



**MISSION
INNOVATION**

accelerating the clean energy revolution

POA MATERIALI AVANZATI PER L'ENERGIA

PROGETTO IEMAP - Piattaforma Italiana Accelerata per i Materiali per l'Energia

D4.26 “Rapporto tecnico: proprietà morfologiche, microstrutturali e funzionali degli elettrodi di supporto”

Autori: A. Sanson (ISSMC), N. Sangiorgi (ISSMC), A. Sangiorgi (ISSMC)

TITOLO: D4.26 “Rapporto tecnico: proprietà morfologiche, microstrutturali e funzionali degli elettrodi di supporto”

Autori: A. Sanson (ISSMC), N. Sangiorgi (ISSMC), A. Sangiorgi (ISSMC)

M13-M24 (12/05/2022-11/05/2023)

Maggio 2023

Report MISSION INNOVATION

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: *LA4.11 Ottimizzazione di tecniche di deposizione facilmente automatizzabili e struttura di elettrodi per dispositivi integrati fotovoltaico-accumulo a 2 terminali*

Responsabile del Progetto: Massimo Celino (ENEA)

Responsabile della LA: Dr.ssa Alessandra Sanson (ISSMC-CNR)

Indice

SOMMARIO	4
1 INTRODUZIONE	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI	5
3 CONCLUSIONI	15
4 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI	15

Sommario

In questo Deliverable vengono riportate le proprietà morfologiche, microstrutturali e funzionali degli elettrodi di supporto dopo l'ottimizzazione del relativo processo produttivo allo scopo di migliorarne le performance. Tali materiali sono stati sviluppati all'interno della relativa LA4.11 e le proprietà riportate sono coerenti con quelle ottenute per i differenti materiali analizzati nella precedente LA4.10. In particolare, gli elettrodi sono stati preparati attraverso l'ottimizzazione di differenti processi elettrochimici variandone le condizioni operative oppure utilizzando l'approccio dell'impronta molecolare. La prima strategia è stata applicata ad elettrodi a base di grafene ossido, mentre l'impronta molecolare è stata utilizzata su elettrodi a base di un polimero conduttore, poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT).

1 Introduzione

In questo rapporto tecnico vengono riportate le proprietà morfologiche, microstrutturali e funzionali degli elettrodi di supporto ottimizzati nella LA4.11. In particolare, saranno presentati e discusse le proprietà di elettrodi a base di grafene ossido e PEDOT. Le procedure sperimentali di preparazione e caratterizzazione dei singoli elettrodi sono descritte nella relazione della LA4.11 dedicata allegata a questo deliverable.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

L'elettrodo a base di grafene ossido (GO) viene preparato come riportato nella precedente LA4.10. Tramite l'ottimizzazione di un processo elettrochimico ne sono state modificate le proprietà superficiali ed in definitiva la capacità di accumulo di cariche. In particolare, sul film di GO preparato tramite metodologia "drop by drop", vengono eseguite delle voltammetrie cicliche applicando differenti finestre di potenziale ed ottimizzando il numero di cicli allo scopo di ridurre i gruppi funzionali grafenici come riportato in letteratura. Inizialmente il film di GO viene ridotto applicando un potenziale tra +0.750 e -1.2 V vs SCE per 10 cicli a 50 mV sec⁻¹ (in Figura 1 vengono riportati il primo e l'ultimo voltammogramma).

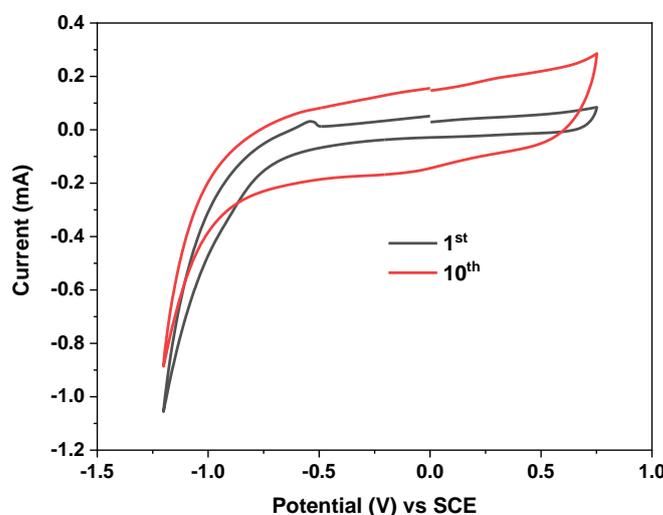


Figura 1. Voltammogrammi della prima ed ultima voltammetria ciclica (+0.750 -1.2 V vs SCE, 10 cicli).

Le differenti forme ed intensità di corrente riportate in Figura 1 sono legate alla riduzione dei gruppi funzionali presenti sul GO, in particolare considerando la finestra di potenziale applicata, riconducibili alla riduzione di gruppi acidi carbossilici a carbonilici. Le proprietà elettrochimiche e di accumulo di carica determinate in H₂SO₄ 1M utilizzando una cella elettrochimica a tre elettrodi (come nella precedente LA4.10) sono riportate in Figura 2. Il peso del campione è paragonabile con quello ottenuto durante la deposizione della precedente LA. Per tutti i campioni riportati in questo Deliverable, dalle curve di voltammetria ciclica (CV), la capacitance specifica (C_s, in F g⁻¹) viene determinata tramite la seguente equazione (eq. 1):

$$C_s = \frac{I \times t}{(V \times m)} \quad (\text{eq.1})$$

dove I × t indicano la carica elettrica durante la voltammetria, V è la finestra di potenziale applicato, m è la massa del materiale attivo. La capacitance specifica viene anche calcolata dalle curve C-D attraverso la seguente equazione (eq. 2):

$$C_s = \frac{I \times t}{V \times m} \quad (\text{eq.2})$$

dove I è la corrente applicata 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 elettrodico.

