

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

---

SCUOLA DI SCIENZE  
Corso di Laurea Magistrale in Fisica

**Preparazione e caratterizzazione  
fotoelettrochimica di fotoelettrodi  
nanostrutturati di biossido di titanio  
drogato vanadio (V:TiO<sub>2</sub>)**

**Relatore:**  
**Prof. Luca Pasquini**

**Presentata da:**  
**Alberto Piccioni**

**Correlatore:**  
**Dott. Nicola Patelli**

---

**Sessione II**  
**Anno Accademico 2016-2017**



# Abstract

Lo scopo di questa tesi è lo studio delle proprietà fotocatalitiche del biossido di titanio ( $\text{TiO}_2$ ) nanostrutturato, preparato in forma di particelle nanometriche, in relazione alla struttura cristallina e alla percentuale atomica dell'elemento drogante (vanadio). L'obiettivo è quello di determinare se e come questi fattori possano modificare e migliorare le prestazioni del materiale quando è utilizzato come fotoanodo in una cella fotoelettrochimica. Sono stati sintetizzati diversi campioni di nanoparticelle attraverso la tecnica della Condensazione in Gas Inerte (IGC), modificando il *rate* di evaporazione tra un campione e l'altro per ottenere nanoparticelle con struttura cristallina sia in prevalenza rutilo sia in prevalenza anatasio, a seguito del trattamento termico di *annealing*. Le nanoparticelle sono state poi utilizzate come materiale per realizzare fotoanodi, depositandole su un vetrino ricoperto da uno strato conduttivo di ITO. La procedura per la preparazione dei fotoanodi è stata sviluppata durante questo lavoro e, brevemente, consiste nello spalmare, aiutandosi con una bacchetta di vetro, una soluzione acquosa contenente le nanoparticelle sul vetrino di ITO, precedente trattato per rendere la superficie idrofila e quindi consentire la stesura omogenea della soluzione. In seguito, gli elettrodi così preparati sono stati testati attraverso l'utilizzo di una cella fotoelettrochimica, per misurarne la risposta spettrale e determinare la loro efficienza di conversione della luce in corrente elettrica. Il *setup* sperimentale per svolgere queste misure risolte in lunghezza d'onda è composto da una lampada, un monocromatore, la cella elettrochimica e un amplificatore lock-in, ed è stato testato per la prima volta proprio sui campioni realizzati in questo lavoro, sviluppando anche la relativa procedura di elaborazione dati, al fine di ottenere una loro corretta e attendibile interpretazione. Sono state effettuate anche misure di impedenza per determinare il circuito equivalente che meglio approssima il sistema, voltammogrammi e misure di capacità, utilizzando il potenziostato accoppiato all'apparato sperimentale di cui sopra.



# Indice

<b>1</b>	<b>Introduzione</b>	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>La cella fotoelettrochimica (PEC cell)</b>	<b>9</b>
2.1	Elettrolisi dell'acqua . . . . .	9
2.2	Gli ossidi metallici . . . . .	10
2.3	Concentrazione dei portatori di carica . . . . .	13
2.4	Carica spaziale e piegamento delle bande . . . . .	14
2.5	La giunzione semiconduttore-liquido . . . . .	18
2.5.1	Diagramma a bande della cella . . . . .	19
2.5.2	Applicazione di un potenziale . . . . .	20
2.5.3	Dipendenza della posizione delle bande dal pH . . . . .	21
2.5.4	Potenziale di <i>flat band</i> . . . . .	22
2.6	La cella fotoelettrochimica in condizione di illuminazione . . . . .	23
2.6.1	La caratteristica fotocorrente-tensione . . . . .	24
2.7	Efficienza di conversione . . . . .	25
2.8	Elettrodi nanostrutturati . . . . .	26
<b>3</b>	<b>Il biossido di titanio (TiO<sub>2</sub>)</b>	<b>31</b>
3.1	Fasi polimorfe . . . . .	31
3.2	Cristallizzazione . . . . .	33
3.2.1	Trasformazione anatasio-rutilo . . . . .	34
3.3	Vanadio come drogante . . . . .	34
<b>4</b>	<b>Apparato sperimentale per le misure fotoelettrochimiche</b>	<b>35</b>
4.1	Lampada . . . . .	35
4.2	Monocromatore . . . . .	35
4.3	Cella fotoelettrochimica e suoi componenti . . . . .	36
4.4	Elettrodi . . . . .	38
4.4.1	Il working electrode . . . . .	38
4.4.2	L'elettrodo di riferimento e il controlettrodo . . . . .	39
4.4.3	L'elettrolita . . . . .	41

---

4.5	Potenziostato . . . . .	41
4.5.1	Configurazione a tre elettrodi . . . . .	42
4.5.2	Frequency Response Analyzer (FRA) . . . . .	42
4.6	Amplificatore lock-in . . . . .	43
<b>5</b>	<b>Condensazione in Gas Inerte (IGC)</b>	<b>45</b>
5.1	Nucleazione e crescita . . . . .	45
5.2	Apparato sperimentale . . . . .	47
5.3	Sintesi dei campioni . . . . .	48
<b>6</b>	<b>Metodi di caratterizzazione strutturale, morfologica e composizionale</b>	<b>51</b>
6.1	Diffrazione a raggi X (XRD) . . . . .	51
6.2	Microscopia elettronica a scansione (SEM) . . . . .	53
<b>7</b>	<b>Misure di caratterizzazione fotoelettrochimica</b>	<b>57</b>
7.1	Spettroscopia di impedenza . . . . .	57
7.1.1	Circuito equivalente . . . . .	58
7.2	Misure di capacità Mott-Schottky . . . . .	61
7.3	Misure ciclovoltammetriche . . . . .	62
7.4	Spettri di fotocorrente . . . . .	63
<b>8</b>	<b>Risultati</b>	<b>65</b>
8.1	Analisi XRD . . . . .	65
8.2	Morfologia e composizione . . . . .	68
8.3	Misure fotoelettrochimiche . . . . .	70
8.4	Spettri di fotocorrente . . . . .	73
<b>9</b>	<b>Conclusioni</b>	<b>77</b>
	<b>Bibliografia</b>	<b>81</b>

# Capitolo 1

## Introduzione

Negli ultimi decenni, l'impiego di materiali nanostrutturati è stato oggetto di un crescente interesse, grazie all'elevata versatilità che possono offrire nelle applicazioni tecnologiche più disparate. La riduzione in scala nanometrica consente al materiale di guadagnare caratteristiche nuove o, più semplicemente, di migliorare le sue prestazioni rispetto al materiale nella sua forma convenzionale. Un esempio calzante è quello del biossido di titanio ( $\text{TiO}_2$ ). Da quando, nel 1972, Honda e Fujishima scoprirono le importanti proprietà fotocatalitiche degli elettrodi di  $\text{TiO}_2$  [1], in particolare la capacità di scindere la molecola d'acqua in ossigeno e idrogeno molecolari sfruttando l'energia della radiazione solare, questo materiale è diventato oggetto di molti studi al fine di aumentare l'efficienza di conversione della radiazione solare in energia chimica utile, come l'idrogeno gassoso. La resistenza alla corrosione, la non tossicità e l'elevata reattività catalitica rendono il biossido di titanio uno dei materiali più promettenti per applicazioni fotocatalitiche quali la depurazione delle acque da agenti inquinanti e la sopracitata scissione dell'acqua [2]. Una piccola curiosità a riguardo: in occasione dell'esposizione mondiale Expo 2015 tenutasi a Milano, il Padiglione Italia è stato realizzato con un particolare cemento contenente proprio biossido di titanio che, esposto ai raggi ultravioletti della radiazione solare, reagisce con inquinanti atmosferici come il nocivo biossido di azoto presente nell'aria, trasformandolo in sale inerte facile da rimuovere. Tuttavia, se non si ricorre a manipolazioni fisiche, il suo impiego su larga scala rimane comunque limitato a causa della bassa efficienza; il biossido di titanio è infatti un ossido metallico con *energy gap* pari a 3,2 eV e questo impedisce l'assorbimento di gran parte della radiazione solare visibile, consentendo lo sfruttamento della sola radiazione ultravioletta (3-5% del totale). Le strategie adottate finora per migliorare le prestazioni di questo materiale agiscono indipendentemente su più fronti, dalla morfologia alla composizione fino alla struttura cristallina. Dato che le reazioni di fotocatalisi avvengono sulla superficie del materiale dove le molecole vengono adsorbite, la sintesi in forma di nanoparticelle ne aumenta notevolmente il rapporto superficie-volume, rendendo disponibile un'area maggiore per lo svolgimento delle reazioni e portando ad un notevole aumento di efficienza.

L'assorbimento ottico invece può essere migliorato attraverso l'utilizzo di elementi droganti, come l'azoto o il vanadio, che introducono livelli energetici all'interno dell'*energy gap*, così da consentire la produzione di portatori di carica liberi anche con fotoni di energia inferiore a quella dell'*energy gap*. Infine risulta fondamentale anche la struttura cristallina; il biossido di titanio esiste infatti in tre forme allotropiche: brookite, anatasio e rutilo. Mentre l'ultima risulta essere la più stabile dal punto di vista termodinamico, l'anatasio è invece considerata la più fotoreattiva e quindi più adatta per questo tipo di applicazioni.



# Capitolo 2

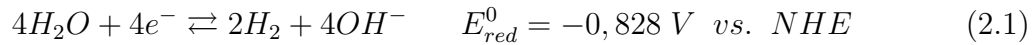
## La cella fotoelettrochimica (PEC cell)

### 2.1 Elettrolisi dell'acqua

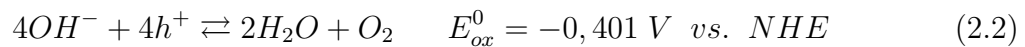
La cella fotoelettrochimica è un dispositivo che consente di convertire l'energia proveniente dalla radiazione solare in energia chimica sotto forma di idrogeno gassoso, accoppiando nello stesso sistema l'effetto fotovoltaico di conversione dell'energia solare in corrente elettrica e l'effetto elettrolitico della corrente elettrica per la scissione della molecola d'acqua in idrogeno e ossigeno. La produzione dei due gas avviene su elettrodi distinti, a vantaggio della sicurezza e soprattutto della semplicità di separazione dei due gas senza il consumo di ulteriore energia per la post-separazione. Il componente chiave di una cella fotoelettrochimica è il materiale con cui viene realizzato il fotoelettrodo. Questo infatti deve essere in grado di assorbire luce tramite la produzione di coppie elettrone-lacuna, separare le cariche e avere delle buone proprietà di trasporto ed infine consentire l'evoluzione di idrogeno e/o ossigeno sulla sua superficie. Ovviamente, altre caratteristiche richieste sono la stabilità in ambienti acquosi e il basso costo di produzione. Le due categorie principali di materiali più utilizzati sono i composti di semiconduttori, come GaAs e GaInP<sub>2</sub>, e gli ossidi metallici come TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e WO<sub>3</sub>. I primi, a fronte di un'elevata efficienza di conversione che può raggiungere anche il 10-15%, risultano tuttavia poco resistenti alla corrosione e presentano costi di produzione abbastanza elevati. Gli ossidi metallici si posizionano invece all'opposto, essendo molto stabili in ambienti acquosi e con costi di preparazione relativamente bassi ma l'assorbimento della luce e il trasporto di carica risultano generalmente scarsi. Per questo motivo tramite drogaggio e nanostrutturazione si cerca di migliorare queste caratteristiche fondamentali.

Nella sua forma più semplice la cella fotoelettrochimica è costituita da un fotoanodo (o fotocatodo) e da un contro elettrodo metallico immersi in una soluzione elettrolitica. Quando i fotoni incidono sul fotoanodo vengono prodotte coppie elettrone-lacuna e le due

cariche sono poi separate spazialmente grazie alla presenza di un campo elettrico interno al materiale semiconduttore. Gli elettroni raggiungono il *back-contact*, ovvero lo strato conduttivo dell'elettrodo su cui è depositato il materiale, e vengono trasportati tramite un filo esterno verso il contro elettrodo metallico, dove riducono l'acqua producendo idrogeno. In un ambiente basico, la reazione di riduzione che avviene sulla superficie del catodo è la seguente:



Le lacune invece raggiungono l'interfaccia semiconduttore/elettrolita dove ossidano l'acqua producendo ossigeno. La reazione di ossidazione che avviene sulla superficie del fotoanodo è la seguente:



La variazione totale dell'energia libera di Gibbs per la reazione di scissione dell'acqua è data da:

$$\Delta G = -nF\Delta E \quad (2.3)$$

A temperatura e concentrazione standard (298 K e 1 mol/l) il potenziale elettrochimico necessario per la scissione dell'acqua è quindi  $\Delta E = -1,229 \text{ V}$  e corrisponde a una variazione dell'energia libera di Gibbs  $\Delta G = +273 \text{ kJ/mol}$  di  $H_2$ . Ne deriva che, in condizioni standard, la reazione risulta essere termodinamicamente sfavorita. Inoltre, in una cella elettrochimica reale, a causa di fattori come la resistenza dei fili, la mobilità degli ioni e la loro concentrazione, 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.

## 2.2 Gli ossidi metallici

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 stavano sull'atomo metallico passano all'atomo di ossigeno, dando vita a un legame fortemente polare o ionico nei casi più estremi. Nel caso del r-TiO<sub>2</sub> (biossido di titanio con struttura cristallina del rutilo) la banda di valenza è composta principalmente dagli orbitali O-2p, mentre la banda di conduzione dagli orbitali Ti-3d. Semplificando, la banda di valenza può essere pensata

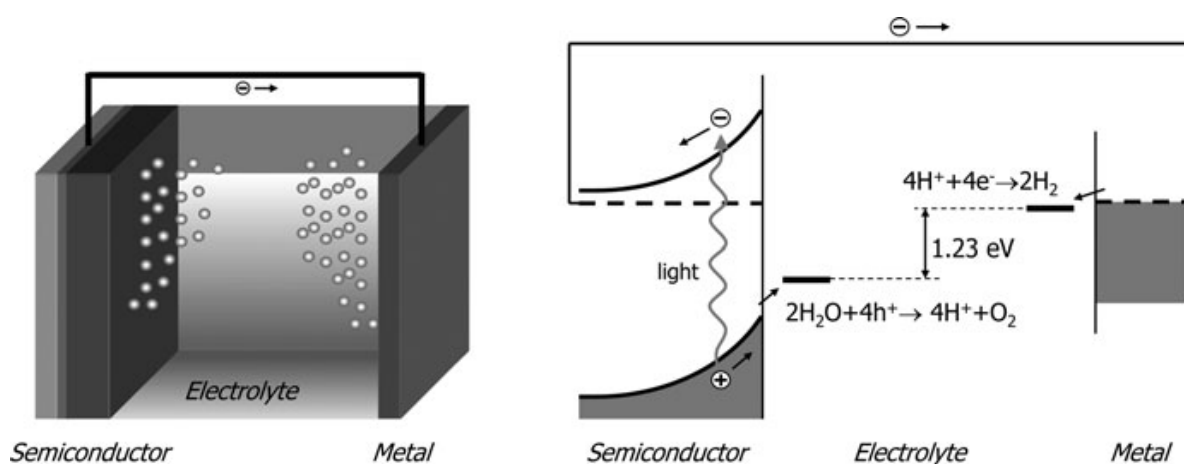


Figura 2.1: Schema di una cella fotoelettrochimica costituita dal fotoanodo semiconduttore e dal catodo metallico. A sinistra è riportato lo schema dei livelli energetici della cella.

come occupata dagli elettroni che originariamente erano sugli atomi di titanio, prima che fossero trasferiti agli atomi più elettronegativi di ossigeno durante la formazione del legame.

Dalla struttura a bande del materiale utilizzato come fotoelettrodo si possono ricavare numerose proprietà ottiche. Se il minimo della banda di conduzione si trova allo stesso valore di  $k$  (momento dell'elettrone) del massimo della banda di valenza allora la transizione elettronica è detta diretta (semiconduttori a *gap* diretto), ovvero non necessita la mediazione di un fonone affinché possa avvenire; viceversa, nelle transizioni indirette, l'elettrone può passare dalla banda di valenza a quella di conduzione solo se interviene un fonone che cede il suo momento all'elettrone per permettere la transizione. Queste ultime transizioni sono ovviamente meno probabili dato che richiedono la mediazione di una seconda particella. Di conseguenza il coefficiente di assorbimento dei semiconduttori indiretti è molto più piccolo, anche di ordini di grandezza, rispetto a quello dei diretti. Gli ossidi metallici sono difficilmente classificabili in queste due categorie dato che la banda di conduzione e di valenza risultano essere piuttosto piatte.

Un'altra proprietà molto importante che si può ricavare dalla struttura a bande è la mobilità dei portatori di carica, che dipende dalla curvatura della banda di valenza e di conduzione. 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 alla mobilità  $\mu$ :

$$m^* = \frac{h^2}{\left(\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}\right)} \quad (2.4)$$

Da qui si nota che se la banda ha un'elevata curvatura la mobilità del portatore di carica sarà elevata. Questa condizione è desiderabile soprattutto nei fotoelettrodi a *gap* indiretto poichè per assorbire la luce incidente questi devono essere più spessi e quindi la distanza percorsa dalle cariche fotogenerate prima di raggiungere l'interfaccia è di conseguenza più lunga. Per gli ossidi metallici di transizione 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. Il trasporto di carica tramite polaroni gioca un ruolo importante in ossidi metallici come l'ematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

Infine, dalla struttura a bande si può ricavare la densità degli stati del materiale (DOS). Essa corrisponde al numero di stati elettronici disponibili per unità di energia. Siccome nei grafici  $E - k$  i valori di  $k$  sono equispaziati lungo l'asse  $x$  del momento  $k$ , la DOS può essere velocemente stimata dalla lunghezza della curva  $E(k)$  in un certo intervallo  $\Delta E$ . Come si vede nella Fig. 2.1, per la  $\text{TiO}_2$  i valori più elevati della DOS si hanno dove le curve sono circa orizzontali. Dalla densità degli stati, oltre a capire facilmente quali sono le bande e il loro spessore, si può avere un'idea anche della probabilità di transizione ottica tra le varie bande. Il numero di eccitazioni per unità di tempo è proporzionale alla DOS dello stato fondamentale occupato (stato iniziale), moltiplicato per la probabilità di transizione allo stato finale  $\lambda_{if}$ . Quest'ultimo è dato dalla regola aurea di Fermi e dipende linearmente dalla DOS dello stato eccitato (finale)  $g_f$ :

$$\lambda_{if} = \frac{2\pi}{h} |M_{if}|^2 g_f \quad (2.5)$$

In alcuni casi è possibile osservare alcune caratteristiche della DOS del materiale dal suo spettro di assorbimento.

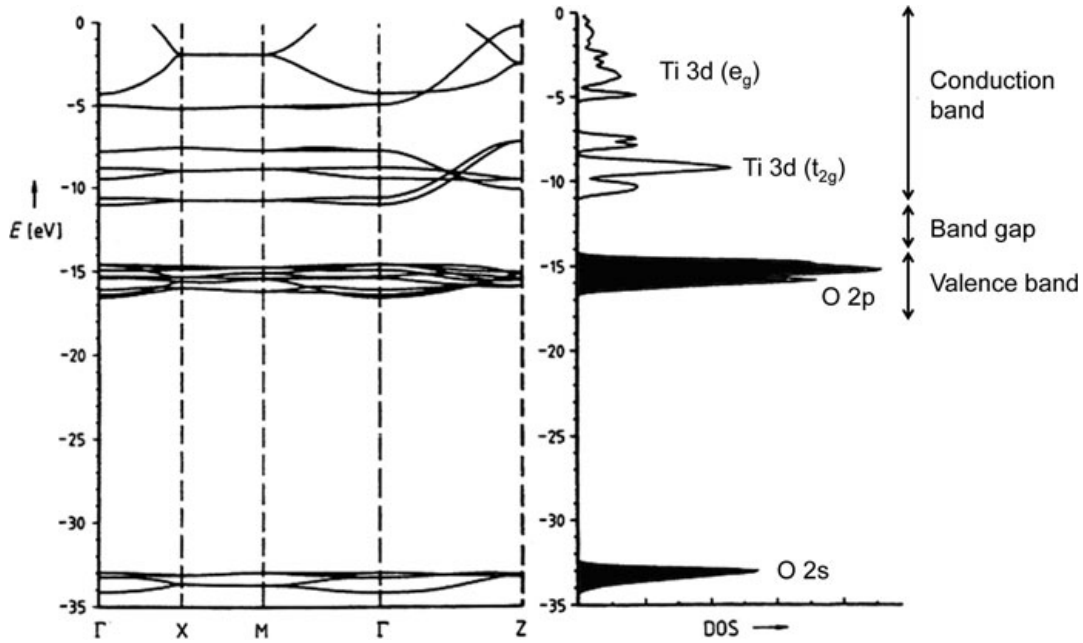


Figura 2.2: Struttura a bande e densità degli stati della  $r$ -TiO<sub>2</sub>. Le zone colorate in nero della DOS indicano le bande completamente piene.

## 2.3 Concentrazione dei portatori di carica

In condizioni di equilibrio (ovvero senza illuminazione e flusso netto di corrente) la concentrazione di elettroni liberi nella banda di conduzione e delle lacune libere nella banda di valenza è data da:

$$n = N_C e^{-(E_C - E_F)/kT} \quad (2.6)$$

$$p = N_V e^{-(E_F - E_V)/kT} \quad (2.7)$$

Le equazioni 2.6 e 2.7 sono valide sia per i semiconduttori drogati che non, ma non valgono quando il semiconduttore è degenere. Queste equazioni sono ricavate dal modello dell'elettrone quasi libero (si noti la presenza della massa efficace) e non sempre riproducono la fisica degli ossidi metallici di transizione; 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 donori o accettori; la conducibilità del materiale è data infatti da  $\sigma = ne\mu_e + pe\mu_h$  e aumentando  $n$  o  $p$  si possono compensare i bassi valori di  $\mu_e$  e  $\mu_p$ . Alcuni esempi di elementi droganti sono il Ti nei siti del Fe nell'ematite o il V nei siti del Ti nella titania (TiO<sub>2</sub>). Se il livello energetico dell'elemento drogante è a meno di  $\sim 2kT$  da  $E_C$  o  $E_V$  allora la maggior parte dei siti sarà ionizzata a temperatura ambiente; se invece i livelli sono in una zona più

interna dell'energy gap allora il grado di ionizzazione può essere calcolato come segue:

$$\frac{N_D^+}{N_D} = \frac{1}{1 + g_D e^{(E_F - E_D)/kT}} \quad (2.8)$$

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

$$n = \frac{N_X}{2} \left( \sqrt{1 + \frac{4N_D}{N_X}} - 1 \right) \quad (2.9)$$

Ovviamente un'espressione analoga può essere ottenuta nel caso di materiali drogati con atomi accettori.

Per gli ossidi metallici il drogaggio con atomi che presentano livelli energetici profondi nell'energy gap è spesso utilizzato per aumentare l'assorbimento della radiazione ottica o l'attività catalitica. Ad esempio Cr e Fe sono utilizzati come accettori profondi nella  $\text{TiO}_2$ . 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 perchè 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 questo 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, poichè le lacune devono viaggiare per tratti molto più brevi prima di raggiungere la superficie e quindi la ricombinazione è molto meno efficiente.

