso derivante dagli scarti della produzione di caffè come componente per la produzione di fotoelettrodi e capacitori.