



**MISSION
INNOVATION**

accelerating the clean energy revolution

POA MATERIALI AVANZATI PER L'ENERGIA

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

D4.25 “Rapporto tecnico: proprietà morfologiche, microstrutturali e funzionali degli elettrodi foto-ricaricabili”

Autori: A. Sanson (ISSMC), N. Sangiorgi (ISSMC), A. Sangiorgi (ISSMC)

TITOLO: D4.25 “Rapporto tecnico: proprietà morfologiche, microstrutturali e funzionali degli elettrodi foto-ricaricabili”

Autori: A. Sanson (ISSMC), N. Sangiorgi (ISSMC), A. Sangiorgi (ISSMC)

M13-M24 (12/05/2022-11/05/2023)

Maggio 2023

Report MISSION INNOVATION

Ministero dell’Ambiente e della Sicurezza Energetica - ENEA

Mission Innovation 2021-2024 - II annualità

Progetto: Italian Energy Materials Acceleration Platform - IEMAP

Work package: *WP4 – Materiali per Fotovoltaico*

Linea di attività: *LA4.11 Ottimizzazione di tecniche di deposizione facilmente automatizzabili e struttura di elettrodi per dispositivi integrati fotovoltaico-accumulo a 2 terminali*

Responsabile del Progetto: Massimo Celino (ENEA)

Responsabile della LA: Dr.ssa Alessandra Sanson (ISSMC-CNR)

Indice

SOMMARIO	4
1 INTRODUZIONE	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI	5
3 CONCLUSIONI	24
4 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI	24

Sommario

In questo Deliverable vengono riportate le proprietà morfologiche, microstrutturali e funzionali degli elettrodi foto-ricaricabili. Tali materiali sono stati sviluppati all'interno della relativa LA4.11 e le proprietà riportate sono correlate a quelle dei materiali analizzati nella precedente LA4.10. In dettaglio, questi elettrodi sono stati prodotti ottimizzandone la microstruttura, con particolare riferimento all'incremento della loro area superficiale specifica, ed il processo di formatura, accoppiando alla serigrafia, la tecnica di stampa inkjet. Sono stati formulati due inchiostri ad-hoc a base di biossido di titanio e ossido di tungsteno che sono stati poi applicati sui film serigrafici dei medesimi materiali, realizzati come descritto nella LA4.10. Le strutture così realizzate sono state consolidate termicamente e caratterizzate mediante microscopia ottica digitale, microscopia elettronica a scansione e tecniche elettrochimiche.

1 Introduzione

In questo rapporto tecnico vengono riportate le proprietà morfologiche, microstrutturali e funzionali degli elettrodi foto-ricaricabili ottimizzati nella LA4.11. In particolare, saranno presentate e discusse le proprietà di foto-elettrodi a base di biossido di titanio e tungsteno ossido. Le procedure sperimentali di preparazione e caratterizzazione dei singoli elettrodi sono descritte nella relazione della LA4.11 dedicata allegata a questo deliverable.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

Dal punto di vista sperimentale, sono stati prodotti due inchiostri per inkjet printing (IJP) a base di TiO_2 e WO_3 che sono stati poi depositati su film serigrafici dello stesso materiale ed infine consolidati termicamente. Per una trattazione più chiara ed esaustiva delle attività svolte e delle caratterizzazioni effettuate, i due sistemi saranno di seguito descritti in paragrafi dedicati.

Inchiostro IJP a base di TiO_2

Il prodotto commerciale di partenza individuato per la preparazione di questo inchiostro per IJP è stata la pasta serigrafica 18 NR-T, già impiegata con successo nella LA4.10. Sulla base dell'esperienza pregressa di ISSMC maturata in questo campo anche in progetti recenti, questo prodotto è stato successivamente modificato ad-hoc per mezzo dell'aggiunta di alcuni additivi, tra cui α -terpineolo, fino ad ottenere un prodotto (IJP_ink_D50x) con le giuste caratteristiche chimico-fisiche. Tali proprietà sono raccolte in Tabella 1.

Tabella 1. Riassunto delle proprietà chimico-fisiche di IJP_ink_D50x

Inchiostro	ρ [g/cm ³]	σ [mN/m]	η [mPas*s]
IJP_ink_D50x	0.94	32.55	37.66 [§]

[§]Valore medio nell'intervallo di shear rate 10-100 s⁻¹

È possibile osservare come il valore di viscosità dinamica sia perfettamente all'interno del range trattato dalla testina (Tabella 1 del Report annuale LA4.11) ed il valore di tensione superficiale, sia compreso nell'intervallo 25 - 35 mN/m, identificato dalla letteratura di settore come range ideale per inchiostri a base di materiali ceramici, come quello considerato. Combinando tra loro queste grandezze e considerando il diametro dell'ugello pari a 70 μ m, è stato possibile calcolare un valore di Oh pari a 0.75 da cui $Z = 1.3$. Pur trattandosi di un valore borderline, questo inchiostro è stato comunque considerato idoneo per i successivi test di stampa.

Nonostante la scheda tecnica della pasta serigrafica 18 NR-T riportasse come dimensioni medie delle particelle il valore 20 nm, prima di procedere al caricamento di questo formulato all'interno del serbatoio collegato alla testina MD-K-140, è stato precauzionalmente filtrato attraverso un filtro da 5 μ m. Questo step, infatti, garantisce l'eliminazione di eventuali grossi agglomerati o impurezze che possono otturare l'ugello di stampa, impedendo quindi la deposizione del materiale.

Da un punto di vista puramente tecnico, i parametri di stampa controllabili sulla testina utilizzata per l'ottenimento di un getto di gocce perfettamente direzionato e formato da singole gocce di dimensioni omogenee, sono: voltaggio (pulse voltage), durata (pulse duration) e frequenza (frequency) dell'impulso ad essa applicato. Un primo set di parametri della testina è stato impostato sulla base del know-how di ISSMC, sviluppato lavorando su sistemi simili a questo. In seguito, è stata eseguita una loro ottimizzazione così come sono stati perfezionati altri parametri di processo, descritti in Tabella 2.

Tabella 2. Parametri di processo ottimizzati per IJP_ink_D50x

Parametro	Valore
Holding pressure [mbar]	-15
Pulse voltage [V]	230
Pulse duration [μ s]	135
Pulse frequency [Hz]	1036
Velocità di stampa [mm/s]	40
Distanza ugello-substrato [mm]	1.5
T° ugello [°C]	35
T° substrato [°C]	65

Dall'esigenza di decorare un film serigrafico mediante IJP, è stato ideato e realizzato un pattern con forma di serpentina, con linee aventi raggio di curvatura pari a 140 μ m. Il trattamento di essiccazione a cui sono stati sottoposti i campioni è stato effettuato su piastra riscaldante ad 85°C per 60'', tempo sufficiente per l'evaporazione del solvente. Infine, il consolidamento definitivo del film è stato ottenuto trattando i campioni a 450°C per 30' in forno con atmosfera ossidante. Al termine del ciclo termico è stato verificato lo spessore dei campioni, che è risultato essere di circa 12 μ m, valore paragonabile a quello del solo film serigrafico.

Le deposizioni realizzate, post-trattamento finale di annealing, sono visibili nelle immagini di Figura 1.

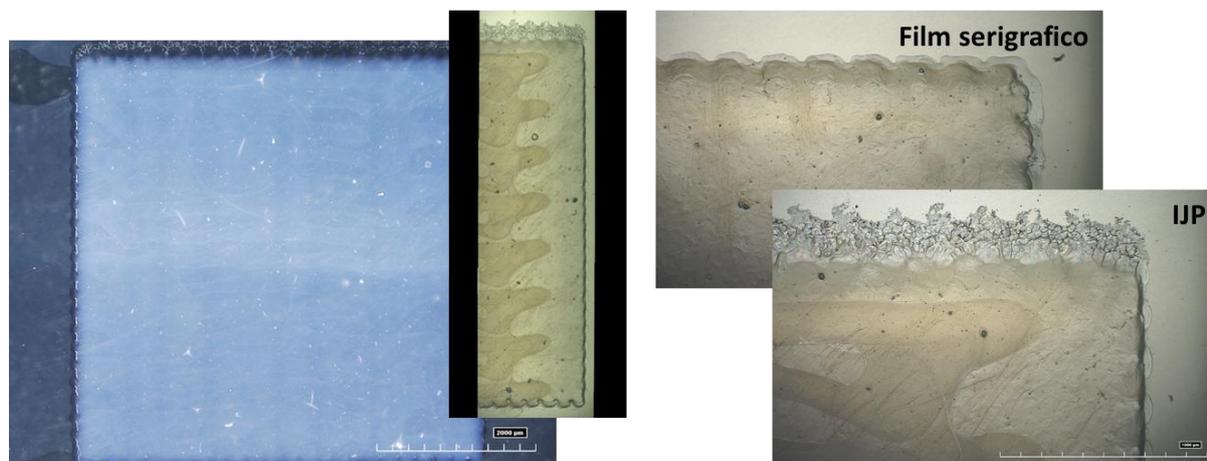


Figura 1. Immagini al microscopio ottico digitale delle deposizioni inkjet realizzate con IJP_ink_D50x

Osservando le foto è possibile notare chiaramente il pattern realizzato via inkjet, quindi la sua forma caratteristica a serpentina, sul film serigrafico di biossido di titanio. La definizione di stampa è buona anche se è possibile notare la coalescenza di alcune linee, probabilmente dovuta al comportamento dell'inchiostro a contatto con il substrato. La presenza di porosità nel film serigrafico impatta sicuramente sulla sua bagnabilità ed in cascata sulla qualità della stampa, rendendola in questo caso leggermente meno definita. Delle deposizioni ottenute è stata studiata anche la microstruttura, come riportato in Figura 2.