## 2.4 Carica spaziale e piegamento delle bande

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 bulk 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 (potenziale chimico) 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. In un ossido metallico il campo elettrico all'interfaccia può formarsi anche senza il contatto con un altro materiale. Quando un ossido metallico è esposto all'aria, le molecole d'acqua presenti in essa vengono adsorbite e dissociate sulla superficie del materiale, formando delle terminazioni -OH. Siccome la simmetria del reticolo è rotta sulla superficie, questi gruppi -OH formano degli stati elettronici superficiali interni all'*energy gap* del semiconduttore. L'energia di questi stati è quindi al di sotto del minimo della banda di conduzione e gli elettroni liberi presenti nel bulk possono occupare questi livelli. Gli atomi donori ionizzati dai quali provengono gli elettroni rimangono nella zona bulk dove si forma una regione di carica spaziale e quindi un campo elettrico. Il trasferimento di elettroni dal bulk agli stati di superficie continua fino a quando la barriera di potenziale non diventa troppo elevata per essere oltrepassata dagli elettroni. Si stabilisce dunque un equilibrio dinamico in cui non si ha un trasporto netto di elettroni. La Fig. 2.3 mostra il trasferimento di carica dalla regione bulk alla superficie. Per comprendere il funzionamento di una cella fotoelettrochimica è fondamentale ricavare espressioni quantitative riguardo l'andamento del potenziale nella regione di carica spaziale. La geometria del problema è schematizzata nella Fig. 2.4. Partendo dall'equazione di Poisson che mette in relazione il potenziale con la relativa distribuzione di carica si ha:

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{d\xi}{dx} = -\frac{\rho(x)}{\varepsilon_0\varepsilon_r} \quad (2.10)$$

con  $\xi$  campo elettrico. La densità totale di carica nella regione di svuotamento è data dalla concentrazione  $n$  degli elettroni liberi più la concentrazione  $N_D^+$  dei donori ionizzati:

$$\rho(x) = e(N_D^+ - n) \quad (2.11)$$

Come già osservato nell'Eq. 2.6 la concentrazione degli elettroni liberi dipende dalla distanza tra il minimo della banda di conduzione e il livello di Fermi. Nella regione di carica spaziale questa distanza è modificata dal piegamento della banda  $\phi(x)$ , che porta alla seguente espressione per  $n$ :

$$n(x) = N_C e^{-(E_C - E_F - e\phi(x))/kT} = n_b e^{e\phi(x)/kT} \quad (2.12)$$

Dal momento che la regione bulk è neutra, la sua concentrazione di carica  $n_b$  deve essere uguale alla concentrazione di donori ionizzati; assumendo che lo siano tutti si ha:  $N_D^+ = N_D = n_b$ . Combinando la 2.11 con la 2.12, si ottiene la concentrazione totale di carica in funzione di  $x$ :

$$\rho(x) = eN_D(1 - e^{e\phi(x)/kT}) \quad (2.13)$$

L'equazione di Poisson 2.10, sostituendo la 2.13, non è risolvibile immediatamente a causa della dipendenza di  $\phi(x)$ . Tuttavia, utilizzando la relazione matematica seguente si

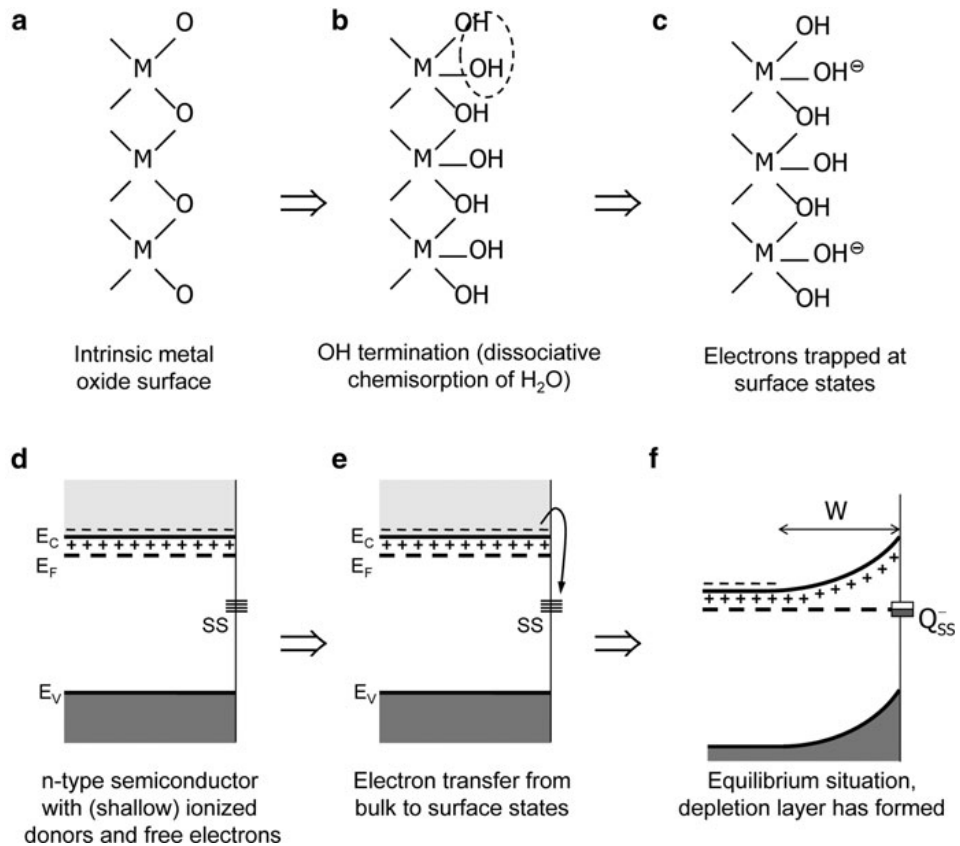


Figura 2.3: Fasi della formazione della regione di carica spaziale sulla superficie di un ossido metallico esposto all'aria.

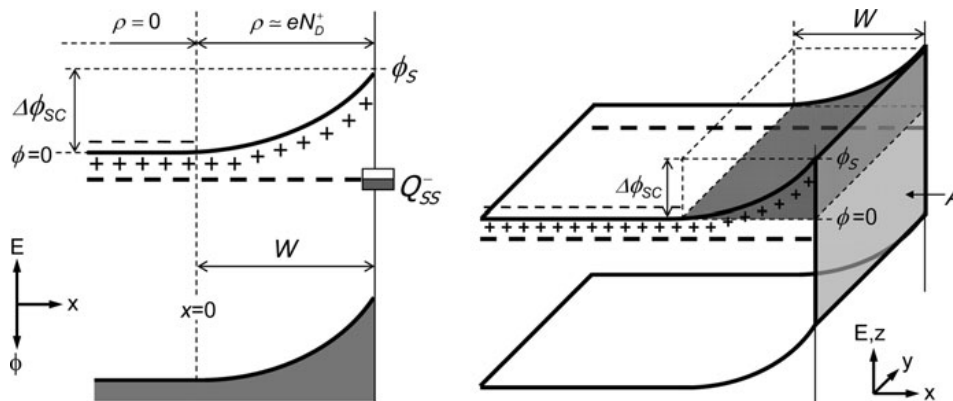


Figura 2.4: Piegamento delle bande sulla superficie di un semiconduttore di tipo n. I ”+” sotto la banda di conduzione rappresentano i donori ionizzati, mentre i ”-” al di sopra della medesima banda rappresentano gli elettroni liberi. Il potenziale nella zone bulk del semiconduttore è posto uguale a zero.



riesce ad aggirare il problema:

$$\frac{d(\xi^2)}{dx} = 2\xi \frac{d\xi}{dx} = -2\xi \frac{\rho(x)}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \frac{d\phi}{dx} \quad (2.14)$$

Dal momento che c'è una corrispondenza biunivoca tra  $\phi$  e  $x$ ,  $\phi$  può essere utilizzata come variabile indipendente e quindi scrivere:

$$\xi^2 = \int_0^{\phi(x)} -2 \frac{\rho(\phi)}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} d\phi \quad (2.15)$$

La carica totale  $Q$  tra la regione bulk neutra e il campo elettrico nel punto  $x$  della regione di carica spaziale è legata attraverso la forma integrale della legge di Gauss da:

$$\xi = \frac{Q}{\varepsilon_0 \varepsilon_r A} \quad (2.16)$$

con  $A$  area della superficie del semiconduttore. Combinando la 2.15 e la 2.16 si ottiene:

$$Q = \sqrt{-2\varepsilon_0 \varepsilon_r A^2 \int_0^{\phi(x)} \rho(\phi) d\phi} \quad (2.17)$$

Partendo dunque da questa equazione si può calcolare la carica totale presente nella regione di svuotamento, combinando la 2.13 e la 2.17 e integrando tra  $\phi = 0$  e  $\phi = \phi_S = -\phi_{SC}$ :

$$\begin{aligned} Q_{SC} &= \sqrt{-2\varepsilon_0 \varepsilon_r A^2 \int_0^{\phi_{SC}} e N_D (1 - e^{e\phi(x)/kT}) d\phi} \\ &= \sqrt{2\varepsilon_0 \varepsilon_r e N_D A^2 \left( \phi_{SC} + \frac{kT}{e} e^{-e\phi_{SC}/kT} - \frac{kT}{e} \right)} \quad (2.18) \end{aligned}$$

In condizioni standard di lavoro, la caduta di potenziale attraverso la regione di carica spaziale è al massimo 0,1 V e quindi il risultato precedente può essere semplificato come segue:

$$Q_{SC} = \sqrt{2\varepsilon_0 \varepsilon_r e N_D A^2 \left( \phi_{SC} - \frac{kT}{e} \right)} \quad (2.19)$$

La quantità totale di carica nella regione di svuotamento è data da:

$$Q_{SC} = e N_D A W \quad (2.20)$$

da cui si ottiene lo spessore  $W$ , combinando la 2.19 con la 2.20:

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0 \varepsilon_r}{e N_D} \left( \phi_{SC} - \frac{kT}{e} \right)} \quad (2.21)$$

I risultati ottenuti per un semiconduttore drogato n continuano a valere per un semiconduttore drogato p, sostituendo  $N_D$  con la densità dei siti accettori  $N_A$ . In genere lo spessore  $W$  della regione di svuotamento può andare da 5 nm a 500 nm.

La densità totale degli atomi donori e lo spessore della regione di svuotamento possono essere determinati attraverso misure di impedenza. È possibile estrarre la capacità differenziale  $C_{SC}$  della regione di carica spaziale dall'impedenza totale del sistema. Differenziando la 2.19 rispetto a  $\phi_{SC}$  si ottiene:

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \left( \frac{dQ_{SC}}{d\phi_{SC}} \right)^{-2} = \frac{2}{\varepsilon_0 \varepsilon_r e N_D A^2} \left( \phi_{SC} - \frac{kT}{e} \right) \quad (2.22)$$

Questa è l'equazione di Mott-Schottky che può essere utilizzata per determinare la densità di donori  $N_D$  dalla pendenza della retta che si ottiene graficando  $1/C_{SC}^2$  in funzione del potenziale applicato. Valori tipici di  $C_{SC}$  sono 10-1000 nF/cm<sup>2</sup>.

## 2.5 La giunzione semiconduttore-liquido

L'idrossilazione della superficie del semiconduttore quando è esposto ad aria umida è stata descritta nei precedenti capitoli; la situazione risulta essere più complicata quando il semiconduttore è immerso in una soluzione acquosa poichè si assiste all'adsorbimento sia dei gruppi OH<sup>-</sup> sia dei protoni sulla superficie che ne modificano, di conseguenza, la distribuzione del potenziale interno. Ciò che si crea è un equilibrio dinamico tra le cariche positive e negative adsorbite che dipende dal pH della soluzione e dall'acidità della superficie. Di conseguenza, in base a queste condizioni, la carica totale netta adsorbita può essere negativa, positiva o nulla. Il pH al quale la carica adsorbita è nulla è detto punto di carica zero (PZC) del semiconduttore.

La struttura dell'interfaccia semiconduttore-elettrolita è schematizzata nell'Fig. 2.5. Sulla superficie del semiconduttore sono presenti sia elettroni (o lacune) intrappolati negli stati superficiali sia gli ioni adsorbiti (OH<sup>-</sup> o protoni) provenienti dalla soluzione. La carica che bilancia quella superficiale nel semiconduttore è costituita dai donori ionizzati che stanno nel bulk, mentre per la soluzione è formata da un accumulo di ioni di carica opposta, che a causa della nuvola di molecole d'acqua (polare) che li circonda non si avvicinano più di qualche Ångströms ad essi. La regione tra gli ioni adsorbiti e gli ioni più vicini nella soluzione è detta *layer* di Helmholtz e fisicamente è del tutto simile ad un condensatore. La caduta di potenziale attraverso questo *layer* è data da:

$$V_H = \xi d = \frac{Q_S d}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \quad (2.23)$$

Siccome lo spessore del *layer* di Helmholtz è di circa qualche Ångströms la costante dielettrica dell'acqua, su una scala di lunghezza così piccola, è  $\sim 6$ , molto inferiore rispetto al

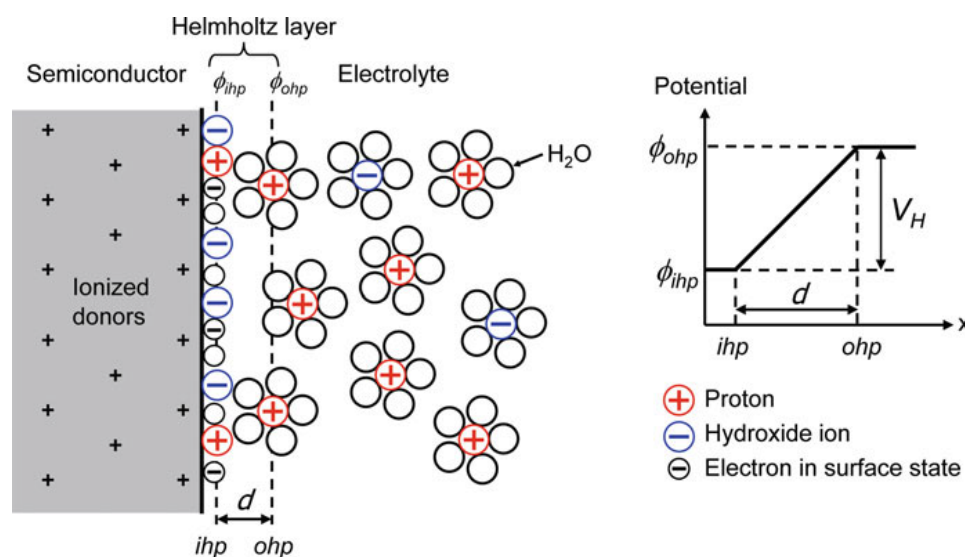


Figura 2.5: Schema dell'interfaccia semiconduttore-elettrolita e dello strato di Helmholtz. Lo strato interno di Helmholtz (ihp) è costituito da ioni  $H^+$  e  $OH^-$  adsorbiti sulla superficie del semiconduttore. Lo strato di carica più esterno segna la distanza minima a cui si possono avvicinare gli ioni in soluzione a causa delle molecole d'acqua che li circondano.

suo valore ordinario di 80. Con una carica superficiale  $Q_S$  tipica di  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$ , la caduta di potenziale attraverso il *layer* di Helmholtz è  $\sim 0,1-0,5 \text{ eV}$ ; valori tipici di capacità sono  $10-20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ . Un importante risultato che deriva dal bilancio delle cariche adsorbite e desorbite sulla superficie è la dipendenza del potenziale di Helmholtz  $V_H$  dal pH della soluzione: si può infatti dimostrare che  $V_H$  varia di  $-59 \text{ mV}$  per unità di pH a  $25^\circ\text{C}$ .

### 2.5.1 Diagramma a bande della cella

Il diagramma a bande della cella è di fondamentale importanza per comprendere tutti i meccanismi che possono avvenire al suo interno. In Fig. 2.6 è riportato il diagramma a bande di una cella con fotoanodo di tipo n e contro elettrodo 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 di Fermi) degli elettroni deve rimanere costante in tutto il sistema in condizioni di equilibrio. Nella soluzione elettrolitica è riportata l'energia di una coppia redox rispetto al livello di vuoto ( $e\phi_R^R$ ) che tuttavia non è conosciuta con precisione. Teoria ed esperimenti stimano l'energia standard di riduzione tra 4,3 e 4,85 eV al di sotto del livello di vuoto. Tale livello è stato rappresentato come una linea orizzontale dal momento che nell'elettrolita

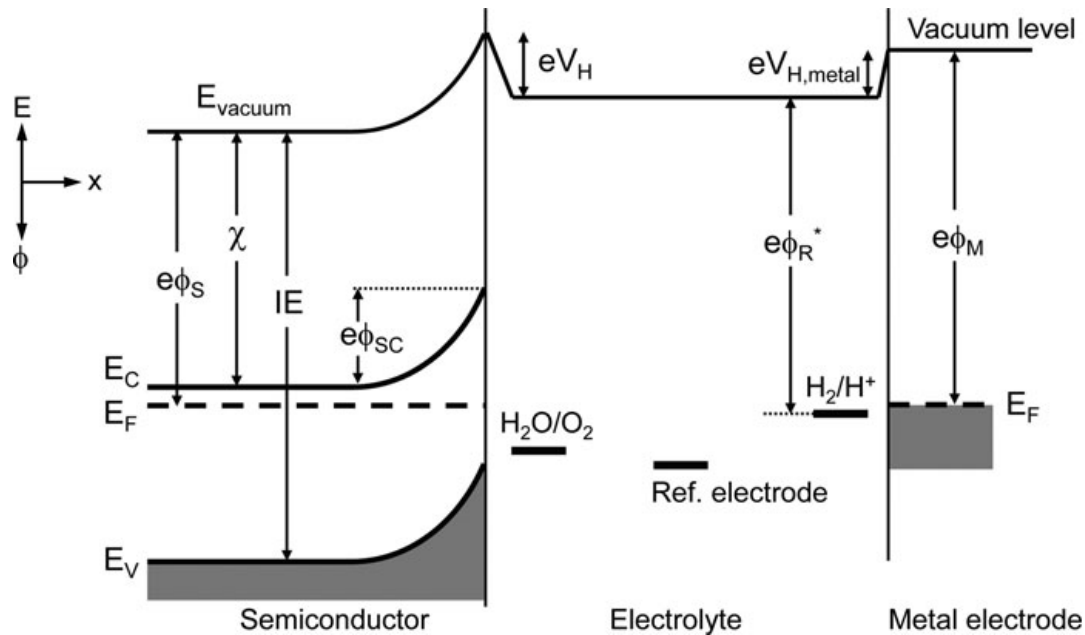


Figura 2.6: Diagramma a bande di una cella elettrolitica con fotoanodo di tipo n e controlettrodo metallico.

si assume non sia presente alcun campo elettrico, ovvero non ci siano perdite ohmiche. Le grandezze fondamentali del semiconduttore sono la posizione delle bande, l'entità del loro piegamento e la differenza tra  $E_C$  e  $E_F$ . Quest'ultima dipende dalla concentrazione degli elettroni liberi nel bulk tramite la 2.6. 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. 2.6 le lacune fotogenerate sono in grado di ossidare l'acqua solo se l'energia di della reazione  $H_2O/O_2$  è posizionata al di sopra del limite superiore della banda di valenza. Allo stesso modo, solo gli elettroni con un'energia maggiore dell'energia della reazione  $H_2/H^+$  possono ridurre le relative specie nella soluzione elettrolitica. Misurando il potenziale (ovvero l'energia di Fermi) del semiconduttore rispetto all'elettrodo di riferimento, si può determinare la sua potenza ossidante o riducente.

### 2.5.2 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. Essi possono essere considerati come due capacitori in serie e dunque la capacità totale è:

$$\frac{1}{C_{tot}} = \frac{1}{C_{SC}} + \frac{1}{C_H} \quad (2.24)$$

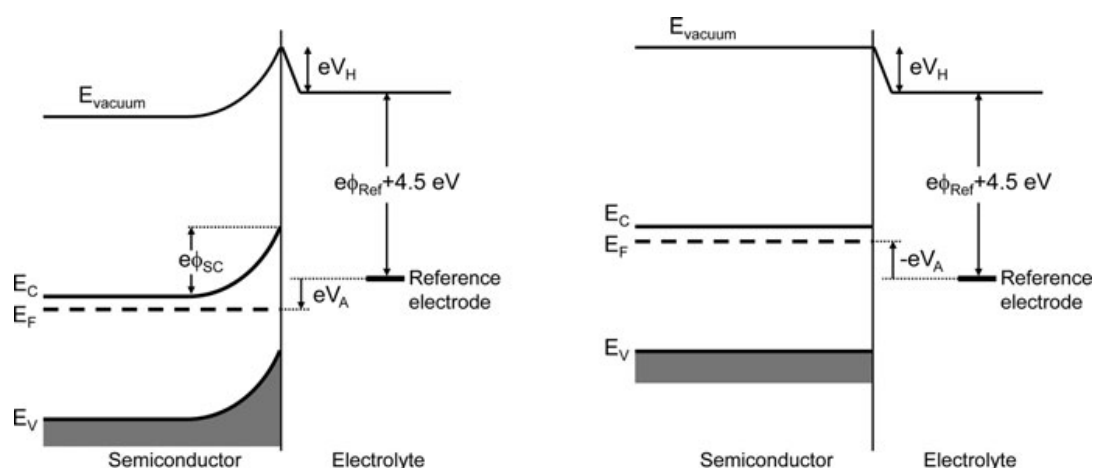


Figura 2.7: Effetto dell'applicazione di un potenziale  $V_A$  a un elettrodo semiconduttore di tipo n. Le variazioni di potenziale applicato ricadono nella regione di carica spaziale, mentre  $V_H$  rimane costante. Nell'immagine di sinistra è applicato un potenziale positivo al semiconduttore. A destra invece è il caso di un potenziale negativo applicato tale da ridurre a zero il piegamento delle bande.

Entrambi i *layer* hanno la stessa carica  $Q$  associata (la carica presente nella parte interna del *layer* di Helmholtz), e siccome  $C = Q/V$  la distribuzione del potenziale è data da:

$$\frac{\Delta V_{SC}}{\Delta V_H} = \frac{C_H}{C_{SC}} \quad (2.25)$$

Dal momento che  $C_H \gg C_{SC}$ , le variazioni di potenziale applicato cadono nella regione di svuotamento del semiconduttore. Applicando un potenziale positivo a un semiconduttore di tipo n la regione di svuotamento aumenta; viceversa per i semiconduttori di tipo p. Nella Fig. 2.7 è mostrato il caso di un semiconduttore di tipo n. Per quanto riguarda invece l'elettrodo metallico, a causa dell'elevata concentrazione di elettroni liberi al suo interno, la regione di carica spaziale è estremamente sottile e può quindi essere ignorata. La struttura del *layer* di Helmholtz all'interfaccia metallo-elettrolita è simile a quella descritta per il semiconduttore, e anche la capacità è dell'ordine di  $10\text{-}20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ .

### 2.5.3 Dipendenza della posizione delle bande dal pH

Mentre  $V_H$  non dipende dal potenziale applicato, la sua dipendenza dal pH fa sì che per ogni variazione di un'unità di pH i bordi delle bande si spostino di  $-59 \text{ mV}$  rispetto al potenziale di riduzione nell'elettrolita. A prima vista questa proprietà potrebbe sembrare utile: se infatti la riduzione di una certa specie non è possibile perchè l'energia della banda di conduzione è troppo bassa, si potrebbe pensare di aumentare il pH verso valori più alcalini per rendere  $V_H$  più negativo e alzare  $E_C$  (e ovviamente anche

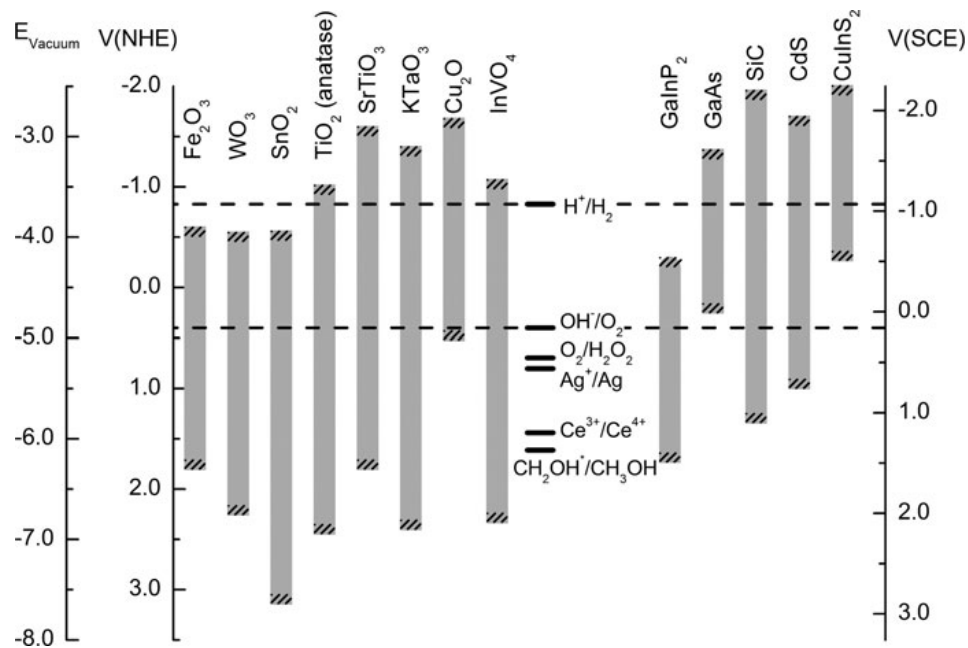


Figura 2.8: Posizione delle bande di alcuni semiconduttori a pH 14 e valori di potenziali di riduzione. L'incertezza nella posizione dei bordi delle bande può essere di qualche decina di eV.

$E_V$ , diminuendo di conseguenza il potere ossidante del semiconduttore) rispetto a  $E_{redox}$ . Tuttavia, le variazioni di pH modificano anche il potenziale di riduzione e di ossidazione dell'acqua, esattamente nello stesso modo in cui  $V_H$  dipende dal pH. 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. 2.8. La conoscenza della posizione delle bande in prossimità della superficie è 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.2.8 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.

### 2.5.4 Potenziale di *flat band*

La posizione dei bordi delle bande di valenza e di conduzione rispetto al potenziale di riduzione nell'elettrolita può essere espressa dal potenziale di *flat band*  $\phi_{FB}$ . Come suggerisce il nome, questo è il potenziale da applicare al semiconduttore per annullare il piegamento delle bande, come mostrato in Fig. 2.7. È importante sottolineare che tale 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.