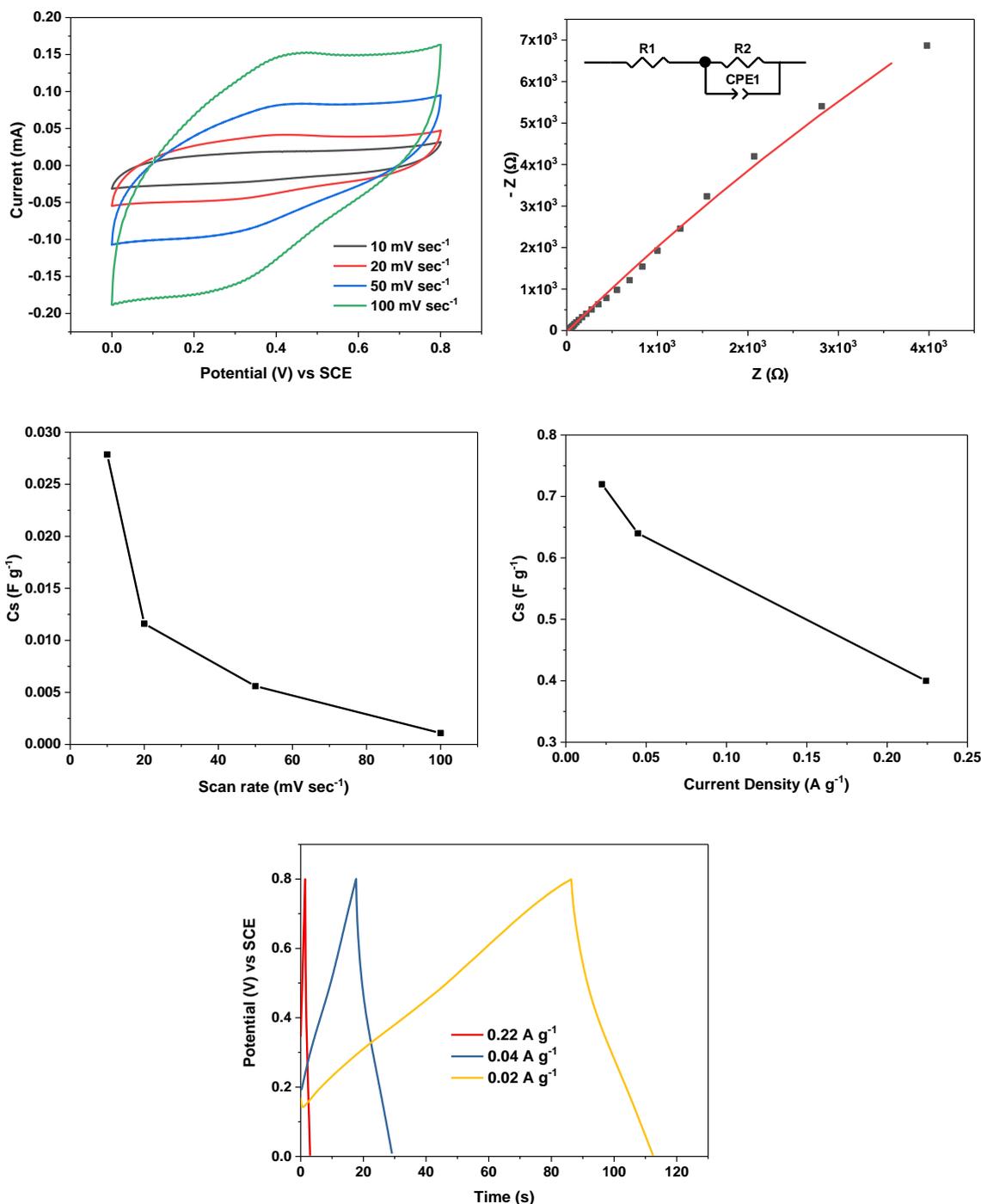


Figura 2. Proprietà elettrochimiche dell'elettrodo a base di GO ridotto tra +0.750 -1.2 V vs SCE, 10 cicli.

Il circuito equivalente riportato in Figura 2 è stato utilizzato per il fitting dei dati sperimentali in cui R_1 descrive la resistenza elettrica totale del sistema, R_2 e CPE_1 rappresentano invece la resistenza al

trasferimento di carica e la capacità di accumulo rispettivamente all'interfaccia elettrodo-elettrolita. I risultati del fitting sono riportati in Tabella 1.

Tabella 1. Parametri ottenuti dal circuito equivalente in Figura 2.

R1 (Ω)	R2 (Ω)	CPE1	CPE1 n
15	91296	9.69E-4	0.724

Le resistenze R1 e R2 riportate in Tabella sono maggiori rispetto a quelle ottenute nella LA4.10 per il medesimo sistema, pari a 6 Ω e 281 Ω per R1 e R2 rispettivamente. Quindi sia la resistenza elettrica sia quella al trasferimento di carica all'interfaccia elettrodo/elettrolita sono incrementate a seguito della riduzione dei gruppi funzionali in queste condizioni. Inoltre, anche i valori di C_s ottenuti per questo campione e riportati in Figura 2 sono inferiori rispetto a quelli ottenuti nella LA4.10 (C_s a 0.02 A g⁻¹ pari a 4.27 F g⁻¹). Allo scopo di ottimizzare maggiormente il processo, vengono quindi modificate le condizioni di riduzione, in particolare le CV vengono eseguite tra un potenziale tra +0.750 e -1.4 V vs SCE per 20 cicli a 50 mV sec⁻¹ (in Figura 3 vengono riportati il primo e l'ultimo voltammogramma).