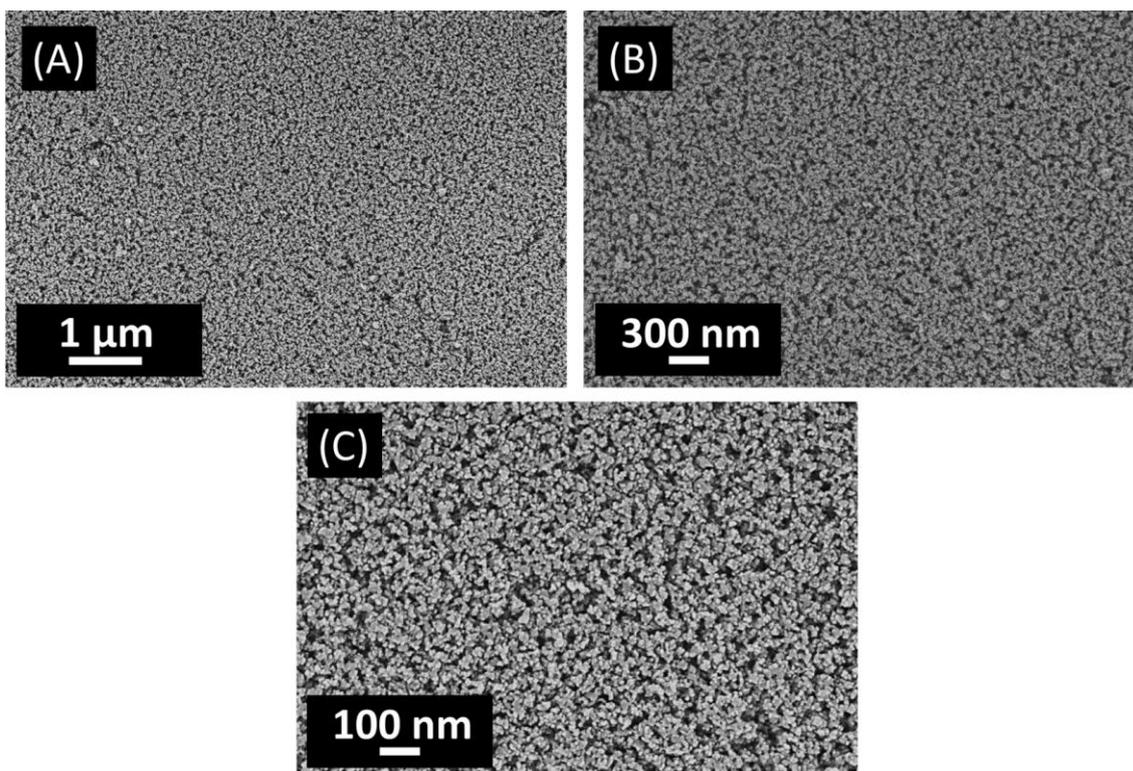


Figura 2. Micrografie delle superfici dei campioni realizzati via IJP impiegando il formulato IJP_ink_D50x

Le micrografie mostrano una microstruttura estremamente omogenea e priva di difetti, composta da pori di dimensioni uniformi e particelle ben disperse, sulle quali ad elevato ingrandimento (Figura 2C), è possibile notare la presenza di particelle più fini, derivanti dall'inchiostro formulato ad-hoc per questo progetto. La decorazione del film serigrafico di partenza, quindi, è stata efficacemente realizzata mediante IJP.

Inchiostro IJP a base di WO₃

Come visto nel caso di IJP_ink_D50x, un approccio simile è stato impiegato anche per il formulato a base di ossido di tungsteno; in questo caso, dopo un'attenta ricerca iniziale, è stato individuato come punto di partenza il prodotto commerciale Avantama P-10 (Avantama Ltd.). Quest'ultimo è costituito da una sospensione al 2.5 wt.% di nanoparticelle di WO₃ con diametro inferiore a 50 nm disperse in alcool isopropilico. La relativa scheda tecnica ne riporta anche la densità pari a 0.7992 g/cm³. Per determinare con maggior certezza la stampabilità di questa sospensione commerciale, sperimentalmente ne sono state valutate la viscosità dinamica e la tensione superficiale, risultate essere rispettivamente pari a 2.4 mPa*s e 20.91 mN/m. Con questi dati è stato infine possibile determinarne Oh e Z, pari a 0.07 e 14.25; il valore di Z ottenuto è fuori dal range riportato in precedenza a testimonianza del fatto che è necessario intervenire sulla composizione del prodotto Avantama per renderlo idoneo alla stampa inkjet.

A rafforzare questa necessità vi è un'ulteriore considerazione, riguardante l'unico solvente presente in questa sospensione, ovvero l'alcool isopropilico. Infatti, due sono i limiti maggiori di questo composto, la sua tensione superficiale che è pari a circa 21 mN/m (a 25°C) e quindi al di fuori del range ideale, e la sua temperatura di ebollizione pari ad 83°C che lo rende abbastanza volatile e quindi potenzialmente più incline ad asciugarsi in fretta andando ad otturare l'ugello della testina di stampa. Tenendo queste limitazioni in considerazione, la sospensione è stata modificata ad-hoc andando ad aggiungere acqua e glicole dietilenico (DEG), ottenendo un rapporto finale IPA:H₂O:DEG pari a 6:1:3 (wt.%). Entrambi gli additivi sono stati selezionati allo scopo di modificare le proprietà chimico-fisiche della sospensione, con particolare attenzione alla viscosità. Il formulato ottenuto, IJP_ink_WO₃_v0, è stato caratterizzato per valutarne la stampabilità ed i dati ottenuti sono raccolti in Tabella 3.

Tabella 3. Riassunto delle proprietà chimico-fisiche di IJP_ink_WO₃_v0

Inchiostro	ρ [g/cm ³]	σ [mN/m]	η [mPas*s]
IJP_ink_WO ₃ _v0	0.91	24.59	6.50 [§]

[§]Valore medio nell'intervallo di shear rate 10-100 s⁻¹

Sulla base dei valori in Tabella 3, il calcolo di Oh e del relativo Z, hanno dato come risultati 0.16 e 6.1, con quest'ultimo che si colloca perfettamente nel range di stampabilità suggerito dalla letteratura. Come fatto nel caso dell'inchiostro precedente a base di TiO₂, è stato settato ed ottimizzato un primo set di parametri della testina così come altri parametri di processo, descritti in Tabella 4.

Tabella 4. Parametri di processo ottimizzati per IJP_ink_WO₃_v0

Parametro	Valore
Holding pressure [mbar]	-10
Pulse voltage [V]	230
Pulse duration [μ s]	135
Pulse frequency [Hz]	1036
Velocità di stampa [mm/s]	20
Distanza ugello-substrato [mm]	1.5
T° ugello [°C]	45
T° substrato [°C]	65

Impiegando questi parametri sono stati realizzati pattern a forma di serpentina, con le medesime dimensioni di quelle fatte con IJP_ink_D50x. Nel caso specifico però, data la ridotta percentuale in solido di WO₃ presente nel formulato, sono state eseguite su ogni film serigrafico, due deposizioni consecutive con inkjet printing intervallate da un trattamento di essiccazione realizzato su piastra riscaldante a 95°C per 90". Per il consolidamento definitivo del film, eseguito a 120°C per 60', sono state investigate due possibili vie; un trattamento termico tradizionale in forno con atmosfera ossidante ed un riscaldamento più rapido su hot plate in presenza di azoto (N₂). Quest'ultimo approccio è stato seguito in quanto suggerito dal produttore stesso del prodotto commerciale di partenza, probabilmente al fine di preservare maggiormente la stechiometria dell'ossido di tungsteno e quindi le sue proprietà. Al termine del ciclo termico è stato verificato lo spessore dei campioni, che è risultato essere di circa 22 μ m, del tutto simile a quanto ottenuto per il solo film serigrafico.

Le deposizioni così ottenute sono visibili nelle immagini di Figura 3 e Figura 4.

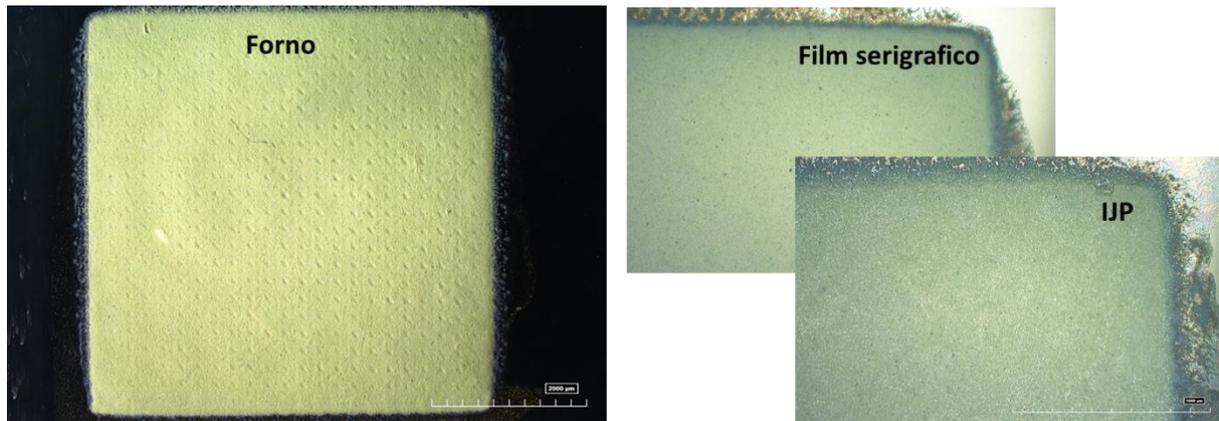


Figura 3. Immagini al microscopio ottico digitale delle deposizioni inkjet realizzate con IJP_ink_WO3_v0 consolidate in forno