Ci sono diverse tecniche per determinare  $\phi_{FB}$ . La più semplice è sicuramente la misura del potenziale a cui, in condizioni di illuminazione, inizia a generarsi la fotocorrente; questo è detto anche *onset potential*  $\phi_{onset}$ . Quando il potenziale applicato alla cella  $\phi_A$  è positivo, nel semiconduttore si forma una regione di svuotamento in cui è presente un campo elettrico che separa le cariche fotogenerate; in queste condizioni ci si aspetta quindi una fotocorrente. Diminuendo il potenziale applicato, la regione in cui avviene la separazione delle coppie elettrone-lacuna diminuisce, causando una diminuzione anche della fotocorrente. Arrivati a un certo potenziale, ovvero  $\phi_A = \phi_{FB}$ , la regione di carica spaziale si annulla, così come la fotocorrente, e le bande risultano piatte data l'assenza di campo elettrico nel semiconduttore. Tuttavia, il potenziale necessario da applicare prima che si osservi una fotocorrente è spesso qualche decimo di volt più positivo rispetto a  $\phi_{FB}$ , a causa dei fenomeni di ricombinazione di carica, intrappolamento su siti difettivi o dell'accumulo di lacune sulla superficie del semiconduttore a causa della lentezza con cui avviene la reazione di riduzione dell'acqua. Un altro metodo utilizzato per determinare il potenziale di *flat band* è l'analisi Mott-Schottky. Graficando  $1/C_{SC}^2$  in funzione del potenziale applicato  $\phi_A$  il valore del potenziale di *flat band* può essere ricavato dall'intercetta con l'asse  $x$  del potenziale. Utilizzando una forma più comune dell'Eq. 2.22, in cui  $\phi_{SC} = \phi_A - \phi_{FB}$  si ottiene:

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2}{\epsilon_0 \epsilon_r e N_D A^2} \left( \phi_A - \phi_{FB} - \frac{kT}{e} \right) \quad (2.26)$$

## 2.6 La cella fotoelettrochimica in condizione di illuminazione

La Fig. 2.9 mostra il diagramma a bande dell'energia della cella in condizioni di buio e illuminazione. In questo esempio si assume che la coppia redox  $H_2O/O_2$  sia la più reattiva e quindi domini il potenziale elettrochimico della soluzione al buio. Il livello di Fermi del semiconduttore e del metallo, dato che sono elettricamente connessi, sono alla stessa altezza e allo stesso valore di  $E_{OX}$ . 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 più in equilibrio, bisogna introdurre i quasi livelli di Fermi, che restituiscono una misura diretta della concentrazione di elettroni e lacune in un determinato punto  $x$  del semiconduttore, e sono definiti come:

$$n = n_0 + \Delta n = N_C e^{-(E_C - E_{F,n}^*)/kT} \quad (2.27)$$

$$p = p_0 + \Delta p = N_V e^{-(E_{F,p}^* - E_V)/kT} \quad (2.28)$$

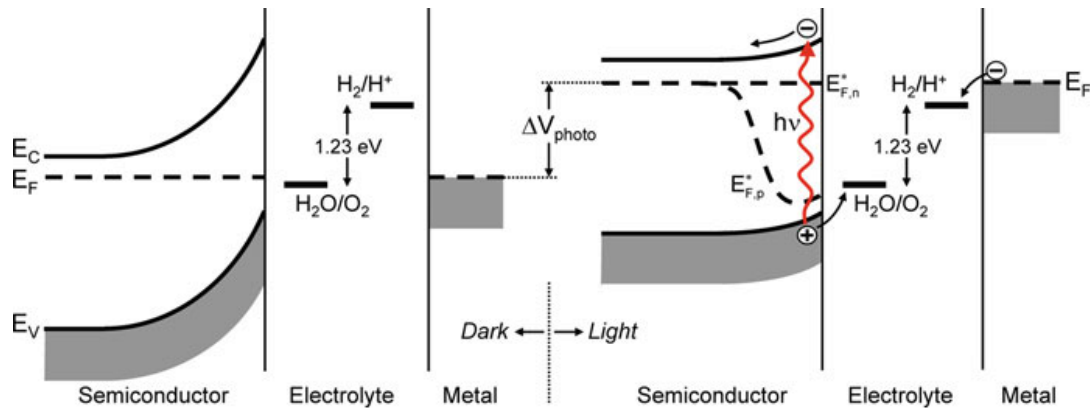


Figura 2.9: Diagramma a bande di una cella con fotoanodo di tipo n elettricamente connesso al controlettrodo metallico. L'illuminazione alza il livello di Fermi e diminuisce il piegamento delle bande; il livello di Fermi si divide nei quasi livelli di Fermi per gli elettroni e le lacune.

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  $n = n_0 + \Delta n \approx n_0$  e  $p = p_0 + \Delta p \approx \Delta p$  e quindi  $E_{F,n}^*$  rimane circa orizzontale mentre  $E_{F,p}^*$  si discosta nella regione attiva dal livello di Fermi nel bulk. 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 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.

### 2.6.1 La caratteristica fotocorrente-tensione

Uno dei modelli più utilizzati per rappresentare la caratteristica corrente-tensione è quello di Gärtner [3], secondo cui, in condizioni di polarizzazione inversa, la fotocorrente dipende nel seguente modo dalla tensione applicata:

$$j_G = j_0 + e\Phi \left( 1 - \frac{e^{-\alpha W}}{1 + \alpha L_p} \right) \quad (2.29)$$

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 [3]:

$$j_V = \frac{j_G - j_0 \text{Exp}\left(\frac{-e\eta}{kT}\right)}{1 + \frac{j_0}{j_V^0} \text{Exp}\left(\frac{-e\eta}{kT}\right)} \quad (2.30)$$

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 in condizioni di illuminazione. Questo modello, come accennato, include la possibilità di ricombinazione nella regione dicarica spaziale, fenomeno che diventa rilevante quando la tensione dovuta all'illuminazione diventa tale da appiattare le bande. Un altro aspetto importante di tale modello è che può essere usato per determinare l'effetto della lenta cinetica di trasferimento delle lacune che spesso viene osservato negli ossidi metallici come l'ematite. Il valore della densità di corrente di saturazione  $j_0 = (eL_p N_C N_V / \tau N_D) \text{Exp}(-E_g/kT)$  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 donori. Se il *band gap* supera  $\sim 1,8$  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.

## 2.7 Efficienza di conversione

Una delle grandezze più utilizzate per valutare le prestazioni della cella fotoelettrochimica è la IPCE (*Incident Photon to Current Conversion Efficiency*) che rappresenta la frazione di fotoni incidenti che viene convertita in elettroni, generando una corrente che può essere facilmente misurata dal circuito esterno. Questa è data da:

$$IPCE(\lambda) = \frac{hc}{e} \left( \frac{j_{photo}(\lambda)}{\lambda P(\lambda)} \right) \quad (2.31)$$

con  $j_{photo}$  densità di corrente misurata nel circuito esterno e  $P(\lambda)$  potenza della luce incidente [4]. Questa equazione sarà utilizzata in seguito per il calcolo dell'efficienza dei fotoanodi preparati in questo lavoro.

## 2.8 Elettrodi nanostrutturati

Lo studio di elettrodi nanostrutturati richiede una modellizzazione più accurata della distribuzione del potenziale all'interno delle nanoparticelle di semiconduttore che compongono l'elettrodo poroso. Come affermato nei paragrafi precedenti, il campo elettrico che si forma nel semiconduttore nella zona di interfaccia semiconduttore/elettrolita è il responsabile della separazione delle cariche fotogenerate e quindi svolge un ruolo di primaria importanza nella produzione di fotocorrente. Basandosi sull'Eq. 2.21, si osserva che la regione di carica spaziale aumenta all'aumentare del potenziale applicato alla cella, rendendo disponibile un volume maggiore in cui le cariche generate possono essere separate dal campo elettrico presente proprio in questa zona. Quando gli elettrodi sono ricoperti da materiale poroso, come nel caso di uno strato di nanoparticelle, l'elettrolita permea completamente il *network* di nanoparticelle fino a raggiungere il *back contact*. La geometria di questo sistema è sostanzialmente differente rispetto a quella descritta per un elettrodo piatto. È naturale dunque chiedersi se si può ancora parlare di *depletion region* e di campo elettrico come nel caso di semiconduttori con un'interfaccia piatta. A questo proposito sono stati fatti numerosi studi su materiali nanostrutturati come la  $\text{TiO}_2$  che hanno portato ad affermare che a causa della dimensione nanometrica delle particelle e del basso livello di drogaggio, non è presente alcuna caduta di potenziale, e quindi nessun campo elettrico, tra il centro e la superficie di una particella singola. Dunque, in questo caso, il trasporto delle cariche fotogenerate sarebbe guidato prevalentemente dalla diffusione. Studi più recenti hanno mostrato invece l'esistenza di un campo elettrico, questa volta situato all'interfaccia elettrodo/semiconduttore, e non all'interfaccia semiconduttore/elettrolita, come succede nel modello descritto in precedenza.

Il modello matematico che può spiegare l'esistenza di questo campo elettrico si basa su una semplificazione della geometria dell'elettrodo poroso: invece di considerare lo strato di nanoparticelle come un sistema disordinato, esse vengono raggruppate a formare cilindri di diametro pari al diametro delle nanoparticelle e altezza uguale allo spessore dello strato di nanoparticelle presente sull'elettrodo. In Fig. 2.10 viene mostrata la schematizzazione dell'elettrodo. Ora, partendo sempre dall'equazione di Poisson e utilizzando le dovute condizioni al contorno, è possibile calcolare analiticamente la distribuzione radiale e assiale del potenziale all'interno del cilindro di nanoparticelle. In Fig. 2.11 viene mostrato un esempio di questa distribuzione. È importante precisare che il valore del potenziale  $\phi_j$  sulla superficie di contatto tra substrato e semiconduttore è diverso da zero, differentemente da ciò che si assume nel modello più semplice del semiconduttore piatto, in cui il potenziale nel semiconduttore bulk è uguale a quello dell'elettrodo, che essendo collegato a terra, in genere, viene preso uguale a zero. Questo porta a un'osservazione fondamentale: la caduta di potenziale totale tra l'elettrolita e il substrato viene assorbita anche da quest'ultimo e non solo dal semiconduttore come avviene invece nel modello a semiconduttore piatto. Una seconda osservazione molto importante è che la lunghezza di penetrazione del campo elettrico nella colonna di semiconduttore è indipendente

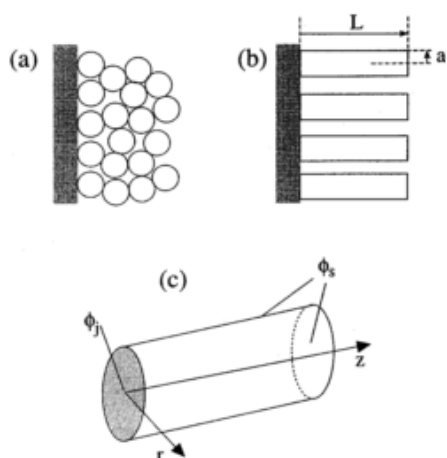


Figura 2.10: Rappresentazione schematica dell'elettrodo nanoporoso. Nella figura  $c$   $\phi_j$  rappresenta il valore del potenziale sulla superficie di interfaccia substrato/semiconduttore mentre  $\phi_s$  rappresenta il valore del potenziale sulla superficie semiconduttore/elettrolita.

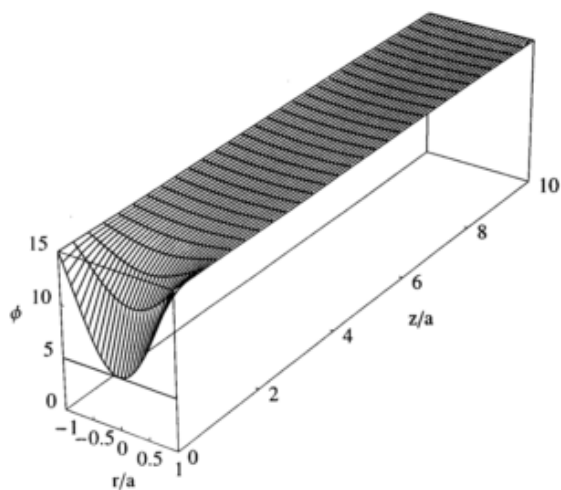


Figura 2.11: Distribuzione del potenziale all'interno di un cilindro semiconduttore;  $a$  rappresenta il raggio del cilindro.

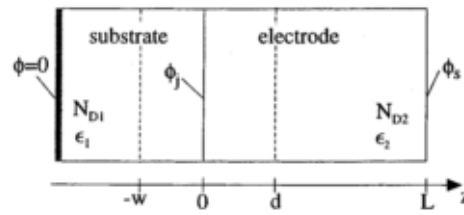


Figura 2.12: Rappresentazione della giunzione substrato/semiconduttore;  $w$  è la lunghezza di penetrazione del campo elettrico nel substrato mentre  $d$  nel semiconduttore.

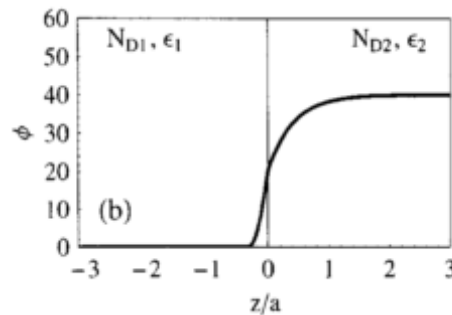


Figura 2.13: Profilo longitudinale del potenziale all'interfaccia substrato/semiconduttore.

dal potenziale applicato, e dipende solo da grandezze caratteristiche del sistema come il raggio della colonna. La giunzione substrato/semiconduttore è una comune giunzione semiconduttore/semiconduttore in quanto lo strato conduttivo dell'elettrodo è in genere un semiconduttore fortemente drogato; alcuni esempi di materiale impiegati sono l'ITO (*Indium Tin Oxide*) o l'FTO (*Fluorine Tin Oxide*), ossidi metallici fortemente drogati n, con un'elevata densità di portatori di carica e buona mobilità [5]. Risolvendo l'equazione di Poisson per questa configurazione si ritrovano la stessa dipendenza dello spessore  $W$  della *depletion region* nel substrato conduttivo dato dall'Eq. 2.21 con  $\phi_s$  al posto di  $\phi_{SC}$ . Nella Fig. 2.12 è schematizzata la giunzione substrato/semiconduttore. Per interfacce ITO/TiO<sub>2</sub> con nanoparticelle di diametro di 20 nm, si può verificare che solo il 15% della caduta totale di potenziale viene sostenuta dal semiconduttore, mentre la restante ricade nel substrato. Le lunghezze di penetrazione del campo elettrico sono  $W \approx 3$  nm e  $d \approx 4$  nm per una caduta totale di potenziale di 1 V. In Fig. 2.13 viene mostrato l'andamento longitudinale del potenziale lungo la giunzione substrato/semiconduttore.

Riassumendo, le principali differenze tra elettrodi nanostrutturati e elettrodi piatti sono:

- la caduta di potenziale tra l'elettrolita e il substrato è sostenuta in parte dal semiconduttore nanostrutturato e in parte dallo strato conduttivo del substrato, mentre nella configurazione più comune la caduta è assorbita solo dal semiconduttore;

- nei semiconduttori nanostrutturati, il profilo del potenziale lungo la direzione perpendicolare all'elettrodo è invertito rispetto al caso piatto; per quest'ultimo si parla di *depletion region* all'interfaccia semiconduttore elettrolita, mentre per il primo all'interfaccia substrato/elettrolita;
- la lunghezza di penetrazione del campo elettrico nello strato di nanoparticelle non dipende dal potenziale applicato e si estende per circa il raggio di una sola nanoparticella, mentre nel caso del semiconduttore bulk, la penetrazione del campo elettrico dipende dal potenziale applicato [6].

L'ipotesi che sta alla base del modello elaborato, ovvero la distribuzione del *network* di nanoparticelle in colonne, è abbastanza forte e non sempre è applicabile per elettrodi nanostrutturati, la cui geometria può essere molto differente. Inoltre non tiene conto degli stati elettronici che sono presenti sulle interfacce delle nanoparticelle, che possono modificare fortemente la distribuzione della potenziale all'interno della colonna. Infine, dato che la *depletion region* del semiconduttore in questo caso non dipende dal potenziale applicato, rimane inspiegato l'aumento di fotocorrente quando sull'elettrodo è applicato un potenziale positivo, aspetto che è invece molto chiaro nel modello di elettrodo piatto.

Un altro modello più semplice [7] utilizzato per elettrodi nanoporosi è quello mostrato in Fig. 2.14. In questo caso, la *depletion region* del semiconduttore rimane sempre



Figura 2.14: Evoluzione della regione di carica spaziale con l'aumento del potenziale applicato.

a contatto con l'elettrolita e aumentando il potenziale applicato si assiste ad un suo aumento dello spessore, seguito da una diminuzione della superficie che contribuisce alla capacità totale del sistema; dunque il modello è simile a quello del semiconduttore a superficie piana ma viene a mancare la linearità della relazione tra  $C_{SC}$  e  $\phi_A$ ].

Le varie tecniche di realizzazione di fotoanodi nanoporosi possono portare alla creazione di *layer* di nanoparticelle molto diversi tra loro, più o meno compatti, influenzando

fortemente la geometria finale del sistema. Da queste osservazioni ne deriva che l'interpretazione delle misure di capacità Mott-Schottky su elettrodi nanostrutturati risulta spesso complicata e non sempre è possibile ricavare le grandezze  $N_D$  e  $\phi_{FB}$ , o ottenere valori attendibili.

# Capitolo 3

## Il biossido di titanio ( $\text{TiO}_2$ )

Il biossido di titanio è uno dei materiali più studiati per applicazioni fotocatalitiche: il suo *band gap* è  $\sim 3,2$  eV e dunque maggiore dell'energia minima di 1,23 eV necessaria per la scissione dell'acqua (in realtà, tenendo conto anche delle perdite termodinamiche e degli eventuali potenziali aggiuntivi da applicare per velocizzare le reazioni (*overpotential*), l'*energy gap* minimo sarebbe  $\sim 1,9$  eV), è relativamente resistente alla corrosione in ambienti acquosi, la posizione dell'*energy gap* rispetto al livello di vuoto soddisfa i requisiti riportati nel precedente capitolo, e le sue proprietà elettroniche possono essere modificate in base alla sua struttura cristallina e al drogaggio; risulta essere anche biocompatibile e facile da reperire. Tuttavia, a causa del valore elevato dell'*energy gap*, il biossido di titanio è in grado di assorbire esclusivamente la radiazione ultravioletta e quindi utilizzare solo il 3-5% della radiazione solare totale. Affinchè si possano raggiungere efficienze di conversione abbastanza elevate è dunque necessario estendere la capacità di assorbimento della luce verso il *range* del visibile, attraverso la modifica della struttura cristallina e della composizione [8]. Utilizzando metalli di transizione come Cr, Fe, V, Mn, e Cu per drogare il materiale si può migliorare l'assorbimento della luce, ammesso che siano impiegati in piccole quantità, dato che questi atomi possono fungere a loro volta da trappole per la ricombinazione delle cariche fotogenerate, annullando di fatto i vantaggi di un maggiore assorbimento ottico.

### 3.1 Fasi polimorfe

Il biossido di titanio appartiene alla famiglia degli ossidi dei metalli di transizione. Esistono tre diverse fasi polimorfe in natura: rutilo (tetragonale), anatasio (tetragonale) e brookite (ortorombica), di cui le prime due sono quelle più adatte e quindi di maggior interesse per applicazioni fotocatalitiche. La struttura del rutilo e dell'anatasio può essere descritta in termini di catene di ottaedri di  $\text{TiO}_6$ . Le due strutture cristalline si differenziano per una diversa distorsione degli ottaedri e per il *pattern* di assemblaggio

di tali strutture. Ogni ione  $\text{Ti}^{4+}$  è circondato da un ottaedro di sei ioni  $\text{O}^{2-}$ . L'ottaedro del rutilo non è regolare e presenta una leggera distorsione ortorombica. Nell'anatasio invece l'ottaedro risulta essere fortemente distorto così che la sua simmetria è inferiore rispetto a quella ortorombica regolare. Le distanze Ti-Ti nell'anatasio sono di 3,79 e 3,04 Å mentre nel rutilo sono di 3,57 e 2,96 Å; quelle Ti-O sono invece di 1,934 e 1,980 Å nell'anatasio e 1,949 e 1,980 Å nel rutilo. In quest'ultimo ogni ottaedro è in contatto con 10 ottaedri vicini mentre nell'anatasio con soli 8. Queste differenze nella struttura cristallina determinano una diversa densità e soprattutto una diversa struttura a bande [9]. La fase rutilo risulta essere la più stabile nella maggior parte delle condizioni termodinamiche di temperatura e pressione (fino a 60 kbar); inoltre, è stato osservato che, raggiunta una certa dimensione della particella, le fasi anatasio e brookite si trasformano in rutilo, diventando di fatto la fase più stabile per particelle con dimensioni maggiori di 14 nm [10]. Nella Fig. 3.1 sono riportate le strutture cristalline del rutilo e dell'anatasio. Il valore dell'*energy gap* delle diverse fasi varia leggermente da 3,2 eV per l'anatasio a

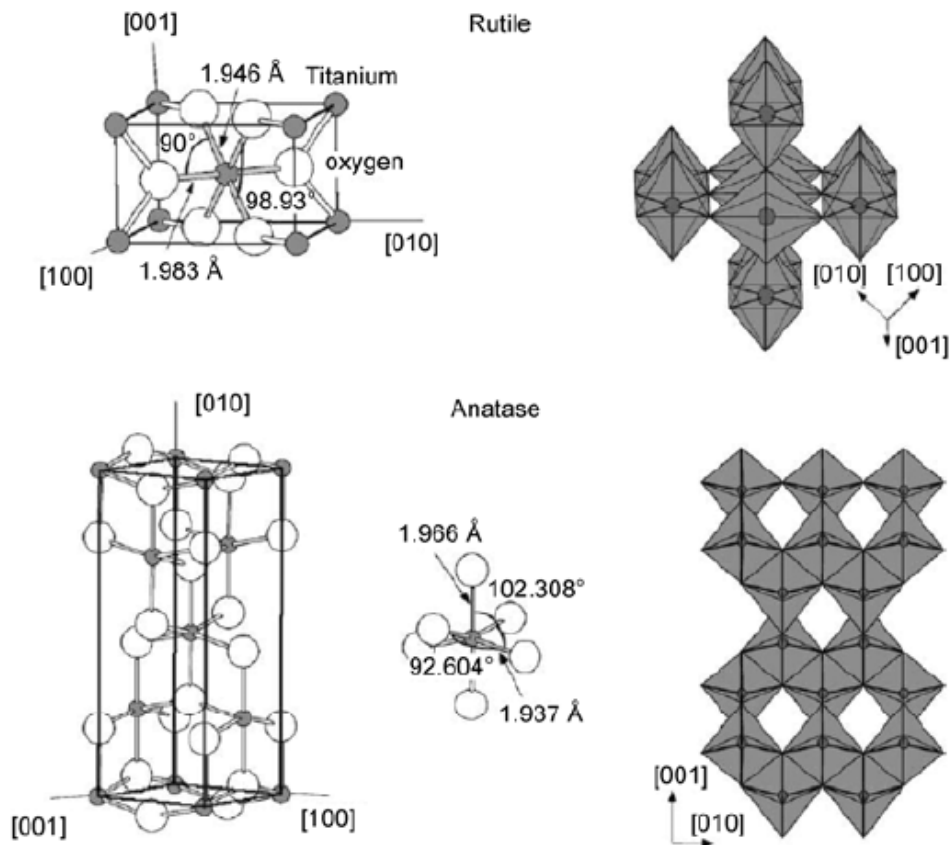


Figura 3.1: Struttura cristallina del rutilo e dell'anatasio.

3,02 eV per il rutilo. Come già accennato nel capitolo precedente la banda di valenza



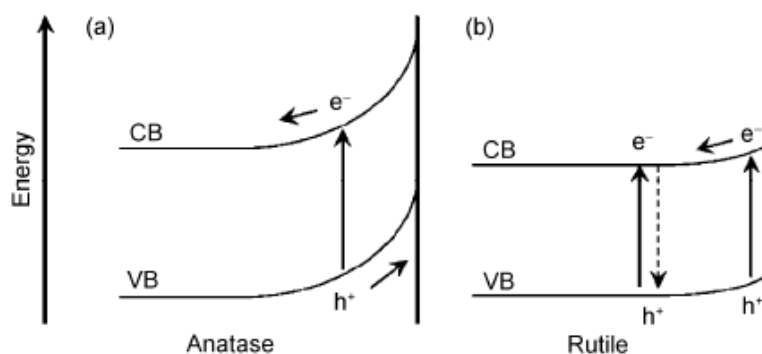


Figura 3.2: Differenza tra rutilo e anatasio nel piegamento superficiale delle bande.

della  $\text{TiO}_2$  è formata prevalentemente dagli orbitali 2p dell'ossigeno, mentre la banda di conduzione dagli orbitali 3d del titanio. La fase anatasio, benchè abbia un *energy gap* leggermente superiore del rutilo, è considerata più reattiva poichè presenta un piegamento delle bande maggiore in prossimità della superficie che si estende in una regione più interna del bulk. Di conseguenza, la separazione delle cariche avviene in un volume maggiore e viceversa la ricombinazione diminuisce nella zona bulk. La differenza del piegamento è mostrata in Fig. 3.2.