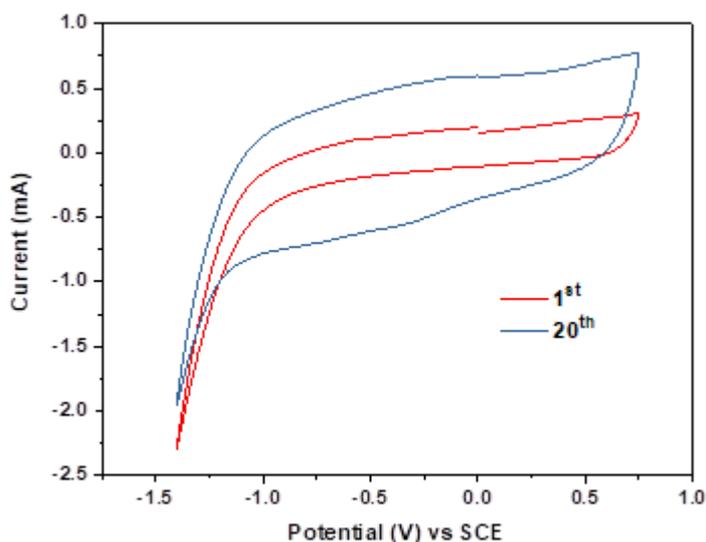


Figura 3. Voltammogrammi della prima ed ultima voltammetria ciclica (+0.750 -1.4 V vs SCE, 20 cicli).

Arrivando fino ad un potenziale applicato di -1.4 V vs SCE i gruppi funzionali che si riducono sono gli stessi indicati in precedenza, ma ci si attendeva che l'applicazione di un tempo di riduzione maggiore (20 cicli rispetto ai 10 precedenti) portasse ad un maggiore avanzamento della reazione. Le proprietà elettrochimiche e di accumulo di carica acquisite nelle condizioni utilizzate in precedenza sono riportate in Figura 4.

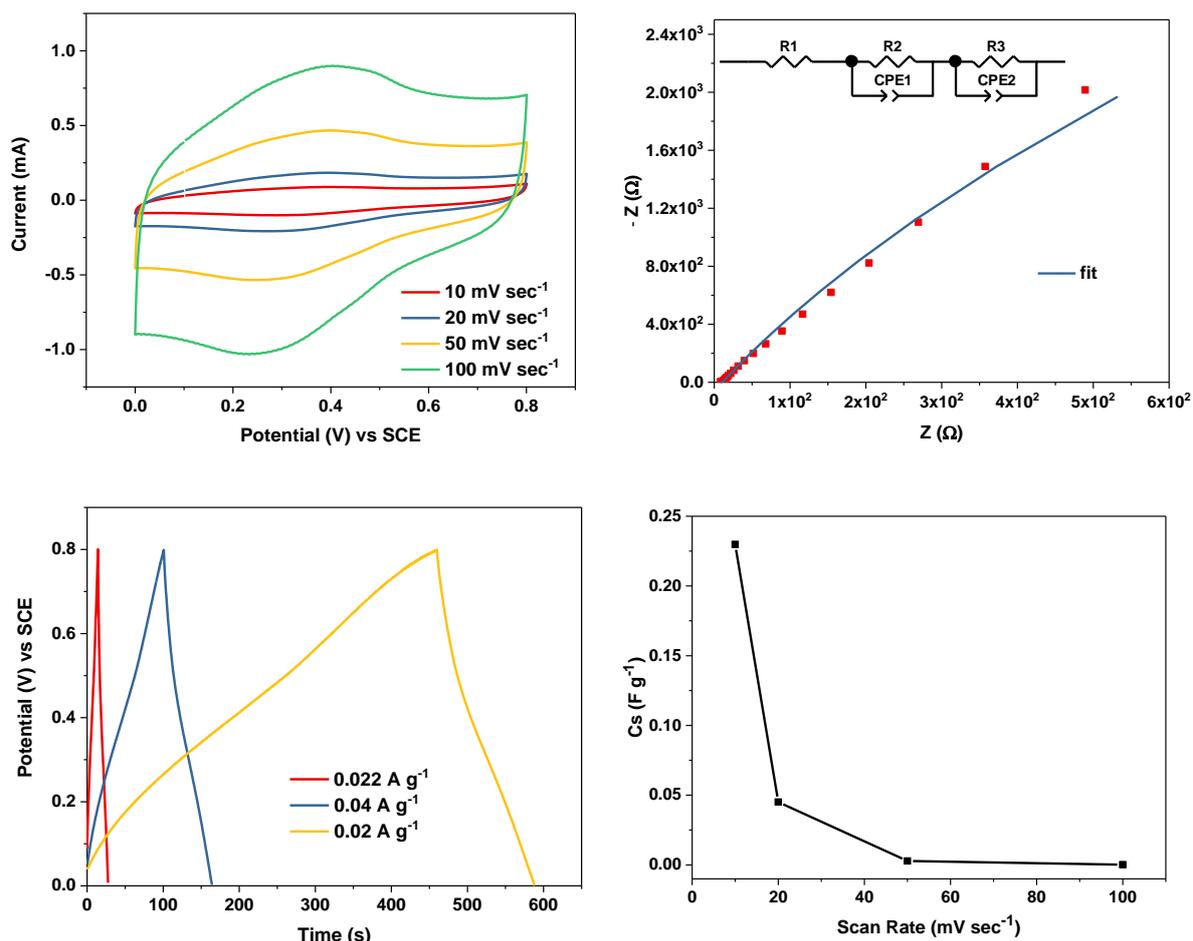


Figura 4. Proprietà elettrochimiche dell'elettrodo a base di GO ridotto tra +0.750 -1.4 V vs SCE, 20 cicli.

Il circuito equivalente riportato in Figura è stato utilizzato per il fitting dei dati sperimentali in cui R1 descrive la resistenza elettrica totale del sistema, R2 e CPE1 rappresentano la resistenza al trasferimento di carica e la capacità di accumulo nel bulk dell'elettrodo ed R3 e CPE2 rappresentano invece la resistenza al trasferimento di carica e la capacità di accumulo rispettivamente all'interfaccia elettrodo-elettrolita. I risultati del fitting sono riportati in Tabella 2.

