



**MISSION  
INNOVATION**

accelerating the clean energy revolution

**POA MATERIALI AVANZATI PER L'ENERGIA**

**PROGETTO IEMAP - Piattaforma Italiana Accelerata per i Materiali per  
l'Energia**

## D4.19 - “Proprietà dei materiali utilizzati per la costruzione dell'elettrodo foto-ricaricabile”

L. Zani, A. Mordini, A. Dessì, N. Sangiorgi, A. Sangiorgi, A. Sanson,  
M. Striccoli, A. Panniello, C.N. Dibenedetto, A. Barbieri



**Consiglio Nazionale delle Ricerche**

#### D4.19 - "Proprietà dei materiali utilizzati per la costruzione dell'elettrodo foto-ricaricabile"

L. Zani (ICCOM), A. Mordini (ICCOM), A. Dessì (ICCOM), N. Sangiorgi (ISSMC), A. Sangiorgi (ISSMC), A. Sanson (ISSMC), M. Striccoli (IPCF), A. Panniello (IPCF), C.N. Dibenedetto (IPCF), A. Barbieri (ISOF)

Settembre 2022

#### Report IEMAP D4.19

Ministero della Transizione Ecologica - ENEA

Mission Innovation 2021-2024 - II annualità

Progetto: Italian Energy Materials Acceleration Platform - IEMAP

Work package: WP4 – Materiali per Fotovoltaico

Linea di attività: LA4.10 - Analisi e screening di materiali per elettrodi e trasportatori di carica per dispositivi integrati fotovoltaico-accumulo a 2 terminali

Responsabile del Progetto: Dott. Massimo Celino (ENEA)

Responsabile della LA: Dott. Alessandro Mordini (CNR-ICCOM)

## 1 Introduzione

L'attività svolta nel corso della LA4.10 ha previsto prima di tutto la selezione e la valutazione preliminare dei materiali da applicare ai tre compartimenti del dispositivo a due terminali proposto (elettrodo foto-ricaricabile, elettrolita ed elettrodo di supporto), la cui struttura riprende quella di una cella fotoelettrochimica. I materiali selezionati per il fotoelettrodo sono stati innanzitutto testati con l'obiettivo di determinarne le proprietà individuali in termini di struttura elettronica e caratteristiche spettroscopiche, in modo da valutarne la foto-attività e la capacità di accumulo di carica.

Per quanto riguarda i singoli materiali fotoattivi, sono state prese in considerazione diverse tipologie di semiconduttori inorganici ad ampio *band-gap*, come  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  e  $\text{ZnO}$ , e ne è stata studiata la fotosensibilizzazione per mezzo dell'adsorbimento di una serie di coloranti organici di diversa struttura, la cui preparazione è descritta nella sezione 2.1. I coloranti sono stati prima di tutto caratterizzati dal punto di vista fotofisico in soluzione (sez. 2.2), ed è poi stato possibile anche confrontarne la capacità di fotosensibilizzazione in funzione delle proprietà chimico-fisiche degli ossidi per il trasporto di carica. In particolare, si è effettuato un confronto tra materiali commerciali a base di  $\text{TiO}_2$  nanocristallino (P25 Degussa) e campioni preparati in laboratorio, quali  $\text{TiO}_2$  mesoporoso o colloidale in forma di *nanorod*, caratterizzati da diverse composizioni delle fasi cristalline, dimensioni e grado di funzionalizzazione della superficie (sez. 2.3). I risultati ottenuti nella preparazione dei foto-elettrodi sensibilizzati sono riportati nella sez. 2.4. Sono stati esaminati anche ossidi metallici a *band-gap* più stretto, capaci pertanto di catturare la luce visibile anche in assenza di fotosensibilizzazione, e caratterizzati da proprietà intrinseche di foto-ricarica, come ad esempio  $\text{WO}_3$  (sez. 2.4). I materiali sopraindicati sono stati caratterizzati utilizzando un'ampia gamma di tecniche spettroscopiche ed elettrochimiche, che hanno incluso: spettroscopia UV-Vis e di fluorescenza, sia statica che risolta nel tempo (tecniche TCSPC), spettroscopia di eccitazione, microscopia SEM, voltammetria ciclica, cronoamperometria e spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS).

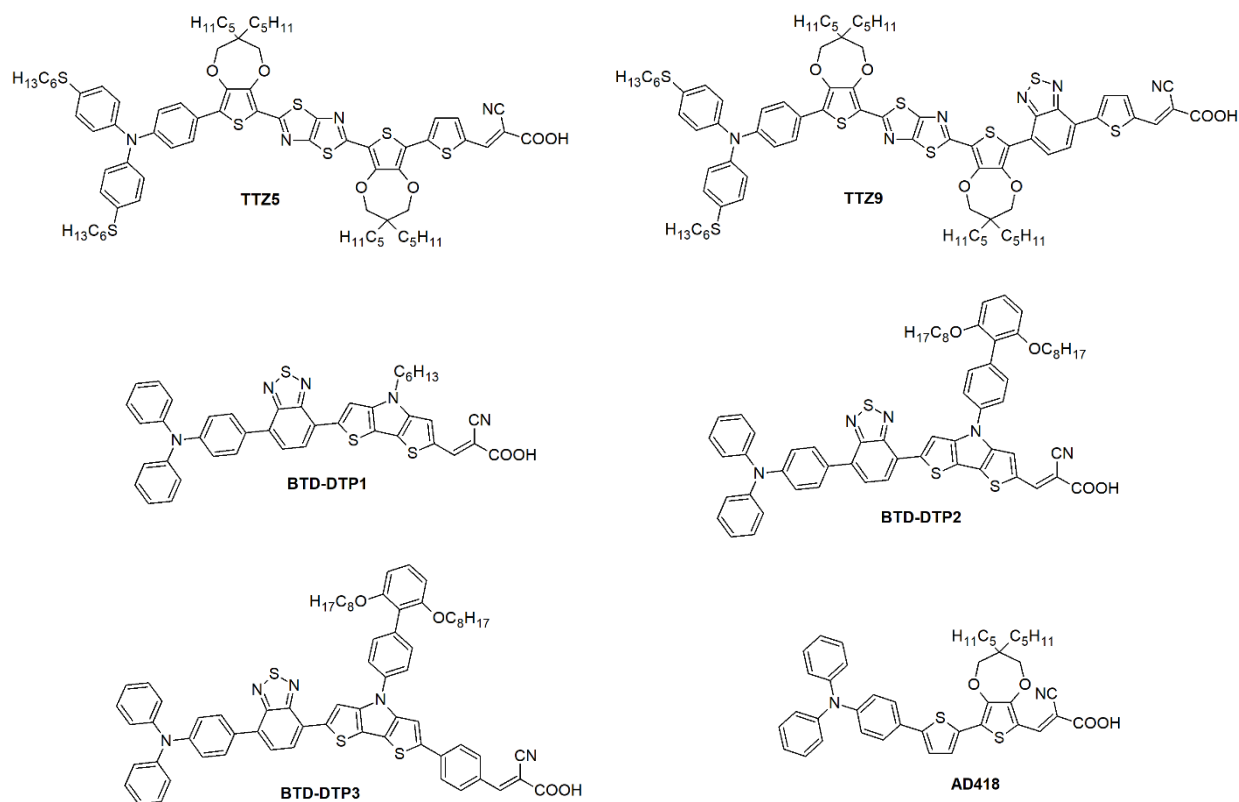
I fotoelettrodi realizzati con i materiali studiati nella prima fase (compositi o formati da un unico materiale) sono stati quindi testati in celle fotoelettrochimiche standard per verificarne le proprietà di foto-accumulo. Nel caso di elettrodi compositi, sono state inoltre eseguite dettagliate misure elettrochimiche allo scopo di individuare le proprietà delle nuove interfacce (resistenze interne ed allineamento delle bande energetiche) create tra i diversi *layer*, caratteristiche fondamentali per assicurare buone capacità di foto-accumulo.

I materiali più promettenti provenienti dalla fase di indagine sopra riassunta sono stati poi combinati con quelli selezionati per la costituzione degli altri due compartimenti del dispositivo (elettrolita ed elettrodo di supporto, vedi D4.18). La scelta dei materiali da utilizzare nei vari compartimenti è stata eseguita tenendo conto delle proprietà ricavate come sopra descritto (assorbimento di luce, foto-correnti prodotte, capacità specifiche, cicli di carica e scarica, resistenze elettriche interne, conducibilità ionica, mobilità dei portatori di carica) e dalle informazioni ricevute dall'attività di *modeling*. Tutte le informazioni sulle proprietà dei materiali, sulle strumentazioni utilizzate e sulle procedure di sintesi sono state inviate alla piattaforma di *machine learning* (vedi D4.20) ed utilizzate nella successiva LA4.11 per avviare l'attività di fabbricazione dei prototipi di elettrodi.

## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

### 2.1 Sensibilizzatori organici per il fotoelettrodo

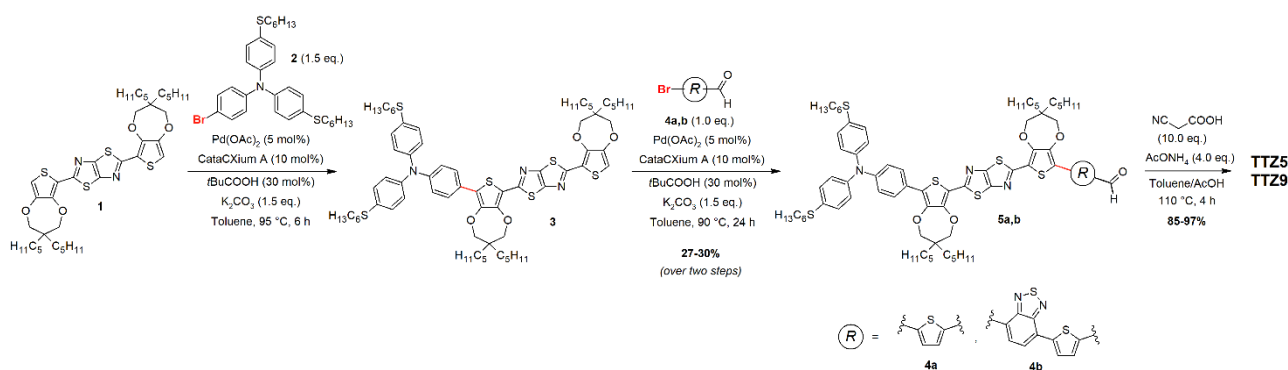
All'inizio dell'attività progettuale sono stati selezionati sei fotosensibilizzatori organici originali, precedentemente testati dal gruppo di ricerca del CNR-ICCOM in sistemi per la conversione della luce solare in elettricità o combustibili, le cui proprietà risultavano potenzialmente adatte per la realizzazione dei foto-elettrodi sopra descritti. Le strutture corrispondenti sono rappresentate nella Figura 2.1.1.



**Figura 2.1.1. Strutture dei coloranti organici studiati in questo progetto.**

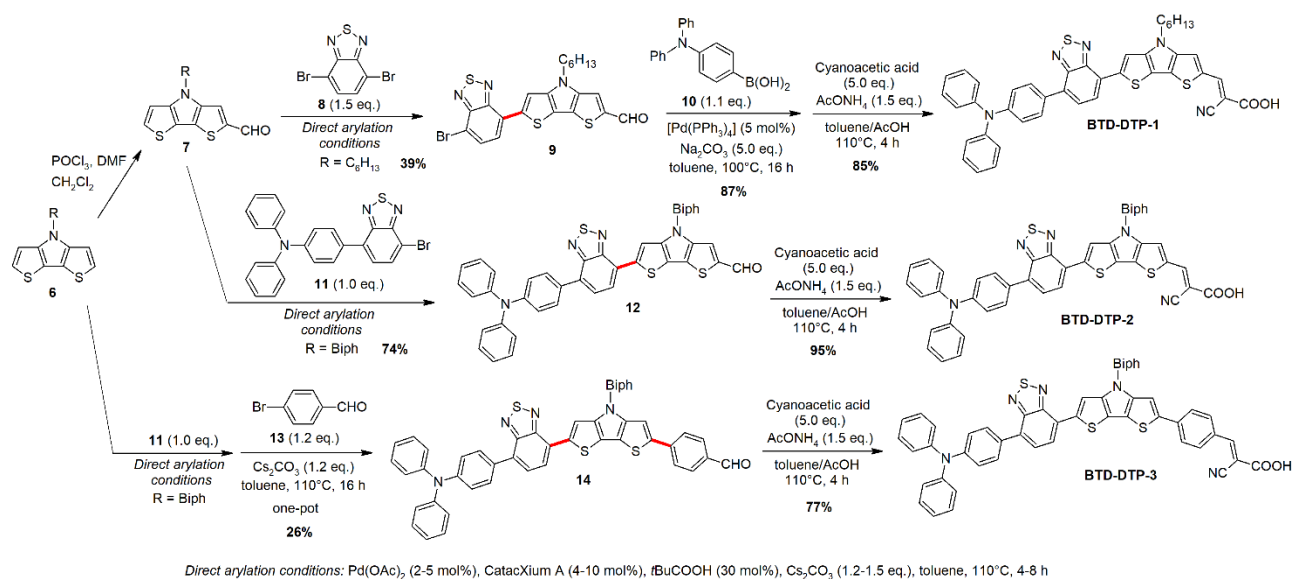
I coloranti in questione sono stati preparati privilegiando metodi di sintesi quanto più possibile sostenibili, ad esempio quelli basati su reazioni di arilazione diretta, che permettono di formare nuovi legami carbonio-carbonio senza l'impiego di reagenti organometallici preformati, riducendo il consumo energetico e la quantità di scarti prodotti. Ove possibile, sono state tentate strategie sintetiche comprendenti più passaggi svolti nello stesso recipiente (senza purificazione degli intermedi), le cosiddette procedure *one-pot*, per minimizzare anche il numero di processi di purificazione necessari, allo scopo di ridurre i rifiuti prodotti ed il consumo di solventi, nonché realizzare sintesi più brevi.

Nello Schema 2.1.1 è riportata la sintesi dei composti **TTZ5** e **TTZ9**, realizzata secondo la metodologia descritta in precedenza dal gruppo di ricerca di CNR-ICCOM. Come si può vedere dallo schema, a partire dall'intermedio noto **1**, lo scaffold molecolare è stato costruito attraverso due processi consecutivi di arilazione diretta condotti con bromuri arilici differenti (**3** e **4a,b**, rispettivamente, questi ultimi utili a differenziare **TTZ5** da **TTZ9**), in modo da installare prima il gruppo donatore e poi il gruppo accettore sul *core* centrale eterociclico. La sintesi è poi stata completata attraverso una reazione di Knoevenagel per introdurre il gruppo ancorante cianoacrilico.



