

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

Dipartimento di Fisica e Astronomia “Augusto Righi”
Corso di Laurea in Fisica

**Proprietà fotoelettrochimiche del
semiconduttore BiVO_4 in condizioni di luce
solare concentrata e filtrata**

Relatore:
Prof. Luca Pasquini

Presentata da:
Dario Orso Dal Fiume

Correlatrice:
Dott.ssa Irene Carrai

Anno Accademico 2023/2024

Sommario

Le celle fotoelettrochimiche sono dei dispositivi che utilizzano i semiconduttori per la produzione di idrogeno verde attraverso la conversione di energia solare. Esse rappresentano un valido strumento da affiancare ad altri dispositivi per lo sfruttamento di energia rinnovabile, attualmente in uso.

In questo lavoro di tesi è stata introdotta la fisica alla base del loro funzionamento, introducendo ai materiali semiconduttori e ai loro livelli energetici in condizioni di lavoro. Per approfondire ulteriormente questi aspetti, è stata svolta un'analisi sperimentale di fotoanodi di BiVO_4 , con l'obiettivo di analizzare il comportamento di una cella fotoelettrochimica in diverse condizioni di lavoro. In particolare, è stata valutata l'influenza dell'intensità luminosa e della presenza di diversi agenti sacrificali. I risultati hanno confermato che la distribuzione del potenziale tra gli elettrodi gioca un ruolo fondamentale nella reazione di scissione dell'acqua e la produzione di fotocorrente. Inoltre, è stato osservato anche un miglioramento delle prestazioni in presenza degli agenti sacrificali. Questo elaborato si propone di offrire una panoramica sulle celle fotoelettrochimiche, evidenziandone vantaggi e criticità.

Indice

Introduzione	7
1 Struttura e teoria alla base delle celle fotoelettrochimiche	11
1.1 Materiali semiconduttori	11
1.1.1 Portatori di carica	12
1.1.2 Semiconduttori drogati	14
1.1.3 Regione di svuotamento e altri tipi di spazi di carica	14
1.2 Giunzione liquido-semiconduttore	17
1.2.1 pH e equazione di Nernst	18
1.3 Celle fotoelettrochimiche in condizioni di lavoro	19
1.4 Requisiti per una cella fotoelettrochimica	20
1.5 Efficienza di una cella fotoelettrochimica	22
2 Analisi sperimentale	23
2.1 Apparato sperimentale	23
2.1.1 Il potenziostato	24
2.1.2 Configurazioni utilizzate	26
2.2 Tipologie di misure	29
2.2.1 Misure multipotenziale	29
3 Misure effettuate ed elaborazione dati	31
3.1 Configurazione a tre elettrodi con e senza cella solare	31
3.2 Configurazione a due elettrodi con e senza cella solare	33
3.3 Cronoamperometrie	35
3.4 Misure multipotenziale	37
3.5 Stabilità del fotoanodo	40
Conclusioni	42
Ringraziamenti	43
Bibliografia	44

Introduzione

Negli ultimi anni ci si è sempre più resi conto dei problemi legati ai combustibili fossili e del bisogno di introdurre energie rinnovabili. Secondo quanto riportato dal World Energy Outlook 2024 [1], il panorama energetico mondiale sta attraversando una trasformazione significativa, con una crescente domanda energetica alimentata da fattori economici, demografici e tecnologici. Secondo l'International Energy Agency (IEA), la domanda globale di energia continua ad aumentare, con una crescita particolarmente marcata nei paesi in via di sviluppo. Questo incremento è guidato da fattori come: la crescente urbanizzazione, l'espansione industriale e il miglioramento degli standard di vita.

Attualmente, le principali fonti di energia mondiale sono i combustibili fossili, che sono necessari a soddisfare la maggior parte del fabbisogno globale. Tra questi, il gas naturale è emerso come la fonte di energia in più rapida crescita, grazie alla sua abbondanza e alla relativa bassa emissione di CO₂ rispetto ad altri combustibili fossili. Il petrolio e il carbone continuano a rivestire un ruolo cruciale, anche se il loro utilizzo sta lentamente diminuendo. Le fonti di energia rinnovabile, in particolare il solare e l'eolico, stanno crescendo a ritmi rapidi (vedi Figura 1) soprattutto grazie ai progressi tecnologici e alla riduzione dei costi delle materie prime. Tuttavia, nonostante questo progresso, le fonti di energia rinnovabile sono ancora lontane dal poter soddisfare completamente il fabbisogno energetico globale in costante crescita.

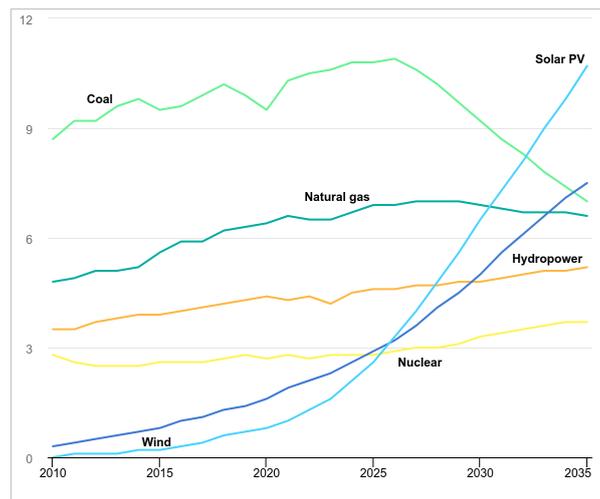


Figura 1: Generazione mondiale di energia elettrica nello scenario delle politiche dichiarate, 2010-2035 (Fonte: [1], distribuita con licenza CC BY 4.0).

Un aspetto cruciale legato alla transizione energetica è lo sviluppo di metodi efficaci per l'accumulo dell'energia prodotta. L'idrogeno risulta essere una soluzione interes-

te per l'accumulo di energia su larga scala, grazie alla sua elevata densità di energia gravimetrica (come illustrato nella Tabella 1). Infatti, esso può essere immagazzinato in serbatoi ad altissima pressione o a bassissime temperature, permettendo così di contenere e trasportare grandi quantità di energia in modo sicuro ed efficace.

Densità di energia		
Combustibile	Gravimetrica (MJ/kg)	Volumetrica (MJ/L)
Carbone	24	-
Legno	16	-
Benzina	44	35
Disel	46	37
Metanolo	20	18
Gas naturale	54	0.036
Idrogeno	143	0.011

Tabella 1: Tabella delle densità di energia gravimetrica e volumetrica per diversi combustibili (Fonte: [2]).

Per la produzione di idrogeno, al giorno d'oggi, gli scienziati si stanno concentrando sulla reazione di scissione dell'acqua e sul creare un dispositivo stabile in grado di avere una buona efficienza. Esistono tre principali sistemi che sfruttano i semiconduttori a questo scopo: i sistemi per l'elettrolisi supportati da un pannello fotovoltaico, in cui la cella solare converte la luce in corrente per alimentare l'elettrolizzatore [3]; i dispositivi fotocatalitici, in cui un semiconduttore è disperso in soluzione e assorbe la luce per attivare la reazione di scissione dell'acqua [4]; e le celle fotoelettrochimiche (PEC), nelle quali un elettrodo semiconduttore cattura la luce e guida la reazione di separazione dell'acqua [5].

Tuttavia, delle due semireazioni che avvengono nella scissione dell'acqua, quella che limita la velocità di reazione è la reazione di ossidazione dell'acqua che avviene all'anodo. Pertanto, l'interesse della comunità scientifica si sta sempre più orientando verso lo studio di reazioni di ossidazione alternative. Affinché queste possano rappresentare valide sostituzioni, è fondamentale che impieghino materie prime abbondanti e a basso costo, e che il prodotto finale abbia un valore economico superiore a quello dell'ossigeno. Alcuni esempi sono il glicerolo per la produzione di gliceraldeide e altri composti chimici, l'etanamina utilizzabile per la produzione di acetamide o glicina, o ancora il metanolo per la produzione di formaldeide e acido formico.

In questa tesi sono stati presi in esame i dispositivi PEC, ed essendo la semireazione di ossidazione dell'acqua un processo termodinamicamente svantaggioso, si è provato a facilitarlo fornendo un aiuto con una tensione esterna. In particolare, per cercare di ottimizzare l'efficienza e la sostenibilità del processo, si è scelto di utilizzare una cella solare irradiata con parte dello spettro luminoso (vedi Sezione 2.1.2).

Analizzando ora nel dettaglio la struttura della cella fotoelettrochimica, essa può essere formata da: un fotoanodo semiconduttore e un catodo metallico, un fotocatodo semiconduttore e un anodo metallico oppure da due materiali semiconduttori. In tutte le configurazioni gli elettrodi sono immersi all'interno di una soluzione elettrolitica (vedi Figura 2). Prendiamo in considerazione una PEC formata da un fotoanodo semiconduttore e un catodo metallico. Irradiando la superficie del fotoanodo con la luce solare:

1. I fotoni incidenti si convertono in una coppia elettrone-lacuna
2. La coppia elettrone-lacuna viene separata da un campo elettrico che si trova all'interno del semiconduttore (vedi Sezione 1.1.3)
3. Gli elettroni si muovono attraverso un filo verso il catodo e fanno avvenire la reazione di riduzione dell'acqua
4. Le lacune vengono spinte verso la superficie di contatto tra semiconduttore e liquido dove permettono la reazione di ossidazione dell'acqua

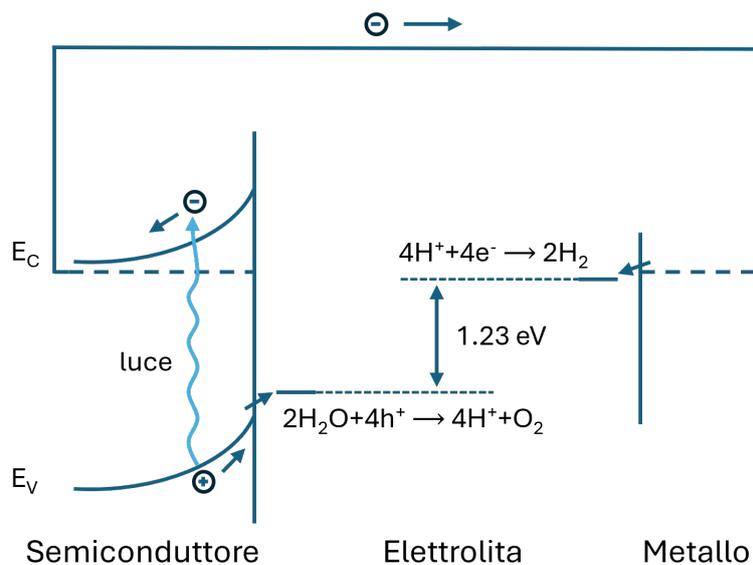


Figura 2: Diagramma energetico di una cella fotoelettrolitica in ambiente acido e in condizione di illuminazione.

Una volta descritto quanto accade all'interno della cella, è possibile analizzare le caratteristiche delle componenti di una cella fotoelettrolitica (vedi Figura 3).

La soluzione elettrolitica è formata da un elettrolita, con lo scopo di diminuire la resistenza di soluzione e la ricombinazione delle cariche sulla superficie degli elettrodi. Esso è disciolto all'interno di un solvente, liquido a temperatura ambiente, che non deve causare reazioni deleterie con il fotoanodo o il catodo.

In particolare, le semireazioni di ossidazione e riduzione dell'acqua possono avvenire in:

- in *ambiente basico*:



- in *ambiente acido*



L'elettrodo di lavoro (WE) è l'elettrodo sul quale avviene la reazione fotoindotta di interesse. In particolare si possono avere un fotoanodo o un fotocatodo a seconda della cella. Solitamente questa è la parte della cella che tende a degradarsi più facilmente, infatti bisogna sempre fare attenzione al modo in cui si utilizza.

Il controelettrodo (CE) è l'elettrodo necessario a chiudere il circuito. Solitamente si prende con una superficie maggiore rispetto all'elettrodo di lavoro, in modo da non inibirne la reazione sul WE.

L'elettrodo di riferimento (RE) la cui peculiarità è di trovarsi ad un potenziale fisso, permette di monitorare separatamente i potenziali degli altri due elettrodi. Gli elettrodi di riferimento più comuni [6] sono:

- in solventi acquosi: l'elettrodo a calomelano saturo (SCE), l'elettrodo standard a idrogeno (SHE) e l'elettrodo Ag/AgCl (usato negli esperimenti del Capitolo 2). Questi RE hanno solitamente una punta porosa con lo scopo di ridurre i potenziali di giunzione.
- in solventi non acquosi: l'elettrodo più utilizzato è Ag^+/Ag . Nel dettaglio quello che si ha è un filo d'argento immerso in una soluzione contenente un sale Ag^+ , tipicamente si tratta di AgNO_3 .

Il sacrificale o valorizzatore è una sostanza chimica, talvolta aggiunta alla soluzione elettrolitica, con lo scopo di diminuire la ricombinazione di cariche fotoprodotte e aumentare la fotocorrente a basse tensioni.

Possiamo quindi concludere dicendo che lo scopo ultimo di una cella fotoelettrochimica è sia produrre fotocorrente, un po' come fosse una cella solare, sia la produzione di idrogeno come fonte di energia pulita.

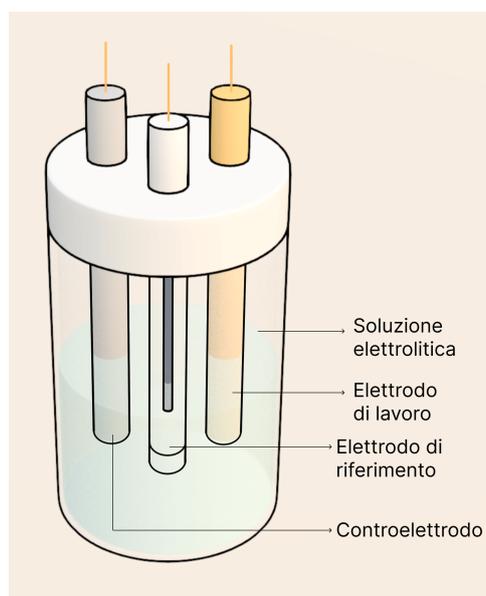


Figura 3: Rappresentazione schematica di una cella fotoelettrochimica in configurazione a tre elettrodi.

Capitolo 1

Struttura e teoria alla base delle celle fotoelettrochimiche

In questo capitolo verrà fatta un'introduzione alla teoria fisica di base delle celle fotoelettrochimiche. Quello che si studierà è la struttura di questi dispositivi, facendo particolare attenzione a ciò che accade alle bande di valenza e di conduzione dei materiali. Tutto ciò avrà lo scopo di aiutare a comprendere come avvengono le reazioni chimiche all'interno della cella.

Questo primo capitolo, si pone quindi l'obiettivo di fornire una base per comprendere meglio gli esperimenti che sono stati riportati nel Capitolo 2.