Tabella 2. Parametri ottenuti dal circuito equivalente in Figura 4.

R1 (Ω)	R2 (Ω)	CPE-1	CPE-1 n	R3 (Ω)	CPE-2	CPE-2 n
9	2	3.49E-3	0.765	24568	5.61E-3	0.887

In questo caso la resistenza elettrica (R1) è leggermente superiore a quella ottenuta nella LA4.10 per il medesimo sistema pari a 6 Ω mentre R3 legata all'interfaccia elettrodo/elettrolita risulta ancora maggiore (281 Ω nella precedente LA). Inoltre, anche i valori di C_s ottenuti per questo campione sono pari a 3.71, 3.59 e 3.54 $F g^{-1}$ a 0.02, 0.04 e 0.22 $A g^{-1}$, e sono pertanto inferiori rispetto a quelli ottenuti nella LA4.10 (C_s a 0.02 $A g^{-1}$ pari a 4.27 $F g^{-1}$). Tuttavia, sia la resistenza elettrica sia quella al trasferimento di carica all'interfaccia elettrodo/elettrolita sono diminuite rispetto al campione ridotto tra +0.750 e -1.2V vs SCE per 10 cicli (come riportato in Tabella 1) a seguito della riduzione dei un maggior numero di gruppi funzionali in queste condizioni. La stessa tendenza viene ottenuto anche per i valori di C_s ottenuti per questo campione che sono maggiori rispetto al precedente ridotto in condizioni differenti (Figura 2).

Vengono quindi modificate ulteriormente le condizioni di riduzione allo scopo di ottimizzare ulteriormente il processo, e quindi in particolare le CV vengono eseguite nella stessa finestra di potenziale utilizzato in precedenza (tra +0.750 e -1.4 V vs SCE) ma viene incrementati il numero di cicli fino a 50 (sempre a 50 mV sec⁻¹). In Figura 5 vengono riportati il primo e l'ultimo voltammogramma.

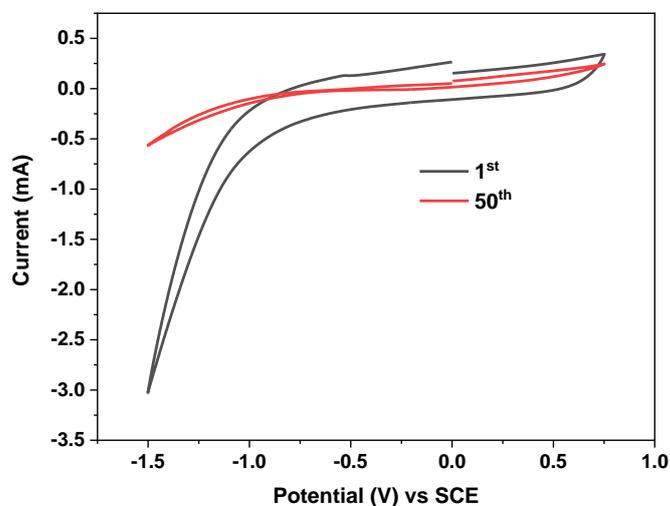


Figura 5. Voltammogrammi della prima ed ultima voltammetria ciclica (+0.750 -1.4 V vs SCE, 50 cicli).

In questo caso la curva CV ottenuta per l'ultimo ciclo presenta una corrente molto ridotta rispetto al precedente campione ridotto con 20 cicli, ad indicazione del fatto che la maggior parte dei gruppi funzionali era già stata ridotta. Le proprietà morfologiche, elettrochimiche e di accumulo di carica acquisite nelle condizioni utilizzate in precedenza sono riportate in Figura 6.

