

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

---

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

**Caratterizzazione ottica e  
fotoelettrochimica di fotoanodi di  
triossido di tungsteno e bismuto vanadato  
( $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ ) con catalizzatore (CoFe-PB)**

**Relatore:**  
Prof. Luca Pasquini

**Presentata da:**  
Lorenzo Calcaterra

**Correlatore:**  
Dott. Pierpaolo Vecchi

Anno Accademico 2021/2022



# Abstract

Il presente lavoro di tesi si propone di illustrare il meccanismo di funzionamento delle celle fotoelettrochimiche (*PEC cell*) per la produzione di idrogeno, grazie allo studio di diversi semiconduttori, attraverso il cosiddetto fenomeno del *water splitting*. Nella cella è stata testata un'eterogiunzione di Triossido di Tungsteno ( $\text{WO}_3$ ), una di Triossido di Tungsteno e Bismuto Vanadato ( $\text{BiVO}_4$ ) e una terza analoga alla precedente con l'aggiunta di un catalizzatore (CoFe-PB, cobalto-ferro blu di Prussia) per diminuire l'effetto della ricombinazione delle coppie elettrone - lacuna. All'interno della cella il campione era immerso in una soluzione di Acetato ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) 0.2 M a pH 5. Le principali grandezze misurate sono la fotocorrente prodotta all'interno della cella e il tasso di riduzione e ossidazione dell'acqua.



# Indice

<b>Introduzione</b>	<b>1</b>
<b>1 La cella fotoelettrochimica</b>	<b>3</b>
1.1 Diagramma a bande della cella . . . . .	4
1.1.1 Applicazione di un potenziale . . . . .	5
1.1.2 Posizione delle bande in funzione del pH . . . . .	6
1.1.3 Potenziale di bande piatte . . . . .	6
1.2 Proprietà fondamentali dei semiconduttori . . . . .	7
1.2.1 Mobilità dei portatori di carica . . . . .	8
1.2.2 Concentrazione dei portatori di carica . . . . .	9
1.2.3 Piegamento delle bande e carica spaziale . . . . .	10
1.2.4 La cella fotoelettrochimica in condizioni di illuminazione . . . . .	11
1.2.5 Caratteristica fotocorrente - tensione . . . . .	12
<b>2 Materiali e metodi sperimentali</b>	<b>15</b>
2.1 Materiali . . . . .	15
2.1.1 Il triossido di tungsteno ( $\text{WO}_3$ ) . . . . .	15
2.1.2 Il bismuto vanadato ( $\text{BiVO}_4$ ) . . . . .	15
2.1.3 Il blu di prussia (CoFe-PB) . . . . .	16
2.1.4 Il Working Electrode . . . . .	17
2.1.5 L'elettrodo di riferimento e il controelettrodo . . . . .	17
2.1.6 L'elettrolita . . . . .	18
2.2 Apparato sperimentale . . . . .	18
2.2.1 La cella . . . . .	18
2.2.2 Il potenziostato . . . . .	19
2.2.3 Frequency Response Analyzer . . . . .	20
2.2.4 Il fotodiodo . . . . .	21
2.2.5 Il monocromatore . . . . .	22
2.2.6 I LED ( <i>Light Emitting Diode</i> ) . . . . .	23
2.3 Tecniche sperimentali: caratterizzazione ottica . . . . .	26
2.3.1 Spettri di assorbimento . . . . .	26

2.4	Tecniche sperimentali: caratterizzazione fotoelettrochimica . . . . .	26
2.4.1	Voltammetria a scansione lineare (LSV) . . . . .	26
2.4.2	Efficienza di conversione (IPCE) . . . . .	27
2.4.3	Spettroscopia di fotocorrente a intensità modulata (IMPS) . . . . .	28
2.4.4	Misure di capacità Mott-Schottky . . . . .	29
<b>3</b>	<b>Risultati e discussione</b>	<b>31</b>
3.1	Spettri di assorbimento . . . . .	31
3.2	LSV . . . . .	33
3.3	IPCE . . . . .	34
3.4	IMPS . . . . .	35
3.4.1	External Quantum Efficiency (EQE) . . . . .	38
3.5	Mott-Schottky . . . . .	42
<b>4</b>	<b>Conclusioni</b>	<b>45</b>
	<b>Bibliografia</b>	<b>47</b>

# Introduzione

Una delle principali sfide che il genere umano si è trovato ad affrontare sin dagli inizi del XXI secolo è il dover provvedere al fabbisogno energetico mondiale per soddisfare quelli che sono diventati gli standard di vita quotidiani. I combustibili fossili, che attualmente forniscono la gran parte di tale fabbisogno, a breve non riusciranno più a sostenere il continuo incremento di domanda. Inoltre la concentrazione di anidride carbonica ( $\text{CO}_2$ ) nell'atmosfera è pericolosamente aumentata negli ultimi anni, causando un innalzamento della temperatura media globale preoccupante. Per ridurre il consumo smodato di combustibili fossili è necessario spostare l'attenzione verso fonti di energia nuove ed eco-sostenibili. Una tale transizione sarebbe, già ad oggi, parzialmente possibile ma come spesso accade, questa via risulta ostacolata da ragioni economico-politiche piuttosto che tecnologiche. Nel novero di queste nuove fonti energetiche si trova l'idrogeno ( $\text{H}_2$ ), che vanta un'alta densità energetica per unità di massa ( $143 \text{ MJ/kg}$ ), un'emissione di  $\text{CO}_2$  quasi nulla e una facile reperibilità. I problemi relativi all'utilizzo di idrogeno riguardano il suo stoccaggio (ha infatti una densità energetica per unità di volume molto bassa, circa  $0.011 \text{ MJ/L}$ , a pressione atmosferica) e il fatto che si trovi quasi sempre legato con altri atomi a formare ad esempio acqua ( $\text{H}_2\text{O}$ ) o idrocarburi, come il metano ( $\text{CH}_4$ ), ed è quindi necessario compiere lavoro per isolarlo. Il primo aspetto esula dallo scopo di questa tesi. Per quanto concerne il secondo aspetto, una delle vie percorribili è la conversione dell'acqua in idrogeno sfruttando la luce solare attraverso le celle fotoelettrochimiche, che utilizzano fotoelettrodi semiconduttori. Questi dispositivi hanno la peculiarità di essere potenzialmente molto economici a fronte però di un'efficienza ancora molto bassa.

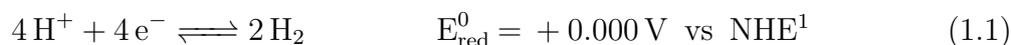


# Capitolo 1

## La cella fotoelettrochimica

La cella fotoelettrochimica è un dispositivo che consente di convertire l'energia proveniente dalla radiazione solare in energia chimica sotto forma di idrogeno gassoso, unendo nello stesso sistema l'effetto fotovoltaico e l'effetto elettrolitico. In questo modo, l'energia solare viene assorbita e convertita in corrente elettrica che, a sua volta, scinde le molecole d'acqua in idrogeno e ossigeno.

Il principale componente della cella fotoelettrochimica è il *Working Electrode*, costituito da un materiale semiconduttore, che serve a convertire la radiazione incidente in coppie elettrone - lacuna. In un fotoanodo, gli elettroni fotogenerati raggiungono il *back contact*, cioè lo strato conduttivo del semiconduttore generalmente composto da un ossido trasparente come l'ossido di stagno drogato indio (ITO) o drogato fluoro (FTO). Da qui vengono trasportati al *Counter Electrode* metallico (in questo caso di platino, *Pt*) tramite un cavo esterno, dove gli elettroni danno origine alla riduzione dell'acqua producendo idrogeno gassoso. Le lacune, invece, raggiungono l'interfaccia semiconduttore - elettrolita dove ossidano l'acqua e formano ossigeno gassoso. Lo schema di una cella fotoelettrochimica è riportato in **Fig. 1.1**. Per un ambiente acido, come per tutte le misure mostrate in questa tesi, le reazioni di riduzione e ossidazione sono:

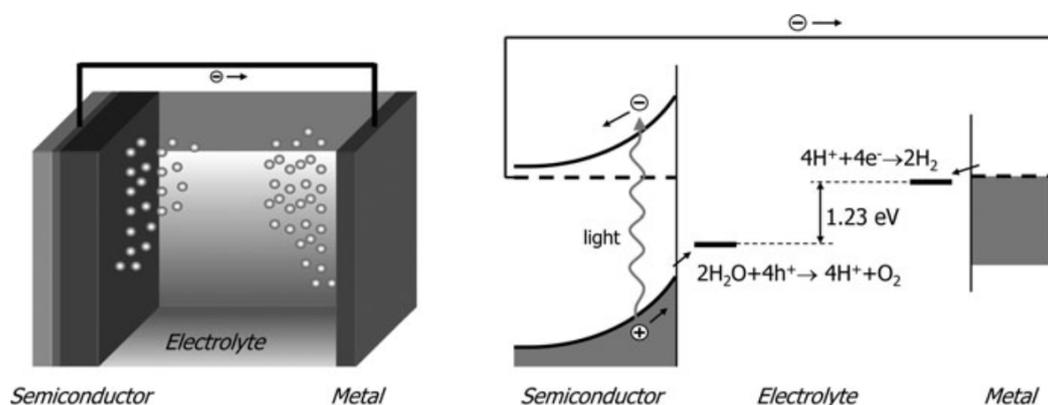


dove  $E_{\text{red}}^0$  ed  $E_{\text{ox}}^0$  sono rispettivamente i potenziali standard di riduzione e ossidazione. La variazione dell'energia libera di Gibbs dell'intero processo è data da:

$$\Delta G = -nF\Delta E \quad (1.3)$$

---

<sup>1</sup>Normal Hydrogen Electrode; potenziale di un elettrodo di Pt in una soluzione acida 1 M

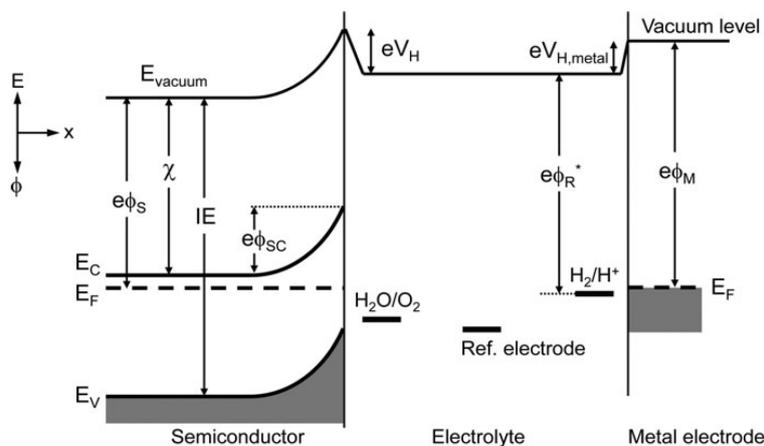


**Figura 1.1:** Schema di una cella PEC formata da un fotoanodo semiconduttore e un catodo metallico. Il corrispondente diagramma energetico è riportato a destra.

dove  $n$  è il numero di moli di elettroni trasferiti nella semireazione per mole di sostanza,  $F$  è la costante di Faraday ( $\approx 9.6 \times 10^4$  C/mol) e  $\Delta E$  è il potenziale elettrochimico della cella. A temperatura ambiente (289 K) e a concentrazione standard (1 mol/L, 1 atm),  $\Delta E = -1.229$  V che corrisponde a una variazione di energia libera di Gibbs pari a  $\Delta G = +273$  kJ/mol di  $H_2$ . Ne deriva che la reazione è termodinamicamente sfavorita, dal momento che  $\Delta G > 0$  e  $\Delta E < 0$ , che evidenziano la non-spontaneità del processo. Inoltre, in una cella elettrochimica reale, a causa di fattori come la resistenza dei fili, la mobilità degli ioni, la formazione di bolle sulla superficie degli elettrodi, l'entropia, ecc..., è necessario applicare un potenziale maggiore di 1.229 V per ottenere la scissione dell'acqua; questo potenziale aggiuntivo è detto *overpotential* e dipende dalle condizioni specifiche in cui viene condotto l'esperimento.

## 1.1 Diagramma a bande della cella

Le grandezze fondamentali del semiconduttore sono la posizione delle bande, l'entità del loro piegamento e la differenza tra l'energia di Fermi ( $E_F$ ) e l'energia del livello della banda di conduzione ( $E_C$ ). Quest'ultima dipende dalla concentrazione degli elettroni liberi (si veda il paragrafo 1.2.2). 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. 1.2** le lacune fotogenerate sono in grado di ossidare l'acqua solo se l'energia della reazione  $H_2O/O_2$  si trova al di sopra del limite superiore della banda di valenza. Allo stesso modo, solo gli elettroni con un'energia maggiore dell'energia della reazione  $H_2/H^+$  possono ridurre le relative specie nella soluzione elettrolitica. Misurando il potenziale (ovvero l'energia di Fermi)



**Figura 1.2:** Diagramma a bande di una cella elettrolitica con fotoanodo di tipo  $n$  e controlettrodo metallico

del semiconduttore rispetto all'elettrodo di riferimento, si può determinare la sua potenza ossidante o riducente.

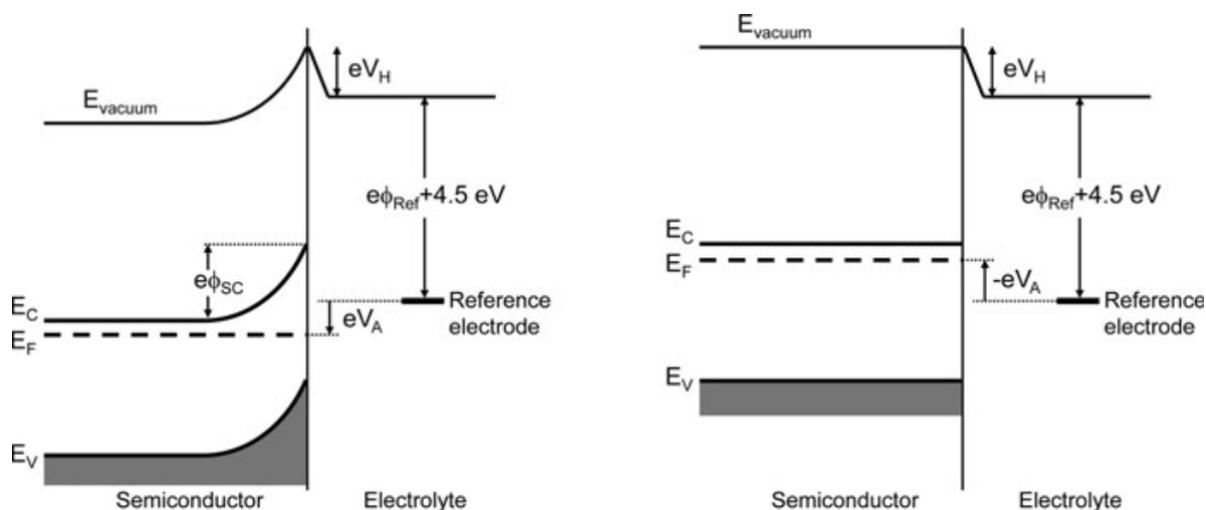
Il diagramma a bande della cella è di fondamentale importanza per comprendere tutti i meccanismi che possono avvenire al suo interno. In **Fig. 1.2** è riportato il diagramma a bande di una cella con fotoanodo di tipo  $n$  e controlettrodo metallico. Come energia di riferimento viene utilizzata quella di un elettrone nel vuoto a distanza infinita. È importante notare che il livello dell'energia di vuoto subisce variazioni in presenza di un campo elettrico, ovvero segue il gradiente del potenziale presente nella cella. Questa è una diretta conseguenza della convenzione secondo cui il potenziale chimico (energia libera necessaria per aggiungere una particella al sistema) degli elettroni deve rimanere costante in tutto il sistema, in condizioni di equilibrio.

### 1.1.1 Applicazione di un potenziale

Quando viene applicato un potenziale rispetto all'elettrodo di riferimento, la differenza di potenziale viene distribuita nella regione di carica spaziale e nel *layer* di Helmholtz, cioè la regione all'interfaccia semiconduttore-liquido tra gli ioni adsorbiti<sup>2</sup> e gli ioni più vicini nella soluzione e fisicamente è del tutto simile ad un condensatore. Un importante risultato che deriva dal bilancio delle cariche adsorbite sulla superficie è la dipendenza del potenziale di Helmholtz  $V_H$  dal pH della soluzione.

