

**MISSION
INNOVATION**

accelerating the clean energy revolution

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

D4.29 - Produzione di almeno 3 prototipi

Autori: A. Sanson, N. Sangiorgi, A. Sangiorgi, G. Ruani, F. De Giorgio,
C. Dionigi, L. Squillantini, M. Natali, M. S. El Halimi, A. Barbieri, L. Zani



Consiglio Nazionale
delle Ricerche

Report MI21-24/172

D4.29 - PROTOTIPO: PRODUZIONE DI ALMENO 3 PROTOTIPI

A. Sanson, N. Sangiorgi, A. Sangiorgi, G. Ruani, F. De Giorgio, C. Dionigi, L. Squillantini, M. Natali, M. S. El Halimi, A. Barbieri, L. Zani

Dicembre 2024

Report MISSION INNOVATION

Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica - ENEA
Mission Innovation 2021-2024 - III annualità

Progetto: Piattaforma accelerata per i Materiali per l'Energia
Work package: WP4 – Materiali per Fotovoltaico
Linea di attività LA4.12 Realizzazione di dispositivi integrati fotovoltaico-accumulo a 2 terminali
Responsabile del Progetto: Massimo Celino (ENEA)
Responsabile della LA: Dr.ssa Alessandra Sanson (ISSMC-CNR)

Indice

1	Risultati attesi	5
2	Risultati ottenuti	5
2.1	Avanzamento della ricerca rispetto allo stato dell'arte internazionale con riferimento ai risultati ottenuti.....	6
3	Prodotti attesi.....	6
4	Prodotti ottenuti.....	6
5	Analisi degli scostamenti su attività e risultati	6
6	Sintesi delle attività svolte	6
7	Dettaglio delle attività svolte	7
8	Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte.....	7
9	Pubblicazioni scientifiche	7
10	Eventi di disseminazione	7
11	Descrizione dei risultati ottenuti	8
11.1	Parte sperimentale	8
11.1.1	<i>Materiali e processi per la preparazione di elettrodi foto-ricaricabili, elettrodi di supporto ed elettroliti</i>	8
11.1.2	<i>Materiali e processi per la preparazione di dispositivi con membrana a base di alginato di sodio.....</i>	9
11.1.3	<i>Caratterizzazioni dei dispositivi</i>	10
11.2	Risultati e discussione.....	11
11.2.1	<i>WO₃IJP-PEDOT/MIP con elettrolita acquoso a base di LiClO₄ 0.1M e PVA</i>	11
11.2.2	<i>WO₃IJP-rGO con elettrolita acquoso a base di LiClO₄ 0.1M.....</i>	12
11.2.3	<i>WO₃IJP-rGO con elettrolita in ACN di LiClO₄ 0.1M.....</i>	13
11.2.4	<i>TiO₂IJP/N3/PEDOT-PEDOT/MIP con elettrolita gel PVA e LiClO₄ 0.1M.....</i>	14
11.2.5	<i>TiO₂IJP/AD418/PEDOT-PEDOT/MIP con elettrolita gel PVA e LiClO₄ 0.1M</i>	16
11.2.6	<i>TiO₂IJP/BTD-DTP2/PEDOT-PEDOT/MIP e TiO₂IJP/BTD-DTP2/PEDOT-rGO con elettrolita gel PVA e LiClO₄ 0.1M</i>	17
11.2.7	<i>Valutazione della stabilità in camera umidostatica</i>	18
11.2.8	<i>Valutazione della stabilità in condizioni reali (test outdoor)</i>	19
11.2.9	<i>Preparazione e caratterizzazione della membrana a base di alginato di sodio e relativi dispositivi a 2 terminali</i>	20
11.3	Conclusioni	21
11.4	Prototipi.....	22
11.5	Riferimenti bibliografici	23
11.6	Abbreviazioni ed acronimi.....	23

Indice delle figure

Figura 1. Setup sperimentale per la determinazione della stabilità dei dispositivi integrati in condizioni di irraggiamento solare. Sono visibili: la sonda per la misura dell'irraggiamento solare (sopra) ed il porta campioni (sotto); inclinazione 35°.	10
Figura 2. Misura di OCP in condizioni di buio e sotto illuminazione.	11
Figura 3. Cicli galvanostatici di carica e scarica (carica sotto illuminazione e scarica al buio), diagrammi di Nyquist al buio e sotto illuminazione e stabilità a 1000 W m ⁻² (a-c) e 500 W m ⁻² (d-f).	12
Figura 4. Cicli galvanostatici di carica e scarica (carica sotto illuminazione e scarica al buio), diagrammi di Nyquist al buio e sotto illuminazione e stabilità a 1000 W m ⁻² (a-c) e 500 W m ⁻² (d-f).	13
Figura 5. Cicli galvanostatici di carica e scarica (carica sotto illuminazione e scarica al buio), diagrammi di Nyquist al buio e sotto illuminazione e stabilità a 1000 W m ⁻² (a-c) e 500 W m ⁻² (d-f).	14
Figura 6. Cicli galvanostatici di carica e scarica (carica sotto illuminazione e scarica al buio), diagrammi di Nyquist al buio e sotto illuminazione e stabilità a 1000 W m ⁻² (a-c) e 500 W m ⁻² (d-f).	15
Figura 7. Misura di OCP in condizioni di buio e sotto illuminazione.	16
Figura 8. Cicli galvanostatici di carica e scarica (carica sotto illuminazione e scarica al buio), diagrammi di Nyquist al buio e sotto illuminazione e stabilità a 1000 W m ⁻² (a-c) e 500 W m ⁻² (d-f).	17
Figura 9. Misura di OCP in condizioni di buio e sotto illuminazione per a) TiO ₂ IJP/BTD2/PEDOT-PEDOT/MIP e b) TiO ₂ IJP/BTD2/PEDOT-rGO.	18
Figura 10. Andamento della tensione ai capi del dispositivo (linea blu) e della irradianza solare (linea rossa) registrato in funzione del tempo.	20
Figura 11. Caratterizzazione elettrochimica di dispositivi a 2 terminali con membrana Alg/1NaCl: a) CV, b) diagrammi di Nyquist (100 kHz – 0.1 Hz, ac 10 mV) a 0.6 V e 0.8 V.	21
Figura 12. Prototipi di dispositivi realizzati nel deliverable.	22

Indice delle tabelle

Tabella 1. Codice membrana a base di SA e NaCl, composizione e spessore.	9
Tabella 2. Parametri delle interfacce estrapolati dal circuito equivalente in Figura 3.	12
Tabella 3. Parametri delle interfacce estrapolati dal circuito equivalente in Figura 4.	13
Tabella 4. Parametri delle interfacce estrapolati dal circuito equivalente in Figura 5.	14
Tabella 5. Parametri delle interfacce estrapolati dal circuito equivalente in Figura 6.	16
Tabella 6. Parametri delle interfacce estrapolati dal circuito equivalente in Figura 8.	17

1 Risultati attesi

I risultati attesi nella LA4.12 prevedevano la realizzazione e caratterizzazione di dispositivi integrati fotovoltaico-accumulo a 2 terminali. Per lo scopo si era previsto di integrare i diversi componenti sviluppati precedentemente nella LA4.10 e LA4.11 per l'ottenimento di dispositivi foto-ricaricabili. Tali dispositivi dovevano poi essere testati dal punto di vista elettrochimico, funzionale, le proprietà delle loro interfacce determinate così come la loro stabilità in ambiente controllato o reale. In particolare, i risultati attesi sono di seguito indicati:

- Protocollo di produzione di dispositivi a 2 terminali foto-ricaricabili;
- Determinazione della capacità di accumulo in condizioni di illuminazione dei dispositivi a 2 terminali;
- Determinazione delle proprietà delle interfacce create tra i diversi componenti dei dispositivi testati;
- Determinazione della stabilità dei dispositivi attraverso cicli di “carica e scarica” a differenti intensità di corrente;
- Determinazione della stabilità dei dispositivi completi in condizioni di irraggiamento controllato (simulatore solare) e reale (test sul campo con luce solare).

2 Risultati ottenuti

I risultati ottenuti sono in linea con quelli attesi. Infatti, all'interno della LA4.12 sono stati ottenuti:

- Dispositivi integrati fotovoltaico-accumulo a 2 terminali utilizzando i materiali sviluppati nelle precedenti LA4.10 e LA4.11. Preparazione del relativo protocollo di produzione considerando semiconduttori intrinsecamente foto-ricaricabili (WO_3) sia foto-elettrodi preparati con approccio “layer-by layer”;
- I dispositivi preparati sono stati completamente caratterizzati dal punto di vista elettrochimico, foto-elettrochimico, attraverso la determinazione della capacitanza specifica in differenti condizioni di illuminazione (1000 W m^{-2} , 500 W m^{-2}). Per lo scopo sono state utilizzati cicli galvanostatici di carica e scarica, con la fase di carica a densità di corrente costante e sotto illuminazione, e quella di scarica al buio e con differenti densità di correnti applicate;
- Le proprietà delle differenti interfacce create all'interno di tali dispositivi sono state determinate tramite spettroscopia ad impedenza elettrochimica (EIS), considerando diversi approcci costruttivi;
- Determinazione della stabilità dei dispositivi misurata con simulatore solare a diverse intensità di irraggiamento (attraverso 500 cicli galvanostatici di carica e scarica), test di invecchiamento in camera umido statica (tramite voltammetria ciclica ed EIS), e test di stabilità in ambiente reale (outdoor);
- I dispositivi preparati sono stati anche inviati alla LA4.18 per ulteriori caratterizzazioni;
- In aggiunta sono state anche sviluppate e caratterizzate membrane a base di alginato di sodio da utilizzare come elettroliti solidi per dispositivi a due terminali integrati.

I risultati ottenuti produrranno per il sistema elettrico nazionale: i) un incremento delle conoscenze su una nuova tecnologia integrata fotovoltaico-accumulo con un numero minore di componenti; ii) sviluppo di un'architettura integrata cella solare/supercapacitore a due terminali, compatta e facilmente scalabile, impiegabile nel fotovoltaico architettonicamente integrato (BIPV); iii) sviluppo di sistemi a 2 terminali maggiormente efficienti come tecnologia addizionale per il sistema energetico nazionale; iv) incremento delle informazioni nella piattaforma IEMAP attraverso l'invio dei dati ottenuti che renderanno possibile l'ulteriore sviluppo di questi dispositivi oltre che di nuove architetture importanti per lo sviluppo del sistema elettrico nazionale.