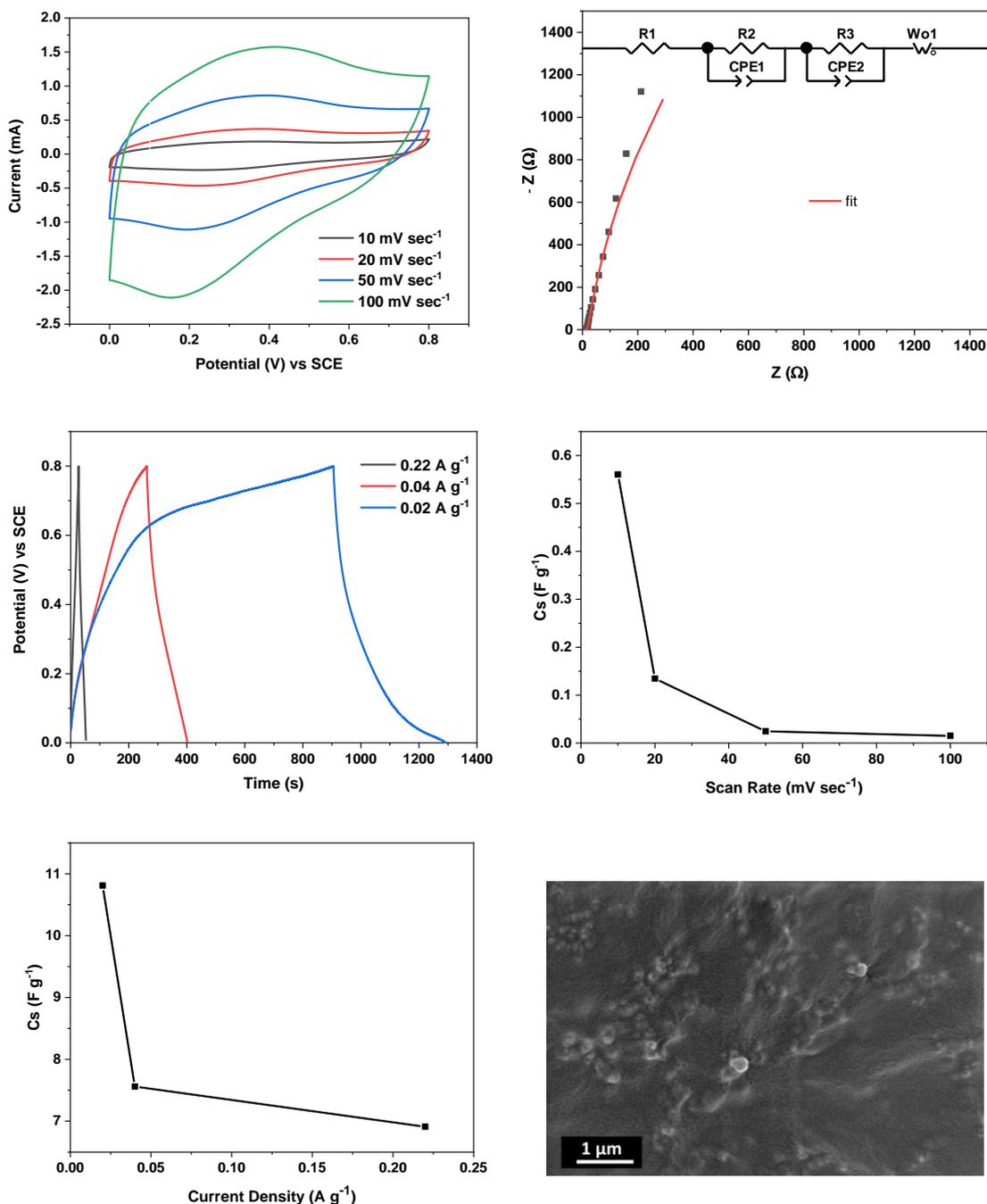


Figura 6. Proprietà morfologiche, elettrochimiche e di accumulo dell'elettrodo a base di GO (+0.750 -1.4 V vs SCE, 50 cicli).

Il circuito equivalente riportato in Figura è stato utilizzato per il fitting dei dati sperimentali in cui R1 descrive la resistenza elettrica totale del sistema, R2 e CPE1 rappresentano la resistenza al trasferimento di carica e la capacità di accumulo nel bulk dell'elettrodo ed R3 e CPE2 rappresentano invece la resistenza al trasferimento di carica e la capacità di accumulo rispettivamente all'interfaccia elettrodo-elettrolita. Infine, l'elemento W_0 rappresenta la diffusività dell'elettrolita. I risultati del fitting sono riportati in Tabella 3.

Tabella 3. Parametri ottenuti dal circuito equivalente in Figura 6.

R1 (Ω)	R2 (Ω)	CPE-1	CPE-1 n	R3 (Ω)	CPE-2	CPE-2 n
3	2	3.49E-6	0.910	8186	1.15E-2	0.933

Il valore di resistenza elettrica (R1) ottenuto è inferiore rispetto al sistema ridotto per 20 cicli (Tabella 2) e rispetto a quello ottenuto nella LA4.10 per il medesimo sistema, pari a 6 Ω . Questo risultato indica che la riduzione per un numero maggiore di cicli porta ad un incremento della conducibilità elettrica dell'elettrodo. Il valore di R3 riportato in Tabella 3 risulta ancora maggiore rispetto al riferimento della precedente LA (281 Ω) ma comunque migliorato rispetto al medesimo campione ridotto per 20 cicli (Tabella 2). Tali risultati possono essere legati alla morfologia del sistema, infatti dall'immagine FE-SEM in Figura 5 è possibile osservare una morfologia meno omogenea rispetto a quella ottenuta per il solo GO riportata nella LA4.10. In definitiva, principalmente a causa dell'incremento di conducibilità del sistema legato alla presenza di gruppi funzionali ridotti, i valori di C_s ottenuti tramite voltammetria ciclica sono migliorati rispetto al campione di solo GO ed anche i medesimi valori ricavati dalle curve CD che in questo caso a 0.02 A g⁻¹ è pari a 10.81 F g⁻¹ a rispetto a quello ottenuto nella LA4.10 alla stessa densità di corrente, pari a 4.27 F g⁻¹. Anche alle altre velocità di scansione e densità di correnti applicate si osservano i medesimi miglioramenti. Infine, è stata valutata la stabilità del sistema attraverso 150 cicli a 0.31 A g⁻¹ (Figura 7) utilizzando l'equazione:

$$\text{Capacitance retention (\%)} = \frac{C_s}{C_{s_{\text{iniziale}}}} \times 100$$

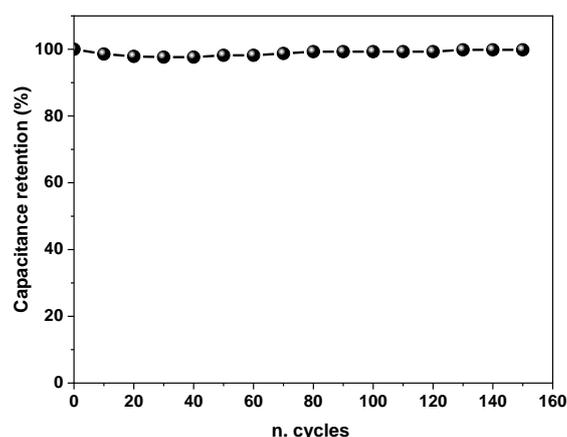


Figura 7. Stabilità dell'elettrodo di GO ridotto a (+0.750 -1.4 V vs SCE, 50 cicli).

La Figura 7 mostra la buona stabilità dell'elettrodo a base di GO ridotto tra +0.750 e -1.4V per 50 cicli (dopo 150 cicli perde solo il 3% del suo valore di C_s iniziale).