1.1 Materiali semiconduttori

I materiali semiconduttori utilizzati nelle celle fotoelettrochimiche, devono avere un buon assorbimento della luce e una buona capacità di trasportare le cariche. Gli aspetti interessanti, a livello fisico, sono: la struttura a bande, la densità degli stati e il modo in cui legano gli orbitali del materiale semiconduttore preso in esame (vedi Figura 1.1). Capire tutto ciò può essere talvolta molto complicato e uno dei modi per farlo, è guardare la struttura elettronica del materiale di base e utilizzarla per prevedere le proprietà dell'intero semiconduttore [2]. Difatti, conoscere a fondo la struttura elettronica porta a diverse conseguenze importanti per i semiconduttori considerati. In primo luogo, permette di capire la natura della transizione ottica, che come si vede anche in Figura 1.1 può essere di natura diretta (b), per la quale basta uno scambio di energia con i fotoni incidenti o indiretta (a), dove invece serve anche uno scambio di quantità di moto. Questo fa variare molto il coefficiente di assorbimento che risulta essere maggiore per semiconduttori con banda proibita diretta piuttosto che indiretta. Supponendo che la banda di conduzione e di valenza abbiano forma parabolica, il coefficiente di assorbimento può essere scritto come:

$$\alpha = \frac{A(h\nu - E_g)^m}{h\nu} = [\text{m}^{-1}] \quad (1.1)$$

dove A è una costante, $m = 1/2$ se la banda proibita (E_g) è diretta, mentre $m = 2$ se è indiretta, $h = 6.62618 \cdot 10^{-34}$ J·s è la costante di Planck e ν è la frequenza della luce. La seconda informazione fornita dalla struttura elettronica del materiale, è la mobilità dei portatori di carica, aspetto approfondito ulteriormente nella Sezione 1.1.1. Dalla

letteratura [2] è noto che a bande fortemente incurvate corrisponda una grande mobilità dei portatori di carica. Questo è specialmente desiderabile nel caso di materiali semiconduttori con banda proibita indiretta in quanto, dovendo essere più spessi per poter assorbire la luce efficacemente, gli elettroni e le lacune fotogenerate devono viaggiare per lunghe distanze prima di raggiungere la superficie.

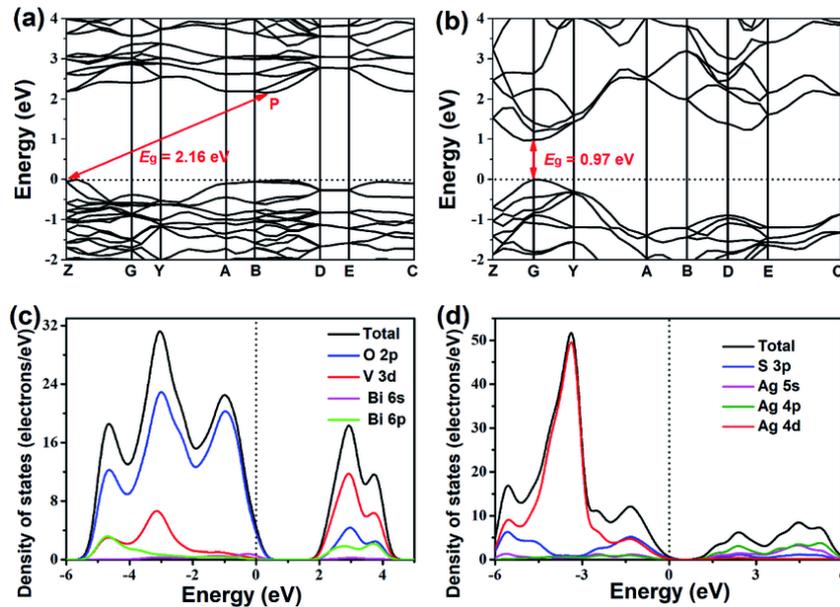


Figura 1.1: Struttura delle bande elettroniche di (a) BiVO_4 e (b) Ag_2S e densità degli stati di (c) BiVO_4 e (d) Ag_2S (Fonte: [7], distribuita con licenza CC BY 3.0).

All'interno delle celle fotoelettrochimiche i principali materiali utilizzati sono ossidi semiconduttori, come ad esempio: il biossido di titanio TiO_2 , l'ossido di tungsteno WO_3 e il bismuto vanadato BiVO_4 [5]. Tutti quanti scelti per la loro stabilità chimica in ambienti acquosi e per le loro bande proibite, adeguate all'assorbimento della luce solare.

1.1.1 Portatori di carica

I portatori di carica, come suggerisce il loro nome, sono le particelle che trasportano le cariche all'interno di un semiconduttore. A seconda del materiale i portatori di carica che risultano essere maggioritari e minoritari possono variare. Infatti, per semiconduttori di tipo n, i portatori maggioritari sono gli elettroni e i minoritari le lacune; al contrario, per semiconduttori di tipo p, le lacune sono i portatori maggioritari e gli elettroni quelli minoritari.

È ora possibile fare uno studio preliminare per trovare la distribuzione in energia dei portatori di carica nel semiconduttore. Per cominciare si scrive il numero di elettroni per metro cubo con energia compresa tra E e $E+dE$, ovvero:

$$dn = \rho_e dE = N(E)f(E)dE = \frac{1}{1 + e^{(E-E_f)/kT}} N(E)dE \quad (1.2)$$

dove:

- ρ_e è la densità di elettroni

- $N(E)$ è la densità degli stati nella banda di conduzione
- $f(E)$ è la funzione di probabilità di Fermi-Dirac
- E_f è l'energia di Fermi
- $k = 1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K è la costante di Boltzmann
- T è la temperatura.

Considerando quindi E_c l'energia minima della banda di conduzione, la concentrazione degli elettroni è data da:

$$n = \int_{E_c}^{\infty} N(E)f(E) dE \quad (1.3)$$

ma per $E > E_c$ si ha $(E - E_f) \gg kT \implies f(E) \approx \frac{1}{e^{(E-E_f)/kT}}$ e quindi risolvendo l'integrale si trova che:

$$n = N_c e^{-(E_c - E_f)/kT}, \quad N_c = 2 \left(\frac{2\pi m_e^* kT}{h^2} \right)^{3/2} \quad (1.4)$$

dove 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 e m_e^* è la massa effettiva degli elettroni, che dipende dalle proprietà del semiconduttore.

Analogamente a quanto fatto per gli elettroni si può fare uno studio simile anche per le lacune, considerando però che per le lacune la funzione di Fermi-Dirac, per $E < E_v$, è equivalente a:

$$1 - f(E) \approx e^{-(E_f - E)/kT} \quad (1.5)$$

Pertanto la densità di lacune nella banda di valenza è:

$$p = N_v e^{-(E_f - E_v)/kT}, \quad N_v = 2 \left(\frac{2\pi m_h^* kT}{h^2} \right)^{3/2} \quad (1.6)$$

con N_v concentrazione intrinseca delle lacune nel caso in cui l'energia di Fermi coincida con l'energia massima della banda di valenza (E_v) e m_h^* è la massa effettiva delle lacune, che dipende dalle proprietà del semiconduttore.

Le due equazioni appena ricavate non sono valide se il livello di Fermi si trova a meno di $\sim 3kT$ dalla banda di conduzione o dalla banda di valenza. Tuttavia, esse restano valide sia per semiconduttori drogati che per quelli non drogati. Inoltre, potrebbero non essere valide in alcuni casi, come per gli ossidi dei metalli di transizione.

Sulla base di quanto esposto, si può derivare una importante relazione, ovvero la legge d'azione di massa:

$$np = n_i^2 = N_c N_v e^{-(E_c - E_v)/kT} \quad (1.7)$$

la quale afferma che questo prodotto, a prescindere dai valori delle densità n e p , deve essere una costante a temperatura fissata.

1.1.2 Semiconduttori drogati

Una pratica molto comune, quando si utilizzano dei semiconduttori, è aggiungere delle impurezze chimiche in modo da cambiare le concentrazioni di elettroni o lacune. Solitamente vengono aggiunti $10^{14} - 10^{16}$ atomi/cm³, donatori o accettori a seconda del tipo di drogaggio che si vuole ottenere. Le motivazioni più comuni per aggiungere dei dopanti ai semiconduttori sono:

1. ottenere un conduttore i cui portatori di carica siano prevalentemente o lacune o elettroni, com'è anche possibile capire guardando l'equazione dalla legge d'azione di massa (vedi Equazione 1.7). Questo ha lo scopo di aumentare la corrente prodotta all'interno del materiale
2. migliorare l'assorbimento dello spettro del visibile
3. modificare in maniera controllata la conducibilità del materiale
4. rendere la resistività indipendente dalla temperatura, in un certo intervallo. Infatti, la mobilità dei portatori maggioritari all'interno del semiconduttore diminuisce all'aumentare della temperatura ($\mu \propto T^{-3/2}$), mentre la concentrazione dei portatori minoritari aumenta esponenzialmente con la temperatura. Pertanto, in un certo intervallo di temperature, la compensazione tra questi due effetti porta a una resistività approssimativamente indipendente da T .

Il miglioramento della conducibilità e delle proprietà fotoelettriche, sono proprio gli effetti che si sono cercati nel Capitolo 2 scegliendo il bismuto vanadato drogato con molibdeno (Mo:BiVO₄), come fotoanodo per la cella fotoelettrochimica.

È inoltre importante sottolineare che i materiali utilizzati possono avere dei difetti puntuali, come ad esempio:

- vacanze, ovvero posizioni vuote nel reticolo cristallino
- interstiziali, atomi che si dispongono in mezzo al reticolo del materiale
- sostituzioni, sono vere e proprie sostituzioni di atomi del reticolo con atomi differenti

Tali difetti possono talvolta influire sulle proprietà ottiche elettriche e catalitiche dei semiconduttori, con effetti simili a quelli dei dopanti [2].

1.1.3 Regione di svuotamento e altri tipi di spazi di carica

All'interno di semiconduttori a contatto con un metallo o un'altro semiconduttore si forma un campo elettrico che, nel caso della cella fotoelettrochimica, è necessario a separare le coppie elettrone-lacuna fotogenerate (come accennato nell'Introduzione). Questo fenomeno avviene quando i materiali hanno diversi livelli di Fermi, il che comporta un trasferimento di cariche fino al raggiungimento di una condizione di equilibrio in cui i livelli di Fermi si uniformano. A quel punto, ciò che rimane è la regione di svuotamento con delle cariche scoperte che creano il campo elettrico citato in precedenza.

Per le celle fotoelettrochimiche è molto importante capire le relazioni che ci sono tra: la larghezza della regione di svuotamento, il numero di cariche trasferite e la distribuzione del potenziale. Il punto di partenza per la ricerca di queste relazioni è la legge di Poisson, che lega il potenziale alla quantità di carica:

$$\frac{d^2\Phi}{dx^2} = -\frac{d\xi}{dx} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon_0\epsilon_r} = -\frac{eN_D(1 - e^{e\Phi(x)/kT})}{\epsilon_0\epsilon_r} \quad (1.8)$$

dove:

- $\Phi(x)$ è il potenziale elettrostatico
- ξ indica il campo elettrico
- $\rho(x)$ è la densità di carica nella regione di svuotamento
- $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ F/m e ϵ_r sono rispettivamente la costante dielettrica del vuoto e del mezzo
- N_D è la densità di atomi donatori dovuti al drogaggio del semiconduttore
- $e = 1.19 \cdot 10^{-19}$ C è la carica elementare

L'Equazione 1.8 non può essere risolta direttamente, in quanto la densità di carica ha una dipendenza esplicita da $\Phi(x)$, ma il problema può essere aggirato scrivendo:

$$\frac{d\xi^2}{dx} = 2\xi \frac{d\xi}{dx} = 2\xi \frac{\rho(x)}{\epsilon_0\epsilon_r} = -2\frac{\rho(x)}{\epsilon_0\epsilon_r} \frac{d\Phi}{dx} \quad (1.9)$$

Essendoci una corrispondenza uno a uno tra Φ e x è possibile riscrivere l'Equazione 1.9 come:

$$\xi^2 = \int_0^{\Phi(x)} -2\frac{\rho(x)}{\epsilon_0\epsilon_r} d\Phi \quad (1.10)$$

Scrivendo ora il teorema di Gauss, considerando come A la superficie del semiconduttore e la Q carica contenuta al suo interno fino a un punto x della regione di svuotamento

$$\xi = \frac{Q}{\epsilon_0\epsilon_r A} \quad (1.11)$$

e sostituendo questa espressione all'interno dell'Equazione 1.10 si ottiene:

$$Q = \sqrt{-2\epsilon_0\epsilon_r A^2 \int_0^{\Phi(x)} \rho(x) d\Phi} \quad (1.12)$$

Questa equazione è alla base di ulteriori studi per la regione di svuotamento, ed è valida sia nel caso di drogaggio uniforme che non. Infatti, usando questo risultato insieme alla definizione data poco sopra della densità di carica ($\rho(x)$) e integrando tra i potenziali

$\Phi = 0$ e $\Phi = -\Phi_{SC}$ (ovvero la differenza di potenziale nella regione di svuotamento), si ottiene la carica contenuta nella regione di svuotamento:

$$\begin{aligned} Q_{SC} &= \sqrt{-2\epsilon_0\epsilon_r A^2 \int_0^{-\Phi_{SC}} e N_D (1 - e^{e\Phi/kT}) d\Phi} \\ &= \sqrt{2\epsilon_0\epsilon_r e N_D A^2 \left(\Phi_{SC} + \frac{kT}{e} e^{-e\Phi_{SC}/kT} - \frac{kT}{e} \right)} \end{aligned} \quad (1.13)$$

risultato che può essere semplificato, dato che, in condizioni normali, in una cella fotoelettochimica la caduta di potenziale $\Phi_{SC} < 0.1V$ e quindi

$$Q_{SC} = \sqrt{2\epsilon_0\epsilon_r e N_D A^2 \left(\Phi_{SC} - \frac{kT}{e} \right)} \quad (1.14)$$

A questo punto, sapendo che la carica totale è correlata alla larghezza della regione di svuotamento secondo la relazione:

$$Q_{SC} = e N_D A W \quad (1.15)$$

si giunge alla relazione di nostro interesse

$$W = \sqrt{\frac{2\epsilon_0\epsilon_r}{e N_D} \left(\Phi_{SC} - \frac{kT}{e} \right)} \quad (1.16)$$

che fornisce una relazione per trovare la larghezza della regione di svuotamento (valori tipici 5-500 nm) in funzione di parametri costruttivi o del materiale utilizzato. Anche se questo risultato è stato ottenuto facendo la derivazione per un semiconduttore di tipo n, si può giungere allo stesso risultato anche nel caso di un semiconduttore di tipo p sostituendo la densità dei donatori N_D con quella degli accettori N_A [2].

Oltre allo svuotamento di carica si possono avere diversi altri effetti nello spazio di carica. Come è possibile vedere nella Figura 1.2, se si accumulano cariche, positive per un semiconduttore di tipo n o negative per uno di tipo p, il livello di Fermi può spostarsi verso la metà della banda proibita. A quel punto, in prossimità della superficie, un semiconduttore di tipo p avrà una regione di tipo n e viceversa, portando quindi a quella che viene definita regione d'inversione (b). Se però i portatori maggioritari della regione di inversione vengono consumati più velocemente di quanto non siano prodotti, non ci sono portatori di carica liberi e la superficie forma uno stato isolante detto di svuotamento profondo (c). Questo effetto è abbastanza comune per fotoelettrodi con una grande zona proibita. Infine, l'ultimo effetto preso in considerazione, si verifica quando un eccesso di cariche positive è assorbito dalla superficie di un semiconduttore di tipo n (negative per uno di tipo p) e per compensare queste cariche i portatori maggioritari si accumulano vicino alla superficie, formando una regione detta di accumulazione (d).