Applicando un potenziale positivo a un semiconduttore di tipo  $n$  la regione di svuotamento aumenta; viceversa per i semiconduttori di tipo  $p$ . Nella **Fig. 1.3** è mostrato il caso di un semiconduttore di tipo  $n$ . Per quanto riguarda invece l'elettrodo metallico,

<sup>2</sup>Proprietà della superficie di una sostanza solida di fissare molecole di un gas o di un liquido con cui è a contatto, dovuta ad attrazioni molecolari, o talvolta anche a forze di valenza.



**Figura 1.3:** Le variazioni di potenziale applicato ricadono nella regione di carica spaziale, mentre  $V_H$  rimane costante. Nell'immagine di sinistra è applicato un potenziale positivo al semiconduttore. A destra invece il potenziale applicato è negativo e tale da ridurre a zero il piegamento delle bande.

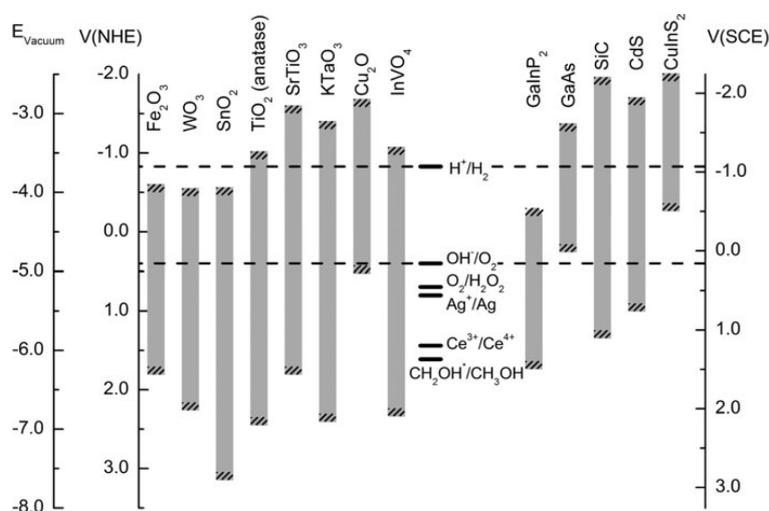
a causa dell'elevata concentrazione di elettroni liberi al suo interno, la regione di carica spaziale è estremamente sottile e può quindi essere ignorata.

### 1.1.2 Posizione delle bande in funzione del pH

Per ogni variazione di un'unità di  $pH$  i bordi delle bande si spostano di  $-59\text{ mV}$  rispetto al potenziale di riduzione nell'elettrolita. Tali variazioni modificano anche il potenziale di riduzione e di ossidazione dell'acqua. Ciò significa che la posizione delle bande della maggior parte degli ossidi metallici sono fisse rispetto al potenziale di ossidazione dell'acqua, come mostrato in **Fig. 1.4**. La conoscenza della posizione delle bande in prossimità della superficie risulta molto utile in quanto determina il potenziale massimo di riduzione e ossidazione degli elettroni e delle lacune fotogenerate nel semiconduttore. Il diagramma mostrato in **Fig. 1.4** vale per una soluzione con  $pH\ 14$  ma, come accennato precedentemente, la posizione relativa delle bande e dei potenziali di riduzione e ossidazione rimane uguale.

### 1.1.3 Potenziale di bande piatte

La posizione dei bordi delle bande di valenza e di conduzione rispetto al potenziale di riduzione nell'elettrolita può essere espressa dal potenziale di bande piatte (*flat band potential*,  $\phi_{FB}$ ). Come suggerisce il nome, questo è il potenziale da applicare al semiconduttore per annullare il piegamento delle bande. È importante sottolineare che tale



**Figura 1.4:** Posizione delle bande di alcuni semiconduttori a  $pH\ 14$  e valori di potenziali di riduzione. L'incertezza nella posizione dei bordi delle bande è dell'ordine di  $10\ eV$ .

potenziale rappresenta la posizione del livello di Fermi del semiconduttore rispetto al potenziale dell'elettrodo di riferimento. Ciò significa che  $\phi_{FB}$  sta leggermente al di sotto del limite inferiore della banda di conduzione, e riflette la capacità termodinamica di un semiconduttore di tipo  $n$  di ridurre l'acqua in idrogeno.

La tecnica più semplice per determinare tale potenziale è misurare la tensione a cui, in condizioni di illuminazione, inizia a generarsi fotocorrente. Quando applico una tensione positiva, all'interno del semiconduttore si forma una regione di svuotamento (*depletion region*), in cui è presente un campo elettrico che separa le cariche fotogenerate e viene prodotta della fotocorrente. Diminuendo la tensione applicata, la regione in cui avviene la separazione delle coppie elettrone-lacuna diminuisce, e di conseguenza anche la fotocorrente. Arrivati ad un certo valore della tensione, ovvero quando  $\phi_A = \phi_{FB}$ , la regione di carica spaziale si annulla, così come la fotocorrente, e le bande risultano piatte.

Un'ulteriore tecnica per misurare il potenziale di bande piatte è l'analisi Mott-Schottky, che verrà approfondita nel paragrafo 2.4.4.

## 1.2 Proprietà fondamentali dei semiconduttori

Nei semiconduttori più comuni, come il silicio e il germanio, i legami fra gli atomi sono di tipo covalente. Ad esempio, nel silicio, gli orbitali più esterni  $3s$  e  $3p$  si combinano per formare l'orbitale ibrido  $sp^3$  che a sua volta interagisce con i medesimi orbitali degli atomi più vicini per formare gli orbitali di legame e anti-legame, ovvero, la banda di valenza e di conduzione rispettivamente. La natura dei legami negli ossidi metallici è

invece molto diversa. Dal momento che l'ossigeno è in genere più elettronegativo del metallo con cui si lega, gli elettroni che prima si trovavano sull'atomo metallico passano all'atomo di ossigeno, dando vita a un legame fortemente polare, o ionico nei casi più estremi. Dalla struttura a bande del materiale utilizzato come fotoelettrodo si possono ricavare numerose proprietà.

### 1.2.1 Mobilità dei portatori di carica

Le bande del silicio risultano essere particolarmente larghe a causa dell'elevata sovrapposizione degli orbitali  $sp^3$  tra atomi vicini. Di conseguenza, il trasporto di carica tra un atomo e quello vicino risulta essere facilitato. Matematicamente questo si traduce con il concetto di curvatura delle bande, strettamente legato alla massa efficace  $m^*$  del portatore di carica e quindi della mobilità  $\mu$ :

$$\mu_e = \frac{q\tau}{m_e^*} \quad (1.4)$$

$$\mu_p = \frac{q\tau}{m_p^*} \quad (1.5)$$

dove  $q$  è la carica elettrica fondamentale e  $\tau$  è il tempo medio che trascorre tra due urti degli elettroni all'interno del reticolo cristallino. Applicando la meccanica quantistica, un elettrone di legame (o di valenza) non potrebbe essere trattato come una particella classica, ma questo può essere superato ignorando gli elettroni dei legami e considerando solo il moto delle lacune come fossero particelle libere. L'approssimazione della massa efficace permette di usare le leggi classiche per descrivere il moto dei portatori di carica all'interno del reticolo cristallino. Il ragionamento che porta a considerare le lacune come portatori di carica positiva è sperimentalmente verificato dall'effetto Hall. Per gli ossidi metallici la mobilità è abbastanza bassa. Il motivo è da ricercare nella contrazione degli orbitali  $3d$  degli atomi metallici che non si sovrappongono abbastanza rispetto agli orbitali  $s$  e  $p$ . Da un punto di vista elettrostatico una spiegazione plausibile è la seguente: l'interazione elettrostatica di un elettrone libero con i cationi che lo circondano produce una distorsione locale del reticolo. Tale distorsione, che accompagna l'elettrone nel suo movimento attraverso il reticolo, è detta polarone. Se l'interazione è abbastanza forte, il polarone può rimanere intrappolato su un sito reticolare e quindi l'elettrone può muoversi solo attraverso salti termicamente attivati da un sito all'altro; il risultato è un forte abbassamento della sua mobilità. Ovviamente lo stesso discorso vale per le lacune libere nella banda di valenza che possono formare polaroni attraverso l'interazione elettrostatica con gli ioni di ossigeno circostanti.

### 1.2.2 Concentrazione dei portatori di carica

In condizioni di equilibrio, la concentrazione di elettroni liberi nella banda di conduzione e di lacune libere nella banda di valenza è data da:

$$n = N_C e^{-(E_C - E_F)/k_B T} \quad (1.6)$$

$$p = N_V e^{-(E_F - E_V)/k_B T} \quad (1.7)$$

in cui  $N_C$  rappresenta la concentrazione intrinseca degli elettroni nel caso in cui l'energia di Fermi coincida con l'energia minima della banda di conduzione (analogo per  $N_V$  quando  $E_F = E_V$ ),  $E_F$  è l'energia di Fermi,  $E_C$  ed  $E_V$  sono rispettivamente i livelli energetici della banda di conduzione e della banda di valenza. Queste equazioni sono ricavate dal modello dell'elettrone quasi libero e non sempre riproducono la fisica degli ossidi metallici; esplicitando la dipendenza di  $N_C$  e  $N_V$  dalla massa efficace

$$N_C = 2 \left( \frac{2\pi m_e^* k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (1.8)$$

$$N_V = 2 \left( \frac{2\pi m_p^* k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (1.9)$$

Tuttavia possono essere utilizzate per avere un'idea del comportamento dei fotoelettrodi. Quando si utilizzano ossidi metallici come materiale per realizzare fotoelettrodi è necessaria l'introduzione di donatori o accettori; la conducibilità del materiale è data infatti da

$$\sigma = ne\mu_e + pe\mu_p \quad (1.10)$$

e aumentando  $n$  o  $p$  si possono compensare i bassi valori di  $\mu_e$  e  $\mu_p$ .

Se il livello energetico dell'elemento drogante dista più di  $2k_B T$  da  $E_C$  ed  $E_V$ , i livelli si trovano in una zona interna dell'*energy gap* ed è quindi possibile calcolare il grado di ionizzazione:

$$\frac{N_D^+}{N_D} = \frac{1}{1 + g_D e^{(E_F - E_D)/k_B T}} \quad (1.11)$$

$$\frac{N_A^+}{N_A} = \frac{1}{1 + g_A e^{(E_A - E_F)/k_B T}} \quad (1.12)$$

$E_D$  ed  $E_A$  sono i livelli energetici degli atomi donatori ed accettori rispettivamente, mentre  $g_A$  e  $g_D$  i corrispondenti fattori di degenerazione. Assumendo  $n = N_D^+$ , cioè che tutti gli atomi donatori siano ionizzati, si ottiene un'espressione che mette in relazione la concentrazione degli elettroni liberi nella banda di conduzione con la posizione del livello degli atomi donatori:

$$n = \frac{N_C}{2} \left( \sqrt{1 + \frac{4N_D}{N_C}} - 1 \right), \quad N_C = \left( \frac{N_C}{g_D} \right) e^{-(E_C - E_D)/k_B T} \quad (1.13)$$

Un'espressione analoga può essere ottenuta nel caso di materiali drogati con atomi accettori, ponendo  $p = N_A^+$ .

Per gli ossidi metallici il drogaggio con atomi che presentano livelli energetici profondi nell'*energy gap* e spesso utilizzato per aumentare l'assorbimento della radiazione ottica o l'attività catalitica. Gli elettroni che finiscono in questi livelli possono essere eccitati in banda di conduzione da energie inferiori rispetto a quelle dell'*energy gap*, spostando l'assorbimento della luce verso il *range* del visibile. Il problema di questo approccio risiede nel fatto che il trasporto delle lacune verso l'interfaccia viene rallentato perché possono solo saltare termicamente da un livello accettore a quello più vicino. Inoltre, spesso la sezione d'urto di assorbimento ottico di questi difetti è piccola e si richiede dunque che il materiale sia abbastanza spesso, aumentando di conseguenza il cammino di diffusione. Il risultato è che la maggior parte delle lacune ricombinano ancora prima di arrivare all'interfaccia. Se da una parte dunque viene migliorato l'assorbimento ottico, dall'altra viene diminuita la fotocorrente. Il discorso è però diverso se vengono utilizzati materiali drogati in forma di nanoparticelle, come nel caso di questo lavoro, poiché le lacune devono viaggiare per tratti molto più brevi prima di raggiungere la superficie e quindi la ricombinazione è molto meno efficiente.

### 1.2.3 Piegamento delle bande e carica spaziale

All'interno di un semiconduttore, la separazione delle cariche fotogenerate avviene grazie alla presenza di un campo elettrico intrinseco, detto di *built-in*. La sua origine è da ricercare nel trasferimento di cariche mobili dal semiconduttore attraverso la sua interfaccia superficiale verso il materiale con cui viene posto in contatto, in genere un metallo o un altro semiconduttore. Questo movimento di cariche è dovuto al diverso livello di energia di Fermi tra i due materiali quando non sono in contatto; la diffusione delle cariche agisce in modo da portare il livello di Fermi allo stesso valore in entrambi i materiali una volta che vengono messi in contatto. In prossimità dell'interfaccia rimangono quindi delle cariche scoperte fisse, ovvero gli atomi che hanno ceduto elettroni in banda di conduzione (viceversa per le lacune), responsabili del campo elettrico.

La concentrazione totale di carica, in funzione della posizione  $x$ , si ricava dall'equazione di Poisson ed è data da

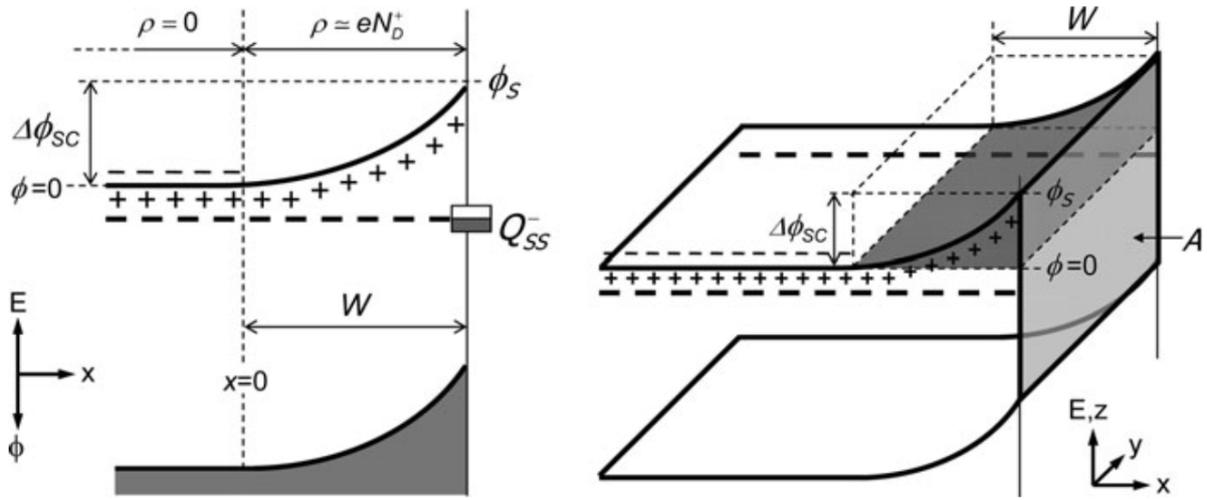
$$\rho(x) = eN_D \left[ 1 - e^{e\phi(x)/k_B T} \right]. \quad (1.14)$$

$W$  è lo spessore della *depletion region* e vale

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0\varepsilon_r}{eN_D} \left( \phi_{SC} - \frac{k_B T}{e} \right)} \quad (1.15)$$

dove

$$\phi_{SC} = \phi_A - \phi_{FB}. \quad (1.16)$$



**Figura 1.5:** Piegamento delle bande sulla superficie di un semiconduttore di tipo n. I '+' sotto la banda di conduzione rappresentano i donatori ionizzati, mentre i '-' al di sopra della medesima banda rappresentano gli elettroni liberi.

