

Scuola di Scienze
Dipartimento di Fisica e Astronomia
Corso di Laurea in Fisica

**Caratterizzazione di fotoanodi di WO_3
mediante spettroscopia di impedenza
elettrochimica e transienti di fotocorrente**

Relatore:

Prof. Luca Pasquini

Presentata da:

Alessia Barzotti

Correlatore:

Dott. Pierpaolo Vecchi

Indice

Abstract	4
Introduzione	5
0.1 La sfida energetica	5
1 Principi di base	8
1.1 Modello a bande dei solidi cristallini: metalli, isolanti e semiconduttori	8
1.2 Tipologie di semiconduttori	11
1.3 Studio dei livelli energetici nei semiconduttori	12
1.4 La giunzione elettrodo elettrolita	13
1.5 Diagramma a bande della cella	14
2 Materiali e metodi	17
2.1 Caratterizzazione CV	17
2.2 Caratterizzazione mediante transienti di fotocorrente TPC	19
2.3 Caratterizzazione mediante spettroscopia di impedenza elettrochimica EIS	20
2.4 Proprietà strutturali ed elettroniche del WO_3	21
2.5 Composizione degli elettrodi di WO_3	23
3 Risultati e discussione	25
3.1 Preparazione apparato sperimentale	25
3.2 Test CV	27
3.3 Transienti di fotocorrente	29
3.4 Spettroscopia di impedenza elettrochimica	36
4 Conclusioni	42

Abstract

Il WO_3 , triossido di tungsteno, presenta livelli energetici favorevoli per la produzione di ossigeno nel *water splitting* e dunque è un ottimo fotoanodo. Il suo *band-gap* compreso tra 2.6 - 2.7 eV permette di assorbire parte dello spettro visibile e ciò è di particolare interesse per le applicazioni energetiche.

In questo lavoro di tesi sono stati caratterizzati due campioni di WO_3 prodotti con lo stesso metodo. Si sono effettuate delle misurazioni CV da cui si sono analizzati gli andamenti della densità di corrente. Quello che si è riscontrato è una disuguaglianza nella produzione di fotocorrente tra i due campioni. Si è provveduto quindi a sottoporre i campioni a transienti di fotocorrente. Con dei fit le cui funzioni sono formate da tre esponenziali si sono ricavati i tempi caratteristici due crescenti e uno decrescente della fotocorrente. Il primo risultava inferiore nel secondo campione mentre gli altri due erano simili tra i due campioni. La differenza principale tra i due si è vista essere la corrente di equilibrio. Il campione che produceva maggiore fotocorrente risultava anche avere corrente di equilibrio più elevata. Per giustificare questo andamento non atteso si è utilizzata la spettroscopia di impedenza. Ai dati ottenuti si è applicato un fit formato da un circuito con tre resistenze e due elementi capacitivi. Estrapolati i valori degli elementi circuitali è risultato che il campione che produceva minore fotocorrente aveva resistenze delle interfacce più elevate mentre l'elemento capacitivo della zona di svuotamento era inferiore rispetto a quello dell'altro campione.

Introduzione

0.1 La sfida energetica

Uno degli aspetti di maggiore interesse del ventunesimo secolo è il problema energetico. Con la crescita demografica e del tenore di vita medio degli individui la richiesta energetica è in costante aumento. Se nel 2017 una popolazione mondiale che sfiorava i 7 miliardi necessitava di 15 TW nel 2050 serviranno circa 30 TW per sostenere il consumo energetico dei 9 miliardi di abitanti stimati. Attualmente i combustibili fossili producono l'85% dell'energia. Tali fonti sono incompatibili con la richiesta futura sia in termini di capacità produttiva sia per quanto riguarda l'impatto ambientale. Infatti si ipotizza che gli attuali giacimenti di carbone si esauriranno in 150-400 anni, che il petrolio potrebbe venire a mancare tra meno di mezzo secolo e che i gas naturali finiranno tra 60-160 anni. Molto più urgente risulta però la questione ambientale. L'utilizzo di fonti a forte impatto come quelle fossili ha portato a una considerevole e insostenibile produzione di CO_2 , il cui livello nell'atmosfera cresce costantemente di circa 2 ppm l'anno. Tale parametro ormai è prossimo alla soglia dei 450ppm valore che determinerebbe un incremento della temperatura terrestre di 2°C con conseguente danno irreparabile all'ecosistema e alla salute dell'uomo. Occorre limitare l'utilizzo di tale fonti a favore di quelle rinnovabili e pulite. La soluzione vincente per questa sfida globale sembra poter essere l'impiego di tutte le tecnologie ad oggi disponibili che permetterebbero di produrre energia a impatto zero con l'utilizzo dell'eolico, delle correnti oceaniche, del nucleare, dell'idroelettrico e delle radiazioni solari.

La fonte che risulta essere maggiormente efficiente è quella solare che potrebbe produrre 20 TW ricoprendo un area di 816.000 Km^2 con celle solari ad efficienza del 10%.



Figura 1: Area della terra che occorrerebbe ricoprire di celle solari a efficienza del 10% per produrre 20 TW

Sebbene la generazione di energia a partire da quella solare risulta promettente occorre tenere in considerazione alcuni aspetti non trascurabili come l'alternarsi del giorno e della notte e le variazioni delle condizioni atmosferiche che potrebbero limitarne la produzione.

In particolare la ricerca oggi tende a concentrarsi sullo stoccaggio di energia pulita attraverso combustibili come l'idrogeno che oltre ad avere un grande potere energetico rispetto ai combustibili attualmente utilizzati è anche totalmente *green* dato che produce energia attraverso reazioni chimiche ed emette come scarto solo acqua.

Fuel	Energy density	
	Gravimetric (MJ/kg)	Volumetric (MJ/L)
Coal	24	–
Wood	16	–
Gasoline (petrol)	44	35
Diesel	46	37
Methanol	20	18
Natural gas	54	0.036
Hydrogen	143	0.011

Figura 2: Energia gravimetrica e densità di energia volumetrica di alcuni combustibili

L'idrogeno può essere prodotto tramite *water splitting* in *PEC devices* utilizzando elettrodi semiconduttori in celle elettrochimiche. Per limitare i costi e ridurre al minimo

la produzione di rifiuti la ricerca mira alla creazione di *PEC devices unassisted* cioè dispositivi senza un modulo fotovoltaico aggiuntivo che favorisca la reazione. Per questo scopo occorre lavorare sull' elettrodo e dunque cercare fotoanodi e fotocatodi sempre più efficienti in modo da produrre sempre più fotocorrente. Tale produzione è equivalente a una alta conversione di energia solare in energia chimica come richiesto dalle moderne esigenze.

In questa tesi si analizza il WO_3 , uno dei materiali più utilizzati come fotoanodo, cioè come elettrodo che permette l'ossidazione dell'acqua producendo ossigeno e ioni OH^- .

Sono stati messi a confronto elettrodi creati in maniera affine che risultavano produrre fotocorrenti diverse. Si è studiato le differenze sia degli andamenti temporali e sia in termini di impedenza del sistema in modo da capire il motivo per cui alcuni elettrodi sono più efficienti di altri.

Nel capitolo 1 verranno introdotti i concetti teorici di base, tra cui il modello a bande dei semiconduttori e la descrizione della giunzione elettrodo-elettrolita. Nel capitolo 2 verranno elencate e descritte le tecniche di caratterizzazione utilizzate. Infine, nel capitolo 3 verranno mostrati e discussi i risultati della caratterizzazione di questi due fotoanodi.

Capitolo 1

Principi di base

1.1 Modello a bande dei solidi cristallini: metalli, isolanti e semiconduttori

La meccanica quantistica studia la distribuzione degli elettroni in un solido. In particolare è possibile pensare a un solido come un aggregato di atomi in cui si possono analizzare i movimenti e i comportamenti degli elettroni al variare della distanza interatomica. In base all'occupazione degli orbitali possiamo classificare gli elettroni in quelli di valenza che si trovano negli orbitali esterni e quelli di *core* negli orbitali interni totalmente occupati e dunque stabili. Se due atomi inizialmente isolati iniziano ad avvicinarsi diminuendo la distanza di legame allora gli elettroni di valenza iniziano a sovrapporsi e mescolarsi dando luogo a degli orbitali molecolari.

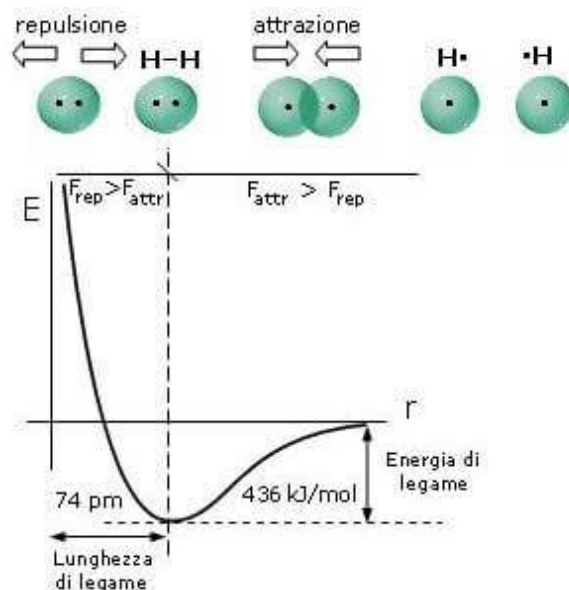


Figura 1.1: Andamento tipico dell'energia di legame, in particolare della molecola di H_2

Se invece di due atomi interagenti ne considerassimo un numero N molto elevato allora l'avvicinamento di questi comporterebbe la formazione di un corpo solido. Maggiore è il numero N minore è la differenza energetica tra i livelli. Ad N grandi questa differenza energetica comunemente chiamata *gap* diventa talmente piccola da poter essere trascurata così da avere una continuità tra i livelli. Tale continuità prende il nome di banda. Generalmente nella trattazione considereremo solamente gli elettroni di valenza che prendono parte alla creazione di tali strutture mentre si trascureranno quelli di core perché non interagendo non contribuiscono alla loro formazione. Gli orbitali di valenza che danno luogo alla omonima banda possono essere parzialmente o totalmente pieni e ciò determina le proprietà dei solidi. Anche la banda di conduzione, che è sovrapposizione di orbitali a energia maggiore degli orbitali di valenza, può essere piena o parzialmente piena. La mobilità, cioè la capacità di muoversi attraverso un mezzo, per gli elettroni sottoposti a un campo elettrico esterno, è determinata dalla presenza di orbitali vuoti nelle due bande. Spesso tra la banda di valenza e quella di conduzione si crea una separazione energetica comunemente detta *gap* energetico (Figura 1.2)

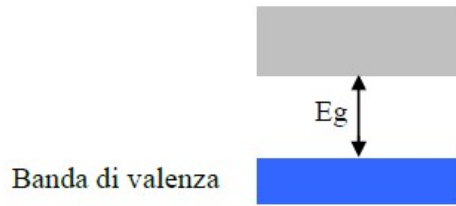


Figura 1.2: in blu banda di valenza, in grigio banda di conduzione

Le proprietà elettriche del solido cristallino dipendono dalla peculiare caratteristica della struttura a bande e dall'occupazione della banda di valenza.

In particolare nei metalli il *gap* energetico è piccolo ($\ll k_b T$) e dunque occorre una esigua quantità di energia per promuovere gli elettroni nella banda di conduzione. Differentemente se il *gap* energetico tra le due bande è elevato come nel caso degli isolanti occorre una notevole quantità di energia per la promozione degli elettroni. In questo ultimo caso spesso l'elettrone non riceve una quantità sufficiente di energia per passare nella banda di conduzione che rimarrà vuota. Infine se il *gap* energetico è inferiore a quello caratteristico degli isolanti sarà possibile fornire una quantità di energia sufficientemente elevata per saltare nella banda di conduzione solo a un numero ristretto di elettroni. Tale comportamento tipico dei semiconduttori avverrà sotto l'azione di un campo elettrico creatosi. La promozione degli elettroni alla banda di conduzione crea nella banda di valenza dei livelli vuoti dette buche o lacune che possono essere occupate da elettroni a energia inferiore, tale passaggio è l'equivalente del trasporto di una lacuna in senso opposto.