Raramente, nelle reazioni di ossidoriduzione dell'acqua prese in esame per le celle fotoelettochimiche, le espressioni per lo spessore della regione di inversione e di accumulazione risultano importanti, ma possono essere trovate nella letteratura [8, 9].

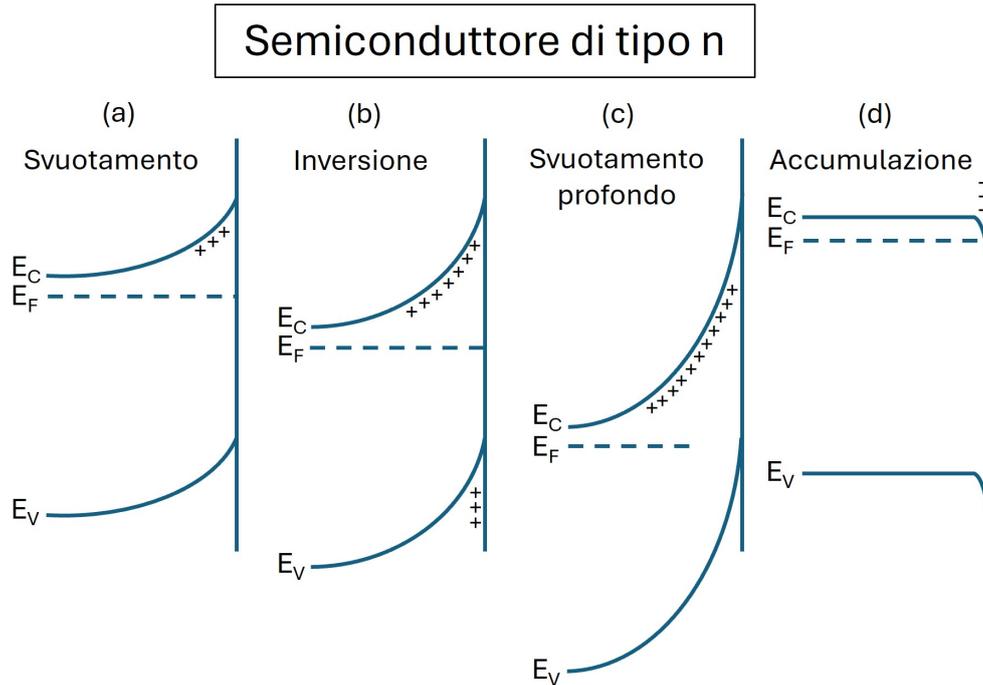
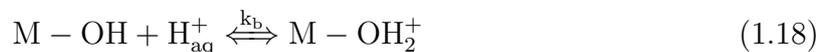


Figura 1.2: Possibili configurazioni dello spazio di carica per un semiconduttore di tipo n.

1.2 Giunzione liquido-semiconduttore

Essendo l'ambiente delle celle fotoelettrochimiche tendenzialmente acquoso, è interessante analizzare cosa accade quando un semiconduttore viene messo a contatto con un liquido. Il pH della soluzione è ciò che stabilisce come si distribuisce il potenziale e il modo in cui le cariche si distribuiscono sulla giunzione liquido-semiconduttore.

Quando il semiconduttore è immerso in una soluzione acquosa, quello che succede è che gli ioni H^+ e OH^- della soluzione vengono continuamente assorbiti e deassorbiti dalla superficie raggiungendo un equilibrio dinamico, rappresentabile come:



Questo equilibrio dipende sia dal pH della soluzione che dall'acidità di Brønsted, ovvero la capacità di donare protoni H^+ della superficie. Nonostante queste reazioni siano corrette per la maggior parte dei semiconduttori, si sta assumendo che essi abbiano superfici idrossilate (alle quali si legano gruppi $-OH$) e che siano anfoteri, ovvero possano comportarsi sia come acido che come base.

Aggiungendo alla sostanza acquosa un elettrolita (vedi Figura 1.3), per via del grande momento di dipolo dell'acqua, gli ioni in soluzione vengono circondati da uno strato di solvatazione e non possono avvicinarsi alla superficie più di pochi Ångström (tipicamente 2-5 Å). La regione tra ioni assorbiti e ioni vicini in soluzione, di spessore d , prende il

nome di strato di Helmholtz, nel quale si verifica una caduta di potenziale data da:

$$V_H = \xi d = \frac{Q_s d}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (1.19)$$

in cui Q_s è la densità superficiale di carica. Solitamente lo strato di Helmholtz ha una caduta di potenziale nell'ordine di 0.1-0.5 V, ed una capacità C_H di 10-20 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$. A causa di questo potenziale, gli ioni che attraversano la superficie possono guadagnare o perdere energia. Scrivendo le costanti di equilibrio delle due reazioni chimiche riportate in questa sezione (vedi l'Equazione 1.17 e l'Equazione 1.18), dove ΔG è l'energia libera di Gibbs:

$$k_a = \frac{[\text{M} - \text{O}^-][\text{H}_{\text{aq}}^+]}{[\text{M} - \text{OH}]} = \exp\left(-\frac{\Delta G_a - eV_H}{kT}\right) \quad (1.20)$$

$$k_b = \frac{[\text{M} - \text{OH}_2^+]}{[\text{M} - \text{OH}][\text{H}_{\text{aq}}^+]} = \exp\left(-\frac{\Delta G_b + eV_H}{kT}\right) \quad (1.21)$$

e con pochi altri passaggi (vedi [2]) si arriva alla seguente espressione semplificata

$$V_H = \frac{2.3kT}{e}(\text{PZC} - \text{pH}) \quad (1.22)$$

in cui PZC è il punto di carica zero, ovvero il valore di pH al quale la densità di carica della superficie è zero. La conclusione che si trae da questo risultato è che: il potenziale di Helmholtz vari di -59 mV per unità di pH in condizioni standard.

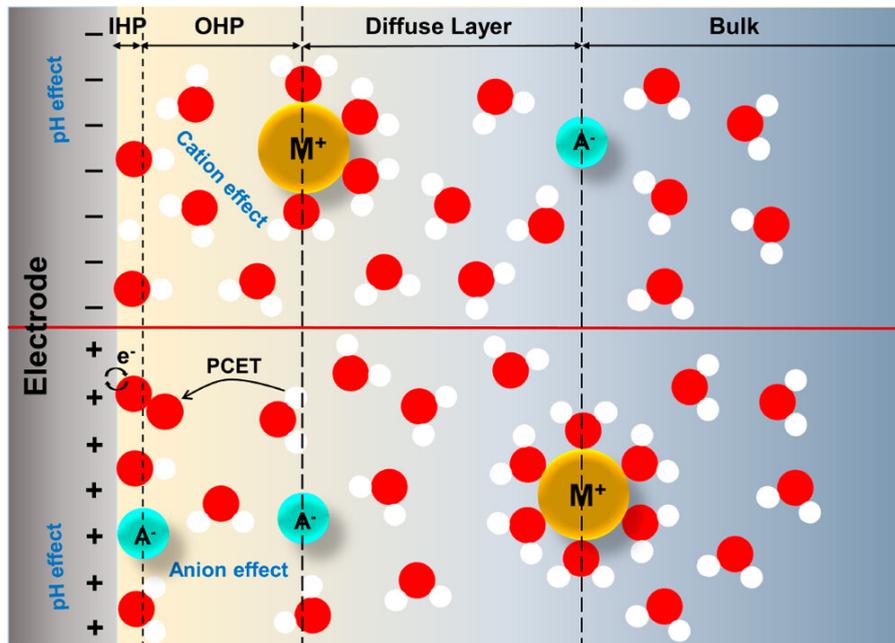


Figura 1.3: Rappresentazione dell'interfaccia semiconduttore-elettrolita (Fonte: [10], distribuita con licenza CC BY-NC-ND 4.0).

1.2.1 pH e equazione di Nernst

Il pH della soluzione influenza il posizionamento dei potenziali di bordo della banda per i semiconduttori. In particolare, esso fa variare linearmente i potenziali con una dipendenza di circa -59 mV per unità di pH. Ciò deriva dall'influenza del pH sui potenziali

di riduzione e ossidazione, secondo l'equazione di Nernst:

$$E_{\text{vsRHE}} = E_A + E_{\text{Ref}}^0 + 0.059 \cdot \text{pH} \quad (1.23)$$

dove:

- E_A è la tensione applicata
- E_{Ref}^0 è il potenziale di riduzione standard dell'elettrodo di riferimento utilizzato nell'apparato sperimentale (nelle misure effettuate $E_{\text{Ag/AgCl}}^0 = 0.197 \text{ V}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$)

Tale equazione permette di esprimere la tensione misurata non più rispetto all'elettrodo di riferimento utilizzato, ma rispetto all'elettrodo a idrogeno reversibile (RHE). Ciò risulterà utile nell'analisi dati riportata nel Capitolo 2.

1.3 Celle fotoelettrochimiche in condizioni di lavoro

Fino ad ora si è considerata una cella fotoelettrochimica in condizioni di equilibrio al buio, però è altrettanto importante analizzare cosa accade ai livelli energetici in condizioni di illuminazione.

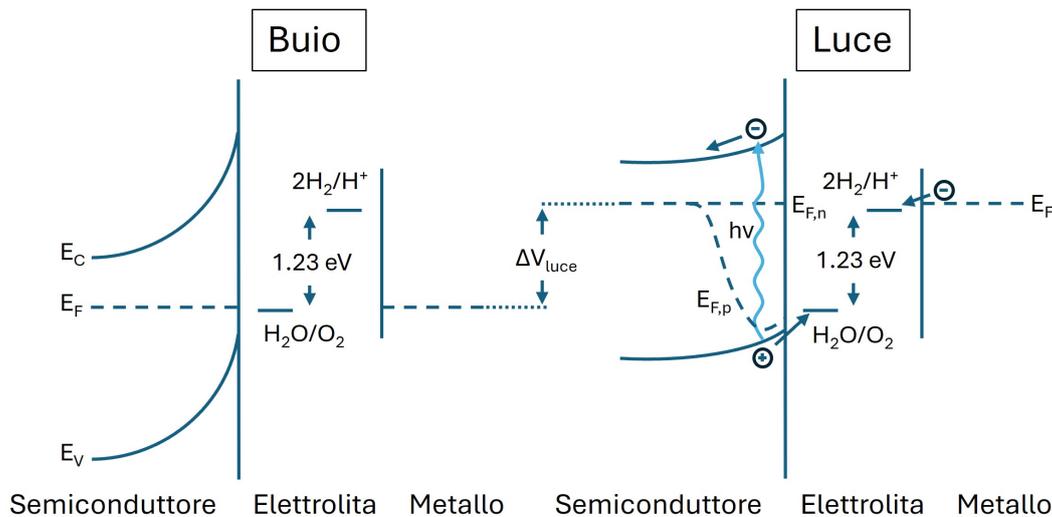


Figura 1.4: Livelli energetici di una cella fotoelettrochimica con fotoanodo di tipo n in condizioni di buio (sinistra) e di illuminazione (destra).

Sotto illuminazione si generano coppie elettrone-lacuna che alzano il livello di Fermi (vedi Figura 1.4) di ΔV_{luce} . In queste condizioni, non è più appropriato utilizzare un singolo livello di Fermi all'interno della regione di svuotamento e si utilizza quindi il concetto di livelli di quasi-Fermi. Questi livelli forniscono una misura della concentrazione di elettroni e lacune in un determinato punto del semiconduttore e sono definiti come:

$$n = n_0 + \Delta n = N_c e^{(E_C - E_{F,n})/kT} \quad (1.24)$$

$$p = p_0 + \Delta p = N_v e^{(E_{F,p} - E_V)/kT} \quad (1.25)$$

dove n_0 e p_0 sono le concentrazioni di portatori all'equilibrio al buio e Δn e Δp sono i portatori generati dall'illuminazione del semiconduttore. Bisogna notare che, per un semiconduttore di tipo n, $n \gg n_0$ e $p \simeq \Delta p$, quindi mentre il livello di Fermi $E_{F,n}$ rimane orizzontale, $E_{F,p}$ si discosta da quel livello nella regione attiva.

Per agevolare la reazione di scissione dell'acqua, che avviene all'interno della cella fotoelettrochimica, solitamente si fornisce una tensione esterna tramite un potenziostato. Nel Capitolo 2 si è cercato di migliorare le prestazioni e la sostenibilità della PEC sostituendo il potenziostato con una cella solare con la quale è stato assorbito parte dello spettro elettromagnetico (vedi Sezione 2.1.2).

Considerando la configurazione a tre elettrodi, nella quale è presente un elettrodo di riferimento, il potenziale applicato si distribuirà nella regione di svuotamento e nello strato di Helmholtz. Questi due strati si comportano come due condensatori in serie [9], entrambi con la stessa carica Q , pertanto ricordando che $C_x = \frac{Q}{V_x}$, si ottiene:

$$\frac{1}{C_{tot}} = \frac{1}{C_{SC}} + \frac{1}{C_H} \implies \frac{\Delta V_{SC}}{\Delta V_H} = \frac{C_H}{C_{SC}} \quad (1.26)$$

Ma sapendo che la capacità della regione di svuotamento $C_{SC} \sim 10 - 1000 \text{ nF/cm}^2$ vediamo subito che $C_H \gg C_{SC}$ e come conseguenza di ciò, la caduta di potenziale si avrà nella regione di svuotamento e non nello strato di Helmholtz. Quindi l'applicazione di un potenziale positivo ad un semiconduttore di tipo n, ha come conseguenza un aumento della regione di svuotamento.

Introduciamo ora il potenziale di banda piatta (V_{FB}), che rappresenta il valore del potenziale per il quale le bande energetiche di un semiconduttore immerso in un elettrolita risultano prive di curvatura. Questa condizione è importante in quanto il campo elettrico nella regione di svuotamento risulta essere assente. La misurazione di V_{FB} , consente di determinare se il livello di Fermi del semiconduttore si trova a un potenziale più positivo o più negativo rispetto all'elettrodo di riferimento adottato (ad esempio, quelli citati nell'Introduzione). Questa grandezza è di particolare importanza per comprendere i processi di trasferimento di carica nei sistemi semiconduttore-elettrolita. Per un semiconduttore di tipo n, se si applica un potenziale più negativo di V_{FB} , si favorisce l'accumulo di elettroni nella banda di conduzione, aumentando la conducibilità e facilitando reazioni di riduzione. Viceversa, un potenziale più positivo rispetto a V_{FB} , induce la formazione di una regione di svuotamento, riducendo la densità di portatori liberi e ostacolando il trasferimento di carica. Queste variazioni influenzano in modo significativo la reattività elettrochimica del semiconduttore e il suo comportamento in processi fotoelettrochimici. È importante notare che l'illuminazione può modificare il potenziale di banda piatta, anche se il pH della soluzione rimane costante. Questo effetto è dovuto alla fotogenerazione di coppie elettrone-lacuna, che altera la densità della carica superficiale. Di conseguenza, si verificano variazioni nel potenziale di Helmholtz e, di riflesso, di V_{FB} , influenzando così le proprietà elettrochimiche del sistema.