## 3.2 Cristallizzazione

In base alla tecnica utilizzata per la sintesi di nanoparticelle di titanio, si ottengono fasi cristalline iniziali diverse, che possono essere trasformate successivamente mediante trattamento termico. Nel presente lavoro la tecnica utilizzata per la sintesi dei campioni è stata la *Inert Gas Condensation* (IGC), con la quale si ottengono nanoparticelle di ossido di titanio amorfe, ovvero prive di struttura cristallina ordinata. Le nanoparticelle amorfe sono formate da ottaedri e siti tetra-coordinati e penta-coordinati. Solo in seguito al trattamento termico si assiste alla cristallizzazione in fase di anatasio e rutilo. Come già accennato, la fase più stabile risulta essere il rutilo; tuttavia, rimanendo al di sotto di  $600\text{-}700^\circ\text{C}$  la fase che si ottiene in questo caso è l'anatasio. Il motivo di questa inversione di stabilità tra le fasi può avere la seguente spiegazione termodinamica: nonostante l'anatasio abbia un'energia libera di Gibbs superiore al rutilo, l'energia superficiale è minore, quindi massimizzando il rapporto superficie volume, creando quindi nanoparticelle, il contributo all'energia legato alla componente superficiale risulta minimo, e al di sotto di una certa dimensione critica delle nanoparticelle si viene ad avere inversione di stabilità rutilo-anatasio [11].

### 3.2.1 Trasformazione anatasio-rutilo

La formazione delle diverse fasi della TiO<sub>2</sub> dipende significativamente dai parametri di sintesi. Le cinetiche di questi processi sono determinate dalla temperatura e dal tempo. Per quanto riguarda la temperatura, l'anatasio bulk inizia a trasformarsi irreversibilmente in rutilo a circa 600°C. La trasformazione anatasio-rutilo non è un processo istantaneo poiché è di tipo ricostruttivo, ovvero necessita la distruzione e ricreazione dei legami tra gli atomi. Altri fattori che influenzano la trasformazione sono la dimensione e forma delle particelle, l'area della superficie, l'atmosfera, il volume del campione e la velocità di riscaldamento.

La trasformazione anatasio-rutilo è un processo di nucleazione e crescita. In assenza di impurezze, droganti, fasi secondarie o altri tipi di contaminanti, il rutilo si forma come sottili lamelle a partite dall'interfaccia dei piani gemelli (112) dell'anatasio, poiché in questo tipo di interfaccia la struttura cristallina risulta particolarmente simile a quella del rutilo e quindi non è necessario un eccessivo apporto energetico per promuovere la trasformazione [12, 10].

## 3.3 Vanadio come drogante

L'utilizzo di metalli di transizione come elementi droganti nella TiO<sub>2</sub> è uno dei metodi più adottati per diminuire l'*energy gap* e migliorare quindi l'assorbimento della luce visibile. Questo fenomeno è dovuto alla creazione di stati elettronici all'interno del *band gap* del materiale ospitante; in particolare, metalli come V, Cr, Mn, Fe e Co creano stati occupati, la cui posizione si sposta verso la banda di valenza all'aumentare del numero atomico. Per quanto riguarda il vanadio, secondo quanto riportato da Umebayashi et al [13], crea degli stati più vicini al fondo della banda di conduzione.

Siccome il vanadio è l'elemento successivo al titanio nella tavola degli elementi, si inserisce nella struttura cristallina del TiO<sub>2</sub> nei siti sostituzionali del titanio senza modificare eccessivamente il reticolo, come riportato da vari articoli [14, 15]. In particolare il vanadio risulta essere presente sia come ione V<sup>4+</sup> sia V<sup>5+</sup>. I primi sono incorporati in genere nel bulk, andando a sostituire proprio gli ioni Ti<sup>4+</sup>, mentre i secondi sulla superficie, in quanto sono più stabili in presenza di una maggiore quantità di ossigeno, anche se tale distinzione dipende molto dal metodo di sintesi e cristallizzazione del materiale. L'introduzione del vanadio può portare inoltre ad un aumento dell'attività catalitica in condizioni di buio [15]. Infine, un ultimo aspetto su cui prestare attenzione è la quantità di drogante da utilizzare in quanto aumentando oltre una certa soglia la densità di siti difettivi essi possono fungere da centri di ricombinazione delle cariche fotogenerate, provocando una diminuzione della corrente fotogenerata.

## Capitolo 4

# Apparato sperimentale per le misure fotoelettrochimiche

L'apparato sperimentale utilizzato per realizzare le misure fotoelettrochimiche è costituito da: una lampada per simulare l'illuminazione solare, un monocromatore, la cella fotoelettrochimica, un amplificatore lock-in, una scheda di acquisizione dati, un computer e un potenziostato con annesso *Frequency Response Analyzer* (FRA). Di seguito verranno descritti i singoli componenti in dettaglio.

### 4.1 Lampada

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 Fig. 4.1, e viene utilizzato per normalizzare la fotocorrente prodotta e determinare l'efficienza della cella elettrochimica secondo l'Eq. 2.31.

### 4.2 Monocromatore

Il monocromatore consente di scomporre il fascio di luce proveniente dalla lampada 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 di luce bianca è

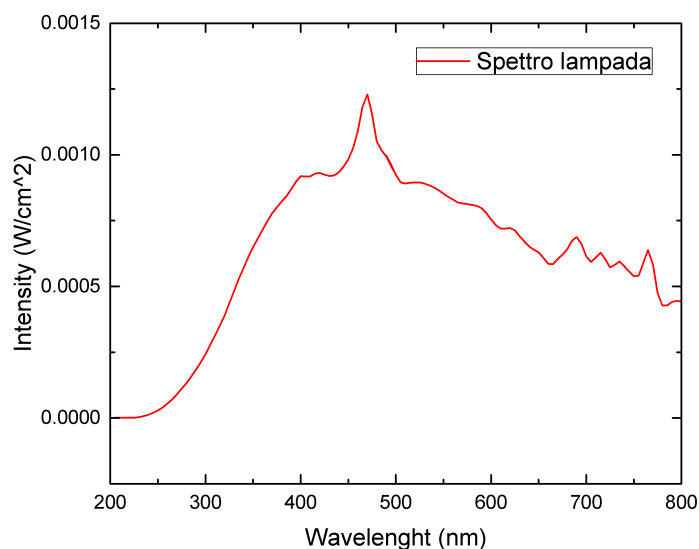


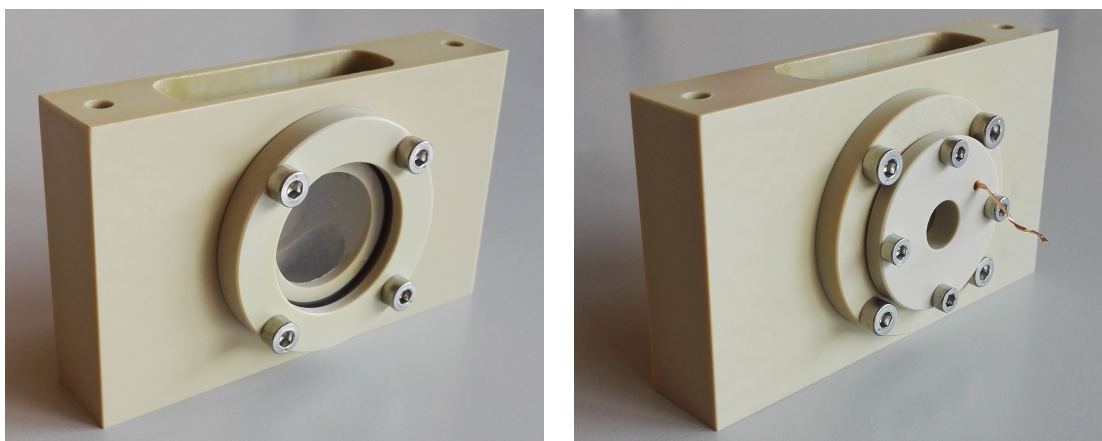
Figura 4.1: Spettro della lampada allo Xe utilizzata per simulare le condizioni di illuminazione solare.

ottenuta all'interno del monocromatore grazie a un reticolo di diffrazione che disperde le varie componenti monocromatiche e, grazie a un sistemi di specchi, queste vengono deviate verso la fenditura all'uscita del monocromatore per poi incidere sul fotoanodo. Uno dei problemi di cui tener conto durante le misure spettroscopiche è la presenza di armoniche di secondo ordine, ovvero raggi con lunghezza d'onda dimezzata rispetto a quella fondamentale, che si sovrappongono al fascio di lunghezza d'onda fondamentale in uscita dal monocromatore. Ad 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. Per queste misure è stato utilizzato un filtro con soglia a 400 nm.

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

### 4.3 Cella fotoelettrochimica e suoi componenti

La cella fotoelettrochimica utilizzata per gli esperimenti è mostrata in Fig. 4.2. É



(a) Faccia anteriore della cella con finestra in quarzo.

(b) Faccia posteriore della cella con portacampione.

Figura 4.2: Cella fotoelettrochimica.

un parallelepipedo di dimensioni 10 x 6 x 2 cm, cavo internamente, realizzato in materiale plastico. Rispetto a una comune cella elettrochimica, presenta una finestra di quarzo ( $\text{SiO}_2$  cristallino) sulla faccia maggiore, 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 ( $\lambda < 350$  nm), fondamentale invece per l'eccitazione di materiali come la  $\text{TiO}_2$ ; il quarzo invece è trasparente a tutto lo spettro UV e vicino IR, con una trasmissione  $> 90\%$  tra i 200 nm e i  $2,2 \mu\text{m}$ . Sulla faccia opposta è presente invece il portacampione, costituito da due dischi di diametro differente anch'essidi materiale plastico, in mezzo ai quali viene inserito il WE (Working Electrode), ovvero il fotoanodo da esaminare. Entrambi presentano un foro centrale di diametro 0,5 cm necessario per far passare la luce; inoltre, il disco più piccolo ha un ulteriore foro per far uscire il contatto da collegare al terminale WE del potenziostato. La cavità interna della cella ospita la soluzione elettrolitica, l'elettrodo di riferimento (RE) e il controlettrodo (CE); questi ultimi vengono mantenuti in posizione grazie al coperchio superiore rimovibile, che presenta fori appositi per la loro collocazione.

Dal momento che il fotoelettrodo deve essere totalmente immerso nella soluzione è necessario che parte di esso sia coperta, per evitare il contatto diretto tra la soluzione e il *back-contact* dell'elettrodo (strato di ITO). Per fare questo viene utilizzato un *o-ring* di PDMS (polidimetilsilossano), un polimero siliconico trasparente, resistente all'ossidazione e dalle buone proprietà isolanti. I vari componenti della cella sono tenuti assieme attraverso delle viti filettate che, assieme a guarnizioni di gomma, ne garantiscono la tenuta stagna. Nella sequenza di immagini in Fig. 4.3 è mostrato il montaggio della cella.

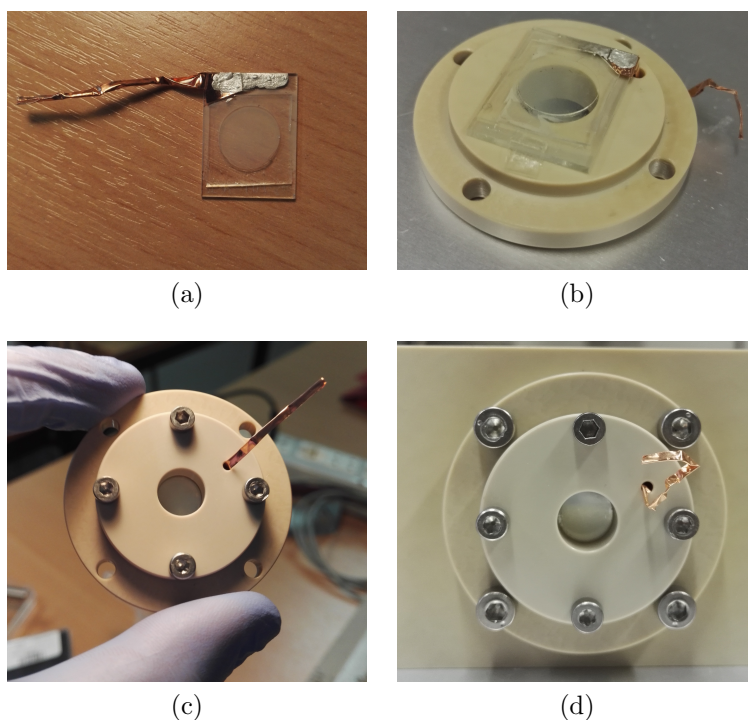


Figura 4.3: Sequenza di montaggio del fotoanodo.

## 4.4 Elettrodi

### 4.4.1 Il working electrode

Innanzitutto è necessario chiarire che, nel presente lavoro, quando si parla di WE, ci si riferisce al fotoelettrodo o, più precisamente, al fotoanodo sotto esame, nonché il campione di nanoparticelle su cui fare le varie misure elettrochimiche. Questo non è altro che un vetrino di dimensioni  $2 \times 1,5$  cm ricoperto da uno strato nominale di 100 nm di ITO (*Indium Tin Oxide*), un ossido di indio drogato stagno che ha la caratteristica di essere trasparente e conduttivo. Proprio sullo strato conduttivo sono depositate le nanoparticelle di  $\text{TiO}_2$ . Di seguito viene descritta la tecnica utilizzata per la realizzazione dello strato di nanoparticelle su ITO.

Il principale problema affrontato è dovuto all'elevata idrofobicità dello strato di ITO, che impedisce alle nanoparticelle disperse in una soluzione acquosa di aderire in maniera uniforme su tutto il vetrino, causando agglomerati isolati di nanoparticelle e rendendo difficile la realizzazione di uno strato con spessore uniforme. Di conseguenza si è fatto ricorso ad un trattamento elettrochimico della superficie di ITO per renderla idrofila. Il vetrino, usato come anodo, è stato immerso in una soluzione 0,5 M di  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , assieme ad un catodo di platino e, utilizzando un *Keithley 2425 SourceMeter*, è stata applicata

una differenza di potenziale di 2 V per circa 3 minuti. Il passaggio da strato idrofobo a idrofilo può essere attribuito all'ossidazione dell'acqua dovuta al potenziale applicato, che causa la formazione di gruppi idrossili sulla superficie dello strato di ITO [16]. Nella Fig. 4.4 viene mostrata la differenza di idrofilicità dell'ITO prima e dopo il trattamento. La

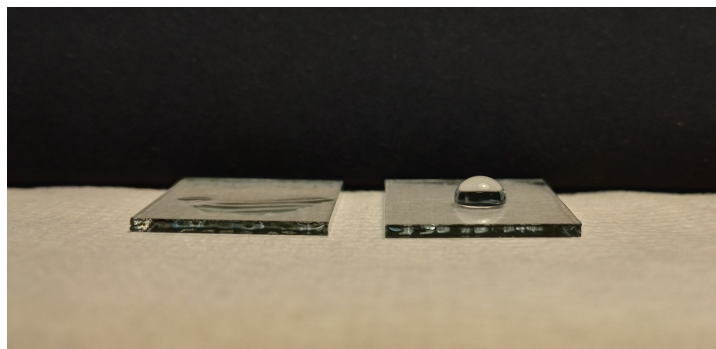
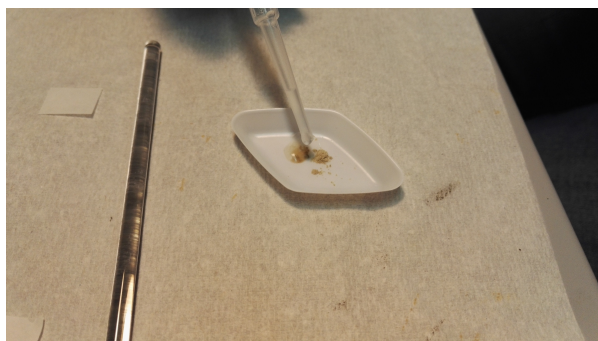


Figura 4.4: Trattamento idrofilico dell'ITO; a sinistra il vetrino trattato e a destra quello non trattato. Risulta evidente l'elevata bagnabilità della superficie ottenuta dopo il trattamento.

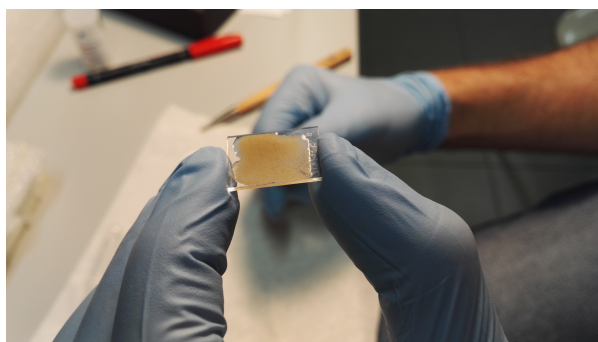
soluzione acquosa di nanoparticelle è stata realizzata mescolando 3 mg di nanoparticelle con una goccia d'acqua e una di acetilacetone, utilizzato per separare le nanoparticelle. Questa è stata quindi depositata sul vetrino di ITO trattato e con una bacchetta di vetro è stata spalmata sul vetrino fino al raggiungimento di uno strato uniforme alla vista. Una volta evaporato tutto il liquido in eccesso, il vetrino è stato scaldato in forno a 400°C per due ore per migliorare l'adesione delle nanoparticelle alla superficie di ITO e eliminare gli eventuali residui dei composti chimici utilizzati per realizzazione. Nella Fig. 4.5 vengono riportate le varie fasi della preparazione del vetrino. Servendosi infine di scotch di rame e della pasta d'argento, è stato realizzato il contatto con l'ITO, per far arrivare all'esterno della cella il terminale a cui collegare il morsetto del WE del potenziostato.

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

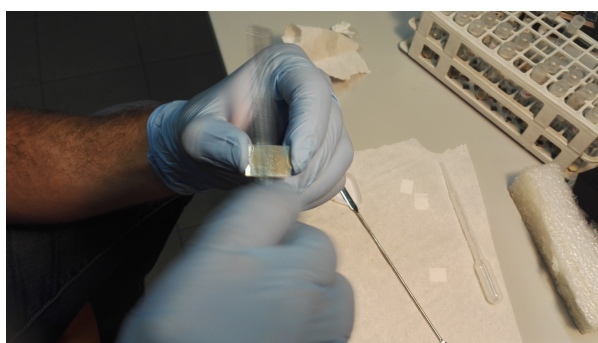
Nello studio delle proprietà del WE, che sia esso un fotoanodo o un fotocatodo, il potenziale applicato alla cella è una grandezza fondamentale. Tale potenziale dovrebbe essere misurato rispetto a un potenziale di riferimento fisso, in modo che qualsiasi variazione del potenziale applicato rifletta una 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 quantità di corrente che scorre nella cella. Per evitare dunque questa dipendenza viene utilizzato il cosiddetto elettrodo di riferimento (RE). Grazie ad esso, il potenziale del WE può essere misurato rispetto ad un potenziale fisso, quello proprio del RE, attraverso il quale



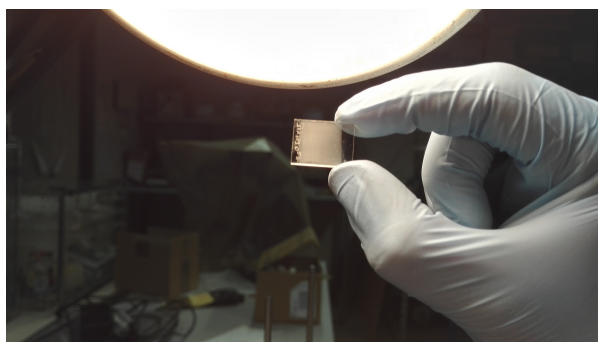
(a)



(b)



(c)

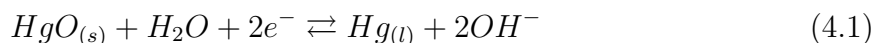


(d)

Figura 4.5: Preparazione del fotoanodo.



la corrente nominale che circola è nulla. Esistono diversi elettrodi di riferimento; quello usato in questo lavoro è l'elettrodo Hg/HgO e si basa sulla seguente reazione:



Rispetto all'elettrodo SCE (Saturated Calomel Electrode), uno dei più usati in letteratura, il potenziale misurato, tenendo conto della soluzione elettrolitica 0,1 M di KOH, deve essere shiftato di -0,076 V.

Il controlettrodo utilizzato 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.

### 4.4.3 L'elettrolita

In una cella elettrochimica l'elettrolita consiste in un solvente in cui vengono disciolte le specie attive da ridurre o ossidare. Nel caso presente, il solvente e la specie attiva è 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. Per gli esperimenti è stata utilizzata una soluzione 0,1 M di KOH.

## 4.5 Potenziostato

Il potenziostato è sicuramente uno degli strumenti principali in un *setup* sperimentale per misure fotoelettrochimiche. Quello utilizzato in questo lavoro è un *PGSTAT204* della *Metrohm Autolab*. Nella Fig. 4.6 è mostrata una semplificazione del diagramma interno. La maggior parte dei potenziostati hanno tre o quattro terminali da connettere al dispositivo da testare. I terminali sempre presenti sono: il *working electrode* (WE), il *counter electrode* (CE) e il *reference electrode* (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 si vedrà in seguito, tale elettrodo è connesso direttamente al WE. La funzione finale del potenziostato è semplice: misura la differenza di potenziale tra il RE e il WE e fa in modo che tale valore sia uguale a quello desiderato, modificando il potenziale del CE rispetto al WE. Nella configurazione a tre elettrodi, il potenziale del CE è sconosciuto; questo non risulta essere un problema dato che ciò che interessa sono i meccanismi che avvengono sul WE. Il CE ha la sola funzione di fornire tensione e corrente necessarie per mantenere la differenza di potenziale tra WE e REF al valore desiderato. Durante le misure, dunque, queste due grandezze vengono continuamente monitorate e mantenute al giusto valore tramite un meccanismo di *feedback*. Come si può vedere dalla Fig. 4.6, 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 Flower* (*LowCF*) o uno *Shunt* (*HighCR*), rispettivamente per alte e basse correnti. La differenza di potenziale

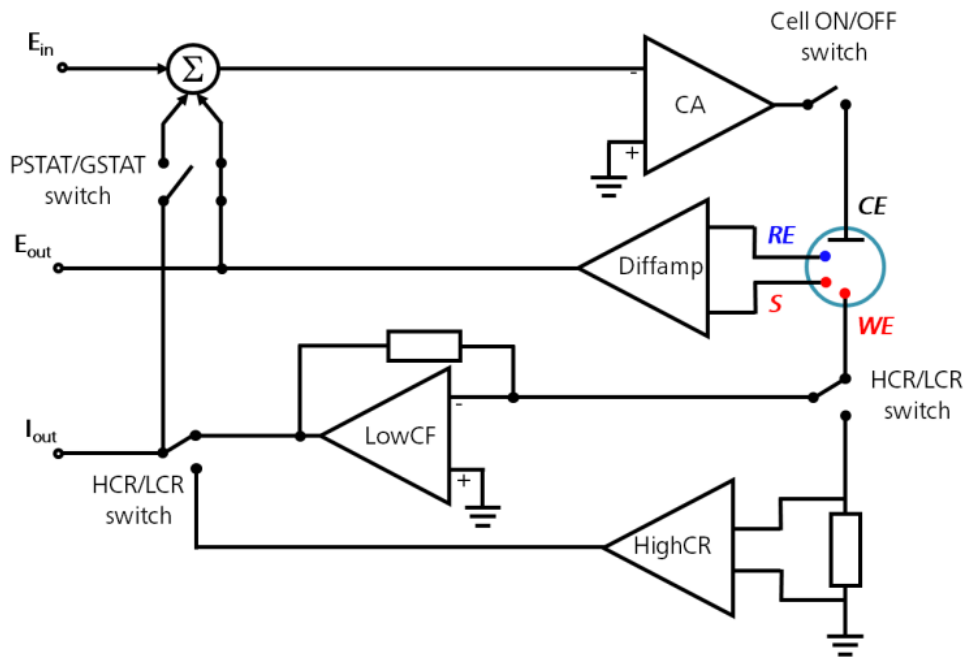


Figura 4.6: Schema interno di un potenziostato.

è sempre misurata tra il 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 convertitore digitale-analogico ( $E_{in}$ ), viene poi usato come *input* per il CA.

#### 4.5.1 Configurazione a tre elettrodi

Nella configurazione a tre elettrodi, utilizzata in questo lavoro, la corrente scorre tra il CE e il WE. La differenza di potenziale è controllata tra il WE e il CE e misurata tra il RE e S. Dal momento che il WE è connesso a S ed è mantenuto a un potenziale di *pseudo-ground* (potenziale stabile) controllando la polarizzazione del CE, la differenza di potenziale tra RE e WE viene controllata per tutta la durata della misura. La differenza di potenziale tra WE e CE non viene misurata. Tale tensione è quella applicata dal CA ed è limitata dalla *compliance* dello strumento. Si ricorda che questa differenza di potenziale viene modificata così che tra WE e RE ci sia la differenza di potenziale specificata dall'utente. Questa configurazione permette di controllare quindi il potenziale attraverso l'interfaccia elettrochimica del WE rispetto al RE.