2.1 *Avanzamento della ricerca rispetto allo stato dell'arte internazionale con riferimento ai risultati ottenuti*

Le attività ed i risultati ottenuti durante tutto il progetto ed in particolare in quest'ultimo SAL hanno permesso un avanzamento sia scientifico che tecnologico su nuovi dispositivi totalmente integrati per l'accumulo di energia solare. Sono stati infatti sviluppati nuovi materiali e combinazioni tra essi con proprietà foto-ricaricabili e ne è stata valutata per la prima volta la loro stabilità in ambiente reale. In letteratura l'approccio a 3 o 4 terminali risulta quello predominante con materiali a base di elementi critici e singoli componenti. Rispetto a questo quindi, nella LA4.12 i gradi di innovazione riguardano: i) produzione e caratterizzazione di sistemi foto-ricaricabili a 2 terminali non presenti in letteratura, ii) materiali compositi innovativi a base di coloranti organici appositamente sviluppati o WO₃, iii) utilizzo ed ottimizzazione di processi automatizzabili innovativi (inkjet) per l'applicazione con lo scopo di incrementare le performance dei materiali sviluppati e aumentare la flessibilità di processo per una più facile industrializzazione successiva; iv) sviluppo e caratterizzazione preliminare di una membrana sostenibile a base di sodio alginato, polimero di origine naturale, per l'impiego come elettrolita solido in sistemi integrati cella solare/supercondensatore che permette di aumentare la sostenibilità del dispositivo.

3 Prodotti attesi

I prodotti attesi alla fine della LA4.12 sono di seguito riportati:

- D4.27 - Database: Database con le proprietà di foto-ricarica e delle interfacce degli elettrodi sviluppati
- D4.28 - Database: Database con le proprietà delle interfacce degli elettrodi sviluppati
- D4.29 - Prototipo: Produzione di almeno 3 prototipi

4 Prodotti ottenuti

I prodotti ottenuti sono in linea con quelli attesi. Nella LA4.12 sono stati ottenuti i seguenti Deliverables:

- D4.27 - Database: Database con le proprietà di foto-ricarica e delle interfacce degli elettrodi sviluppati
- D4.28 - Database: Database con le proprietà delle interfacce degli elettrodi sviluppati
- D4.29 - Prototipo: Produzione di almeno 3 prototipi

I prodotti sono stati poi utilizzati per la realizzazione dei relativi database utilizzando le apposite schede che poi sono state convertite in file JSON da inviare alla piattaforma IEMAP, mentre per i prototipi è stato preparato il relativo report.

5 Analisi degli scostamenti su attività e risultati

Nessuno scostamento da riportare.

6 Sintesi delle attività svolte

Lo scopo della LA4.12 del WP4 è stato quello di produrre e caratterizzare dispositivi fotovoltaico-accumulo a 2 terminali utilizzando materiali e processi ottimizzati nelle precedenti linee di attività. In particolare, sono stati preparati dispositivi sia simmetrici che asimmetrici (in base al differente elettrodo di supporto impiegato) utilizzando sia elettroliti liquidi sia di tipo gel. Tali dispositivi sono stati completamente caratterizzati dal punto di vista elettrochimico e fotoelettrochimico allo scopo di determinarne le capacità di foto-ricarica e le proprietà delle loro interfacce. In aggiunta è stata valutata anche la loro stabilità sia in

condizioni di illuminazione standard, con l'utilizzo anche di una camera di invecchiamento, sia in condizioni reali con testing outdoor tramite sistema di misura appositamente preparato. Infine, sono state anche sviluppate e caratterizzate membrane a base di alginato di sodio da utilizzare come elettroliti solidi per dispositivi a due terminali integrati. Tutti i dati ottenuti sono stati utilizzati per la preparazione delle schede dei materiali e dei deliverables che sono stati convertiti in metadati ed inviati alla piattaforma di IEMAP.

7 Dettaglio delle attività svolte

In questo documento vengono riportate le attività svolte in merito alla produzione e caratterizzazione di dispositivi integrati fotovoltaico-accumulo a 2 terminali impiegando i materiali ed i processi precedentemente ottimizzati. In particolare, come strato ETL è stato utilizzato un film di TiO_2 preparato tramite serigrafia e con proprietà migliorate grazie alla decorazione inkjet. Tale film è stato poi sensibilizzato sia con colorante di riferimento (N3) sia con coloranti appositamente sviluppati nel progetto, AD418 e BTDDTP2. Infine, l'elettrodo foto-ricaricabile è stato ottenuto tramite approccio "layer-by-layer" attraverso l'elettrodeposizione di 3,4-poly-ethylenedioxythiophene (PEDOT). In alternativa a questo approccio, è stato utilizzato un semiconduttore con proprietà di foto-ricarica intrinseca quale WO_3 . Anche tale sistema è stato preparato tramite serigrafia e decorato in superficie tramite tecnica ink-jet allo scopo di incrementarne le capacità di accumulo. Infine, come elettrodo di supporto sono stati utilizzati sia grafene ossido ridotto (rGO) sia poly-3,4-ethylenedioxythiophene ad impronta molecolare (PEDOT-MIP) con acido ossalico sviluppati nella precedente LA. Come elettroliti sono stati utilizzati sia sistemi liquidi, acquosi o in solvente organico contenenti LiClO_4 0.1 M, sia sistemi allo stato gel utilizzando PVA per incrementarne la stabilità. Tutti i sistemi preparati sono stati caratterizzati dal punto di vista funzionale attraverso caratterizzazioni di tipo elettrochimico e fotoelettrochimico, valutandone infine anche la stabilità sia in condizioni di illuminazione controllata in laboratorio (attraverso simulatore solare con differenti intensità di illuminazione) sia sotto illuminazione reale (testing outdoor). In aggiunta, le attività hanno anche previsto lo sviluppo e caratterizzazione di una membrana a base di alginato di sodio per l'utilizzo come elettrolita solido per i dispositivi integrati cella solare-supercapacitore. In particolare, sono state esaminate membrane basate sul composito di sodio alginato (SA) e NaCl a diverse concentrazioni in peso (w/w) di NaCl rispetto a SA, quali 0, 25, 50, 100%. Tutti i risultati attesi sono stati quindi raggiunti e riportati nei rispettivi Deliverables (D4.27, D4.28, D4.29) ottenendo così le proprietà ed i prototipi dei dispositivi a due terminali integrati fotovoltaico-accumulo. I dispositivi sono stati anche inviati alla LA4.18 e sottoposti ad ulteriori caratterizzazioni. Le informazioni ricavate sono state utilizzate per la realizzazione di metadati da inviare alla piattaforma di Machine Learning (LA.1.4-5 e LA1.7-8).

8 Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte

Nessuno

9 Pubblicazioni scientifiche

- Nicola Sangiorgi*, Alex Sangiorgi, Alberto Soccio, Marzio Rancan, Lidia Armelao, Alessandra Sanson "Bifunctional WO_3 photoelectrodes decorated by inkjet printing for solar supercapacitors" – Advanced Sustainable System (sotto revisione da parte degli autori)

10 Eventi di disseminazione

- Synthesis and characterization of new organic precursors of hole-transporting self-assembled monolayers for Perovskite solar cells. M. Salvi, L. A. Castriotta, D. Takhellambam, A. Dessì, D. Franchi, G. Reginato, M. Calamante, L. Zani, A. Di Carlo, A. Mordini. Prima Conferenza della Rete Italiana del Fotovoltaico, Milano, Italy (22-23 June 2023). Poster presentation.

- The role of additives in improving the performance of hybrid perovskite solar cells. L. Squillantini, F. De Giorgio, Marco Natali, C. Dionigi, M. Seri, A. Mezzi, F. Liscio, D. Tocco, E. Fratini, A. Parisini, G. Ruani. Seconda Conferenza Rete Italiana del Fotovoltaico, Bolzano, Italy (11 – 12 June 2024). Poster presentation.
- Mining tailings as secondary raw materials for the development of manganese-based oxides for green electrochemical energy storage and conversion systems. F. De Giorgio, A. Riminucci, M. Singh, C. Dionigi, L. Squillantini, M. Natali, G. Ruani, D. Caschera, A. Mezzi, M. Agostini, L. Angeletti, S. Brutti, S. Quaranta. International Symposium on Beyond Li-Ion Batteries, Padova, Italy (1 September 2024). Poster presentation.
- The role of carbon-based nanomaterials as additives in improving the performance of hybrid perovskite solar cells. L. Squillantini, F. De Giorgio, Marco Natali, C. Dionigi, M. Seri, A. Mezzi, F. Liscio, D. Tocco, E. Fratini, A. Parisini, G. Ruani. 7th International Conference on Perovskite Solar Cells and Optoelectronics (PSCO), Perugia, Italy (16-18 September 2024). Poster presentation.
- Molecular imprinted poly-3,4 ethylenedioxythiophene for supercapacitor application. N. Sangiorgi, A. Sanson, SCI2024 - XXVIII Congresso Nazionale della Società Chimica Italiana, Milano (IT), 26-30 Aug. 2024. Oral presentation.
- Dual Emission of Fluorinated beta-diketonate Sm(III) Complexes: Effect of the Bidentate Ancillary Ligands. E. Bandini, Z. Ahmed, A. Barbieri, N. Armaroli, SCI2024 - XXVIII Congresso Nazionale della Società Chimica Italiana, Milano (IT), 26-30 Aug. 2024. Poster presentation.