Valori tipici di  $W$  vanno da 5 nm a 500 nm. [1]

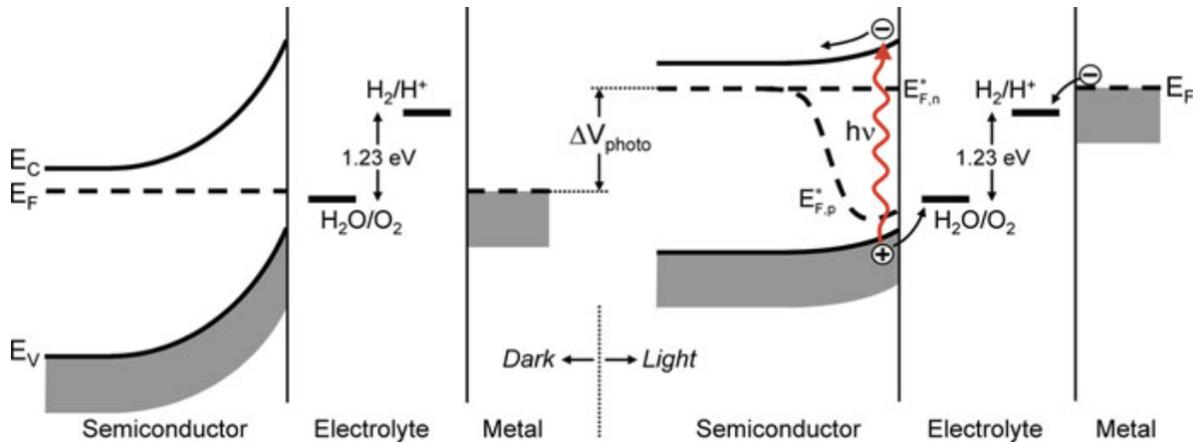
### 1.2.4 La cella fotoelettrocchimica in condizioni di illuminazione

La **Fig. 1.6** mostra il diagramma a bande dell'energia della cella in condizioni di buio e illuminazione. In questo esempio si assume che la coppia redox  $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$  sia la piú reattiva e quindi domini il potenziale elettrocchimico della soluzione al buio. Il livello di Fermi del semiconduttore e del metallo, dato che sono elettricamente connessi, sono alla stessa altezza. Illuminando la cella si creano coppie elettrone-lacuna e il livello di Fermi si sposta verso l'alto di  $\Delta V_{photo}$ , ovvero il potenziale interno dovuto alla fotogenerazione. Dal momento che il sistema non è piú in equilibrio, bisogna introdurre i quasi livelli di Fermi, che restituiscono una misura diretta della concentrazione di elettroni e lacune in un determinato punto del semiconduttore, e sono definiti come:

$$n = n_0 + \Delta n = N_C e^{-(E_C - E_{F,n}^*)/k_B T} \quad (1.17)$$

$$p = p_0 + \Delta p = N_V e^{-(E_{F,p}^* - E_V)/k_B T} \quad (1.18)$$

dove  $n_0$  e  $p_0$  rappresentano le concentrazioni all'equilibrio dei portatori in condizioni di buio e  $\Delta n$  e  $\Delta p$  l'eccesso di portatori generati a seguito dell'illuminazione. Per un semiconduttore di tipo n,  $n \approx n_0$  e  $p \approx \Delta p$ ; quindi  $E_{F,n}^*$  rimane circa orizzontale mentre  $E_{F,p}^*$  si discosta nella regione attiva dal livello di Fermi. Spesso i quasi livelli di Fermi sono interpretati come la forza termodinamica che guida i vari processi (al pari del livello di Fermi); tuttavia essi tengono conto dei soli elettroni nella banda di conduzione e delle



**Figura 1.6:** Diagramma a bande di una cella con fotoanodo di tipo *n* elettricamente connesso al controelettrodo metallico. L'illuminazione alza il livello di Fermi e diminuisce il piegamento delle bande; il livello di Fermi si divide nei quasi livelli di Fermi per gli elettroni e le lacune.

sole lacune nella banda di valenza, mentre non danno alcuna informazione riguardo l'occupazione dei livelli di superficie o dei difetti e questo limita il loro valore predittivo sulle reazioni che sfruttano questi stati.

### 1.2.5 Caratteristica fotocorrente - tensione

Uno dei modelli più utilizzati per rappresentare la caratteristica corrente-tensione è quello di Gärtner, secondo cui, in condizioni di polarizzazione inversa, la fotocorrente dipende nel seguente modo dalla tensione applicata:

$$J_G = J_0 + e\Phi \left( 1 - \frac{e^{-\alpha W}}{1 + \alpha L_p} \right) \quad (1.19)$$

con  $\Phi$  flusso di luce incidente,  $\alpha$  coefficiente di assorbimento,  $W$  spessore della regione di carica spaziale,  $L_p$  lunghezza di diffusione delle lacune e  $J_0$  densità di corrente inversa di saturazione. Il modello assume che non ci sia ricombinazione nella regione di carica spaziale. Tale caratteristica è simile a quella classica di un diodo al quale però viene sommato il contributo delle cariche fotogenerate. Per tenere conto anche della ricombinazione conviene utilizzare il modello di Reichman:

$$J_V = \frac{J_G - J_0 e^{-e\eta/k_B T}}{1 + \frac{J_0}{J_V^0} e^{-e\eta/k_B T}} \quad (1.20)$$

in cui  $J_V^0$  è il *rate* di trasferimento delle lacune all'interfaccia e  $J_0$  è la densità di corrente di saturazione, ovvero la corrente dovuta alle lacune in banda di valenza a  $x = 0$  quando

$\Phi = 0$ ,  $\eta$  è l'*overpotential*, ovvero la differenza tra il potenziale applicato e quello di circuito aperto (*Open Circuit Potential, OCP*) in condizioni di illuminazione. Questo modello, come accennato, include la possibilità di ricombinazione nella regione di carica spaziale, fenomeno che diventa rilevante quando la tensione dovuta all'illuminazione diventa tale da appiattire le bande. Il valore della densità di corrente di saturazione

$$J_0 = \frac{eL_p N_C N_V}{\tau N_D} e^{E_g/k_B T} \quad (1.21)$$

gioca un ruolo fondamentale nel modello di Reichman, specialmente per i semiconduttori con una elevata lunghezza di diffusione per le lacune e una bassa densità di donatori. Se il band gap supera  $\sim 1,8 \text{ eV}$ , come succede nella maggior parte degli ossidi metallici,  $J_0$  diventa trascurabile e dunque i modelli di Reichman e Gärtner sono indistinguibili. Entrambi i modelli descritti considerano la corrente dovuta ai soli portatori di carica minoritari. Tuttavia, in prossimità del potenziale di *flat band* i portatori maggioritari iniziano a contribuire in maniera non trascurabile alla corrente totale. Questo effetto si manifesta in un aumento sensibile della corrente di buio e quindi le due equazioni precedenti non sono più utili. [2]



# Capitolo 2

## Materiali e metodi sperimentali

### 2.1 Materiali

Questo lavoro di tesi consiste in una caratterizzazione fotoelettrochimica di un'eterogiunzione di  $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4/\text{CoFe-PB}$ , impiegata in una cella a tre elettrodi per water splitting. Per ottenere una descrizione più precisa dei vari fenomeni elettrochimici, il comportamento di questa eterogiunzione è stato comparato a quello di un fotoanodo di  $\text{WO}_3$  colloidale e di un'eterogiunzione di  $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$  senza e con l'aggiunta del catalizzatore  $\text{CoFe-PB}$ .

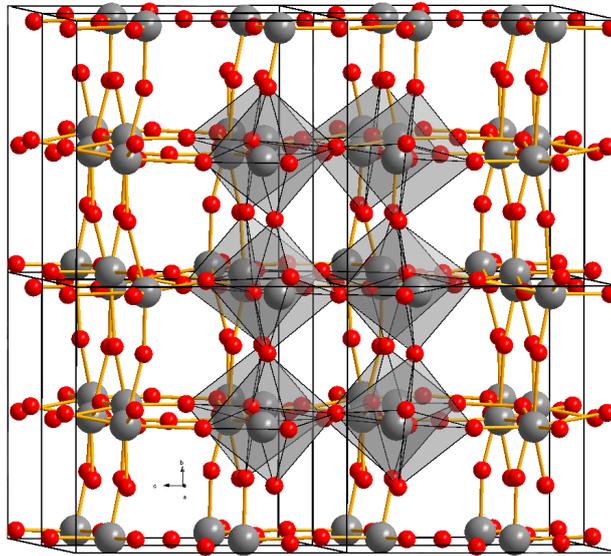
#### 2.1.1 Il triossido di tungsteno ( $\text{WO}_3$ )

Il triossido di tungsteno è un semiconduttore di tipo  $n$  e viene spesso usato nelle celle PEC come fotoanodo perché possiede un *energy gap*, pari a  $E_g = 2.7 \text{ eV}$ , inferiore ad altri materiali utilizzati per questo scopo, come ad esempio il biossido di titanio ( $\text{TiO}_2$ ) che presenta un *energy gap* di  $E_g = 3.1 \text{ eV}$ . È un materiale molto stabile e non soggetto alla fotocorrosione, inoltre presenta la capacità di invertire in maniera reversibile il suo stato di valenza. Infine, il  $\text{WO}_3$  assorbe buona parte dello spettro visibile ed è un ottimo materiale per applicazioni in condizioni di illuminazione solare. [3] [4]

I fotoanodi utilizzati in questa tesi sono stati ottenuti dallo *spin coating* di sei strati di  $\text{WO}_3$  colloidale su un substrato di FTO, ognuno dei quali è stato trattato termicamente in aria per 30 minuti a  $550^\circ\text{C}$ , fino ad ottenere uno spessore totale di  $1 \mu\text{m}$  e una morfologia nanostrutturata composta di aggregati di nanoparticelle.

#### 2.1.2 Il bismuto vanadato ( $\text{BiVO}_4$ )

Quando un semiconduttore con elevato *energy gap* è accoppiato ad un semiconduttore la cui banda di conduzione si trova ad un livello inferiore, gli elettroni che si trovano in quest'ultimo riescono a passare al primo. Il bismuto vanadato ha un *energy gap* pari



**Figura 2.1:** *Strutture cristallina del triossido di tungsteno*

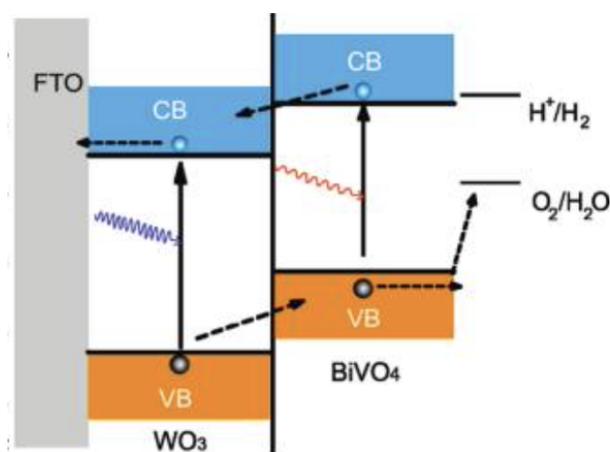
a  $E_g = 2.4 \text{ eV}$  e il livello della sua banda di conduzione è minore rispetto a quello del triossido di tungsteno; unendo quindi questi due materiali in un'eterogiunzione si sfruttano la resistenza del  $\text{WO}_3$  alla fotocorrosione e la capacità complessiva del materiale di generare e separare più efficientemente le coppie elettrone-lacuna. [5]

Il  $\text{BiVO}_4$  è stato elettrodepositato sul  $\text{WO}_3$  e forma un sottile strato omogeneo sopra alle nanostrutture del triossido di tungsteno.

### 2.1.3 Il blu di prussia (CoFe-PB)

Il blu di prussia (*Prussian Blue*, PB) è una struttura porosa metallo-organica (*Metal-Organic Framework*, MOF). Il cobalto esacianoferrato (CoFe-PB) è un robusto, efficiente ed economico elettrocatalizzatore che mostra un'eccellente stabilità anche in soluzione acida. È stato dimostrato che, assieme al  $\text{BiVO}_4$ , i fotoanodi producono sostanziali miglioramenti in termini di fotocorrente prodotta e stabilità fino a 50 h. Questi studi suggeriscono che l'origine di queste prestazioni siano da ricercare in una minore ricombinazione delle coppie elettrone-lacuna all'interfaccia e di conseguenza ad una maggiore efficienza di trasferimento in soluzione. Le lacune si trasferiscono più velocemente e più efficientemente dallo strato di  $\text{BiVO}_4$  al CoFe-PB, portando a persistenti stati ossidati di CoFe-PB anche a *bias* molto bassi. [6]

Il CoFe-PB è stato elettrodepositato per *Surface Ionic Layer Adsorption and Reaction* (SILAR)



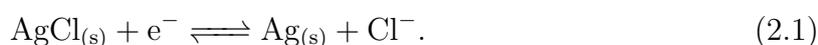
**Figura 2.2:** Banda di valenza (VB) e di conduzione (CB) del triossido di tungsteno e del bismuto vanadato

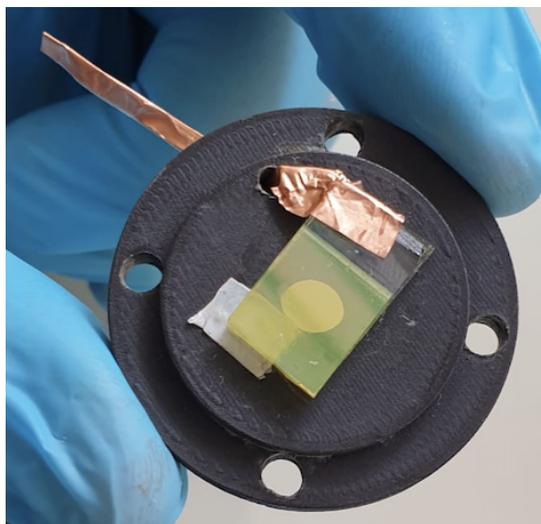
### 2.1.4 Il Working Electrode

Il *Working Electrode* (WE), mostrato in **Figura 2.3**, è un vetrino di  $2 \times 1.5$  cm, formato da uno strato di vetro di 1mm, uno di FTO di 200 nm e uno di  $\text{WO}_3$  di  $1 \mu\text{m}$ . Gli altri due campioni sono analoghi a quello appena descritto con l'aggiunta di uno strato di  $\text{BiVO}_4$  di 50 nm e uno di nanoparticelle di CoFe-PB. L'elettrodo è infine collegato, grazie a un nastro di rame e della pasta d'argento, al terminale WE del potenziostato, tramite lo strato di FTO; senza quest'ultimo infatti, lo strato di vetro non sarebbe in grado di condurre.

### 2.1.5 L'elettrodo di riferimento e il controlettrodo

Nel corso delle varie misurazioni, è necessario applicare alla cella una differenza di potenziale, che va misurata rispetto a una tensione di riferimento fissa, in modo che qualsiasi variazione del potenziale applicato rifletta una variazione del WE. Il controlettrodo non può essere utilizzato come elettrodo di riferimento poiché il potenziale che si crea all'interfaccia tra il controlettrodo e la soluzione elettrolitica è sconosciuto e varia con la corrente prodotta nella cella. A tale fine viene quindi utilizzato l'elettrodo di riferimento (RE), in cui la corrente nominale che circola è nulla. La tensione del WE viene quindi misurata rispetto al valore fisso del RE. In questo esperimento l'elettrodo di riferimento utilizzato è di Ag/AgCl, mentre il controlettrodo è di platino, un materiale che presenta una buona attività catalitica e un'elevata velocità di reazione, così da non limitare le prestazioni della cella. La semireazione che avviene sull'elettrodo di riferimento è data da



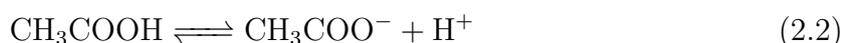


**Figura 2.3:** *Il Working Electrode (fotoanodo) all'interno del portacampione*

### 2.1.6 L'elettrolita

In una cella elettrochimica l'elettrolita consiste in un solvente in cui vengono disciolte le specie attive da ridurre o da ossidare. In questo caso, il solvente e la specie attiva sono la stessa, ovvero l'acqua. Tuttavia, siccome l'acqua distillata risulta essere poco conduttiva, è necessario aggiungere ulteriori ioni affinché la corrente possa fluire senza resistenze nella cella.

In questi esperimenti è stata utilizzata una soluzione tampone di Acetato 0.2 M a pH 5, una specie chimica stabile e solubile in acqua che si forma spontaneamente in seguito alla dissociazione dell'acido acetico ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). La reazione di sintesi è dunque la seguente:

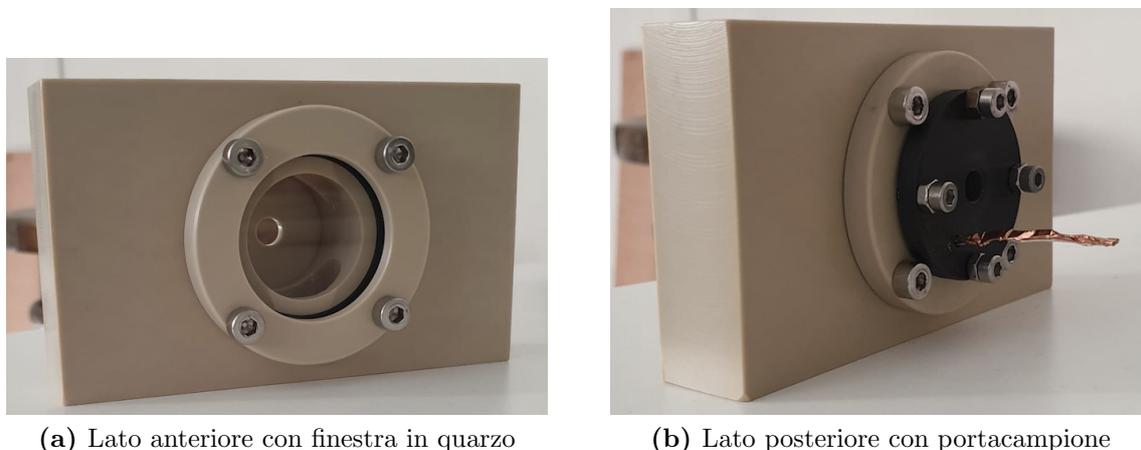


Si tratta quindi di una base coniugata forte, dato che l'acido acetico è un acido debole, e per questo la quantità molare dello ione in soluzione è relativamente bassa.