#### 4.5.2 Frequency Response Analyzer (FRA)

Il *Frequency Response Analyzer* è uno strumento che consente di misurare la parte reale e immaginaria dell'impedenza di un campione. In questo lavoro è stato utilizza-

to 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. Se il sistema risponde linearmente, la corrente misurata in uscita dalla cella è di tipo sinusoidale e differisce solo in ampiezza e fase rispetto alla perturbazione di tensione in ingresso. Il potenziale e la corrente misurata vengono inviati in *input* nuovamente al FRA attraverso gli ingressi analogici del potenziostato e vengono ulteriormente processati dal FRA per calcolare l'impedenza. Affinchè il sistema risponda linearmente alla perturbazione sinusoidale in *input* è necessario che l'ampiezza dell'onda sia piccola, in genere 5-10 mV per i dispositivi fotoelettrochimici. Di conseguenza, anche la risposta in corrente è molto piccola e deve essere isolata rispetto al segnale principale (DC) del potenziostato, al quale si aggiunge inevitabilmente il rumore elettronico di fondo. Per fare questo viene utilizzato un *phase sensitive detector* (PSD). Il PSD moltiplica il segnale che gli arriva come *input*, dato dalla sovrapposizione di segnali sinusoidali a diverse frequenze, per un segnale di riferimento sinusoidale generato internamente e integra il risultato per un numero intero di cicli del segnale di riferimento. Matematicamente parlando, onde sinusoidali con frequenza diversa sono ortogonali, e quindi l'operazione di integrazione da risultato sempre nullo, a meno che il segnale di *input* abbia una frequenza uguale a quella del segnale di riferimento. In questo caso il PSD restituisce un tensione DC in *output* proporzionale all'ampiezza del segnale mentre per qualunque altra frequenza il segnale in uscita è nullo. In un FRA sono presenti ben quattro PSD: due per le misure di tensione e due per quelle di corrente, dai quali si possono ottenere la parte reale e immaginaria di tensione e corrente misurate e quindi dell'impedenza, dividendo la prima per la seconda attraverso un microprocessore.

## 4.6 Amplificatore lock-in

L'amplificatore lock-in è utilizzato assieme al potenziostato per misurare la fotocorrente in uscita dalla cella durante la scansione delle varie lunghezze d'onda incidenti sul fotoanodo, al fine di ottenere lo spettro della fotocorrente, ovvero la quantità di fotocorrente prodotta dal campione ad ogni lunghezza d'onda incidente su di esso. L'amplificatore risulta necessario dal momento che il segnale di fotocorrente è basso nella maggior parte dei casi rispetto al rumore elettronico di fondo.

Il segnale in *input* del lock-in è un segnale di tensione e viene prelevato direttamente dal potenziostato; la relazione tra fotocorrente in entrata nel potenziostato proveniente dalla cella e tensione in uscita da esso è:

$$V_{pot}(t) = \frac{I_i(t)}{I_{CR}} \quad (4.2)$$

dove  $I_i$  è la corrente di *input* nel potenziostato mentre  $I_{CR}$  è il *current range* (CR), ovvero il fattore di amplificazione (impostato da computer tramite il *software* del poten-

ziostato) applicato alla tensione di uscita. Tale fattore moltiplicato per 10 rappresenta il fondoscala della corrente misurabile in entrata. Ad esempio, se in *input* c'è una corrente di  $8 \mu\text{A}$ , il *current range* minimo impostabile è  $1 \mu\text{A}$  (è possibile impostare solo l'ordine di grandezza del CR). Il segnale in uscita dal potenziostato viene poi mandato all'ingresso del lock-in; è necessario quindi che questo sia un segnale oscillante con una frequenza ben precisa affinché possa essere effettivamente amplificato nella maniera corretta dall'amplificatore lock-in. Questo rende necessario l'utilizzo di un *chopper* posto tra la lampada e il monocromatore in modo che sul fotoanodo arrivi un segnale luminoso alternato luce-buio, che si traduce in una fotocorrente alternata in uscita dalla cella, i cui picchi rappresentano la corrente in condizione di illuminazione e le valli la corrente in condizione di buio. La frequenza con cui il segnale di luce (e quindi di fotocorrente) viene modulato tramite il *chopper* è la frequenza del segnale di riferimento che viene mandato in ingresso anch'esso al lock-in e prelevato dal *controller* del *chopper*. Dato che il principio di funzionamento di quest'ultimo è basato su un PSD, l'*output* del lock-in è un segnale di tensione in continua proporzionale all'ampiezza del segnale di tensione in ingresso. Sia  $V_{pp}$  la differenza picco-picco del segnale alternato  $V_{pot}(t)$ ; in seguito all'operazione di integrazione effettuata dal PSD ciò che si ottiene è un segnale DC che rappresenta la *root mean squared* del segnale con frequenza uguale a quella del segnale di riferimento:

$$V_{rms} = \frac{V_{pp}}{2\sqrt{2}} \quad (4.3)$$

Infine il lock-in amplifica con alcuni fattori questa  $V_{rms}$  così da espandere il segnale in un *range* da 0 a 10 V. In particolare, l'*output* in uscita dal lock-in è:

$$V_{out} = 10 \frac{V_{rms}}{Sens} Exp \quad (4.4)$$

dove *Sens* è la *Sensitivity* impostata dal lock-in, ovvero il fattore di amplificazione principale del segnale in ingresso, e *Exp* è un ulteriore fattore di amplificazione. Riassumendo, la fotocorrente prodotta dalla cella si ottiene mettendo insieme la 4.2, 4.3, 4.4:

$$I_i = 2\sqrt{2} I_{CR} Sens \frac{V_{out}}{10 Exp} \quad (4.5)$$

dove si ricorda che  $I_i$  rappresenta la differenza tra la corrente generata dal fotoanodo quando esso è illuminato e la corrente di buio. Tale formula è stata utilizzata per il calcolo della fotocorrente prodotta durante le misure di spettroscopia.

# Capitolo 5

## Condensazione in Gas Inerte (IGC)

La sintesi di nanoparticelle riveste un ruolo di primaria importanza nello sviluppo delle moderne nanotecnologie, in quanto è alla base della realizzazione di materiali e dispositivi nanostrutturati. La tecnica utilizzata in questo lavoro rientra nella categoria dei metodi *'bottom-up'*, poichè consiste nell'assemblaggio della nanoparticella a partire dalle singole molecole o atomi del materiale precursore. All'opposto si trovano invece le tecniche *'top-down'*, come il *Ball Milling* e il *Sol-Gel*, in cui il materiale precursore di dimensioni macroscopiche viene ridotto, per sottrazione di materiale, in nanoparticelle. Nella tecnica IGC le particelle si formano in seguito alla condizione di sovrassaturazione che si crea nella miscela del gas inerte e del vapore del materiale precursore, che innesca dunque la transizione di fase vapore-solido, nonchè la nucleazione omogenea delle nanoparticelle.

Nella sua forma più semplice, tale tecnica consiste nel riscaldamento, per effetto joule, del materiale precursore posizionato in un crogiuolo, che ne permette l'evaporazione in una camera in cui è presente un flusso costante di gas inerte con il quale si realizza un'atmosfera controllata a pressione costante. Le sue molecole, più fredde degli atomi/molecole del vapore, urtano contro quest'ultime, diminuendo la loro energia cinetica e abbassandone quindi la temperatura. Nonostante la pressione parziale del vapore diminuisca a causa della diffusione del gas verso le zone lontane dal crogiuolo con minor temperatura, il raffreddamento indotto dal gas inerte è abbastanza rapido da indurre una condizione di sovrassaturazione. Dunque la fase vapore non è più termodinamicamente stabile e si innesca la nucleazione omogenea delle nanoparticelle, che si depositano su un apposito cilindro di raccolta raffreddato con l'azoto liquido [17].

### 5.1 Nucleazione e crescita

La nucleazione è una trasformazione di fase discontinua, per cui è richiesto il superamento iniziale di una barriera di potenziale affinché possa procedere. Nel caso della

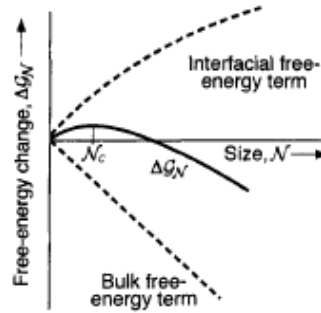


Figura 5.1: Variazione dell'energia libera del sistema in funzione della dimensione del *cluster*.

condensazione in gas inerte la nucleazione è omogenea, in quanto si sviluppa in una regione uniforme del sistema in assenza di siti speciali come difetti, impurezze o superfici che possono favorire la trasformazione abbassando la barriera di potenziale iniziale. In genere, il primo *step* di una trasformazione discontinua prevede un periodo di incubazione in cui la fase iniziale, o matrice, è metastabile e si formano solo piccole particelle precursori della fase stabile finale che però si decompongono continuamente nella matrice. La distribuzione di questi *cluster* di atomi o molecole evolve con il passare del tempo producendo agglomerati sempre più grandi che risultano via via più stabili fino a quando la loro dissoluzione nella fase matrice diventa termodinamicamente sfavorita. A questo punto si creano quindi nuclei stabili della nuova fase che permangono nel sistema e continuano a crescere. Ad un certo punto il *rate* di produzione di questi nuclei si stabilizza poichè, siccome gli atomi/molecole del vapore si sono trasferiti in buona parte nella nuova fase solida, viene a mancare la condizione di sovrassaturazione. Infine, le nuove particelle stabili che si sono create possono agglomerarsi fra di loro (coalescenza) oppure aumentare le loro dimensioni a spese di quelle più piccole (*coarsening*).

La variazione dell'energia libera  $\Delta G_N$  del sistema in seguito alla creazione di una particella costituita da  $N$  atomi è data dalla somma di un termine di bulk e di uno di interfaccia:

$$\Delta G_N = \Delta G_N^{bulk} + \Delta G_N^{sup} = N(\mu^\beta - \mu^\alpha) + \eta N^{2/3} \gamma \quad (5.1)$$

dove  $\mu^\beta$  e  $\mu^\alpha$  sono i potenziali chimici della fase bulk  $\beta$  e della fase vapore  $\alpha$ ,  $\eta$  è un fattore di forma e  $\gamma$  è un'energia di interfaccia per unità di area. L'Eq. 5.1 mostra quindi un massimo per un certo valore di  $N = N_C$  (come mostrato in Fig. 5.1), detto nucleo critico, superato il quale la fase solida risulta stabile termodinamicamente. Massimizzando  $\Delta G_N$

rispetto a  $N$  si ottiene dunque la dimensione critica del *cluster*:

$$N_C = -\frac{8}{27} \left( \frac{\eta\gamma}{\mu^\beta - \mu^\alpha} \right)^3 \quad (5.2)$$

Il valore massimo di  $\Delta G_N$  rappresenta proprio la barriera di potenziale da superare di cui si è parlato sopra e caratterizza tutte le trasformazioni di fase discontinue.

Per quanto riguarda la crescita, le nanoparticelle appena formate, ancora molto calde, diffondono con moto browniano nell'atmosfera gassosa ed entrano in contatto fra di loro coagulando in un unico aggregato, dando luogo al fenomeno denominato coalescenza. Questa fase procede velocemente fino a che, a causa della loro dimensione, le particelle diminuiscono notevolmente la loro energia superficiale e cinetica, provocando un rallentamento dei meccanismi di coalescenza [18].

## 5.2 Apparato sperimentale

L'apparato sperimentale IGC è costituito da due camere principali: la prima adibita all'evaporazione, mentre la seconda è utilizzata per la raccolta delle polveri. Per la sintesi delle nanoparticelle di questo lavoro è stata utilizzata solo la prima camera, effettuando in seguito la raccolta direttamente in aria. In Fig. 5.2 è raffigurato lo schema dell'apparato.

La prima camera, realizzata in acciaio inox, è alta 69 cm e ha un diametro di 45 cm e lavora in regimi di alto vuoto ( $\approx 10^{-7}$  Torr). Per arrivare a questi valori vengono utilizzate due pompe da vuoto: una rotativa *Edwards E2M18* che può essere messa in comunicazione direttamente con la camera oppure utilizzata in serie a una turbomolecolare *Varian Turbo-V300Ht*.

Il controllo della pressione all'interno della camera viene realizzato con un sensore Pirani *Varian ConvecTorr p-type* e con uno di tipo *Inverted Magnetron Gauge (IMG)* che operano in diversi intervalli di valori. È presente inoltre un sensore di pressione capacitivo *Varian ceramical CDG gauge VCMT13TGA* utilizzato durante l'immissione del gas nella camera. Per un controllo qualitativo delle specie gassose residue nella camera può essere utilizzato uno spettrometro di massa *Pfeiffer-Vacuum Prisma QMS200*, messo in comunicazione con la camera attraverso una valvola.

Verso il fondo della camera sono presenti due crogiuoli di tungsteno, materiale con temperatura di fusione elevata ( $3422^\circ\text{C}$ ), nei quali viene posizionato il materiale precursore da evaporare. I crogiuoli sono collegati a elettrodi alimentati da due generatori *Thermionics HCPS 8* di corrente alternata che permettono di riscaldarli per effetto Joule. Un circuito ad acqua esterno permette di raffreddarli durante l'evaporazione.

L'immissione dei gas all'interno della camera avviene tramite due condotti, uno per il gas inerte (He), e l'altro per il gas reattivo ( $\text{O}_2$ ), necessario per l'ossidazione delle nanoparticelle quando sono ancora in volo. Entrambe le immissioni vengono regolate da flussimetri *EL-FLOW select F201CV* della *Bronkhorst Hi-Tec*.

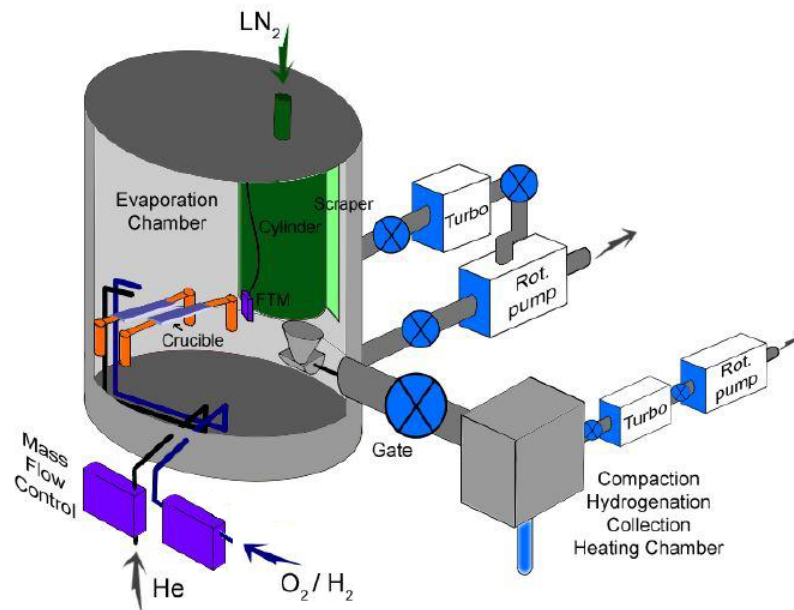


Figura 5.2: Schema dell'apparato sperimentale per la sintesi di nanoparticelle (IGC).

In seguito alla nucleazione, le nanoparticelle si depositano su un cilindro in acciaio messo in rotazione attorno al suo asse da un motore elettrico esterno alla camera. Il cilindro è cavo all'interno così da poter essere riempito con azoto liquido per aumentare l'efficienza di raccolta delle nanoparticelle sfruttando il fenomeno della termoforesi, ovvero la formazione di un flusso di particelle indotto dalla presenza di un gradiente di temperatura e diretto in verso opposto ad esso.

Infine, vicino al cilindro, è presente una bilancia al quarzo *Edward-Film Thickness Monitor FTM $\gamma$  E0886-69-000* che permette di avere indicazioni riguardo lo spessore del materiale depositato sul cilindro e il relativo *rate*.

L'acquisizione dei dati e il controllo dei diversi sensori viene effettuata attraverso un PC dotato di *software* realizzato in ambiente di sviluppo LabVIEW; in particolare è possibile monitorare e misurare la pressione interna della camera durante l'evaporazione, lo spessore del materiale depositato e il relativo *rate*, la tensione degli elettrodi e il flusso di He e O<sub>2</sub>.

### 5.3 Sintesi dei campioni

Di seguito viene descritta la procedura per la preparazione della camera di evaporazione e la sintesi delle nanoparticelle.

Come prima cosa, il materiale precursore viene caricato sul crogiuolo e quest'ultimo fissato agli elettrodi interni alla camera. Per il Ti è stata usata una polvere commerciale



*Alpha Aesar 41545, 99,9%, 150 mesh*, mentre per il V una polvere *Alpha Aesar 12234, 99,5%, 325 mesh*. La quantità di polvere caricata per ogni evaporazione è stata 380 mg per il Ti e 20 mg per il V, così da avere una miscela del 5 % in peso di V.

In seguito, la camera viene chiusa e viene attivato il sistema di pompaggio da vuoto per raggiungere pressioni di circa  $10^{-7}$  Torr. Per garantire la pulizia dell'ambiente di evaporazione la camera viene tenuta in queste condizioni per circa 48 ore. Nel frattempo viene effettuata l'operazione di fusione del materiale precursore, facendo passare nel crogiuolo una corrente sufficiente per raggiungere la temperatura di fusione delle polveri di Ti e V. Tale passaggio consente di eliminare eventuali residui gassosi presenti nel materiale precursore.

A questo punto si può procedere con l'evaporazione vera e propria. Come prima cosa si immette nella camera una pressione di 2 Torr di He, mantenuta stabile tramite il bilanciamento del flusso di entrata (60mln/min, attraverso il flussimetro) e di quello di uscita (attraverso un valvola fine che comunica con la rotativa). In seguito viene alzata lentamente la corrente che passa nel crogiuolo per avviare l'evaporazione del materiale precursore, fino a quando la bilancia al quarzo inizia a misurare il *rate* di deposizione desiderato; a questo punto si immette anche l'ossigeno, controllandone il flusso (0,1 mln/min) attraverso il secondo flussimetro. L'evaporazione quindi procede in queste condizioni fino a quando il materiale precursore risulta quasi del tutto evaporato. Alla fine, il materiale depositato sul cilindro in forma di nanoparticelle viene grattato via dalla superficie, pesato e conservato in provetta.

Per questo lavoro sono stati sintetizzati cinque campioni di nanoparticelle, quattro dei quali aventi la stessa percentuale in peso di vanadio (5%) nel materiale precursore mentre uno solo titanio puro. Il parametro modificato per ogni evaporazione è stato il *rate* di evaporazione, controllato dalla corrente passante nel crogiuolo; tale *rate* viene riportato come quantità di massa raccolta per unità di tempo (Tab. 8.1). Dal momento che le nanoparticelle appena sintetizzate non presentano alcuna struttura cristallina definita e sono dunque amorfe, tutti i campioni sono stati trattati termicamente a 400°C per 16 ore, così da favorirne la cristallizzazione.



# Capitolo 6

## Metodi di caratterizzazione strutturale, morfologica e composizionale

I campioni ottenuti sono stati analizzati sia dal punto di vista strutturale, tramite la tecnica *X-Ray Diffraction* (XRD), che composizionale e morfologica, utilizzando un microscopio elettronico a scansione (SEM) che consente anche l'analisi *Energy Dispersive X-Ray* (EDX). È stato poi valutato lo spessore dello strato di nanoparticelle depositato per realizzare il fotoanodo.

### 6.1 Diffrazione a raggi X (XRD)

L'utilizzo dei raggi X risulta particolarmente indicato per determinare la struttura cristallina della materia condensata, dato che la loro lunghezza d'onda è confrontabile con le distanze tipiche fra gli atomi di un reticolo cristallino (qualche Å). Nello specifico, la struttura atomica di una sostanza può essere dedotta osservando la posizione angolare (e l'intensità relativa) dei vari picchi di diffrazione che si ottengono sottoponendo un materiale a radiazione X. I parametri caratteristici di questo processo, quali la lunghezza d'onda  $\lambda$  della radiazione incidente, l'angolo  $\theta$  con cui la radiazione incide su un piano reticolare (che per definizione è un piano che nello spazio del reticolo diretto contiene almeno tre atomi non collineari) e la distanza  $d$  tra i piani interatomici, sono legati dalla relazione di Bragg; essa esprime le condizioni per cui si osservano dei picchi di diffrazione, ovvero quando la radiazione riflessa dagli ioni che compongono il reticolo interferisce costruttivamente o, equivalentemente, quando la differenza di cammino ottico tra i vari raggi incidenti è pari a un numero intero di lunghezze d'onda:

$$2d\sin\theta = n\lambda \tag{6.1}$$

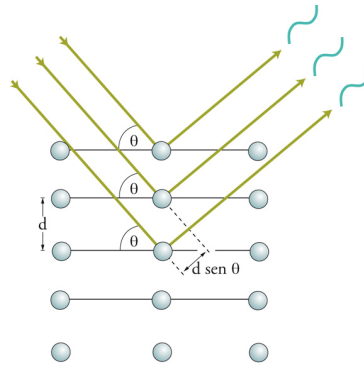


Figura 6.1: Rappresentazione geometrica delle condizioni di Bragg.

Un approccio più generale, ma equivalente, al problema della diffrazione da parte di un reticolo cristallino è quello di Max Von Laue; senza partire da una particolare divisione del reticolo in piani paralleli e senza assumere la riflessione speculare dei raggi si ricava che per avere interferenza costruttiva tra i raggi riflessi, il vettore d'onda dato dalla differenza tra vettore d'onda riflesso e quello incidente (in modulo uguali, considerando l'urto elastico) deve essere un vettore appartenente al reticolo reciproco. Inoltre, dalla teoria, si sa che per ogni famiglia di piani reticolari ci sono vettori del reticolo reciproco perpendicolari ad essi. Dunque, come si è soliti indicare i piani con i vettori loro perpendicolari, anche in questo caso, ci si riferisce a una famiglia di piani reticolari con le coordinate, nello spazio reciproco, del vettore di reticolo reciproco più corto loro perpendicolare; queste coordinate sono comunemente indicate con le lettere  $hkl$  e sono detti indici di Miller. Ad esempio, per un reticolo cubico, la distanza tra i piani reticolari di una famiglia è data dall'Eq. 6.2, dove  $a$  rappresenta il parametro reticolare.

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (6.2)$$

Mettendo insieme l'Eq. 6.1 con l'Eq. 6.2, ad ogni picco di diffrazione si può far corrispondere una combinazione degli indici di Miller. Inoltre, siccome ogni struttura reticolare presenta solo alcune combinazioni possibili degli indici di Miller, confrontando la figura di diffrazione ottenuta dal campione con quelle già tabulate presenti in letteratura si può risalire alla struttura cristallina che caratterizza il materiale di cui è composto il campione in esame [19]. Una piccola ma fondamentale precisazione va fatta riguardo all'utilizzo di polveri invece che cristalli unici di dimensioni maggiori: siccome la distribuzione degli assi per ogni nanoparticella del campione è casuale, i raggi incidenti non vengono riflessi in una sola direzione, ma vanno a formare un cono di diffrazione, facilitandone la quindi rivelazione. Il diffrattometro utilizzato in questo lavoro (*X'celerator PANalytical X'Pert Pro*) è caratterizzato dalla geometria Bragg-Brentano, detta anche  $\theta - 2\theta$ , in cui si ha la rotazione simultanea sia del rivelatore che della sorgente di raggi X. L'intensità dei

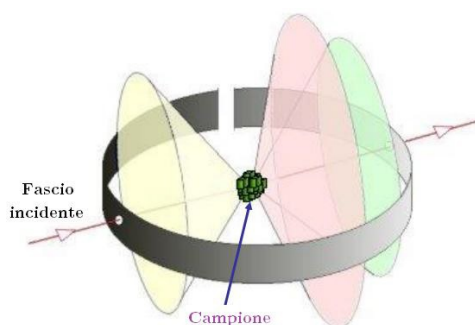


Figura 6.2: Coni di diffrazione da polveri contenenti grani cristallini.

picchi è determinata attraverso un'integrazione angolare di piccoli intervalli scansionati dal rivelatore, uno per ogni spostamento della sorgente; la sorgente di questo strumento è un anodo in rame ( $\lambda_{K\alpha}(\text{Cu}) = 1,54 \text{ \AA}$ ).

## 6.2 Microscopia elettronica a scansione (SEM)

Per studiare la morfologia e la composizione delle nanoparticelle e la topologia del fotoanodo è stato utilizzato un microscopio elettronico a scansione dotato di un rivelatore per l'analisi EDX.

Il SEM è un microscopio che è in grado di fornire un'immagine topografica di oggetti di dimensioni nanometriche ricostruendo il segnale prodotto dall'interazione di un fascio di elettroni con il campione. Per questo lavoro sono stati utilizzati due SEM diversi. Il primo è detto a emissione termoionica, in quanto il fascio elettronico è ottenuto per riscaldamento di un filamento (in genere tungsteno) attraverso il passaggio di corrente; il fascio viene poi accelerato verso il campione da una differenza di potenziale ( $\approx 40 \text{ kV}$ ) e focalizzato da un sistema di lenti magnetiche. Il modello utilizzato è il *Cambridge Stereoscan 360*. Il secondo invece, di ultima generazione, è a emissione di campo; ciò significa che l'emissione del fascio da parte del filamento è dovuta all'applicazione, nella zona in cui è installato il filamento stesso, di una differenza di potenziale tale da estrarre gli elettroni. Questo tipo di emettitore fornisce un fascio più focalizzato e brillante, e consente di raggiungere una risoluzione spaziale migliore. Il modello utilizzato è uno *Zeiss Gemini 1530* disponibile presso l'Istituto per la Microelettronica e i Microsistemi (IMM) del CNR di Bologna.