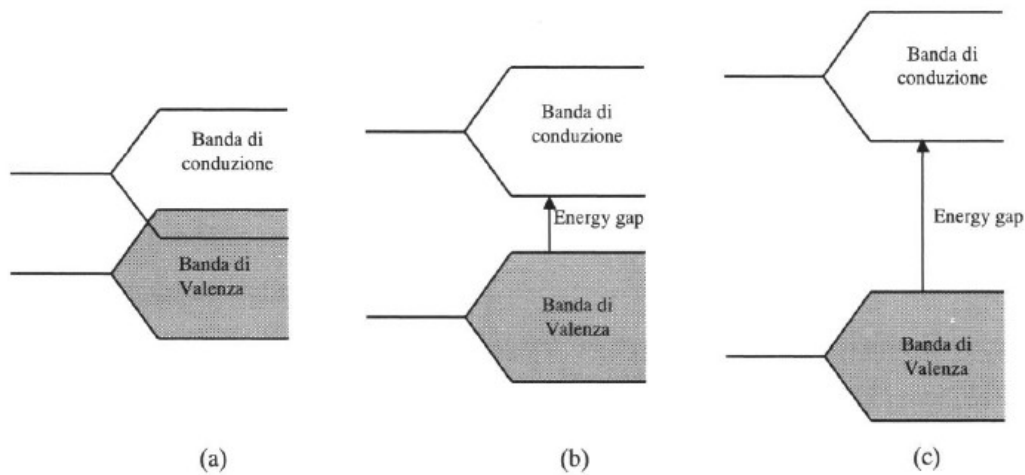


Figura 1.3: livelli energetici del solido: conduttore (a), semiconduttore (b), isolante (c)

1.2 Tipologie di semiconduttori

I semiconduttori possono essere classificati in intrinseci ed estrinseci. I semiconduttori sono intrinseci quando in seguito al passaggio di un elettrone dalla banda di valenza a quella di conduzione si crea una lacuna elettronica e quindi si ottiene un buco positivo che viene successivamente riempito da un elettrone di un atomo o di una banda adiacente. D'altra parte si osserva uno spostamento delle lacune all'interno della banda di valenza che contribuisce al passaggio di corrente. I semiconduttori che vengono detti puri hanno un numero di elettroni nella banda di conduzione pari al numero di lacune. Generalmente in un semiconduttore intrinseco gli elettroni di valenza sono utilizzati per creare i legami covalenti, quindi si trovano nella banda di conduzione solo se vengono opportunamente eccitati.

Se viene aggiunta una impurezza si verifica un drogaggio e il semiconduttore diventa estrinseco. Si definisce drogaggio di tipo n (negativo) quello con eccesso di elettroni. Questa tipologia si caratterizza per una propria banda di energia che si trova appena al di sotto della banda di conduzione. Il livello di Fermi, cioè il livello occupato di maggior energia allo zero assoluto, non è più situato a metà del *gap* di energie proibite, ma è spostato verso l'alto, cioè verso la banda di conduzione. Quindi a temperatura ambiente gli elettroni possono saltare facilmente nella banda di conduzione sotto l'azione di un

campo elettrico. Se invece il semiconduttore viene drogato in modo da ottenere un eccesso di lacune si ha carica positiva per questo viene detto semiconduttore drogato p. In questo caso il buco positivo viene riempito dagli elettroni delle bande o degli atomi circostanti in cui però si creerà un'altra lacuna. Generalmente gli elettroni che passano da una banda di valenza all'altra hanno energia di poco superiore alla banda di valenza. La creazione di un eccesso di portatori di carica positivi fa sì che il livello di Fermi si sposti verso il basso.

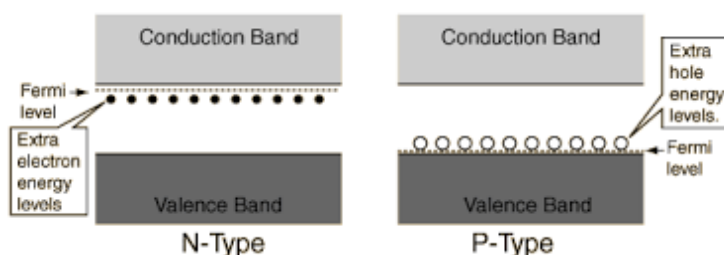


Figura 1.4: Semiconduttori di tipo n e p, variazione del livello di Fermi

1.3 Studio dei livelli energetici nei semiconduttori

Lo studio dei livelli energetici all'interno dei semiconduttori permette di approfondire in modo più preciso la struttura a bande. I livelli energetici più importanti sono quelli di valenza e quelli di conduzione dunque si procede nella ricerca dell'energia di tali bande. La probabilità che un livello di energia E sia occupato da un elettrone è descritto dalla funzione di Fermi f :

$$f = \frac{1}{[1 + \exp(\frac{E - E_f}{kT})]} \quad (1.1)$$

In cui E_f rappresenta l'energia del livello di Fermi, k rappresenta la costante di Boltzmann e T rappresenta la temperatura. Il livello di Fermi, per i casi con $T > 0$, ha una probabilità pari a $\frac{1}{2}$ di essere popolato, la stessa probabilità cresce per $E < E_f$ mentre decresce per $E > E_f$. Come descritto precedentemente nei semiconduttori drogati n il livello di Fermi si trova a metà tra il livello energetico introdotto dal drogante e la banda di conduzione, dunque molto più vicino alla banda di conduzione. Mentre se si ha un semiconduttore drogato p tale livello si trova tra quello energetico degli accettori e la banda di valenza e dunque prossimo a quest'ultima. Al buio e quindi all'equilibrio ter-

mico il potenziale elettrochimico dell'elettrone è uguale a quello della rispettiva lacuna che risulta uguale al livello di Fermi. Infatti le formule 1.2 e 1.3, che descrivono il livello di Fermi rispetto ai limiti delle bande, si eguagliano.

$$E_f = \mu_{e^-} = E_c + kT \ln \frac{n}{N_c} \quad (1.2)$$

$$E_f = \mu_{lacuna^+} = E_c - kT \ln \frac{p}{N_v} \quad (1.3)$$

Dove n è la densità degli elettroni e p la densità delle lacune. Per rompere l'equilibrio occorre illuminare il sistema, in questo modo l'energia del fotone assorbito viene dissipata per formare elettroni e lacune mentre la quantità di moto si divide tra momento dell'elettrone e vibrazioni reticolari (fononi).

Se si ha un semiconduttore di tipo n ci si aspetta che il livello di Fermi dell'elettrone n^* si discosta Δn poco da quello iniziale n_0 dato che gli elettroni fotogenerati sono in numero trascurabile rispetto a quelli generati con la ionizzazione del drogante $n^* = \Delta n + n_0 \approx n_0$.

Invece la variazione del livello di Fermi delle lacune non è trascurabile dato che all'equilibrio il loro livello è piccolo rispetto a quello generato illuminando, $p^* = (p_0 + \Delta p)$.

Una coppia elettrone lacuna può al massimo compiere un lavoro pari a:

$$W = \mu_{e^-} - \mu_{h^+} = (\text{foto} - \text{voltage}) \times e \quad (1.4)$$

1.4 La giunzione elettrodo elettrolita

Se un semiconduttore è immerso in una soluzione acquosa si assiste all'assorbimento dei gruppi OH^- o dei protoni sulla superficie. Ciò modifica la distribuzione del potenziale interno. Si assiste alla creazione di un equilibrio dinamico tra le cariche positive e negative assorbite dipendente dal pH della soluzione e dall'acidità della superficie. Quindi in base a queste condizioni la carica totale netta assorbita può essere negativa, positiva o nulla. Il pH in cui la carica assorbita è nulla è detto punto di carica zero (PZC) del semiconduttore. Come si può vedere nella figura 1.5 sulla superficie del semiconduttore sono presenti sia elettroni o lacune intrappolati negli stati superficiali, sia gli ioni assorbiti (OH^- o protoni) provenienti dalla soluzione.

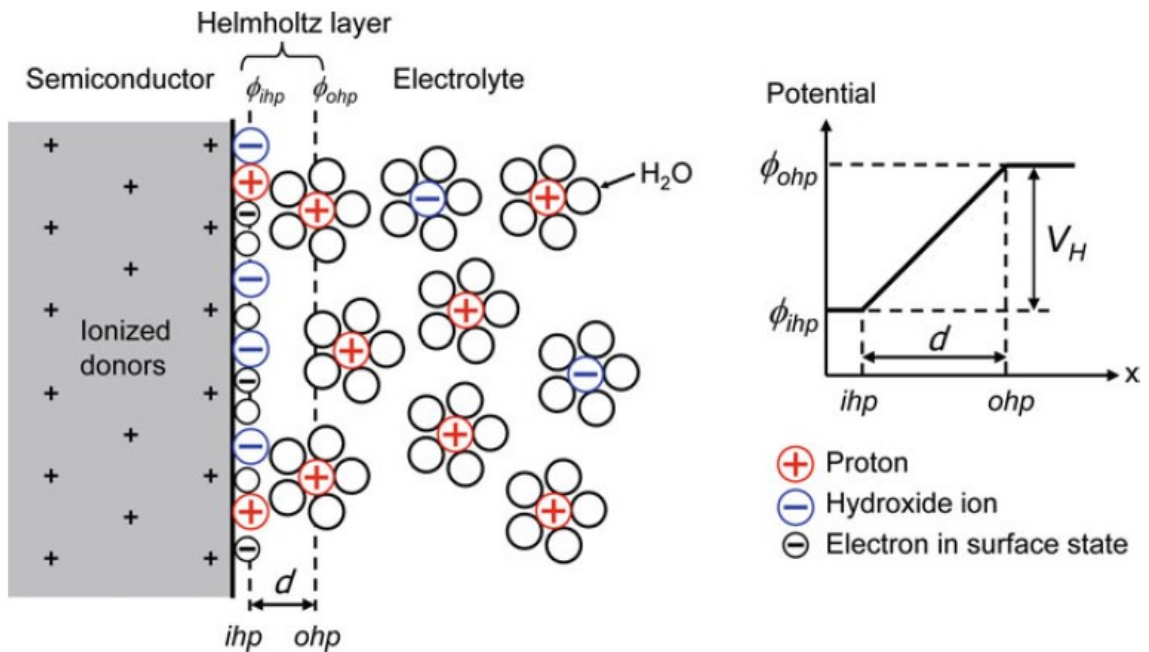


Figura 1.5: Schema dell'interfaccia semiconduttore elettrolita e dello strato di Helmholtz. Lo strato interno di Helmholtz (ihp) è costituito da ioni H^+ e OH^- assorbiti sulla superficie del semiconduttore. Lo strato di carica più esterno segna la distanza minima a cui si possono avvicinare gli ioni in soluzione a causa delle molecole d'acqua che li circondano.

1.5 Diagramma a bande della cella

I meccanismi che avvengono all'interno della cella fotoelettrochimica vengono descritti dal diagramma di bande della stessa. Si riporta il diagramma a bande di una cella che presenta fotoanodo di tipo n, come il WO_3 , e controlettrodo metallico.

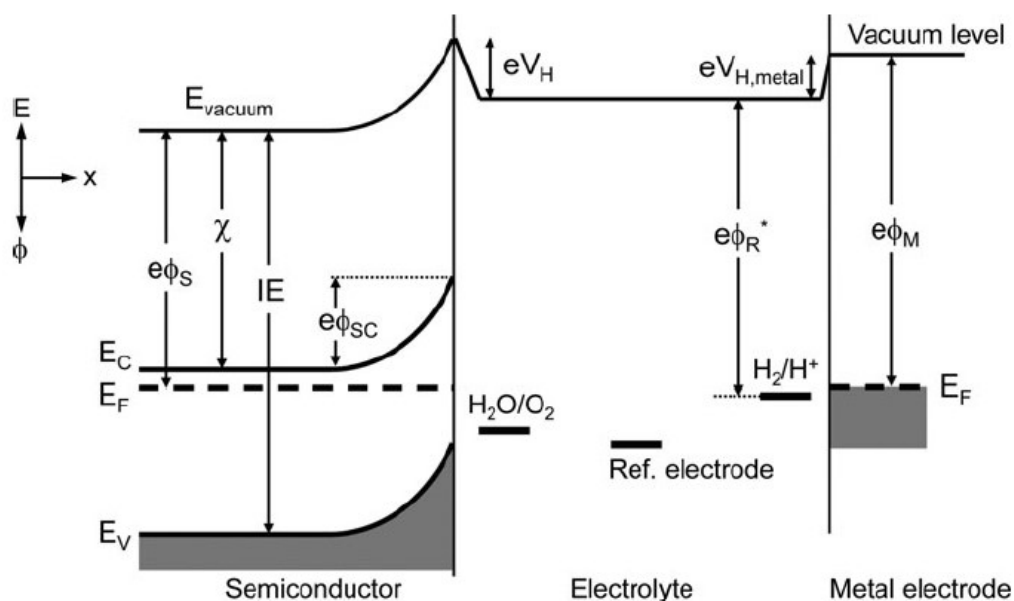


Figura 1.6: Diagramma a bande di una cella elettrolitica con fotoanodo di tipo n e controlettrodo metallico.