11 Descrizione dei risultati ottenuti

11.1 Parte sperimentale

11.1.1 Materiali e processi per la preparazione di elettrodi foto-ricaricabili, elettrodi di supporto ed elettroliti

Elettrodi foto-ricaricabili e di supporto sono stati prodotti partendo da substrati trasparenti conduttivi formati da vetro ricoperto con FTO (Fluorine doped tin oxide coated glass, Sigma Aldrich, surface resistivity 7 $\Omega/\text{sq.}$) delle dimensioni di $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$. Le aree attive depositate sono state di 0.25 cm^2 e, per gli elettrodi foto-ricaricabili, i semiconduttori considerati sono stati biossido di titanio (TiO_2) e tungsteno ossido (WO_3), selezionati al termine della LA4.11, depositati tramite serigrafia e decorati superficialmente tramite inkjet printing (WO_3IJP e TiO_2IJP). Per il biossido di titanio, è stata utilizzata la pasta serigrafica 18 NR-T (Greatcell Solar Materials) mentre, per WO_3 , è stato individuato il prodotto Avantama P-10 (Avantama Ltd.). Quest'ultimo è una sospensione al 2.5 wt.% di nanoparticelle (diametro inferiore a 50 nm) di WO_3 in alcool isopropilico (IPA). Successivamente alla decorazione tramite inkjet, è stato effettuato il consolidamento termico finale delle deposizioni trattandole a 450°C per 30 minuti nel caso della TiO_2 ed a 120°C per 1 ora per WO_3 . I film di TiO_2 sono stati sensibilizzati con differenti coloranti individuati nella LA4.10: N3 (*cis-Bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)ruthenium(II)*, Sigma-Aldrich), AD418 e BTD-DTP2 (sintetizzati da ICCOM). La sensibilizzazione è stata condotta per una notte utilizzando soluzioni di coloranti alla concentrazione di 0.3 mM in etanolo assoluto per N3 ed in miscela etanolo: THF per gli altri composti. L'eccesso di colorante non adsorbito è stato rimosso con etanolo. Infine, gli elettrodi foto-ricaricabili sono stati completati attraverso l'approccio identificato nella LA 4.10 "layer-by-layer" attraverso l'elettropolimerizzazione di poly-3,4-ethylenedioxythiophene (PEDOT) 5 mM in LiClO_4 0.5M in acqua MQ, applicando un potenziale di +1.05 V vs SCE e controllando che la carica passata fosse pari a 0.1 C. Per quanto riguarda invece gli elettrodi di supporto, i sistemi ottimizzati e maggiormente performanti derivanti dalla LA4.11 sono a base di grafene ossido (GO, 4 mg/mL disperso in acqua, Sigma Aldrich) ridotto tramite CV sono in Na_2SO_4 (ACS Reagent $\geq 99.5\%$, Sigma-Aldrich) 0.1 M in H_2O MQ ad una velocità di scansione di 50 mV sec^{-1} per 50 cicli tra 0.750 e -1.4 V vs SCE. Per quanto riguarda invece gli elettrodi di supporto a base di PEDOT, tale polimero viene elettro-depositato in presenza di acido ossalico di-idrato ($>99.5\%$, Merck) per ottenere PEDOT ad

impronta molecolare (PEDOT-MIP). Il polimero viene quindi depositato sopra FTO (area 0.25 cm²) tramite elettro-polimerizzazione in una cella a tre elettrodi in cui l'elettrodo di lavoro è FTO, il riferimento SCE ed il contro-elettrodo un foglio di platino, utilizzando una soluzione di 3,4-ethylenedioxythiophene 5 mM in LiClO₄ 0.5M in acqua MQ a cui sono stati aggiunti acido ascorbico e acido ossalico (conc. 25 mM). La polimerizzazione è stata eseguita applicando un potenziale di +1.05 V vs SCE e controllando che la carica passata sopra FTO fosse pari a 0.1 C. Il quantitativo di materiale depositato è stato determinato tramite differenza gravimetrica per tutti i campioni descritti. Tutti i processi e deposizioni di tipo elettrochimico sono state eseguite con una stazione elettrochimica Autolab PGSTAT302N+FRA32M (Metrohm, Paesi Bassi). Come elettroliti sono state utilizzate soluzioni di LiClO₄ 0.1M (ACS Reagent, Sigma-Aldrich) sia in H₂O MQ sia in acetonitrile. In alternativa, la medesima soluzione acquosa è stata gelificata attraverso l'aggiunta di PVA (2 g in 20 mL di soluzione). I dispositivi sono stati assemblati sigillando l'elettrodo foto-ricaricabile e quello di supporto tramite polimero termoplastico (Surlyn) con spessore di 100 µm e riempiendo lo spazio tra essi con elettrolita liquido oppure gel (applicato precedentemente). Per l'inserimento dell'elettrolita liquido sono stati eseguiti due fori sull'elettrodo di supporto. Infine, per completare la sigillatura è stata utilizzata resina epossidica e pellicola anti-UV per i dispositivi utilizzati nei test outdoor, in quanto il polimero termoplastico si degrada in presenza di radiazione UV.

11.1.2 Materiali e processi per la preparazione di dispositivi con membrana a base di alginato di sodio

Nell'ambito di questa LA, ISMN si è occupato dello sviluppo degli elettroliti polimerici solidi (solid polymer electrolyte, SPE) è iniziato con lo studio di P.V. Wright [1] focalizzato sulle proprietà di dissoluzione del sale di poli (etilene ossido) (PEO). Oltre ai polimeri sintetici, quali poli (metil metacrilato) (PMMA) e il poli (vinil alcol) (PVA), sono stati studiati anche polimeri di origine naturale, quali la gelatina [2,3], il chitosano [4,5], i derivati della cellulosa [6,7] la pectina [8] e l'alginato di sodio (SA).

L'uso di macromolecole naturali è stato proposto al fine di sviluppare soluzioni alternative alle matrici convenzionali ottenute da fonti petrolifere e che presentano problemi ambientali non dissimili dai rifiuti di plastica. Inoltre, l'impiego di polimeri naturali come sostituti dei prodotti sintetici è anche meno costoso e più rispettoso dell'ambiente, avendo intrinsecamente convenienti proprietà di biodegradazione [9]. Nel perseguire tale obiettivo, il CNR-ISMN ha sviluppato membrane SPE partendo da polimeri naturali, utilizzando SA, un eteropolisaccaride, ottenuto da alghe marine brune e composto da due acidi uronici.

In particolare, sono state sviluppate membrane basate sul composito di SA e NaCl a diverse concentrazioni in peso (w/w) di NaCl rispetto ad Alg (Tabella 1).

Le membrane sono state sviluppate sfruttando l'evaporazione totale dell'acqua della soluzione di SA/NaCl, alla temperatura di 60°C in ambiente chiuso, e rimosse direttamente dalle pareti del beker di vetro su cui si deposita il composito. Le membrane vengono rimosse facilmente dal vetro e risultano omogenee, trasparenti e flessibili a seconda del contenuto del sale disciolto.

Tabella 1. Codice membrana a base di SA e NaCl, composizione e spessore.

Codice membrana	Composizione NaCl: SA	Spessore (µm)
Alg	0: 1	40
Alg/0.25NaCl	1: 3	28
Alg/0.5NaCl	1: 2	49
Alg/1NaCl	1: 1	118

Al fine di valutare la fattibilità di utilizzare la membrana sviluppata come elettrolita solido per dispositivi integrati, sono stati assemblati dispositivi integrati partendo da elettrodi foto-ricaricabili a base di WO₃, TiO₂/N₃/PEDOT e TiO₂/AD418/PEDOT ed elettrodi di supporto di PEDOT-MIP-OA descritti in precedenza.

11.1.3 Caratterizzazioni dei dispositivi

Tutte le proprietà elettrochimiche e foto-elettrochimiche sono state determinate tramite Autolab PGSTAT302N + FRA32M (Metrohm, Paesi Bassi) considerando sia condizioni di buio sia di illuminazione. Per queste ultime è stato utilizzato un simulatore solare Sun2000 (Abet Technologies) sia a 1000 W m^{-2} sia a 500 W m^{-2} , calibrato attraverso un'opportuna cella di riferimento. Le proprietà elettroniche e delle interfacce sono state valutate tramite Spettroscopia di Impedenza Elettrochimica (EIS) sia in condizioni di buio sia sotto illuminazione, condotte in un range di frequenze tra $1.0 \times 10^5 \text{ Hz}$ e 0.01 Hz con ampiezza di segnale di 10 mV e potenziale applicato uguale a 0 V . I diagrammi di Nyquist così ottenuti sono stati fittati con il software Z-View (Scribner Associates Inc.). La determinazione del foto-voltaggio generato è stata eseguita in condizioni di potenziale a circuito aperto (OCP) mentre i cicli galvanostatici di "carica e scarica" (CD) sono stati eseguiti in diverse condizioni: la fase di carica è stata eseguita sotto illuminazione a densità di corrente costante (0.32 mA cm^{-2} oppure 0.08 A g^{-1}) mentre la fase di scarica è stata eseguita al buio con differenti densità di corrente. La capacitance specifica o dell'area viene anche calcolata dalle curve C-D attraverso la seguente equazione (eq. 1):

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

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 o la relativa area. Infine, la stabilità dei dispositivi preparati è stata valutata attraverso 500 cicli C-D (sotto illuminazione a differenti intensità) con una densità di corrente applicata pari a 0.4 mA cm^{-2} o 0.1 A g^{-1} e calcolando:

$$\text{Capacitance retention (\%)} = \frac{C_s}{C_{s\text{iniziale}}} \times 100 \quad (2)$$

I dispositivi sono stati anche caratterizzati mediante misure di voltammetria ciclica (CV), per valutarne le prestazioni a diverse velocità di scansione ($10, 20, 50$ e 100 mV s^{-1}), e di spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS) sotto illuminazione di una lampada, prima e dopo trattamento di invecchiamento di 96 h in camera umidostatica (Mettmert HCP 153) a 40°C in condizioni di umidità relativa del 40% .

Infine, sono stati testati da ISOF anche in condizioni reali all'aria aperta sotto irraggiamento solare per valutarne la stabilità a lungo termine in condizioni operative. I dati di irradianza solare e di tensione ai capi dei dispositivi sono stati monitorati in continuo nell'arco di almeno 5 giorni continuativi.

I campioni sono stati posizionati su un apposito supporto con una inclinazione di 35° rispetto al terreno, con una sonda per la misura dell'irraggiamento solare situata in prossimità del dispositivo (Figura 1).

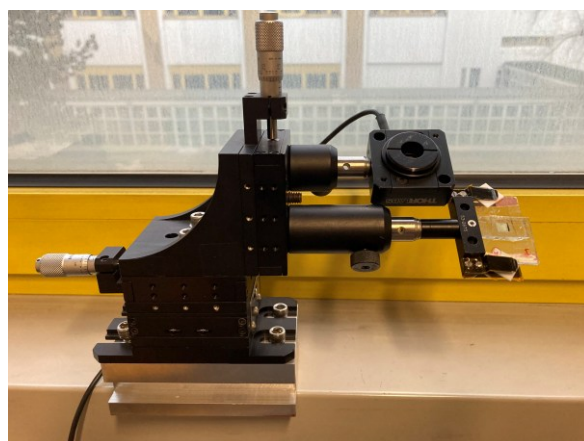


Figura 1. Setup sperimentale per la determinazione della stabilità dei dispositivi integrati in condizioni di irraggiamento solare. Sono visibili: la sonda per la misura dell'irraggiamento solare (sopra) ed il porta campioni (sotto); inclinazione 35° .