Un microscopio elettronico permette di analizzare tre tipi di segnali: gli elettroni retrodiffusi (*Back Scattered Electrons*), quelli secondari (*Secondary Electrons*) e i raggi X. Nella Fig. 6.3 è mostrata una sezione del volume di interazione tra il fascio elettronico e il campione, e le zone da cui provengono i diversi segnali. Gli elettroni retrodiffusi (BSE) sono caratterizzati da un'energia compresa tra 50 eV e l'energia del fascio incidente. È

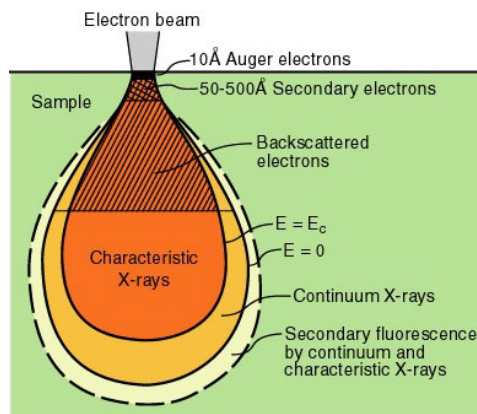


Figura 6.3: Sezione del volume di interazione del fascio elettronico con il campione; i segnali rivelati provengono da zone differenti del campione.

importante sottolineare che questi elettroni non vengono emessi dal campione, ma sono gli elettroni del fascio incidente che subiscono una riflessione pressochè elastica di angoli di  $\approx 180^\circ$ . Il segnale dei BSE è proporzionale al numero atomico della specie con cui interagisce, permettendo una mappatura con informazioni composizionali del campione. Siccome gli elettroni provenienti dal fascio sono molto energetici, essi riescono a penetrare fino a una profondità di circa  $1 \mu\text{m}$ , restituendo dunque informazioni sulla struttura più interna del campione e perdendo invece quelle di superficie.

Gli elettroni secondari (SE) sono invece il prodotto dell'interazione del fascio con gli elettroni di valenza degli atomi più superficiali; sono detti secondari perchè provengono dal campione e non dal fascio primario. Ovviamente possono essere rivelati solo gli elettroni uscenti che non subiscono processi di ricombinazione e che quindi provengono da uno strato superficiale non più spesso di  $5 \approx \text{nm}$ . La loro energia è di conseguenza inferiore rispetto a quelli retrodiffusi. Sono questi che forniscono informazioni legate alla morfologia superficiale, con una risoluzione più elevata rispetto ai BSE.

Per quanto riguarda i raggi X invece, essi derivano dal diseccitamento degli atomi a seguito della ionizzazione causata dall'impatto degli elettroni del fascio primario con quelli di *core* degli atomi del campione. Un elettrone di *core* ionizzato crea una lacuna che viene riempita da un elettrone proveniente da una *shell* più esterna; questa transizione diseccita l'atomo che disperde energia sottoforma di raggio X, come mostrato in Fig. 6.4. Ogni elemento presenta un set specifico di righe di emissione a diversa energia, che dipende dal suo numero atomico. Risolvendo in energia i raggi X che vengono emessi dal campione è quindi possibile risalire alle varie specie atomiche che lo compongono. Questo tipo di analisi è detta EDX (Energy Dispersive X-Ray) ed è comunemente chiamata microanalisi. Nella Fig. 6.5 è mostrato lo schema interno di un SEM.

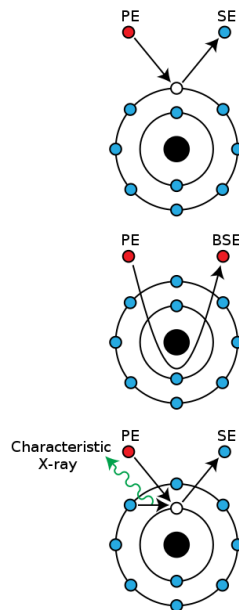


Figura 6.4: Riassunto dei segnali emessi dal campione quando è investito da un fascio di elettroni.

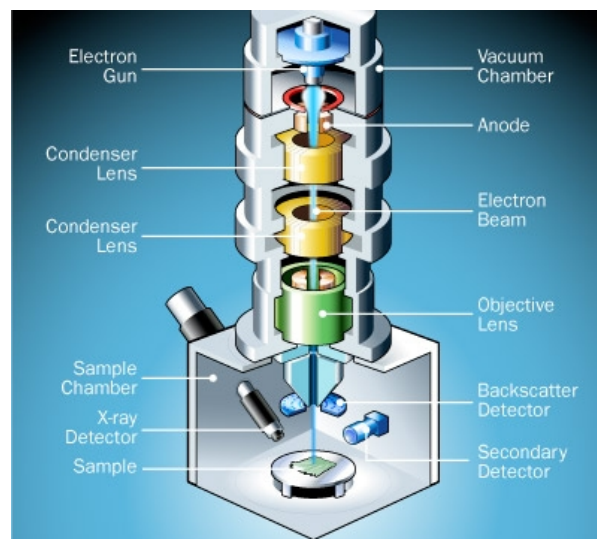


Figura 6.5: Schema interno di una SEM. La colonna da cui proviene il fascio e la camera portacampione sono mantenute in alto vuoto così da evitare *scattering* involontario tra gli elettroni del fascio (e quelli rivelati) con eventuali molecole presenti in atmosfera.





# Capitolo 7

## Misure di caratterizzazione fotoelettrochimica

Utilizzando l'apparato per le misure fotoelettrochimiche, sono stati registrati gli spettri della fotocorrente, sono state fatte misure di impedenza (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*, EIS), l'analisi Mott-Schottky e le misure ciclovoltammetriche (CVP).

### 7.1 Spettroscopia di impedenza

La spettroscopia di impedenza, detta anche EIS (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*), è una tecnica che consente di caratterizzare sistemi elettrochimici. Essa consiste nello stimolare il sistema di interesse con un segnale di tensione alternato, tipicamente sinusoidale, variandone la frequenza in un *range* elevato, di solito da 0,1 Hz a 100 kHz, e misurare la risposta in corrente o in tensione. Se l'ampiezza del segnale applicato non è elevata, allora il sistema risponde, con buona approssimazione, in maniera lineare, rendendo possibile l'utilizzo della legge di Ohm, data dall'Eq. 7.1:

$$Z(\omega) = \frac{\Delta V(\omega)}{I(\omega)} \quad (7.1)$$

dove  $Z(\omega)$  è la funzione risposta del sistema, ovvero l'impedenza. Quest'ultima è in generale un numero complesso con modulo e fase, la quale rappresenta lo *shift* rispetto al segnale applicato. Entrambe le grandezze dipendono dalla frequenza del segnale applicato; variando  $\omega$  si ottiene dunque l'andamento dell'impedenza con la frequenza. Per rappresentare graficamente tale dipendenza funzionale vengono utilizzati due tipi di diagrammi diversi: nei diagrammi di Nyquist viene graficata la parte immaginaria dell'impedenza in funzione della parte reale; questo consente di dare una prima interpretazione qualitativa della risposta del sistema anche se viene persa la dipendenza delle grandezze dalla frequenza. Per ovviare al problema vengono utilizzati i grafici di Bode,

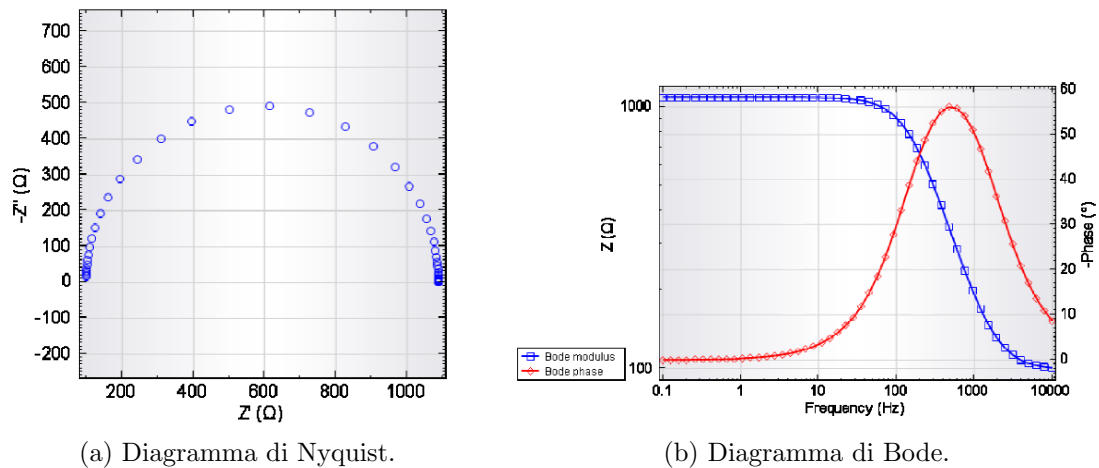


Figura 7.1: Rappresentazioni cartesiane dei dati di una spettroscopia di impedenza.

che mostrano proprio l'andamento del modulo dell'impedenza e della fase in funzione della frequenza. Un esempio di questi diagrammi viene dato in figura Fig. 7.1 [20]. L'interpretazione di questi dati dipende dal modello di circuito equivalente che viene ipotizzato per rappresentare il comportamento della cella elettrochimica quando è sottoposta a piccoli stimoli esterni di tensione alternata. Nella sezione successiva viene esposto uno dei modelli più frequentemente usati per modellizzare gli elettrodi nanostrutturati.

### 7.1.1 Circuito equivalente

La caratterizzazione di sistemi elettrochimici attraverso misure di spettroscopia di impedenza richiede l'interpretazione dei dati ottenuti con l'utilizzo di modelli appropriati. Questi modelli circuitali vengono costruiti attraverso l'impiego di semplici elementi passivi come resistenze, capacità o induttanze, collegate fra loro in serie o parallelo. Ogni modello costruito ha una risposta diversa quando sottoposto a segnali esterni; l'obiettivo è quello di trovare il circuito la cui funzione di risposta (ovvero l'impedenza) sia il più possibile uguale a quella del sistema sotto esame. Per fare questo, una volta ipotizzato il modello, viene eseguito un fit sui dati misurati per vedere se effettivamente l'ipotesi fatta è compatibile o meno; dal fit inoltre si ricavano anche i valori di resistenza, capacità o induttanza che compongono il circuito. Ogni elemento che viene utilizzato ha un significato preciso e modella un fenomeno fisico diverso; di seguito viene spiegato quello degli elementi comuni:

- **Resistenza** L'impedenza di un resistore è semplicemente  $Z_R = R$ , non dipende dalla frequenza e non presenta la parte immaginaria. Di conseguenza la corrente che passa attraverso è sempre in fase con la tensione applicata ai suoi capi. In generale, questo elemento viene utilizzato per rappresentare la resistenza dell'elettrolita,

del semiconduttore o dei contatti interni alla cella. Quando è posto in parallelo ad un condensatore rappresenta invece la resistenza presente all'interfaccia semiconduttore/elettrolita, attraverso la quale avviene il trasporto di carica a seguito delle reazioni di ossidazione e riduzione. Ci sono due condizioni in cui il valore di tale resistenza può risultare molto elevato: la prima è quando, a campione illuminato, è presente una certa difficoltà nel trasferimento di carica dall'elettrolita al semiconduttore e questo suggerisce una certa lentezza delle reazioni di ossido-riduzione sull'interfaccia; la seconda è quando il campione non è illuminato, dato che, in questo caso, le cariche libere non sono proprio presenti sull'interfaccia del semiconduttore. Nel diagramma di Nyquist questo elemento è rappresentato da una retta orizzontale coincidente con l'asse  $x$ , data l'assenza della parte immaginaria;

- **Capacità** L'impedenza di un condensatore è  $Z_C = 1/j\omega C$  ed ha solo la parte immaginaria. All'aumentare della frequenza la sua impedenza tende a diminuire e quindi per alte frequenze il suo contributo è trascurabile. La corrente che passa attraverso questo elemento risulta sfasata di  $90^\circ$  rispetto alla tensione applicata ai suoi capi. Come visto in precedenza, questo elemento è utilizzato per modellare le interfacce semiconduttore/elettrolita. Nel diagramma di Nyquist questo elemento è rappresentato da una retta verticale coincidente con l'asse  $y$ , data l'assenza della parte reale;
- **Constant Phase Element (CPE)** Utilizzare un condensatore ideale per modellare i fenomeni elettrochimici che avvengono sulle varie interfacce presuppone che le superfici sotto esame siano omogenee e piatte. Ovviamente non è così nella maggior parte dei casi, ancor più quando si utilizzano elettrodi porosi. La mancanza di omogeneità della superficie viene modellata attraverso un cosiddetto CPE, la cui impedenza è  $Z_Q = 1/Y_Q(j\omega)^n$ , dove  $Y_Q$  è l'ammettenza di un condensatore ideale e  $n$  è una costante empirica, che va da 0 a 1. Quando  $n=1$  un CPE si riduce ad un condensatore ideale, mentre se  $n=0$  rappresenta un resistore. Nel diagramma di Nyquist l'impedenza  $Z_Q$  è rappresentata come una retta inclinata, mentre in quelli di Bode si osserva che la fase, per frequenze basse, non arriva mai a  $90^\circ$ . Giustificare dal punto di vista teorico l'utilizzo di un CPE rispetto a un condensatore ideale è abbastanza complicato. In genere, il suo utilizzo risulta appropriato ogni volta che un sistema mostra fenomeni di rilassamento. Si noti che  $|Z_Q| \rightarrow \infty$  quando  $\omega \rightarrow 0$ , mostrando il comportamento di un'interfaccia polarizzabile ideale. A frequenze finite, invece, sono presenti effetti dissipativi che vengono imputati alla microporosità dell'interfaccia dell'elettrodo e alla conduttività della soluzione elettrolitica [21].

Il modello di circuito più semplice utilizzabile per modellare la risposta di una cella elettrochimica con elettrodo a superficie piana è quello RC serie, in cui la resistenza tiene conto dei contributi resistivi dell'elettrolita, del substrato e dei contatti, mentre

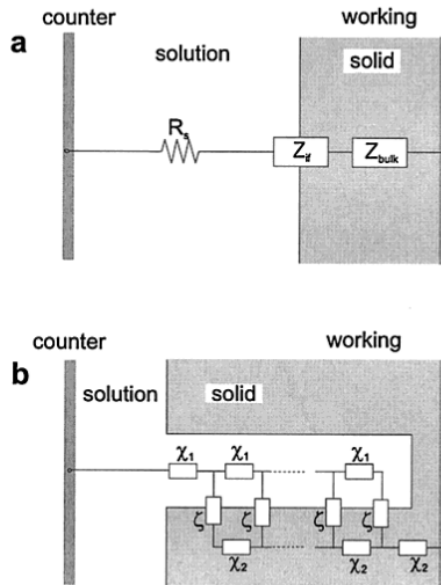


Figura 7.2: Schemi generali di circuiti equivalenti; nell'immagine (a) è riportato lo schema per un elettrodo compatto, mentre nella (b) quello utilizzato per elettrodi porosi.

la capacità tiene conto degli effetti di polarizzazione descritti nei capitoli precedenti all'interfaccia semiconduttore/elettrolita. La fase dell'impedenza è quindi  $\approx 0^\circ$  a frequenze elevate, mostrando un comportamento tipicamente resistivo, mentre sale fino a  $90^\circ$  a frequenze basse, dove il comportamento è puramente capacitivo. Per gli elettrodi porosi la situazione è differente: se si ipotizza che la geometria dell'elettrodo sia quella a colonna di nanoparticelle allora vengono utilizzate le cosiddette linee di trasmissione come circuito equivalente, altrimenti viene utilizzata semplicemente una configurazione RQ serie o R in serie a un RQ parallelo. Un esempio di linee di trasmissione è mostrato in Fig 7.2. Negli elettrodi porosi le due fasi (l'elettrolita e il semiconduttore) sono molto mischiati su scale di lunghezza nanometriche. Come si vede nella Fig. 7.2b, la corrente può scorrere parallelamente sia nell'elettrolita che nel semiconduttore; inoltre può anche scorrere in direzione perpendicolare rispetto all'interfaccia interna a causa delle varie reazioni elettrochimiche e del caricamento capacitivo. Proseguendo in direzione parallela all'interfaccia gli unici elementi presenti sono resistori, mentre lungo la direzione parallela ci possono essere sia resistori che capacitori (o CPE). Secondo quanto riportato nella referenza [21], il circuito più adatto per rappresentare questo tipo di sistemi è quello presente in Fig. 7.3, ovvero una serie di blocchi collegati in parallelo costituiti da resistenze e CPE a loro volta connessi in parallelo. La resistenza  $r_1$  è la resistenza presente lungo il canale dovuta all'elettrolita; in questo modello si assume che la fase solida abbia una conducibilità molto più alta così da poter trascurare il suo contributo resistivo. La resistenza  $r_3$  tiene invece conto del trasporto di carica che avviene all'interfaccia a causa

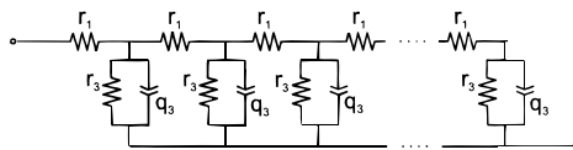


Figura 7.3: Modello di circuito equivalente utilizzato per elettrodi porosi.

delle reazioni elettrochimiche che avvengono su di essa (riduzione e ossidazione). Infine è presente anche il CPE  $q_3$  che tiene conto degli effetti descritti sopra.

I dati ottenuti dalle misure sugli elettrodi sono stati analizzati utilizzando il programma *NOVA 2.0* della *AutoLab*. Una volta montato il fotoanodo nella cella elettrochimica, secondo la procedura descritta in precedenza, la prima misura effettuata è stata proprio quella di spettroscopia di impedenza. L'elettrodo, al buio, è stato sottoposto quindi a un segnale di tensione sinusoidale, facendo una scansione in frequenza da 100 kHz a 0,1 Hz, con 10 *step* per ogni decade; la RMS dell'onda è 0,01 V. Per ogni *step* è stata misurata la parte immaginaria e reale dell'impedenza dell'elettrodo, utilizzando il FRA interno al potenziostato.

## 7.2 Misure di capacità Mott-Schottky

Come descritto nei capitoli precedenti, l'analisi Mott-Schottky viene utilizzata, in generale, per determinare la densità degli atomi donori  $N_D$  e il potenziale di *flat band* tramite un fit lineare, utilizzando l'Eq. 2.22. Per misurare la capacità  $C_{SC}$  della regione spaziale di carica 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. Viene dunque eseguita una EIS per ogni valore di potenziale applicato, ottenendo il valore dell'impedenza della cella in funzione del potenziale applicato ad essa. Nell'ipotesi in cui il circuito equivalente che modella il comportamento della cella sia un semplice RC serie, l'impedenza allora è:

$$Z(\omega) = R - j \frac{1}{\omega C_{SC}} \quad (7.2)$$

Di conseguenza, misurando la parte immaginaria dell'impedenza in funzione della tensione applicata, si ottiene il valore di  $C_{SC}$  e graficando la curva  $1/C_{SC}^2$  in funzione di  $\phi_A$  si ottiene esattamente il grafico di Mott-Schottky. Le misure sono state fatte variando il potenziale applicato da -1 V a 1 V, suddividendo il *range* in 60 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 kHz, prendendo un solo valore per ogni decade.

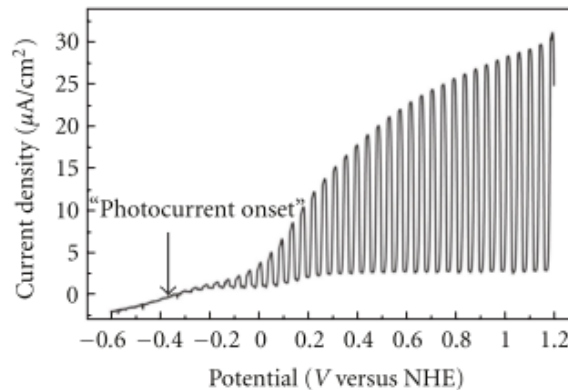


Figura 7.4: Esempio di ciclovoltammetria chopperata di un fotoanodo di materiale semiconduttore; viene inoltre mostrato il potenziale di *onset*.

### 7.3 Misure ciclovoltammetriche

Le ciclovoltammetrie sono misure molto semplici che consistono 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 (si veda Eq. 2.29). Per studiare qual è la differenza tra la corrente prodotta dalla cella quando non è illuminata (corrente di buio) e quella prodotta in condizioni di illuminazione viene utilizzato un *chopper*, che, posto davanti alla sorgente luminosa, consente in una sola misura di avere un'idea sia della corrente di buio sia della fotocorrente. Come già spiegato nei paragrafi precedenti, 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. Un esempio di ciclovoltammetria chopperata è mostrato in Fig. 7.4. Queste misure forniscono un'alternativa per il calcolo del potenziale di *flat band* quando si ha a che fare con elettrodi nanostrutturati [22]. Infatti, in questi casi, spesso le misure Mott-Schottky si rivelano inefficaci per il calcolo di questa grandezza, data la complicatezza del modello utilizzato per spiegare la geometria e i vari fenomeni che avvengono nel semiconduttore. In realtà, ciò che può essere misurato direttamente è il potenziale a cui inizia a generarsi la fotocorrente, ovvero  $\phi_{onset}$ , che in genere risulta shiftato di qualche decimo di volt positivamente rispetto a  $\phi_{FB}$  (si veda discussione nei capitoli precedenti). Riferendosi sempre alla Fig. 7.4, viene mostrata la posizione di  $\phi_{onset}$  a cui inizia a vedersi la differenza tra corrente di buio e fotocorrente. 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. In realtà queste misure possono essere influenzate da fenomeni transienti dovuti alla variazione più o meno veloce del potenziale, che può causare degli shift nel valore

vero di fotocorrente; è necessario dunque eseguire scansioni lente e con piccoli *step* di potenziale.

In questo lavoro le CVP sono state eseguite in un intervallo da -0,8 a 1 V (vs. Hg/HgO), con *step* di 0,0014 V e *scan rate* di 0,05 V/s; il chopper invece è stato fissato a 2 Hz.

## 7.4 Spettri di fotocorrente

La risposta spettrale di un fotoelettrodo può essere determinata misurando lo spettro di fotocorrente, ovvero la corrente generata dal fotoelettrodo in funzione della lunghezza d'onda della luce incidente. Durante la misura viene applicato un potenziale costante alla cella che consente di minimizzare il fenomeno di ricombinazione delle cariche che può avvenire sia nel bulk, sia sulla superficie del semiconduttore; tale potenziale non deve però essere troppo elevato da consentire l'elettrolisi delle molecole d'acqua, che causerebbe un aumento indesiderato della corrente di buio. Dallo spettro di fotocorrente è possibile ottenere l'efficienza di conversione dell'energia luminosa in corrente (IPCE) secondo l'Eq. 2.31. Dato che l'intensità incidente sul fotoelettrodo è generalmente abbastanza bassa, poichè risolta in lunghezza d'onda, bisogna tener conto anche della già citata corrente di buio, che può raggiungere valori non trascurabili rispetto a quella misurata in condizioni di illuminazione. Dunque, la fotocorrente deve essere riportata come la differenza tra la corrente misurata in condizioni di illuminazione meno quella misurata in condizioni di buio. Grazie alla presenza del lock-in questa operazione può essere fatta facilmente, dato che, per sua natura, questo strumento fornisce in *output* il segnale  $V_{pp}$  correttamente amplificato. La tensione  $V_{pp}$  rappresenta proprio la differenza tra la corrente prodotta in condizioni di illuminazione e in buio, ottenute chopperando la luce incidente (si veda Eq. 4.5). Attraverso questa misura spettroscopica è possibile capire se effettivamente l'aggiunta del vanadio permette la produzione di fotocorrente anche per energie dei fotoni incidenti minori dell'*energy gap* del  $\text{TiO}_2$ .

Durante la misura è necessario assicurarsi che la corrente raggiunga un valore stabile dopo ogni variazione di lunghezza d'onda incidente; il *software* LabVIEW che gestisce l'acquisizione dati consente di impostare il tempo di attesa prima della misura della fotocorrente dopo ogni *step* di lunghezza d'onda. Questo intervallo di tempo deve essere minimo cinque volte la costante di tempo impostata nel lock-in, per consentire al segnale di stabilizzarsi. La direzione di scansione migliore prevede la partenza da lunghezze d'onda più elevate (meno energetiche) verso quelle più piccole (più energetiche). Questa accortezza minimizza la possibilità che il campione modifichi la sua risposta durante la misura attraverso la creazione di stati elettronici di superficie. Le scansioni sono state quindi eseguite a partire da 800 nm fino a 200 nm, dividendo l'intervallo da 800 a 380 nm con il filtro *long pass filter*, che elimina le lunghezze d'onda al di sotto dei 400 nm,

e da 600 a 200 nm senza filtro. In Tab. 7.1 sono riportati i valori dei parametri di acquisizione utilizzati per misurare lo spettro di fotocorrente.

Tabella 7.1: Tabella riassuntiva dei parametri di acquisizione per gli spettri di fotocorrente.