## 2.2 Apparato sperimentale

### 2.2.1 La cella

La cella fotoelettrochimica utilizzata in questo esperimento è mostrata in **Figura 2.4**



(a) Lato anteriore con finestra in quarzo

(b) Lato posteriore con portacampione

**Figura 2.4:** *La cella fotoelettrochimica*

A differenza di una comune cella elettrochimica, il lato anteriore presenta una finestra di quarzo ( $SiO_2$  cristallino) attraverso cui il campione viene illuminato. L'utilizzo di una semplice finestra di vetro risulterebbe infatti inappropriato dato che impedisce il passaggio dello spettro UV ( $\lambda < 350 \text{ nm}$ ); il quarzo, invece, è trasparente a tutto lo spettro UV e NIR (*Near Infrared*, vicino infrarosso).

Sul lato opposto è collocato il portacampione, all'interno del quale viene inserito il WE, ovvero il fotoanodo da esaminare. Tramite un nastro di rame uscente dal portacampione, si collega la cella al terminale WE del potenziostato. All'interno della cella vi è la soluzione elettrolitica, l'elettrodo di riferimento (RE) e il controlettrodo (CE). Per evitare il contatto diretto tra la soluzione e il *back-contact* del campione, formato da uno strato di FTO, viene utilizzato un *o-ring* di polidimetilsilossano (PDMS), un polimero siliconico trasparente, isolante e resistente all'ossidazione.

### 2.2.2 Il potenziostato

Il potenziostato è uno strumento che viene utilizzato per misurare la differenza di potenziale tra l'elettrodo di riferimento e il *working electrode* e fa in modo che tale valore sia uguale a quello desiderato, agendo sul potenziale del controlettrodo. Il potenziostato usato è un PGSTAT204 della *Metrohm Autolab*. Una semplificazione dello schema interno del potenziostato è mostrato in **Figura 2.5**. I terminali sempre presenti sono: il WE, il CE e l'RE. Il quarto, opzionale (S), è sostanzialmente un secondo elettrodo di riferimento che misura il potenziale del WE. Nella configurazione per misure a tre terminali, come in questo caso, tale elettrodo è connesso direttamente al WE, e il potenziale del CE è sconosciuto; questo non risulta essere un problema dato che ciò che interessa sono i meccanismi che avvengono sul WE. Questa configurazione permette di controllare quindi il potenziale attraverso l'interfaccia elettrochimica del WE rispetto

all'RE. Il CE ha la sola funzione di fornire tensione e corrente necessarie per mantenere la differenza di potenziale tra WE e RE al valore impostato dall'utente. Inoltre, il CE è connesso all'output di un blocco elettronico detto *Control Amplifier* (CA). Quest'ultimo forza il passaggio di corrente attraverso la cella. Tale valore di corrente è misurato usando un *Current Flow* (LowCF) o uno *Shunt* (HighCR), rispettivamente per alte e basse correnti. La differenza di potenziale è sempre misurata tra l'RE e S con un amplificatore differenziale (Diffamp). Il segnale viene quindi fornito al *Summation Point* ( $\Sigma$ ) che, assieme alla forma d'onda impostata dal DAC  $E_{in}$  (*Digital-to-Analog Converter*, convertitore digitale-analogico), viene poi usato come input per il CA.

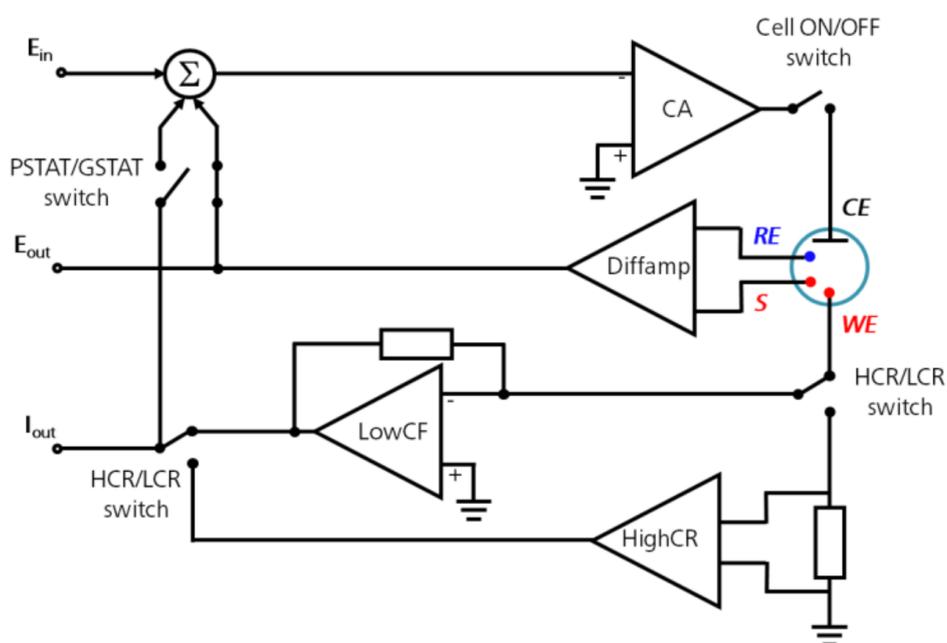


Figura 2.5: Schema interno del potenziostato

### 2.2.3 Frequency Response Analyzer

Il *Frequency Response Analyzer* (FRA) è uno strumento che consente di misurare la parte reale ( $\Re$ ) e immaginaria ( $\Im$ ) dell'impedenza  $Z$  di un campione. In questo lavoro è stato utilizzato il FRA denominato FRA32M integrato nel potenziostato. La sua funzione è quella di generare un'onda sinusoidale di tensione con una determinata frequenza e una certa ampiezza, che viene poi utilizzata per modulare il potenziale applicato alla cella dal potenziostato. Il potenziale e la corrente misurata vengono inviati in input nuovamente al FRA attraverso gli ingressi analogici del potenziostato e vengono ulteriormente processati

per calcolare l'impedenza, che è data dalla legge di Ohm:

$$Z(\omega) = \frac{\Delta V(\omega)}{I(\omega)} \quad (2.3)$$

$\Delta V(\omega)$  e  $I(\omega)$  sono due fasori<sup>3</sup>, di conseguenza anche  $Z(\omega)$  è un numero complesso con modulo e fase, e rappresenta la forza di opposizione di un circuito al passaggio di una corrente elettrica alternata. Analogamente, lo strumento è stato utilizzato per misurare l'ammettenza data dal rapporto tra fotocorrente e intensità luminosa, permettendo di calcolarne la funzione di trasferimento. Questo aspetto è ripreso in dettaglio più avanti, al paragrafo 2.4.3.

### 2.2.4 Il fotodiodo

Parte integrante del *setup* è il fotodiodo al silicio. Quest'ultimo infatti riceve, insieme alla cella, la luce proveniente dai vari LED utilizzati e serve per misurare l'intensità con cui essa incide sul campione. Per fare ciò si utilizza un *beam splitter*, ovvero uno specchio semiriflettente che permette alla luce di raggiungere sia la cella che il fotodiodo, che è collegato ad un amplificatore *lock-in*. Questo strumento riceve in input un valore di corrente misurato dal fotodiodo e lo converte in un voltaggio, amplificandolo di un certo valore  $G$  (*gain*), tipicamente  $10^2$ - $10^4$ . La tensione in uscita viene misurata con un multimetro. Vengono quindi effettuate due misure, una in condizione di buio e una con il LED acceso. Dalla differenza delle tensioni misurate si ricava il  $\Delta V_{photo}$ , cioè il potenziale interno di fotogenerazione delle coppie elettrone-lacuna all'interno della cella, definita come

$$\Delta V_{photo} = V_{dark} - V_{light} \quad (2.4)$$

da cui è possibile ricavare l'intensità incidente sulla cella, normalizzata rispetto all'area interessata (in questo caso un cerchio di raggio 0.3 cm), e misurata in  $mW/cm^2$

$$I_{LED} = \frac{\Delta V_{photo}}{\pi(0.3)^2 \times G \times photosensitivity(\lambda)}. \quad (2.5)$$

La *photosensitivity*, che dipende dalla lunghezza d'onda  $\lambda$  dei fotoni incidenti, varia dunque a seconda del LED utilizzato. Il valore dell'intensità incidente è importante perché indica l'intensità che i fotoni incidenti devono avere, per produrre un certo valore di fotocorrente desiderato (in questo caso di circa  $10 \mu A$ ). Ovviamente il valore di  $I_{LED}$  dipende non solo dal LED utilizzato ma anche dalle diverse proprietà dei diversi fotoanodi presi in esame. I valori ottenuti in questa esperienza, calcolati attraverso l'Eq.(2.5), sono riportati nella seguente tabella:

---

<sup>3</sup>Vettore rotante nel piano complesso

	WO <sub>3</sub>	WO <sub>3</sub> /BiVO <sub>4</sub>	WO <sub>3</sub> /BiVO <sub>4</sub> /CoFe-PB
Verde ( $\lambda = 530 \text{ nm}$ )	$\sim 70$	56.33	51.55
Blu ( $\lambda = 470 \text{ nm}$ )	8.56	0.86	0.64
UV ( $\lambda = 370 \text{ nm}$ )	0.31	0.46	0.47

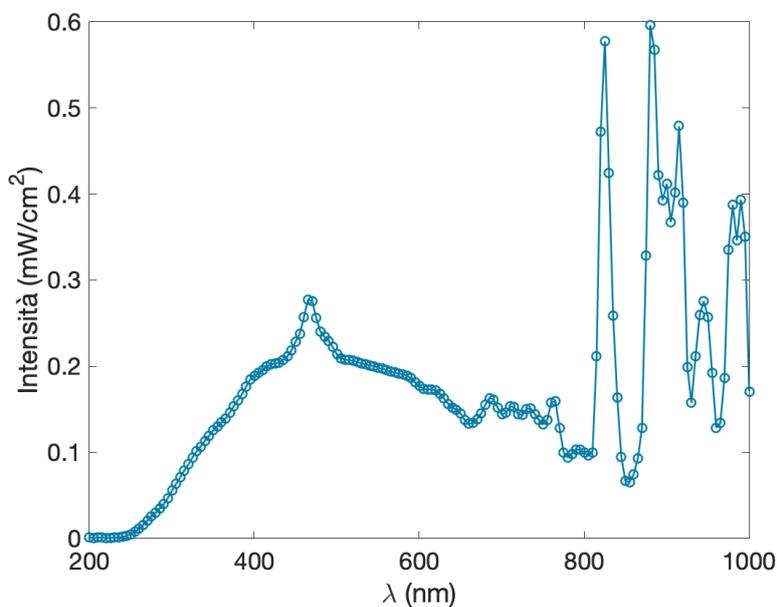
**Tabella 2.1:** Valori di  $I_{LED}$  (espressi in  $mW/cm^2$ ).

Nel WO<sub>3</sub>, non si riesce a raggiungere i 10  $\mu A$  di fotocorrente con il LED verde. Questo rispecchia il fatto che il triossido di tungsteno non assorbe radiazione in questa zona dello spettro, come visto nel paragrafo 2.3.1.

### 2.2.5 Il monocromatore

Il monocromatore consente di scomporre un fascio di luce nelle varie componenti a diverse lunghezze d'onda. In questo modo è possibile analizzare la risposta del fotoanodo in funzione delle varie lunghezze d'onda incidenti su di esso. In realtà, l'onda in uscita dal monocromatore non è puramente monocromatica, ma si estende per un range di circa 5 nm. La scomposizione del fascio è ottenuta grazie ad un reticolo di diffrazione che disperde le varie componenti monocromatiche e, con un sistemi di specchi, queste vengono deviate verso la fenditura all'uscita del monocromatore per poi incidere sul fotoanodo. Grazie a questo strumento è possibile ottenere uno spettro di fotocorrente generata in funzione della lunghezza d'onda della luce incidente e, tramite l'Eq(2.6), calcolare l'efficienza di conversione per ogni campione esaminato.

La lampada utilizzata per effettuare le misure in condizioni di illuminazione è una *XBO R 300W/60 C OFR* della OSRAM. Si tratta di una lampada allo Xe ad arco corto, dotata di uno specchio riflettente ellittico che permette di focalizzare il fascio luminoso. Durante il funzionamento, è collegata ad un circuito di raffreddamento ad acqua. Ovviamente, questa viene utilizzata per simulare le condizioni di illuminazione il più possibile simili a quelle solari, così da poter testare in laboratorio le prestazioni della cella in una situazione analoga a quella del suo utilizzo finale. Lo spettro della lampada è mostrato in **Figura 2.6**, e viene utilizzato per normalizzare la fotocorrente prodotta e determinare l'efficienza della cella elettrochimica.

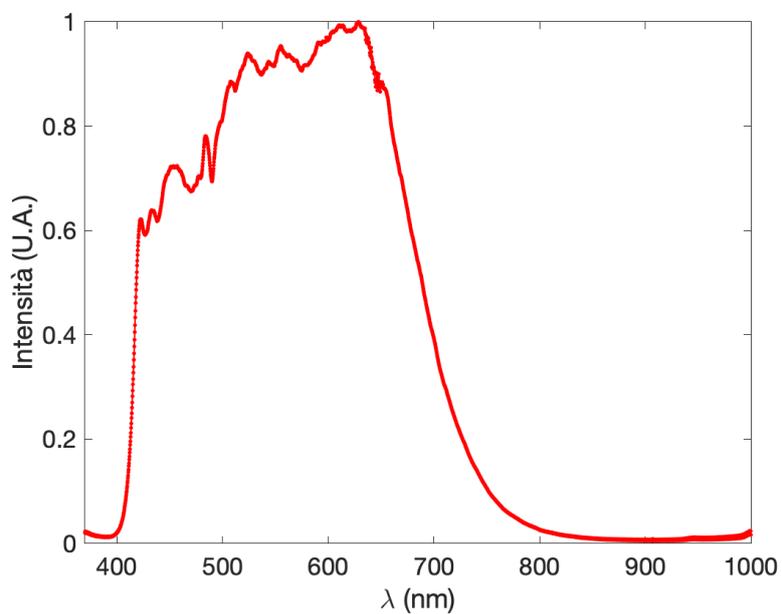


**Figura 2.6:** Spettro della lampada allo Xe, che simula le condizioni di illuminazione solare.

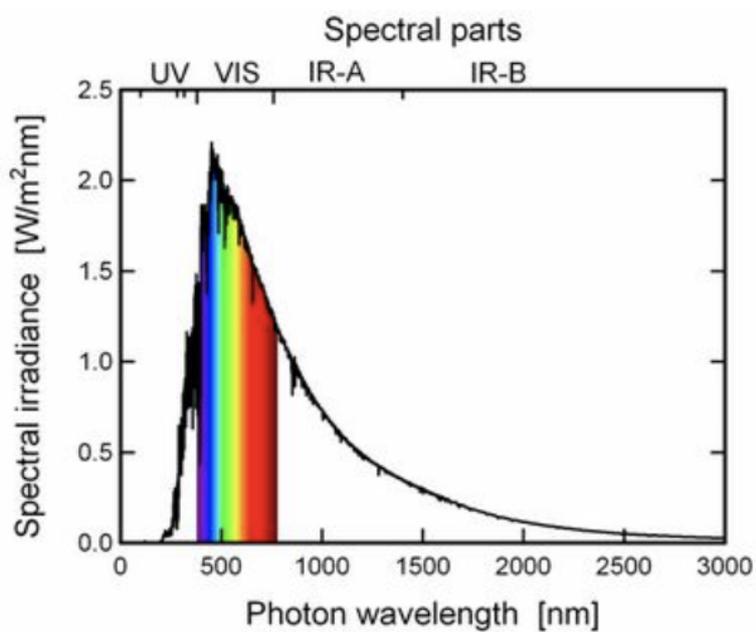
Il monocromatore utilizzato è un *Cornerstone 260* della *Oriel Instruments* e viene comandato via *software* realizzato con l'ambiente di sviluppo *LabVIEW*.