Tutto l'apparato è stato posto all'esterno, rivolto esattamente verso sud su una terrazza sul tetto di ISOF libera da ingombri nei lati est-sud-ovest. I dati di irradianza solare (in W m^{-2}) sono stati raccolti in continuo, con campionamento ogni 5 minuti, mediante il sensore di potenza termica ad alta risoluzione S405C di Thorlabs, accoppiato all'interfaccia di misura della potenza PM100USB, comandata tramite il software Optical Power Monitor (OPM) fornito dal costruttore. La tensione ai capi del dispositivo è stata monitorata in continuo, con campionamento ogni 30 secondi, mediante un multimetro Keithley mod. 2400, collegato in configurazione a due elettrodi, utilizzando il software I-V 2015 di M.D. Kelzenberg.

11.2 Risultati e discussione

11.2.1 $\text{WO}_3\text{IJP-PEDOT/MIP}$ con elettrolita acquoso a base di LiClO_4 0.1M e PVA

La capacità di foto-ricarica e rilascio delle cariche accumulato viene valutato attraverso la determinazione del valore di OCP in condizioni di buio ed illuminazione. I risultati ottenuti sono riportati in Figura 2.

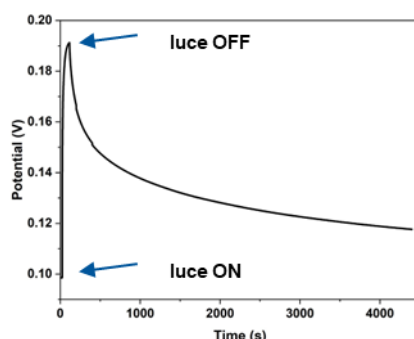


Figura 2. Misura di OCP in condizioni di buio e sotto illuminazione.

Dalla Figura 1 è possibile osservare come il dispositivo sia in grado di foto-ricaricarsi (producendo una tensione di circa 90 mV) e poi rilasciare le cariche accumulate dopo un certo tempo al buio (in assenza di una densità di corrente applicata al dispositivo). Questo risultato risulta importante per comprendere meglio il comportamento di questo dispositivo in condizioni simili a quelle reali. Le caratteristiche elettrochimiche di accumulo di carica, le proprietà delle relative interfacce e la stabilità di questo dispositivo sono invece riportati in Figura 3.

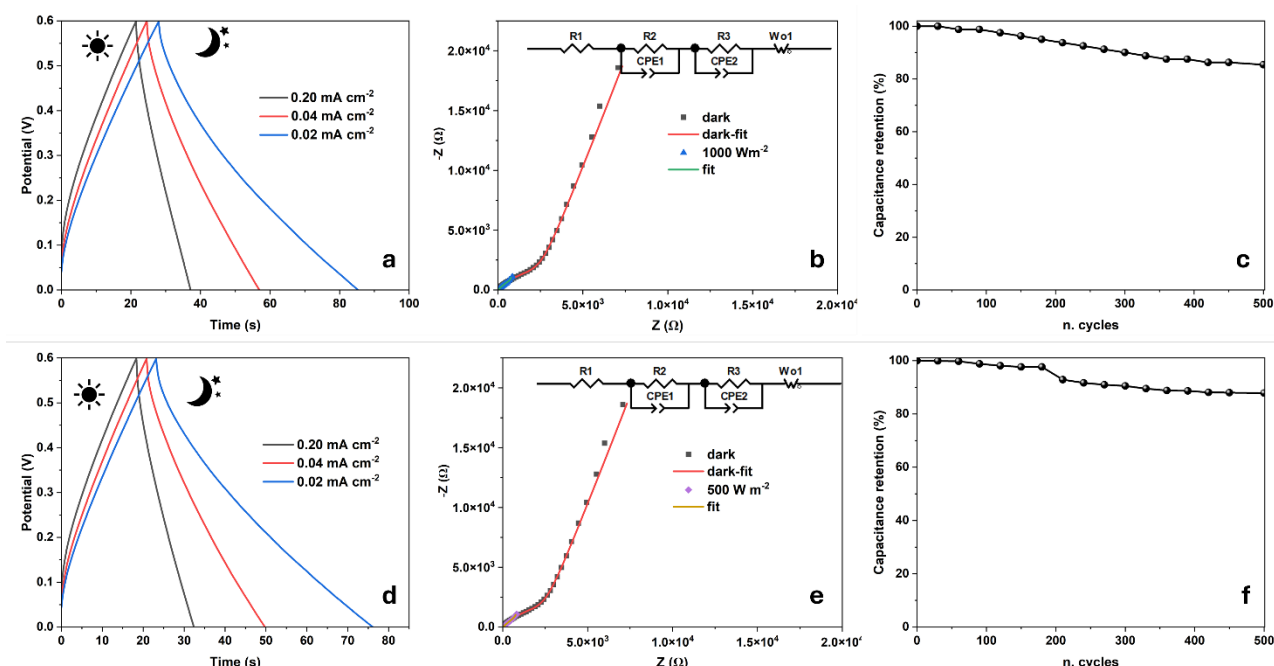


Figura 3. Cicli galvanostatici di carica e scarica (carica sotto illuminazione e scarica al buio), diagrammi di Nyquist al buio e sotto illuminazione e stabilità a 1000 W m⁻² (a-c) e 500 W m⁻² (d-f).

I valori di capacitanza specifica (C_s) calcolati utilizzando l'equazione n.1 sono stati pari a 5.2, 2.2 e 1.9 mF cm⁻² a 0.02, 0.04 e 0.2 mA cm⁻², rispettivamente, sotto illuminazione a 1000 W m⁻² mentre sono stati pari a 4.6, 1.9 e 1.7 mF cm⁻² a 0.02, 0.04 e 0.2 mA cm⁻², rispettivamente, sotto illuminazione a 500 W m⁻². Nella Tabella 1 sono riportati i parametri delle varie interfacce estrapolati dai diagrammi di Nyquist ed utilizzando il relativo circuito equivalente in Figura 3. Il parametro R1 indica la resistenza elettrica totale del dispositivo mentre R2, R3, CPE1, CPE2 descrivono le resistenze all'iniezione ed al trasferimento di carica e le capacità di accumulo alle interfacce dei due elettrodi/elettroliti mentre, infine, W_0 descrive la diffusività degli ioni dell'elettrolita.

Tabella 2. Parametri delle interfacce estrapolati dal circuito equivalente in Figura 3.

condizioni	R1 (Ω)	R2 (Ω)	CPE1	CPE1 n	R3 (Ω)	CPE2	CPE2 n
dark	15	332	1.40E-5	0.885	1895	2.61E-5	0.818
1000 Wm ⁻²	14	30	5.78E-5	0.785	1440	6.90E-4	0.800
500 Wm ⁻²	14	45	1.01E-4	0.701	1404	7.63E-4	0.729

Sotto illuminazione il dispositivo è in grado di ridurre le resistenze legate ai trasferimenti di carica alle interfacce ed in particolare (1000 W m⁻²) questi effetti sono maggiori sotto forte illuminazione, probabilmente a causa del maggior numero di fotoni incidenti e di conseguenza delle cariche foto-generate. Questa caratteristica fa in modo che in questa condizione anche il valore di C_s ottenuto sia maggiore. Il dispositivo infine presenta elevata stabilità dopo 500 cicli di stress sotto il simulatore solare con differenti intensità di illuminazione. In questo caso una minore irradianza (500 W m⁻²) influenza positivamente la stabilità del dispositivo che in definitiva risulta la migliore.

11.2.2 WO₃IJP-rGO con elettrolita acquoso a base di LiClO₄ 0.1M

Le caratterizzazioni elettrochimiche, delle interfacce e della stabilità del dispositivo sono riportate in Figura 4.

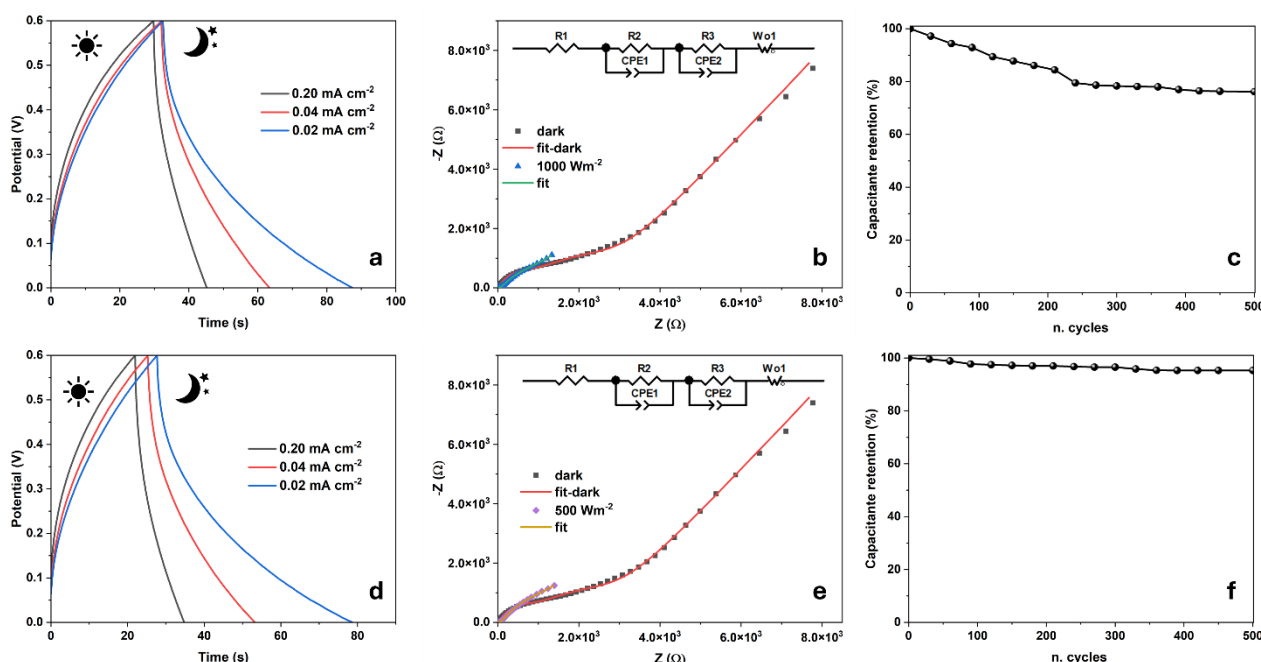


Figura 4. Cicli galvanostatici di carica e scarica (carica sotto illuminazione e scarica al buio), diagrammi di Nyquist al buio e sotto illuminazione e stabilità a 1000 W m^{-2} (a-c) e 500 W m^{-2} (d-f).