L'energia di riferimento considerata è quella di un elettrone nel vuoto a distanza finita. Questa risulta variare se viene applicato un campo elettrico come diretta conseguenza della convenzione secondo cui il potenziale chimico (energia di Fermi) degli elettroni deve rimanere costante in tutto il sistema in condizioni di equilibrio. Tale livello è stato rappresentato come una linea orizzontale dal momento che nell'elettrolita si assume non essere presente alcun campo elettrico.

Teoria ed esperimenti stimano l'energia standard di riduzione tra 4,3 e 4,85 eV al di sotto del livello di energia nel vuoto.

Le grandezze fondamentali del semiconduttore sono la posizione delle bande, l'entità del loro piegamento e la differenza tra E_C e E_F . Quest'ultima dipende dalla concentrazione degli elettroni liberi nel *bulk*. Il diagramma a bande mostra direttamente se una certa reazione di ossidazione o riduzione è termodinamicamente favorita e può dunque avvenire sulla superficie del semiconduttore. Nell'esempio della Fig. 1.6 le lacune fotogenerate sono in grado di ossidare l'acqua solo se l'energia di reazione H_2O/O_2 è posizionata al di sopra del limite superiore della banda di valenza. Allo stesso modo, solo gli elettroni con un'energia maggiore di quella di reazione H_2/H^+ possono ridurre

le relative specie nella soluzione elettrolitica. Misurando il potenziale (ovvero l'energia di Fermi) del semiconduttore rispetto all'elettrodo di riferimento, si può determinare la sua potenza ossidante o riducente.

Una zona particolarmente interessante è quella di svuotamento che si crea quando un semiconduttore viene messo in contatto con un metallo o un altro semiconduttore. Se entrambi i materiali hanno livelli di Fermi (cioè potenziali elettrochimici) diversi, la carica viene trasferita tra i due fino a quando non viene stabilito un equilibrio. Generalmente i livelli di energia di questi stati superficiali sono al di sotto del minimo della banda di conduzione e gli elettroni liberi tendono ad occuparli. I donatori ionizzati, da cui gli elettroni liberi sono stati creati, rimangono sotto il *bulk*, dove formano una zona di svuotamento. Quindi si forma un campo elettrico e la carica si trasferisce nel *bulk* fino a che la barriera di potenziale non diventa troppo grande. A questo punto si stabilisce un equilibrio dinamico a cui non avviene alcun trasporto di elettroni.

Nel caso in cui un potenziale positivo, rispetto all'elettrodo di riferimento, viene applicato a un semiconduttore di tipo n si ottiene un incremento del valore della zona di svuotamento e dunque un piegamento delle bande.

Se il sistema considerato viene posto sotto illuminazione il livello di Fermi si innalza e la zona di svuotamento si abbassa. Vicino all'interfaccia semiconduttore elettrolita il livello di Fermi si divide in livelli intermedi per gli elettroni e le lacune.

Capitolo 2

Materiali e metodi

2.1 Caratterizzazione CV

Le misurazioni di corrente-tensione sono la tecnica più importante per determinare le caratteristiche prestazionali di fotoanodi (dove avviene l'ossidazione dell'acqua) o di fotocatodi (dove avviene la riduzione dell'acqua) per il *water splitting*, cioè la reazione chimica in cui l'acqua viene scissa in ossigeno e idrogeno. Esse permettono di ottenere rapidamente informazioni sulla densità della fotocorrente, sull'efficienza di conversione dell'energia e sulla corrente di buio in funzione del potenziale applicato. Consentono di conoscere il segno della fotocorrente in modo da poter determinare se è anodica o catodica. Inoltre si determina il potenziale della fotocorrente, le limitazioni del trasporto di elettroni rispetto a buche nei casi di illuminazione anteriore e posteriore e gli effetti di ricombinazione. Le misurazioni vengono effettuate conoscendo la fotocorrente al variare del potenziale con una velocità di scansione costante, solitamente compresa tra 1 e 50 mV/s. Si eseguono le misurazioni al buio, in condizioni di illuminazione costante o accendendo e spegnendo l'illuminazione a frequenza fissata. Generalmente all'aumentare del potenziale la corrente di buio è nulla. All'aumentare del potenziale, poi, superata una certa soglia di potenziale, inizia ad incrementare velocemente, indicando l'ossidazione elettrochimica dell'acqua in superficie. Ciò è dovuto ad una maggiore concentrazione delle lacune nella banda di valenza dato che il livello di Fermi inizia ad avvicinarsi alla banda di valenza nella regione superficiale. Quando invece l'elettrodo viene illuminato si ottiene una corrente non nulla a potenziali molto più bassi e in questo caso si parla di

fotocorrente, poichè è dovuta interamente all'assorbimento di luce e la conseguente generazione di portatori di carica. In questo caso viene prodotta una fotocorrente positiva come previsto per un fotoanodo di tipo n. Il potenziale settato risulta molto maggiore di quello della *flat band* e ciò è dovuto alla cinetica lenta di ossidazione e alla ricombinazione delle cariche.

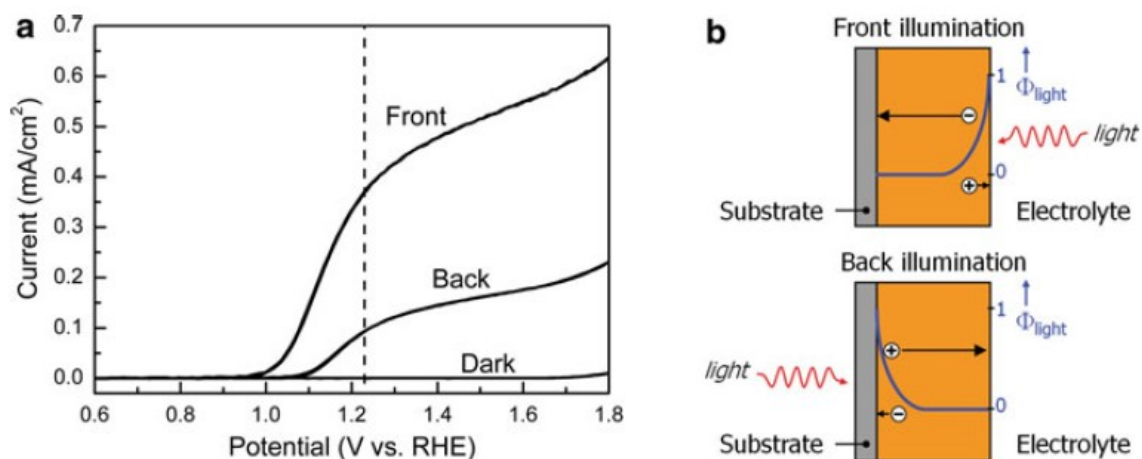


Figura 2.1: (a) curva corrente-voltaggio tipica al buio, sotto illuminazione frontale e posteriore; (b) differenza tra i due tipi di illuminazione di un sottile film di un fotoanodo o di un fotocatodo

Se l'intensità della luce incidente è nota, l'efficienza di conversione dell'energia può essere calcolata dalla densità di fotocorrente. Se si assume che il 100% della fotocorrente viene effettivamente utilizzata per il *water splitting*, si ottiene anche l'efficienza della conversione solare-idrogeno che è:

$$\mu = \frac{J_{photo}(V_{redox} - V_{bias})}{P_{luce}} \quad (2.1)$$

Si nota inoltre che la fotocorrente prodotta da illuminazione del *front-side* è molto più grande di quella di illuminazione del lato posteriore e dunque esiste una dipendenza tra la direzione di illuminazione e la capacità degli elettroni o delle lacune di movimento. Sotto illuminazione frontale, la maggior parte della luce viene assorbita vicino all'interfaccia semiconduttore elettrolita. Ciò significa che gli elettroni fotogenerati devono viaggiare a distanze maggiori prima di raggiungere l'interfaccia rispetto alle lacune fotogenerate. Per quanto riguarda l'illuminazione posteriore la situazione è invertita.

2.2 Caratterizzazione mediante transienti di fotocorrente TPC

I transienti di fotocorrente sono delle misurazioni che si prendono accendendo e spegnendo la fonte di luce in modo intermittente. Si riescono ad apprezzare delle piccole variazioni della corrente in *dark* e della fotocorrente e ciò può aiutare a determinare la fotocorrente *on set potential*.

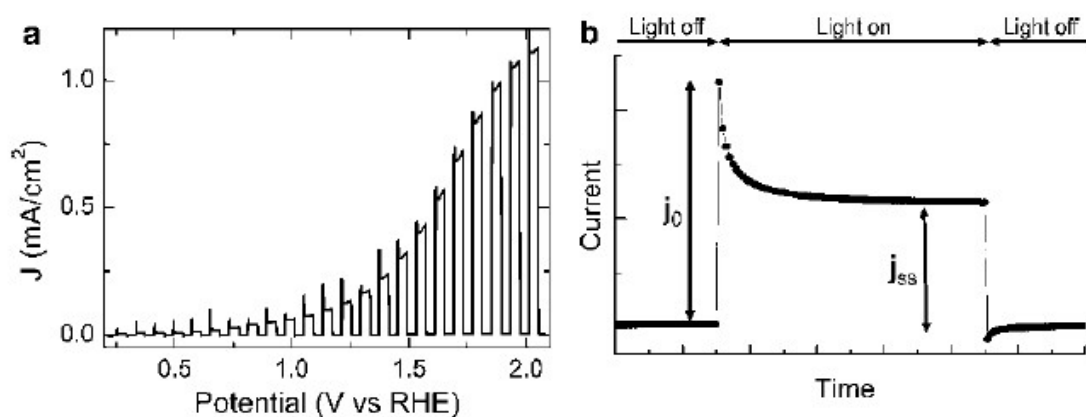


Figura 2.2: Esempi di grafici di transienti di fotocorrente

Quando la luce è accesa, la fotocorrente sale istantaneamente al suo valore di picco (j_0). Dopo decade a un valore pari allo stato stazionario (j_{ss}) dato che parte degli elettroni e delle lacune fotogenerati ricombinano. Questa ricombinazione può essere dovuta all'accumulo di lacune vicino alla superficie, all'accumulo di elettroni nella banda o all'intrappolamento di elettroni o lacune negli stati superficiali. La tecnica utilizzata è stata quella della cronoamperometria. Si imposta il potenziale, si alimenta il laser in modo da avere luce pulsata e si acquisisce nel tempo il segnale di fotocorrente generato dal campione in esame. Poiché si hanno comportamenti capacitivi alle interfacce si ottengono dei transienti di fotocorrente in funzione del tempo che hanno un andamento esponenziale.

2.3 Caratterizzazione mediante spettroscopia di impedenza elettrochimica EIS

La tecnica denominata spettroscopia di impedenza o EIS (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*) consente di caratterizzare i sistemi elettrochimici. Con essa si può misurare la risposta in corrente o in tensione di un sistema sottoposto a una stimolazione tramite un segnale di tensione alternato, generalmente sinusoidale. Nel caso in cui l'ampiezza del segnale non è troppo elevata è possibile approssimare la risposta come lineare secondo la legge di Ohm:

$$Z(\omega) = \frac{\Delta V(\omega)}{I(\omega)} \quad (2.2)$$

La risposta $Z(\omega)$ è l'impedenza del sistema in funzione della frequenza del segnale, consistente in un numero complesso con modulo e fase. La fase rappresenta lo *shift* rispetto al segnale che è stato applicato. Si può visualizzare l'andamento delle due componenti in funzione della frequenza del segnale con i grafici di Bode.