Lock-in	<i>Exp</i>	10
	<i>Frequenza chopper</i>	5 Hz
	<i>Costante di tempo</i>	3 s
	<i>Sens</i>	100-500 mV
Parametri acquisizione	<i>Start <math>\lambda</math></i>	800 nm
	<i>Stop <math>\lambda</math></i>	200 nm
	<i>Step <math>\lambda</math></i>	5 nm
	<i>Acquisition rate</i>	1000 Hz
	<i>Pre measure time</i>	15000 ms
	<i>Measure time</i>	2500 ms
Cella	<i>Potential applied</i>	650 mV vs. Hg/HgO
	<i>Current range</i>	1-10 $\mu$ A



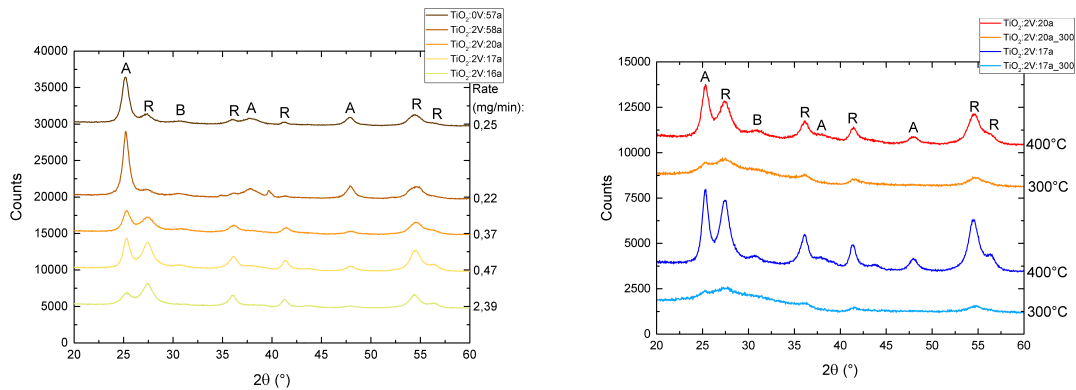
# Capitolo 8

## Risultati

### 8.1 Analisi XRD

Uno degli obiettivi principali di questo lavoro di tesi è stato quello di determinare quali sono i principali parametri di sintesi che più influenzano la struttura cristallina delle nanoparticelle. Lavori precedenti a questo, svolti col medesimo apparato sperimentale, avevano già tentato di rendere riproducibili e controllabili le quantità relative di anatase e rutilo presenti nelle nanoparticelle a seguito del trattamento termico. La difficoltà nel raggiungimento dell'obiettivo era però dovuta all'impossibilità di avere un controllo soddisfacente del flusso di ossigeno in camera durante l'evaporazione. Grazie all'aggiunta di un flussimetro nella linea di immissione dell'ossigeno nella camera, il problema è stato superato, rendendo possibile il controllo di tutti i parametri fondamentali di evaporazione, quali pressione della camera, flusso di elio e di ossigeno e il *rate* di evaporazione (controllato tramite la corrente passante nel crogiolo). Dunque, i campioni sono stati sintetizzati tutti con la stessa pressione e con i medesimi flussi; ciò che è stato modificato è invece il *rate* di evaporazione. Nella Fig. 8.1a sono mostrati i profili di diffrazione ottenuti dall'analisi XRD dei campioni di nanoparticelle. Nella Fig. 8.1b sono riportati i diffrattogrammi di due campioni, il  $TiO_2:2V:20a$  e  $TiO_2:2V:17a$ , trattati a temperature diverse. Dalla larghezza maggiore e dall'altezza minore dei picchi si può notare come alla temperatura di 300°C la cristallizzazione dei campioni è solo parziale, rimanendo per lo più amorfi, mentre a 400°C i picchi sono molto più stretti e alti, indice di una maggior quantità di strutture ordinate secondo un reticolo cristallino definito.

I diffrattogrammi sono stati analizzati utilizzando il *software* MAUD (*Materials Analysis Using Diffraction*), che elabora i dati basandosi sul metodo Rietveld. Quest'ultimo fa uso dei minimi quadrati per minimizzare la differenza tra il profilo di diffrazione teorico della specifica struttura cristallina e quello ottenuto sperimentalmente, affinando in maniera ricorsiva parametri del fit [23]. L'analisi condotta rimane comunque di carattere semi-quantitativo, in quanto, a causa della larghezza e sovrapposizione dei picchi,



(a) Diffrazioni dei campioni di nanoparticelle trattati a 400°C per 16 ore. Si noti la tendenza dell'intensità dei picchi dell'anatasio (A) a diminuire all'aumentare del *rate* di evaporazione; viceversa per i picchi del rutilo (R), la cui intensità aumenta con il *rate* di evaporazione. La brookite (B) è sempre presente in quantità minime.

(b) Dipendenza della cristallizzazione dei campioni dalla temperatura a cui viene effettuato il trattamento termico. A temperature inferiori il campione risulta prevalentemente amorfo, mentre con l'aumento della temperatura viene favorita la cristallizzazione.

Figura 8.1

i fit ottenuti con il programma mostrano un residuo abbastanza elevato e il picco della brookite spesso non viene ben rappresentato. Un esempio di fit è riportato in Fig. 8.2. Dall'analisi sono state ricavate le percentuali delle varie fasi cristalline anatasio, rutilo e brookite, riportate nella Tab. 8.1. Oltre ai campioni di nanoparticelle sintetizzati in questo lavoro, sono stati impiegati altri tre campioni. Due di questi, il  $TiO_2:0V:15a$  e  $TiO_2:4V:15a$  (il primo privo di vanadio e il secondo drogato intorno al 4%), mostrano una composizione cristallina in prevalenza rutilo, mentre il terzo è di nanoparticelle di  $TiO_2$  commerciali, con una composizione cristallina di anatasio puro (non drogato). Come si può vedere dai risultati ottenuti, appare chiara l'influenza del *rate* di evaporazione nel processo di formazione delle due fasi rutilo e anatasio. A parità di flusso di ossigeno presente in camera, se l'evaporazione degli atomi del materiale precursore avviene più lentamente, le nanoparticelle nucleano in un'atmosfera più ricca in ossigeno, o meglio, con un rapporto tra atomi di ossigeno e atomi di materiale precursore più elevato. Se invece l'evaporazione è più veloce, allora il rapporto tra le due quantità di atomi presenti in atmosfera è minore. La maggior abbondanza relativa di ossigeno nell'atmosfera in cui avviene la nucleazione promuove quindi la formazione della fase anatasio sulla fase rutilo. Nella Fig. 8.3 si può vedere distintamente il *trend* ascendente della percentuale di rutilo e quello discendente della percentuale di anatasio con il *rate* di evaporazione.

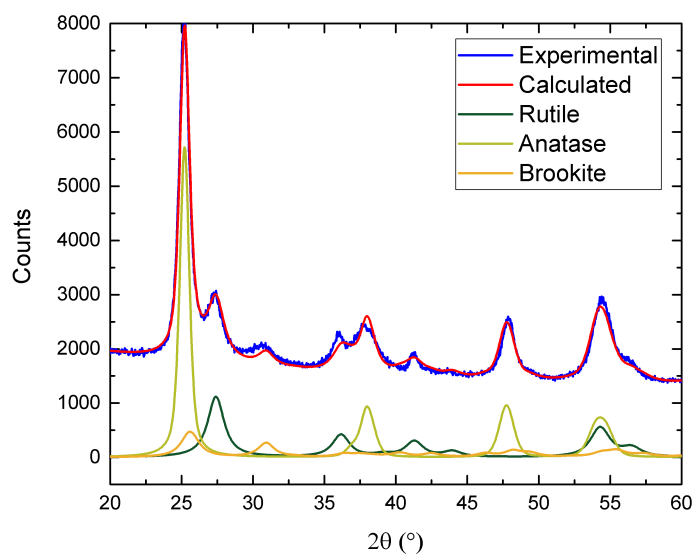


Figura 8.2: Fit ottenuto con l'analisi Rietveld del diffrattogramma del campione  $TiO_2:0V:57a$ .

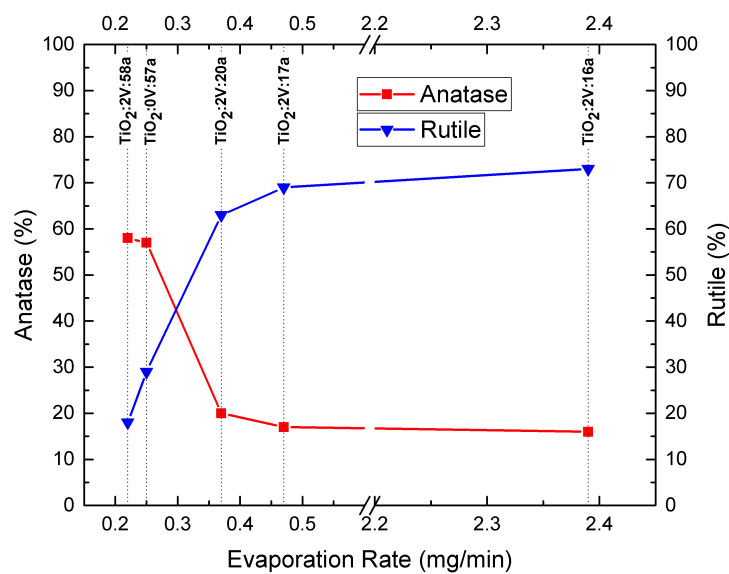


Figura 8.3: Dipendenza delle percentuali di rutilo e anatasio dal *rate* di evaporazione; risulta ben visibile l'aumento della percentuale di rutilo con il *rate* di evaporazione, viceversa per l'anatasio.

## 8.2 Morfologia e composizione

In Fig. 8.4 sono mostrate alcune immagini più rappresentative dei campioni di nanoparticelle ottenuti; la dimensione media del diametro delle nanoparticelle varia dai 10 ai 15 nm. Come affermato nel capitolo riguardante le caratteristiche del  $\text{TiO}_2$ , le nano-

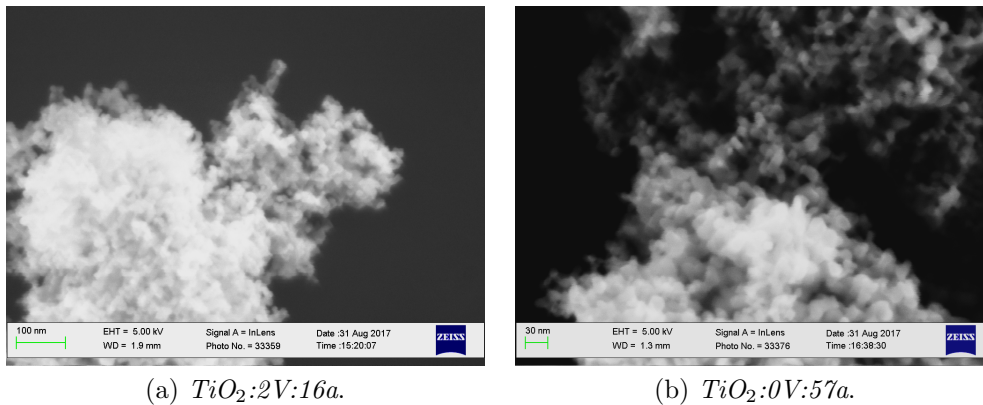


Figura 8.4: Immagini SEM di alcuni campioni di nanoparticelle.

particelle a maggioranza rutilo dovrebbero essere in media più grandi, mentre il vanadio dovrebbe invece diminuirne le dimensioni. L'osservazione diretta di questi effetti mediante l'uso di un microscopio elettronico risulta difficile a causa della natura isolante del materiale sotto esame, dovuta all'elevato *energy gap*; questo causa problemi di accumulo di carica quando il campione viene colpito dal fascio di elettroni e, di conseguenza, la carica in eccesso tende a deviare il fascio diminuendo la sua capacità risolutiva. Si è potuto quindi stimare solo il diametro medio delle nanoparticelle.

I dati ricavati dalla microanalisi (EDX) mostrano una composizione percentuale atomica ( $V/(V + Ti)$ ) intorno al 2% di vanadio rispetto al titanio. L'incertezza su questo valore, tipica dell'analisi EDX, è circa dell'1%.

Lo spessore dello strato di nanoparticelle depositato sui fotoanodi è stato valutato ponendo i vetrini di ITO di taglio rispetto al fascio di elettroni incidente. La Fig. 8.5 mostra le immagini SEM dello spessore dei vari fotoanodi. Attribuire uno spessore preciso allo strato di nanoparticelle depositate sul substrato di ITO è un'operazione tutt'altro che banale e potrebbe risultare persino fuorviante data la morfologia del sistema sotto esame. Come si vede chiaramente dalle immagini SEM, gli elettrodi risultano molto rugosi, con zone depresse e accumuli di materiale che arrivano a raddoppiare lo spessore locale. Quello che si può fare è dare una stima approssimativa della spessore, con un'incertezza non più piccola di  $0,5 \mu\text{m}$ . Nella Tab. 8.1 sono riportate le stime degli spessori dei singoli fotoanodi. La tecnica di preparazione dei fotoelettrodi elaborata in questo lavoro non permette di raggiungere spessori più uniformi e compatti di quelli ottenuti.

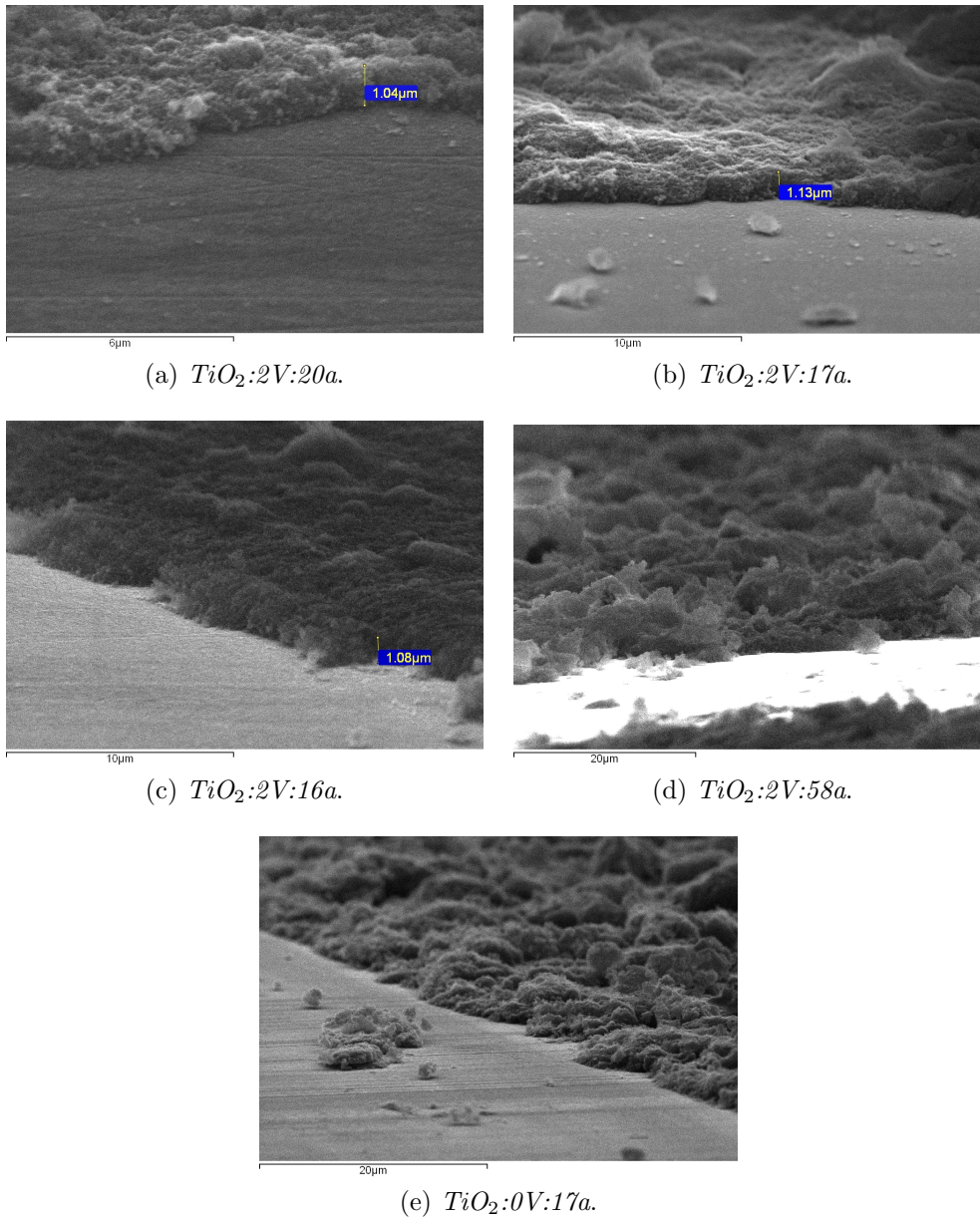
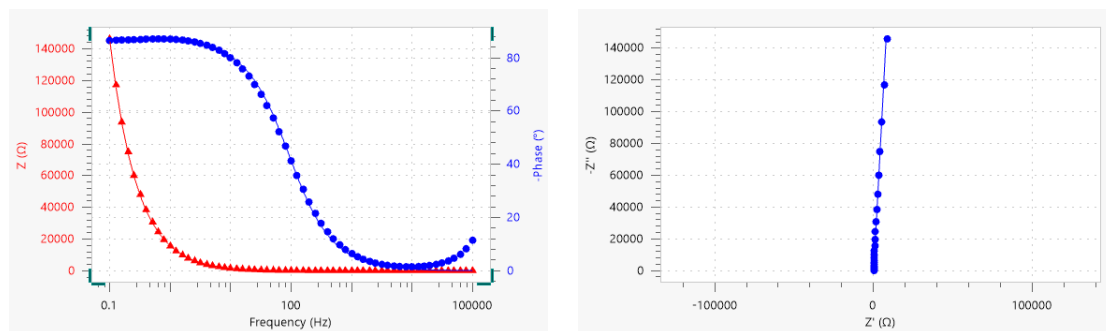


Figura 8.5: Immagini SEM dello spessore dei fotoanodi; le nanoparticelle, agglomerate in una struttura altamente porosa, si distinguono bene rispetto al substrato di ITO molto più liscio e privo di rugosità.

Certamente, l'elevata porosità che ne deriva è un fattore che influenza le prestazioni del fotoanodo: da una parte aumenta notevolmente la superficie disponibile per l'attività catalitica, a vantaggio dell'efficienza, ma dall'altra necessita l'adozione di un approccio più prudente al problema del trasporto di carica e del comportamento in condizioni di illuminazione e potenziale applicato, come già accennato nei precedenti capitoli e come si vedrà nell'analisi delle misure fotoelettrochimiche.

### 8.3 Misure fotoelettrochimiche

Il modello di circuito equivalente utilizzato per fittare i dati ottenuti dalle misure di spettroscopia di impedenza è un semplice RQ serie. Un esempio di fit è mostrato in Fig. 8.6. I valori di resistenza  $R$ , ammettenza  $Y_Q$  e del parametro  $n$  ottenuti dai fit



(a) Diagramma di Nyquist dell'elettrodo con il campione  $TiO_2:0V:57a$ .

(b) Diagramma di Bode dell'elettrodo con il campione  $TiO_2:0V:57a$ .

Figura 8.6

sono riportati in Tab. 8.2. I valori del parametro  $n$ , nella maggior parte dei casi, si discostano dall'unità, confermando la non idealità del capacitore che modella l'interfaccia semiconduttore/elettrolita. Provando a inserire inoltre un resistore in parallelo al CPE, i valori di resistenza di questo elemento ottenuti dal fit sono dell'ordine dei  $T\Omega$ , concludendo quindi che, in condizioni di buio, non vi è trasporto di carica attraverso l'interfaccia semiconduttore/elettrolita.

Nella Fig. 8.7 sono riportate le misure Mott-Schottky con i relativi fit lineari nell'intervallo 0,3-0,6 V. Come si può vedere dai grafici ottenuti, l'intercetta sull'asse delle  $x$  è molto diversa da campione a campione; di conseguenza, basandosi sul modello ad elettrodo piatto, anche il potenziale di *flat band*  $\phi_{FB}$  varia molto. Non è possibile inoltre rilevare alcun *trend* nel suo andamento, nè con la composizione dei campioni nè con la struttura cristallina. Si può affermare quindi che il modello a elettrodo piatto non è certamente applicabile in questo caso. Un discorso diverso invece vale per la densità di donori  $N_D$ . La Tab. 8.3 riassume i valori di  $N_D$  calcolati per ogni campione, utilizzando

Tabella 8.1: Riassunto delle caratteristiche principali dei campioni analizzati. La nomenclatura dei campioni segue questo modello:  $TiO_2:xV:ya$ , dove  $x$  indica la percentuale atomica di vanadio e  $y$  la percentuale di anatasio. (\*) questo campione è stato acquistato da *Sigma Aldrich*, nanopolvere di anatasio con dimensione delle nanoparticelle di 25 nm.

Nome campione	Sigla interna	Vanadio (at. %)	Anatasio (%)	Rutilo (%)	Brookite (%)	Rate (mg/min)	Spessore ( $\mu\text{m}$ )
$TiO_2:0V:15a$	<i>Ti_84</i>	0	15	76	9		
$TiO_2:0V:57a$	<i>Ti_108</i>	0	57	29	14	0,25	2,0
$TiO_2:0V:100a^*$	<i>Ti_comm</i>	0	100	0	0		1,5
$TiO_2:2V:58a$	<i>TiV_107</i>	2	58	18	24	0,22	1,5
$TiO_2:2V:20a$	<i>TiV_103</i>	2	20	63	17	0,37	1,0
$TiO_2:2V:17a$	<i>TiV_104</i>	2	17	69	14	0,47	1,0
$TiO_2:2V:16a$	<i>TiV_106</i>	2	16	73	11	2,39	1,0
$TiO_2:4V:15a$	<i>TiV_87</i>	4	15	76	9		

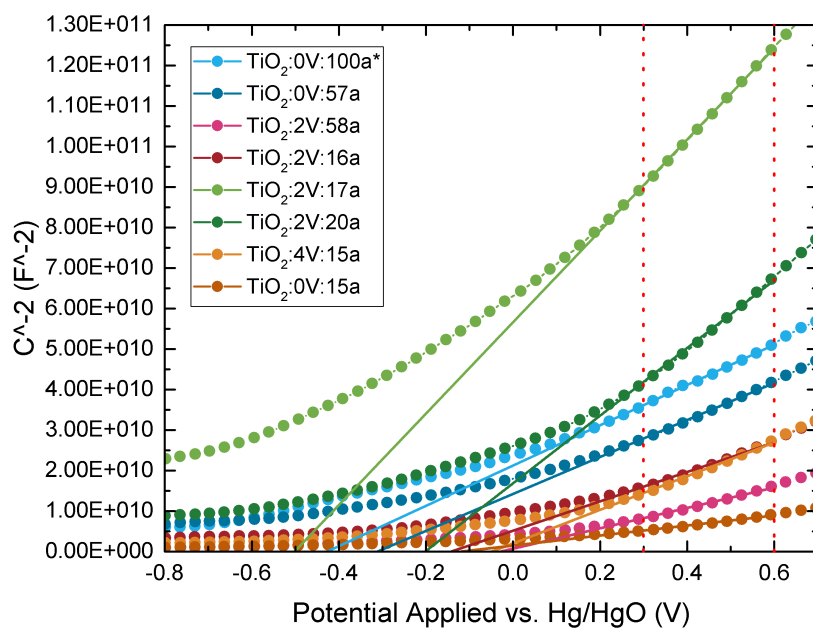


Figura 8.7: Grafici Mott-Schottky con relativo fit tra 0,3 e 0,6 V.

Tabella 8.2: Tabella riassuntiva dei valori degli elementi circuitali utilizzati per i fit della spettroscopia di impedenza.

Elettrodo	R ( $\Omega$ )	$Y_Q$ ( $\mu S$ )	$n$
<i>TiO<sub>2</sub>:2V:20a</i>	153	15,3	0,89
<i>TiO<sub>2</sub>:2V:17a</i>	117	7,01	0,92
<i>TiO<sub>2</sub>:2V:16a</i>	361	21,3	0,93
<i>TiO<sub>2</sub>:2V:58a</i>	405	30,8	0,91
<i>TiO<sub>2</sub>:0V:57a</i>	197	10,8	0,97
<i>TiO<sub>2</sub>:0V:100a*</i>	1060	14,9	0,87
<i>TiO<sub>2</sub>:4V:15a</i>	120	37,9	0,89
<i>TiO<sub>2</sub>:0V:15a</i>	220	22,2	0,98

come costante dielettrica relativa quella dell'ITO  $\varepsilon_r^{ITO} = 9,8$  e come area quella dell'elettrodo a contatto con l'elettrolita, ovvero  $0,79 \text{ cm}^2$  ( $0,5 \text{ cm}$  è il raggio della finestra circolare del portacampione). Benchè la deviazione standard risulti abbastanza elevata,

Tabella 8.3: Tabella riassuntiva dei valori della densità di donori  $N_D$  ottenuti dalla pendenza della retta di fit nel grafico Mott-Schottky.