L'ottimizzazione del processo di deposizione del PEDOT è stata invece focalizzata sull'utilizzo di due differenti molecole templanti: acido ossalico (O.A.) ed acido ascorbico (A.A.). L'approccio dell'impronta molecolare viene infatti riportato in letteratura per modificare la morfologia dei film polimerici e migliorarne le proprietà elettrochimiche. Il PEDOT viene depositato tramite elettro-polimerizzazione nelle stesse condizioni utilizzate nella LA4.10 (0.5 M LiClO₄, 5 mM EDOT, area di deposizione 0.25 cm²) applicando un potenziale di +1.05 V vs SCE e impostando la carica elettrica che fluisce sull'elettrodo a 0.1 C. Alla soluzione elettrolitica viene aggiunto acido ascorbico 25 mM e la curva di deposizione riportata in Figura 8.

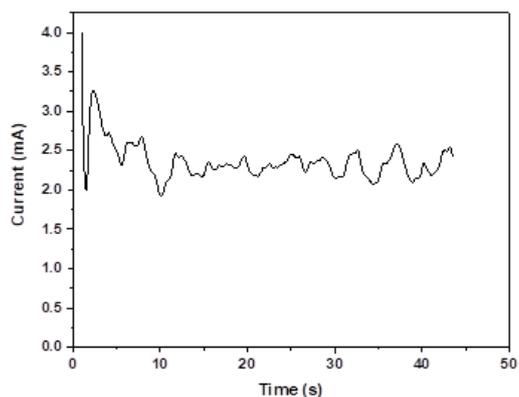


Figura 8. Curva di elettro-deposizione del film di PEDOT-AA.

La quantità di polimero depositato è paragonabile a quello della precedente LA4.10 a parità di carica, ed in Figura 8 sono invece riportate le proprietà morfologiche, elettrochimiche e di accumulo del medesimo film determinate in H_2SO_4 1M in H_2O in cella a tre elettrodi, in cui il riferimento è SCE ed il contro-elettrodo un foglio di platino.

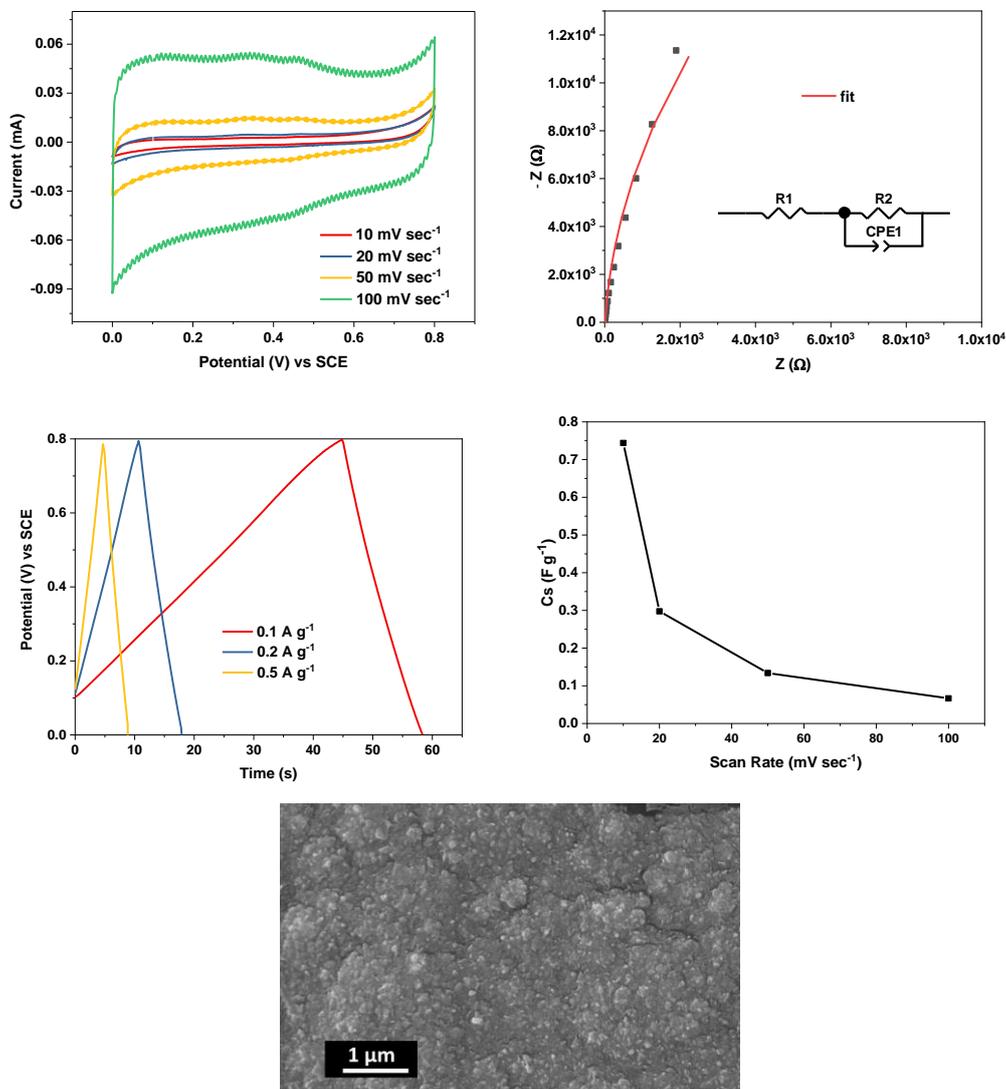


Figura 9. Proprietà morfologiche, elettrochimiche e di accumulo dell'elettrodo a base di PEDOT-AA.

Il circuito equivalente riportato in Figura è stato utilizzato per il fitting dei dati sperimentali in cui R1 descrive la resistenza elettrica totale del sistema, R2 e CPE1 rappresentano la resistenza al trasferimento di carica e la capacità di accumulo all'interfaccia elettrodo/elettrolita. I risultati del fitting sono riportati in Tabella 4.

Tabella 4. Parametri ottenuti dal circuito equivalente in Figura 9.