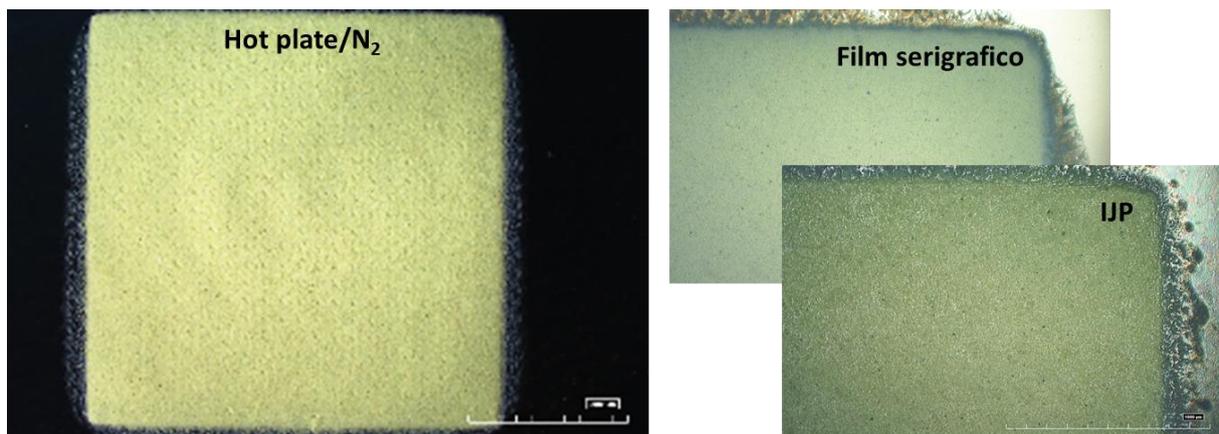


Figura 4. Immagini al microscopio ottico digitale delle deposizioni inkjet realizzate con IJP_ink_WO3_v0 consolidate su hot plate ed in flusso di N₂

Osservando le immagini di Figura 3 e Figura 4, è possibile affermare che non vi siano sostanziali differenze tra i campioni ottenuti in forno e mediante l'uso di hot plate. Sono film omogenei ed esenti da macrodifetti. Contrariamente a quanto osservato per i campioni con biossido di titanio però, il pattern a serpentina depositato sul film serigrafico non è visibile; pertanto, non è possibile fare considerazioni sulla qualità della stampa. Dagli ingrandimenti maggiori, è possibile notare una netta differenza tra le superfici dei film serigrafici e quelle dei film decorati con IJP, caratterizzate da una puntinatura che conferisce loro un aspetto più scabro. Per valutare in dettaglio la qualità di questi decori, consolidati in modi differenti, ne sono state studiate le microstrutture (Figura 5 e Figura 6).

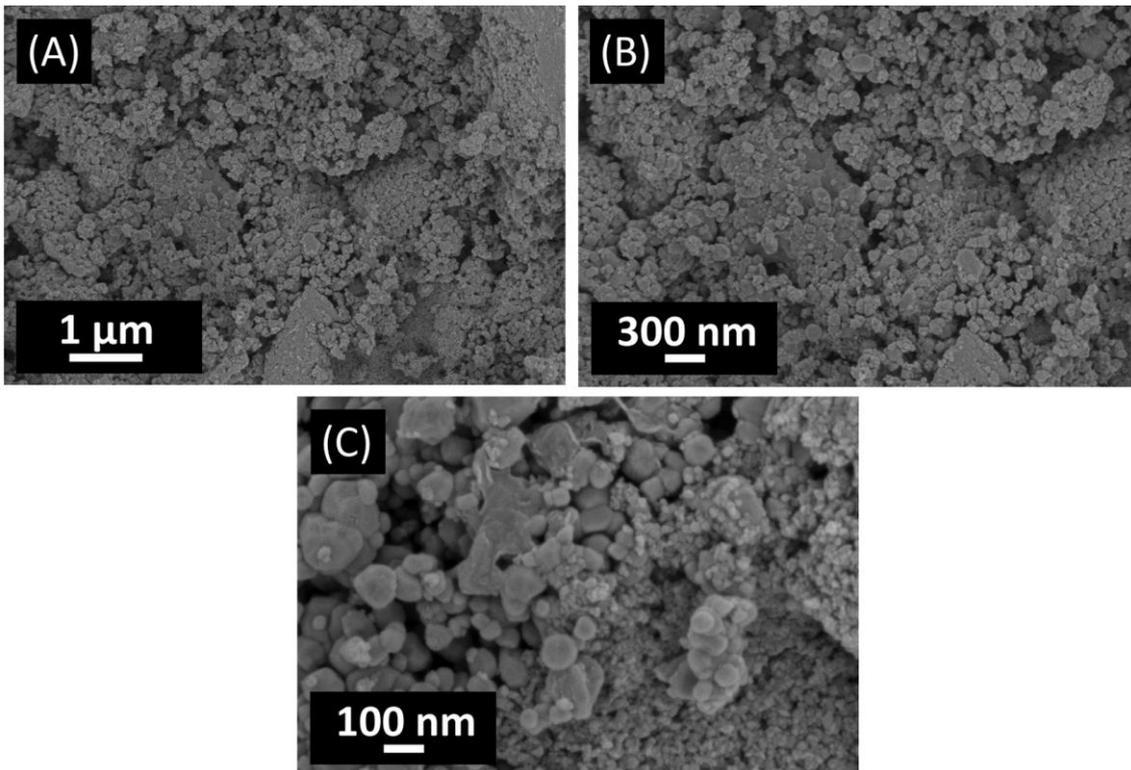


Figura 5. Micrografie delle superfici dei campioni realizzati via IJP impiegando il formulato IJP_ink_WO3_v0 e consolidate in forno

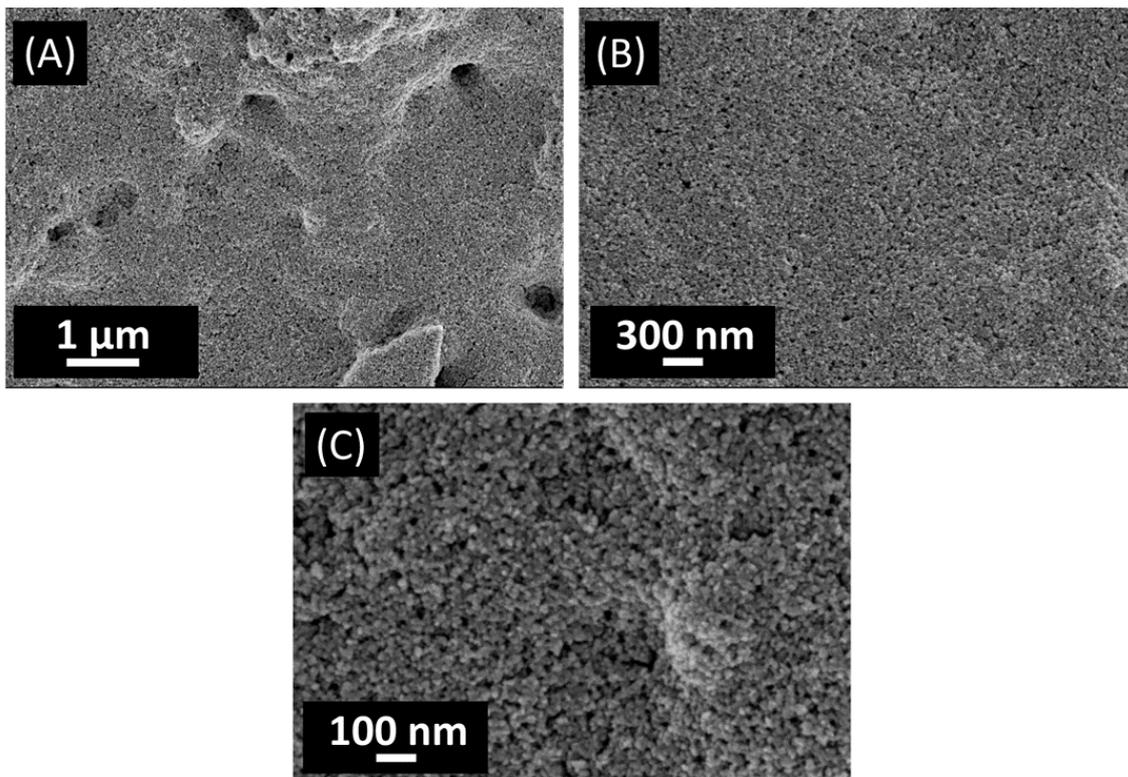


Figura 6. Micrografie delle superfici dei campioni realizzati via IJP impiegando il formulato IJP_ink_WO3_v0 e consolidate su hot plate in flusso di N₂

Come osservato in precedenza al microscopio ottico digitale, anche dal punto di vista microstrutturale non si notano particolari difetti. D'altra parte, però sono visibili differenze nella microstruttura tra i campioni

trattati in forno e quelli in flusso di N_2 . Le micrografie di Figura 6, relative al campione trattato in presenza di azoto, riportano una superficie maggiormente omogenea caratterizzata da particelle di piccole dimensioni ben disperse e porosità ben distribuita. Le superfici in Figura 5 mostrano una microstruttura più irregolare, con presenza di particelle di dimensioni variabili dal micron a pochi nanometri; queste ultime, appoggiate sulle altre vanno a creare l'effetto decoro che si voleva realizzare per aumentare l'area superficiale di questi film. Concludendo, le evidenti differenze microstrutturali sono state imputate alla diversa atmosfera presente durante il trattamento termico a $120^\circ C$; la presenza di ossigeno nel forno ha probabilmente contribuito ad una maggiore decomposizione dei materiali organici presenti nell'inchiostro, che una volta allontanati dal film hanno lasciato una superficie più irregolare.

Di seguito (Figura 7) vengono riportate le proprietà ottiche, elettrochimiche, foto-elettrochimiche e di foto-accumulo degli elettrodi a base di WO_3 decorati mediante inkjet printing e trattati termicamente in forno. Le caratterizzazioni sono state fatte in una cella elettrochimica a tre elettrodi, dove il riferimento è un $Ag/AgCl$ mentre il contro-elettrodo un filo di platino e come elettrolita è stata utilizzata una soluzione di $LiClO_4$ 0.1 M in H_2O MQ.