Schema 2.1.1. Sintesi dei sensibilizzatori TT25 e TT29 a partire dall'intermedio comune 1.

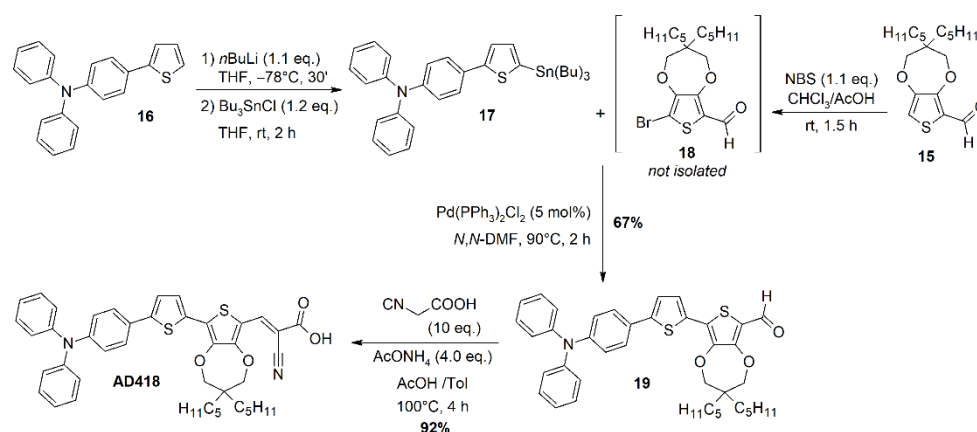
Nel caso dei composti **BTD-DTP1-3**, tutti caratterizzati dalla presenza di un cromoforo centrale ottenuto dal collegamento di un sistema benzotiadiazolo (BTD) con un ditienopirrolo (DTP), è stato necessario differenziare le procedure sintetiche per permettere l'introduzione dei diversi sostituenti laterali (Schema 2.1.2). In particolare, a partire dall'intermedio comune **6**, lo *scaffold* di **BTD-DTP1** è stato prodotto attraverso una prima reazione di formilazione secondo Vilsmeier-Haak per dare l'aldeide **7**, seguita da un'arilazione diretta con il dibromuro **8** e da una reazione di Suzuki-Miyaura con l'acido boronico **10**, necessaria per introdurre il gruppo donatore triarilamminico del colorante. Nel caso di **BTD-DTP2**, invece, a causa della minore reattività del frammento **7** recante il sostituente bifenilico sull'azoto (R = Biph nello Schema, seconda riga) è stato necessario prima collegare il gruppo donatore al sistema BTD, generando l'intermedio **11**, e poi far reagire quest'ultimo con l'aldeide **7**, sempre secondo un processo di arilazione diretta. Infine, è stato possibile accedere alla struttura di **BTD-DTP3** attraverso una procedura *one-pot* comprendente una doppia arilazione diretta dell'intermedio-base **6** con i bromuri **11** e **13** (simile a quanto visto sopra per la sintesi dei composti **5a,b**), ottenendo l'aldeide **14** con una moderata resa del 26%. In tutti i casi, i composti finali **BTD-DTP1-3** sono stati poi ottenuti per mezzo di reazioni di Knoevenagel in condizioni simili rispetto a quelle utilizzate per le sintesi di **TT25-9**.



Schema 2.1.2. Sintesi dei sensibilizzatori BTD-DTP1-3 a partire dall'intermedio comune 6.

Infine, la preparazione del colorante **AD418** è mostrata nello Schema 2.1.3. In questo caso, il passaggio-chiave è stato rappresentato dalla reazione di Stille-Migita che ha consentito il collegamento tra il frammento donatore **17** ed il bromuro **18**, a sua volta ottenuto *in situ* dall'aldeide **15**, in alta resa e con perfetta tolleranza

del gruppo formile presente. Anche in questo caso la sintesi è stata completata per mezzo di una reazione di Knoevenagel per l'installazione del gruppo ancorante cianoacrilico.



**Schema 2.1.3. Sintesi del sensibilizzatore AD418.**

Una volta completata la sintesi, e confermate le strutture dei coloranti per mezzo di analisi  $^1\text{H}$ - e  $^{13}\text{C}$ -NMR, MS e FT-IR (dati inseriti nel database di cui al D4.20), i nuovi composti sono stati caratterizzati dal punto di vista spettroscopico mediante: (a) spettroscopia UV-Vis in soluzione ed allo stato solido, dopo adsorbimento su  $\text{TiO}_2$ ; (b) spettroscopia di emissione in fluorescenza in soluzione (Tabella 2.1.1). Tutti i coloranti hanno mostrato un ampio e intenso assorbimento della luce pienamente centrato nella regione del visibile, fra 510 e 532 nm in soluzione di THF o  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  e fra 475 e 532 nm dopo adsorbimento su  $\text{TiO}_2$ . La sovrapposizione degli spettri di assorbimento ed emissione in soluzione ha permesso di calcolare la cosiddetta energia della transizione zero-zero ( $E_{0-0}$ , corrispondente alla differenza di energia tra gli stati vibrazionali fondamentali dello stato elettronico fondamentale e del primo stato eccitato), che si è attestata nel range 1.98–2.24 eV, a conferma delle proprietà di assorbimento pienamente centrate nella regione del visibile di tutti i composti.

**Tabella 2.1.1. Riassunto delle proprietà spettroscopiche ed elettrochimiche dei composti preparati**

Composto	$\lambda^{\text{max}}_{\text{abs}}$ [nm]	$\epsilon$ ( $\times 10^4$ ) [ $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ]	$\lambda^{\text{max}}_{\text{abs}}$ on $\text{TiO}_2$ [nm]	$\lambda^{\text{max}}_{\text{emi}}$ [nm] <sup>a</sup>	$E_{0-0}$ [eV]	$E_{\text{ox}}$ [V] <sup>e</sup>	$E_{\text{ox}}^*$ [V] <sup>f</sup>
<b>TTZ5</b>	510 <sup>a</sup>	9.41 <sup>a</sup>	487	573	2.24 <sup>c</sup>	0.91	-1.33
<b>TTZ9</b>	564 <sup>b</sup>	6.68 <sup>b</sup>	559	-	1.98 <sup>d</sup>	0.87	-1.11
<b>AD418</b>	512 <sup>b</sup>	3.04 <sup>b</sup>	475	686	2.07 <sup>c</sup>	1.05	-1.02
<b>BTD-DTP1</b>	532 <sup>a</sup>	6.43 <sup>a</sup>	523	639	2.09 <sup>c</sup>	1.00	-1.09
<b>BTD-DTP2</b>	525 <sup>a</sup>	4.95 <sup>a</sup>	526	640	2.11 <sup>c</sup>	1.12	-0.99
<b>BTD-DTP3</b>	531 <sup>a</sup>	5.08 <sup>a</sup>	532	648	2.08 <sup>c</sup>	0.96	-1.12

<sup>a</sup> Misurati in soluzione in THF; <sup>b</sup> Misurato in soluzione in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; <sup>c</sup> Calcolati dalla lunghezza d'onda di intersezione fra gli spettri normalizzati di assorbimento e di emissione. <sup>d</sup> Calcolati mediante Tauc Plot. <sup>e</sup> Potenziali vs. NHE. Misurati in presenza di ferrocene come standard interno; <sup>f</sup> Calcolati dall'equazione:  $E_{\text{ox}}^* = E_{\text{ox}} - E_{0-0}$ .

Successivamente, i coloranti sono stati sottoposti a caratterizzazione elettrochimica mediante voltammetria ciclica, la quale ha evidenziato in tutti i casi proprietà redox reversibili, con potenziali di ossidazione allo stato fondamentale ( $E_{\text{ox}}$ ) compresi in un ampio range di valori, fra +0.87 (**TTZ9**) e +1.12 V (**BTD-DTP2**) vs. NHE, consentendo di sperimentare diverse soluzioni in termini di elettrolita per la loro rigenerazione. Infine,

utilizzando i valori di  $E_{0-0}$  calcolati come sopra indicato, sono stati ricavati anche i corrispondenti potenziali di ossidazione allo stato eccitato ( $E_{ox}^*$ ) che si sono attestati su valori compresi fra  $-0.99$  e  $-1.33$  V vs. NHE, atti pertanto a garantire l'iniezione elettronica dal LUMO del colorante eccitato nella banda di conduzione di  $TiO_2$  (valutata convenzionalmente intorno a  $-0.5/-0.7$  V vs. NHE), uno dei semiconduttori più impiegati in campo foto-elettrochimico.

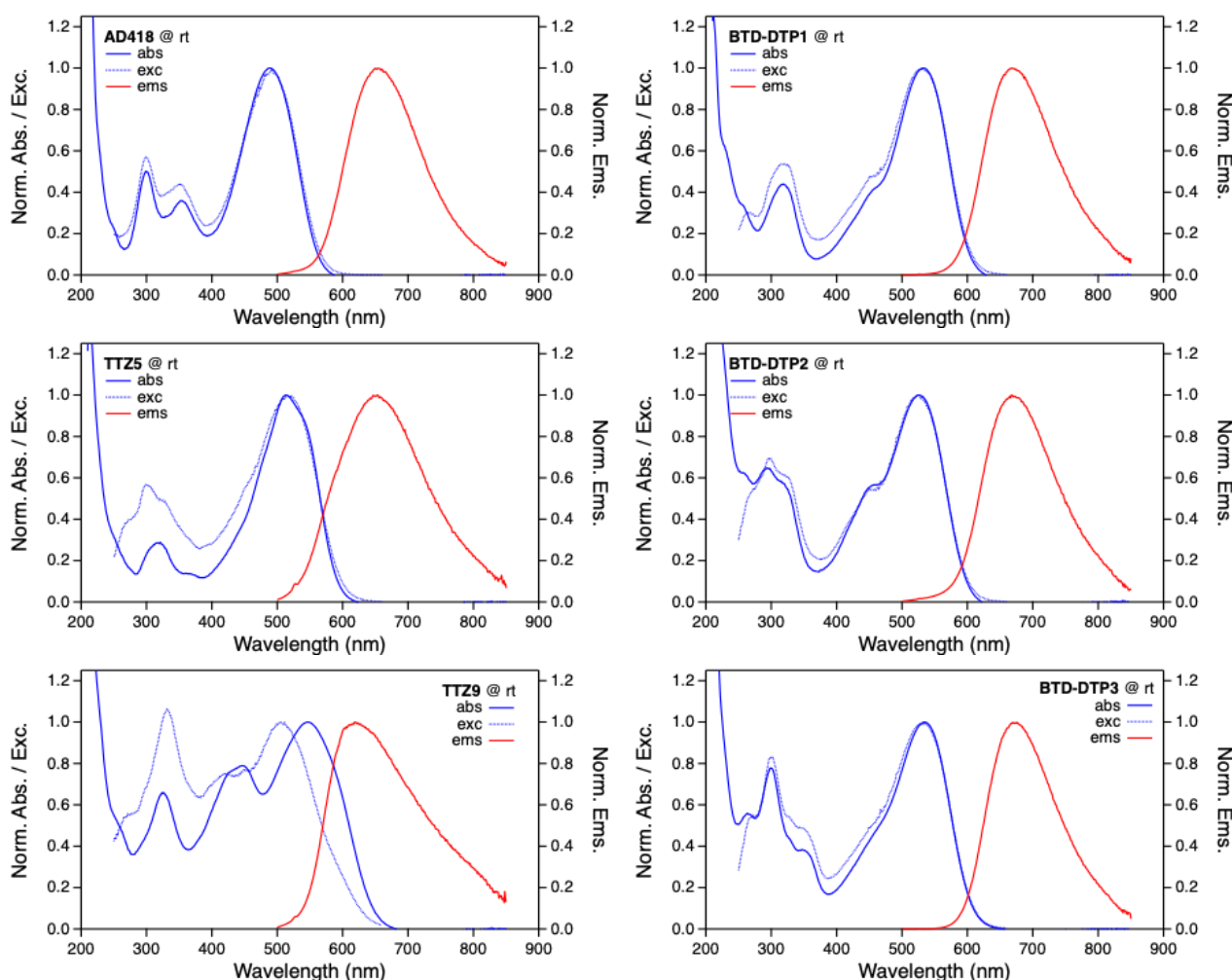
Tutti i grafici corrispondenti alle misure riportate in Tabella 2.1.1 sono riportati nelle schede del database di cui al D4.20, e, ove possibile, sono stati allegati ai file JSON caricati sulla piattaforma informatica per il *machine learning* gestita da ENEA.

Dall'analisi sopra descritta è risultato che i composti presentati nella Figura 1 erano potenzialmente adatti a funzionare da fotosensibilizzatori per semiconduttori ad ampio band-gap, e pertanto apparivano utili ai fini della fabbricazione dei fotoelettrodi del dispositivo di accumulo. Sono stati quindi consegnati ai partner di progetto (CNR-ISOF, CNR-ISSMC, CNR-IPCF) per completarne la caratterizzazione spettroscopica con misure a temperatura variabile e risolte nel tempo, e per utilizzarli nella costruzione degli elettrodi fotosensibili. I risultati di queste attività saranno presentati nei paragrafi successivi.

## 2.2 Caratterizzazione fotofisica dei sensibilizzatori organici

Tutti i sensibilizzatori organici preparati sono stati caratterizzati mediante spettroscopia di assorbimento ed emissione in stato stazionario e mediante spettroscopia di emissione risolta nel tempo.

**Assorbimento.** Gli spettri di assorbimento dei sensibilizzatori organici registrati in soluzione diluita ( $c = 2 \cdot 10^{-5}$  M) di tetraidrofurano (THF) a temperatura ambiente (rt) sono riportati in Figura 2.2.1; i massimi di assorbimento ( $\lambda_{max}$ ) e i relativi coefficienti di assorbimento molare ( $\epsilon_{max}$ ) sono risultati coerenti con quelli riportati nella Tabella 2.1.1. Tutti i campioni mostrano un forte assorbimento nel visibile sopra a 500, con coefficienti di assorbimento molare dell'ordine di  $30-90,000$   $M^{-1} \cdot cm^{-1}$  (come indicato in Tabella 2.1.1), attribuibile a transizioni con parziale carattere di trasferimento di carica (CT). Gli spettri di eccitazione, registrati monitorando l'intensità dell'emissione a 710 nm, hanno mostrato una buona sovrapposibilità coi rispettivi spettri di assorbimento, tranne che nel caso del composto **TTZ9**, per cui si è notata una leggera discrepanza (Figura 2.2.1).