R1 (Ω)	R2 (Ω)	CPE-1	CPE-1 n
9	71824	1.28E-3	0.974

I risultati riportati in Figura 9 mostrano una morfologia simile a quella ottenuta per solo PEDOT nella LA4.10 ad indicazione di un basso impatto su tale proprietà dell'acido ascorbico utilizzato come molecola templante. Inoltre, anche i valori di R1 e R2 riportati in Tabella 4 sono maggiori rispetto a quelli ottenuti per solo PEDOT (pari a 8 Ω e 7163 Ω per R1 e R2 rispettivamente) e legati ad elevate resistenze alla movimentazione delle cariche, che in definitiva riducono il valore di C_s . Infatti, tali valori ricavati dalle analisi CV sono inferiori rispetto a quelli ottenuti per solo PEDOT ed anche quelli ricavati dalle analisi di CD seguono lo stesso trend. In particolare, per PEDOT-AA vengono ricavati valori di C_s a 0.1 A g⁻¹ di 1.9 F g⁻¹ rispetto a 7.2 F g⁻¹ ottenuto nelle stesse condizioni per solo PEDOT nella precedente LA4.10.

Come molecola templante è stato quindi testato l'acido ossalico (ad una concentrazione di 25 mM), preparando il campione nelle medesime condizioni riportate in precedenza tranne che per l'uso di un acido diverso. La curva di deposizione è riportata in Figura 10.

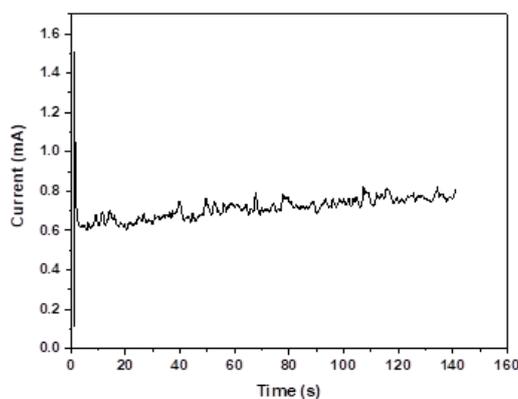


Figura 10. Curva di elettro-deposizione del film di PEDOT-OA.

Anche in questo caso la quantità di materiale depositato a parità di carica è confrontabile con il precedente esperimento, mentre in Figura 11 sono riportate le proprietà morfologiche, elettrochimiche e di accumulo del medesimo film determinate in H₂SO₄ 1M in H₂O nelle stesse condizioni precedenti.

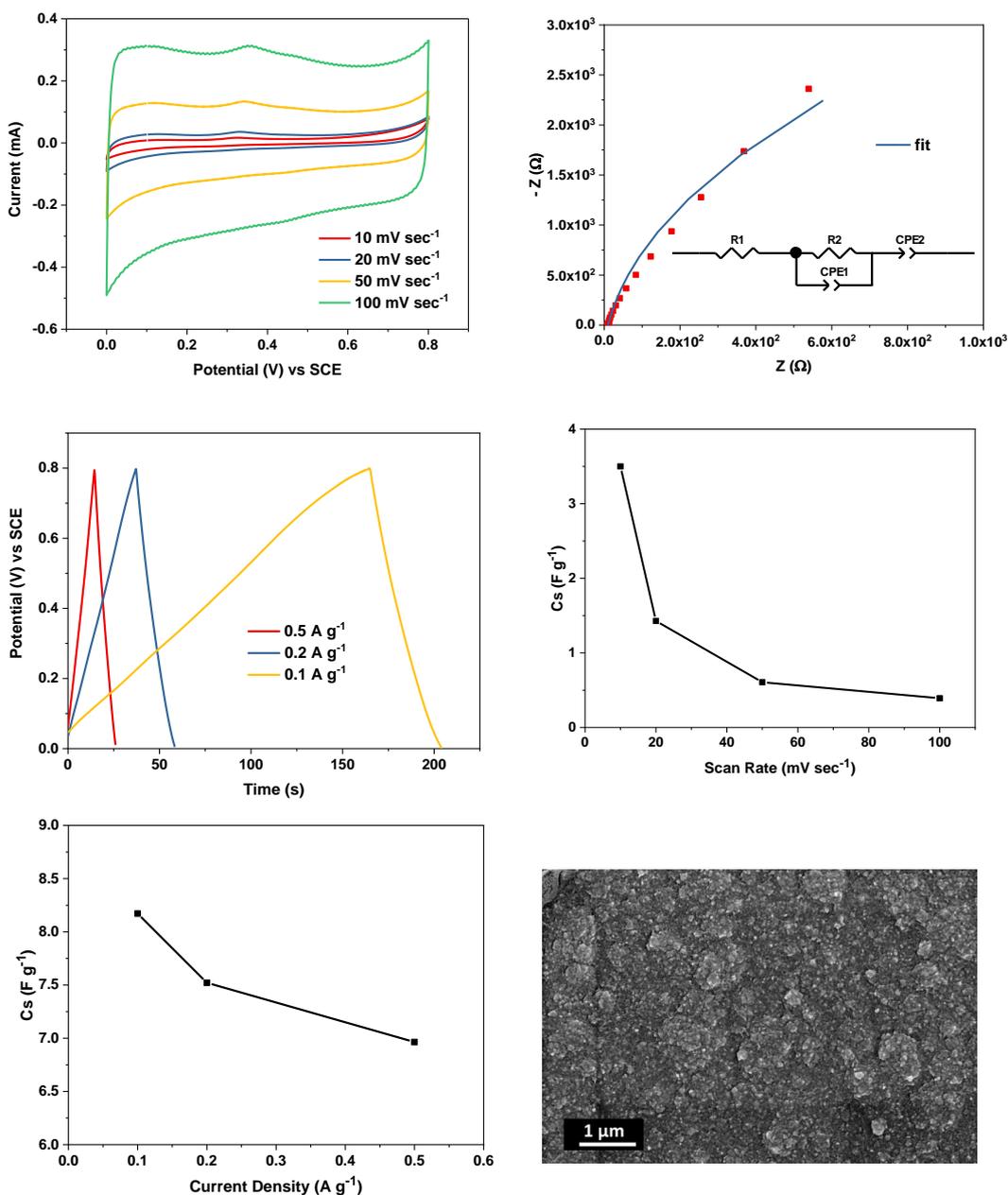


Figura 11. Proprietà morfologiche, elettrochimiche e di accumulo dell'elettrodo a base di PEDOT-OA.