I valori di capacitanza specifica calcolati utilizzando l'equazione n.1 sono stati pari a 5.1 , 2.1 e 1.8 mF cm^{-2} a 0.02 , 0.04 e 0.2 mA cm^{-2} , rispettivamente, sotto illuminazione a 1000 W m^{-2} , mentre sono stati pari a 4.2 , 1.8 e 1.7 mF cm^{-2} a 0.02 , 0.04 e 0.2 mA cm^{-2} , rispettivamente, sotto illuminazione a 500 W m^{-2} . Anche in questo caso in condizioni di elevata irradianza si ottengono valori maggiori di C_s a causa probabilmente del maggior numero di fotoni incidenti. I parametri delle varie interfacce sono invece riportati in Tabella 3.

Tabella 3. Parametri delle interfacce estrapolati dal circuito equivalente in Figura 4.

condizioni	R1 (Ω)	R2 (Ω)	CPE1	CPE1 n	R3 (Ω)	CPE2	CPE2 n
dark	27	862	$2.32\text{E-}6$	0.887	1656	$2.46\text{E-}5$	0.773
1000 W m^{-2}	20	33	$1.86\text{E-}4$	0.548	333	$1.38\text{E-}3$	0.879
500 W m^{-2}	13	38	$1.50\text{E-}4$	0.531	440	$1.51\text{E-}3$	0.953

Sotto illuminazione il dispositivo è in grado di ridurre sia le resistenze elettriche sia quelle legate ai trasferimenti di carica, ad indicazione della capacità di immagazzinare cariche in condizioni di luce e renderle in condizioni di buio. Il dispositivo infine presenta maggiore stabilità sotto illuminazione a 500 W m^{-2} rispetto a quanto osservato ad un'irradianza maggiore, probabilmente a causa di una minore velocità di evaporazione dell'elettrolita utilizzato.

11.2.3 $\text{WO}_3\text{IJP-rGO}$ con elettrolita in ACN di LiClO_4 0.1M

Allo scopo di determinare il comportamento del dispositivo con un elettrolita dalle caratteristiche differenti, l'acqua è stata sostituita con acetonitrile come solvente. Le caratterizzazioni elettrochimiche sono riportate in Figura 5.

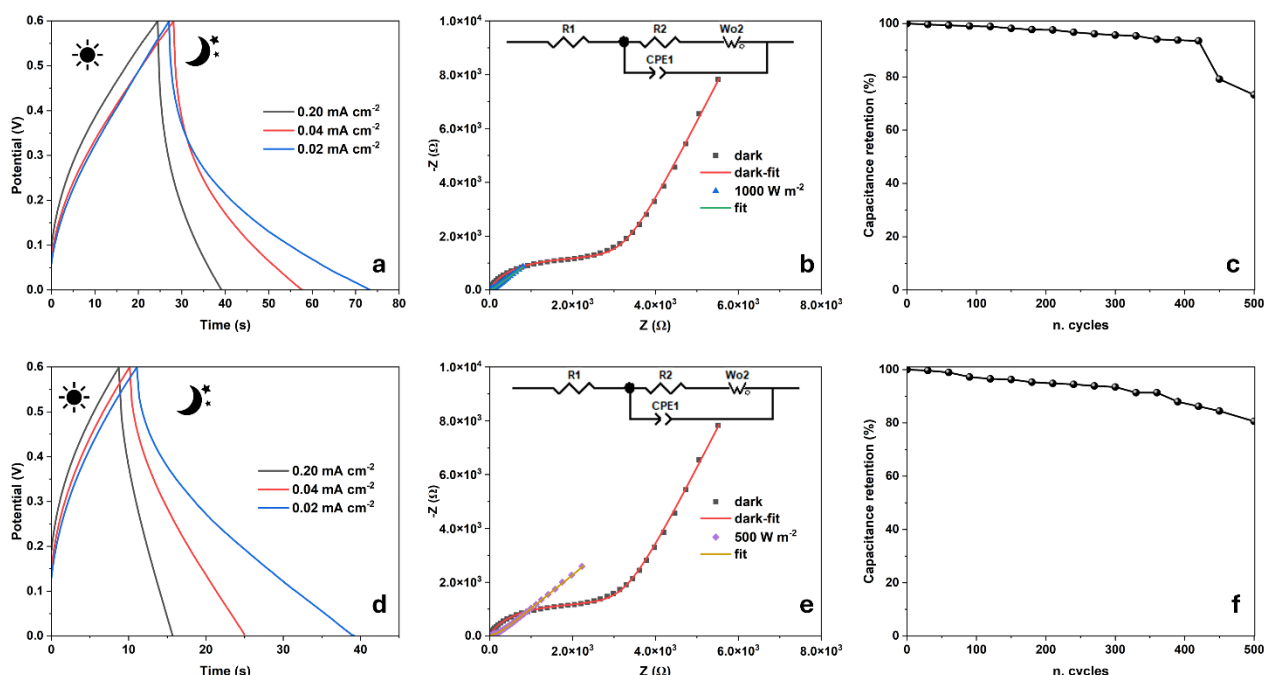


Figura 5. Cicli galvanostatici di carica e scarica (carica sotto illuminazione e scarica al buio), diagrammi di Nyquist al buio e sotto illuminazione e stabilità a 1000 W m⁻² (a-c) e 500 W m⁻² (d-f).

I valori di capacitanza specifica calcolati utilizzando l'equazione n.1 sono stati pari a 4.9, 2.0 e 1.5 mF cm⁻² a 0.02, 0.04 e 0.2 mA cm⁻², rispettivamente, sotto illuminazione a 1000 W m⁻² mentre sono stati pari a 2.3, 0.9 e 0.7 mF cm⁻² a 0.02, 0.04 e 0.2 mA cm⁻², rispettivamente, sotto illuminazione a 500 W m⁻². I parametri delle varie interfacce estrapolate dai diagrammi di Nyquist ed utilizzando il circuito equivalente dedicato sono riportati in Tabella 4. In questo caso, vista l'elevata impedenza del dispositivo, non è possibile identificare le due interfacce dei due elettrodi in maniera distinta ma solamente come contributo unico (R2 e CPE1).

Tabella 4. Parametri delle interfacce estrapolate dal circuito equivalente in Figura 5.

condizioni	R1 (Ω)	R2 (Ω)	CPE1	CPE1 n
dark	14	1780	6.41E-6	0.849
1000 Wm ⁻²	11	274	7.97E-4	0.480
500 Wm ⁻²	17	305	9.75E-5	0.583

L'utilizzo dell'acetonitrile in definitiva riduce la capacitanza specifica rispetto all'acqua e non migliora di molto la stabilità a 1000 W m⁻². Il dispositivo è comunque in grado di funzionare in maniera analoga al precedente e presenta buone stabilità sotto minori intensità di illuminazione.

11.2.4 TiO₂IJP/N3/PEDOT-PEDOT/MIP con elettrolita gel PVA e LiClO₄ 0.1M

Si riportano di seguito le proprietà di dispositivi a 2 terminali fabbricati con approccio "layer-by-layer", utilizzando il colorante a base di rutenio denominato N3. La capacità di foto-ricarica e rilascio delle cariche accumulate è stato valutato attraverso la determinazione del valore di OCP in condizioni di buio ed illuminazione (1000 W m⁻²). I risultati ottenuti sono riportati in Figura 6.

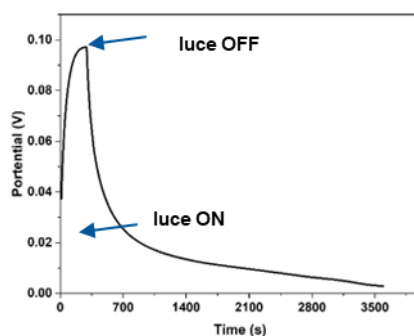


Figura 6. Misura di OCP in condizioni di buio e sotto illuminazione.

Il grafico in Figura 5 mostra come anche il dispositivo con approccio composito “layer by layer” sia in grado di ricaricarsi sotto illuminazione (producendo circa 96 mV) e rilasciare le cariche accumulate in condizioni di buio. I risultati delle caratterizzazioni funzionali, delle interfacce e della stabilità sono invece riportati in Figura 6.

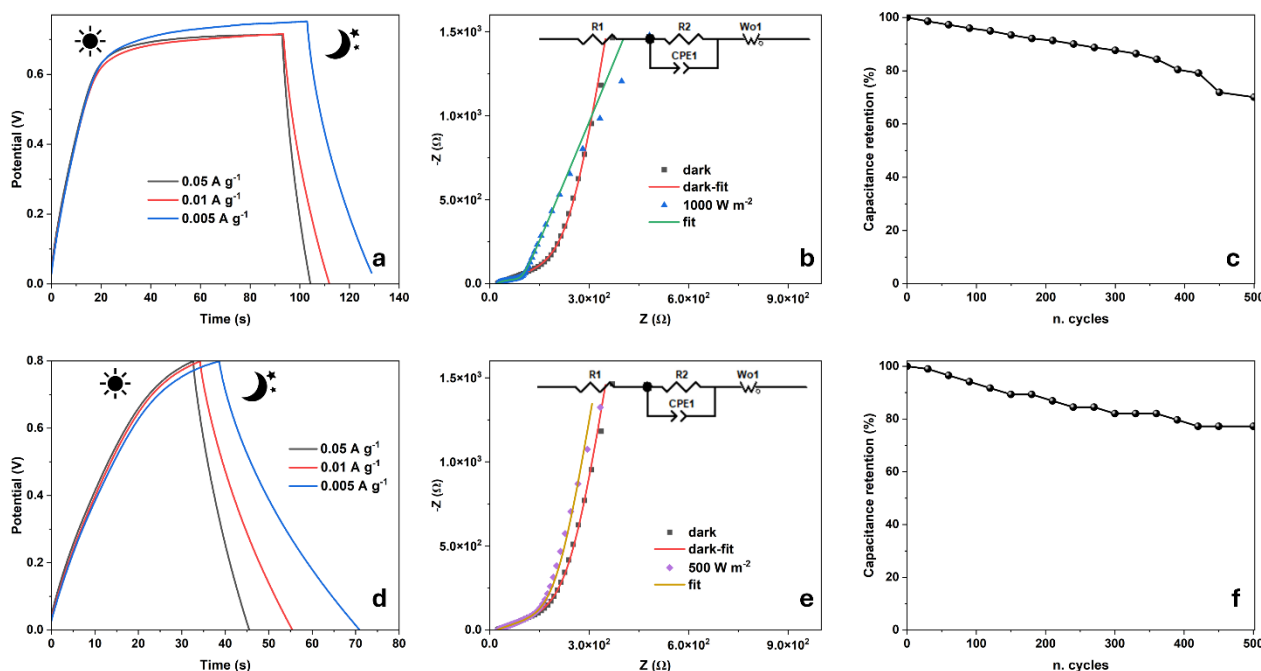


Figura 6. Cicli galvanostatici di carica e scarica (carica sotto illuminazione e scarica al buio), diagrammi di Nyquist al buio e sotto illuminazione e stabilità a 1000 W m^{-2} (a-c) e 500 W m^{-2} (d-f).