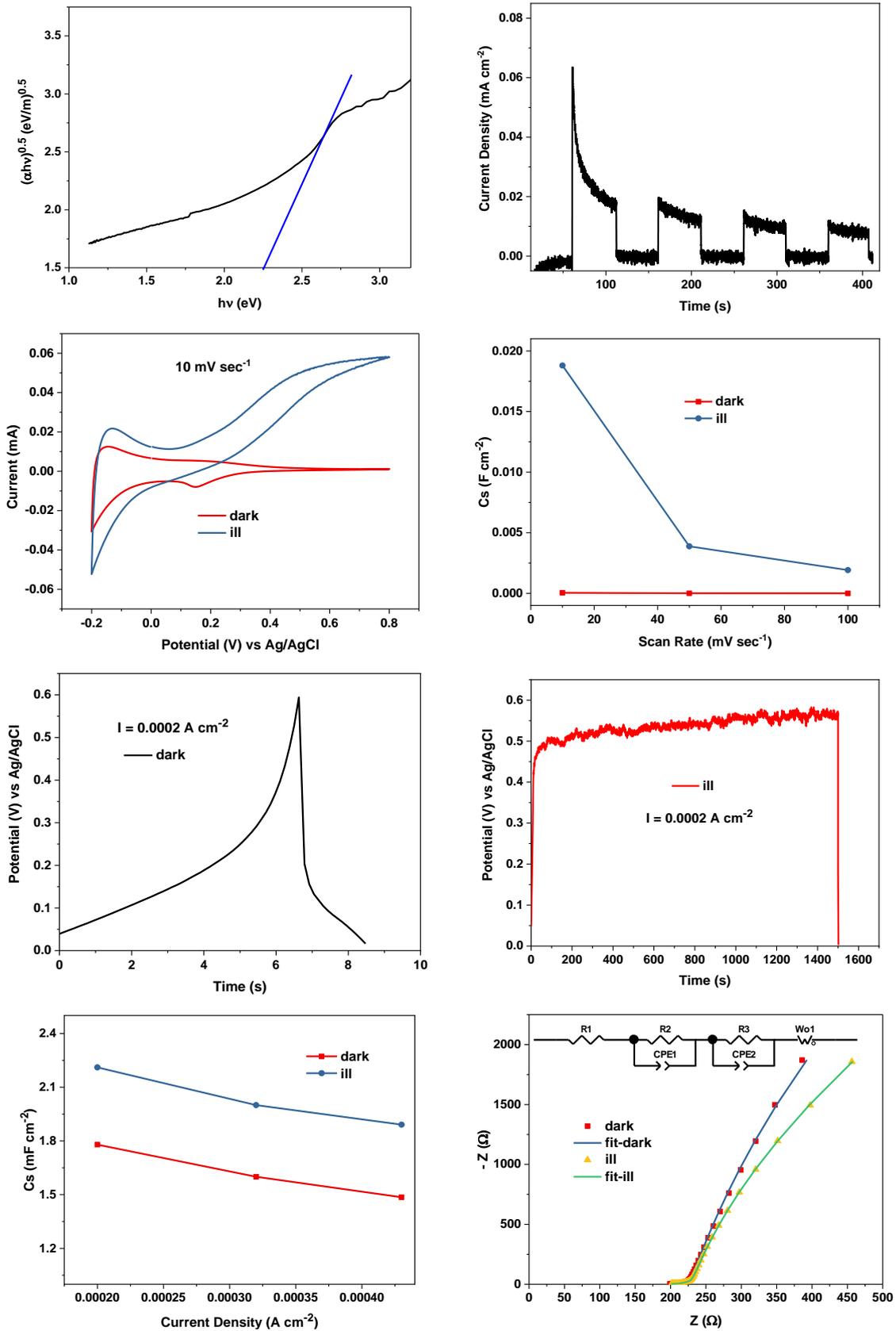


Figura 7. Proprietà ottiche, elettrochimiche e di accumulo dell'elettrodo a base di WO_3 trattato in forno.

Il circuito equivalente riportato in Figura è stato utilizzato per il fitting dei dati sperimentali in cui R1 descrive la resistenza elettrica totale del sistema, R2 e CPE1 rappresentano la resistenza al trasferimento di carica e la capacità di accumulo nel bulk dell'elettrodo mentre R3 e CPE2 rappresentano la resistenza al trasferimento di carica e la capacità di accumulo all'interfaccia elettrodo/elettrolita. Infine, W_o rappresenta un elemento diffusivo dell'elettrolita. I risultati del fitting sono riportati in Tabella 5.

Tabella 5. Parametri ottenuti dal circuito equivalente in Figura 19.

	R1 (Ω)	R2 (Ω)	R3 (Ω)	CPE2	CPE2-n
Dark	188	19	21341	1.38E-3	0.998
ill	133	90	4668	1.69E-3	0.900

Dalla Tabella 5 è possibile osservare che in condizioni di illuminazione tutti i valori delle resistenze R1 ed R3 ottenute sono inferiori rispetto alle medesime ottenute per il solo WO_3 analizzato nella precedente LA4.10 in cui i valori erano di 173 Ω , e 28992 Ω per R1 ed R3 rispettivamente. Tali risultati sono dovuti alla decorazione superficiale eseguita tramite inkjet che ne aumenta l'area superficiale e ne migliora le proprietà all'interfaccia elettrodo/elettrolita. Tuttavia, il trattamento termico necessario per consolidare la decorazione incrementa la resistenza alla movimentazione delle cariche all'interno dell'elettrodo (R2) passando a 90 Ω in Tabella 5 dai 56 Ω ottenuti nella precedente LA. Il valore di E_g ricavato è di 2.26 eV, leggermente inferiore rispetto al WO_3 analizzato nella LA4.10 (2.45 eV) probabilmente a causa della decorazione superficiale effettuata e del secondo trattamento termico necessario per consolidare la decorazione. Tuttavia, il foto-elettrodo così preparato è in grado di utilizzare fotoni nella regione Visibile per produrre cariche da utilizzare poi per reazioni di accumulo. I valori di foto-corrente sono tra gli 0.014 e 0.02 mA cm^{-2} e risultano incrementati rispetto a quello ottenuto per il sistema preparato nella precedente LA (0.01 mA cm^{-2}). Dalle analisi CV, i valori di C_s (capacitanza dell'area) ricavati a tutte le velocità di scansione (ad esempio a 10 mV sec^{-1} C_s è risultata pari a 18.8 mF cm^{-2}) sono maggiori di quelli ottenuti nella LA4.10 nelle medesime condizioni per solo WO_3 (a 10 mV sec^{-1} C_s pari a 11.6 mF cm^{-2}) ad indicazione del positivo effetto della decorazione fatta tramite inkjet. Anche i valori di C_s ricavati dalle analisi CD (ad esempio in condizioni di illuminazione a 0.0002 A cm^{-2} , C_s pari a 2.21 mF cm^{-2}) sono maggiori rispetto a quelli ottenuti per solo WO_3 (in condizioni di illuminazione a 0.0002 A cm^{-2} , C_s pari a 1.61 mF cm^{-2}). Come accaduto nella precedente LA4.10, anche per questo campione il cambio della forma sia delle curve CV sia C-D tra buio ed illuminazione indica la presenza di una pseudocapacità non lineare in questa seconda condizione, che comunque può essere sfruttata per il medesimo scopo. Viene infine valutata anche la stabilità a 0.0004 A cm^{-2} per 150 cicli in condizioni di illuminazione ed utilizzando l'equazione 3 (Figura 8).

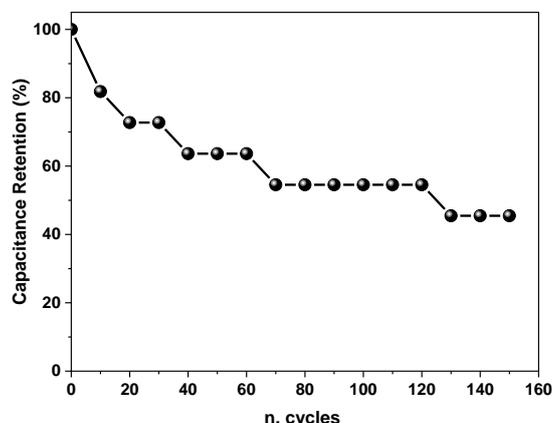


Figura 8. Stabilità dell'elettrodo di WO_3 decorato con inkjet printing e trattato in forno.

La Figura 8 mostra una minore stabilità dell'elettrodo a base di WO_3 decorato con inkjet rispetto ai sistemi testati in precedenza (dopo 150 cicli perde il 60% del suo valore di C_s iniziale) probabilmente anche a causa dei fenomeni di corrosione.

Successivamente viene testato anche il foto-elettrodo a base di WO_3 decorato con inkjet e trattato termicamente sotto flusso di azoto. In Figura 9 sono riportate le proprietà ottiche, elettrochimiche e foto-elettrochimiche e di accumulo di carica.