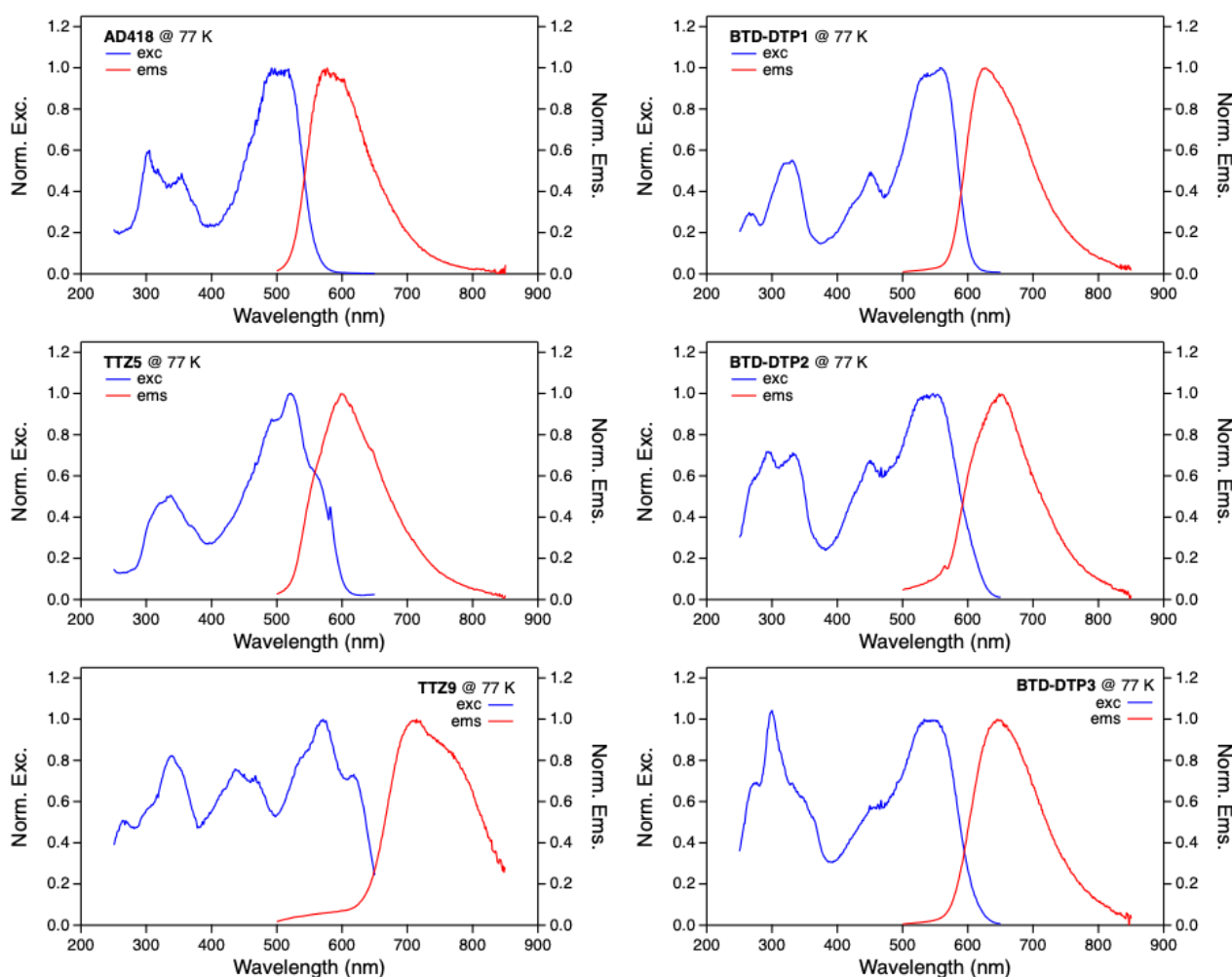
**Figura 2.2.1. Spettri normalizzati di assorbimento, eccitazione ( $\lambda_{ems} = 700 \text{ nm}$ ) ed emissione ( $\lambda_{exc} = 455 \text{ nm}$ ) in THF a rt.**

**Emissione.** Gli spettri di emissione dei sensibilizzatori organici sono stati registrati in THF a temperatura ambiente, con eccitazione a 345 nm (Figura 2.2.1) e nella miscela DCM : MeOH (1 : 1 v/v) con eccitazione a 345 nm (Figura 2.2.2); i principali parametri fotofisici sono riassunti nella Tabella 2.2.1.

Tutti i sensibilizzatori studiati mostrano un'intensa fluorescenza rosso-arancione in soluzione di THF a rt tra 620 e 670 nm con profili di emissione ampi e non strutturati (Figura 2.2.1 e Tabella 2.2.1). Le rese quantiche della fotoluminescenza ( $\phi$ ) sono molto alte per tutti i luminiferi delle serie **AD418** e **BTD-DTP**, risultando comprese tra il 40 ed il 50% (Tabella 2.2.1). I fotosensibilizzatori della serie **TTZ** mostrano invece una luminescenza più debole, seppur ancora buona, intorno al 10% (Tabella 2.2.1).

Gli spettri di luminescenza a bassa temperatura sono stati registrati in una miscela congelata trasparente vetrosa di  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) e  $\text{CH}_3\text{OH}$  (MeOH),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  : MeOH (1 : 1 v/v) a 77 K. Tutti i profili di emissione rimangono ampi e non strutturati, mostrando uno spostamento verso più alta energia dei massimi di emissione (spostamento ipsocromico) rispetto a quelli registrati a temperatura ambiente (Figura 2.2.2). Questo risultato conferma il parziale carattere di trasferimento di carica degli stati di emissione (effetto rigidocromico).





**Figura 2.2.2.** Spettri normalizzati di eccitazione ( $\lambda_{ems} = 700$  nm) ed emissione ( $\lambda_{exc} = 455$  nm) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 : \text{MeOH}$  (1 : 1 v/v) a 77 K.

**Tabella 2.2.1.** Principali parametri di emissione dei sensibilizzatori

	rt <sup>a</sup>			77K <sup>b</sup>	
	$\lambda_{ems}$ , nm	$\phi$	$\tau$ , ns	$\lambda_{ems}$ , nm	$\tau$ , ns
<b>AD418</b>	653	0.469	2.50	574	2.50
<b>BTD-DTP1</b>	669	0.448	2.45 (71%)	626	1.86 (48%)
			4.04 (29%)		3.90 (52%)
<b>BTD-DTP2</b>	670	0.405	2.40 (77%)	648	1.83 (57%)
			4.19 (23%)		4.23 (43%)
<b>BTD-DTP3</b>	670	0.490	3.47	646	1.91 (36%)
					4.18 (64%)
<b>TTZ5</b>	652	0.115	0.86 (83%)	601	1.26 (78%)
			2.88 (17%)		2.55 (22%)
<b>TTZ9</b>	617	0.100	2.20 (78%)	709	1.40 (62%)
			4.81 (22%)		2.80 (38%)

<sup>a</sup> In THF;  $\lambda_{exc} = 460$  nm per le rese quantiche e  $\lambda_{exc} = 465$  nm per i tempi di vita. <sup>b</sup> In  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 : \text{MeOH}$  (1 : 1 v/v);  $\lambda_{exc} = 455$  nm per gli spettri di emissione e  $\lambda_{exc} = 465$  nm per la durata.

I decadimenti dello stato eccitato per tutti i sensibilizzatori organici studiati, sia a rt che a 77 K, sono riportati in Figura 2.2.3 e 2.2.4, rispettivamente; i tempi di vita calcolati sono riassunti in Tabella 2.2.1. Il decadimento è risultato mono-esponenziale per **AD418** e **BTD-DTP3**, mentre è chiaramente bi-esponenziale negli altri composti. Tutti i composti hanno tempi di vita inferiori a 5 ns compatibili con un'emissione di fluorescenza. Il tempo di vita dello stato eccitato non è molto influenzato dalla temperatura e dalla natura della soluzione e rimane simile a quello ottenuto a temperatura ambiente. Questo comportamento, insieme ai valori di durata nell'intervallo ns, conferma la natura di singoletto della luminescenza (fluorescenza).

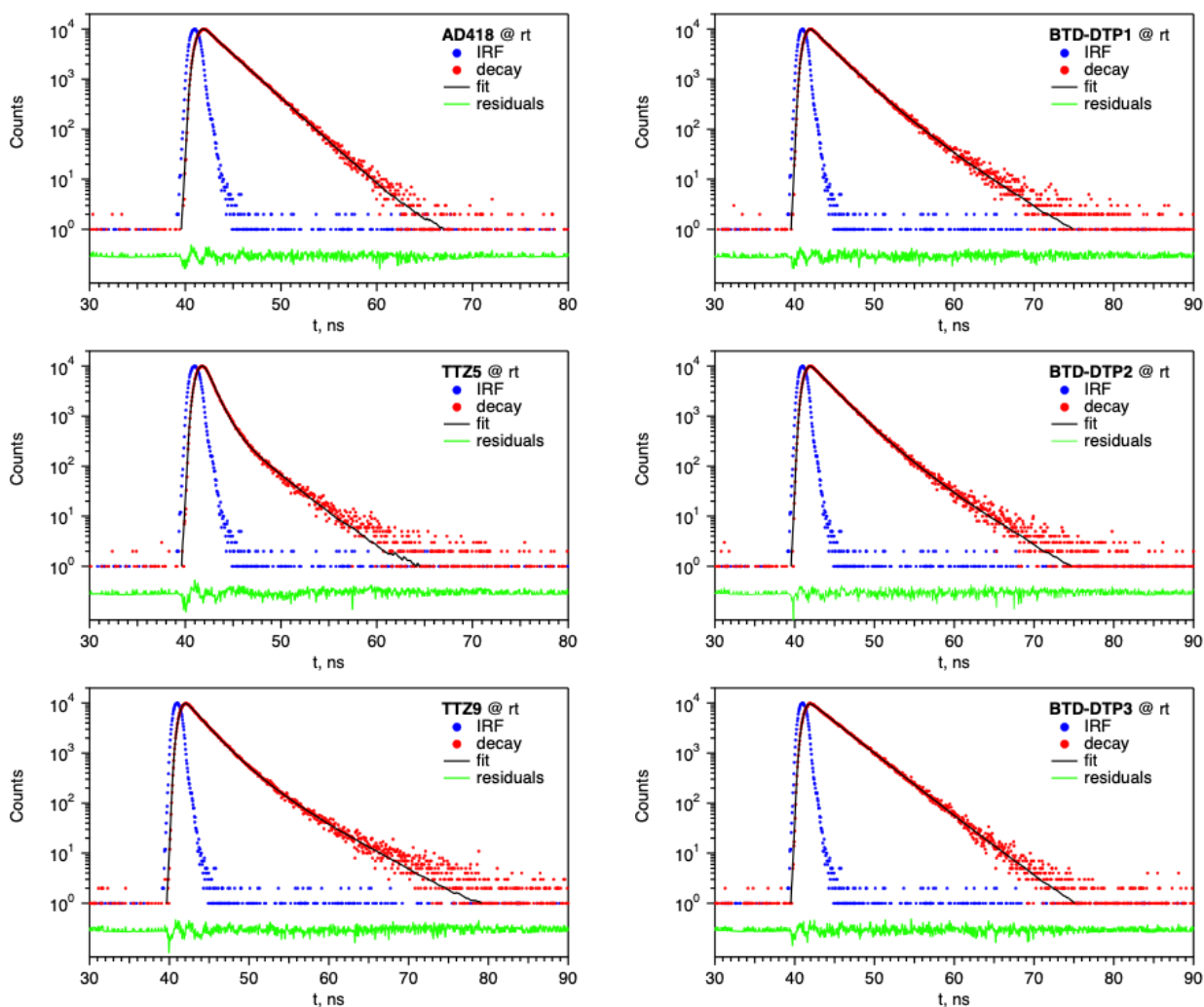


Figura 2.2.3. Decadimento dello stato eccitato in THF a rt ( $\lambda_{exc} = 465$  nm).

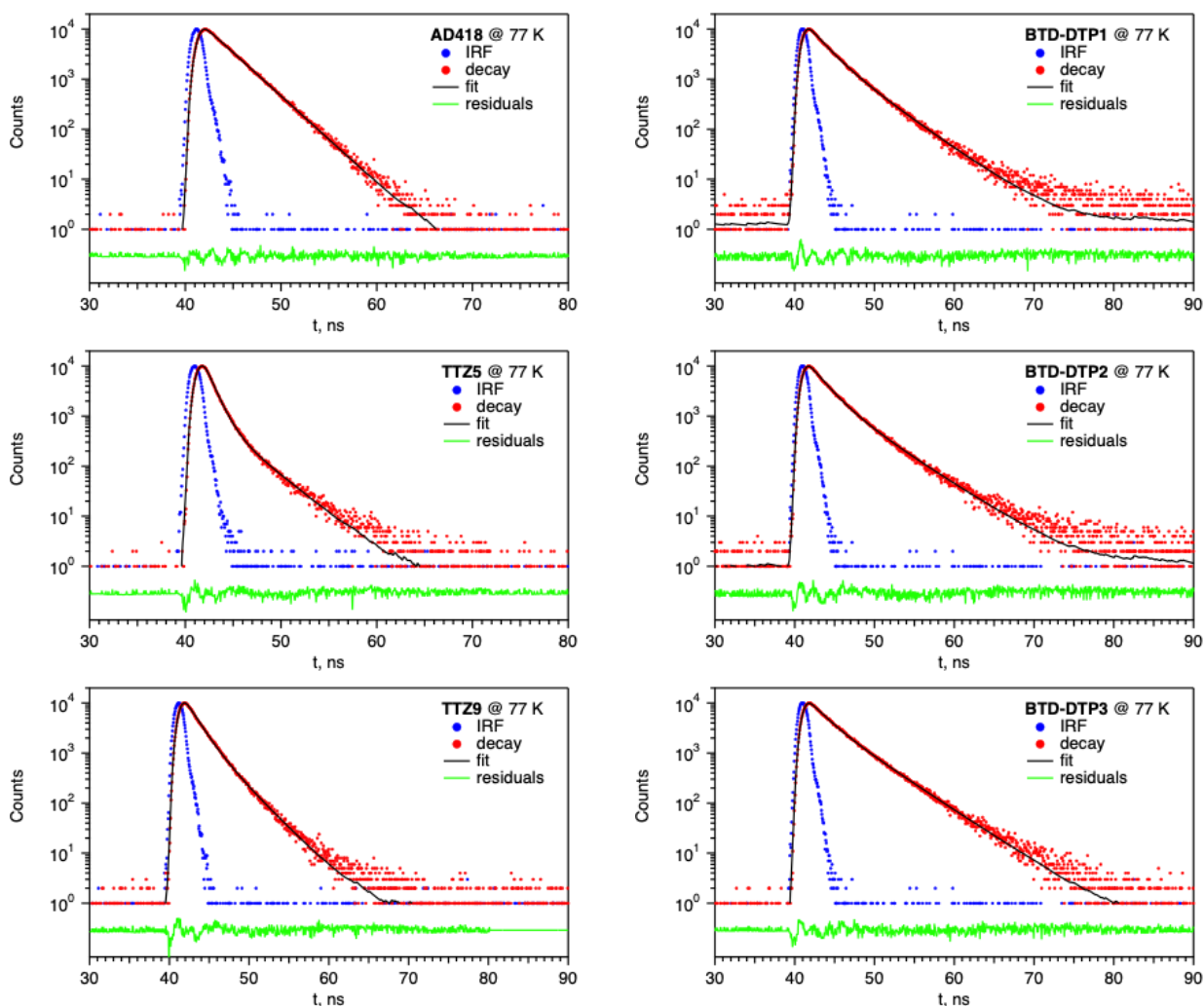


Figura 2.2.4. Decadimento dello stato eccitato in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 : \text{MeOH}$  (1 : 1 v/v) a 77 K ( $\lambda_{\text{exc}} = 465 \text{ nm}$ ).