Invece con i diagrammi di Nyquist viene graficata la parte immaginaria in funzione della parte reale, anche se si perde la diretta dipendenza delle due grandezze dalla frequenza.

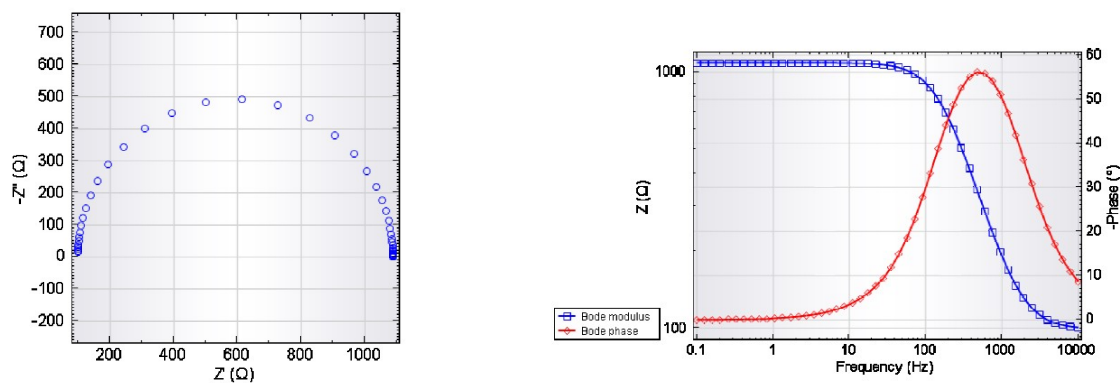


Figura 2.3: A sinistra un tipico diagramma di Nyquist e a destra un tipico diagramma di Bode

I dati estrapolati da una EIS vengono interpretati applicando un modello di circuito equivalente. Tali circuiti generalmente sono costituiti da elementi circuitali passivi come resistenze, capacità e induttanze in serie e/o in parallelo. Se si esegue un *fit* sui

dati misurati si riesce a valutare l'aderenza del modello. Se il modello risulta adeguato si estraggono dal *fit* i valori degli elementi circuitali che permettono di dare una interpretazione fisica ai dati ottenuti.

La resistenza è caratterizzata da una impedenza indipendente dalla frequenza e presenta solo la parte reale che è pari a R . Essendo la tensione applicata ai capi in fase con la corrente non si determina uno *shift* della fase e dunque nel grafico di Bode il modulo di Z è costante e la fase è nulla. Nel modello di una cella elettrochimica la resistenza rappresenta la resistenza dell'elettrolita o del materiale costituente il campione e i contatti del circuito. Nel caso in cui sia posta in parallelo ad un condensatore descrive invece l'interfaccia tra i diversi materiali.

Il condensatore ha una impedenza che dipende dall'inverso della frequenza secondo la legge $Z = \frac{1}{j\omega C}$ e non presenta la parte reale. Nel grafico di Bode contribuisce al modulo di Z in maniera modica per alte frequenze e cospicua per basse frequenze. Idealmente si ha uno sfasamento di 90° tra corrente e tensione applicata. Il condensatore solitamente si trova in parallelo con una resistenza e rappresenta un'interfaccia.

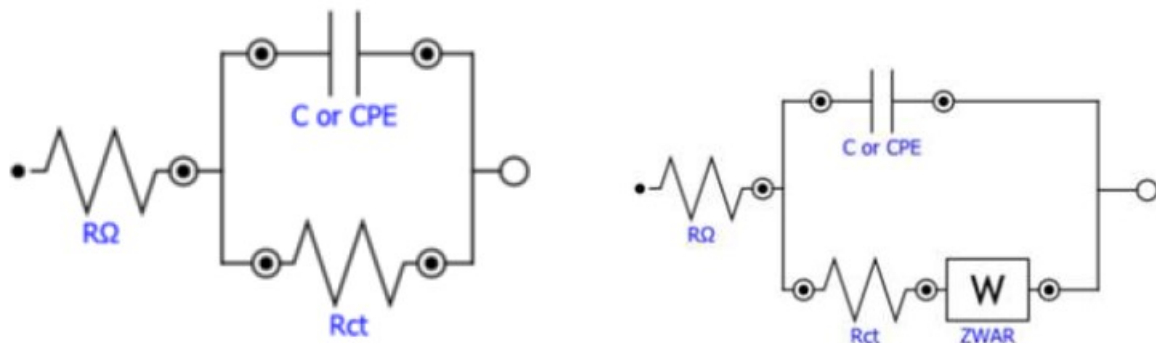


Figura 2.4: Esempi di circuiti equivalenti

2.4 Proprietà strutturali ed elettroniche del WO_3

Il WO_3 o triossido di tungsteno, è una molecola formata da ossigeno e tungsteno. Risulta stabile in condizioni acide ($\text{pH} < 4$) e presenta livelli energetici favorevoli per la produzione di ossigeno nel *water splitting* e dunque si propone come ottimo fotoanodo. Questo

impiego sarebbe però ostacolato dalla mancanza di livelli energetici per la riduzione dell'acqua ad idrogeno e occorre dunque creare delle eterogiunzioni.

In natura si presenta con una coordinazione ottaedrica e mostra diverse fasi cristalline a seconda della temperatura, pressione e condizioni di preparazione. Allo stato cristallino nell'intervallo tra 900°C e -180°C il WO_3 possiede cinque fasi che si modificano nel seguente ordine: tetragonale, ortorombica, monoclini, triclini, monoclini. A temperatura ambiente, per esempio, si trova sotto forma monoclina, come in figura 2.5.

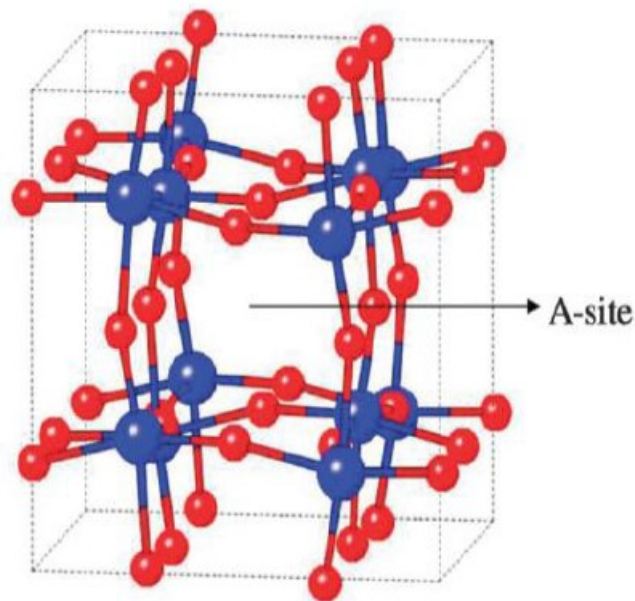


Figura 2.5: Struttura monoclina del WO_3 a temperatura ambiente

La sua struttura a bande è rappresentata nella figura 2.6 in cui si può apprezzare come la banda di valenza sia formata nella parte superiore dai 2p dell'O, mentre nella parte inferiore si distingue un contributo derivante dai 5d del W. La parte sottostante della banda di conduzione è formata dagli orbitali 5d del W e in parte dai 6s del W.

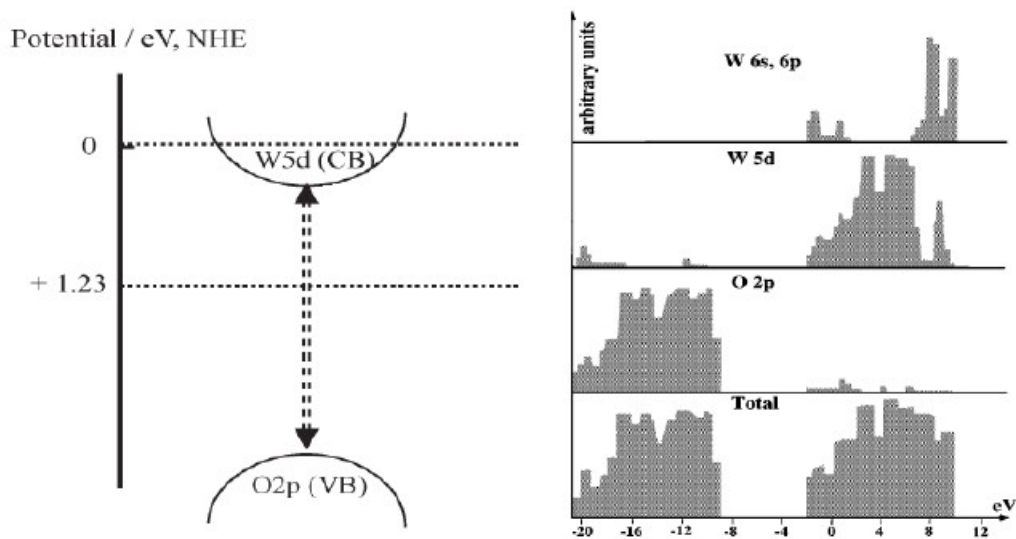


Figura 2.6: Livelli energetici per la banda di valenza e di conduzione

Il *band-gap* ricavato sperimentalmente è pari a 2.6 - 2.7 eV e permette di assorbire parte dello spettro visibile.

2.5 Composizione degli elettrodi di WO_3

Il campione preso in esame è formato da uno strato di vetro ricoperto da FTO (Fluorine doped Tin Oxide) cioè ossido di stagno con l'aggiunta di atomi di fluoro che lo rendono conduttivo. Sopra a questo substrato trasparente si deposita l'elettrodo WO_3 . La scelta della sovrapposizione degli strati dipende dall'utilizzo che ne vogliamo fare. In questo caso essendo un fotoanodo, dove avviene l'ossidazione, ciò che ci interessa è che gli elettroni scendano energeticamente e quindi dobbiamo scegliere la successione degli strati posizionandoli con banda di conduzione decrescente.

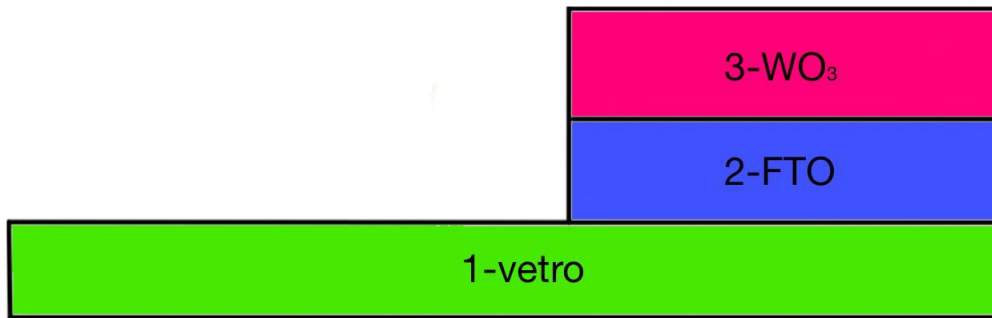


Figura 2.7: Schema del campione. Si possono notare i tre materiali utilizzati e le due eterogiunzioni che formano.

Capitolo 3

Risultati e discussione

3.1 Preparazione apparato sperimentale

Il *setup* sperimentale è composto da una cella a tre elettrodi che viene riempita con l'elettrolita, così questo entra in contatto con il campione e si crea la giunzione elettrodo-elettrolita. L'elettrolita utilizzato è l'acetato 0.2M con pH 5.