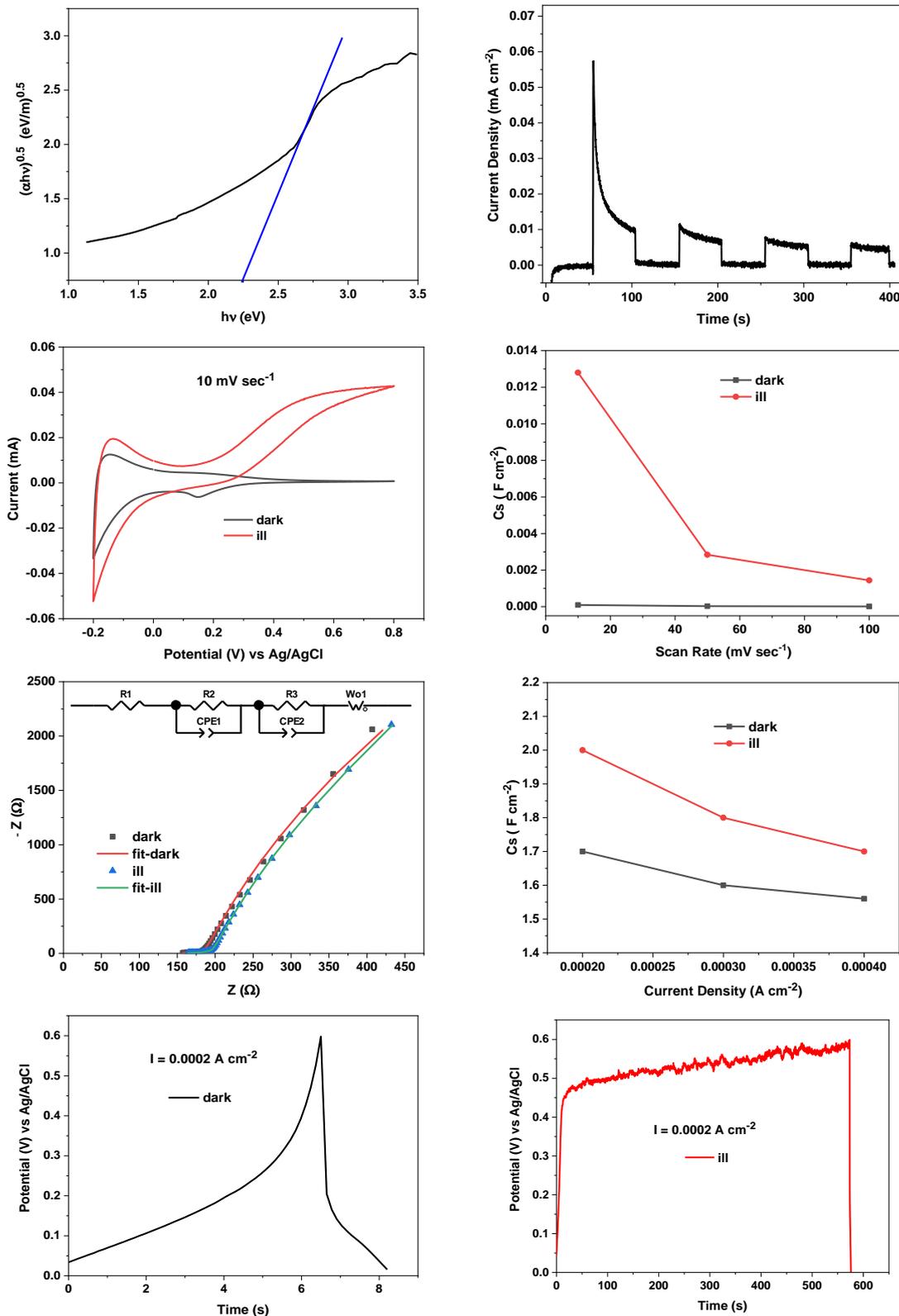


Figura 9. Proprietà ottiche, elettrochimiche e di accumulo dell'elettrodo a base di WO_3 trattato in azoto.

Il circuito equivalente riportato in Figura è stato utilizzato per il fitting dei dati sperimentali in cui R1 descrive la resistenza elettrica totale del sistema, R2 e CPE1 rappresentano la resistenza al trasferimento di carica e la capacità di accumulo nel bulk dell'elettrodo mentre R3 e CPE2 rappresentano la resistenza al trasferimento di carica e la capacità di accumulo all'interfaccia elettrodo/elettrolita. Infine, W_o rappresenta un elemento diffusivo dell'elettrolita. I risultati del fitting sono riportati in Tabella 6.

Tabella 6. Parametri ottenuti dal circuito equivalente in Figura 9.

	R1 (Ω)	R2 (Ω)	R3 (Ω)	CPE2	CPE2-n
Dark	152	18	2063	1.10E-3	0.990
ill	159	22	3800	1.60E-3	0.861

Dalla Tabella 6 è possibile osservare che in condizioni di illuminazione tutti i valori delle resistenze R1, R2 ed R3 ottenute sono inferiori rispetto alle medesime ottenute per il solo WO_3 analizzato nella precedente LA4.10 in cui i valori erano di 173 Ω , 56 Ω e 28992 Ω per R1, R2 ed R3 rispettivamente. Anche in questo caso il miglioramento di questi parametri è legato alla decorazione superficiale fatta anche se il trattamento in azoto, a causa della maggiore quantità di organico residuo, incrementa la resistenza elettrica totale del sistema (R1) rispetto al trattamento in forno. Anche per questo elettrodo il valore di E_g confrontabile con il precedente e leggermente inferiore rispetto al WO_3 analizzato nella LA4.10 (2.45 eV) ed è pari a 2.25 eV. I valori di foto-corrente sono tra gli 0.011 e 0.012 mA cm⁻² e risultano incrementati rispetto a quello ottenuto per il sistema preparato nella precedente LA (0.01 mA cm⁻²). Dalle analisi CV, i valori di C_s ricavati a tutte le velocità di scansione (ad esempio a 10 mV sec⁻¹ C_s pari a 12.8 mF cm⁻²) sono maggiori di quelli ottenuti nella LA4.10 nelle medesime condizioni per solo WO_3 (a 10 mV sec⁻¹ C_s pari a 11.6 mF cm⁻²) ad indicazione del positivo effetto della decorazione fatta tramite inkjet. Anche i valori di C_s ricavati dalle analisi CD (ad esempio in condizioni di illuminazione a 0.0002 A cm⁻², C_s pari a 2 mF cm⁻²) sono maggiori rispetto a quelli ottenuti per solo WO_3 (in condizioni di illuminazione a 0.0002 A cm⁻², C_s pari a 1.61 mF cm⁻²). Viene infine valutata anche la stabilità a 0.0004 A cm⁻² per 150 cicli in condizioni di illuminazione attraverso il rapporto percentuale tra C_s/C_s - iniziale calcolata per ogni ciclo CD (Figura 10).

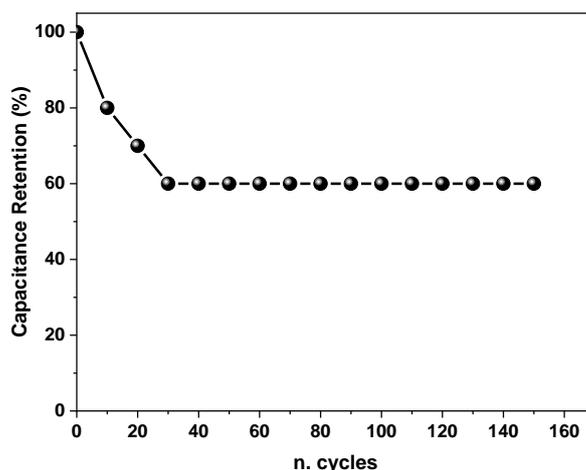


Figura 10. Stabilità dell'elettrodo di WO_3 decorato con inkjet printing e trattato con azoto.

La Figura 10 mostra una maggiore stabilità dell'elettrodo a base di WO_3 decorato con inkjet e trattato in forno (dopo 150 cicli perde il 40% del suo valore di C_s iniziale).

Oltre a foto-elettrodi a base di WO_3 , sono stati anche caratterizzati foto-elettrodi a base di TiO_2 decorati tramite inkjet printing e sensibilizzati con i coloranti di diversa natura utilizzati nella precedente LA4.10: N3, BTD-DTP2 e AD418. Attraverso l'approccio "layer by layer" in grado di fornire le migliori proprietà di foto-ricarica, sopra tali sistemi sono stati realizzati film elettro-polimerizzati a base di PEDOT come riportato in

precedenza. Le proprietà ottiche ed il valore di band gap dei film ottimizzati di TiO₂ sono riportati in Figura 11.

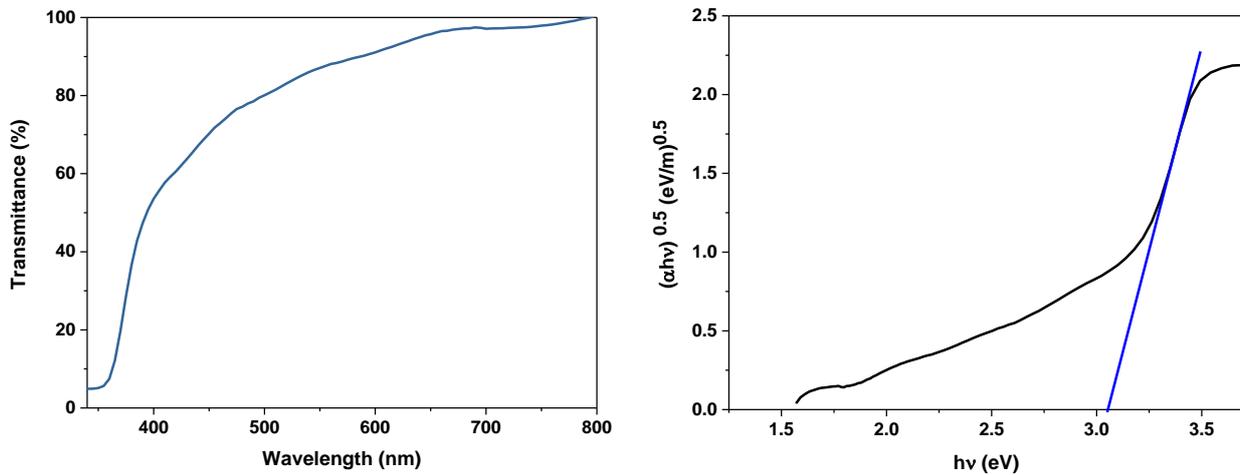


Figura 11. Spettro in modalità trasmissione e Tauc plot di film di TiO₂ decorato tramite inkjet.

La trasparenza degli elettrodi preparata è confrontabile con quella ottenuta per lo stesso sistema nella precedente LA4.10 mentre lo spettro in modalità trasmissione è stato poi elaborato attraverso l'equazione di Tauc per la determinazione del band gap (E_g):

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n$$

dove α è il coefficiente di assorbimento, h è la costante di Planck, ν è la frequenza della luce, A è una costante di assorbimento mentre l'esponente n è collegato alle possibili transizioni energetiche all'interno del semiconduttore e può quindi essere pari a 2 per transizioni permesse indirette, 3 per transizioni indirette proibite, 0.5 per le transizioni dirette permesse, 1.5 per quelle dirette proibite. Dal diagramma di Tauc è possibile ricavare un valore di E_g pari a 3.05 eV leggermente inferiore a quello ottenuto nella precedente LA4.10 (pari a 3.13 eV) a causa della decorazione superficiale. Le proprietà ottiche dei sistemi sensibilizzati sono invece riportati in Figura 12.