## 2.3 Studio spettroscopico di film per foto-elettrodi a base di $\text{TiO}_2$ e fotosensibilizzatori organici

Nell'ambito del progetto il CNR-IPCF di Bari ha studiato attraverso indagini spettroscopiche l'interazione tra film a base di diverse tipologie di  $\text{TiO}_2$  (nanoparticelle commerciali P25 Degussa, nanostrutture mesoporose e nanoparticelle colloidali in forma di *nanorod*) e diversi tipi di coloranti organici come foto-sensibilizzatori, forniti dal CNR-ICCOM (**BTD-DTP1-3** e **TTZ5**).

In primo luogo, è stata effettuata la caratterizzazione ottica delle soluzioni dei diversi coloranti organici in soluzioni diluite di un altro solvente, cloroformio (assorbanza 0.1 u.a.), mediante spettroscopia di assorbimento UV-vis, di fotoluminescenza sia in stato stazionario che risolto in tempo con la tecnica *Time Correlated Single Photon Counting* (TCSPC).

### 2.3.1 Caratterizzazione ottica dei foto-sensibilizzatori organici in soluzione

I coloranti **BTD-DTP1-3** presentano un cromoforo centrale comune, costituito da un sistema benzotiadiazolo (BTD) con un ditienopirrolo (DTP), e si differenziano per la presenza di diversi sostituenti laterali (Figura 2.3.1a). Dal punto di vista delle proprietà ottiche, essi presentano analoghe caratteristiche sia in assorbimento che in emissione di fluorescenza. Infatti, lo spettro di assorbimento delle soluzioni di coloranti in  $\text{CHCl}_3$  (Figura 2.3.1b) mostra un'ampia ed intensa banda intorno a 530-540 nm, a seconda della propria specifica struttura chimica, ed una banda più debole a maggiore energia. Analogamente, anche gli spettri di

emissione per i tre diversi coloranti **BTP-DTP1-3** sono piuttosto simili (Figura 2.3.1c). In particolare, si evidenzia una banda piuttosto ampia ed asimmetrica, con una coda verso il rosso, centrata a 670 nm per il **BTP-DTP1-2**. A parità di assorbanza, soluzioni di **BTP-DTP1-2** hanno mostrato simile intensità di emissione, mentre il **BTP-DTP3** ha evidenziato intensità di fluorescenza di poco inferiore. Inoltre, per quest'ultimo dye, si osserva un contributo più intenso della componente a bassa energia, che di conseguenza causa un lieve *shift* del picco di emissione e l'allargamento della banda verso la regione spettrale del rosso. Sono state acquisite le dinamiche di decadimento della fluorescenza per tutti i coloranti, eccitando i campioni a 485 nm, e rivelando l'emissione in corrispondenza del picco di emissione di ciascun colorante. I profili di decadimento (Figura 2.3.1d) mostrano una completa sovrapposizione nel caso dei **BTP-DTP1-2**, confermando le analogie già osservate negli spettri di emissione di fluorescenza, ed una dinamica di ricombinazione più lenta nel caso del **BTD-DTP3**, evidenziando ancora una volta come questo dye si differenzi nelle proprietà ottiche dai suoi analoghi. In generale questi dati sono risultati in buon accordo con quelli registrati da CNR-ISOF per gli stessi coloranti in una diversa soluzione (vedi sez. 2.2)

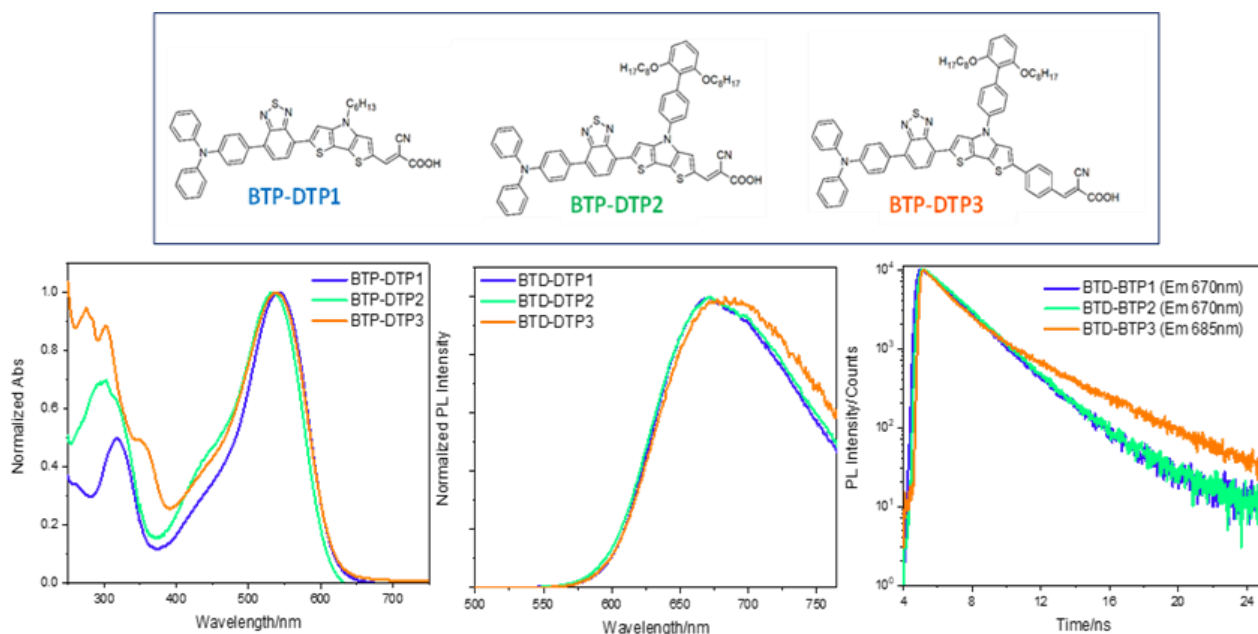


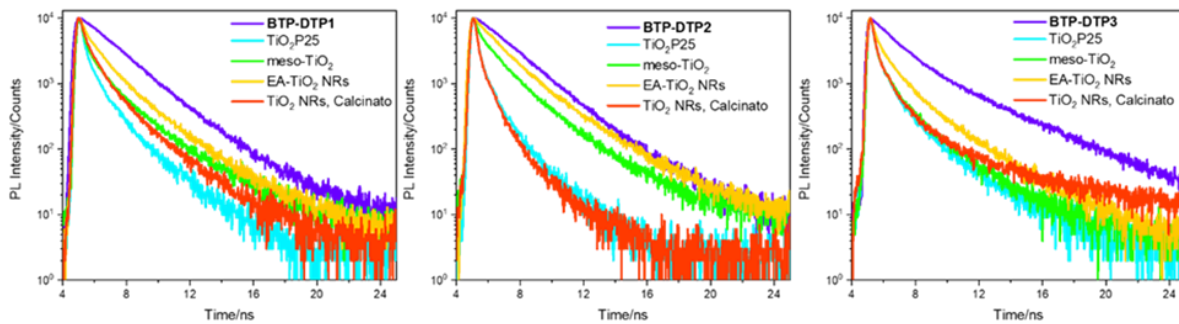
Figura 2.3.1. Formule di struttura (a) e spettri di assorbimento UV-Vis (b) e di fotoluminescenza (c), e profili di decadimento di fluorescenza risolta in tempo (d) dei coloranti organici utilizzati

### 2.3.2 Caratterizzazione ottica di film a base di $\text{TiO}_2$ sensibilizzati con coloranti **BTP-DTP1-3**

La foto-sensibilizzazione dei vari film di  $\text{TiO}_2$  preparati è stata condotta immergendo i substrati in una soluzione dei diversi coloranti organici testati in cloroformio (assorbanza 0.3 u.a.) per un tempo sufficiente a consentire l'adsorbimento del colorante sul film di semiconduttore (1 minuto). Le molecole di colorante in eccesso sono state rimosse attraverso un risciacquo sotto flusso di 2-propanolo.

I substrati preparati con i vari tipi di biossido di titanio (commerciale  $\text{TiO}_2$  P25,  $\text{TiO}_2$  mesoporoso,  $\text{TiO}_2$  colloidale NRs, sia funzionalizzato con ligando bifunzionale, EA, che successivamente calcinato) e foto-sensibilizzati con i coloranti organici **BTP-DTP1-3**, sono stati studiati mediante spettroscopia di emissione risolta in tempo, per valutare i possibili processi di trasferimento di carica. Infatti, le dinamiche di ricombinazione dei portatori di carica del colorante sono strettamente legate all'intorno chimico circostante, che cambia sensibilmente nel momento in cui il colorante è adsorbito sullo strato di semiconduttore, dove processi di trasferimento di carica possono aver luogo. Dinamiche di ricombinazione più veloci possono quindi essere indicative di fenomeni di trasferimento di carica dei portatori foto-eccitati del colorante verso i livelli energetici del semiconduttore. Lo studio comparativo dei decadimenti dell'intensità di fluorescenza

dei coloranti adsorbiti ai film preparati con i diversi tipi di  $\text{TiO}_2$ , può dunque indicare quale tra i semiconduttori testati possa essere il materiale più efficiente per la fabbricazione dei foto-elettrodi, da sensibilizzare con questo tipo di coloranti. La Figura 2.3.2a-c mostra i profili di decadimento di ciascun colorante **BTP-DTP1-3** in soluzione diluita in cloroformio, confrontato con quelli dei corrispettivi film foto-sensibilizzati, al variare dello specifico tipo di  $\text{TiO}_2$  utilizzato come substrato.



**Figura 2.3.2: Decadimento dell'emissione di fluorescenza dei coloranti BTP-DTP1 (a), BTP-DTP2(b), BTP-DTP3 (c) in soluzione di  $\text{CHCl}_3$  (traccia viola), e dei corrispondenti dye adsorbiti sui film di  $\text{TiO}_2$  preparati in funzione dei diversi tipi di semiconduttore utilizzato ( $\text{TiO}_2$  P25 in celeste,  $\text{TiO}_2$  mesoporoso in verde,  $\text{TiO}_2$  NRs funzionalizzati con EA in giallo,  $\text{TiO}_2$  NRs calcinato in rosso).  $\lambda_{\text{Exc}}$  485nm.**

Dai grafici si osserva una netta variazione delle dinamiche di decadimento, che passano dall'essere mono-esponenziali in soluzione, come atteso nel caso di fluorofori organici, a multi-esponenziali quando depositati sui *layer* di semiconduttore. Inoltre, si osserva una netta variazione del decadimento, che diventa sempre più rapido passando dai film di EA- $\text{TiO}_2$  NRs, ai film degli stessi *nanorod* calcinati e al  $\text{TiO}_2$  P25. Questo comportamento può essere razionalizzato considerando la chimica di superficie e le dimensioni delle nanoparticelle di  $\text{TiO}_2$  utilizzate: i *nanorod*, sebbene potenzialmente i più efficaci considerando la forma e dimensione delle nanoparticelle, presentano un "guscio" organico costituito da parte dei ligandi nativi a lunga catena alchilica (acido oleico) e da piccole molecole bifunzionali (etanolamina), che per quanto corte, rappresentano tuttavia un ostacolo all'avvicinamento del *dye* alla superficie, necessario per attivare i processi di trasferimento di carica desiderati. Dal punto di vista della chimica di superficie, invece, il  $\text{TiO}_2$  mesoporoso e il Degussa P25 risultano nudi, sprovvisti di alcuno strato di ligandi: ciò le rende particelle immediatamente disponibili ad una proficua interazione con il colorante organico. La differenza nelle dimensioni tra le particelle di  $\text{TiO}_2$  mesoporoso e di P25, dell'ordine del centinaio di nm le prime, e di alcune decine di nm le seconde, rende conto della limitata variazione della dinamica di ricombinazione osservata nel caso del  $\text{TiO}_2$  mesoporoso, e del rapido incremento della velocità di decadimento registrato nel caso del P25. Infine, si osservano velocità di decadimento molto simili al caso del *dye* adsorbito su film di P25, per il  $\text{TiO}_2$  NRs calcinato, a conferma del fatto che il trattamento termico ad alta temperatura è stato efficace nel rimuovere lo strato di ligandi organici lasciando esposta la superficie del semiconduttore all'interazione con il colorante organico. Dal confronto delle dinamiche di ricombinazione dei film di  $\text{TiO}_2$  NRs calcinati e sensibilizzati con i tre diversi coloranti organici (Figura 2.3.3), si osserva una più veloce ricombinazione del **BTP-DTP3**, che suggerisce una migliore interazione con lo strato di semiconduttore e processi di trasferimento più efficaci a carico di questo specifico colorante, che lo rende favorito rispetto agli altri due per la fabbricazione dei foto-elettrodi.