I valori di capacitanza specifica calcolati utilizzando l’equazione n.1 sono stati pari a 0.72 , 0.23 e 0.16 F g^{-1} a 0.005 , 0.01 e 0.05 A g^{-1} , rispettivamente, sotto illuminazione a 1000 W m^{-2} mentre sono stati pari a 0.83 , 0.27 e 0.20 F g^{-1} a 0.005 , 0.01 e 0.05 A g^{-1} , rispettivamente, sotto illuminazione a 500 W m^{-2} . Per questa tipologia di dispositivo i valori di C_s maggiori si ottengono a basse intensità di illuminazione, probabilmente a causa di un elevato numero di processi ricombinativi che diventano particolarmente importanti a 1000 W m^{-2} . Infatti, questo genere di dispositivi funziona in maniera differente rispetto a quelli a base di WO_3 : con l’approccio “layer by layer” è prevista, infatti, l’iniezione di carica da parte di un colorante nella banda di conduzione della TiO_2 e l’utilizzo di lacune per accumulare cariche. Le interfacce ed i fenomeni foto-elettrochimici quindi sono più complessi. I parametri delle varie interfacce estrapolate dai diagrammi di Nyquist sono riportati in Tabella 5.

Tabella 5. Parametri delle interfacce estrapolati dal circuito equivalente in Figura 6.

condizioni	R1 (Ω)	R2 (Ω)	CPE1	CPE1 n
dark	22	273	1.11E-3	0.476
1000 Wm ⁻²	22	76	3.64E-4	0.580
500 Wm ⁻²	22	224	1.27E-3	0.464

I risultati confermano quanto osservato per i valori di Cs, ovvero che ad elevata intensità luminosa (1000 W m⁻²) le resistenze legate al trasferimento di carica sono molto inferiori rispetto a condizioni di illuminazione inferiore, e questo può rendere più facili fenomeni ricombinativi che riducono le capacità di accumulo. Il dispositivo infine presenta buone stabilità dopo 500 cicli di stress sotto il simulatore in entrambe le condizioni di illuminazione testate.

11.2.5 TiO₂IJP/AD418/PEDOT-PEDOT/MIP con elettrolita gel PVA e LiClO₄ 0.1M

Viene preparato un dispositivo simile al precedente tranne per il colorante utilizzato, in questo caso appositamente sviluppato nel progetto da ICCOM, ovvero AD418. La capacità di foto-ricarica (più di 250 mV) e rilascio delle cariche accumulate sono stati valutati come in precedenza ed il risultato è riportato in Figura 6.

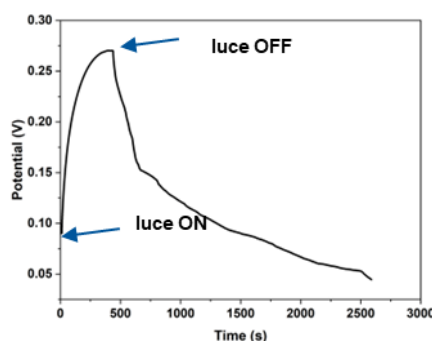


Figura 7. Misura di OCP in condizioni di buio e sotto illuminazione.

I risultati delle altre caratterizzazioni sono invece riportati in Figura 8.

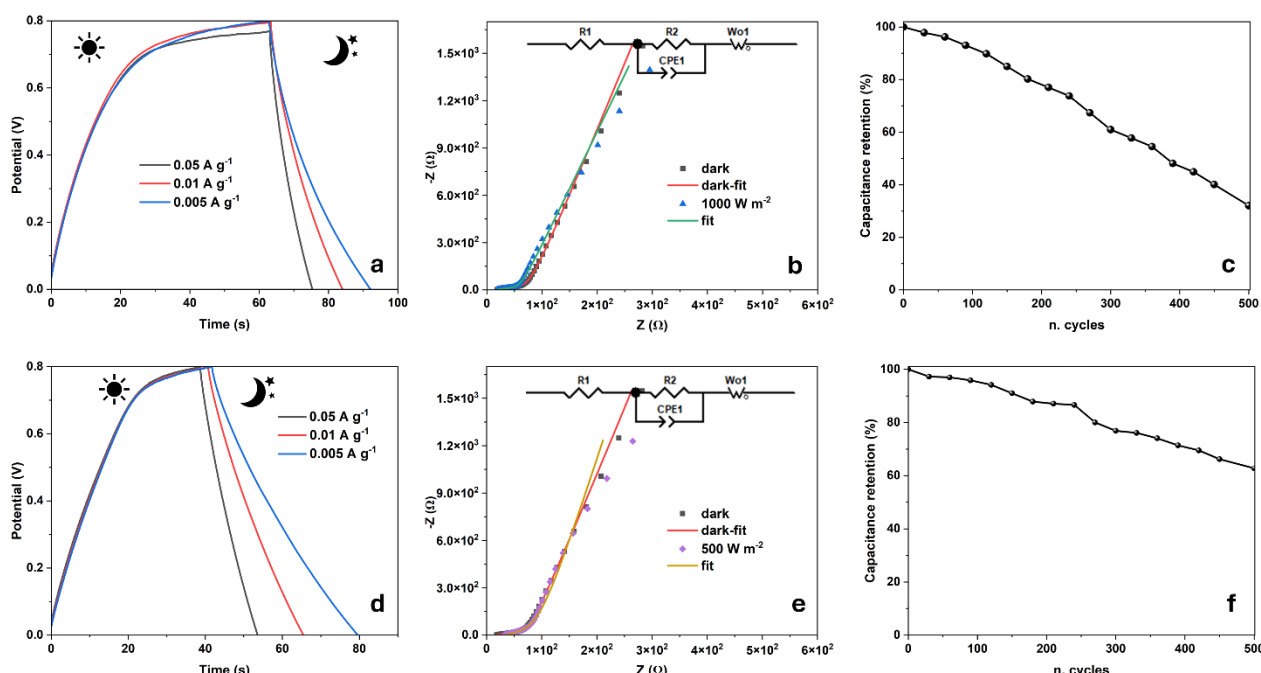


Figura 8. Cicli galvanostatici di carica e scarica (carica sotto illuminazione e scarica al buio), diagrammi di Nyquist al buio e sotto illuminazione e stabilità a 1000 W m^{-2} (a-c) e 500 W m^{-2} (d-f).

I valori di capacitanza specifica calcolati utilizzando l'equazione n.1 sono stati pari a 0.79 , 0.26 e 0.18 F g^{-1} a 0.005 , 0.01 e 0.05 A g^{-1} , rispettivamente, sotto illuminazione a 1000 W m^{-2} mentre sono stati pari a 0.95 , 0.31 e 0.24 F g^{-1} a 0.005 , 0.01 e 0.05 A g^{-1} , rispettivamente, sotto illuminazione a 500 W m^{-2} . Anche per questo dispositivo a base di un colorante organico, in condizioni di minore irradianza si ottengono maggiori valori di C_s a conferma del differente meccanismo di funzionamento di dispositivi a base di foto-elettrodi ricaricabili "layer by layer" rispetto a sistemi intrinsecamente foto-ricaricabili come il WO_3 . I parametri delle varie interfacce estrapolate sono riportati in Tabella 6.

Tabella 6. Parametri delle interfacce estrapolati dal circuito equivalente in Figura 8.

condizioni	R1 (Ω)	R2 (Ω)	CPE1	CPE1 n
dark	17	65	$1.14\text{E-}3$	0.477
1000 Wm^{-2}	17	47	$1.24\text{E-}3$	0.475
500 Wm^{-2}	33	77	$2.93\text{E-}3$	0.478

Anche in questo caso, elevate resistenze al trasferimento di carica indicano una minore probabilità di ricombinazioni sotto illuminazione di 500 W m^{-2} . Sotto stress a 1000 W m^{-2} il dispositivo si presenta poco stabile, probabilmente a causa della bassa stabilità foto-chimica dei componenti degli elettrodi e dell'elettrolita.

11.2.6 $\text{TiO}_2/\text{IJP}/\text{BTD-DTP2}/\text{PEDOT-PEDOT}/\text{MIP}$ e $\text{TiO}_2/\text{IJP}/\text{BTD-DTP2}/\text{PEDOT-rGO}$ con elettrolita gel PVA e $\text{LiClO}_4 \text{ } 0.1\text{M}$

Vengono preparati altre due tipologie di dispositivi utilizzando un altro colorante appositamente sviluppato da ICCOM, BTD-DTP2. Tuttavia, entrambi i dispositivi sembrano non funzionare come riportato nel grafico della determinazione del valore di OCP al buio e sotto illuminazione (Figura 9). Infatti, il valore di OCP ottenibile sotto illuminazione è praticamente nullo ed il tempo di scarica molto veloce. Tali risultati potrebbero essere dovuti al difficile trasferimento di cariche tra elettrodo foto ricaricabile ed elettrodo di supporto.

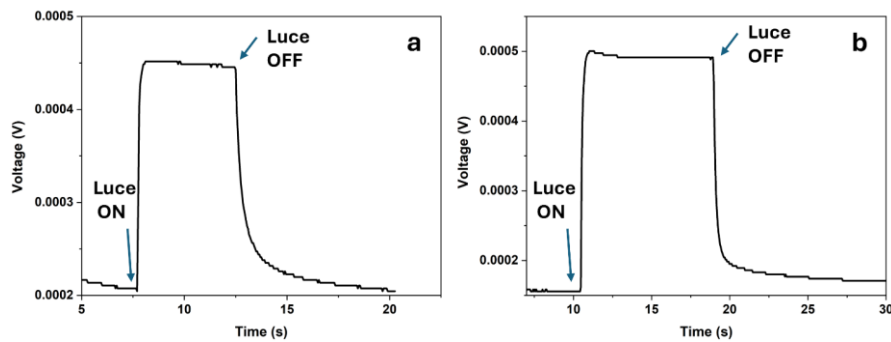


Figura 9. Misura di OCP in condizioni di buio e sotto illuminazione per a) $\text{TiO}_2/\text{IJP}/\text{BTD2}/\text{PEDOT-PEDOT}/\text{MIP}$ e b) $\text{TiO}_2/\text{IJP}/\text{BTD2}/\text{PEDOT-rGO}$.