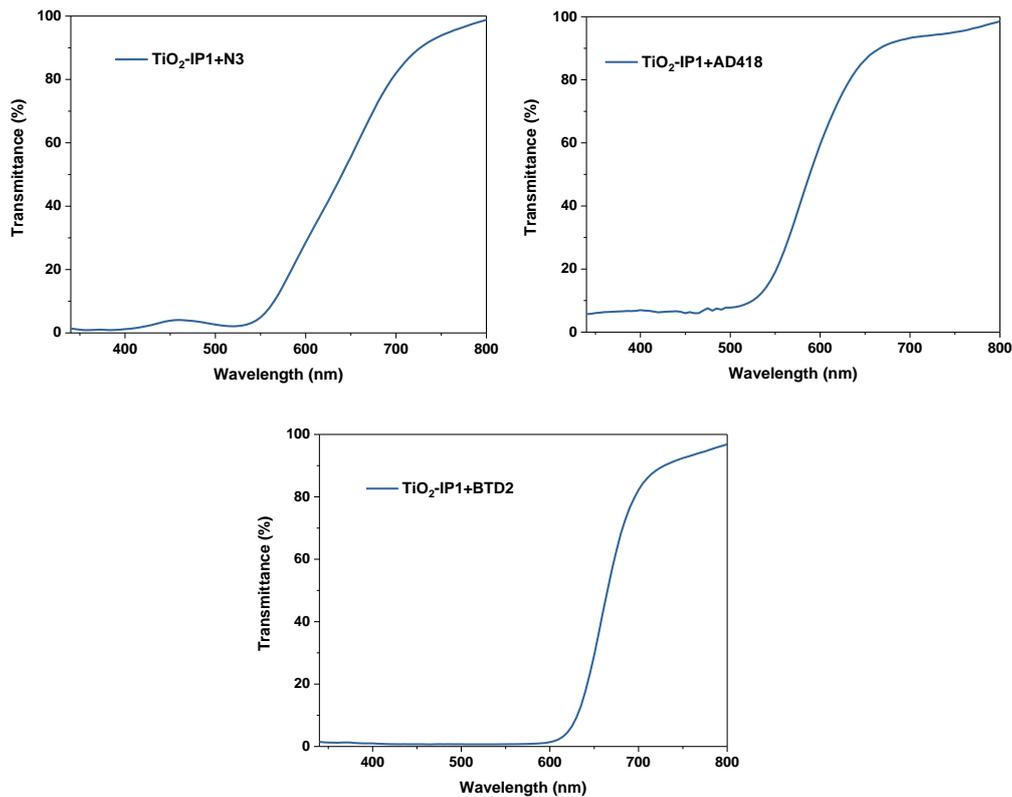


Figura 12. Spettri in modalità trasmissione dei film di TiO_2 decorati tramite inkjet e sensibilizzati con differenti coloranti.

Dagli spettri in Figura 12 è possibile osservare l'influenza sulle proprietà ottiche, ed in particolare sull'assorbimento di luce, della sensibilizzazione con il colorante. Infatti, i foto-elettrodi preparati sono ora in grado di assorbire luce visibile anche dopo decorazione con inkjet, requisito fondamentale per la realizzazione di un foto-elettrodo efficiente.

Sopra lo strato di TiO_2 sensibilizzato con N3 viene depositato uno strato di PEDOT tramite elettrodeposizione in una cella elettrochimica a tre elettrodi (riferimento SCE e contro-elettrodo foglio di platino) applicando un potenziale all'elettrodi di lavoro di +1.05 V vs SCE (immerso in un elettrolita a base di EDOT 5 mM + LiClO_4 0.5 M) con una carica che passa pari a 0.1 C. In Figura 13 viene riportata la curva di elettrodeposizione su TiO_2 +N3 ed il quantitativo di polimero depositato è confrontabile con quello ottenuto nella precedente LA4.10.

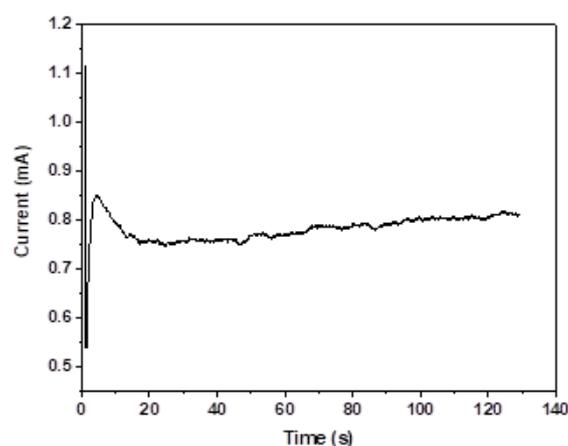


Figura 13. Curva di elettro-polimerizzazione di PEDOT su TiO_2 +N3.

In Figura 14 viene invece riportata l'immagine FE-SEM della superficie dell'elettrodo composito preparato.

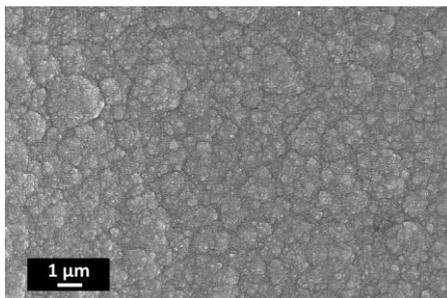


Figura 14. Immagine FE-SEM di PEDOT elettro-depositato sopra TiO₂+N3.

Dall'immagine FE-SEM è possibile osservare una morfologia simile a quella ottenuta per il medesimo sistema nella LA4.10. L'efficacia della decorazione fatta sulla TiO₂ tramite inkjet printing viene valutata attraverso la determinazione delle proprietà elettrochimiche, foto-elettrochimiche e di foto-ricarica del sistema preparato (Figura 15).

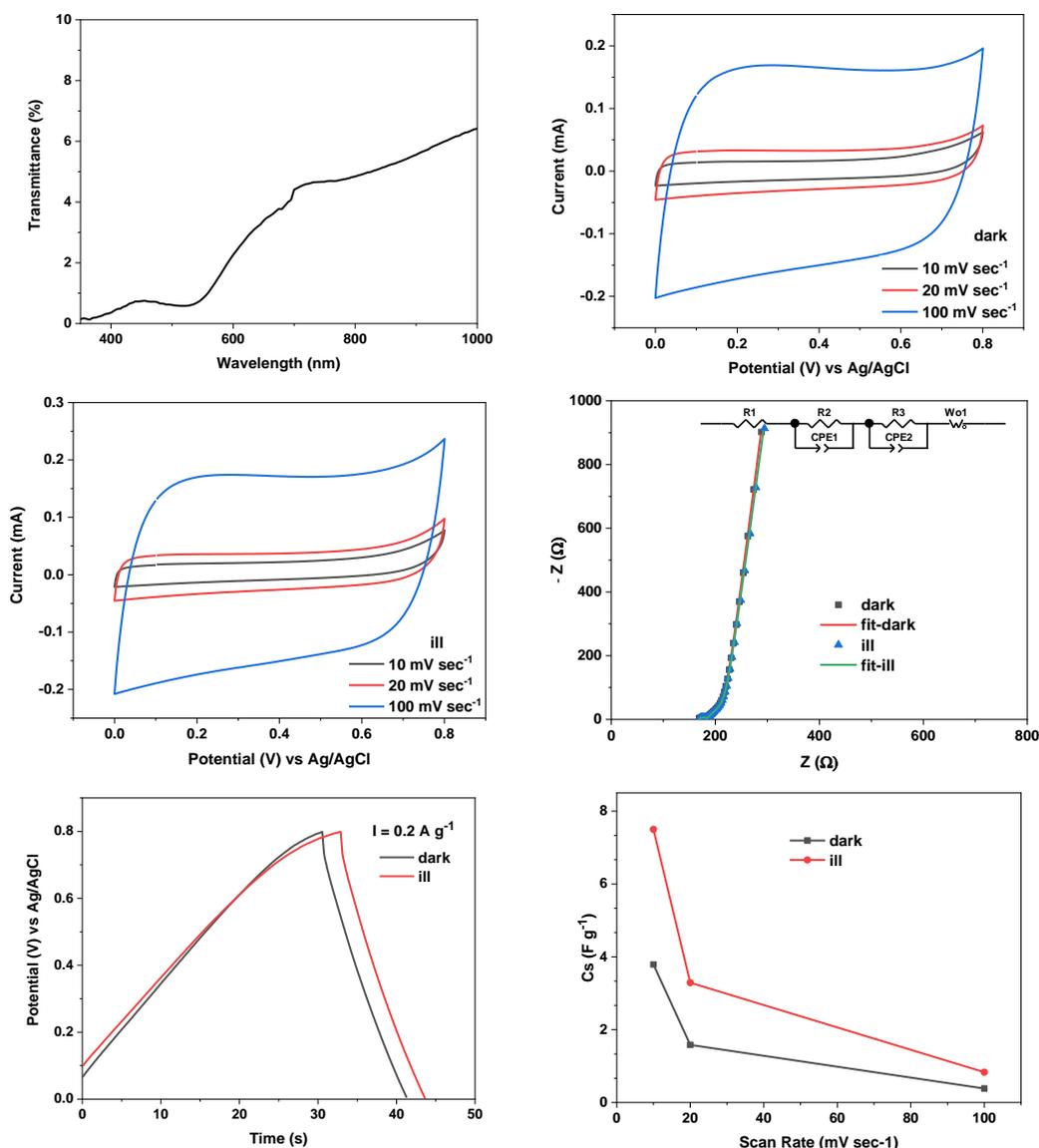


Figura 15. Proprietà ottiche, elettrochimiche e di foto-ricarica di film di TiO₂ decorato con inkjet N3 e PEDOT.