### 2.2.6 I LED (*Light Emitting Diode*)

I LED utilizzati sono della *THORLABS*, e il loro spettro ha un picco a  $\lambda_{VERDE} = 530$ ,  $\lambda_{BLU} = 470$  nm e  $\lambda_{UV} = 370$  nm, rispettivamente associati al LED verde, blu e ultravioletto. È stato utilizzato un quarto LED, di colore bianco, per simulare lo spettro solare e riprodurre le condizioni sotto le quali la cella dovrà lavorare nel suo utilizzo finale. In **Figura 2.7** è mostrato lo spettro del LED bianco (LED *Sunlike* della *Seoul Semiconductor*).

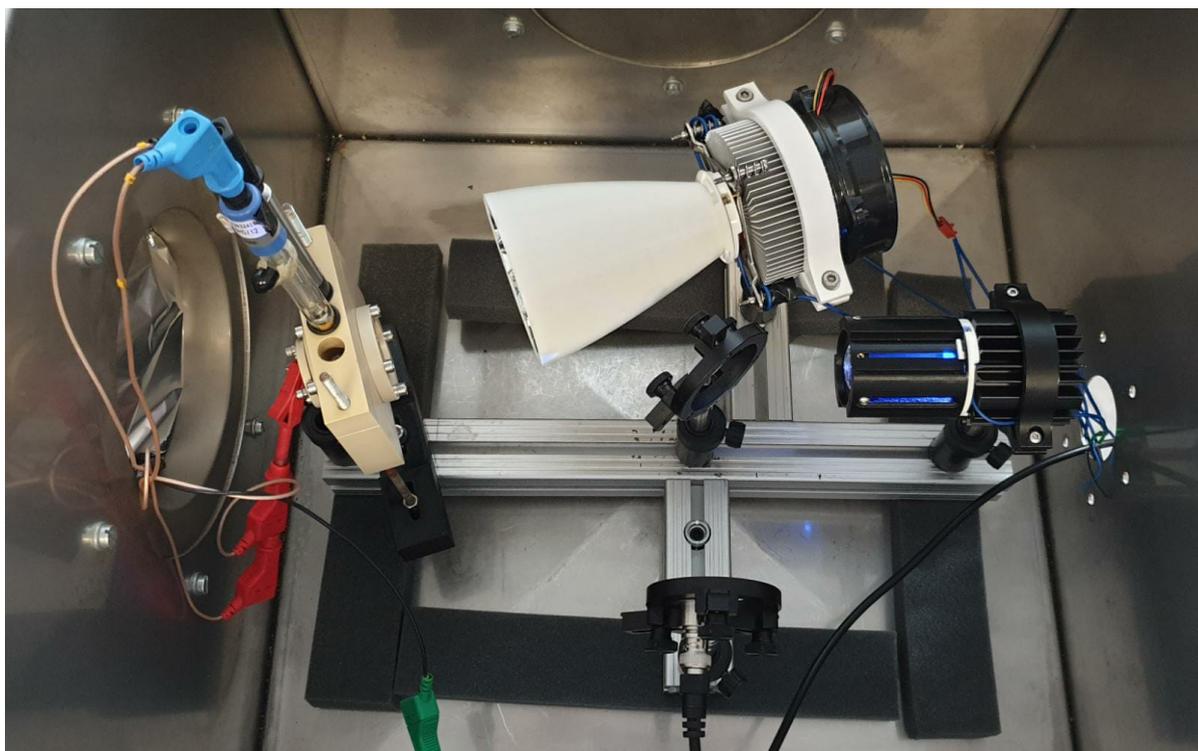


(a) Spettro del LED bianco



(b) Spettro solare

**Figura 2.7:** Spettro del LED bianco confrontato con lo spettro del Sole. Sull'asse delle ordinate è riportata l'intensità in Unità Arbitrarie (U.A.)



**Figura 2.8:** Foto del setup sperimentale utilizzato per effettuare le misure. L'apparato è collocato all'interno di un contenitore di metallo che funge da gabbia di Faraday. A sinistra: la cella fotoelettrochimica con i vari elettrodi (nero = CE, blu = RE, rosso = WE, verde = GND); in alto: LED bianco (simulatore solare); a destra: LED con collimatore; in basso: il fotodiodo; al centro: il beam splitter.

## 2.3 Tecniche sperimentali: caratterizzazione ottica

### 2.3.1 Spettri di assorbimento

Un'altra via che si può percorrere per ottenere ulteriori informazioni sul campione che si sta analizzando è quella di andare a misurare come variano l'assorbanza e la trasmittanza in funzione della lunghezza d'onda della radiazione incidente sul fotoanodo. La prima indica infatti l'intensità della radiazione assorbita da un corpo, la seconda rappresenta invece la capacità di un materiale di lasciarsi attraversare da una parte della luce incidente. Le due grandezze sono legate dalla seguente relazione:  $A = -\log_{10} T$ ;  $A$  è l'assorbanza e  $T$  la trasmittanza. Il  $\text{WO}_3$  inizia ad assorbire la luce incidente quando l'energia dei fotoni è maggiore di  $E_g \approx 2.7 \text{ eV}$ , che è proprio l'energia di *gap* del triossido di tungsteno. Il  $\text{WO}_3$  viene infatti drogato con il bismuto vanadato poiché questo ha un'energia di *gap* minore, e risulta quindi più facile far avvenire le reazioni all'interno della cella per produrre fotocorrente. Il grafico mostra che per il  $\text{BiVO}_4$  si ha  $E_g \approx 2.4 \text{ eV}$ .

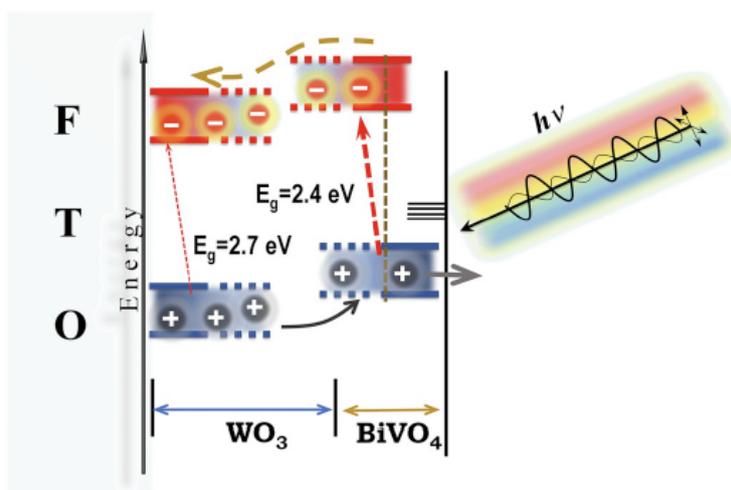


Figura 2.9: Solo i fotoni incidenti con  $E > E_g$  riescono a produrre fotocorrente

## 2.4 Tecniche sperimentali: caratterizzazione fotoelettrochimica

### 2.4.1 Voltammetria a scansione lineare (LSV)

La voltammetria a scansione lineare, abbreviato LSV (*Linear Sweep Voltammetry*), è una misura molto semplice che consiste nell'eseguire una scansione del potenziale applicato alla cella e misurare la risposta in corrente. Con elettrodi di materiale semiconduttore,

la curva caratteristica J-V che si ottiene è simile a quella di un diodo (Eq. (1.20)). Per studiare la differenza tra la corrente prodotta in condizioni di buio e quella prodotta in condizioni di illuminazione, il LED utilizzato nella misura viene acceso per un secondo e poi spento per altrettanto tempo. Questo tipo di misura prende il nome di *chopped-LSV*, ed è stata realizzata grazie al *driver* del LED e a una scheda Arduino. Quest'ultima è collegata al potenziostato, e grazie al *software* NOVA 2.1.4 è possibile impostare i vari parametri per la misura. In particolare, le *chopped-LSV* sono state eseguite in un intervallo da -0.4 V a 2 V (vs. Ag/AgCl), con *step* di 1 mV e *scan rate* di 0.025 V/s e la frequenza *on-off* del LED era di 1 Hz. In questo modo si misura contemporaneamente sia la corrente di buio che la fotocorrente. Nei grafici, i picchi rappresentano la corrente in condizione di illuminazione e le valli la corrente in condizione di buio.

Si ricorda che quando il fotoanodo è illuminato, si assiste ad un passaggio di corrente anche se il potenziale applicato è nullo, grazie alla formazione di coppie elettrone-lacuna nella regione di carica spaziale. Confrontando i voltammogrammi di diversi campioni ottenuti nelle stesse condizioni di illuminazione, si può determinare quale sia quello con un'efficienza di conversione maggiore, che mostra quindi una fotocorrente più elevata.

### 2.4.2 Efficienza di conversione (IPCE)

Per valutare le prestazioni delle celle fotoelettrochimiche si usa la IPCE (*Incident Photon-to-Current Conversion Efficiency*), che rappresenta la frazione di fotoni incidenti che viene convertita in elettroni, generando una corrente facilmente misurabile.

Tale efficienza è data da

$$IPCE(\lambda) = \frac{\text{photocurrent}(\lambda)}{\text{intensity}(\lambda)} = \frac{hc}{e} \left( \frac{J_{\text{photo}}(\lambda)}{\lambda P(\lambda)} \right) \quad (2.6)$$

dove  $h$  è la costante di Planck,  $c$  è la velocità della luce nel vuoto,  $J_{\text{photo}}$  è la densità di corrente misurata e  $P(\lambda)$  è l'intensità della luce incidente misurata in  $W/cm^2$ .

Uno dei problemi di cui tener conto durante le misure spettroscopiche è la presenza di armoniche di secondo ordine uscenti dal monocromatore, ovvero raggi con lunghezza d'onda dimezzata rispetto a quella fondamentale, che si sovrappongono a quest'ultima. A titolo di esempio, se la lunghezza d'onda selezionata in uscita dal monocromatore è 600 nm, ad essa si sovrappongono onde di lunghezza d'onda 300, 200 e 150 nm. Queste armoniche di ordine superiore sono il prodotto inevitabile della fisica su cui si basa il monocromatore (diffrazione da reticolo), ed è quindi impossibile eliminarle. L'unico modo è utilizzare un filtro passa alto (*long pass filter*) che trasmette luce solo al di sopra di una certa lunghezza d'onda. Le misure sono state effettuate applicando una tensione di 1.2 V vs Ag/AgCl alla cella e utilizzando un filtro con soglia a 400 nm.

### 2.4.3 Spettroscopia di fotocorrente a intensità modulata (IMPS)

La *Intensity Modulated Photocurrent Spectroscopy* (IMPS) fa parte delle tecniche di caratterizzazione non-stazionaria, in cui si aggiunge una perturbazione esterna che va a spostare il fotoelettrodo dalla condizione di equilibrio. Come spiegato nel Capitolo 1, la fotocorrente generata da un fotoanodo dipende dal potenziale applicato e dall'intensità luminosa incidente e se viene applicato un potenziale DC e un *bias* luminoso costante, il fotoanodo genera una corrente costante nel tempo. Se l'intensità luminosa incidente viene modulata sinusoidalmente a una certa frequenza, il segnale di fotocorrente misurato sarà sempre un seno con la stessa frequenza ma sfasato di un certo angolo. La IMPS consiste nello studiare la risposta in fotocorrente del fotoelettrodo in esame, al variare della frequenza di modulazione dell'intensità luminosa incidente. La grandezza che viene rappresentata in un tipico spettro IMPS è la *transfer function*<sup>4</sup> (funzione di trasferimento) tra la fotocorrente generata e l'intensità di luce modulata. [7] [8]

In questo procedimento, l'intensità della luce incidente sul fotoanodo è stata modulata con un'onda sinusoidale di ampiezza pari al 10% del valore dell'intensità incidente. Si effettua quindi una misura per ogni valore della tensione applicata, che in questo caso varia da 0 V a 1.6 V, con *step* di 0.2 V, per un totale di nove misure. Ogni misura, a sua volta, viene effettuata variando la frequenza dell'onda modulante in un intervallo da 10 kHz a 100 mHz, con *step* di 10 frequenze per decade, per un totale di cinquanta punti per ogni spettro. Vengono misurati due segnali simultaneamente (la fotocorrente che scorre nella cella e l'intensità luminosa misurata con il fotodiodo) utilizzando il FRA, come descritto nel paragrafo 2.2.3. La grandezza ottenuta ha la forma di un'ammettenza, definita come il rapporto di un fasore di corrente e uno di tensione:

$$Y(\omega) = \frac{I(\omega)}{\Delta V(\omega)} = \frac{1}{Z(\omega)} \quad (2.7)$$

Si definisce infatti come l'inverso dell'impedenza (che si misura in  $\Omega$ ), ed è quindi anch'essa un numero complesso. Quello che invece si misura è la densità di corrente prodotta nella cella, composta da un contributo in DC e uno in AC. I due contributi sinusoidali sono quindi grandezze complesse e possono essere descritte come

$$J_{AC} = J_0 e^{-i(\omega t + \phi_J)} \quad (2.8)$$

$$I_{AC} = I_0 e^{-i(\omega t + \phi_I)}. \quad (2.9)$$

Il rapporto tra queste due quantità da come risultato l'ammettenza  $Y$ :

$$Y = \frac{J_0 e^{-i(\omega t + \phi_J)}}{I_0 e^{-i(\omega t + \phi_I)}} = \frac{J_0}{I_0} e^{-i(\omega t + \phi)} \quad (2.10)$$

---

<sup>4</sup>La funzione di trasferimento è una funzione che caratterizza il comportamento di un sistema dinamico tempo-invariante nel dominio della frequenza, mettendo in relazione l'input e l'output

dove  $\phi = \phi_J - \phi_I$  è la fase totale. Solitamente gli spettri IMPS vengono rappresentati in un grafico di Nyquist, ovvero con la parte immaginaria ( $Y'' = |Y| \sin \phi$ ) in funzione della parte reale ( $Y' = |Y| \cos \phi$ ). Tuttavia, risulta più utile rappresentare gli spettri IMPS in termini di fotocorrente prodotta in funzione dell'intensità luminosa incidente sul campione. Operativamente, significa riscrivere i valori di  $Y$  ottenuti (inizialmente espressi in  $[V]/[V]$ ) in modo da rappresentarli come il rapporto tra il numero di coppie elettrone lacuna prodotte e il numero di fotoni incidenti, analogamente alle IPCE. Si ottiene così la funzione di trasferimento  $H$ :

$$H = \frac{hc}{e} \left( \frac{CR \times G \times \text{photosensitivity}(\lambda)}{\lambda \times FC(\lambda)} \right) Y \quad (2.11)$$

che può essere espressa nei seguenti termini

$$H = H' + iH'' = \frac{\tilde{J}_{photo}}{\tilde{I}} \quad (2.12)$$

e rappresenta l'equazione del semicerchio nel primo quadrante. Nell'Eq.(2.11),  $CR$  è il *Current Range*, cioè il fattore di amplificazione (impostato da computer tramite il software del potenziostato) applicato alla tensione di uscita. Tale fattore moltiplicato per 10 rappresenta il fondoscala della corrente misurabile in entrata. Il Fattore di Conversione (FC), invece, indica il rapporto tra la luce incidente sul campione e quella misurata dal fotodiodo, e varia a seconda del fotoanodo e del LED utilizzato. Nell'Eq.(2.12),  $H'$  e  $H''$  sono rispettivamente la parte reale e la parte immaginaria della funzione di trasferimento,  $\tilde{J}_{photo}$  è la fotocorrente modulata generata dall'intensità modulata della luce incidente,  $\tilde{I}$ . In questo caso ci si aspetta anche un secondo semicerchio nel primo quadrante, quindi a basse frequenze, che dà un'idea sul numero di elettroni che ricombinano con le lacune all'interfaccia del fotoanodo e il numero di cariche (lacune) trasferite in soluzione. [9] [10]

#### 2.4.4 Misure di capacità Mott-Schottky

Come descritto nei capitoli precedenti, l'analisi Mott-Schottky viene utilizzata, in generale, per determinare la densità degli atomi donatori ( $N_D$ ) e il potenziale di bande piatte ( $\phi_{FB}$ ) tramite un fit lineare. La capacità della regione spaziale di carica  $C_{SC}$  (*space charge capacitance*) è data dall'equazione di Mott-Schottky,

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2}{\varepsilon_0 \varepsilon_r e N_D A^2} \left( \phi_A - \phi_{FB} - \frac{k_B T}{e} \right) \quad (2.13)$$

in cui  $\varepsilon_0$  è la costante dielettrica del vuoto,  $\varepsilon_r$  è la costante dielettrica relativa del materiale,  $e$  è la carica elettrica fondamentale,  $N_D$  è la concentrazione di atomi donatori

nel semiconduttore,  $A$  è l'area del fotodiodo,  $\phi_A$  è il valore del potenziale applicato,  $\phi_{FB}$  è il potenziale di *flat band*,  $k_B$  è la costante di Boltzmann e  $T$  è la temperatura.