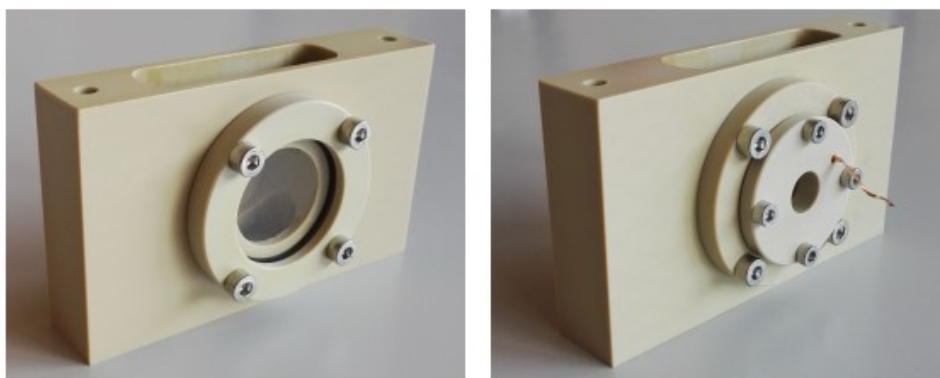


Figura 3.1: Cella fotoelettrochimica

Nella cella si trova una finestra in quarzo attraverso la quale è possibile illuminare il campione di WO_3 . Questo viene posizionato all'interno e messo a contatto con l'elettrodo con del nastro di rame conduttivo e della pasta conduttiva di argento.

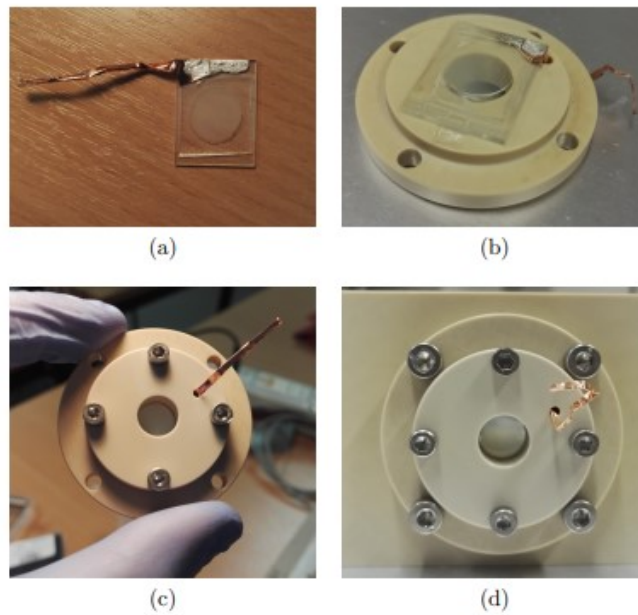


Figura 3.2: Sequenza di montaggio

Per stagnare lo spazio tra il campione e la cella si utilizza una guarnizione di PDMS, un polimero particolarmente utile a tale scopo.

Il controelettrodo utilizzato è un filo di platino che viene immerso nella soluzione. L'elettrodo di riferimento è composto da AgAgCl, ovvero argento con aggiunta di cloruro di argento. E' stato scelto perché produce una reazione chimica con cinetica molto rapida con le soluzioni clorurose permettendo di trascurare l'interfaccia capacitiva con la soluzione.

La sorgente di illuminazione è il laser formato da una cavità con due specchi, un semiconduttore e della luce che si riflette tra essi e consente l'emissione stimolata di luce coerente e monocromatica.

Per completare l'allestimento dell'apparato sperimentale sono anche necessari due specchi e una lente divergente che amplifica il piccolo *spot* del laser per convogliarlo totalmente sulla superficie del campione.

Il laser viene comandato tramite il *software* Taiko PDL M1. Sempre tramite pc si può anche selezionare la potenza in uscita e la *repetition rate* cioè la frequenza. Per l'esperimento si setta il valore a 100MHz ovvero vengono dati impulsi ogni 10ns. Inoltre tramite la funzione di *gating* è possibile dare impulsi per tenere acceso il laser o spe-

gnerlo. In particolare ad un *input* di 5V corrisponde il segnale acceso e a un *input* di 0V corrisponde quello spento. La modalità *burst* si usa per studiare l'andamento della corrente nel tempo quando si accende o si spegne il laser. Nella modalità *pulsed* il laser rimane sempre acceso e questo ci è utile per indagare i valori delle resistenze e della capacità durante l'illuminazione.

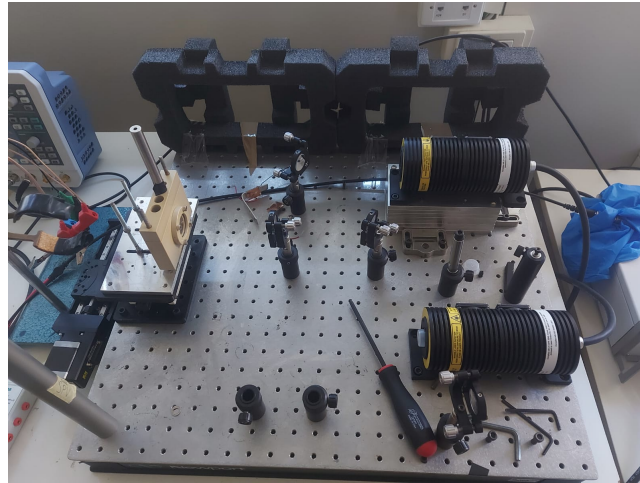


Figura 3.3: Apparato sperimentale

3.2 Test CV

Si sono effettuate delle misure CV da cui sono stati analizzati gli andamenti delle densità di corrente in funzione dei potenziali in condizioni di buio e sotto tre diverse illuminazioni a $155\mu\text{W}$, $761\mu\text{W}$ e 1.5 mW . La caratterizzazione CV del primo campione e del secondo campione sono rappresentate rispettivamente in Figura 3.4 e in Figura 3.5 .

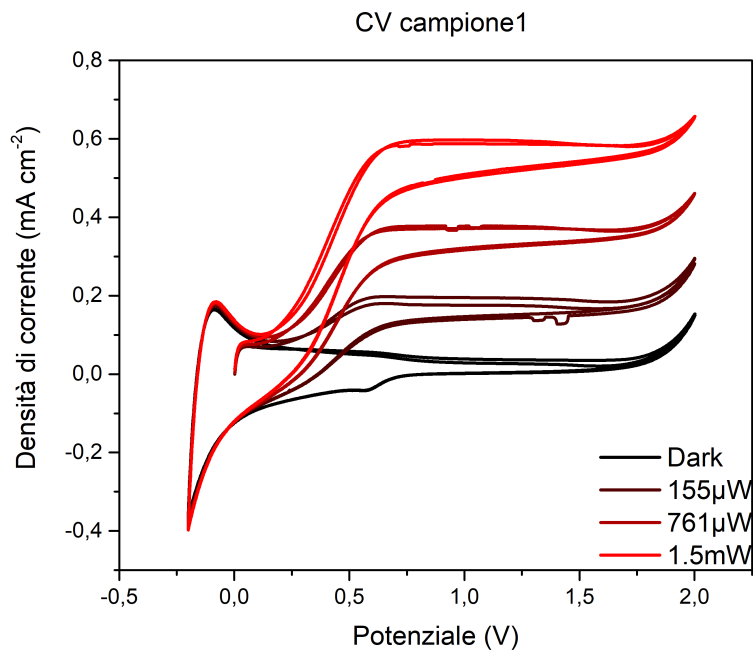


Figura 3.4: Caratteristica CV primo campione

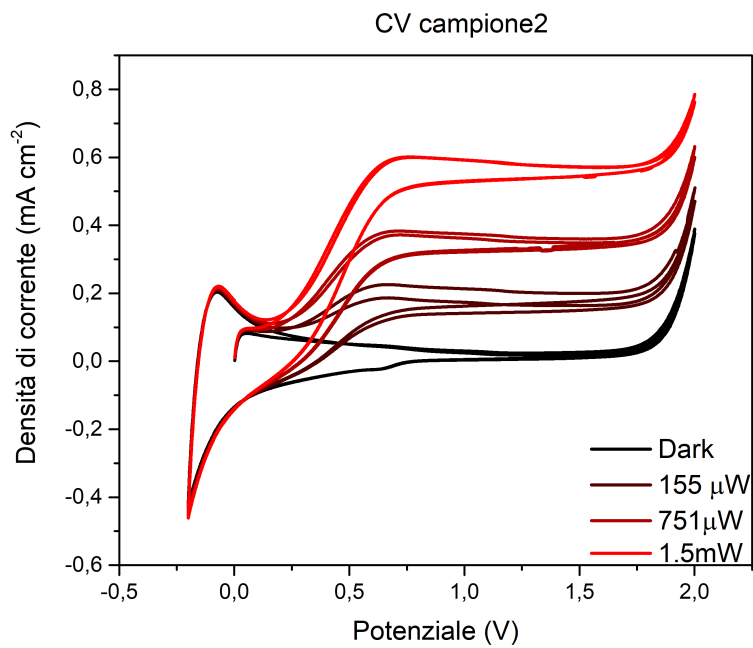


Figura 3.5: Caratteristica CV secondo campione

Si osserva che in dark il sistema si comporta come una giunzione Mott Schottky e dunque si ha in un primo momento corrente nulla e a 1.7V inizia la conduzione. Quando

i campioni sono illuminati invece si nota che il passaggio di corrente inizia a potenziali molto inferiori rispetto a quelli ottenuti al buio. In particolare si ha passaggio di corrente a partire da 0.2V.

Si osserva inoltre che la densità di corrente ha un andamento lineare in funzione dell'intensità luminosa incidente, come si può apprezzare nella Figura 3.6 in cui si mostrano gli andamenti a 1.5V.

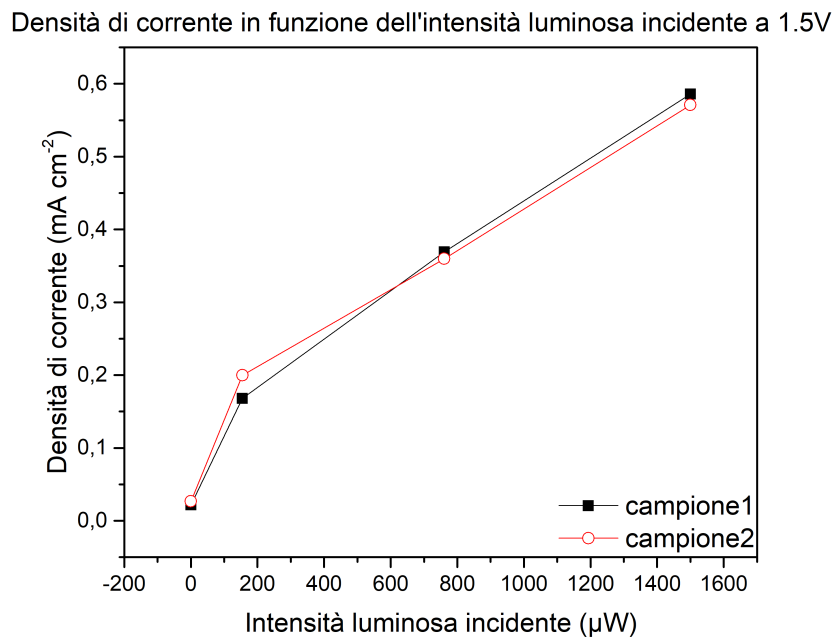


Figura 3.6: Grafico densità di corrente in funzione dell'intensità luminosa incidente

3.3 Transienti di fotocorrente

Dopo aver fatto le misurazioni CV si è deciso di studiare il comportamento dei due campioni sotto illuminazione e in particolare si è andato ad esaminare l'andamento della fotocorrente prodotta allo scorrere del tempo. Questo è stato proposto vista l'anomalia nella produzione di fotocorrente diversa tra i due campioni, similmente fabbricati, dai quali non ci si aspettava tale discrepanza. Tale differenza può essere notata nella Figura 3.7.