Elettrodo	$N_D$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$\phi_{onset}$ (V)
<i>TiO<sub>2</sub>:2V:20a</i>	$3,1 \times 10^{20}$	-0,38
<i>TiO<sub>2</sub>:2V:17a</i>	$2,3 \times 10^{20}$	-0,39
<i>TiO<sub>2</sub>:2V:16a</i>	$7,2 \times 10^{20}$	-0,36
<i>TiO<sub>2</sub>:2V:58a</i>	$1,0 \times 10^{21}$	-0,51
<i>TiO<sub>2</sub>:0V:57a</i>	$5,6 \times 10^{20}$	-0,50
<i>TiO<sub>2</sub>:0V:100a*</i>	$5,2 \times 10^{20}$	-0,43
<i>TiO<sub>2</sub>:4V:15a</i>	$6,1 \times 10^{20}$	-0,34
<i>TiO<sub>2</sub>:0V:15a</i>	$2,2 \times 10^{20}$	-0,50
Media	$7,7 \times 10^{20} \pm 6 \times 10^{20}$	

l'ordine di grandezza di  $N_D$  è compatibile con quello riportato in letteratura di  $N_D^{ITO} = 5,0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  [24, 4]. In effetti, nel modello di elettrodo nanostrutturato a colonna di nanoparticelle, la regione di carica spaziale si estende per la maggior parte all'interno del substrato conduttivo di ITO; di conseguenza, modificando il potenziale applicato, secondo l'Eq. 2.21, viene modificato proprio lo spessore della regione di carica spaziale dell'ITO, rendendo possibile il calcolo di  $N_D^{ITO}$ . Nel caso in cui il modello di elettrodo nanostrutturato sia invece il secondo descritto sempre nei paragrafi relativi, il discorso



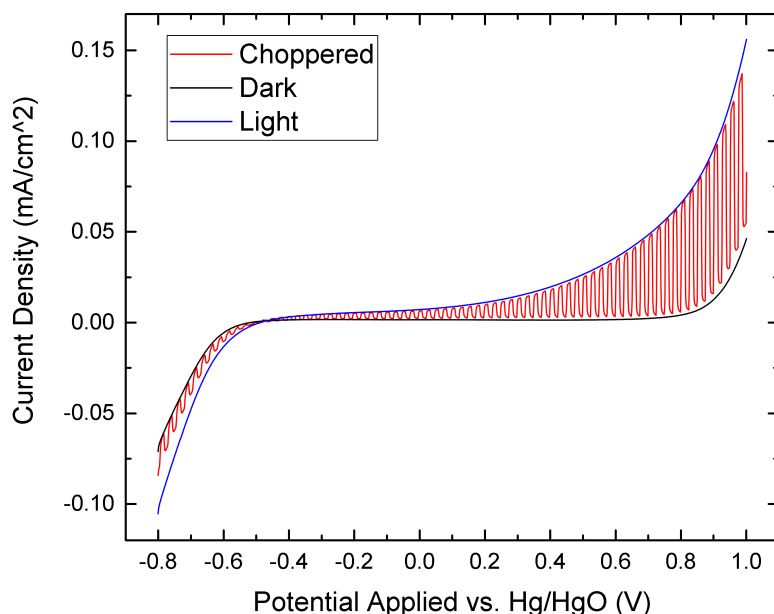


Figura 8.8: Ciclovoltammetria chopperata, con illuminazione continua e in buio del fotoanodo del campione  $TiO_2:2V:58a$ .

rimane invariato: dato che il fit è stato eseguito in un intervallo di potenziale positivo, la regione di carica spaziale penetra nell'ITO, riconducendosi al caso precedente. Nella Fig. 8.8 è mostrato un esempio di CVP chopperata assieme alle relative CVP misurate in condizioni di buio e di illuminazione continua per uno dei fotoanodi preparati in questo lavoro. I valori di  $\phi_{onset}$  ottenuti sono mostrati in Tab. 8.3. Anche in questo caso, non è possibile trovare un *trend* che segua la percentuale di drogante o la struttura cristallina. Valori tipici di questa grandezza vengono riportati nella referenza [25]. I voltammogrammi degli altri campioni ottenuti senza il *chopper* vengono riportati nel paragrafo successivo, assieme ai relativi spettri di fotocorrente.

## 8.4 Spettri di fotocorrente

Nella Tab. 8.1 sono riassunti tutti i campioni testati nell'apparato per misure fotoelettrochimiche. I fotoanodi dei tre campioni non sintetizzati in questo lavoro sono stati preparati con la stessa tecnica degli altri. Nella Fig. 8.9 sono mostrati gli spettri di fotocorrente di tutti i campioni, normalizzati per lo spettro incidente della lampada, così da ottenere lo spettro di efficienza di conversione dato dall'Eq. 2.31. La regione

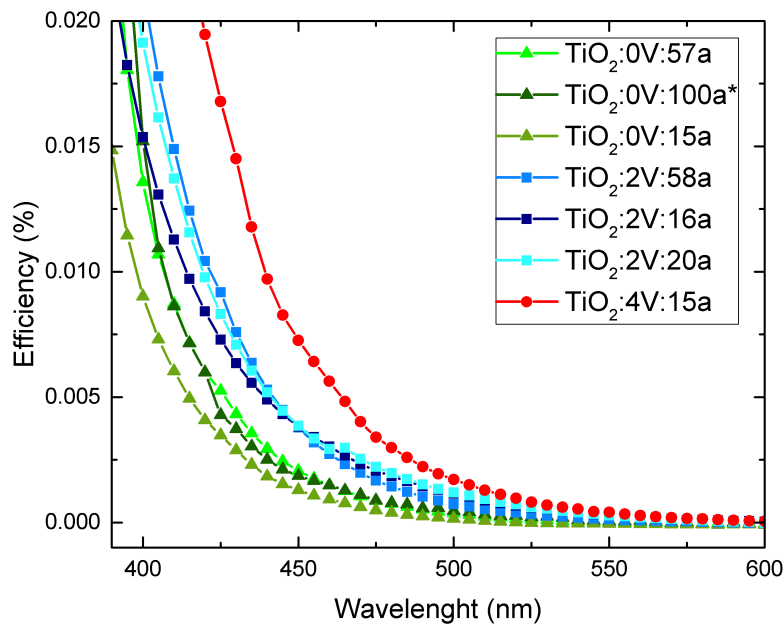
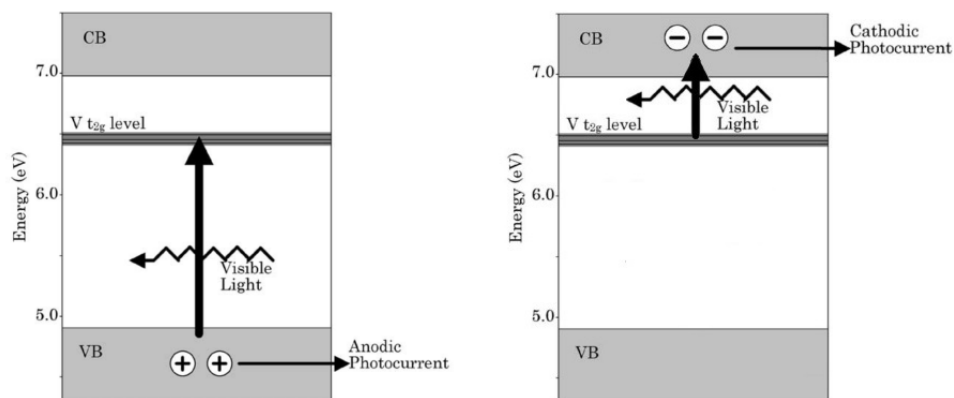


Figura 8.9: Confronto fra gli spettri di fotocorrente nella regione della radiazione visibile ( $\lambda > 390$  nm).

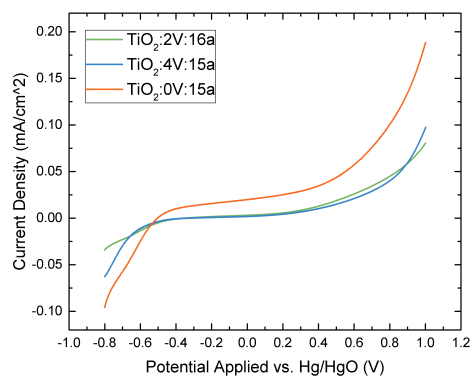
spettrale in cui è interessante notare le differenze negli spettri è quella a  $\lambda > 390$  nm, che corrisponde al valore dell'*energy gap* del  $\text{TiO}_2$  puro (3,2 eV per l'anatasio). Da un primo confronto si può chiaramente notare come i campioni non drogati mostrino un'efficienza minore rispetto a quelli drogati vanadio; inoltre, fra questi, è possibile vedere come il campione più drogato abbia un'efficienza maggiore rispetto a quelli meno drogati. Questo risultato dimostra che l'aggiunta di vanadio come elemento drogante, almeno fino a un 4%, aumenta la fotocorrente prodotta nella regione visibile dello spettro solare, indipendentemente dalla struttura cristallina del campione. La spiegazione certamente più plausibile a questo fenomeno è data attraverso l'introduzione di livelli energetici interni all'*energy gap* del  $\text{TiO}_2$  che consentono transizioni dei portatori di carica o dalla banda di valenza ai livelli interni al *band gap* o da questi alla banda di conduzione con energie dei fotoni incidenti minori dell'energia dell'*energy gap*. Secondo il meccanismo descritto da Umebayashi et al. [13], se l'elemento drogante è il vanadio, gli elettroni, quando eccitati da fotoni con energia di poco inferiore all'*energy gap*, transiscono nei livelli localizzati del vanadio lasciando lacune nella banda di valenza responsabili della fotocorrente. Secondo quanto riportato invece da Rossi et al. [26] il meccanismo sarebbe sostanzialmente diverso: gli elettroni presenti sugli stati localizzati del vanadio, quando



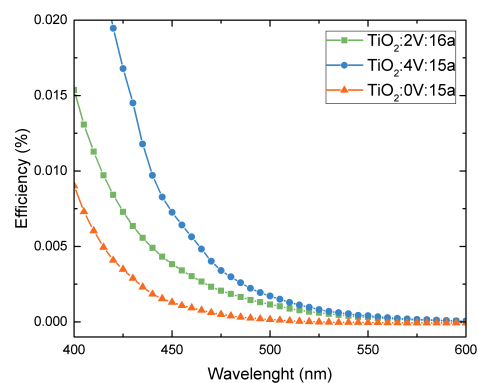
(a) Diagramma a bande del  $\text{TiO}_2$  drogato vanadio e meccanismo di produzione di fotocorrente secondo Umebayashi. (b) Meccanismo di produzione di fotocorrente secondo il modello di Rossi et al.

Figura 8.10

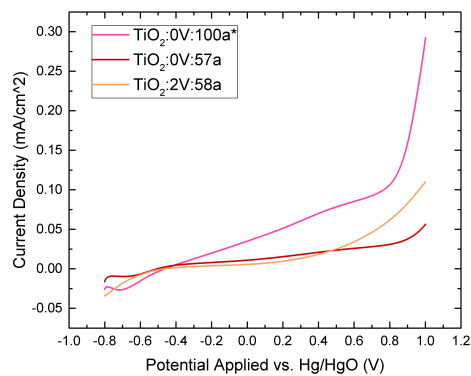
fotoeccitati da luce visibile, passano in banda di conduzione e da qui o vengono catturati sui siti trappola associati al titanio o, in presenza di un potenziale applicato, estratti attraverso il *back contact* di ITO, generando fotocorrente. In Fig. 8.10a è mostrato il meccanismo di produzione di fotocorrente anodica descritto da Umebayashi, mentre in Fig. 8.10b è mostrato quello descritto da Rossi et al. Nella Fig. 8.11 vengono mostrati gli spettri di fotocorrente, sempre normalizzati allo spettro incidente, raggruppando i campioni per struttura cristallina e percentuale di drogaggio. Vengono inoltre riportate le rispettive CVP. Dal confronto degli spettri di efficienza con i relativi voltammogrammi si nota da una parte che il vanadio aumenta l'efficienza di conversione nella regione dello spettro visibile (Fig. 8.11b-d), sia per i campioni a maggioranza rutilo sia per quelli a maggioranza anatasio, mentre dall'altra tende a diminuire la fotocorrente prodotta in condizioni di luce bianca (Fig. 8.11a-c), sia nel caso del rutilo sia, ma in maniera meno evidente, nel caso dell'anatasio. Questo comportamento potrebbe essere imputabile all'azione di ricombinazione indotta dai livelli energetici del vanadio introdotti nell'*energy gap* della  $\text{TiO}_2$  a seguito del drogaggio. Inoltre è possibile osservare che, indipendentemente dalla quantità di drogante, all'aumentare della percentuale di anatasio aumenta anche la fotocorrente prodotta in condizione di luce bianca; questo conferma, come già accennato precedentemente, la maggior reattività catalitica dell'anatasio. Gli ultimi due grafici (Fig. 8.11e-f) mostrano il comportamento abbastanza simile dei tre campioni drogati al 2% vanadio, indipendentemente dalla struttura cristallina.



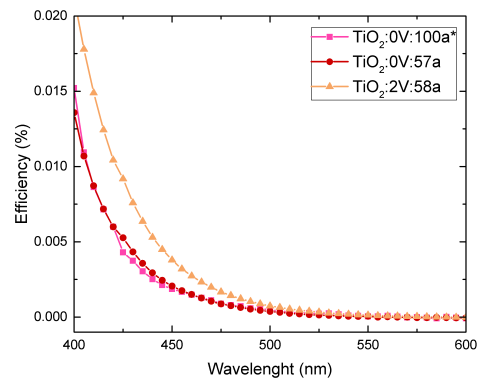
(a) CVP dei campioni in prevalenza rutilo.



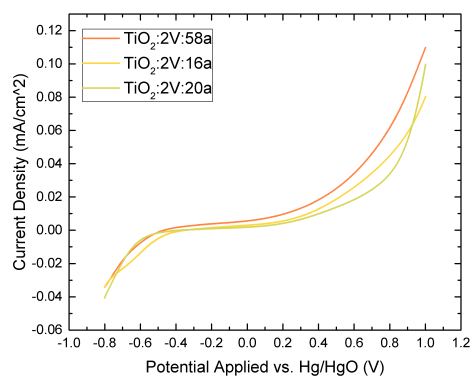
(b) Spettri di efficienza dei campioni in prevalenza rutilo.



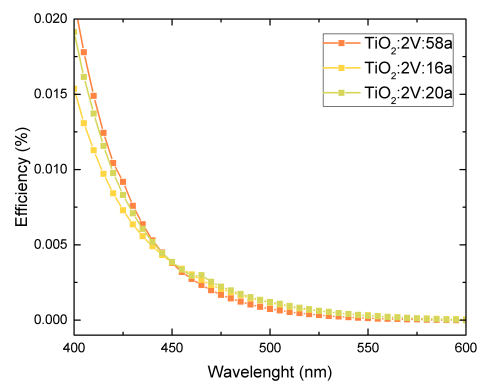
(c) CVP dei campioni in prevalenza anatasio.



(d) Spettri di efficienza dei campioni in prevalenza anatasio.



(e) CVP dei campioni a composizione mista.



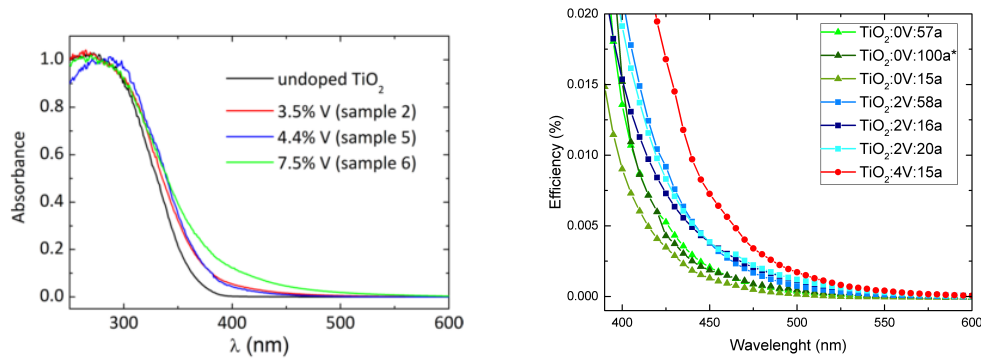
(f) Spettri di efficienza dei campioni a composizione mista.

Figura 8.11: Confronto tra gli spettri di efficienza e le relative CVP.

# Capitolo 9

## Conclusioni

Il lavoro svolto per questa tesi è articolato in due fasi: nella prima è stata dimostrata la dipendenza della struttura cristallina delle nanoparticelle di V:TiO<sub>2</sub> dalla velocità di evaporazione del materiale precursore, mentre nella seconda è stato dimostrato come, grazie al vanadio, è possibile estendere l'attività fotocatalitica della TiO<sub>2</sub> verso l'intervallo spettrale della luce visibile. Per la sintesi delle nanoparticelle è stata utilizzata la tecnica della Condensazione in Gas Inerte (IGC), con l'aggiunta di un flusso di ossigeno in camera durante la fase di nucleazione, così da ottenere nanoparticelle già parzialmente ossidate. Grazie al controllo di tutti i parametri principali dell'evaporazione, quali la pressione, i flussi di elio e ossigeno e la corrente passante nel crogiuolo, è stato possibile ottenere nanoparticelle a contenuto crescente di anatasio al diminuire della velocità di evaporazione (viceversa per il rutilo). Le nanoparticelle sono poi state utilizzate per realizzare i fotoanodi da testare nell'apparato per misure fotoelettrochimiche. La tecnica di preparazione dei fotoanodi è stata elaborata durante questo lavoro, ottenendo risultati soddisfacenti solo dopo svariati tentativi. Le prestazioni dei fotoanodi sono state misurate con un apparato sperimentale assemblato e messo a punto appositamente per questo lavoro, in grado di svolgere misure di fotocorrente risolte in lunghezza d'onda; è stata inoltre sviluppata la relativa procedura di elaborazione dati. Il risultato più interessante ottenuto dalle misure spettroscopiche riguarda l'aumento dell'efficienza di conversione della V:TiO<sub>2</sub> nella regione visibile dello spettro luminoso. È interessante confrontare questi risultati con quelli ottenuti da Rossi et al. [14] riguardanti misure di assorbimento nel *range* del visibile e ultravioletto su campioni di nanoparticelle di TiO<sub>2</sub> drogate vanadio e non. In Fig. 9.1a è riportato il grafico dell'assorbanza da loro ottenuto al variare della percentuale del materiale drogante, da confrontare con quello di efficienza ottenuto in questo lavoro (Fig. 9.1b). Dal confronto si nota che all'aumentare della percentuale di vanadio aumenta sia l'assorbanza sia l'efficienza di conversione nel *range* del visibile. Rimane tuttavia da stabilire quale sia il meccanismo alla base di questi fenomeni, se quello proposto da Umebayashi [13] et al. o quello proposto da Rossi [26] et al. Secondo il primo la transizione stimolata da fotoni visibili è quella di un elettrone dalla banda di



(a) Assorbanza nella regione del visibile e vicino UV di nanoparticelle di TiO<sub>2</sub> drogate con diverse percentuali di vanadio. Le curve sono normalizzate all'unità per  $\lambda = 280$  nm.

(b) Spettri di efficienza nel *range* del visibile al variare della concentrazione di vanadio.

Figura 9.1

valenza ad uno stato localizzato del vanadio interno all'*energy gap* della TiO<sub>2</sub>; l'eventuale applicazione di un potenziale porterebbe quindi a una corrente sostenuta da lacune in banda di valenza, seguita da un aumento dell'ossidazione di sostanze adsorbite sulla superficie. Nel secondo modello, invece, la transizione stimolata (sempre da radiazione visibile) è quella di un elettrone dal livello donore del vanadio nell'*energy gap* alla banda di conduzione; questo causerebbe un aumento di elettroni in banda di conduzione che potrebbe avviare reazioni di riduzione sulla superficie del materiale in presenza di opportune specie riducibili. Misure non svolte in questo lavoro, ma in parallelo all'Università di Ferrara, rivelano che sotto luce visibile ( $\lambda > 400$  nm) i campioni di nanoparticelle di V:TiO<sub>2</sub> dispersi in soluzione acquosa non mostrerebbero alcuna differenza nell'attività di ossidazione dell'acqua rispetto a quelli non drogati. Viceversa, nelle stesse condizioni di illuminazione, sarebbe osservabile una seppur lenta riduzione di nitrogruppi appositamente aggiunti in soluzione. Questo comportamento sembrerebbe confermare il secondo modello proposto.

Concludendo, il drogaggio della TiO<sub>2</sub> con vanadio, almeno fino a quando non si eccedono concentrazioni atomiche intorno al 4%, oltre a modificare le proprietà ottiche, migliora l'efficienza di conversione (IPCE) nel *range* della luce visibile. In questo caso, gli atomi donori introdotti non sembrerebbero indurre una ricombinazione di carica tale da inibirne totalmente il trasporto. Viceversa, i risultati ottenuti dalle ciclovoltammetrie in condizioni di luce bianca (UV e visibile), non consentono di affermare un miglioramento generale delle prestazioni, dato che la fotocorrente totale prodotta dai campioni drogati sarebbe minore di quella dei campioni non drogati; tuttavia questo potrebbe

essere solo un problema di trasporto di carica eliminabile ingegnerizzando propriamente il materiale.





# Bibliografia

- [1] A. Fujishima, K Honda: *Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode*, Nature, 238 (1972) 37-38.
- [2] M. Anpo, M. Takeuchi: *The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation*, Journal of Catalysis, 216 (2016) 505-516.
- [3] J. Reichman: *The current-voltage characteristics of semiconductor-electrolyte junction photovoltaic cells*, Appl. Phys. Lett. 36 (1980) 574-577.
- [4] Roel van de Krol, Michael Grätzel: *Photoelectrochemical Hydrogen Production*, Springer, 2012.
- [5] WB Albery, PN Barlett, J Electrochem Soc, 131 (1984) 315.
- [6] J. Bisquert, P. Bogdanoff, A. Zaban: *Modelling the electric potential distribution in the dark in nanoporous semiconductor electrodes*, Journal of Solid State Electrochemistry, 3 (1999) 337-347.
- [7] I. Cesar, K. Sivula, A. Kay, Radek Zboril, M. Grätzel: *Influence of Feature Size, Film Thickness, and Silicon Doping on the Performance of Nanostructured Hematite Photoanodes for Solar Water Splitting*, J. Phys. Chem, 113 (2009) 772-782.
- [8] R. Jaiswal, N. Patel, D. Kothari, A. Miotello: *Improved visible light photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> co-doped with Vanadium and Nitrogen*, Applied Catalysis B: Environmental, 126 (2012) 47-54.
- [9] A. Linsebigler, J. Yates, G. Lu: *Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results*, Chemical Reviews, 95 (1995) 735-158.
- [10] S. Gupta, M. Tripathi: *A review of TiO<sub>2</sub> nanoparticles*, Chinese Science Bulletin, 56 (2011) 1639-1657.
- [11] D. Hanaor, C. Sorrell: *Review of the anatase to rutile phase transformation*, Journal of Materials Science, 46 (2011) 855-874.

- [12] R. Penn, J. Banfield: *Formation of rutile nuclei at anatase 112 twin interfaces and the phase transformation mechanism in nanocrystalline titania*, American Mineralogist, 84 (1999) 871-876.
- [13] T. Umebayashi, T. Yamaki, H. Iton, K. Asai: *Analysis of electronic structures of 3d transition metal-doped TiO<sub>2</sub> based on band calculations*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 63 (2002) 1909-1920.
- [14] G. Rossi, M. Calizzi, V. Di Cintio, S. Magkos, L. Amidani, F. Boscherini, L. Pasquini: *Local Structure of *v* Dopants in TiO<sub>2</sub> Nanoparticles: X-ray Absorption Spectroscopy, Including Ab-Initio and Full Potential Simulations*, Journal of Physical Chemistry, 120 (2016) 7457-7466.
- [15] X. Yang, C. Cao, K. Hohn, L. Erickson, R. Maghirang, D. Hamal, K. Klabunde: *Highly visible-light active C- and V-doped TiO<sub>2</sub> for degradation of acetaldehyde*, Journal of Catalysis, 252 (2007) 296-302.
- [16] P. Patel, C. Choi, D. Meng: *Superhydrophilic Surfaces for Antifogging and Antifouling Microfluidic Devices*, JALA, 15 (2009) 114-119.
- [17] M. Swihart: *Vapor-phase synthesis of nanoparticles*, Curr. Opin. Colloid Interface Sci., 8 (2003) 127-133.
- [18] R. B. Balluffi, S. M. Allen, C. C. Carter: *Kinetics of Materials*, Wiley, 2005.
- [19] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin: *Solid State Physics*, Brooks/Cole Cengage Learning, 1976.
- [20] *Autolab Application Note EIS01*.
- [21] J. Bisquert, F. Fabregat-Santiago, S. Ferriols et al.: *Doubling Exponent Models for the Analysis of Porous Film Electrodes by Impedance. Relaxation of TiO<sub>2</sub> Nanoporous in Aqueous Solution*, 104 (2000) 2287-2298.
- [22] R. Beranek: *(Photo)electrochemical Methods for the Determination of the Band Edge Positions of TiO<sub>2</sub>-Based Nanomaterials*, Advances in Physical Chemistry, 2011 (2011) 80-83.
- [23] L. Luterotti: *Introduction to diffraction and Rietveld method*, Corso di Laboratorio scienza e tecnologia dei materiali, Università di Torino.
- [24] H. Morikawa, M. Fujita: *Crystallization and electrical property change on the annealing of amorphous indium-oxide and indium-tin-oxide thin films*, Thin Solid Film, 359 (2000) 61-67.

- 
- [25] M. Radecka, M. Rekas, A. Trenczek-Zajac, K. Zakrzewska: *Importance of the band gap energy and flat band potential for application of modified TiO<sub>2</sub> photoanodes in water photolysis*, Journal of Power Sources, 181 (2008) 46-55.
- [26] G. Rossi, M. Calizzi, L. Amidani, A. Migliori, F. Boscherini, L. Pasquini: *Element-specific channels for the photoexcitation of V-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles*, Physical Review B, 96 (2017) 045303.