Per misurare  $C_{SC}$  è necessario eseguire una scansione del potenziale applicato alla cella  $\phi_A$  e, per ogni *step* di tensione, sovrapporre al potenziale DC un segnale alternato di forma sinusoidale con una piccola ampiezza. Nell'ipotesi in cui il circuito equivalente<sup>5</sup> che modella il comportamento della cella sia un semplice RC-serie, l'impedenza viene definita come:

$$Z(\omega) = R - j \frac{1}{\omega C_{SC}} \quad (2.14)$$

dove  $R$  è la resistenza,  $j$  è l'unità immaginaria,  $\omega$  è la frequenza angolare.

Le misure sono state fatte variando il potenziale applicato da  $-0.15 V$  a  $0.25V$ , suddividendo l'intervallo in 125 punti. Per ogni valore di potenziale, è stato sovrapposto un segnale sinusoidale con  $V_{rms} = 0.01 V$ , variando la frequenza da 100 kHz a 1 Hz, prendendo un solo valore per ogni decade.

---

<sup>5</sup>Il comportamento di una cella fotoelettrochimica può essere descritto, in prima approssimazione, da un circuito composto da resistenze e condensatori, in serie o in parallelo, che descrivono le grandezze in gioco all'interno della cella. Tale circuito prende il nome di Circuito Equivalente (*Equivalent Circuit, EC*).

# Capitolo 3

## Risultati e discussione

Di seguito vengono riportati i grafici dei dati acquisiti, confrontando per ogni tipo di misura, le differenze tra i vari fotoanodi analizzati. Poiché si è maggiormente interessati a studiare come varia la fotocorrente al variare del campione utilizzato, piuttosto che in uno stesso campione variando la lunghezza d'onda incidente, i grafici sono stati suddivisi in base al LED utilizzato.

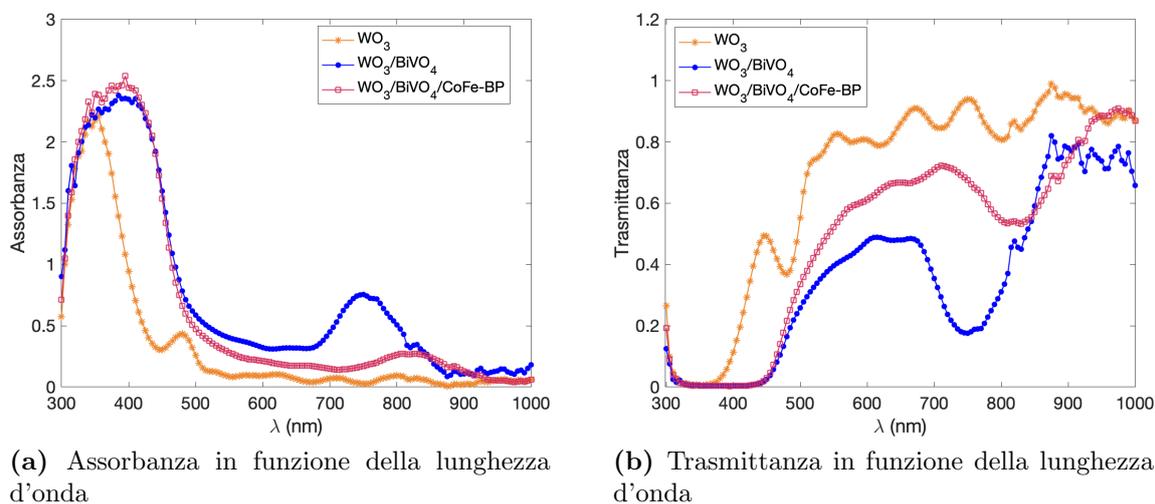
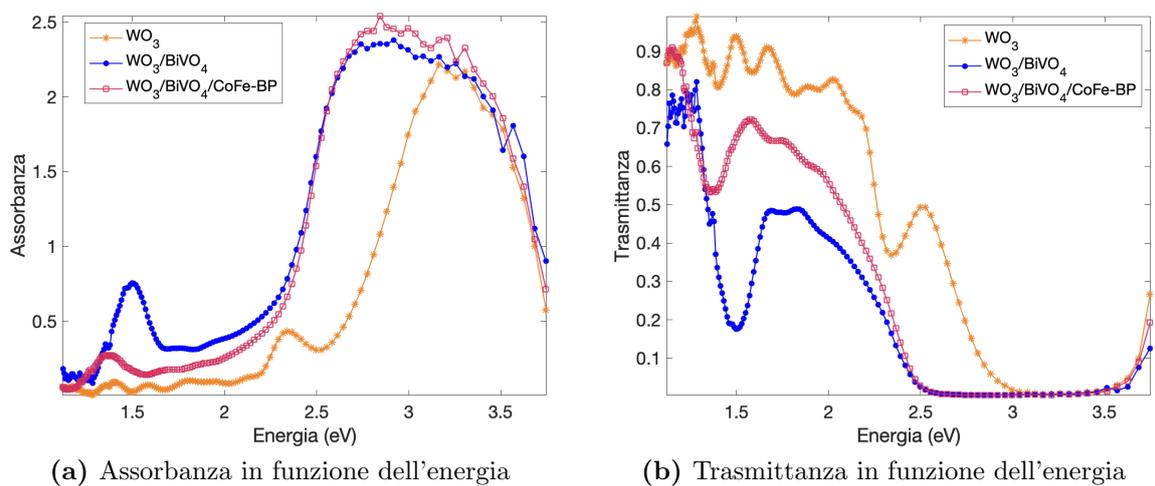
I valori di tensione sono misurati rispetto all'elettrodo di riferimento, eccetto ove diversamente specificato.

### 3.1 Spettri di assorbimento

In **Fig. 3.1** sono rappresentate l'assorbanza  $A$  e la trasmittanza  $T$  in funzione della lunghezza d'onda  $\lambda$  della radiazione incidente, mentre in **Fig. 3.2** è mostrato l'andamento in funzione dell'energia.

In particolare, dalla **Fig. 3.1 (a)** si nota come lo spettro sia in accordo con l'*energy gap* nominale del  $\text{WO}_3$  e del  $\text{BiVO}_4$ , rispettivamente di  $2.7 \text{ eV}$  ( $440 \text{ nm}$ ) e  $2.4 \text{ eV}$  ( $510 \text{ nm}$ ) [11]. Il catalizzatore non ha effetti significativi sulle proprietà d'assorbimento del materiale nel *range* delle lunghezze d'onda considerate. Inoltre, il contributo del  $\text{WO}_3$  allo spettro di assorbimento è praticamente nullo nella banda UV, a causa di una minore trasmittanza dell'eterogiunzione in tale regione. [12]

È importante sottolineare che l'assorbanza dell'eterogiunzione in cui è presente il catalizzatore è molto simile a quella del fotoanodo in cui questo non è presente; tale aspetto deriva dal fatto che il catalizzatore non influenza le proprietà ottiche del materiale. Quest'ultimo infatti non è propriamente un elettrodo composto da eterogiunzioni di film sottili, ma piuttosto un fotoelettrodo nanostrutturato, cioè sui cui vengono fatte depositare nanoparticelle di  $\text{BiVO}_4$  sulle quali, a loro volta, vengono depositate nanoparticelle di CoFe-PB. Come descritto nel paragrafo 2.4.4, questa composizione del fotoelettrodo ha delle conseguenze sull'accuratezza di alcune misure che sono state effettuate.[13]

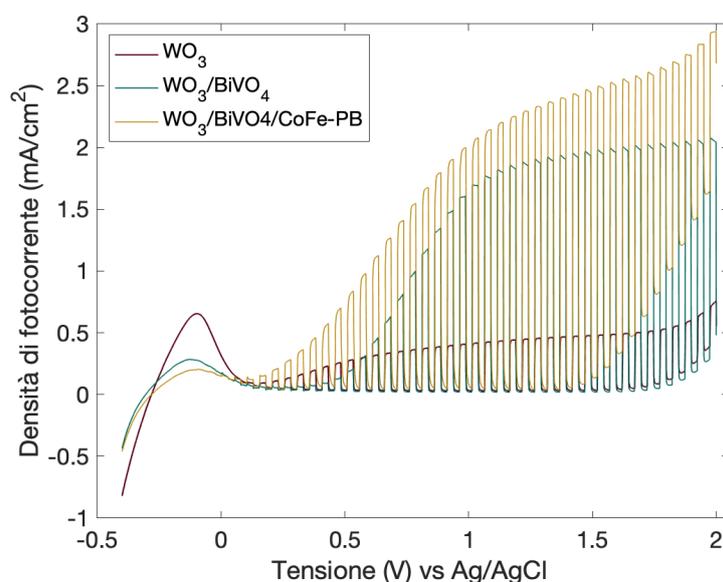
Figura 3.1:  $A$  e  $T$  in funzione di  $\lambda$ Figura 3.2:  $A$  e  $T$  in funzione dell'energia

## 3.2 LSV

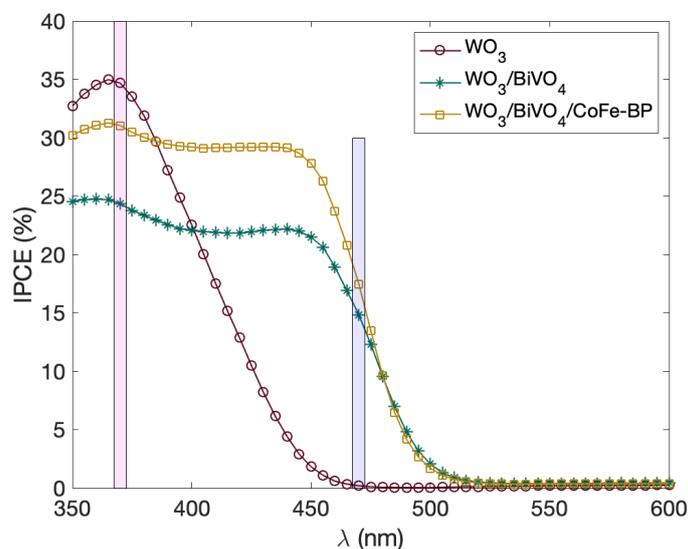
Le misure di voltammetria a scansione lineare danno una prima idea dell'efficienza dei vari campioni, misurandone la fotocorrente prodotta. Prendendo in esame la **Figura 3.3**, è evidente la differenza tra i vari campioni; in particolare nel  $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4/\text{CoFe-PB}$  si nota come il catalizzatore svolga il suo compito agendo sulla ricombinazione, che in questo caso è molto ridotta rispetto agli altri due campioni. È altrettanto evidente che, in quest'ultimo caso, si abbia la maggior quantità di fotocorrente prodotta. Questo è dovuto al fatto che sia il bismuto vanadato che il CoFe-PB, mettendo a disposizione livelli energetici all'interno dell'*energy gap* del triossido di tungsteno, aumentino la produzione di coppie elettrone-lacuna. Il  $\text{BiVO}_4$  depositato sul  $\text{WO}_3$  colloidale quadruplica la produzione di fotocorrente massima e sposta *onset* verso potenziali più positivi, che richiedono una polarizzazione anodica più forte per raggiungere la fotocorrente di saturazione. Il CoFe-PB depositato sulla superficie superiore dell'eterogiunzione aumenta ulteriormente la densità di fotocorrente, fino a quasi  $3 \text{ mA/cm}^2$ , e l'*onset* è riportato a potenziali più catodici, avvicinandosi a quello osservato nel caso del solo  $\text{WO}_3$ . [14]

Inoltre, come accennato prima, il grafico è assimilabile alla caratteristica corrente-tensione di un diodo, nella quale, raggiunto un certo valore di tensione, la corrente aumenta esponenzialmente. Per questo motivo le misure non superano i  $2 \text{ V}$ , altrimenti si avrebbe una fotocorrente dovuta al potenziale applicato e non più solo al passaggio di lacune in soluzione (e di elettroni al *back contact*).

Il comportamento con il LED bianco è particolarmente interessante poiché, in fase finale, la cella dovrà lavorare sotto l'illuminazione del Sole.



**Figura 3.3:** Confronto tra i diversi fotoanodi (Intensità incidente: 1 sole)



**Figura 3.4:** Efficienza di conversione a 1.2 V vs Ag/AgCl. Le bande colorate rappresentano la lunghezza d'onda monocromatica del LED utilizzato per le misure.

### 3.3 IPCE

Ulteriori informazioni sulle prestazioni dei vari campioni possono essere ricavate da questo tipo di misura. La **Figura 3.4** mostra lo spettro di efficienza dei tre elettrodi, sotto l'applicazione di un potenziale di 1.2 V vs Ag/AgCl. Il WO<sub>3</sub> ha un'alta IPCE (fino a 35%) nella regione UV dello spettro, mentre tende a zero per lunghezze d'onda maggiori di 450 nm, dato che il suo *energy gap* è di 2.7 eV. Quando viene aggiunto lo strato di BiVO<sub>4</sub>, la IPCE si estende anche allo spettro visibile, fino a 525 nm, anche se il solo WO<sub>3</sub> ha un'efficienza maggiore di tutta l'eterogiunzione nella banda UV ( $\lambda < 390$  nm). Con l'aggiunta del CoFe-PB, la IPCE aumenta ulteriormente sia nell'UV che nella regione visibile dello spettro. Poiché il catalizzatore non modifica le proprietà d'assorbimento dell'elettrodo, l'aumento della reattività spettrale suggerisce che il catalizzatore potenzia o potenzia l'efficienza di separazione dei portatori fotogenerati o sopprime la loro ricombinazione sulla superficie, o entrambi. [15]

Le IPCE, come descritto nel paragrafo 3.4.1, nonostante siano estratte solo da stati stazionari di fotocorrente, sono una conferma fondamentale dei risultati ottenuti. Per ottenere informazioni sulla dinamica dei portatori in situazioni di non-equilibrio è necessario analizzare le misure IMPS.

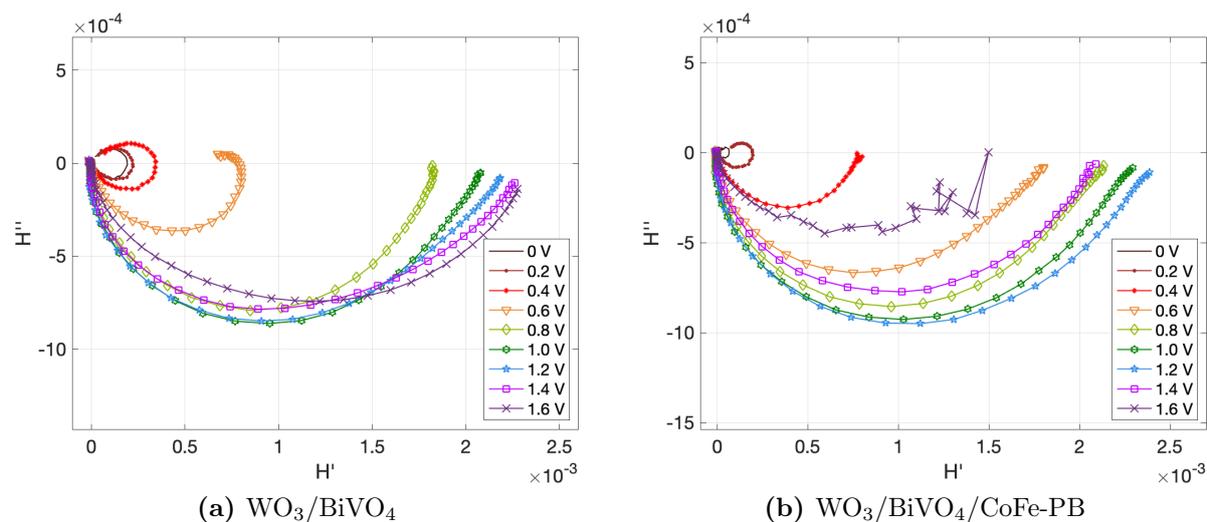
### 3.4 IMPS

Solitamente, per un semiconduttore di tipo  $n$ , la risposta IMPS da origine a due semicerchi nel piano complesso, come mostrato nelle figure qui sotto: un semicerchio negativo nel quarto quadrante relativo al *range* delle alte frequenze e un veloce trasferimento di cariche e un semicerchio positivo nel primo quadrante relativo alle basse frequenze e a processi più lenti. In alcuni casi, nel quarto quadrante non si ha un semicerchio propriamente detto, ma piuttosto una sovrapposizione di due semicerchi che rende più difficile studiarne il comportamento. Da quanto visto in letteratura, una possibile interpretazione può essere ricercata nel fatto che le caratteristiche di trasporto delle cariche dello strato di  $\text{WO}_3$  vengono compromesse dal processo di *surface poisoning* che può avvenire a causa dell'ossidazione dell'acqua. Ciò accade perché la generazione di idrossili e perossidi può introdurre delle trappole che rallentano il trasporto delle cariche nel fotoanodo [16]. Tale distorsione è meno evidente negli spettri del  $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4/\text{CoFe-PB}$  e questo suggerisce che la presenza del catalizzatore riduca l'effetto di *surface poisoning*.