1.4 Requisiti per una cella fotoelettrochimica

I principali requisiti per far avvenire la reazione di scissione dell'acqua e per una buona produzione di fotocorrente all'interno di una cella fotoelettrochimica, possono essere riassunti in [11]:

- un buon assorbimento dello spettro del visibile
- una buona stabilità chimica in condizioni di buio e di illuminazione
- posizioni delle bande che permettano la reazione di scissione dell'acqua
- un trasporto di carica efficiente all'interno del semiconduttore
- basso costo

La regione di assorbimento dello spettro è determinata dal materiale utilizzato, che deve consentire la reazione di scissione dell'acqua (1.23 eV). Considerando le perdite legate alla termodinamica del sistema (0.3-0.4 eV) [12] e la necessità di una cinetica sufficientemente rapida (0.4-0.6 eV) [13, 14], il semiconduttore impiegato deve avere una banda proibita di almeno 1.9 eV (corrispondente ad una lunghezza d'onda di 650 nm). Inoltre, poiché l'intensità luminosa cala significativamente sotto i 400 nm, la banda proibita non deve superare i 3.1 eV. Uno studio in merito [13] suggerisce che il valore ideale per la banda proibita sia di 2.03 eV, garantendo un'efficienza di conversione solare-idrogeno del 16.8%.

La stabilità chimica rappresenta uno dei principali limiti di questo dispositivo, come evidenziato anche durante gli esperimenti svolti in laboratorio (vedi Sezione 3.5). I semiconduttori non formati da ossidi tendono a dissolversi a contatto con soluzioni acquose o, con il tempo, a formare strati di ossidi che impediscono il trasferimento di carica tra l'elettrolita e il semiconduttore [2]. Gli ossidi semiconduttori sono generalmente più stabili, ma potrebbero essere più suscettibili alla decomposizione anodica o catodica. In linea generale, l'aumento della banda proibita riduce la fotocorrosione, ma questo risulta incompatibile con le necessità di una cella fotoelettrochimica, che richiede un intervallo di banda adatto per l'assorbimento della luce solare [2].

L'efficiente trasporto di cariche è fondamentale per prevenire la ricombinazione dei portatori, garantendo così una buona fotocorrente. La suscettività alla ricombinazione può essere espressa tramite la lunghezza di diffusione dei portatori minoritari:

$$L_D \simeq \sqrt{D\tau_R} \quad (1.27)$$

dove τ_R è il tempo di vita dei portatori minoritari e D è il coefficiente di diffusione che può essere espresso tramite la legge di Nernst-Einstein:

$$D = \frac{kT\mu}{e} \quad (1.28)$$

in cui μ è la mobilità.

Nell'apparato sperimentale descritto nel Capitolo 2, si è scelto di utilizzare come fotoanodo il bismuto vanadato dopato con il molibdeno (Mo:BiVO₄). Le ragioni principali dietro la scelta del bismuto vanadato sono:

- un buon assorbimento dello spettro del visibile grazie ad una banda proibita di 2.4-2.6 eV [15]
- una posizione delle bande che favorisca la reazione di scissione dell'acqua [16]
- la non tossicità

- il basso costo

Tuttavia, tra gli svantaggi ci sono: la bassa resistenza alla fotocorrosione [17] e le scarse proprietà elettroniche e catalitiche [18], che si sono cercate di migliorare dopando il bismuto vanadato con il molibdeno. Nonostante, al momento non esista un materiale in grado di soddisfare tutte le esigenze precedentemente elencate, la ricerca prosegue con l'obiettivo di rendere, in futuro, le celle fotoelettrochimiche competitive a livello commerciale.

1.5 Efficienza di una cella fotoelettrochimica

Quando si utilizza una cella fotoelettrochimica è fondamentale valutarne le prestazioni, in modo da stabilire possibili miglioramenti da effettuare e la validità commerciale del prodotto.

Il primo modo, è determinare l'efficienza della conversione dell'energia solare in idrogeno (η_{STH}), assumendo che tutte le coppie elettrone-lacuna fotogenerate siano utilizzate nella reazione di scissione dell'acqua:

$$\eta_{\text{STH}} = \frac{P_{\text{electrical}}^{\text{out}} - P_{\text{electrical}}^{\text{in}}}{P_{\text{light}}} = \frac{j_{\text{photo}}(V_{\text{redox}} - V_{\text{bias}})}{P_{\text{light}}} \quad (1.29)$$

in cui le P rappresentano le potenze, j_{photo} è la densità di fotocorrente prodotta e il potenziale V_{redox} è circa 1.23 V a temperatura ambiente. Questo fattore di efficienza può anche essere trovato col nome ABPCE (applied-bias photon-to-current efficiency) [5].

Due altri parametri molto importanti per determinare quali lunghezze d'onda dello spettro solare contribuiscono alla generazione di fotocorrente sono: l'IPCE (incident photon-to-current efficiency) e l'APCE (absorbed photon-to-current efficiency).

$$\text{IPCE}_{\lambda} = j_{\text{photo},\lambda} \frac{hc}{\lambda P_{\lambda}} \quad (1.30)$$

$$\text{APCE}_{\lambda} = \frac{\text{IPCE}_{\lambda}}{A_{\lambda}} = \frac{\text{IPCE}_{\lambda}}{1 - R_{\lambda} - T_{\lambda}} \quad (1.31)$$

in cui $c = 2.9979 \cdot 10^8$ m/s è la velocità della luce, tutte le λ indicano la lunghezza d'onda della luce usata nella misura e i parametri A , R e T sono rispettivamente i coefficienti di assorbimento, riflessione e trasmissione. In particolare, notiamo che per poter valutare cosa accade al variare della lunghezza d'onda, il potenziale applicato esternamente è mantenuto fisso, facendo variare solo la lunghezza d'onda incidente. Volendo prevedere la corrente generata in condizioni di illuminazione solare, si può risolvere il seguente integrale:

$$J_{\text{solar}} = \int (\text{IPCE}_{\lambda} \cdot \Phi_{\lambda} \cdot e) d\lambda \quad (1.32)$$

dove J_{solar} è la fotocorrente totale, misurata in A/m² e Φ_{λ} è il flusso di fotoni in $n_{\text{photon}}/\text{m}^2\text{s}$.

Capitolo 2

Analisi sperimentale

In questo capitolo verranno descritte le diverse configurazioni sperimentali utilizzate e le tipologie di misure realizzate, con lo scopo di analizzare le prestazioni della cella fotoelettrochimica presa in esame.

2.1 Apparato sperimentale

La cella fotoelettrochimica utilizzata negli esperimenti descritti in questo capitolo è composta da:

- Elettrodo di lavoro: bismuto vanadato dopato con molibdeno (Mo:BiVO_4)
- Controelettrodo: filo di platino (Pt)
- Elettrodo di riferimento: argento/cloruro d'argento (Ag/AgCl)
- Elettrolita: bicarbonato di sodio (NaHCO_3) 0.5 M con pH 8.3
- Sacrificali: glicerolo ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$) 0.5 M e solfito di sodio (Na_2SO_3) 0.5 M

Il bismuto vanadato dopato con molibdeno, è stato scelto per le motivazioni spiegate alla fine della Sezione 1.4. Valutando invece gli agenti sacrificali: la scelta del solfito di sodio è motivata dal fatto che, come riportato in letteratura [19], non reagisce con il bismuto vanadato, mentre scegliendo il glicerolo si era interessati a sostituire la lenta reazione di ossidazione dell'acqua con una reazione chimica più vantaggiosa. La reazione tra bismuto vanadato e glicerolo, infatti, permette la formazione di gliceraldeide e di altre specie chimiche che, a differenza dell'ossigeno, hanno un elevato impatto economico, essendo utilizzate industrialmente per la produzione di farmaci e cosmetici [20].

Per aiutare a comprendere la struttura dell'apparato sperimentale, si è riportata una rappresentazione schematica della cella fotoelettrochimica nella Figura 2.1. In particolare, si possono osservare: in giallo il fotoanodo utilizzato come elettrodo di lavoro, il filo curvo all'interno della cella è il contro elettrodo e l'elettrodo di riferimento è l'elemento sulla sinistra. Una volta strutturata la cella fotoelettrochimica, si devono considerare tutte le componenti esterne necessarie al suo funzionamento e nella situazione sperimentale presa in esame, si sono utilizzati:

- Pompa peristaltica (stampata in 3D con motore stepper NEMA 17), necessaria ad avere un flusso continuo e omogeneo di soluzione all'interno della cella
- Simulatore solare (modello: ABET Technologies SunLite Solar Simulator), utilizzato per produrre fotocorrente
- Specchio diecrico il cui obiettivo è di separare lo spettro solare (vedi Sezione 2.1.2)
- Cella solare al silicio da 0.5 V, talvolta inserita all'interno del circuito per agevolare il moto delle cariche fotoprodotte

Per concludere una prima panoramica sull'apparato sperimentale, si riportano gli strumenti utilizzati per fare le misurazioni: un potenziostato, modello Gamry Interface 1010T (approfondito nella Sezione 2.1.1) e una scheda di acquisizione USB-6003 - NI, per le misure multipotenziale trattate nella Sezione 2.2.1.

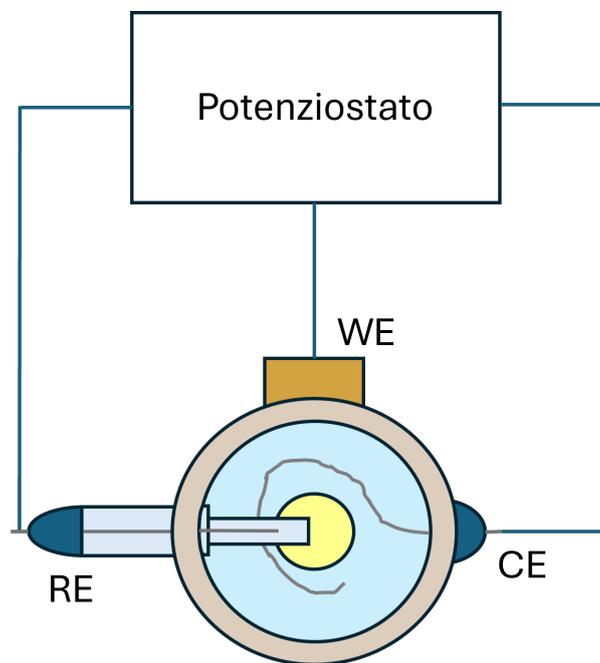


Figura 2.1: Schema della configurazione sperimentale della cella fotoelettrochimica.

2.1.1 Il potenziostato

Il potenziostato utilizzato, come già specificato nella Sezione 2.1, è un Gamry Interface 1010T le cui principali specifiche sono:

- Corrente massima: ± 100 mA
- Tensione massima applicata: ± 5 V
- Spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS): $10 \mu\text{Hz}$ - 20 kHz

Un potenziostato è uno strumento utilizzato per misurare la corrente che scorre attraverso le celle fotoelettrochimiche, monitorando allo stesso tempo la tensione tra l'elettrodo di lavoro e quello di riferimento. Durante queste misure la cella può essere configurata in due modi:

- *a tre elettrodi*, in cui il potenziostato misura la corrente che scorre attraverso la cella, in funzione della tensione tra l'elettrodo di lavoro e quello di riferimento
- *a due elettrodi*, dove l'elettrodo di riferimento viene rimosso e la tensione monitorata è quella di cella, ovvero tra l'elettrodo di lavoro e il controelettrodo

Oltre a effettuare misure, il potenziostato consente di impostare un potenziale tra le coppie di elettrodi precedentemente menzionate. Tipicamente, i potenziostati vengono utilizzati per effettuare misure di corrente in funzione del potenziale o del tempo (che sono riportate nella Sezione 2.2). In alcuni casi, tuttavia, possono essere impiegati per misurare la tensione in funzione del tempo a corrente costante (cronopotenziometria). Un'altra tecnica, non utilizzata da noi in laboratorio, è la spettroscopia di impedenza elettrochimica, che consente di misurare la risposta in corrente del sistema a seguito di piccole perturbazioni in potenziale alternato, fornendo importanti informazioni sulla cinetica delle reazioni e sulle proprietà dei materiali.

Generalmente un potenziostato è composto, come si può vedere nella Figura 2.2, da tre componenti circuitali complesse, di cui a breve verranno spiegati utilizzi e proprietà.

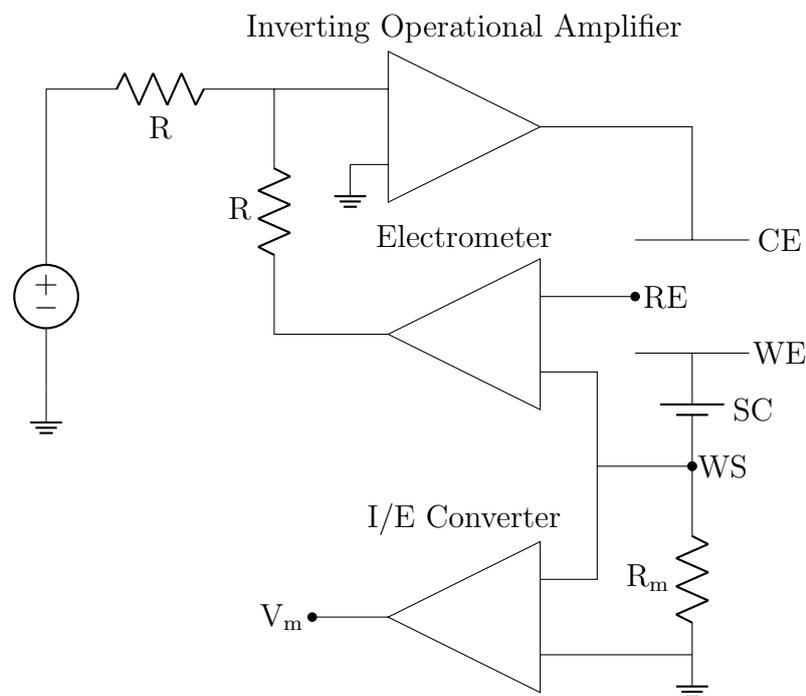


Figura 2.2: Schema circuitale del potenziostato collegato alla cella fotoelettrochimica e alla cella solare, considerata equivalente ad una batteria (se non presente è sufficiente togliere SC dal circuito).

La prima componente è l'**amplificatore operazionale invertente** (vedi Figura 2.3), una configurazione fondamentale nei circuiti analogici, utilizzata per amplificare un segnale di ingresso contemporaneamente invertendone la fase. Il guadagno dell'amplificatore è determinato dal rapporto tra la resistenza di feedback R_f e quella d'ingresso R_{in} , secondo la formula:

$$V_{out} = - \left(\frac{R_f}{R_{in}} \right) V_{in}. \quad (2.1)$$

In particolare, esso sfrutta il principio del cortocircuito virtuale per il quale la tensione dei terminali di ingresso del circuito operazionale è considerata circa uguale, a causa dell'elevato guadagno ad anello aperto dell'amplificatore. Una caratteristica importante è l'impedenza di ingresso relativamente bassa, determinata principalmente da R_{in} .

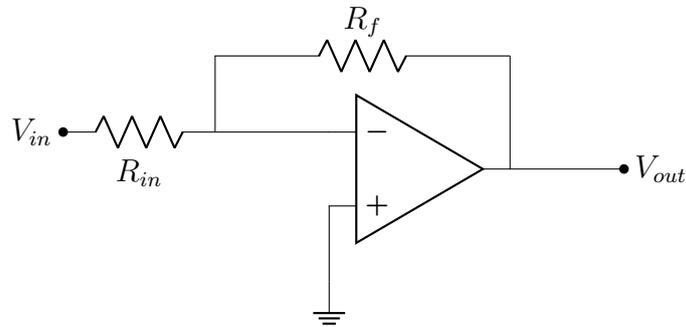


Figura 2.3: Schema circuitale del amplificatore operazionale invertente.