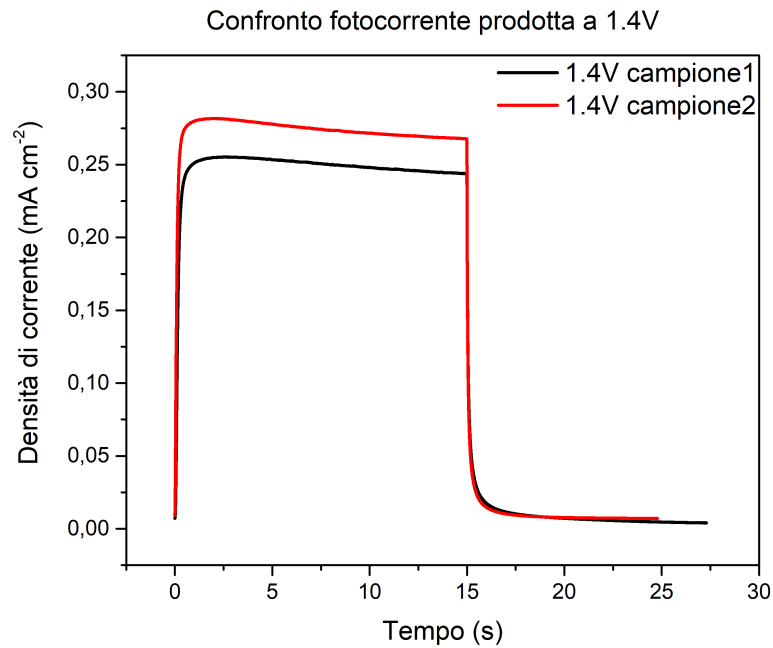


Figura 3.7: Confronto caratteristica TPC del primo e secondo campione

Altro aspetto che si evidenzia nella Figura 3.7 è la differenza della corrente di equilibrio tra i due campioni. Il secondo campione, quello che produce maggiore fotocorrente, risulta avere corrente di equilibrio più elevata.

Sono stati effettuati test TPC, transienti di fotocorrente, ai due campioni andando ad applicare diversi potenziali, $155\mu\text{W}$ come nelle Figure 3.8 e 3.11, $761\mu\text{W}$ come nelle Figure 3.9 e 3.12 e 1.5 mW nelle Figure 3.10 e 3.13. In particolare sono state create delle onde quadre dove il laser rimaneva acceso per 15 secondi e si spegneva per lo stesso tempo.

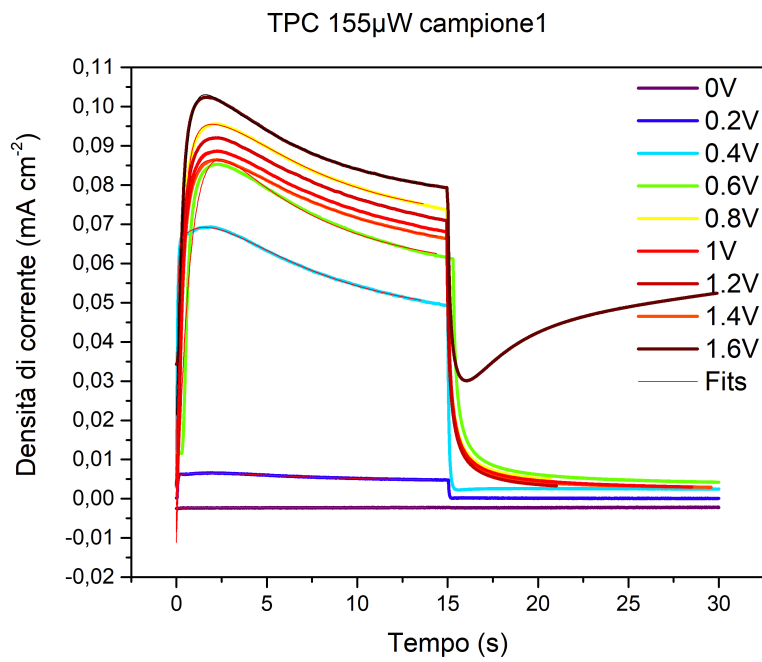


Figura 3.8: Caratteristica TPC primo campione a 155 μ W

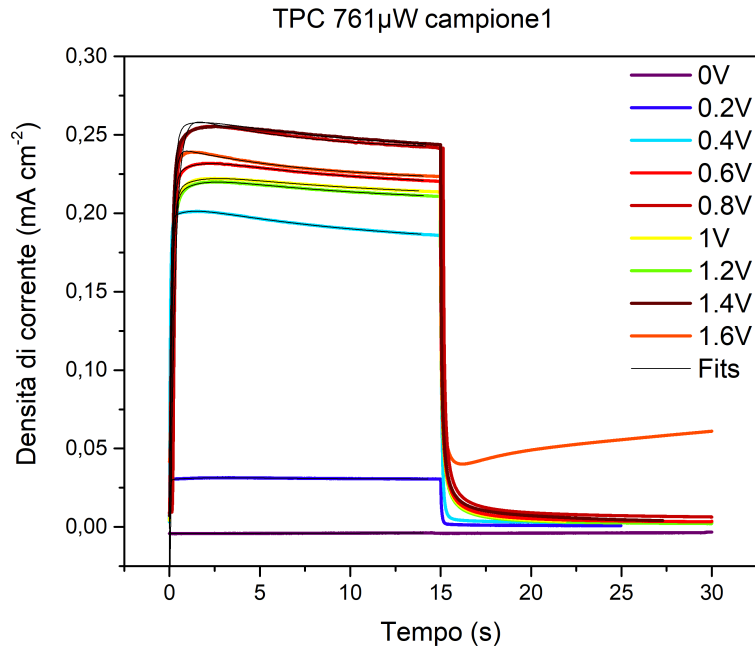


Figura 3.9: Caratteristica TPC primo campione a 761 μ W

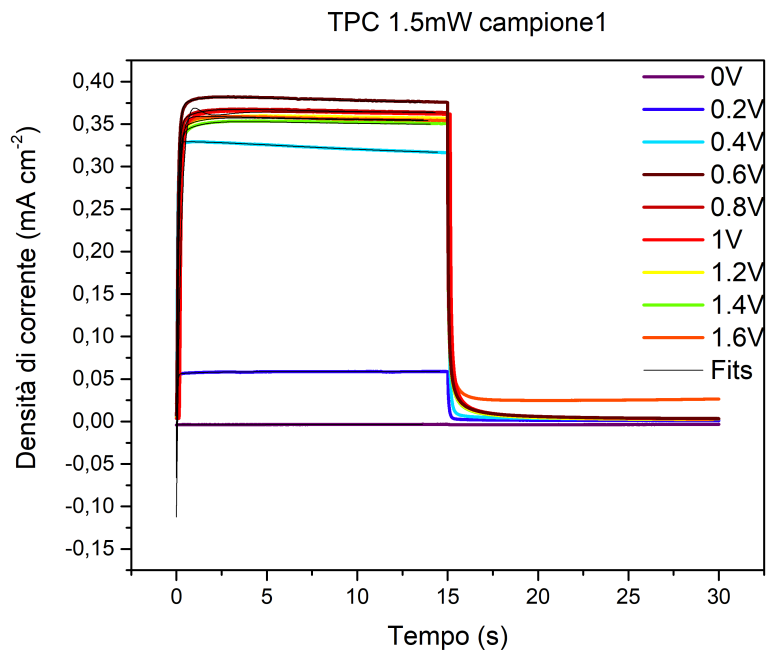


Figura 3.10: Caratteristica TPC primo campione a 1.5mW

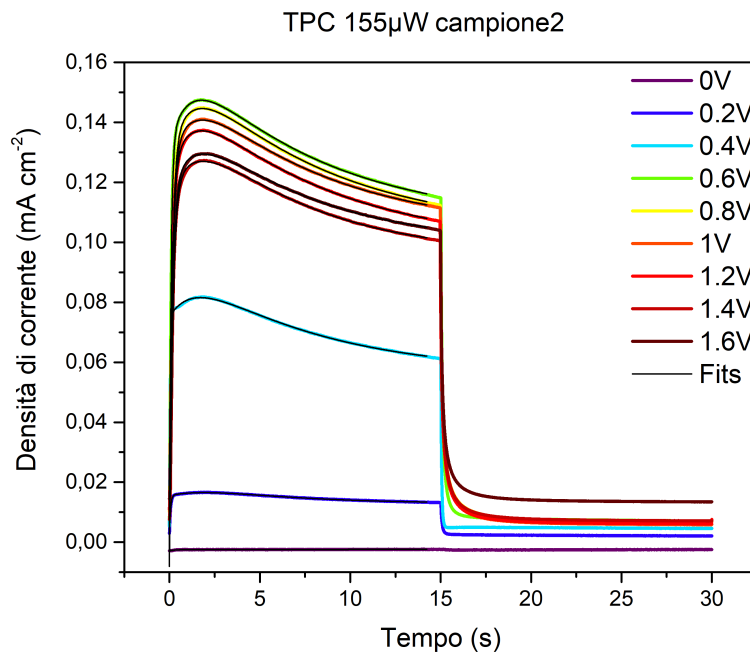


Figura 3.11: Caratteristica TPC secondo campione a 155μ W

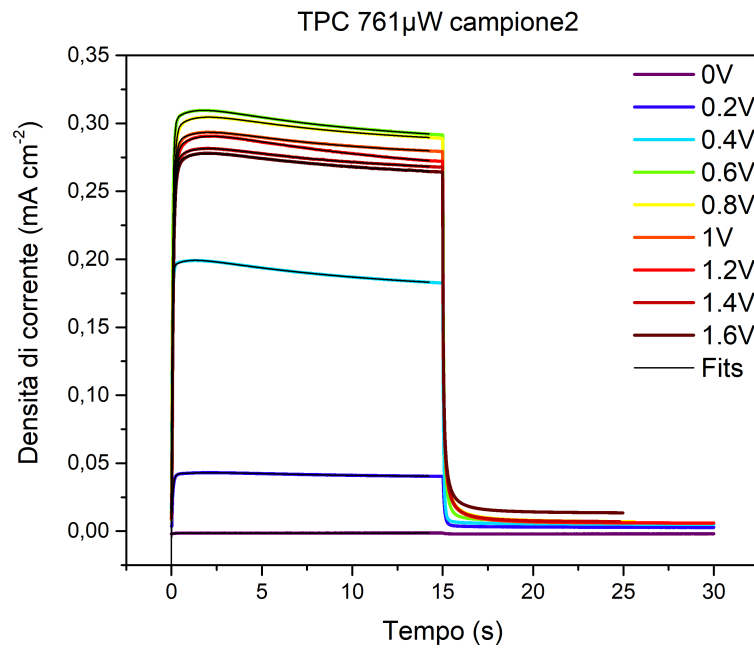


Figura 3.12: Caratteristica TPC secondo campione a 761 μ W

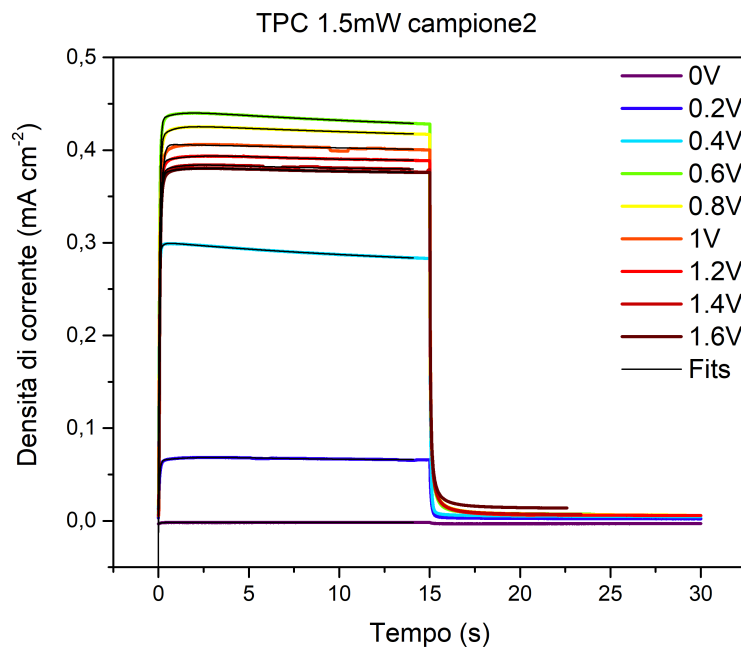


Figura 3.13: Caratteristica TPC secondo campione a 1.5mW

Le misure dei transienti di fotocorrente sono state fittate inizialmente con una doppia esponenziale

$$J(t) = J_0 + Ae^{-\frac{t}{\tau_1}} + Be^{-\frac{t}{\tau_2}}$$

e che si è dedotto non essere propriamente compatibile con l'andamento della corrente in funzione del tempo dato che il fit non si sovrappone alla curva sperimentale e la funzione non converge, vedi Figura 3.14.