Una prima analisi qualitativa può essere fatta sapendo che il semicerchio nel quarto quadrante rappresenta le lacune che passano in soluzione e contribuiscono alla produzione di fotocorrente, mentre il semicerchio nel primo quadrante rappresenta le lacune che invece ricombinano con gli elettroni; in questo secondo caso la fotocorrente prodotta sarà la differenza della parte reale della prima e della seconda intercetta di  $H$  con l'asse reale.

Le **Figure 3.5, 3.6 e 3.7** rappresentano gli spettri IMPS dei tre fotoanodi rispettivamente con LED verde, blu e UV. L'intensità dell'illuminazione di *bias* in DC è stata scelta in maniera tale da avere in ogni misurazione una stato stazionario di fotocorrente di  $35.4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ; in questo modo è stato possibile evitare la dipendenza dei portatori di carica dalla densità di fotocorrente e permettere di comparare più significativamente il comportamento dei diversi elettrodi. La **Figura 3.5** mostra gli spettri ottenuti con il LED verde. Non è presente lo spettro del  $\text{WO}_3$  poiché non assorbe a quella lunghezza d'onda. Anche per gli altri due elettrodi, i risultati ottenuti con il LED verde, se confrontati con quelli ottenuti utilizzando il LED blu o UV, diventano trascurabili. In **Figura 3.6 e 3.7** sono rappresentati, sempre per tutti e tre gli elettrodi, gli spettri ottenuti con il LED blu e UV. Anche nel caso del LED blu, il  $\text{WO}_3$  assorbe molto meno rispetto al  $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$  e al  $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4/\text{CoFe-PB}$ . L'utilizzo di questi due LED permette di eccitare selettivamente i diversi strati dei fotoanodi, identificando il ruolo di ogni materiale rispetto all'attività dell'eterogiunzione nella cella fotoelettrochimica. Sotto l'illuminazione del LED UV, il  $\text{WO}_3$ , però, mostra solamente il semicerchio inferiore, ad indicare che la ricombinazione sulla superficie è molto più lenta del trasferimento delle cariche dall'elettrodo alla soluzione. D'altra parte, lo spettro del  $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$  mostra anche un semicerchio superiore, che indica una ricombinazione sulla superficie fino a  $0.6 \text{ V}$  (vs  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ) e che scompare per potenziali più anodici per entrambi i LED. [17] L'unica differenza tra il blu e l'UV è data dal valore dell'intercetta con l'asse reale,

che è legata all'efficienza dell'elettrodo (3.4.1). Aggiungendo il CoFe-PB la forma degli spettri non cambia significativamente se confrontata con quelli del  $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ , ma il semicerchio superiore scompare a potenziali più bassi (0.4 V vs Ag/AgCl), a conferma dell'onset di fotocorrente più catodico discusso in precedenza.



**Figura 3.5:** IMPS con LED verde ( $\lambda = 530 \text{ nm}$ )

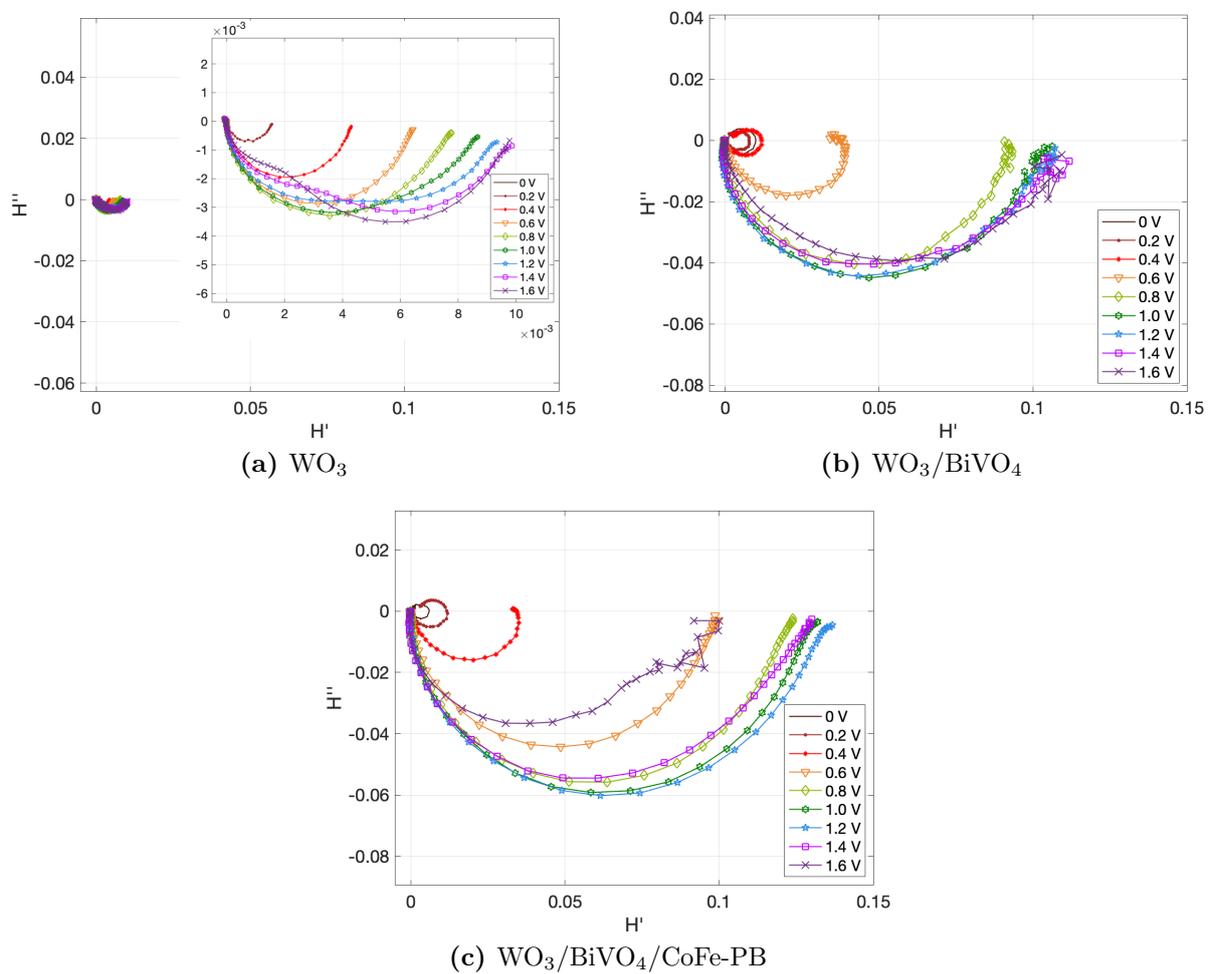


Figura 3.6: IMPS con LED blu ( $\lambda = 470 \text{ nm}$ )

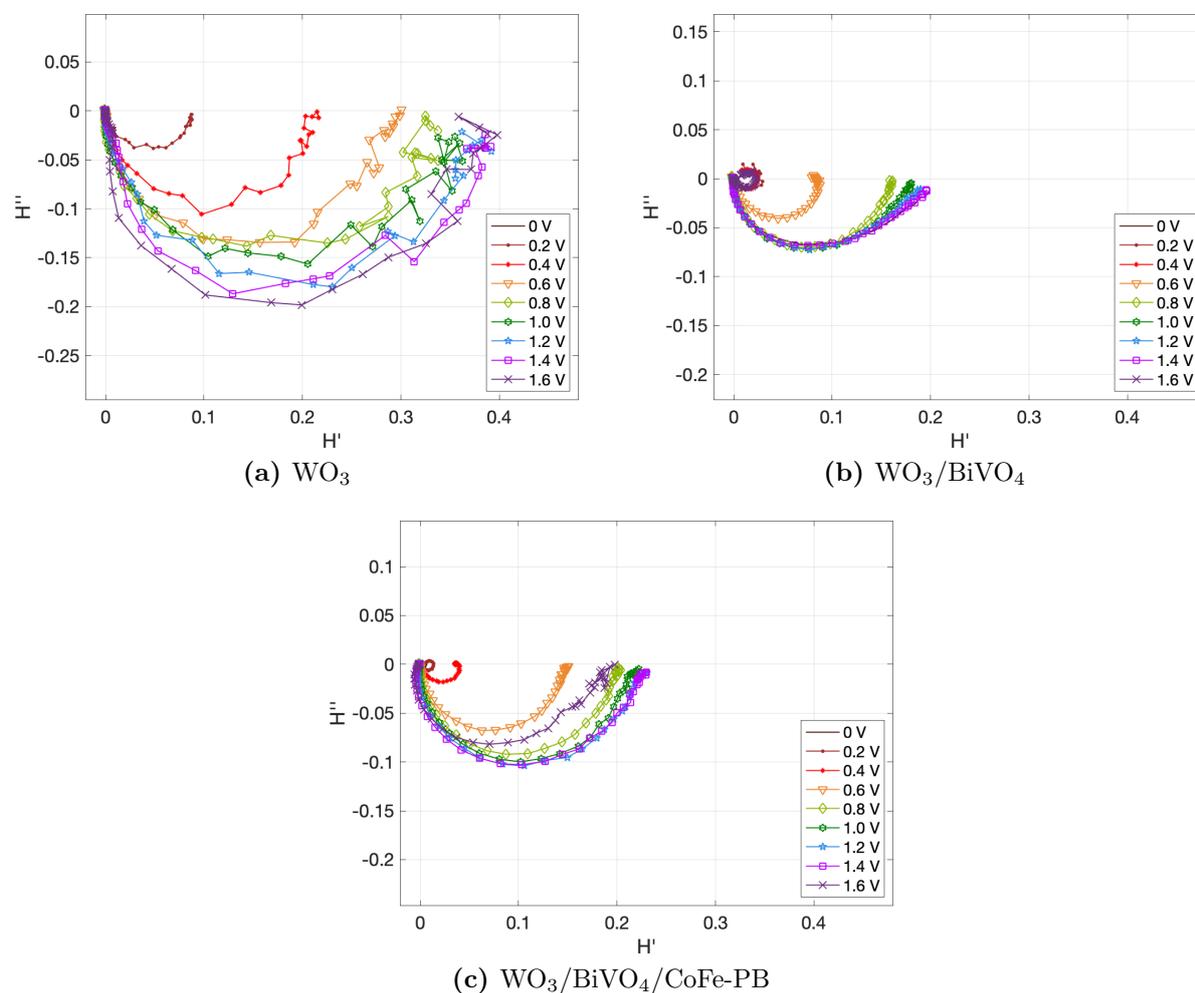


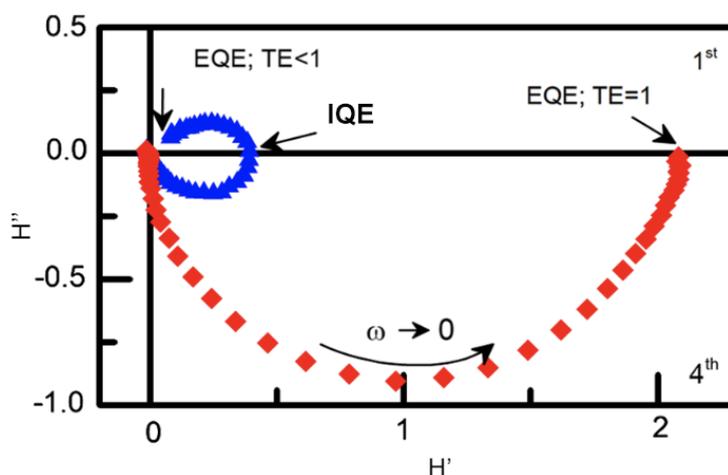
Figura 3.7: IMPS con LED UV ( $\lambda = 370 \text{ nm}$ )

### 3.4.1 External Quantum Efficiency (EQE)

Studiare le IMPS descrivendole come il rapporto tra il numero di coppie elettrone-lacune prodotte e di fotoni incidenti, ha permesso di analizzare più approfonditamente queste misure. In particolare si definisce la *External Quantum Efficiency* (EQE) come il prodotto tra la *Charge Separation Efficiency* (CSE), la *Light Harvesting Efficiency* (LHE) e la *Transfer Efficiency* (TE).

$$EQE = CSE \times LHE \times TE = IQE \times LHE \quad (3.1)$$

dove la IQE è la *Internal Quantum Efficiency*. La CSE fornisce un'indicazione di quanto le coppie elettrone-lacuna fotogenerate vengano separate efficacemente. In altre parole,



**Figura 3.8:** Esempio di spettro IMPS a diversi potenziali applicati. Il grafico blu indica il comportamento a potenziali bassi e la perdita di EQE è dovuta ad una bassa TE. Il grafico rosso mostra il comportamento ad alti potenziali applicati dove la ricombinazione sulla superficie diventa trascurabile e si assume che la TE sia uguale a 1.

la CSE rappresenta la percentuale di lacune fotogenerate disponibili per le reazioni di ossidazione e fornisce informazioni sulle proprietà di trasporto dei materiali. Questo è vero solo se i processi di trasferimento delle cariche e la ricombinazione sulla superficie sono più lenti della separazione delle cariche, in modo che quest'ultima sia limitata dalla ricombinazione di *bulk*. La LHE è strettamente legata all'assorbanza del campione e indica la quantità di radiazione assorbita dal fotoanodo e la TE è il rapporto tra le lacune prodotte e quella che, passando in soluzione, producono fotocorrente. Quest'ultima si può calcolare come il rapporto della parte reale tra la seconda e la prima intercetta di  $H$  con l'asse reale; se il grafico non possiede il semicerchio nel primo quadrante, allora tutte le lacune prodotte sono passate in soluzione e si ha  $TE = 1$ . La LHE è stata calcolata a partire dall'assorbanza  $A$  dei campioni attraverso la formula

$$LHE = 1 - 10^{-A(\lambda)} \quad (3.2)$$

La EQE è il rapporto tra il numero di lacune trasferite all'elettrolita e il numero di fotoni assorbiti. In questo modo, da una singola misura IMPS è possibile ricavare informazioni sui processi di trasporto di *bulk* e i processi di ricombinazione sulla superficie del fotoelettrodo.

Sotto l'illuminazione del LED blu, la CSE, la TE e la EQE sono rappresentate in **Figura 3.9**, nella colonna di sinistra. La CSE del  $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$  mostra l'andamento di una sigmoide con un *onset* intorno a 0.4 V (vs Ag/AgCl) ed un massimo intorno al 13% in regime di alta polarizzazione (1 V vs Ag/AgCl). Una tendenza simile viene osservata anche per il  $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4/\text{CoFe-PB}$ , ma con una CSE che raggiunge anche il 17%. In

questo modello, la CSE descrive solo il trasporto dentro al *bulk* ed è indipendente dalle proprietà di assorbimento della luce, quindi è lecito dedurre che la presenza del catalizzatore migliori di molto la separazione elettrone-lacuna, specialmente per potenziali maggiori del potenziale di *onset*.

Con il LED UV, il  $\text{WO}_3$  mostra la CSE più alta con un valori di circa il 40%. Inoltre, sembra che lo strato di  $\text{BiVO}_4$  riduca parzialmente la raccolta delle cariche fotogenerate all'interno del  $\text{WO}_3$ . Come per il LED blu, anche in questo caso aggiungendo il catalizzatore si registra un'aumento della CSE nella regione sopra gli 0.4 V vs Ag/AgCl.