La seconda componente è l'**elettrometro**, ovvero uno strumento di precisione utilizzato per misurare cariche elettriche, tensioni o correnti estremamente basse, sfruttando la sua elevata impedenza di ingresso. Questo dispositivo è particolarmente utile in applicazioni dove è necessario minimizzare il carico sul circuito sotto test, come ad esempio: nella misurazione di segnali ad alta impedenza, nella caratterizzazione di materiali isolanti o nello studio con segnali deboli. Gli elettrometri spesso utilizzano amplificatori operazionali con ingressi FET per raggiungere impedenze di ingresso dell'ordine dei petaohm, garantendo una misurazione accurata senza interferire significativamente col circuito.

La terza e ultima componente è il **convertitore corrente-tensione**, un circuito basato su amplificatori operazionali che trasforma un segnale di corrente in ingresso, in una tensione in uscita proporzionale. Questo circuito è tipicamente utilizzato in applicazioni come la lettura di segnali da fotodiodi o sensori di corrente. È possibile esprimere la relazione tra la corrente in ingresso (I_{in}) e la tensione in uscita (V_{out}) come:

$$V_{out} = I_{in} \cdot R_m, \quad (2.2)$$

dove R_m è la resistenza di feedback. Avendo il circuito un'elevata impedenza in ingresso, è garantito che quasi tutta la corrente fluisca attraverso R_m , rendendo la conversione efficiente e precisa.

2.1.2 Configurazioni utilizzate

Una volta data una panoramica su ciò che è stato utilizzato negli esperimenti, è il momento di analizzare la struttura dell'apparato sperimentale e tutte le diverse configurazioni che sono state utilizzate.

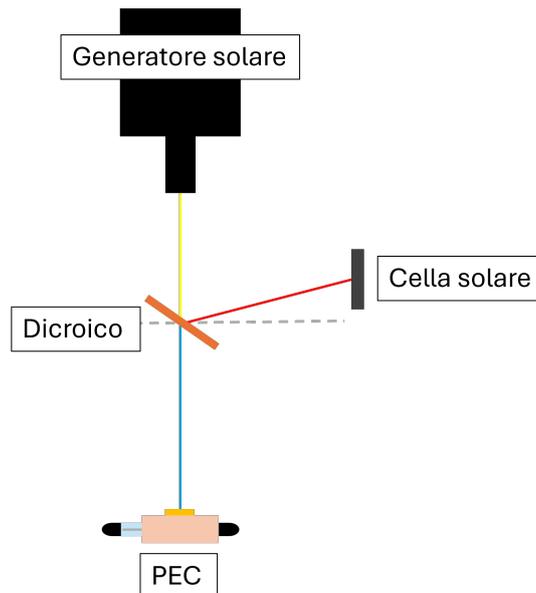


Figura 2.4: Schema dall'alto della configurazione sperimentale con il generatore solare.

Come si vede in Figura 2.4, il simulatore solare è stato impiegato per inviare un fascio luminoso verso la cella fotoelettrochimica, interponendo però tra i due uno specchio dicroico inclinato di 40° rispetto alla normale. La sua funzione è quella di separare lo spettro solare in due parti, trasmettendo alla PEC solo la luce blu-UV (inferiore a circa 450 nm, come si vede in Figura 2.5) e riflettendo verso la cella solare il resto dello spettro elettromagnetico. Questa divisione è motivata dallo spettro di assorbimento della cella solare e della PEC: poiché la luce blu-UV non viene utilizzata in modo efficiente dalla cella solare (vedi Figura 2.6), si sfrutta per produrre fotocorrente e idrogeno attraverso la cella fotoelettrochimica. Infatti, il bismuto vanadato ha una banda proibita di 2.4-2.6 eV, corrispondente circa alla regione blu dello spettro luminoso. Questa struttura permette di ottimizzare l'efficienza della cella fotoelettrochimica in modo energeticamente sostenibile.

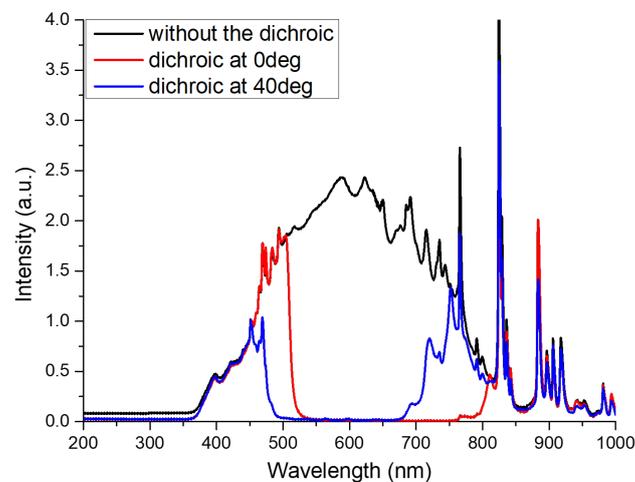


Figura 2.5: Settri di eccitazione normalizzati trasmessi dal dicroico nell'apparato sperimentale.

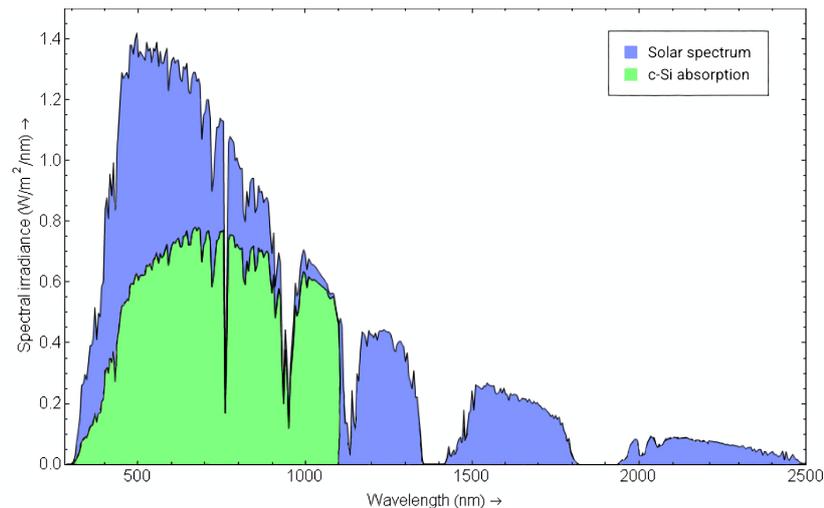


Figura 2.6: Spettro di assorbimento della cella solare al silicio (Adattata da: Ramon Higinio de Macedo, distribuita con licenza CC BY-SA 4.0, via Wikimedia Commons).

Nell'apparato sperimentale considerato, la posizione della cella solare era fissa ad una intensità di un sole e quella della cella fotoelettrochimica variava in funzione della distanza dal simulatore solare. In questo modo si è potuto studiare a diverse intensità luminose la variazione della fotocorrente prodotta. Di seguito è elencato il numero di soli (senza dicroico) corrispondente a ciascuna posizione:

- posizione equivalente a 1.6 soli
- posizione equivalente a 2.0 soli
- posizione equivalente a 3.9 soli
- posizione equivalente a 5.5 soli
- posizione equivalente a 7.8 soli
- posizione equivalente a 13.4 soli
- posizione equivalente a 17.2 soli

Durante gli esperimenti non si sono effettuate misure a intensità solari troppo elevate, fermandosi a 7.8 soli, per evitare problemi di stabilità del materiale legate all'esposizione prolungata (vedi Sezione 3.5).

Tutte le misure sono state eseguite sia in configurazione a due che a tre elettrodi, con e senza cella solare, utilizzando le seguenti soluzioni:

- solo elettrolita NaHCO_3 0.5 M, a pH 8.3
- elettrolita e glicerolo 0.5 M
- elettrolita e solfito di sodio 0.5 M

In tutte le posizioni e per tutte le configurazioni, sono state effettuate le procedure riportate nella Sezione 2.2.

2.2 Tipologie di misure

Avendo precedentemente chiarito la struttura dell'apparato sperimentale, si possono valutare le procedure effettuate per l'acquisizione dati. Grazie al potenziostato è stato possibile eseguire le seguenti sequenze:

- Ciclovoltammetrie (CV), in condizioni di luce e buio
- Voltammetrie a scansione lineare (LSV), in condizioni di luce continua e pulsata
- Cronoamperometrie (CA), sempre fatte in luce con la cella solare collegata

In particolare, le **ciclovoltammetrie** sono una tecnica ampiamente utilizzata nello studio delle reazioni di ossidazione e riduzione, e più in generale per molte reazioni chimiche che sfruttano il trasferimento di elettroni. Questo tipo di misure riportano la variazione di corrente in funzione della tensione applicata dal potenziostato. Nella configurazione utilizzata, partendo da un valore iniziale (ovvero 0 V), la tensione viene fatta variare con una velocità di scansione di 50 mV/s, aumentando fino a un valore massimo determinato dalle condizioni sperimentali, per poi invertire la direzione fino a un valore minimo e infine tornare al punto di partenza. La corrente misurata fornisce informazioni sui processi di ossidoriduzione della specie analizzata, sulla cinetica delle reazioni elettrochimiche coinvolte e sulla loro reversibilità [6].

Le **voltammetrie a scansione lineare** sono procedure simili alle ciclovoltammetrie, però al posto di eseguire un ciclo di andata e ritorno, la tensione viene aumentata in modo continuo e lineare con una velocità di scansione di 50 mV/s. Quasi tutte queste misure sono state effettuate in condizione di luce pulsata, permettendo così di ottenere informazioni sulla corrente al variare della tensione, sia in condizioni di illuminazione che di buio.

Infine le **cronoamperometrie** servono per misurare, ad un valore fisso di tensione, la variazione di corrente in funzione del tempo. Questa procedura permette quindi di valutare la stabilità della corrente fotoprodotta e la durabilità dell'elettrodo.

2.2.1 Misure multipotenziale

Le misure multipotenziale hanno lo scopo di studiare ciò che accade a tutti gli elettrodi della cella, misurando come si distribuisce la tensione applicata dal potenziostato. Quasi tutte le misurazioni di questo tipo, sono state effettuate utilizzando la configurazione a due elettrodi, così che la tensione fosse applicata ai capi della cella e non rispetto all'elettrodo di riferimento.

Per fare ciò si è utilizzata la scheda di acquisizione USB-6003 - NI ed utilizzando un programma sviluppato con LabVIEW, si sono misurati simultaneamente: la tensione tra WE-RE, la tensione tra CE-RE, la tensione applicata dal potenziostato e la corrente attraverso la cella. È importante notare che, mentre le prime due tensioni sono state acquisite direttamente dalla cella fotoelettrochimica utilizzando dei morsetti, le misure della tensione fornita dal potenziostato e della corrente attraverso la cella sono state acquisite dall'uscita Monitor del potenziostato. Questo è fondamentale in quanto le

correnti misurate in questo modo vengono restituite in Volt e non in Ampere, richiedendo quindi una conversione ulteriore durante l'analisi dati. Per riconvertire la tensione misurata in corrente, è sufficiente conoscere la resistenza di feedback del convertitore corrente-tensione del potenziostato $R_m = 30 \Omega$ (vedi Sezione 2.1.1).

Capitolo 3

Misure effettuate ed elaborazione dati

All'interno di questo capitolo sono state riportate le principali misure effettuate in laboratorio e la conseguente analisi dati. Il nostro intento era quello di caratterizzare una cella fotoelettrochimica valutando la corrente prodotta dal fotoanodo utilizzato, massimizzando l'efficienza e la sostenibilità. A tale scopo, all'interno dell'apparato sperimentale sono stati inseriti lo specchio diecrico per separare lo spettro elettromagnetico e la cella solare per fornire una tensione alla PEC. Il motivo per il quale in questa fase non ci si è concentrati sulla quantità di idrogeno prodotta, è correlato al fatto che sarebbero servite: una cella divisa in due compartimenti per separare le due semireazioni dell'acqua, ed un apparato per fare una gas cromatografia (GC) in modo da quantificare i prodotti.

Le misure sono state effettuate in configurazioni a due e a tre elettrodi, con intensità luminose di 3.9, 5.5 e 7.8 soli, in modo da studiare la variazione di corrente fotoprodotta. La decisione di non spingersi a intensità superiori, è stata presa per evitare problemi di stabilità e fotocorrosione dell'elettrodo di lavoro. Tutte le misurazioni sono state ripetute sia con la sola cella fotoelettrochimica (PEC), che con la cella solare inserita nel circuito (SC-PEC) utilizzando: il solo elettrolita (NaHCO_3) 0.5 M, l'elettrolita insieme al glicerolo (GLY) 0.5 M e l'elettrolita insieme al solfito di sodio (Na_2SO_3) 0.5 M.

3.1 Configurazione a tre elettrodi con e senza cella solare

Prima di effettuare qualunque sequenza di misura, si sono misurate le resistenze di soluzione per verificare la corretta configurazione dell'apparato sperimentale. In queste, come atteso, i valori risultano essere abbastanza piccoli:

- per il solo elettrolita $R_u = 36 \Omega$
- per il glicerolo $R_u = 40 \Omega$
- per il solfito di sodio $R_u = 20 \Omega$

La riduzione della resistenza di soluzione in presenza del solfito di sodio è legata alle proprietà di questo sacrificale. Infatti, trattandosi di un sale, una volta inserito all'interno

3.1. Configurazione a tre elettrodi con e senza cella solare

della soluzione si dissocia in ioni favorendo il trasporto di carica, riducendo anche la probabilità di ricombinazione.