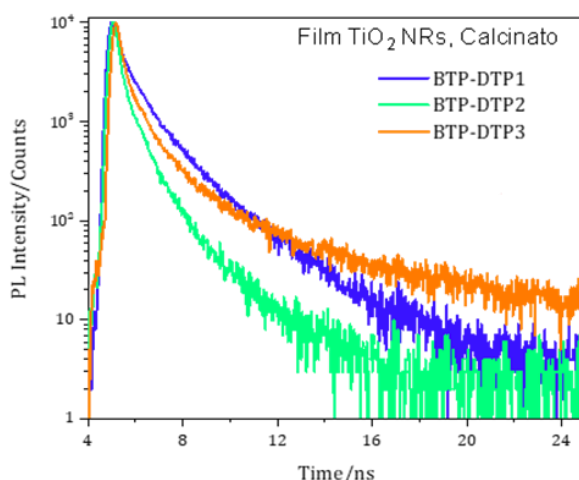


Figura 2.3.3: Confronto tra i profili di decadimento dei film di EA-TiO<sub>2</sub> NRs calcinati e fotosensibilizzati con i coloranti DTP-BTP1-3

### 2.3.3 Caratterizzazione ottica di film a base di TiO<sub>2</sub> sensibilizzati con colorante TTZ5

In aggiunta ai foto-sensibilizzatori a base di BTP-DTP, è stato infine testato il colorante organico **TTZ5**, preparato e caratterizzato dal gruppo di ricerca di CNR-ICCOM. Come evidenziato dalla formula di struttura in Figura 2.3.4a, in questo caso, il colorante è costituito da un cromoforo centrale tiazolo[5,4-*d*]tiazolico. Anche in questo caso, è stata effettuata una prima caratterizzazione delle proprietà ottiche della soluzione di colorante **TTZ5** in cloroformio (assorbanza 0.1 u.a.), che ha evidenziato la presenza di un'intensa banda di assorbimento nella regione spettrale del giallo a circa 510 nm ed una più debole transizione ad alta energia, ed una banda di emissione a moderata intensità (Figura 2.3.4b) leggermente più ampia se paragonata a quelle di fluorescenza dei coloranti **BTP-DTP1-3** (Figura 2.3.1c). La soluzione in cloroformio di **TTZ5** mostra una dinamica di ricombinazione mono-esponenziale (Figura 2.3.4c) come gli altri cromofori organici, ma più veloce rispetto a quelle ottenute per quelli a base di BTP-DTP (Figura 2.3.1d).

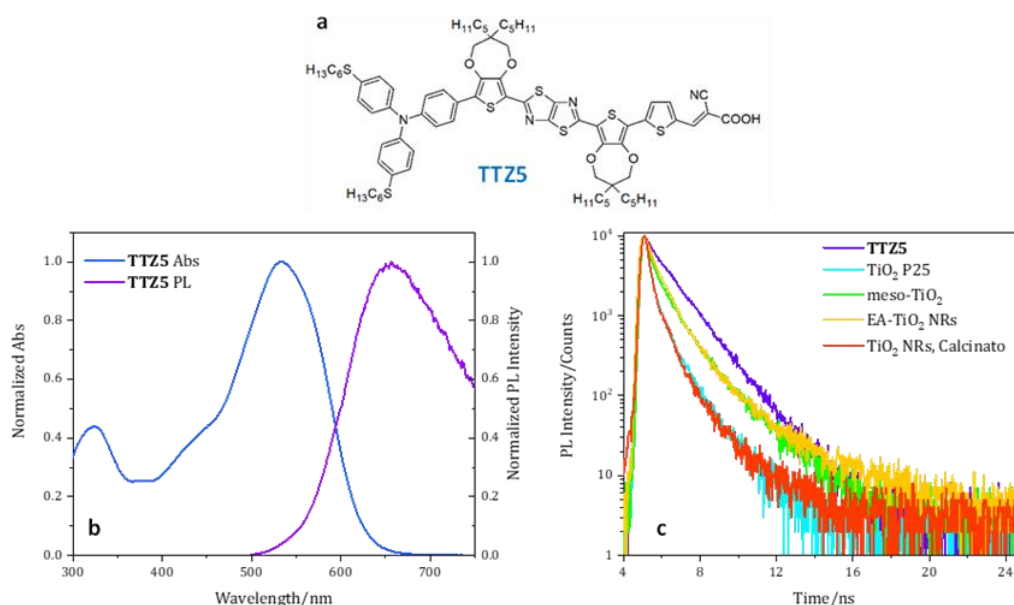


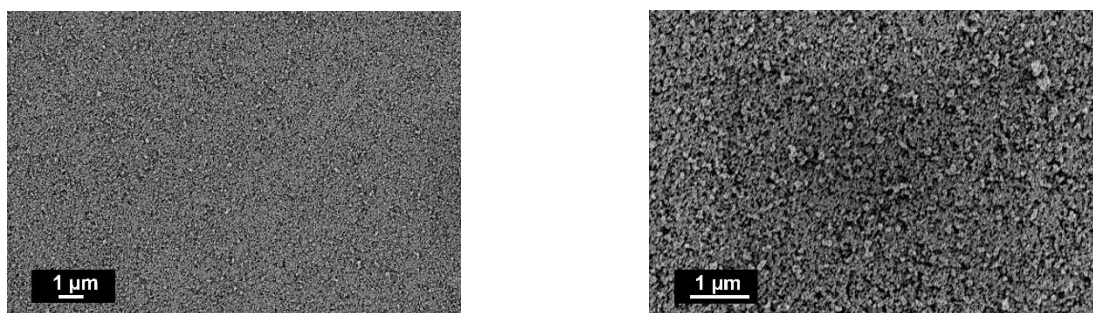
Figura 2.3.4. Formule di struttura (a) e spettri di assorbimento UV-Vis e di fotoluminescenza (b) del colorante TTZ5 in soluzione di CHCl<sub>3</sub>; (c) decadimento della fluorescenza del TTZ5 in soluzione di CHCl<sub>3</sub> (traccia viola) e adsorbito sui film di TiO<sub>2</sub> preparati in funzione dei diversi tipi di semiconduttore utilizzato (TiO<sub>2</sub> P25 in celeste, TiO<sub>2</sub> mesoporoso in verde, TiO<sub>2</sub> NRs funzionalizzati con EA in giallo, TiO<sub>2</sub> NRs calcinato in rosso).  $\lambda_{\text{ecc.}}$  485nm.

Analogamente a quanto realizzato per i coloranti precedentemente testati, i film dei vari tipi di biossido di titanio preparati ( $\text{TiO}_2$  P25,  $\text{TiO}_2$  mesoporoso,  $\text{TiO}_2$  NRs colloidale funzionalizzato con EA e trattato termicamente), sono stati foto-sensibilizzati con il **TTZ5** immergendo i substrati in una soluzione di colorante in cloroformio (assorbanza 0.3 u.a.) per 1 minuto, e successivamente esposti ad un flusso di 2-propanolo per la rimozione delle molecole di *dye* in eccesso.

Lo studio delle dinamiche di ricombinazione mediante spettroscopia di emissione risolta in tempo permette ancora una volta di stabilire quale tra i semiconduttori testati possa dar luogo ad interazioni efficaci con il **TTZ5** per ottenere un materiale idoneo alla fabbricazione dei foto-elettrodi. Il decadimento temporale della fluorescenza del **TTZ5** passa da un andamento mono-esponenziale quando dissolto in soluzione, ad uno più complesso quando adsorbito sui diversi substrati di titania, a conferma del differente intorno chimico provato dai portatori di carica del colorante e dell'interazione in essere con il semiconduttore. Infatti, le curve di emissione osservate decadono più velocemente quando il colorante è adeso sulla superficie del  $\text{TiO}_2$ , e l'incremento della velocità di decadimento corrisponde ad una maggiore e più efficace interazione con il semiconduttore. Le considerazioni riguardo la chimica di superficie e le dimensioni del semiconduttore utilizzato per la realizzazione dei film restano valide anche per i film sensibilizzati con **TTZ5**, che suggeriscono ancora una volta la possibilità di utilizzare i film di  $\text{TiO}_2$  NRs funzionalizzati con etanolamina e trattati termicamente ad alta temperatura come substrati per la realizzazione dei foto-elettrodi, a parità dei risultati ottenuti con il  $\text{TiO}_2$  commerciale P25.

#### 2.4 Foto-elettrodi e sistemi foto-ricaricabili

Come strato elettronico di trasporto per lo scopo è stato utilizzato un film di  $\text{TiO}_2$  preparato tramite serigrafia e con uno spessore finale di 11.84  $\mu\text{m}$ . Tutti i dettagli sulla preparazione e sui metodi di caratterizzazione sono riportati nella relazione annuale sullo stato di avanzamento della LA4.10 presentata insieme a questo deliverable. In Figura 2.4.1 sono riportate le immagini FE-SEM ottenute per il film di  $\text{TiO}_2$ .



**Figura 2.4.1. Immagini FE-SEM del film serigrafico di  $\text{TiO}_2$ .**

Le immagini mostrano una microstruttura composta da particelle nanometriche ottimamente disperse intervallate da pori con forme regolari e dimensioni omogenee, di diametro medio compreso tra 100 e 120 nm. Per la realizzazione del foto-elettrodo, questo film è stato sensibilizzato con una soluzione 0.3 mM di **N3** (colorante metallo-organico) per una notte. Le proprietà ottiche, elettrochimiche e foto-elettrochimiche (determinate con elettrolita a base di  $\text{LiClO}_4$  0.2 M in acqua) sono di seguito riportate (Figura 2.4.2).

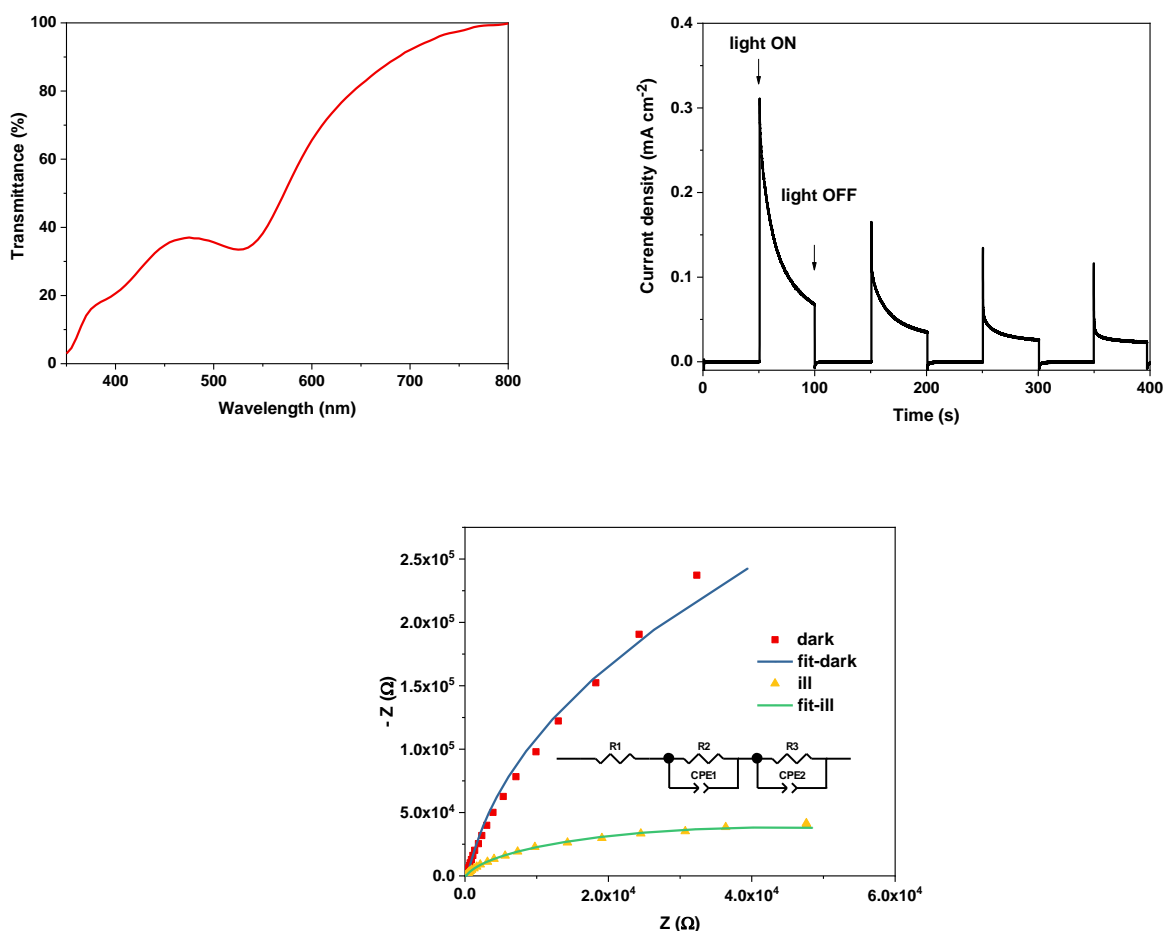
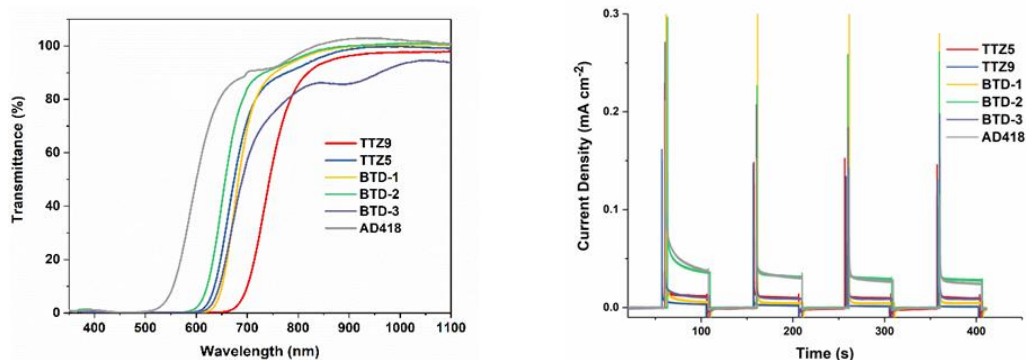


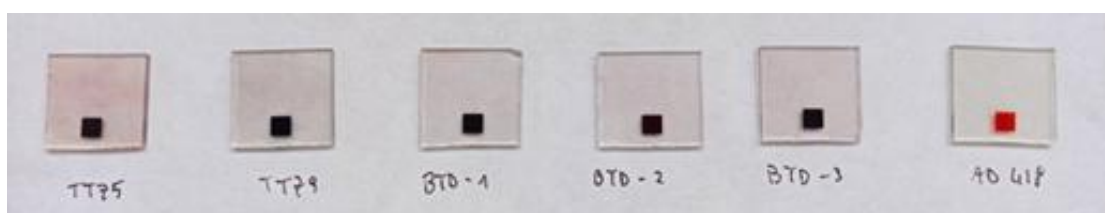
Figura 2.4.2. Proprietà ottiche, elettrochimiche e foto-elettrochimiche del fotoelettrodo a base di  $\text{TiO}_2 + \text{N}_3$ .