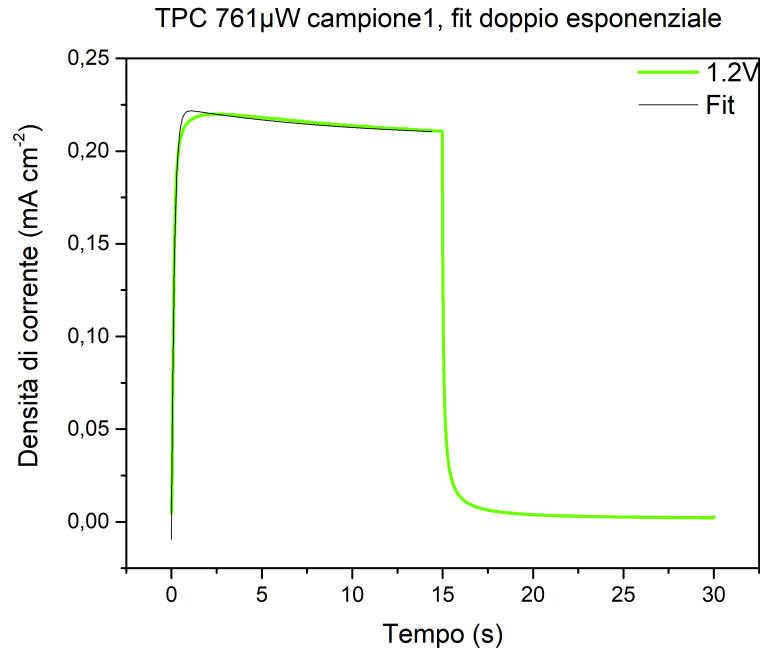


Figura 3.14: Caratteristica TPC primo campione a $761\mu\text{ W}$ fittata con un doppio esponenziale

Dunque si è optato per un fit con tre esponenziali

$$J(t) = J_0 + Ae^{-\frac{t}{\tau_1}} + Be^{-\frac{t}{\tau_2}} + Ce^{-\frac{t}{\tau_3}}$$

che risulta aderente ai dati.

In particolare le prime due esponenziali avranno ampiezze positive in quanto sono crescenti mentre la terza ha un andamento decrescente e dunque un'ampiezza negativa. Dai fit si estrarranno tre tempi caratteristici, i primi due, τ_1 e τ_2 , tipici delle due esponenziali crescenti e il terzo, τ_3 , caratteristico della decrescita. I grafici dei tempi caratteristici dei campioni, ottenuti dai fit in funzione delle tensioni, si eseguono rispettivamente a $155\mu\text{W}$ (Figura 3.15), $761\mu\text{W}$ (Figura 3.16) e 1.5 mW (Figura 3.17).

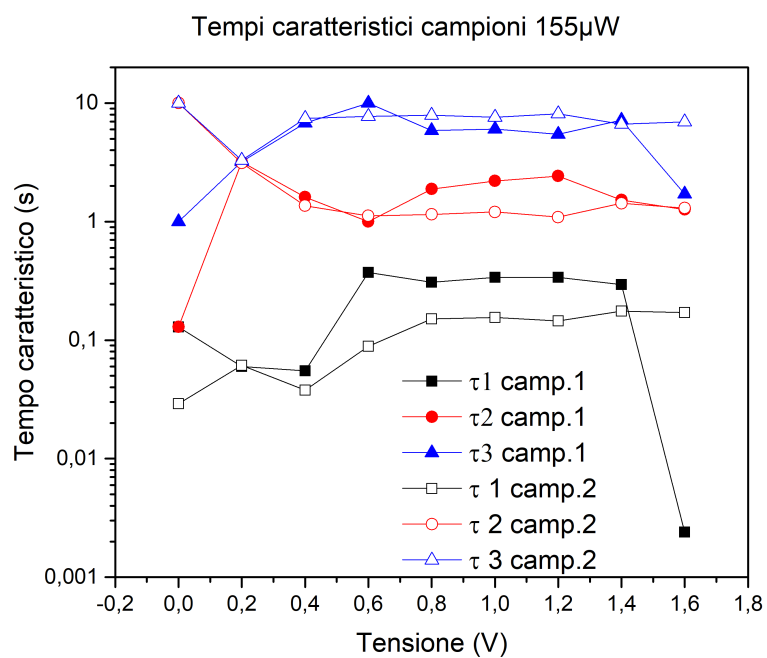


Figura 3.15: Tempi caratteristici a 155 μ W

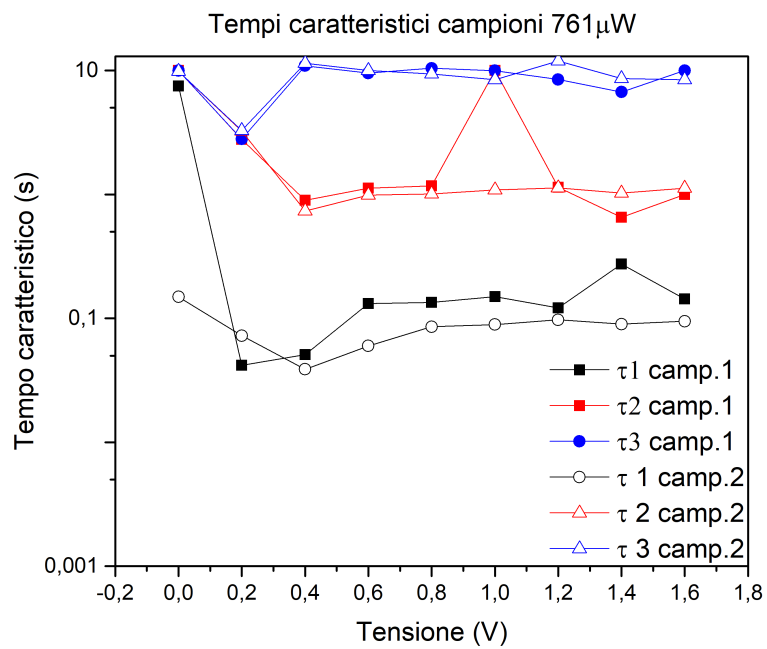


Figura 3.16: Tempi caratteristici a 761 μ W

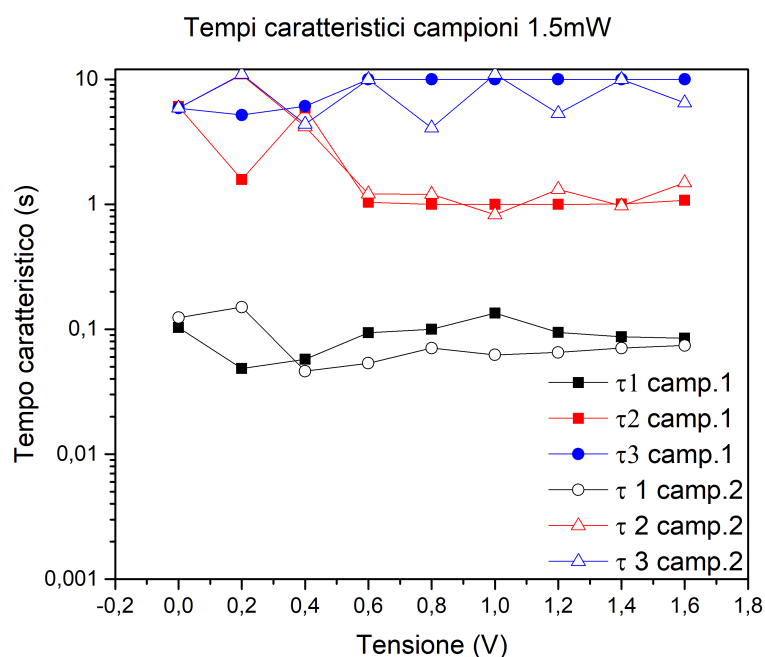


Figura 3.17: Tempi caratteristici a 1.5mW

Si evince dai grafici in Figura 3.15, Figura 3.16, Figura 3.17 che i transienti presi in esame hanno tre tempi caratteristici di ordini di grandezza diversi. In particolare in entrambi i campioni τ_1 sarà nell'ordine del decimo di secondo, τ_2 sarà dell'ordine del secondo e τ_3 sarà di 5-10 secondi. E' evidente inoltre che il primo tempo caratteristico è sempre inferiore nel secondo campione.

3.4 Spettroscopia di impedenza elettrochimica

I dati ottenuti mediante spettroscopia di impedenza sono stati fittati con il circuito in Figura 3.18 composto da una prima resistenza R_s che va a descrivere la dissipazione dovuta alla soluzione, da una seconda resistenza R_1 e da un elemento capacitivo C_1 che spiegano il comportamento nella zona di svuotamento e da R_2 e C_2 che giustificano il comportamento all'interfaccia tra elettrodo e soluzione.

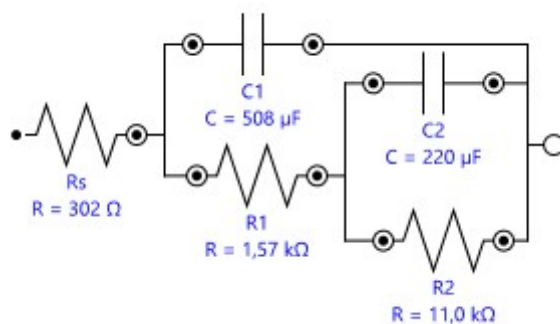


Figura 3.18: Circuito utilizzato per i fit

Gli elementi resistivi ottenuti mediante i fit dei due campioni rispettivamente non illuminati e illuminati risultano essere maggiori nel primo campione. Si evince dalle figure 3.19 e 3.20 che le tre resistenze ricavate dal secondo campione sono inferiori e solo in pochi casi paragonabili a quelle del primo.

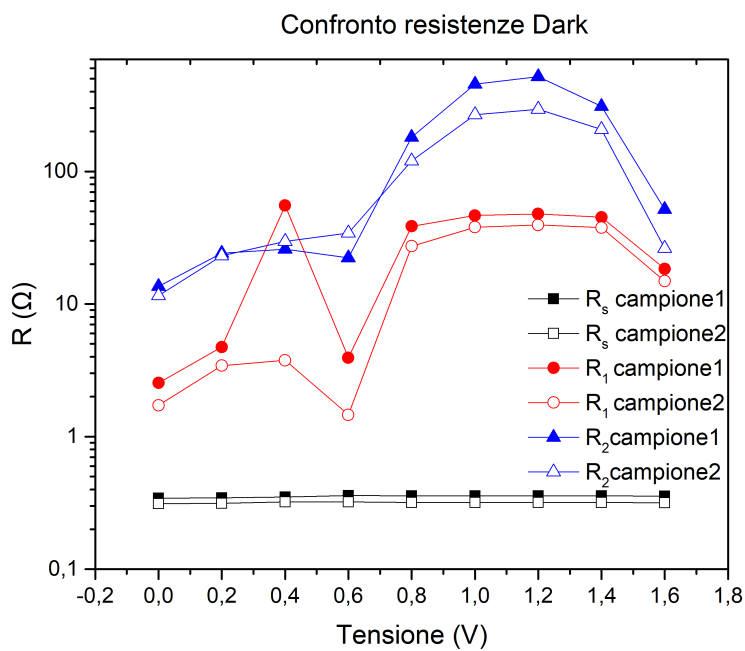


Figura 3.19: Resistenze ottenute dai fit delle EIS dei due campioni non illuminati

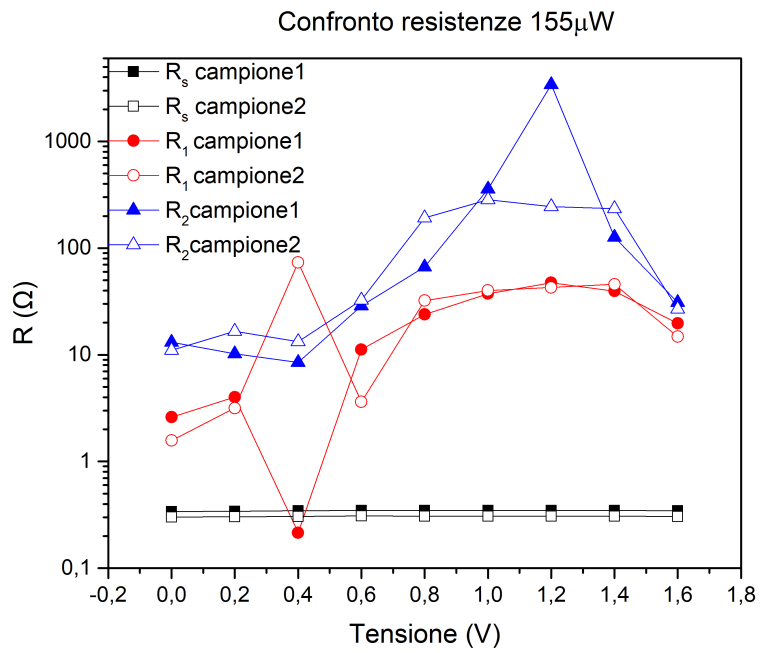


Figura 3.20: Resistenze ottenute dai fit delle EIS dei due campioni illuminati

Dai fit si ottengono anche gli elementi capacitivi del circuito rappresentati in Figura 3.21 e 3.22. Si ottiene che l'elemento C_1 è leggermente inferiore nel primo campione mentre quello C_2 risulta comportarsi similmente.