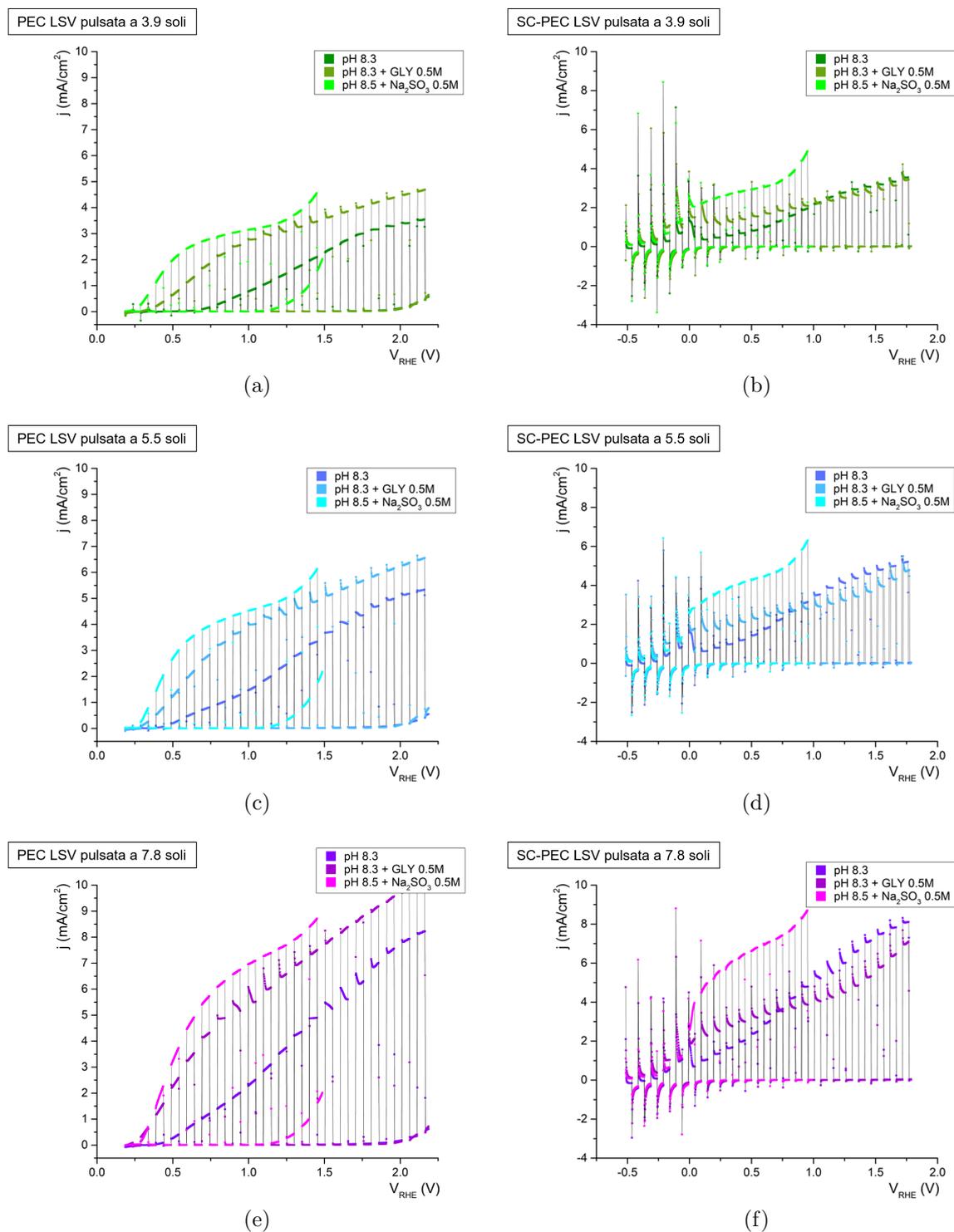


Figura 3.1: Curve LSV in condizione di luce pulsata, del Mo:BiVO₄ nella configurazione a tre elettrodi. Senza cella solare a: 3.9 soli (a), 5.5 soli (c) e 7.8 soli (e). Con la cella solare a: 3.9 soli (b), 5.5 soli (d) e 7.8 soli (f). Ciascun grafico mostra le curve relative a diverse soluzioni: solo elettrolita, l'elettrolita con glicerolo e l'elettrolita con solfito di sodio.

Dopodiché si è utilizzata una sequenza formata da: una CV in condizione di buio, una LSV in condizione di luce pulsata (vedi Figura 3.1) e una CV in condizione di illuminazione continua. È importante notare che utilizzando l'Equazione 1.23, i valori di tensione applicati con il potenziostato, sono stati riportati rispetto all'elettrodo a idrogeno reversibile (RHE) e non più rispetto all'elettrodo di riferimento utilizzato (Ag/AgCl). Dai grafici riportati in Figura 3.1, si è osservata un'anticipazione dell'inizio della fotocorrente prodotta utilizzando entrambi i sacrificali, particolarmente evidente senza la cella solare (a), (c) ed (e). In particolare, le misure effettuate con il solfito di sodio hanno mostrato un incremento maggiore della corrente prodotta rispetto a quelle fatte con il glicerolo. Nonostante da tutti i grafici si possa osservare che il solfito di sodio comporti un minor numero di picchi di corrente all'interno della cella e quindi meno ricombinazione, nelle misure con la cella solare (b), (d) ed (f), la ricombinazione è risultata comunque elevata. La causa di questo effetto è probabilmente correlata all'eccessiva corrente fornita dalla cella solare e alla difficoltà nel trasferimento di carica della PEC a basse tensioni. Infine, è possibile notare che in tutti i casi presi in esame la fotocorrente cresce all'aumentare dell'intensità luminosa.

3.2 Configurazione a due elettrodi con e senza cella solare

Analogamente a quanto visto nella configurazione a tre elettrodi, si sono misurate le resistenze di soluzione. Anche in questo caso, si osservano valori di resistenza abbastanza bassi, che si abbassano ulteriormente con l'inserimento del solfito di sodio:

- per il solo elettrolita $R_u = 39 \Omega$
- per il glicerolo $R_u = 42 \Omega$
- per il solfito di sodio $R_u = 20 \Omega$

Proprio come nella Sezione 3.1, si sono effettuate in tutte le posizioni, con tutte le soluzioni e sia con che senza la cella solare: una CV in condizione di buio, una LSV in condizione di luce pulsata (vedi Figura 3.2) e una CV in condizione di illuminazione continua. Riportando però questa volta direttamente i valori della tensione di cella e non rispetto ad un elettrodo di riferimento.

Anche in questo caso, utilizzando i sacrificali e non solo l'elettrolita, si è osservato un anticipo nell'inizio della fotocorrente. Questa volta, però, soltanto a 7.8 soli, è comparso un leggero incremento della fotocorrente prodotta utilizzando il solfito di sodio rispetto a quella ottenuta in presenza del glicerolo. Inoltre, proprio come visto nella configurazione a tre elettrodi, la ricombinazione è diminuita utilizzando il solfito di sodio. L'interpretazione di questo fenomeno è la stessa fornita nella Sezione 3.1.

Infine, anche in questo caso si è osservato un incremento della fotocorrente prodotta aumentando l'intensità luminosa.

3.2. Configurazione a due elettrodi con e senza cella solare

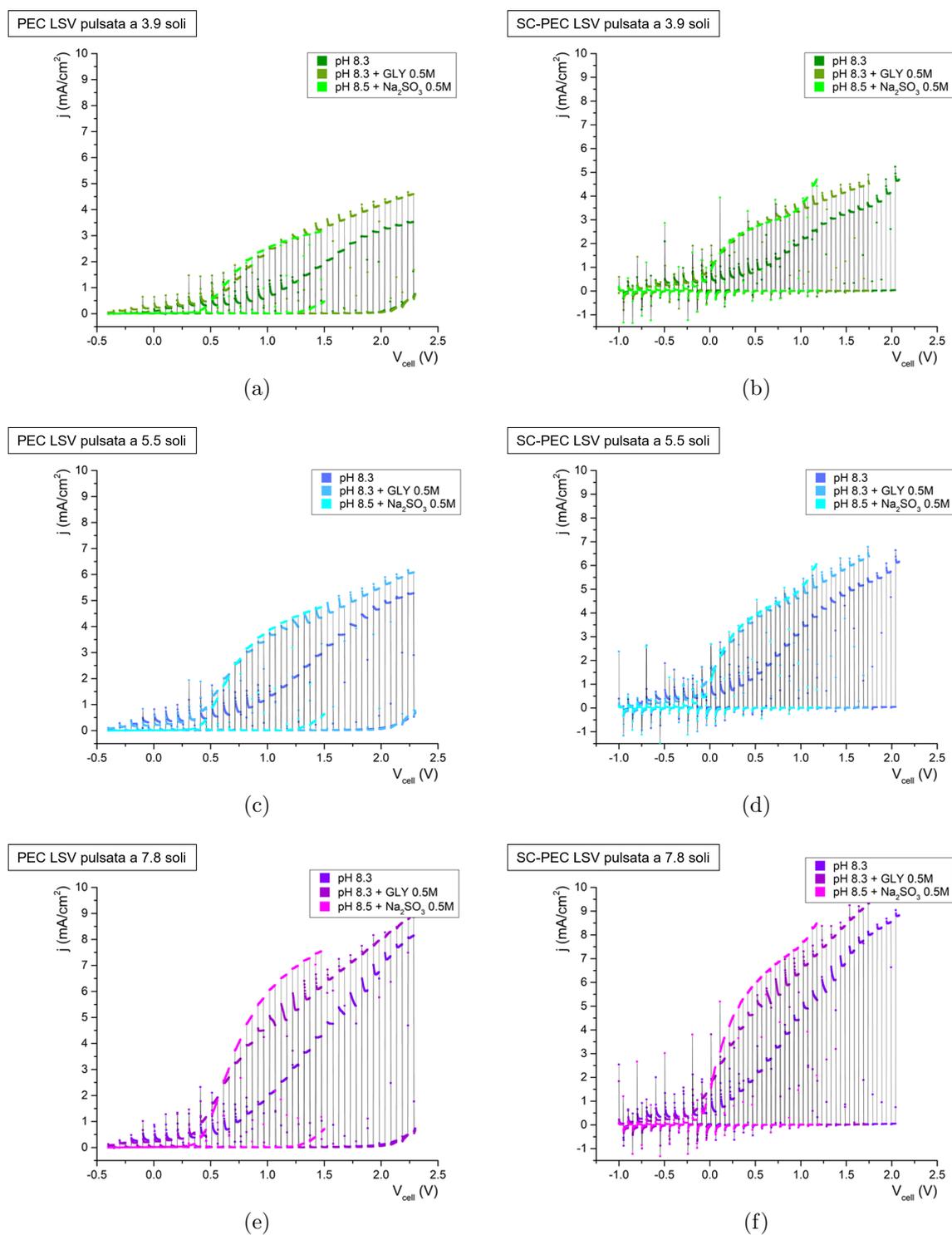


Figura 3.2: Curve LSV in condizione di luce pulsata, del Mo:BiVO₄ nella configurazione a due elettrodi. Senza cella solare a: 3.9 soli (a), 5.5 soli (c) e 7.8 soli (e). Con la cella solare a: 3.9 soli (b), 5.5 soli (d) e 7.8 soli (f). Ciascun grafico mostra le curve relative a diverse soluzioni: solo elettrolita, l'elettrolita con glicerolo e l'elettrolita con solfito di sodio.

3.3 Cronoamperometrie

In questa fase sperimentale, sono state eseguite delle cronoamperometrie in condizioni di luce continua, esclusivamente a 7.8 soli in modo da avere il massimo valore di fotocorrente prodotta. In particolare, le CA sono state della durata di trenta minuti per l'elettrolita con il solfito di sodio e di dieci minuti sia per il solo elettrolita che per l'elettrolita insieme al glicerolo. In tutti i casi, la cella solare era collegata alla cella fotoelettrochimica, fornendo una tensione continua di 0.5 V sull'elettrodo di lavoro. È importante sottolineare che la tensione applicata con il potenziostato dipendeva dal numero di elettrodi coinvolti. In configurazione a due elettrodi la tensione fornita è stata di 0 V, mentre in configurazione a tre elettrodi, per effettuare una misura a 0 V rispetto al RHE (non considerando la cella solare), si è impostata una tensione di -0.697 V (vedi l'Equazione 1.23).

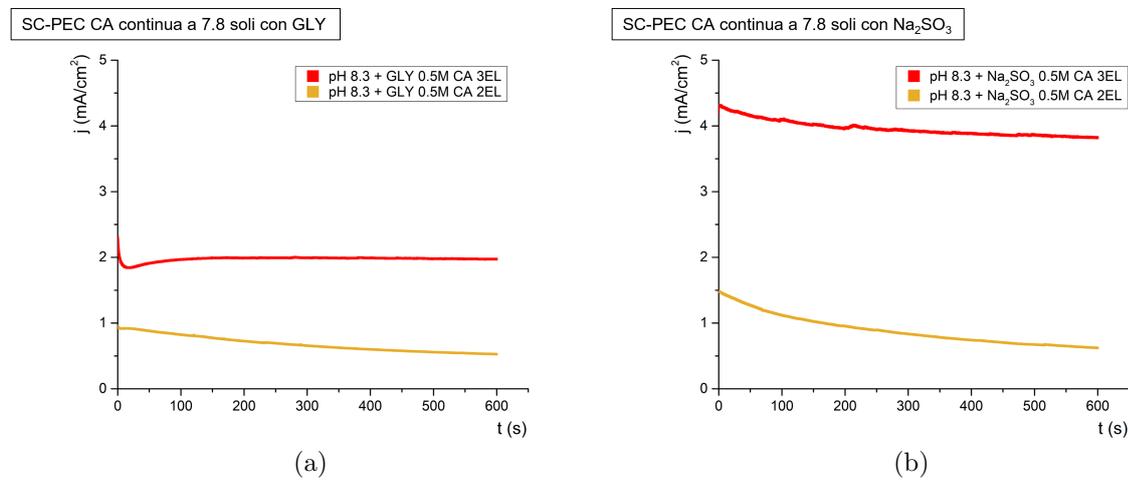


Figura 3.3: CA con la cella solare in serie, in condizione di illuminazione continua a 7.8 soli per il fotoanodo di Mo:BiVO₄. Le configurazioni a due (linea gialla) e tre (linea rossa) elettrodi sono riportate per il glicerolo (a) e per il solfito di sodio (b).

Esiti delle cronoamperometrie				
Soluzione	Configurazione	Stato	j (mA/cm ²)	Δj (mA/cm ²)
GLY	3EL	inizio	2.29	-0.32
		fine	1.97	
Na ₂ SO ₃	3EL	inizio	4.29	-0.47
		fine	3.82	
GLY	2EL	inizio	0.95	-0.42
		fine	0.53	
Na ₂ SO ₃	2EL	inizio	1.48	-0.86
		fine	0.62	

Tabella 3.1: Tabella delle correnti misurate nelle CA in configurazioni a due e tre elettrodi.

3.3. Cronoamperometrie

Nella Figura 3.3 sono riportati i risultati delle cronoamperometrie effettuate con il glicerolo (a) e con il solfito di sodio (b).

In queste cronoamperometrie si possono osservare effetti simili a quelli già visti precedentemente (vedi Tabella 3.1). Sia nella configurazione a due, che in quella a tre elettrodi, la fotocorrente prodotta risulta essere più stabile con il glicerolo piuttosto che con il solfito di sodio. Nonostante ciò, la corrente risulta essere maggiore in presenza del solfito di sodio che con il glicerolo.

È inoltre importante osservare che, con l'inserimento della cella solare nel circuito, anche quando il potenziostato forniva 0 V, la cella fotoelettrochimica era in grado di generare fotocorrente.