Dalle analisi in modalità trasmissione è possibile osservare la capacità del foto-elettrodo di assorbire luce nella regione del visibile (dovuto alle proprietà del colorante **N3**) ed anche la sua elevata trasparenza ( $T\%$  uguale a  $92\%$  a  $700 \text{ nm}$ ). Il valore di foto-corrente determinato in condizioni stazionarie (non considerando quindi il picco legato al momento in cui il sistema viene illuminato, dovuto probabilmente all'accumulo all'interfaccia delle cariche foto-generate), ed a un potenziale applicato pari a  $0 \text{ V vs Ag/AgCl}$ , è di  $0.06 \text{ mA cm}^{-2}$ . Attraverso il circuito equivalente riportato in Figura 2.4.2 per il *fitting* del diagramma di Nyquist sono state determinate le relative proprietà elettroniche del fotoelettrodo analizzato. Il valore di  $R_3$ , legato alla movimentazione delle cariche foto-generate ed al loro trasferimento all'interfaccia elettrodo/elettrolita diminuisce sotto illuminazione passando da  $1.8 \times 10^6 \Omega$  al buio a  $8.6 \times 10^4 \Omega$  in condizioni di illuminazione mentre il valore  $R_1$  legato alla resistenza elettrica è pari a  $118 \Omega$ . Alla luce dei risultati ottenuti si è deciso di proseguire l'attività considerando la molecola **N3** come colorante metallo-organico e testando i coloranti riportati nella sezione 2.1. Sono stati quindi preparati nelle stesse condizioni precedenti nuovi film a base di  $\text{TiO}_2$  e sensibilizzati con i coloranti: **AD148**, **TTZ5**, **TTZ9**, **BTD-DTP1**, **BTD-DTP2**, **BTD-DTP3**. Di seguito vengono riportati gli spettri in modalità trasmissione dei foto-elettrodi ottenuti e le rispettive foto-correnti acquisite come in precedenza (Figura 2.4.3). In Figura 2.4.4 viene riportata un'immagine dei medesimi foto-elettrodi.





**Figura 2.4.3. Spettri in modalità trasmissione e cronoamperometrie dei foto-elettrodi sensibilizzati con coloranti ICCOM.**



**Figura 2.4.4. Immagine dei foto-elettrodi preparati.**

Dagli spettri in trasmissione è possibile osservare come tutti i foto-elettrodi siano altamente trasparenti ed in grado di assorbire luce nella regione visibile dello spettro (vedi Tabella 2.1.1) e quindi abbiano caratteristiche adatte allo scopo del progetto. I valori di foto-corrente ricavati sono invece pari a  $0.019 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $0.0024 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $0.016 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $0.0045 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $0.0037 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $0.0026 \text{ mA cm}^{-2}$  per **AD148**, **BTD-DTP1**, **BTD-DTP2**, **BTD-DTP3**, **TTZ5**, **TTZ9** rispettivamente. Questi valori sono legati principalmente alle caratteristiche spettroscopiche dei coloranti utilizzati ed alla loro capacità di iniezione di carica nella banda di conduzione della  $\text{TiO}_2$ . Allo scopo di analizzare in maggiore dettaglio queste proprietà, sono state eseguite delle misure di EIS (i rispettivi diagrammi di Nyquist sono riportati in Figura 2.4.5).

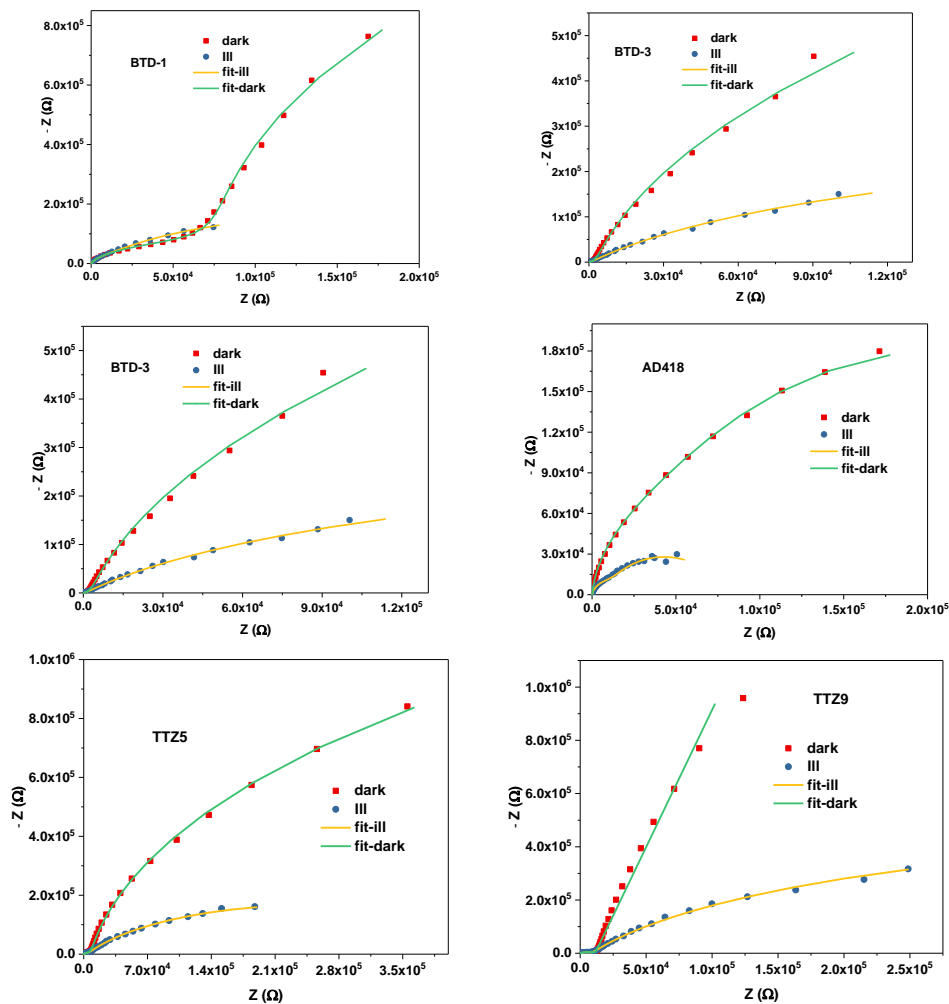
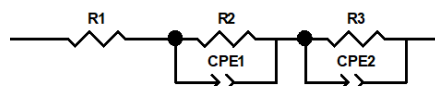


Figura 2.4.5. Diagrammi di Nyquist al buio e sotto illuminazione per foto-elettrodi con coloranti organici.

Dai diagrammi di Nyquist si può notare come per tutti i sistemi le resistenze al trasferimento di carica ed alla movimentazione delle stesse (ampiezza del semicerchio) diminuiscano in condizioni di illuminazione ad indicazione del fatto che i sistemi preparati possano essere utilizzati come foto-anodi.

Di seguito vengono invece riportati i dati ottenuti dal *fitting* dei dati sperimentali (in condizioni di illuminazione) con il circuito equivalente di seguito riportato:



In cui R1 rappresenta la resistenza elettrica totale dell'elettrodo testato, R2 e CPE1 indicano la resistenza alla movimentazione di cariche e l'elemento a fase costante legati al *bulk* dell'elettrodo mentre R3 e CPE2 indicano la resistenza al trasferimento di carica e la capacità di accumulo all'interfaccia elettrodo/elettrolita.

**Tabella 2.4.1. Valori di resistenze estrapolati dalla Figura 2.4.5.**

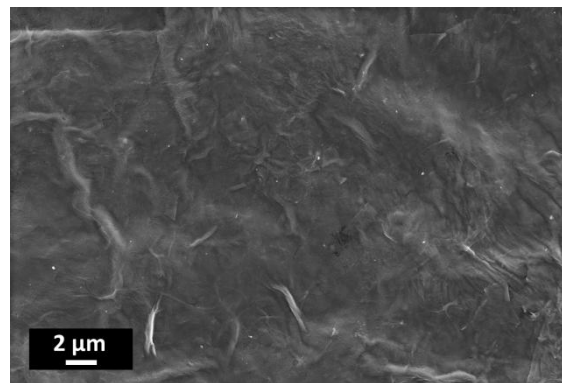
Sample (ill)	R1 ( $\Omega$ )	R2 ( $\Omega$ )	R3 ( $\Omega$ )
<b>AD418</b>	116	10457	$6.67 \times 10^4$
<b>BTD-DTP1</b>	111	18763	$3.67 \times 10^5$
<b>BTD-DTP2</b>	116	22861	$2.61 \times 10^5$
<b>BTD-DTP3</b>	143	9140	$6.13 \times 10^5$
<b>TTZ5</b>	172	3540	$4.98 \times 10^5$
<b>TTZ9</b>	273	8514	$1.07 \times 10^6$

Dai risultati emerge come **AD418** e **BTD-DTP2** abbiano le resistenze al trasferimento di carica all'interfaccia elettrodo/elettrolita (R3) minori rispetto agli altri sistemi e che quindi siano in grado di produrre le fotocorrenti maggiori grazie all'utilizzo in maniera più efficiente delle cariche foto-generate. Inoltre, per questi coloranti (così come per anche per **BTD-DTP2**) anche la conducibilità elettrica generale è maggiore rispetto agli altri (valori inferiori di R1). Per questo motivo nella successiva realizzazione degli elettrodi foto-ricaricabili saranno utilizzati **AD418** e **BTD-DTP2** come coloranti organici.

Dai risultati ottenuti si è quindi deciso di proseguire l'attività considerando **N3**, **BTD-DTP2** e **AD418** come coloranti per la realizzazione dei foto-elettrodi su cui verrà realizzato tramite approccio "layer by layer" lo strato per l'accumulo di carica in modo da realizzare così sistemi con proprietà di foto-accumulo.

#### Elettrodi foto-ricaricabili a base di grafene ossido

Il primo sistema foto-ricaricabile preparato è stato basato su **N3** come colorante e grafene ossido come materiale per l'accumulo di cariche. Tutti i dettagli sulla preparazione e sui metodi di caratterizzazione sono riportati nella relazione annuale sullo stato di avanzamento della LA4.10 presentata insieme a questo deliverable. La morfologia ottenuta è riportata in Figura 2.4.6.



**Figura 2.4.6. Immagine FE-SEM del composito TiO<sub>2</sub>/N3/grafene ossido.**

La Figura 2.4.6 mostra anche in questo caso una morfologia caratteristica di film a base di grafene ossido e molto simile a quella ottenuta per la preparazione dell'elettrodo di supporto a base di solo grafene ossido (vedi Figura 2.1.11, D.4.18) anche se leggermente modificata a causa dello strato di TiO<sub>2</sub> sottostante.

I risultati ottici, elettrochimici e di foto-ricarica (misure svolte con elettrolita LiClO<sub>4</sub> 0.2 M in H<sub>2</sub>O) per **N3** e grafene ossido sono riportati in Figura 2.4.7.

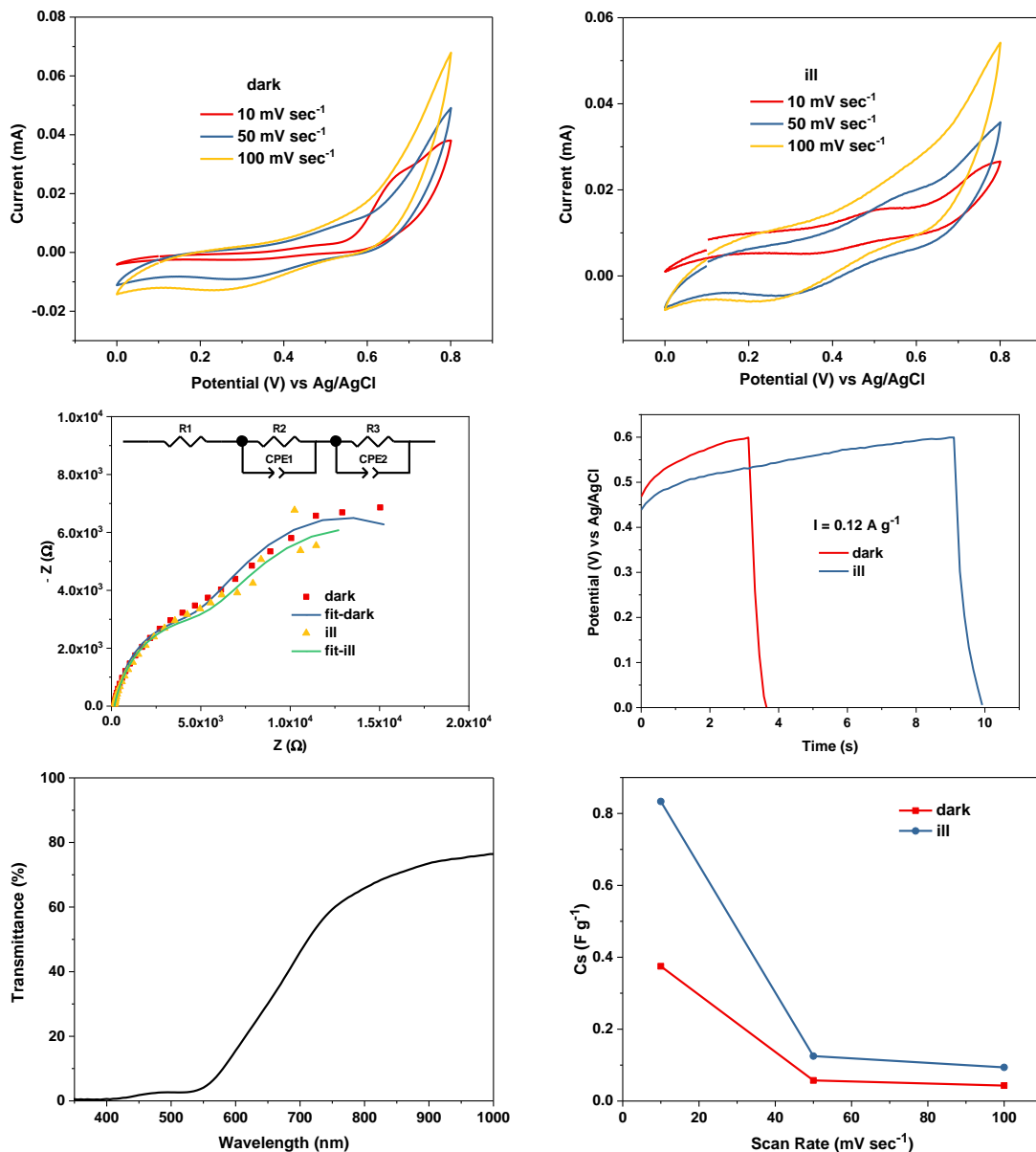


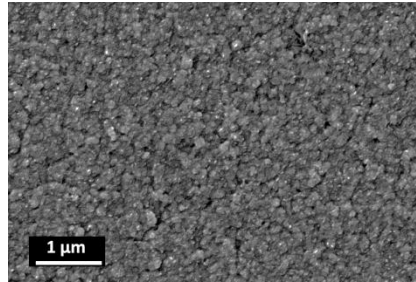
Figura 2.4.7. Proprietà ottiche, elettrochimiche e di foto-ricarica del sistema con N3 e grafene ossido.