11.2.7 Valutazione della stabilità in camera umidostatica

Tutti i dispositivi hanno mostrato un comportamento fortemente resistivo, come confermato dagli elevati valori di impedenza sia prima che dopo i test di stabilità. In Figura 10 e 11 vengono mostrati i relativi risultati ottenuti.

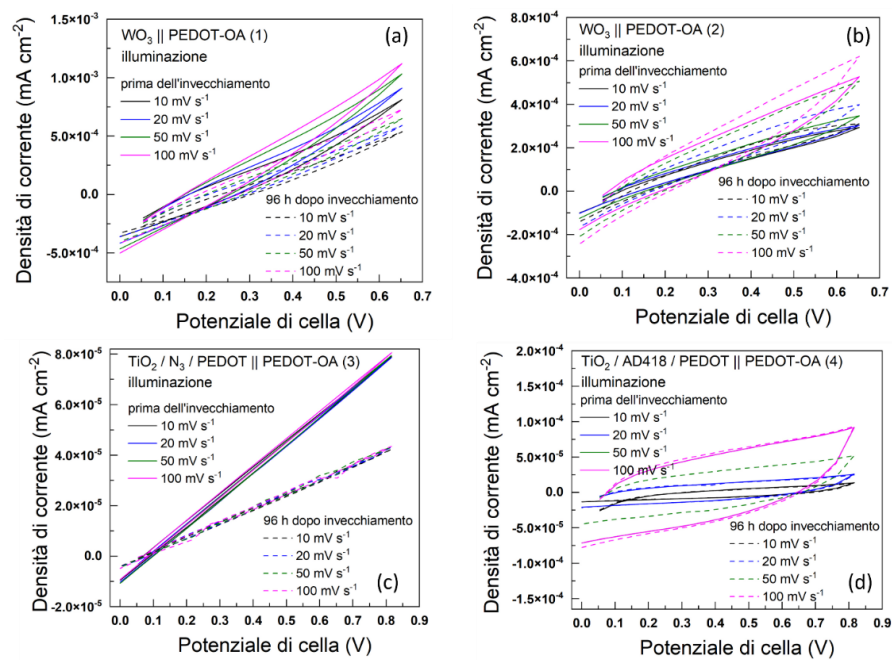


Figura 10. CV dei dispositivi effettuate a temperatura ambiente sotto illuminazione a diverse velocità nel range di potenziale (a-b) 0.0 – 0.6 e (c-d) 0.0 – 0.8 V prima e dopo invecchiamento in camera umidostatica.

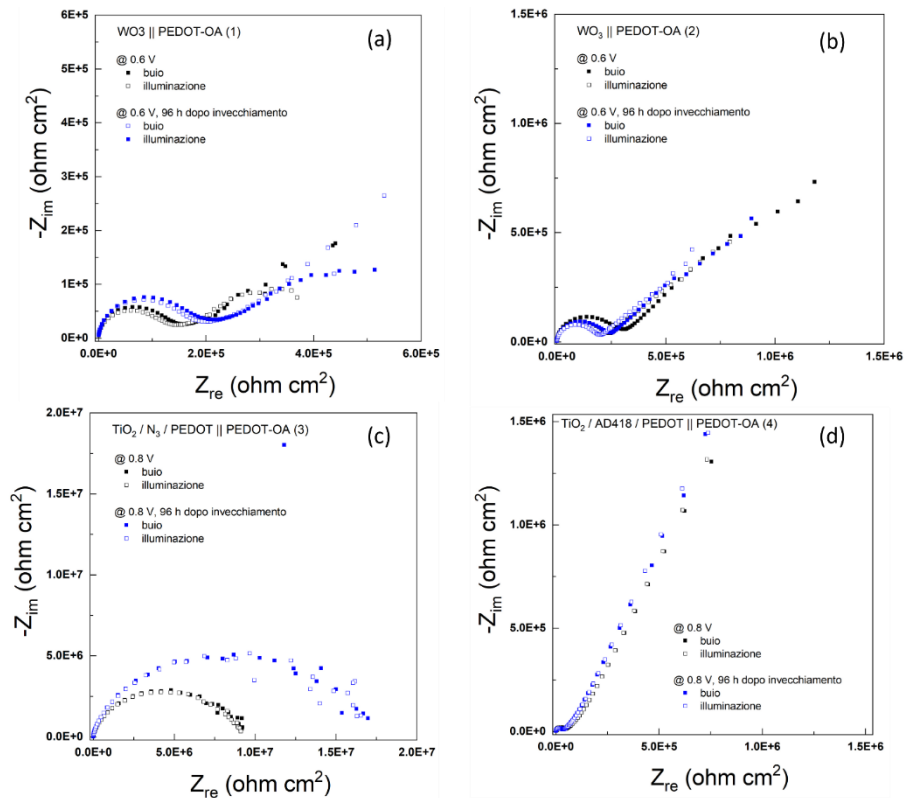


Figura 11. Diagrammi di Nyquist (100 kHz – 0.1 Hz, ac 10 mV) a 0.6 V (dispositivi 1 e 2) e 0.8 V (dispositivi 3 e 4) prima e dopo invecchiamento in camera umidostatica a 40 °C (RH 40%).

11.2.8 Valutazione della stabilità in condizioni reali (test outdoor)

La Figura 12 riporta i dati ottenuti per i tre dispositivi studiati. In tutti i casi si è osservata la presenza di una tensione di fondo, la cui entità varia a seconda del dispositivo, su cui si installa un rapido processo di carica, concomitante con l'apparire dell'irraggiamento solare, seguita da un lento processo di scarica durante le ore di buio. Si noti anche che la carica risulta proporzionale all'intensità dell'irraggiamento.

I processi di carica e scarica possono essere modellizzati da una funzione analoga a quella caratteristica della carica e scarica di un condensatore (Equazione 3). Studi sono in corso per determinare le costanti di tempo associate ai processi ed ai differenti materiali semiconduttori utilizzati nel foto-anodo.

$$V(t) = V_0 \left(1 - e^{-(t-t_0)/\tau_1} \right) \left(e^{-(t-t_0)/\tau_2} \right) \quad (3)$$

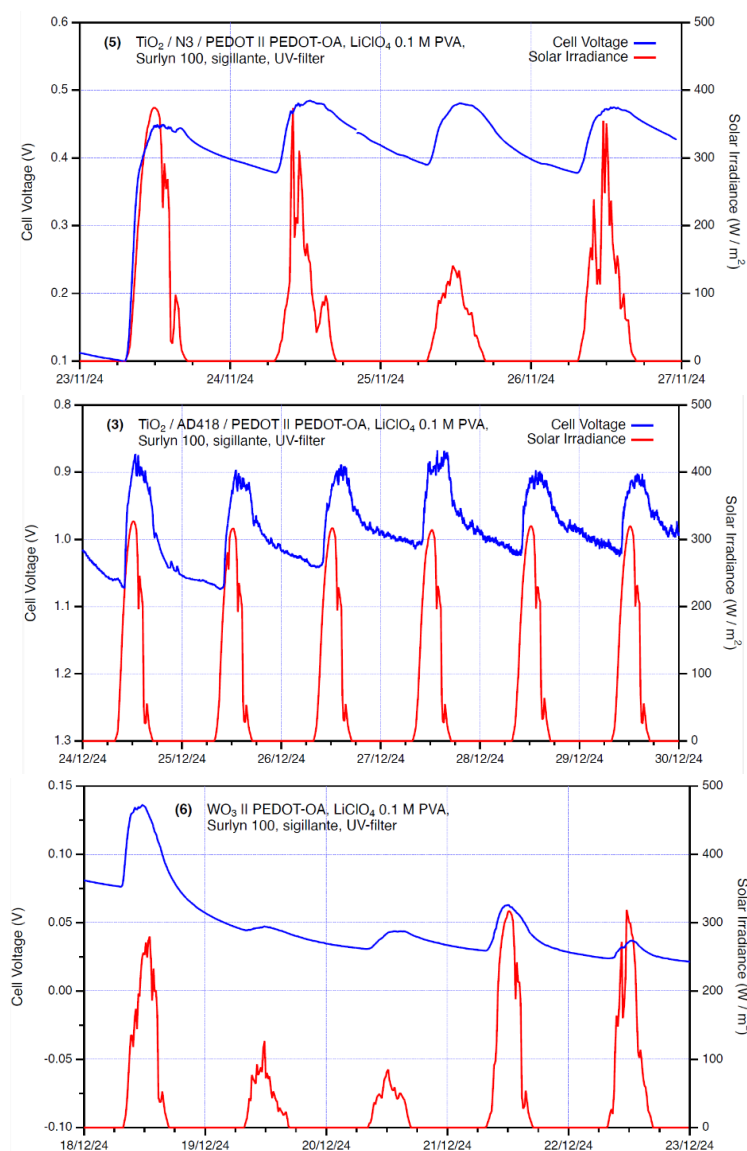


Figura 10. Andamento della tensione ai capi del dispositivo (linea blu) e della irradianza solare (linea rossa) registrato in funzione del tempo.

I dispositivi preparati con approccio “*layer-by-layer*” mostrano una buona stabilità nei test outdoor mentre il dispositivo a base di WO_3 presenta una degradazione maggiore probabilmente a causa di effetti negativi maggiormente accentuati dalla porzione di spettro solare UV.

11.2.9 Preparazione e caratterizzazione della membrana a base di alginato di sodio e relativi dispositivi a 2 terminali

Al fine di valutare la fattibilità di utilizzare la membrana sviluppata come elettrolita solido per dispositivi integrati cella solare/supercapacitore, sono stati assemblati dispositivi integrati partendo dagli elettrodi foto-ricaricabili a base di WO_3 , $\text{TiO}_2/\text{N}_3/\text{PEDOT}$ e $\text{TiO}_2/\text{AD418}/\text{PEDOT}$ ed elettrodi di supporto di PEDOT-MIP-OA descritti in precedenza. La caratterizzazione elettrochimica preliminare ha mostrato che tale membrana ha promettenti potenzialità per l’utilizzo come elettrolita solido, sebbene ulteriori sviluppi siano necessari per ottimizzarne la composizione, la morfologia e migliorare la conducibilità ionica.