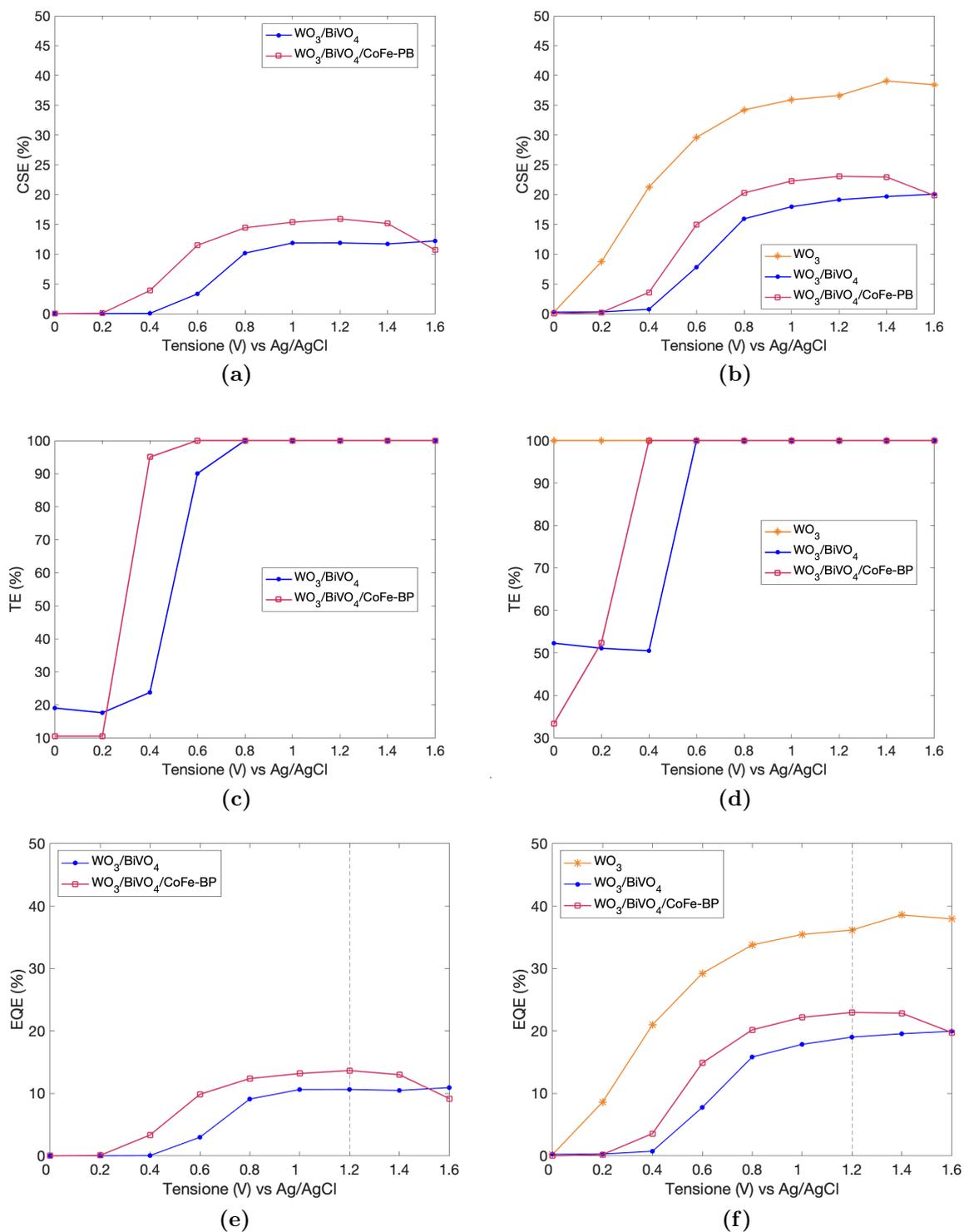
Passando all'analisi delle TE, mentre per il solo  $\text{WO}_3$  si ha un'efficienza di trasferimento massima nel *range* di potenziali utilizzati nella banda UV, aggiungendo lo strato di  $\text{BiVO}_4$  si ha della ricombinazione superficiale per valori di tensione inferiori a 0.4 V (vs Ag/AgCl). Perciò il  $\text{BiVO}_4$  in regime di potenziali bassi è meno efficiente del  $\text{WO}_3$  nel trasferire cariche in soluzione, cioè il numero di lacune che ossidano efficacemente l'acqua diminuisce a causa della ricombinazione. Questo è consistente con lo spostamento dell'*onset* fotoanodico della giunzione  $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$  rispetto al solo  $\text{WO}_3$ . Inoltre, solo quando si raggiunge una polarizzazione anodica sufficientemente forte, gli elettroni vengono strappati dal  $\text{BiVO}_4$  la ricombinazione elettrone-lacuna sulla superficie diventa trascurabile. D'altra parte, l'aggiunta del CoFe-PB sposta l'*onset* della TE verso potenziali meno anodici, compensando parzialmente l'effetto dannoso dovuto alla ricombinazione. Il catalizzatore ha inoltre l'effetto di ridurre tale ricombinazione a potenziali bassi, aumentando il tasso di trasferimento delle lacune dall'elettrodo alla soluzione.

L'aumento del rateo di trasferimento delle cariche potrebbe spiegare lo spostamento dell'*onset* della fotocorrente dovuto al catalizzatore, ma non motiva l'aumento di fotocorrente nel regime di alte polarizzazioni, dove la TE è la stessa per tutti i fotoanodi ed è indipendente dalla lunghezza d'onda della sorgente luminosa.

Per quanto riguarda le EQE, con il LED blu il catalizzatore aumenta leggermente la EQE di saturazione (da 10.6% a 16.6%) con uno spostamento catodico di 0.2 V. Sotto l'illuminazione del LED UV, l'EQE del  $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$  è aumentata dal CoFe-PB, portandola dal 19% al 23%. Il solo  $\text{WO}_3$  nella banda UV mostra la più alta EQE in tutto il *range* di potenziale di tutti e tre i fotoanodi.

La IPCE misurata a 1.2 V vs Ag/AgCl è in ottimo accordo con le EQE estratte dagli spettri IMPS alla stessa tensione e con illuminazione alla stessa lunghezza d'onda, validando il modello teorico usato per estrarre le efficienze dalle misure IMPS. Quest'ultime, se confrontate con le IPCE, permettono di discernere il contributo di ogni processo risolvendo la dinamica dei portatori e rivelando se la EQE è limitata dalla separazione delle cariche nel *bulk* o dal trasferimento di cariche all'interfaccia.

La **Tab. 3.1** riporta il confronto tra i valori ottenuti dalle IPCE e dalle EQE.



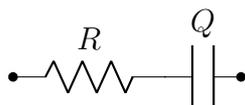
**Figura 3.9:** CSE, TE ed EQE con LED blu (a sinistra) e LED UV (a destra)

	WO <sub>3</sub>		WO <sub>3</sub> /BiVO <sub>4</sub>		WO <sub>3</sub> /BiVO <sub>4</sub> /CoFe-PB	
Verde ( $\lambda = 530 \text{ nm}$ )	0	0	0.0036	0.0022	0.0041	0.0023
Blue ( $\lambda = 470 \text{ nm}$ )	0.0019	0.0093	0.1749	0.1064	0.1485	0.1367
UV ( $\lambda = 370 \text{ nm}$ )	0.3468	0.3617	0.3105	0.1902	0.2437	0.2297

**Tabella 3.1:** Valori delle IPCE (colonne bianche) confrontati con quelli ottenuti dalle EQE (colonne colorate).

### 3.5 Mott-Schottky

In **Figura 3.10** è riportato l'inverso del quadrato della capacità della regione spaziale di carica  $1/C_{SC}^2$  in funzione del potenziale applicato  $\phi_A$ . Effettuando un fit lineare, si ottiene una retta il cui coefficiente angolare è proporzionale alla quantità  $1/N_D$ , mentre dall'intercetta con l'asse delle ascisse si ricava il potenziale di bande piatte  $\phi_{FB}$ . I valori risultanti dal fit sono tabulati nella **Tab. 3.2**. La difficoltà sta nel distinguere  $C_{SC}$  da altri contributi della cella, che possono essere di natura resistiva o capacitiva.

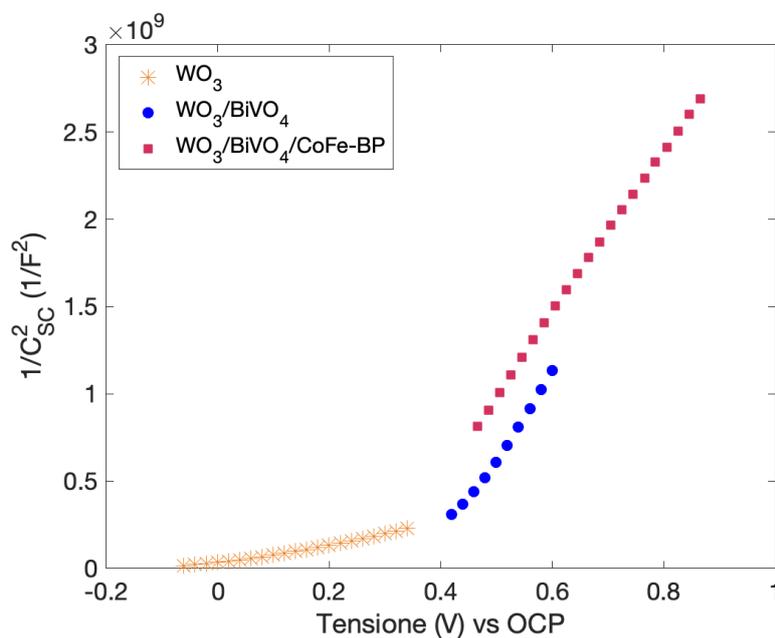


**Figura 3.11:** Schema di un circuito RC in serie

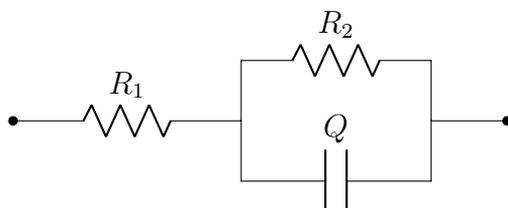
Il fit è stato effettuato per i valori di  $C_{SC}$  misurati a 1 Hz perché a questa frequenza il circuito equivalente che schematizza la cella è un semplice RC-serie e l'impedenza è data dall'Eq (2.3). Misurando la parte immaginaria dell'impedenza  $Z''$  è possibile ricavare la capacità della regione spaziale di carica:

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = (-\omega Z'')^2 \quad (3.3)$$

A frequenze superiori, la cella non è più modellizzabile con il circuito in **Figura 3.11** e quindi tutte le considerazioni fatte sopra non sarebbero più valide.



**Figura 3.10:** Mott-Schottky a 1 Hz. In questo caso, la tensione è stata misurata rispetto al potenziale di circuito aperto (OCP)



**Figura 3.12:** A frequenze più elevate, lo schema del circuito equivalente che simula il comportamento della cella diventa più complesso

In entrambi i circuiti, il capacitore è stato sostituito da un *Constant Phase Element*  $Q$  (Elemento a Fase Costante, CPE). Questo perché l'utilizzo di un capacitore ideale per modellizzare i fenomeni elettrochimici che avvengono sulle varie interfacce presuppone che le superfici sotto esame siano omogenee e piatte, e quasi sempre non è così (in modo particolare in questo caso, dove sono stati utilizzati elettrodi porosi). L'impedenza di  $Q$  è  $Z_Q = 1/Y_Q(j\omega)^n$ , dove  $Y_Q$  è l'ammettenza di un capacitore ideale e  $n$  è una costante empirica, che va da 0 a 1. Quando  $n = 1$  un CPE si riduce ad un capacitore ideale, mentre se  $n = 0$  rappresenta un resistore.

	$\phi_{FB}$ (V)	$N_D$ ( $cm^{-3}$ )
WO <sub>3</sub>	-0.06	$1.34 \times 10^{21}$
WO <sub>3</sub> /BiVO <sub>4</sub>	0.36	$1.56 \times 10^{20}$
WO <sub>3</sub> /BiVO <sub>4</sub> /CoFe-PB	0.29	$1.48 \times 10^{20}$

**Tabella 3.2:** Valori di  $\phi_{FB}$  e di  $N_D$  ricavati dal fit delle misure Mott-Schottky

La formula utilizzata per ricavare la concentrazione degli atomi donatori è la seguente:

$$N_D = \frac{2}{\varepsilon_r^{FTO} \varepsilon_0 q} \left[ \frac{dC^{-2}}{dV} \right] \quad (3.4)$$

dove è stata usata la costante dielettrica relativa dell'FTO  $\varepsilon_r^{FTO} \approx 2$  e  $(dC/dV)^{-2}$  rappresenta il coefficiente angolare della retta ottenuta dal fit.[18]

# Capitolo 4

## Conclusioni

L'obiettivo di questo lavoro di tesi era quello di caratterizzare in una cella fotoelettrochimica fotoanodi semiconduttori formati da eterogiunzioni di triossido di tungsteno. Grazie alle misure effettuate, descritte nei capitoli precedenti, è stato possibile apprendere come questi materiali reagiscano in determinate situazioni. Queste informazioni sono state elaborate per ricavare l'efficienza dei fotoanodi per l'ossidazione dell'acqua, ovvero la semi-reazione che costituisce generalmente il collo di bottiglia per la produzione di idrogeno mediante *water splitting*, all'interno di una cella fotoelettrochimica. Le variabili che influenzano le proprietà di tali nanomateriali sono svariate (il materiale precursore con cui vengono prodotti, la morfologia delle nanoparticelle); per questo si era interessati a studiare come varia la fotocorrente prodotta all'interno della cella sotto le stesse condizioni (illuminazione, tensione applicata), variando però i fotoanodi. Dai risultati emerge che l'eterogiunzione formata da  $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4/\text{CoFe-PB}$  è quella con un'efficienza maggiore, dovuta anche all'elevata quantità di fotocorrente prodotta e alla ridotta ricombinazione delle coppie elettrone-lacuna. È stato importante variare la tipologia delle misure, in quanto ha permesso una più ampia conoscenza di ciò che si stava studiando; ad esempio, i risultati ottenuti dalle misure di *Incident Photon-to-Current Conversion Efficiency* e di *External Quantum Efficiency*, confrontati a loro volta con gli spettri di assorbimento, sono coerenti con quanto visto in letteratura e con le altre misure effettuate.



# Bibliografia

- [1] T. Takahashi: «Semiconductor Devices» in: *Encyclopedia of Condensed Matter Physics*, (2005).
- [2] R. van de Kroel, M. Grätzel: *Photoelectrochemical Hydrogen Production*, Springer, 2012.
- [3] S. Reich J. Auerbach B. Gavish: «Tungsten trioxide as a photoanode for photoelectrochemical cell» in: *Nature*, (1976).
- [4] J. Huang et al.: «A review on tungsten-trioxide-based photoanodes for water oxidation» in: *Chinese journal of Catalysis*, (2019).
- [5] J. Su et al.: «Nanostructured WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> Heterojunction Films for Efficient Photoelectrochemical Water Splitting» in: *Nano Letters*, (2011).
- [6] B. Moss et al.: «Unraveling Charge Transfer in CoFe Prussian Blue Modified BiVO<sub>4</sub> Photoanodes» in: *ACS Energy Letters*, (2019).
- [7] Y. Zhou, L. Zhang et al. in: *Nano Letters*, 178012 (2017).
- [8] V. Cristino, S. Marinello et al. in: *J. Mater Chem. A* 42995 (2016).
- [9] Rodríguez-Gutierrez et al.: «An intensity-modulated photocurrent spectroscopy study of the charge carrier dynamics of WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> heterojunction systems» in: *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 208 (2020).
- [10] V. Cristino, L. Pasti et al. et al. in: *Photochem. Photobiol. Sci.* 182150 (2019).
- [11] C. A. Bignozzi et al. in: *Chem. Soc. Rev.* 422228 (2013).
- [12] P. M. Rao et al. in: *Nano Letters*, 141099 (2014).
- [13] S. J. Hong et al.: «Heterojunction WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> electrodes for enhanced photoactivity of water oxidation» in: *Royal Society of Chemistry*, (2011).
- [14] F. S. Hegner et al. in: *ACS Appl. Mater. Interfaces*, (2017).
- [15] P. Vecchi, A. Piccioni, L. Pasquini et al. «Charge Separation Efficiency in WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> Photoanodes with CoFe Prussian Blue Catalyst Studied by Wavelength-Dependent Intensity-Modulated Photocurrent Spectroscopy,» in: *RRL Solar* (2022).

- [16] S. Ravishankar et al.: «Intensity-Modulated Photocurrent Spectroscopy and Its Application to Perovskite Solar Cells» in: *The Journal of Physical Chemistry*, 123 (2019).
- [17] R. Van De Krol et al. L. M. Peter: in: *Chem. Sci.* 83712, (2017).
- [18] S. Zhang: «Study of fluorine-doped tin oxide (FTO) thin films for photovoltaics applications» in: Tesi di Dottorato, Technische Universität (Darmstadt, Allemagne) (2017).