Il circuito equivalente riportato in Figura è stato utilizzato per il fitting dei dati sperimentali in cui R1 descrive la resistenza elettrica totale del sistema, R2 e CPE1 rappresentano la resistenza al trasferimento di carica e la capacità di accumulo nel bulk dell'elettrodo mentre R3 e CPE2 rappresentano la resistenza al trasferimento di carica e la capacità di accumulo all'interfaccia elettrodo/elettrolita. Infine, W_o rappresenta un elemento diffusivo dell'elettrolita. I risultati del fitting sono riportati in Tabella 7.

Tabella 7. Parametri ottenuti dal circuito equivalente in Figura 15.

	R1 (Ω)	R2 (Ω)	CPE1	CPE1 n	R3 (Ω)	CPE2	CPE2 n
dark	168	14	1.98E-5	0.839	35	0.0021	0.764
ill	168	16	1.71E-5	0.852	34	0.0019	0.778

Dalla Figura 15 è possibile osservare dallo spettro in trasmissione la capacità dell'elettrodo di assorbire luce visibile grazie all'assorbimento del colorante N3. Inoltre, come nella precedente LA, la deposizione del PEDOT riduce la trasparenza dell'intero sistema. Dalla Tabella 7 è possibile osservare che in condizioni di illuminazione il valore di R3 ottenuto è inferiore rispetto a quello del medesimo sistema $TiO_2/N3/PEDOT$ analizzato nella precedente LA4.10 il cui valore era di $1.1 \times 10^5 \Omega$. La decorazione tramite inkjet permette quindi un miglioramento del trasferimento di cariche all'interfaccia elettrodo/elettrolita probabilmente a causa di un migliore utilizzo delle cariche foto-generate ed utilizzate per l'accumulo. Questi miglioramenti permettono anche incrementi nei valori di C_s in condizioni di illuminazione determinate sia tramite CV che cicli C-D. In particolare, per TiO_2 decorata i valori di C_s passano da $7.5 F g^{-1}$ e $0.83 F g^{-1}$ a $10 mV sec^{-1}$ e $100 mV sec^{-1}$ rispettivamente rispetto a quelli della precedente LA4.10 pari a $4.1 F g^{-1}$ e $0.51 F g^{-1}$ a $10 mV sec^{-1}$ e $100 mV sec^{-1}$ rispettivamente. Anche i valori di C_s ricavati dalle curve C-D seguono gli stessi andamenti, e sono pari a $3.8 F g^{-1}$ e $3.1 F g^{-1}$ a 0.1 e $0.2 A g^{-1}$ rispettivamente contro quelli ottenuti nella LA4.10 pari a $3.3 F g^{-1}$ e $2.8 F g^{-1}$ a 0.1 e $0.2 A g^{-1}$.

Viene infine valutata anche la stabilità a $0.3 A g^{-1}$ per 150 cicli in condizioni di illuminazione (Figura 16).

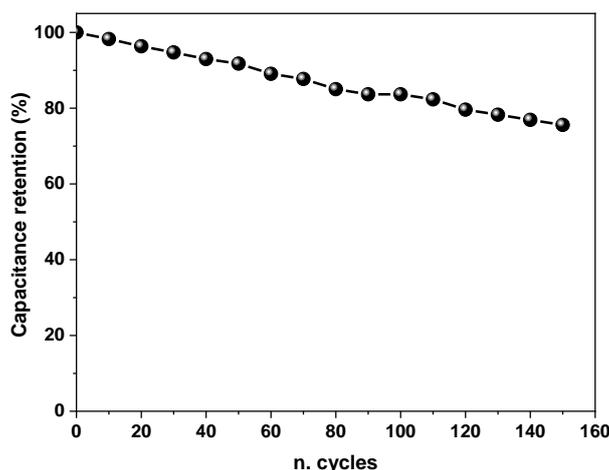


Figura 16. Stabilità dell'elettrodo di film di TiO_2 decorato con inkjet N3 e PEDOT.

La Figura 16 mostra una buona stabilità dell'elettrodo decorato con inkjet, N3 e PEDOT (dopo 150 cicli perde circa il 24% del suo valore di C_s iniziale).

In Figura 17 viene riportata la curva di elettrodeposizione di PEDOT su $TiO_2 + AD418$; il quantitativo di polimero depositato è confrontabile con quello ottenuto nella precedente LA4.10. La morfologia ottenuta per questo campione è simile a quella riportata in Figura 14.

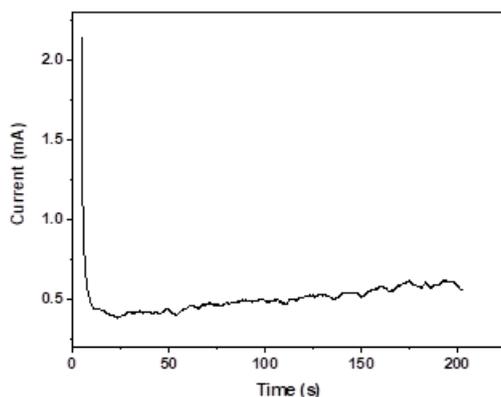


Figura 17. Curva di elettro-polimerizzazione di PEDOT su TiO_2 +AD418.

Le proprietà elettrochimiche, foto-elettrochimiche e di foto-ricarica del sistema preparato sono riportate in Figura 18.

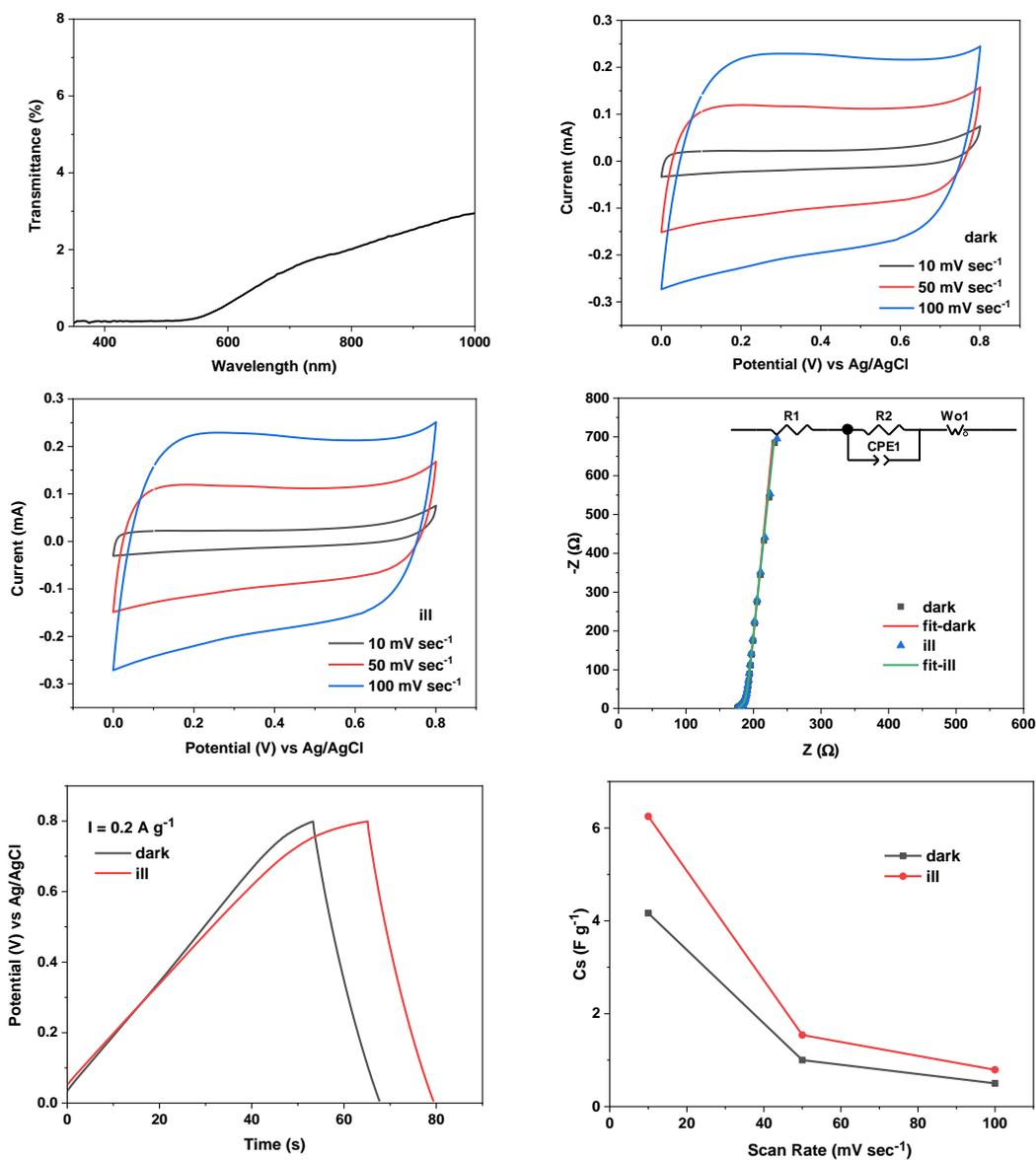


Figura 18. Proprietà ottiche, elettrochimiche e di foto-ricarica di film di TiO_2 decorato con inkjet AD418 e PEDOT.

Il circuito equivalente riportato in Figura è stato utilizzato per il fitting dei dati sperimentali in cui R1 descrive la resistenza elettrica totale del sistema, R2 e CPE1 rappresentano la resistenza al trasferimento di carica e la capacità di accumulo all'interfaccia elettrodo/elettrolita e W_0 rappresenta un elemento diffusivo dell'elettrolita. I risultati del fitting sono riportati in Tabella 14.

Tabella 8. Parametri ottenuti dal circuito equivalente in Figura 18.