Il circuito equivalente riportato in Figura è stato utilizzato per il fitting dei dati sperimentali in cui R1 descrive la resistenza elettrica totale del sistema, R2 e CPE1 rappresentano la resistenza al trasferimento di carica e la capacità di accumulo all'interfaccia elettrodo/elettrolita ed infine CPE2 rappresenta un ulteriore elemento di accumulo. I risultati del fitting sono riportati in Tabella 5.

Tabella 5. Parametri ottenuti dal circuito equivalente in Figura 11.

R1 (Ω)	R2 (Ω)	CPE-1	CPE-1 n
9	6437	4.7E-3	0.928

In questo caso, la morfologia riportata in Figura 11 risulta differente da quella ottenuta per solo PEDOT nella LA4.10, ed in particolare risulta maggiormente porosa a causa dell'effetto dell'acido ossalico. Inoltre, i

valori di R1 e R2 riportati in Tabella 5 sono inferiori rispetto a quelli ottenuti per solo PEDOT (pari a 8 Ω e 7163 Ω per R1 e R2 rispettivamente) a causa anche in questo caso dell'effetto della molecola templante utilizzata che attraverso una diversa morfologia riduce i fenomeni ricombinativi ed incrementa le performance dell'elettrodo. Infatti, dalle analisi CV si ottengono valori di C_s (a 10 mV sec⁻¹ pari a 3.5 F g⁻¹) maggiori rispetto a quelli ottenuti per solo PEDOT (a 10 mV sec⁻¹ C_s pari a 1.83 F g⁻¹) ed anche quelli ricavati dalle analisi di CD seguono la stessa tendenza. In particolare, per PEDOT-OA vengono ricavati valori di C_s a 0.1 A g⁻¹ e 0.2 A g⁻¹ pari a 8.1 e 7.5 F g⁻¹ rispettivamente rispetto a valori di C_s ottenuti a 0.1 e 0.2 A g⁻¹ pari a 7.2 e 6.8 F g⁻¹ rispettivamente ricavati per il solo PEDOT nella precedente LA4.10. L'effetto quindi dell'impronta molecolare con l'acido ossalico migliora le capacità di accumulo dell'elettrodo e ne viene quindi valutata anche la stabilità a 0.14 A g⁻¹ per 150 cicli (Figura 12) utilizzando l'equazione riportata in precedenza per lo stesso scopo.

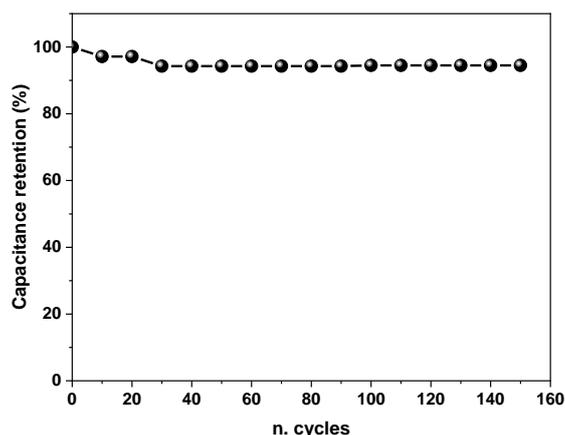


Figura 12. Stabilità dell'elettrodo di PEDOT-OA.

La Figura 12 mostra la buona stabilità anche dell'elettrodo a base di PEDOT-OA (dopo 150 cicli perde il 6% del suo valore di C_s iniziale).

3 Conclusioni

L'ottimizzazione eseguita sui film di grafene ossido e del PEDOT studiati nella precedente LA hanno incrementato le performance dei relativi elettrodi. In particolare, riducendo il GO tra +0.750 V e -1.4 V vs SCE per 50 cicli è possibile ottenere un elettrodo che a 0.02 A g⁻¹ è in grado di produrre un valore di C_s pari a 10.81 F g⁻¹ con ottima stabilità (dopo 150 cicli a 0.31 A g⁻¹ perde il 3% del suo valore di C_s iniziale). Per quanto riguarda il PEDOT, l'acido ossalico (25 mM) si è rivelata la molecola templante in grado di modificare maggiormente ed in maniera positiva le proprietà di accumulo del polimero. In particolare sono stati raggiunti valori di C_s a 0.1 A g⁻¹ e 0.2 A g⁻¹ pari a 8.1 e 7.5 F g⁻¹ rispettivamente. Inoltre, anche in questo caso il sistema è molto stabile (dopo 150 cicli a 0.14 A g⁻¹ perde il 6% del suo valore di C_s iniziale).

4 Abbreviazioni ed acronimi

C-D: Charge-discharge, carica-scarica;

CV: Cyclic voltammetry, voltammetria ciclica;

EIS: Electrochemical impedance spectroscopy, spettroscopia di impedenza elettrochimica;

FE-SEM: Field emission Scanning Electron Microscope, Microscopio elettronico ad emissione di campo;

MQ: Milli-Q (acqua purificata e deionizzata ad un alto livello per mezzo di un sistema di purificazione specifico);

EDOT: 3,4-etilenediossiofene;

PEDOT: Poly3,4-etilenediossiofene;

GO: *Graphene Oxide*, grafene ossido

O.A.: *Oxalic acid*, acido ossalico;

A.A.: *Ascorbic acid*, acido ascorbico