Lo spettro in trasmittanza mostra la capacità di assorbire la luce visibile da parte del sistema evidenziando anche l'elevata trasparenza del foto-elettrodo ricaricabile (trasmittanza del 43% a 700 nm). Le analisi EIS evidenziano una diminuzione del trasferimento di carica all'interfaccia elettrodo/elettrolita (R3) che passa da 17867  $\Omega$  al buio a 17403  $\Omega$  in condizioni di luce. Questo si riflette nella capacità del sistema di incrementare la sua  $C_s$  in condizioni di illuminazione (confermato dalle analisi CV e C-D) rendendo tale sistema adatto allo scopo finale, ovvero di foto-ricaricarsi. In particolare, a 0.12  $A g^{-1}$  il valore di  $C_s$  passa da 0.11  $F g^{-1}$  al buio a 0.27  $F g^{-1}$  in condizioni di luce. Tali performance sono tuttavia limitate in quanto il valore di R2 legato alla resistenza della movimentazione delle cariche all'interno del sistema, cresce da 4339  $\Omega$  al buio a 5009  $\Omega$  in condizioni di illuminazione ad indicazione una ridotta conducibilità delle cariche.

#### Elettrodi foto-ricaricabili a base di PEDOT

Nelle Figure 2.4.8-2.4.9 vengono riportate le caratteristiche ottenute per sistemi foto-ricaricabili con **AD418** e **BTD-DTP2** come coloranti e PEDOT come materiale per l'accumulo. Tutti i dettagli sulla preparazione e sui metodi di caratterizzazione sono riportati nella relazione annuale sullo stato di avanzamento della LA4.10

presentata insieme a questo deliverable. Il polimero conduttore è stato depositato tramite elettropolimerizzazione sul foto-elettrodo nelle stesse condizioni riportate in precedenza (carica pari a 0.1 C). In Figura 2.4.8 viene riportata l'analisi FE-SEM del composito  $\text{TiO}_2$  – **AD418** e PEDOT.



**Figura 2.4.8. Analisi FE-SEM del campione composito  $\text{TiO}_2$ /AD418/PEDOT.**

L'immagine registrata al microscopio mostra una morfologia omogenea e porosa simile a quella del solo PEDOT depositato sull'elettrodo di supporto (vedi Figura 2.1.15, D4.18) e gli stessi risultati sono stati ottenuti per il sistema con **BTD-DTP2** ed il medesimo polimero. In Figura 2.4.9 sono riportate le proprietà dei sistemi a base di **AD418** e PEDOT.

Lo spettro registrato in modalità trasmissione mostra che il sistema è in grado di assorbire luce visibile anche se con una trasmittanza a 700 nm del solo 8%. I valori di trasferimento di carica tra **AD418** e PEDOT ( $R_2$ ) diminuiscono da 16 a 11  $\Omega$  da buio a sotto illuminazione indicando le buone proprietà di trasferimento dell'interfaccia creata e la possibilità da parte del sistema di utilizzare le cariche foto-generate per l'accumulo. Queste informazioni sono confermate dalle analisi CV e C-D dove è possibile osservare un guadagno in  $C_s$  durante l'illuminazione. In particolare, i valori di  $C_s$  a 0.12 A  $\text{g}^{-1}$  passano da 2.81 F  $\text{g}^{-1}$  a 2.83 F  $\text{g}^{-1}$  al buio o sotto illuminazione rispettivamente, a 0.16 A  $\text{g}^{-1}$  passano da 2.70 F  $\text{g}^{-1}$  a 2.75 F  $\text{g}^{-1}$  mentre a 0.20 A  $\text{g}^{-1}$  passano da 2.44 a 2.45 F  $\text{g}^{-1}$ .

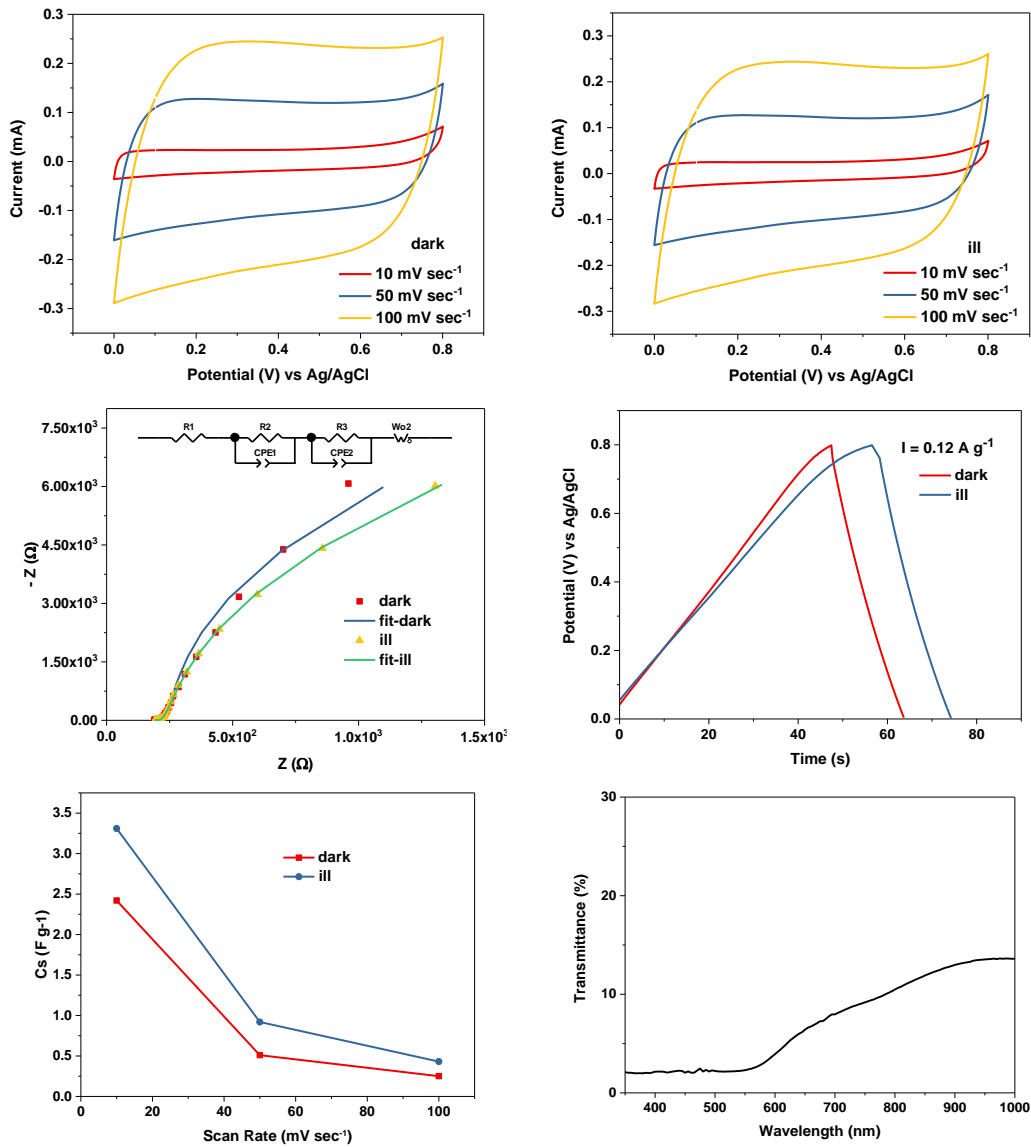


Figure 2.4.9. Proprietà ottiche, elettrochimiche e di foto-ricarica di AD418 e PEDOT.

In Figura 2.4.10 sono riportate le caratterizzazioni ottiche, elettrochimiche e di foto-ricarica dei sistemi composti a base di **BTD-DTP2** e PEDOT.

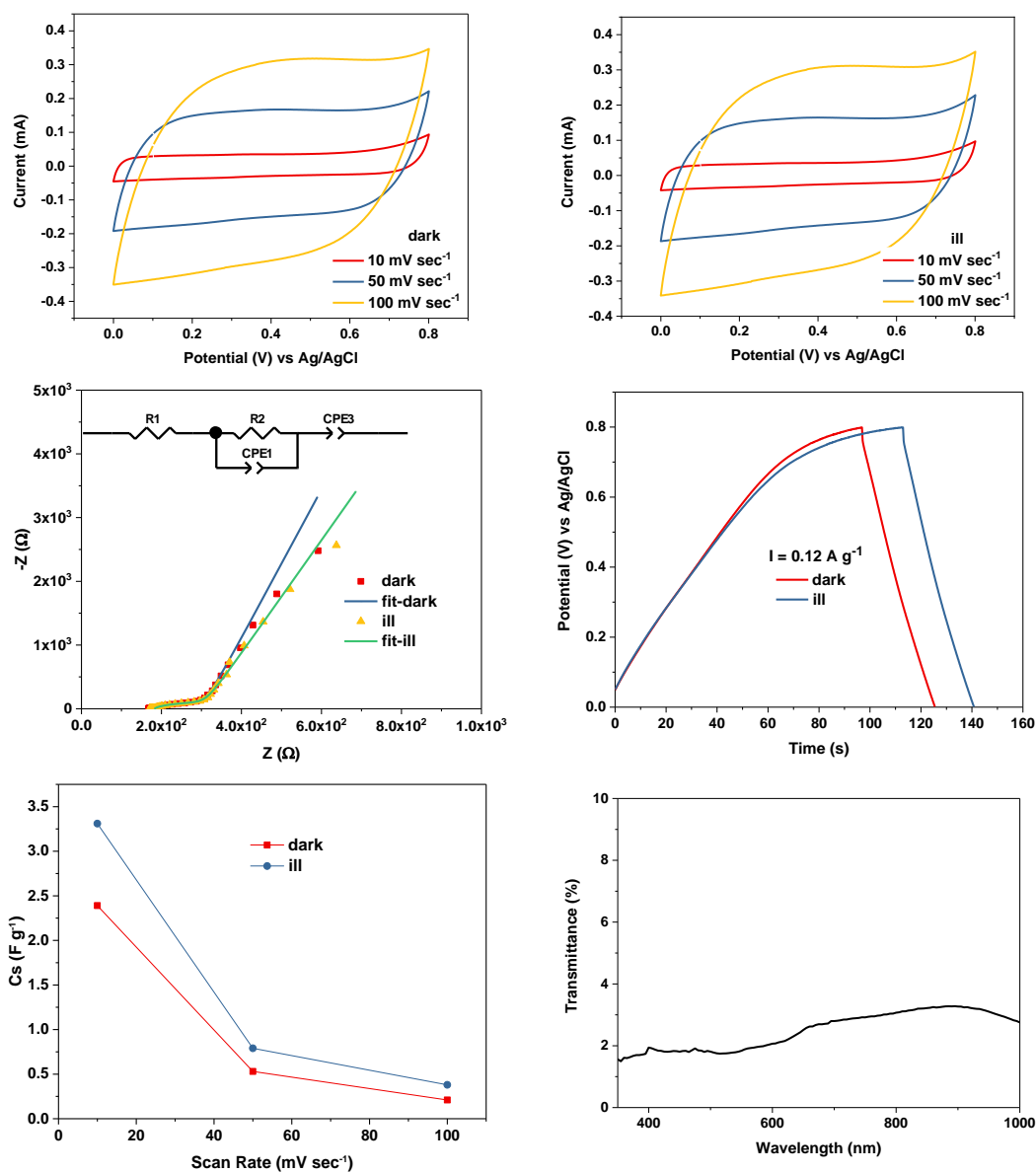
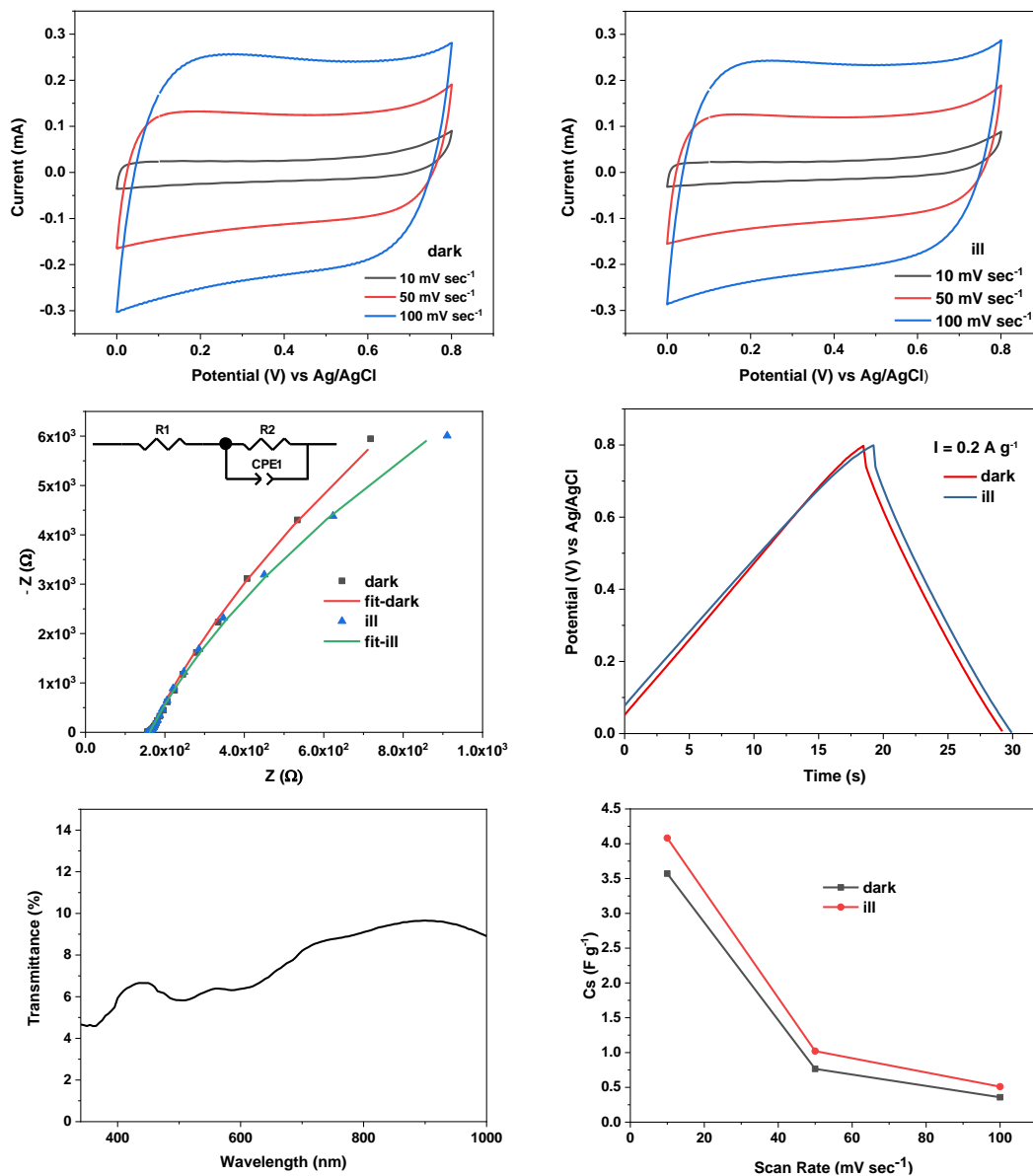


Figura 2.4.10. Proprietà ottiche, elettrochimiche e di foto-ricarica di BTD-DTP2 e PEDOT.