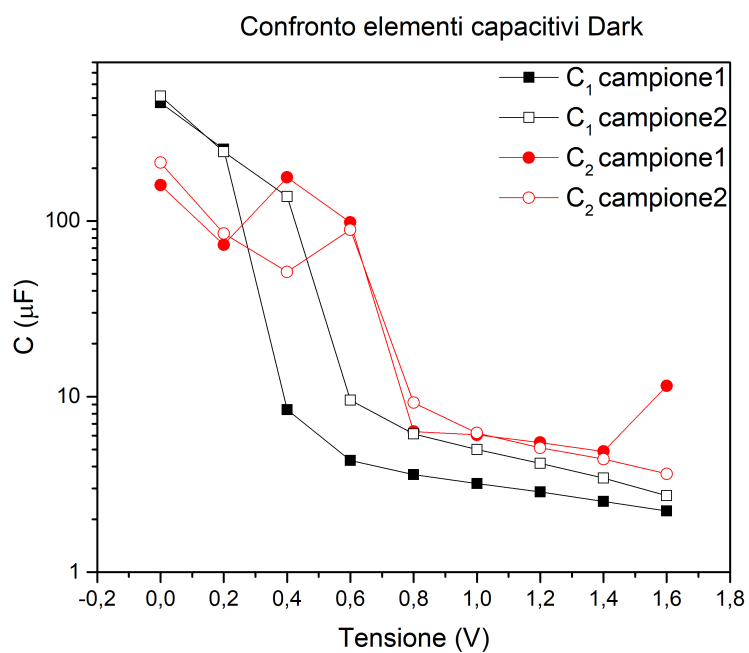


Figura 3.21: Elementi capacitivi ottenuti dai fit delle EIS dei due campioni non illuminati

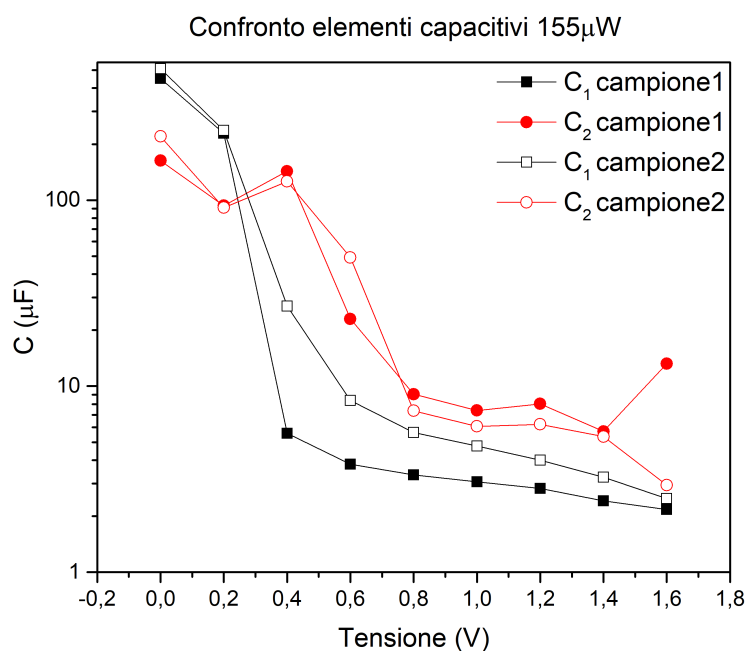


Figura 3.22: Elementi capacitivi ottenuti dai fit delle EIS dei due campioni illuminati

Per verificare l'attendibilità delle spettroscopie di impedenza si è proceduto, seguendo la legge di Ohm, $\frac{dI}{dV} = \frac{1}{R_{tot}}$, a calcolare la variazione della corrente in funzione della

tensione come inverso della resistenza totale R_{tot} ricavata dai fit.

$$R_{tot} = R_s + R_1 + R_2$$

La variazione di corrente viene successivamente calcolata come derivata di I rispetto a V e confrontata in Figura 3.23 e 3.24 con il precedente valore.

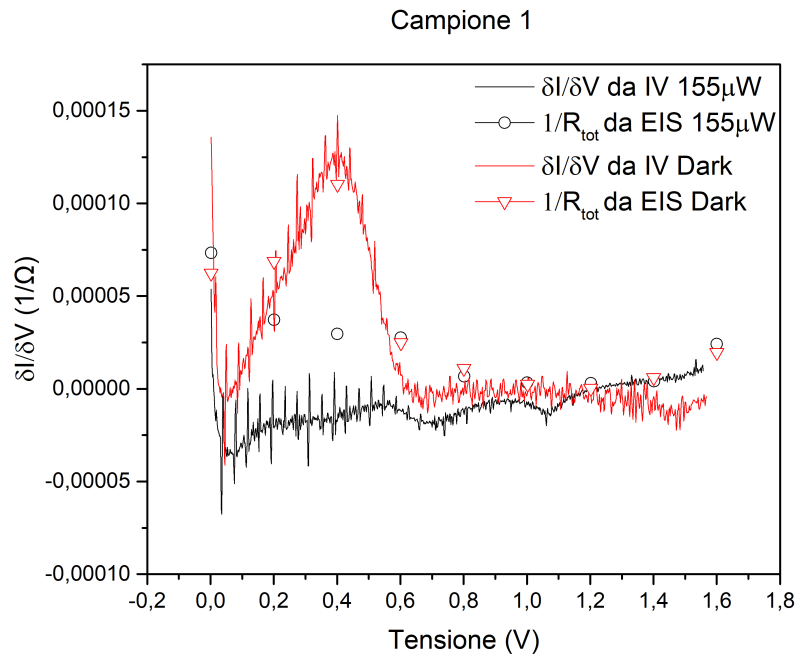


Figura 3.23: Confronto della variazione di corrente in funzione della variazione della tensione in dark e sotto illuminazione che si ottengono tramite EIS e CV, nel caso del primo campione

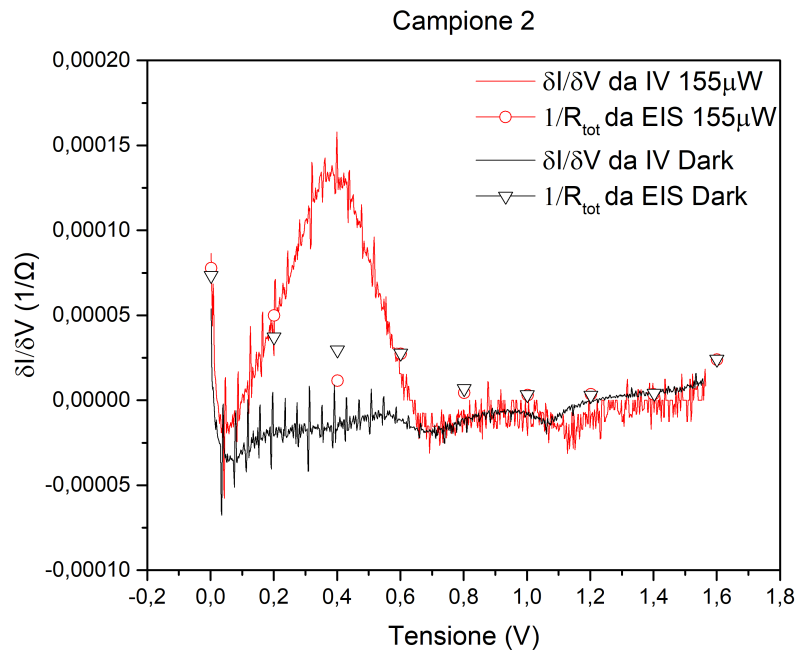


Figura 3.24: Confronto della variazione di corrente in funzione della variazione della tensione in dark e sotto illuminazione che si ottengono tramite EIS e CV, nel caso del secondo campione

Nei casi dei campioni in dark e illuminati si sono riscontrati andamenti compatibili della stessa grandezza ottenuta con due diverse misurazioni. Quindi possiamo concludere che le EIS risultano attendibili e che i parametri ottenuti e discussi in precedenza possono essere considerati affidabili.

Capitolo 4

Conclusioni

Con l'esperimento si è voluto analizzare come due campioni creati con la stessa tecnica potessero generare fotocorrenti diverse. Tale discrepanza è stata messa in luce dalla caratterizzazione CV. Il primo campione infatti ha prodotto meno fotocorrente del secondo.

Pertanto si è voluto approfondire il comportamento della fotocorrente in funzione del tempo mediante i transienti di fotocorrente. Con i fit applicati alle misurazioni TPC non si sono riscontrati particolari differenze tra i tre tempi caratteristici dei due campioni ma si è notato come τ_1 risulta sempre inferiore nel secondo. L'unica variazione evidente risultava essere nella corrente di equilibrio. Quella del primo campione era nettamente inferiore a quella del secondo.

Quindi sono stati sottoposti i campioni a misurazioni di spettroscopia di impedenza. Dai dati ottenuti si sono estrapolati tramite un fit i valori circuitali del modello applicato. Il primo campione aveva generalmente resistenze maggiori e un elemento capacitivo più piccolo rispetto al secondo campione.

Dunque il raggiungimento del valore di equilibrio della fotocorrente a valori inferiori nel primo campione rispetto al secondo è stato giustificato dalla presenza di resistenze delle interfacce più elevate e di un elemento capacitivo minore nella zona di svuotamento.

Bibliografia

- [1] Roel van de Krol, Michael Grätzel: Photoelectrochemical Hydrogen Production, Springer, 2012.
- [2] Jingwei Huang , Pengfei Yue, Lei Wang , Houde She , Qizhao Wang: A review on tungsten-trioxide-based photoanodes for water oxidation.
- [3] Metrohm autolab b.v.: Autolab Application Note EIS01.
- [4] T. Hisatomi, J. Kubota, K. Domen, Chem. Soc. Rev., 2014, 43, 7520–7535.
- [5] World population clock, <http://www.worldometers.info/world-population>
- [6] M. Grätzel, Nature, 2001, 414, 338–344.
- [7] Z. Wang, L. Wang, Chin. J. Catal., 2018, 39, 369–378.
- [8] A. Fujishima, K. Honda, Nature, 1972, 238, 37–38.
- [9] S. Corby, L. Francàs, S. Selim, M. Sachs, C. Blackman, A. Kafizas, J. R. Durrant, J. Am. Chem. Soc., 2018, 140, 16168–16177.
- [10] G. A. de Wijs, P. K. de Boer, R. A. de Groot, G. Kresse, Phys. Rev. B, 1999, 59, 2684–2693.
- [11] D. B. Migas, V. L. Shaposhnikov, V. N. Rodin, V. E. Borisenko, J. Appl. Phys., 2010, 108, 093713.
- [12] G. Hodes, D. Cahen, J. Manassen, Nature, 1976, 260, 312–313.
- [13] K. Fuku, N. Wang, Y. Miseki, T. Funaki, K. Sayama, ChemSusChem, 2015, 8, 1593–1600.

- [14] S. Q. Yu, Y. H. Ling, J. Zhang, F. Qin, Z. J. Zhang, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2017, 42, 20879–20887.
- [15] A. Jelinska, K. Bienkowski, M. Jadwiszczak, M. Pisarek, M. Strawski, D. Kurzydowski, R. Solarska, J. Augustynski, *ACS Catal.*, 2018, 8, 10573–10580.