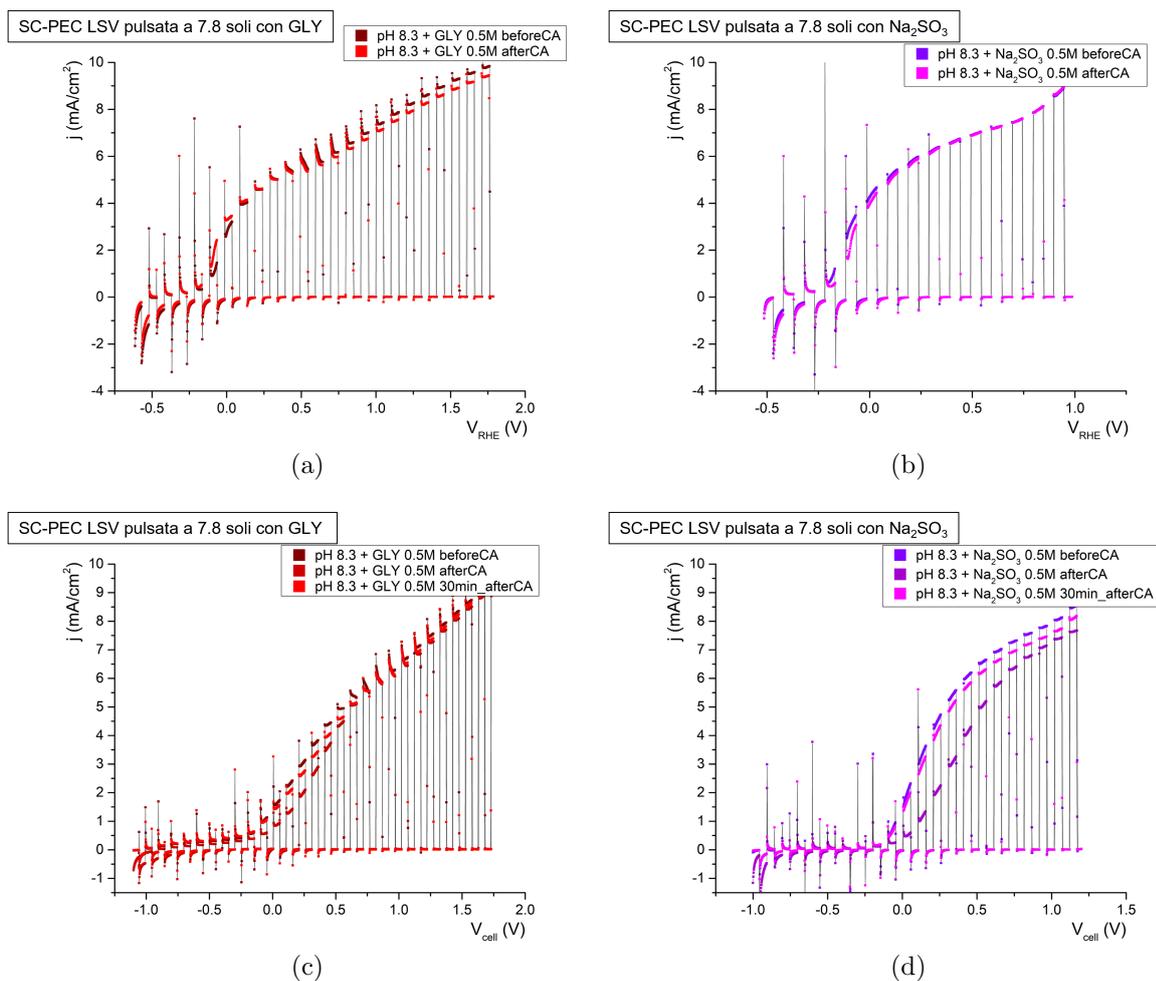


Figura 3.4: Curve LSV in condizione di luce pulsata, del Mo:BiVO₄, effettuate prima e dopo le rispettive cronoamperometrie continue a 7.8 soli. In ogni misura è stata utilizzata la cella solare e sono riportate le LSV per il glicerolo (a) e il solfito di sodio (b) in configurazione a tre elettrodi, e per il glicerolo (c) e il solfito di sodio (d) in configurazione a due elettrodi.

Sia prima che dopo le cronoamperometrie sono state effettuate delle voltammetrie a scansione lineare in condizione di luce pulsata, riportate in Figura 3.4. L'obiettivo di queste LSV era di verificare se la fotocorrente prodotta prima e dopo le CA fosse invariata o meno.

Analizzandole nel dettaglio, sia nel caso del glicerolo che del solfito di sodio, si osserva una

fotocorrente prodotta pressoché inalterata nella configurazione a tre elettrodi Figura 3.4 (a) e (b), e una diminuzione recuperata nel tempo nella configurazione a due elettrodi (c) e (d). Nonostante in questo secondo caso, possa sembrare che il glicerolo provochi una perdita minore di prestazioni dopo la cronoamperometria, bisogna tenere conto della durata di queste misure. Infatti, le CA effettuate con il solfito di sodio sono state della durata di trenta minuti, mentre quelle con il glicerolo di soli dieci. Pertanto, è plausibile supporre che le prestazioni della cella fotoelettrochimica sarebbero state molto più simili dopo le cronoamperometrie, se le durate fossero state le stesse.

3.4 Misure multipotenziale

Le misure multipotenziale, come già discusso precedentemente (vedi Sezione 2.2.1), possono fornire informazioni su come si distribuiscono i potenziali durante una misura e, di conseguenza, permettono di avere indicazioni sul posizionamento delle bande degli elettrodi coinvolti nelle semireazioni di scissione dell'acqua. Queste misure possono essere molto utili sia nello studio del comportamento degli elettrodi che della loro stabilità nelle condizioni di lavoro. A tale fine si sono utilizzate, in configurazioni a due e tre elettrodi, delle ciclovoltammetrie sia in condizioni di buio che di illuminazione e delle cronoamperometrie analoghe a quelle precedentemente riportate.

In particolare, ci si è concentrati sulla posizione equivalente a 7.8 soli con la cella solare in serie al circuito, e gli esiti delle cronoamperometrie multipotenziale sono riportati all'interno della Tabella 3.2 e Figura 3.5. All'interno della tabella si trovano: la tensione applicata dal potenziostato e le variazioni della fotocorrente e della tensione sugli elettrodi, calcolate come differenza tra i valori finali e iniziali.

Esiti delle misure multipotenziale					
Configurazione	V_a (V)	Δj (mA/cm ²)	$\Delta WE-RE$ (V)	$\Delta CE-RE$ (V)	$\Delta WE-CE$ (V)
3EL GLY	-0.70	-0.22	-0.02	-0.23	0.21
3EL Na ₂ SO ₃	-0.70	-0.39	-0.01	-0.07	0.06
2EL GLY	0	-0.40	-0.08	-0.06	-0.02
2EL Na ₂ SO ₃	0	-0.55	-0.08	-0.06	-0.02

Tabella 3.2: Tabella degli esiti delle misure multipotenziale in tutte le configurazioni.

3.4. Misura multipotenziale

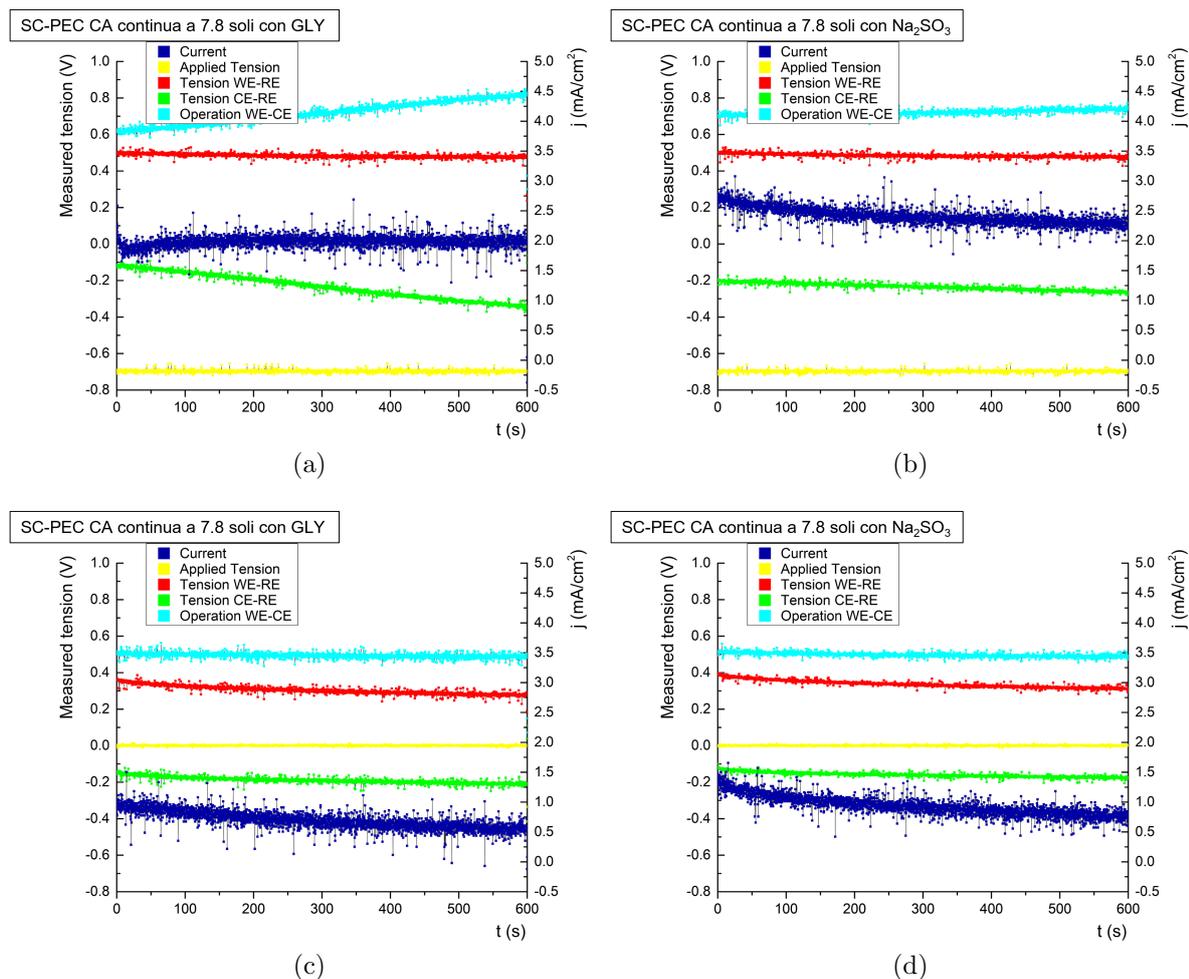


Figura 3.5: CA multipotenziale in condizione di luce continua a 7.8 soli con la cella solare, per il glicerolo (a e c) e per il solfito di sodio (b e d). Sopra nella configurazione a tre elettrodi e sotto nella configurazione a due elettrodi.

Riassumendo brevemente, all'interno di ciascuna figura è possibile osservare:

- in blu la densità di corrente che scorre attraverso la cella
- in rosso la tensione tra l'elettrodo di lavoro e l'elettrodo di riferimento (WE-RE)
- in verde la tensione tra il controlettrodo e l'elettrodo di riferimento (CE-RE)
- in azzurro la differenza tra le tensioni WE-RE e CE-RE, equivalente a WE-CE
- in giallo la tensione fornita dal potenziostato, in caso la misura sia una cronopotenzimetria (V_a)

Una volta delineato il quadro generale delle misure, è possibile interpretare le variazioni del potenziale a ciascun elettrodo. In particolare, nella cronopotenzimetria effettuata con il glicerolo in configurazione a tre elettrodi Figura 3.5 (a), si osserva un calo significativo della tensione misurata tra il controlettrodo e l'elettrodo di riferimento. Questo stesso effetto non si verifica nel caso del solfito di sodio in configurazione a tre elettrodi (b).

Una possibile interpretazione di questo fenomeno è legata alla velocità con cui la soluzione raggiunge l'equilibrio, dopo una variazione del potenziale. Infatti, in condizioni di riposo, la cella si trova a 0 V applicati dal potenziostato; tuttavia, nella misura a tre elettrodi, per avere una tensione di 0 V rispetto a RHE (senza considerare la cella solare) viene applicata una tensione di -0.697 V. Di conseguenza, il sistema non parte da una condizione di equilibrio, e il tempo necessario a raggiungerlo, risulta più lungo utilizzando la soluzione contenente il glicerolo piuttosto che quella con il solfito di sodio. A conferma di ciò, si nota che nella configurazione a due elettrodi effettuata a 0 V, e quindi in condizione di equilibrio, questo effetto non si verifica.

Valutando nel complesso tutte le cronoamperometrie, si osserva che la fotocorrente prodotta cala nel tempo. Questo fenomeno sembra essere legato ad una diminuzione del potenziale al fotoanodo (linea rossa WE-RE), presente soprattutto quando si lavora in configurazione a due elettrodi (vedi Figura 3.5 (c) e (d)). Ciò è sintomo del fatto che, quando non ci sono aggiustamenti del potenziale da parte del potenziostato, è il semiconduttore ad aggiustare la propria banda di potenziale.

È inoltre interessante notare come, in configurazione a tre elettrodi, l'operazione WE-CE non sia approssimativamente costante come avviene nella configurazione a due elettrodi. Tale effetto è riconducibile al funzionamento del potenziostato, che opera in modo da mantenere costante nel tempo la differenza di potenziale tra il retro della cella solare e l'elettrodo di riferimento.

Anche nelle ciclovoltammetrie e voltammetrie a scansione lineare si è scelta l'intensità di 7.8 soli e la configurazione a due elettrodi con la cella solare all'interno del circuito. Nelle voltammetrie a scansione lineare con il solo elettrolita Figura 3.6 (a) e con l'elettrolita e il glicerolo (b) e nella ciclovoltammeteria con l'elettrolita e il solfito di sodio (c), si osserva che a -0.5 V (a causa della cella solare) i potenziali di entrambi gli elettrodi risultano identici, indicando un iniziale stato di equilibrio. Successivamente, si manifesta un plateau nel potenziale dell'elettrodo di lavoro e un calo repentino di quello del controelettrodo, fenomeno invertito nella regione successiva. Questo comportamento, simile per tutte le soluzioni, può essere interpretato come segue [21].

Il plateau iniziale del fotoanodo, e la curva in decrescita del catodo, sono attribuibili allo spostamento del livello di Fermi in modo da favorire la semireazione di riduzione e non di ossidazione dell'acqua. Infatti, il potenziale applicato viene totalmente assorbito dal controelettrodo, lasciando costante il potenziale sull'elettrodo di lavoro. Una volta superata questa prima regione, nel sistema si attiva, sul fotoanodo, il processo di ossidazione dell'acqua o, in presenza di un valorizzatore della semireazione che la sostituisce. Di fatti, in quel momento, si comincia ad osservare la corrente prodotta dalla cella fotoelettrochimica.

Come ulteriore osservazione, è possibile notare che, in presenza di agenti valorizzatori le reazioni agli elettrodi sono anticipate di circa 0.2 V. Ciò è correlato, come già spiegato in precedenza, alla sostituzione della semireazione di ossidazione dell'acqua al fotoanodo e, più in generale, allo spostamento delle bande energetiche.

Tutto questo suggerisce, che il bilanciamento tra i processi di accumulo e rilascio di carica sia fondamentale per comprendere la risposta del sistema, evidenziando l'interconnessione tra fenomeni termodinamici e cinetici durante il funzionamento della cella fotoelettrochimica.