Rispetto al campione precedente la trasparenza del sistema è diminuita (trasmissione del 3% a 700 nm) ma rimane comunque osservabile la capacità di assorbimento della luce visibile dovuta al colorante. I valori di trasferimento di carica all'interfaccia elettrodo/elettrolita (R2) diminuiscono da 127 a 119  $\Omega$  da buio a sotto illuminazione indicando la capacità del foto-elettrodo di immagazzinare cariche in maniera migliore in condizioni di illuminazione. Queste informazioni sono confermate dalle analisi CV e C-D dove è possibile osservare un guadagno in  $C_s$  durante l'illuminazione. In particolare, i valori di  $C_s$  a  $0.12 \text{ A g}^{-1}$  passano da  $4.45 \text{ F g}^{-1}$  a  $4.58 \text{ F g}^{-1}$  al buio o sotto illuminazione rispettivamente, a  $0.16 \text{ A g}^{-1}$  passano da  $4.31 \text{ F g}^{-1}$  a  $4.33 \text{ F g}^{-1}$  mentre a  $0.20 \text{ A g}^{-1}$  passano da  $3.97$  a  $4.01 \text{ F g}^{-1}$ .

Infine, in Figura 2.4.11 sono riportate le caratterizzazioni ottiche, elettrochimiche e di foto-ricarica dei sistemi compositi a base di **N3** e PEDOT.



**Figura 2.4.11. Proprietà ottiche, elettrochimiche e di foto-ricarica di N3 e PEDOT.**

I valori di trasferimento di carica all'interfaccia elettrodo/elettrolita ( $R_2$ ) diminuiscono da  $1.6 \times 10^5$  a  $1.1 \times 10^5 \Omega$  da buio a sotto illuminazione. Tali valori sono tuttavia molto maggiori rispetto a quelli ricavati per i coloranti **AD418** e **BTD-DTP2** a causa probabilmente delle proprietà delle interfacce create tra i materiali ed anche in funzione delle diverse caratteristiche spettroscopiche dei coloranti utilizzati. Le analisi CV e C-D indicano che anche questo sistema è in grado di incrementare la sua capacità di accumulo di cariche in condizioni di illuminazione. In particolare, durante le analisi di CD, i valori di  $C_s$  a  $0.10 \text{ A g}^{-1}$  passano da  $3.16 \text{ F g}^{-1}$  a  $3.30 \text{ F g}^{-1}$  al buio o sotto illuminazione rispettivamente, a  $0.20 \text{ A g}^{-1}$  passano da  $2.67 \text{ F g}^{-1}$  a  $2.80 \text{ F g}^{-1}$  mentre a  $1 \text{ A g}^{-1}$  passano da  $2.32$  a  $2.33 \text{ F g}^{-1}$ .

#### Elettrodi foto-ricaricabili a base di $\text{WO}_3$

Ai fini della preparazione di elettrodi foto-ricaricabili sono stati preparati tramite serigrafia dei film di  $\text{WO}_3$  (materiale intrinsecamente in grado di foto-ricaricarsi) dello spessore di  $22 \mu\text{m}$ , che sono stati trattati termicamente a  $450^\circ\text{C}$  (la morfologia è riportata nelle immagini FE-SEM in Figura 2.4.12). Tutti i dettagli sulla preparazione e sui metodi di caratterizzazione sono riportati nella relazione annuale sullo stato di avanzamento della LA4.10 presentata insieme a questo deliverable.



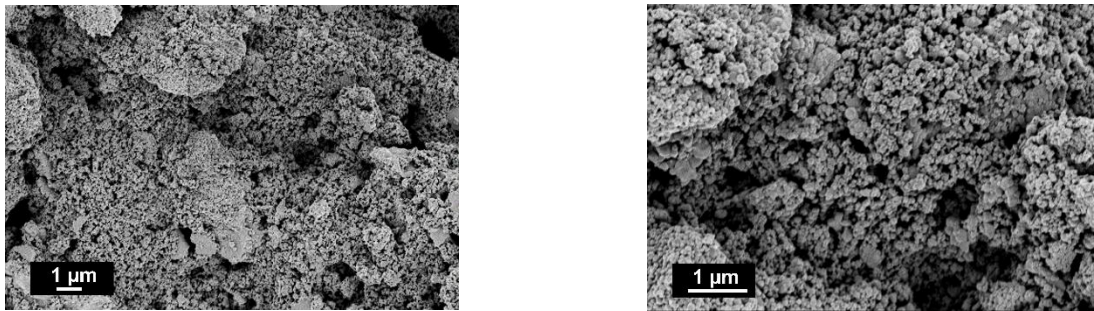


Figura 2.4.12. FE-SEM relativo al film di  $WO_3$ .

Le micrografie riportano una microstruttura caratterizzata dalla presenza di aggregati ricoperti da particelle estremamente fini ed una porosità omogeneamente distribuita ma con dimensioni piuttosto variabili da pochi nm fino ad oltre 1  $\mu\text{m}$  di diametro. I risultati elettrochimici e di foto-ricarica (con elettrolita  $\text{LiClO}_4$  0.1 M in  $\text{H}_2\text{O}$  MQ) sono di seguito riportati (Figura 2.4.13).

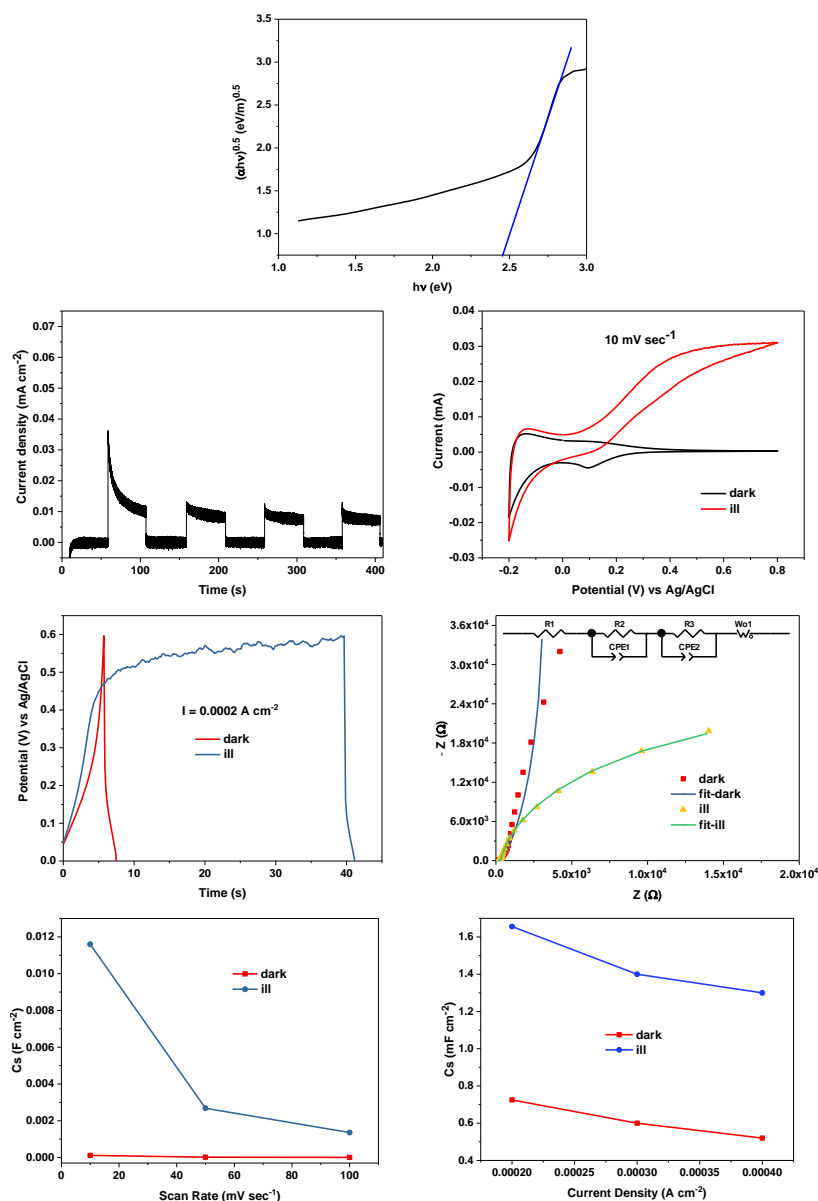


Figura 2.4.13. Band gap, proprietà elettrochimiche e di foto-ricarica di  $WO_3$ .

Il valore di band gap è pari a 2.45 eV e quindi il film è in grado di assorbire luce visibile. Inoltre, il campione è in grado di produrre foto-corrente pari a 0.01 mA cm<sup>-2</sup> a 0 V vs Ag/AgCl. Le sue caratteristiche elettroniche e di interfacce (Tabella 2.4.2) sono state determinate tramite il *fitting* dei diagrammi di Nyquist in Figura 2.4.13 con il circuito equivalente riportato nella medesima Figura.

**Tabella 2.4.2. Valori degli elementi del circuito equivalente della Figura 2.4.13 al buio e sotto illuminazione.**

	R1 (Ω)	R2 (Ω)	R3 (Ω)	CPE2	CPE2-n
<b>dark</b>	177	74	60250	4.90E-4	0.715
<b>ill</b>	173	56	28992	5.95E-5	0.967

Dalla Tabella è possibile osservare la diminuzione del trasferimento di carica all'interfaccia elettrodo/elettrolita (R3) che passa da 60250 Ω al buio a 28992 Ω in condizioni di luce ed anche una diminuzione della resistenza alla movimentazione delle stesse sotto illuminazione (R2). Questi risultati indicano che sotto illuminazione è possibile sfruttare per l'accumulo le cariche foto-generate come confermano le analisi CV che C-D dove è possibile osservare l'incremento di capacitanza dell'area tra buio ed illuminazione soprattutto alle basse velocità di scansione e a differenti densità di correnti applicate.

### 3 Conclusioni

In conclusione, nella prima parte del lavoro è stata selezionata una collezione di sei coloranti organici, le cui strutture presentavano diversi *core* centrali eterociclici, potenzialmente dotati delle proprietà spettroscopiche ed elettrochimiche necessarie per la preparazione dei foto-elettrodi. I composti sono stati preparati utilizzando (od eventualmente adattando) procedure consolidate sviluppate in precedenza dal gruppo di ricerca di ICCOM, e le loro proprietà salienti sono state determinate per mezzo di differenti tecniche analitiche. I composti hanno mostrato assorbimenti ben centrati nella regione visibile e potenziali redox compatibili con i passaggi fondamentali di iniezione di carica e rigenerazione, confermando la possibilità di utilizzarli nelle fasi successive del progetto. La fotofisica dei coloranti in soluzione è stata studiata sia in assorbimento che in emissione, con diverse tecniche analitiche, sia a temperatura ambiente che in matrice solida a 77 K, rivelando proprietà compatibili con il prospettato utilizzo nei dispositivi.

La fotofisica del sistema ibrido colorante-semiconduttore inorganico è stata investigata spettroscopicamente, tramite misure di fotoluminescenza stazionaria e risolta in tempo, depositando alcuni coloranti appartenenti alla famiglia dei **BTD-DTP** e **TTZ5** su film sottili a base di nanoparticelle di TiO<sub>2</sub>, al variare delle proprietà dimensionali delle nanoparticelle, ottenute con tecniche sol gel o colloidali, e confrontate con un prodotto commerciale quale il P25 Degussa. Inoltre, è stato esaminato l'effetto della chimica di superficie delle nanoparticelle, confrontando nanostrutture nude o calcinate con nanoparticelle funzionalizzate con leganti organici a catena corta. I risultati evidenziano come, a parità di colorante, il trasferimento di carica sia più efficace su nanoparticelle nude di piccole dimensioni, grazie alla maggiore possibilità per il colorante di essere adsorbito sulla superficie del semiconduttore e alla maggior rapporto superficie/volume al diminuire delle dimensioni.

Sono stati quindi preparati e testati foto-elettrodi a base di film serigrafici di TiO<sub>2</sub> (spessore di 11.84 μm) sensibilizzati con differenti coloranti, sia metallo-organici sia totalmente con struttura organica. Tutti i sistemi preparati sono in grado di produrre foto-corrente in condizioni di illuminazione ad indicazione della loro capacità di produrre ed utilizzare foto-cariche. I sistemi con le migliori proprietà a base di **N3**, **BTD-DTP2** e **AD418** sono stati utilizzati per la produzione e caratterizzazione di elettrodi per foto-accumulo accoppiati con un *layer* di grafene ossido o di PEDOT. In aggiunta, per il medesimo scopo sono stati anche preparati tramite serigrafia e caratterizzati film di WO<sub>3</sub> (spessore 22 μm). Tutti i sistemi riportati mostrano capacità di foto-ricaricarsi e sono quindi utilizzabili per lo scopo del progetto.