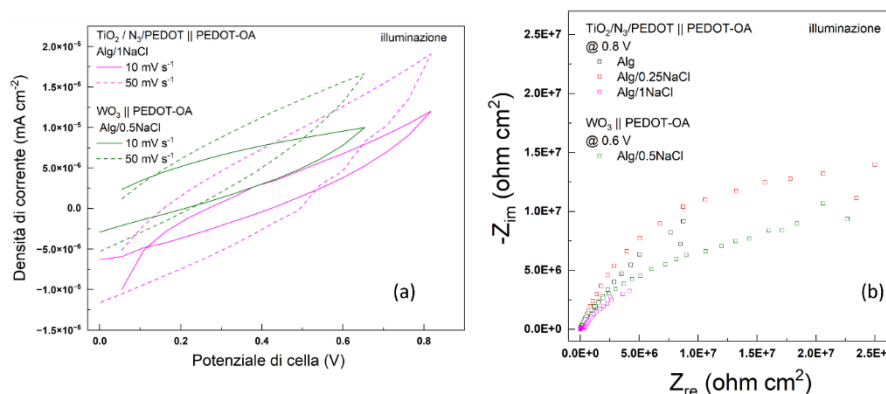


Figura 11. Caratterizzazione elettrochimica di dispositivi a 2 terminali con membrana Alg/1NaCl: a) CV, b) diagrammi di Nyquist (100 kHz – 0.1 Hz, ac 10 mV) a 0.6 V e 0.8 V.

11.3 Conclusioni

In questo documento sono state riportate le procedure di assemblaggio e caratterizzazione di differenti dispositivi integrati a 2 terminali. Per lo scopo sono stati utilizzati i materiali ottimizzati nelle precedenti LA ed elettroliti sia liquidi che allo stato solido. Nel caso di dispositivi a base di WO₃, un semiconduttore intrinsecamente in grado di foto-accumulare cariche, le capacitance maggiori sono state ottenute ad elevate irradianze vista la maggiore quantità di fotoni disponibili. Nel caso invece di dispositivi a base di elettrodi foto-ricaricabili sensibilizzati a colorante, preparati con l'approccio "layer-by-layer" sviluppato nel progetto, i valori di C_s maggiori sono stati ottenuti a minori intensità di illuminazione (500 W m⁻²) ad indicazione di una presenza più marcata di processi ricombinativi tra i materiali. Questi risultati indicano anche che tali dispositivi possono essere utilizzati in applicazioni in cui l'intensità luminosa è inferiore rispetto a quella solare presente in condizioni naturali. Le interfacce dei vari dispositivi sono state accuratamente determinate ed i risultati in termini di stabilità mostrano sistemi stabili sotto stress tramite simulatore solare. In questo caso una minore intensità luminosa corrisponde ad una maggiore stabilità. Tutte le informazioni ottenute sono state utilizzate per la preparazione dei relativi deliverable (D4.26-4.28) e sono state messe a disposizione per la realizzazione di un database e l'integrazione sulla piattaforma IEMAP. Inoltre, ISMN ha sviluppato e testato una membrana a base di alginato di sodio per il potenziale impiego come elettrolita solido sostenibile. La caratterizzazione elettrochimica preliminare ha dimostrato che tale membrana ha potenzialità interessanti. Ulteriori studi sono in corso per ottimizzarne la composizione, la morfologia e la conducibilità ionica. Infine, ISOF ha condotto test outdoor evidenziando buone stabilità per i sistemi preparati tramite approccio "layer-by-layer" rispetto a quelli a base WO₃ probabilmente a causa della maggiore degradazione legata a radiazioni UV (particolarmente accentuata in ambiente reale rispetto a quello controllato).

11.4 Prototipi

In questo Deliverable (D4.29) vengono riportati 6 prototipi di dispositivi a due terminali per la completa integrazione fotovoltaico-accumulo preparati con i materiali sviluppati nelle LA4.10 e LA4.11. In particolare, dispositivi a base di: $\text{WO}_3\text{IJP-LiClO}_4(\text{PVA})\text{-PEDOT-MIP}$; $\text{WO}_3\text{IJP-LiClO}_4(\text{H}_2\text{O})\text{-rGO}$; $\text{WO}_3\text{IJP-LiClO}_4(\text{ACN})\text{-rGO}$; $\text{TiO}_2\text{IJP/N3/PEDOT-LiClO}_4(\text{PVA})\text{-PEDOT-MIP}$; $\text{TiO}_2\text{IJP/AD418/PEDOT-LiClO}_4(\text{PVA})\text{-PEDOT-MIP}$. La procedura di preparazione e le relative proprietà elettrochimiche, delle interfacce, capacità di foto-accumulo e stabilità sono state riportate in precedenza e nei Deliverable D4.27 e D4.28.

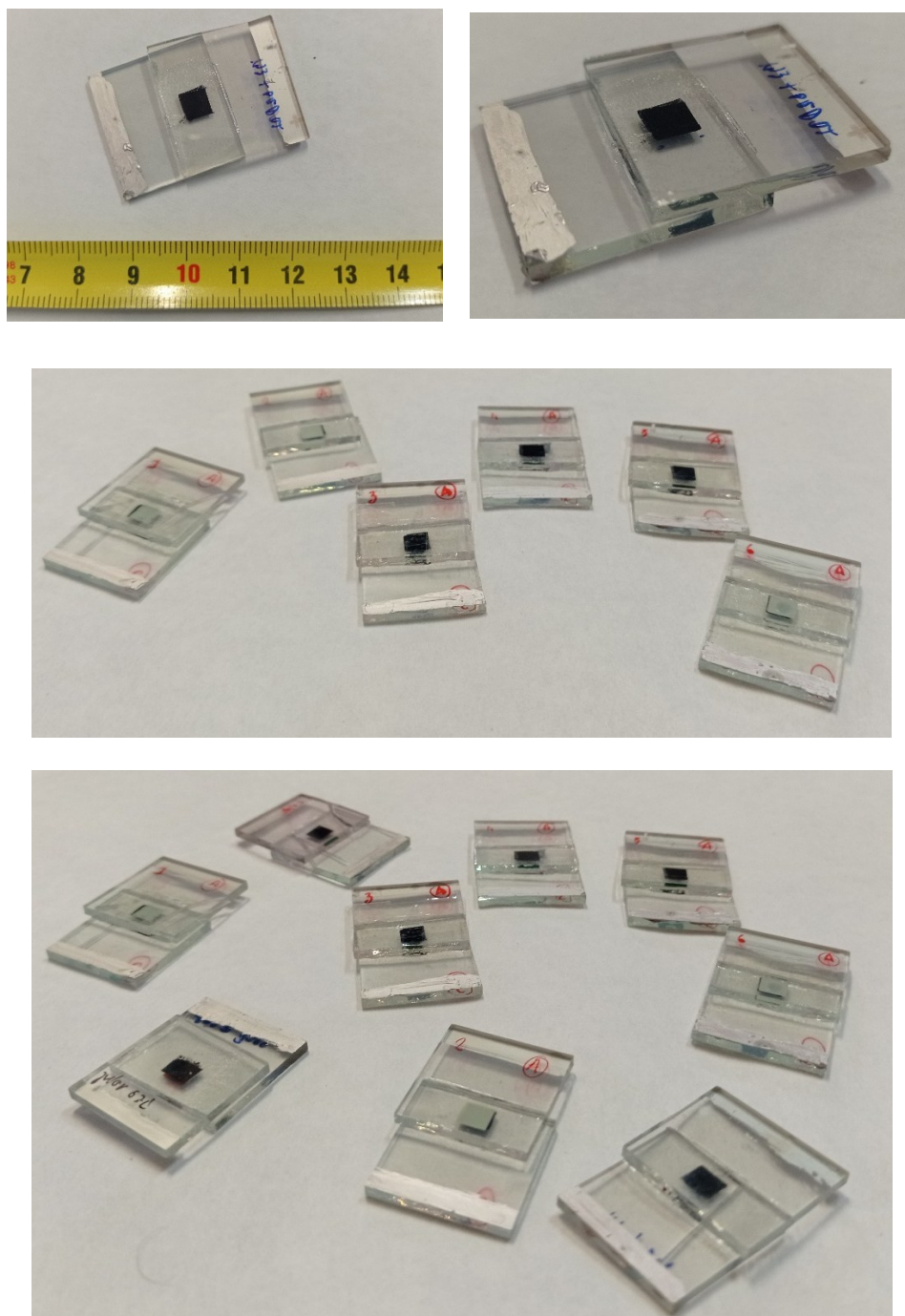


Figura 12. Prototipi di dispositivi realizzati nel deliverable.

11.5 Riferimenti bibliografici

- [1] Wright, P. V. (1975). *British Polym. J.*, 7, 319.
- [2] Vieira, D. F., & Pawlicka, A. (2010). *Electrochim. Acta*, 55, 1489.
- [3] Vieira, D. F., Avellaneda, C. O., Pawlicka, A. (2009). *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 506, 178.
- [4] Arof, A. K., Majid, S. R. (2008). *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 484, 473.
- [5] Pawlicka, A., Danczuk, M., Wieczorek, et al. (2008). *J. Phys. Chem.A*, 112, 8888.
- [6] Regiani, A. M., Machado, G. D., LeNest, J.F., et al. (2001). *Macromol. Symp.*, 175, 45.
- [7] Chelmecki, M., Meyer, W. H., Wegner, G. (2007). *J. Appl. Polym. Sci.*, 105, 25.
- [8] Andrade, J. R., Raphael, E., Pawlicka, A. (2009). *Electrochim. Acta*, 54, 6479.
- [9] Franchetti, S. M., Marconato, J. C. (2006). *Quimica Nova*, 29, 811.

11.6 Abbreviazioni ed acronimi

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

CV: *Cyclic voltammetry*, voltammetria ciclica;

EIS: *Electrochemical impedance spectroscopy*, spettroscopia di impedenza elettrochimica;

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

EDOT: 3,4-etilenediossitiolfene;

PEDOT: Poly3,4-etilenediossitiolfene;

PEDOT-MIP-OA: Poly3,4-etilenediossitiolfene ad impronta molecolare con acido ossalico

GO: *Graphene Oxide*, grafene ossido;

rGO: *Reduced Graphene Oxide*, grafene ossido ridotto;

IJP: *Inkjet printing*, stampa a getto di inchiostro;

OCP: *Open Circuit Potential*, Potenziale a circuito aperto