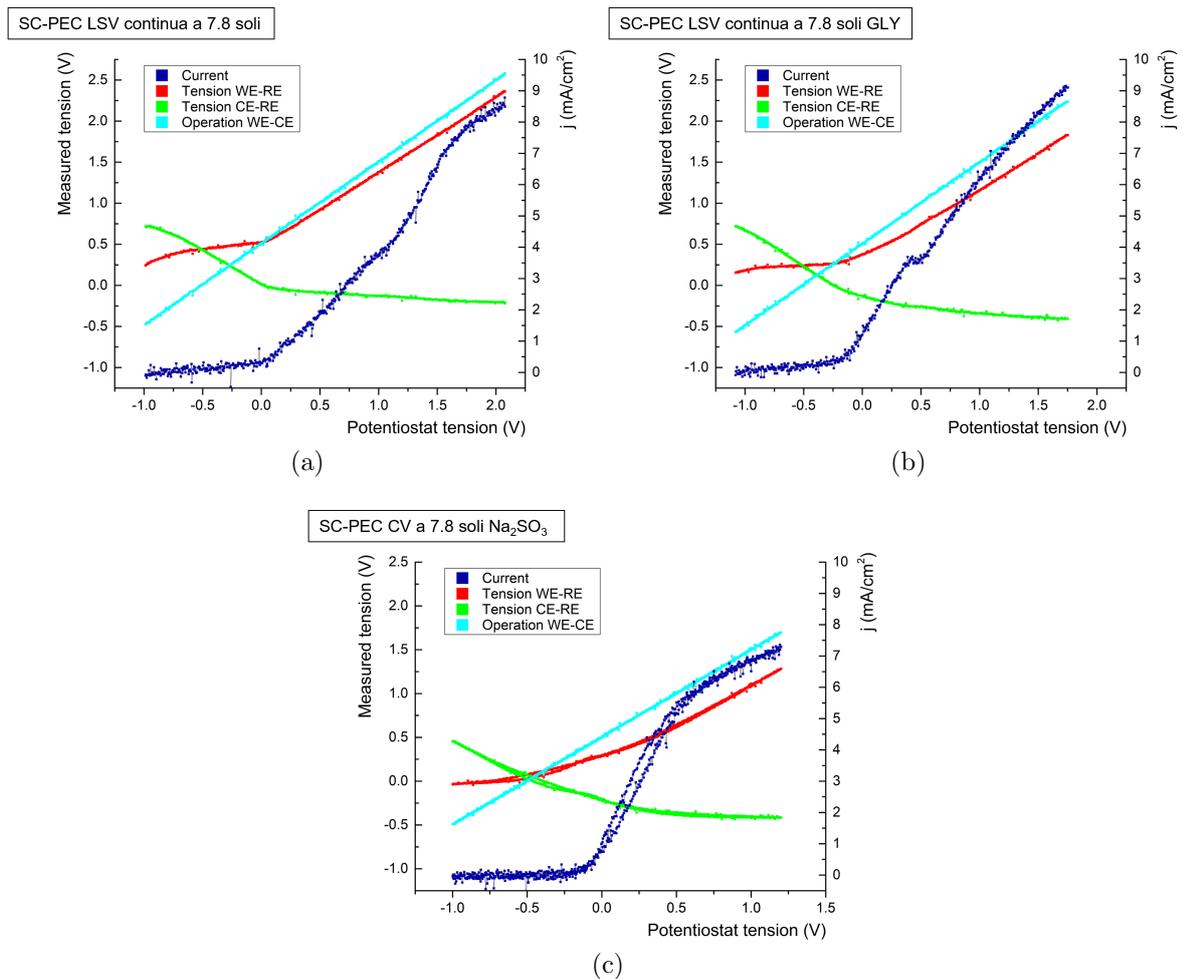


Figura 3.6: Misure multipotenziale a due elettrodi in condizione di luce continua con la cella solare: LSV con il solo elettrolita (a), LSV con il glicerolo (b) e CV con il solfito di sodio (c).

3.5 Stabilità del fotoanodo

Uno dei principali limiti delle celle fotoelettrochimiche è la loro stabilità operativa nel tempo. Con un'esposizione prolungata alla luce solare, infatti, gli elettrodi tendono a degradarsi progressivamente, compromettendo le loro prestazioni e riducendo l'efficienza del sistema. Un esempio concreto di questo fenomeno è stato osservato nel fotoanodo utilizzato in laboratorio (vedi Figura 3.7), il cui deterioramento ha determinato una significativa diminuzione della fotocorrente. Tale effetto è stato riscontrato a seguito di una prolungata esposizione a forti intensità luminose durante le misure multipotenziale effettuate con il solfito di sodio, com'è possibile osservare nella LSV di confronto in Figura 3.8. Di conseguenza, per non utilizzare un elettrodo degradato, le misure con il glicerolo sono state fatte utilizzando un fotoanodo differente della stessa serie di produzione del primo. Naturalmente, prima di confrontare le misure effettuate con elettrodi di lavoro differenti, si è controllato che i due avessero prestazioni analoghe.

La prevenzione della degradazione rappresenta una sfida cruciale per lo sviluppo di celle fotoelettrochimiche affidabili e durature. Un obiettivo fondamentale per le ricerche fu-

ture sarà quindi quello di migliorare la stabilità degli elettrodi, così da rendere le PEC sempre più competitive in ambito commerciale per la produzione sostenibile di idrogeno e fotocorrente.

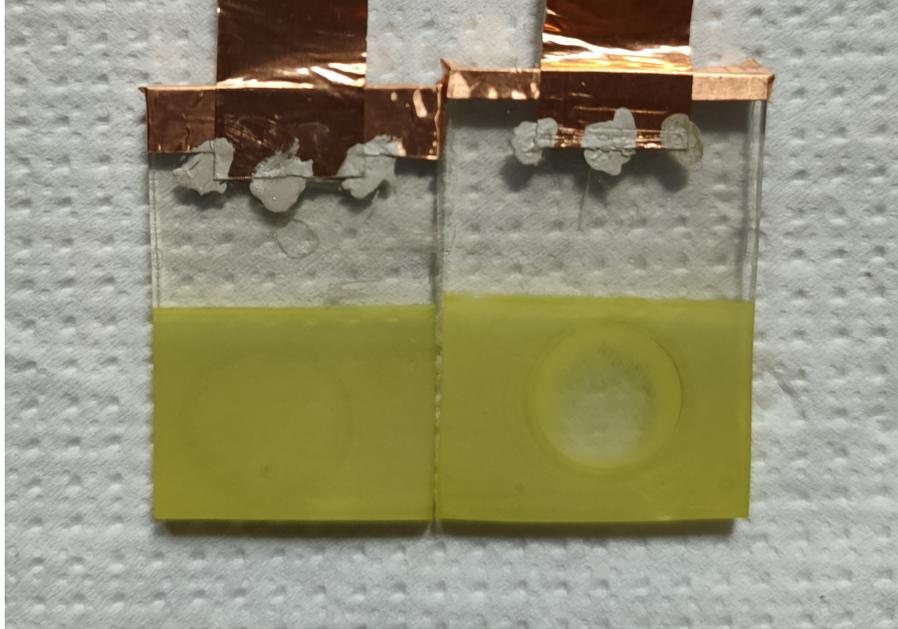


Figura 3.7: Fotoanodi di Mo:BiVO₄: prima dell'utilizzo (sinistra) e dopo un uso prolungato in condizioni di luce intensa (destra).

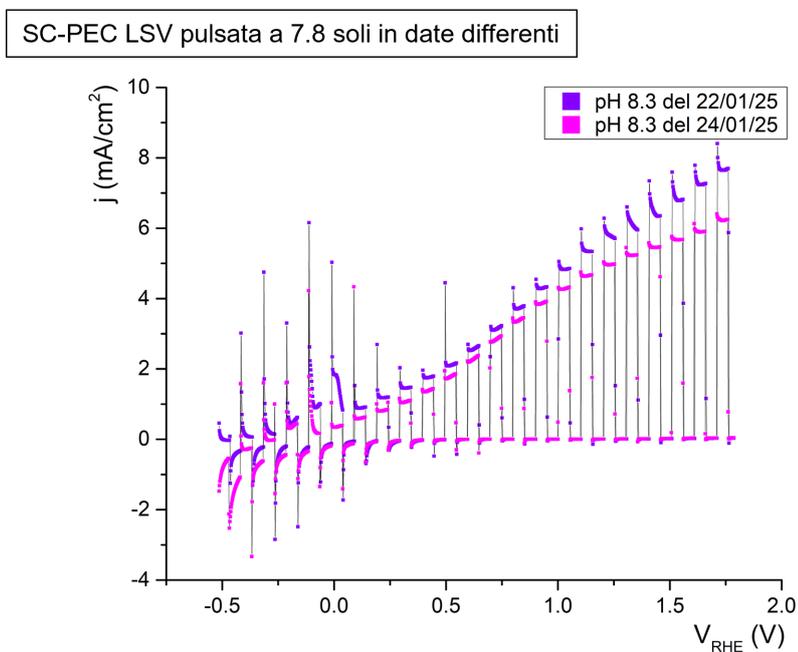


Figura 3.8: Curve LSV pulsate in configurazione a tre elettrodi a 7.8 soli del Mo:BiVO₄ con la cella solare, acquisite prima e dopo un utilizzo prolungato in condizioni di luce intensa.

Conclusioni

In questo lavoro di tesi è stata descritta la struttura delle celle fotoelettrochimiche. In particolare, è stata fornita una visione preliminare del funzionamento dei semiconduttori all'interno di queste celle e delle loro proprietà fisico-chimiche in condizioni di lavoro. In questo modo, è stato possibile delineare un quadro generale della fisica necessaria alla comprensione di questi dispositivi.

Successivamente, è stato introdotto l'apparato sperimentale utilizzato per gli esperimenti svolti, dando una panoramica sulla sua struttura. Dalle misure effettuate con esso, sono emersi i seguenti risultati. Il potenziale di inizio e l'intensità di fotocorrente risultano rispettivamente anticipato e aumentata in presenza di sostanze come il glicerolo e il solfito di sodio nel comparto anodico della cella. Inoltre, l'ossidazione del glicerolo rappresenta un'alternativa economicamente interessante alla semireazione di ossidazione dell'acqua, che produce ossigeno di scarso valore commerciale ed è il principale fattore limitante dell'efficienza della cella. Le misure multipotenziale hanno evidenziato l'importanza di uno studio dettagliato sulla distribuzione dei potenziali tra gli elettrodi della cella, in modo da comprendere i fattori limitanti delle reazioni e l'effettivo comportamento dell'apparato sperimentale. Nel lavoro di tesi è stato caratterizzato un prototipo in cui la cella fotoelettrochimica, illuminata da luce blu-UV concentrata, opera in sinergia con una cella solare, illuminata da luce verde-rossa. Un risultato notevole è che il prototipo è in grado di produrre idrogeno ed elettricità in modo autonomo (senza assistenza da generatori esterni) grazie all'integrazione sinergica di cella fotoelettrochimica e fotovoltaica, che utilizzano le due diverse porzioni dello spettro solare. Si è infine osservato sperimentalmente che, come noto dalla letteratura, la principale criticità delle celle fotoelettrochimiche è la loro instabilità nel tempo in condizioni di lavoro.

Ringraziamenti

Desidero innanzitutto ringraziare profondamente il professore Luca Pasquini per avermi offerto l'opportunità di entrare nel mondo della ricerca, approfondendo tematiche di grande interesse e attualità. Un sentito ringraziamento va anche alla dottoressa Irene Carrai per tutto il tempo dedicatomi e il prezioso aiuto fornitomi. Infine, un ringraziamento speciale va a mia madre e a tutti coloro che mi sono stati accanto durante questo lungo percorso. Senza il loro sostegno non sarei mai riuscito a raggiungere questo traguardo e, proprio per questo, a loro è dedicata questa tesi.

Bibliografia

- [1] International Energy Agency. *World Energy Outlook 2024*. Licence: CC BY 4.0 (report); CC BY NC SA 4.0 (Annex A). Paris, 2024. URL: <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2024>.
- [2] R. van de Krol e M. Grätzel. *Photoelectrochemical Hydrogen Production*. New York: Springer, 2012.
- [3] J. Jia et al. «Solar water splitting by photovoltaic-electrolysis with a solar-to-hydrogen efficiency over 30%». In: *Nature communications* 7.1 (2016), p. 13237. DOI: 10.1038/ncomms13237.
- [4] Y. Goto et al. «A Particulate Photocatalyst Water-Splitting Panel for Large-Scale Solar Hydrogen Generation». In: *Joule* 2.3 (2018), pp. 509–520. DOI: 10.1016/j.joule.2017.12.009.
- [5] K. Sivula e R. van de Krol. «Semiconducting materials for photoelectrochemical energy conversion». In: *Nature Reviews Materials* 1.2 (2016), p. 15010. DOI: 10.1038/natrevmats.2015.10.
- [6] N. Elgrishi et al. «A Practical Beginner’s Guide to Cyclic Voltammetry». In: *Journal of Chemical Education* 95.2 (2018), pp. 197–206. DOI: 10.1021/acs.jchemed.7b00361.
- [7] Y. Liu et al. «Z-scheme BiVO₄/Ag/Ag₂S composites with enhanced photocatalytic efficiency under visible light». In: *RSC Advances* 10.51 (2020), pp. 30245–30253. DOI: 10.1039/D0RA05712F.
- [8] S. M. Sze. *Physics of Semiconductor Devices*. New York: Wiley, 1981.
- [9] S. R. Morrison. *Electrochemistry of Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes*. New York: Springer, 1980.
- [10] P. Li et al. «Electric Double Layer Effects in Electrocatalysis: Insights from Ab Initio Simulation and Hierarchical Continuum Modeling». In: *JACS Au* 3.10 (2023), pp. 2640–2659. DOI: 10.1021/jacsau.3c00410.
- [11] R. van de Krol, Y. Liang e J. Schoonman. «Solar hydrogen production with nanostructured metal oxides». In: *Journal of Materials Chemistry* 18.20 (2008), pp. 2311–2320. DOI: 10.1039/B718969A.
- [12] M. F. Weber e M. J. Dignam. «Splitting water with semiconducting photoelectrodes—Efficiency considerations». In: *International Journal of Hydrogen Energy* 11.4 (1986), pp. 225–232. DOI: 10.1016/0360-3199(86)90183-7.

- [13] A. B. Murphy et al. «Efficiency of solar water splitting using semiconductor electrodes». In: *International Journal of Hydrogen Energy* 31.14 (2006), pp. 1999–2017. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2006.01.014.
- [14] J. R. Bolton, S. J. Strickler e J. S. Connolly. «Limiting and realizable efficiencies of solar photolysis of water». In: *Nature* 316.6028 (1985), pp. 495–500. DOI: 10.1038/316495a0.
- [15] A. Kudo, K. Omori e H. Kato. «A Novel Aqueous Process for Preparation of Crystal Form-Controlled and Highly Crystalline BiVO₄ Powder from Layered Vanadates at Room Temperature and Its Photocatalytic and Photophysical Properties». In: *Journal of the American Chemical Society* 121.24 (1999), pp. 11459–11467. DOI: 10.1021/ja992541y.
- [16] S. J. Hong et al. «Heterojunction BiVO₄/WO₃ electrodes for enhanced photoactivity of water oxidation». In: *Energy & Environmental Science* 4.5 (2011), pp. 1781–1787. DOI: 10.1039/C1EE01199F.
- [17] F. M. Toma et al. «Mechanistic insights into chemical and photochemical transformations of bismuth vanadate photoanodes». In: *Nature Communications* 7.1 (2016), p. 12012. DOI: 10.1038/ncomms12012.
- [18] T. W. Kim e K. S. Choi. «Nanoporous BiVO₄ Photoanodes with Dual-Layer Oxygen Evolution Catalysts for Solar Water Splitting». In: *Science* 343.6174 (2014), pp. 990–994. DOI: 10.1126/science.1246913.
- [19] T. Hisatomi, J. Kubota e K. Domen. «Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting». In: *Chemical Society Reviews* 43.22 (2014), pp. 7520–7535. DOI: 10.1039/C3CS60378D.
- [20] Y. Liu et al. «Recent advances in the selective oxidation of glycerol to value-added chemicals via photocatalysis/photoelectrocatalysis». In: *Green Chemistry* 26.5 (2024), pp. 2505–2524. DOI: 10.1039/D3GC04591A.
- [21] K. Dang et al. «Bias distribution and regulation in photoelectrochemical overall water-splitting cells». In: *National Science Review* 11.4 (2024), nwae053. DOI: 10.1093/nsr/nwae053.