	R1 (Ω)	R2 (Ω)	CPE1	CPE1 n
dark	176	13	0.0034	0.730
ill	177	11	0.0033	0.743

Come accaduto per il sistema con N3, dallo spettro in trasmissione è osservabile la capacità dell'elettrodo di assorbire luce visibile grazie al caratteristico assorbimento di AD418 e la deposizione del PEDOT riduce la trasparenza dell'intero sistema. Dalla Tabella 8 è possibile osservare che in condizioni di illuminazione il valore di R2 ottenuto è inferiore rispetto a quello del medesimo sistema $TiO_2/AD418/PEDOT$ analizzato nella precedente LA4.10 il cui valore era di 36445 Ω . Inoltre, anche il valore di R1 in questo caso diminuisce rispetto a quello ottenuto nella precedente LA4.10, pari a 190 Ω . La decorazione tramite inkjet permette quindi un miglioramento del trasferimento di cariche all'interfaccia elettrodo/elettrolita probabilmente a causa di un migliore utilizzo delle cariche foto-generate anche grazie ad una diminuzione della resistenza elettrica del sistema. Questi miglioramenti permettono anche incrementi nei valori di C_s in condizioni di illuminazione, determinati sia tramite analisi CV che cicli C-D. In particolare, per TiO_2 decorata i valori di C_s passano da 6.2 $F g^{-1}$, 1.54 $F g^{-1}$ e 0.79 $F g^{-1}$ a 10 $mV sec^{-1}$, 50 $mV sec^{-1}$ e 100 $mV sec^{-1}$ rispettivamente rispetto a quelli della precedente LA4.10 pari a 3.31 $F g^{-1}$, 0.91 $F g^{-1}$ e 0.43 $F g^{-1}$ a 10 $mV sec^{-1}$, 50 $mV sec^{-1}$ e 100 $mV sec^{-1}$ rispettivamente. Anche i valori di C_s ricavati dalle curve C-D seguono gli stessi andamenti, e sono pari a 4.5 $F g^{-1}$ e 3.6 $F g^{-1}$ a 0.16 e 0.2 $A g^{-1}$ rispettivamente contro quelli ottenuti nella LA4.10 pari a 2.83 $F g^{-1}$ e 2.75 $F g^{-1}$ a 0.16 e 0.2 $A g^{-1}$.

Viene infine valutata anche la stabilità nelle stesse condizioni utilizzate in precedenza (0.3 $A g^{-1}$) per 150 cicli in condizioni di illuminazione (Figura 19).

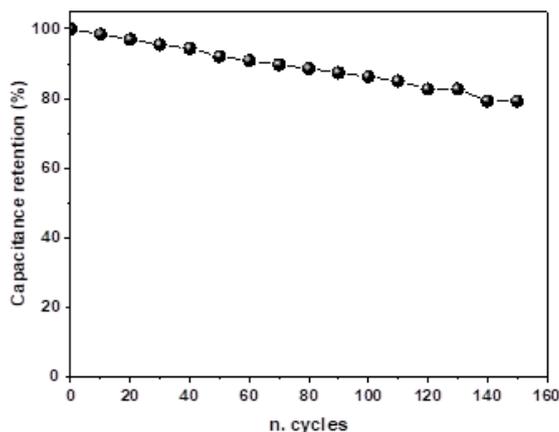


Figura 19. Stabilità dell'elettrodo di film di TiO_2 decorato con inkjet AD418 e PEDOT.

La Figura 19 mostra una maggiore stabilità dell'elettrodo rispetto al precedente con N3 (dopo 150 cicli perde circa il 21% del suo valore di C_s iniziale).

In Figura 20 viene riportata la curva di elettrodeposizione di PEDOT su $TiO_2 + BTD-DTP2$; il quantitativo di polimero depositato è confrontabile con quello ottenuto nella precedente LA4.10. La morfologia ottenuta per questo campione è simile a quella riportata in Figura 14.

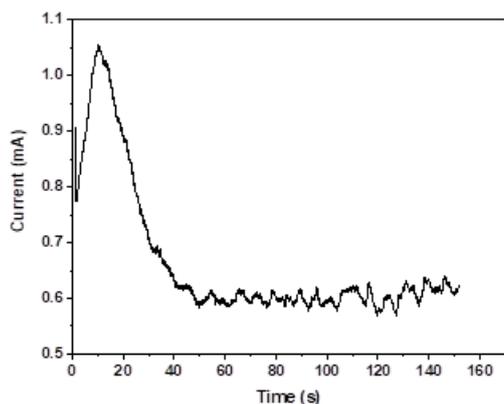


Figura 20. Curva di elettro-polimerizzazione di PEDOT su TiO₂ +BTD-DTP2.

Le proprietà elettrochimiche, foto-elettrochimiche e di foto-ricarica del sistema preparato sono riportate in Figura 21.

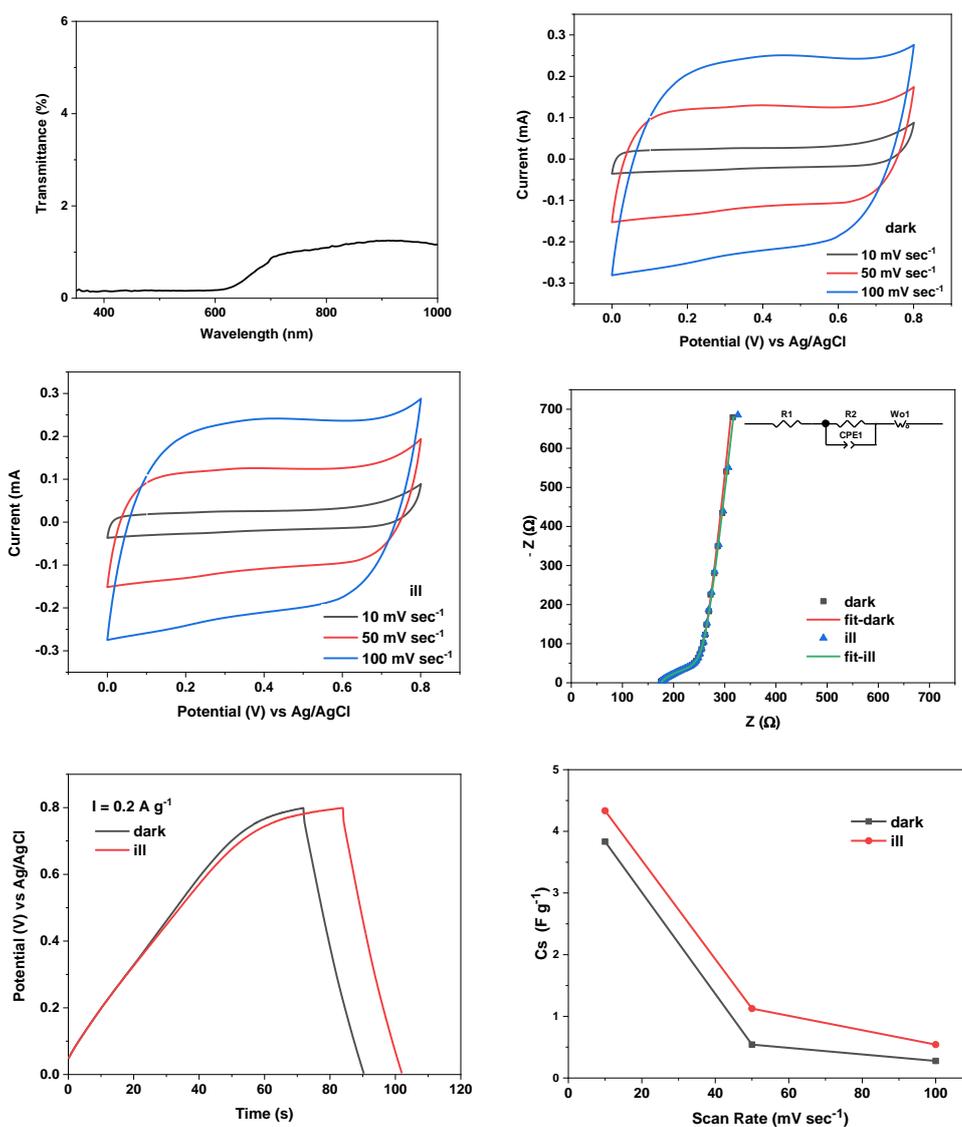


Figura 21. Proprietà ottiche, elettrochimiche e di foto-ricarica di film di TiO₂ decorato con inkjet BTD-DTP2 e PEDOT.

Il circuito equivalente riportato in Figura è stato utilizzato per il fitting dei dati sperimentali in cui R1 descrive la resistenza elettrica totale del sistema, R2 e CPE1 rappresentano la resistenza al trasferimento di carica e la capacità di accumulo all'interfaccia elettrodo/elettrolita e W_o rappresenta un elemento diffusivo dell'elettrolita. I risultati del fitting sono riportati in Tabella 9.

Tabella 9. Parametri ottenuti dal circuito equivalente in Figura 21.

	R1 (Ω)	R2 (Ω)	CPE1	CPE1 n
dark	175	89	0.0010	0.623
ill	175	88	0.0009	0.619

Anche questo sistema è in grado di assorbire luce visibile grazie alle caratteristiche ottiche di BT-DTP2 visibili nello spettro di trasmissione e come in precedenza la deposizione del PEDOT riduce la trasparenza dell'intero sistema. Dalla Tabella 9 è possibile osservare che in condizioni di illuminazione il valore di R2 ottenuto è inferiore rispetto a quello del medesimo sistema TiO_2 /BT-DTP2/PEDOT analizzato nella precedente LA4.10 il cui valore era di 119 Ω . Inoltre, anche il valore di R1 in questo caso diminuisce rispetto a quello ottenuto nella precedente LA4.10, pari a 183 Ω . Anche in questo caso, la decorazione tramite inkjet permette quindi un miglioramento del trasferimento di cariche all'interfaccia elettrodo/elettrolita probabilmente a causa di un migliore utilizzo delle cariche foto-generate anche grazie ad una diminuzione della resistenza elettrica del sistema. Questi miglioramenti permettono anche incrementi nei valori di C_s in condizioni di illuminazione determinate sia tramite CV che cicli C-D. In particolare, per TiO_2 decorata i valori di C_s passano da 4.3 $F g^{-1}$, 1.1 $F g^{-1}$ e 0.54 $F g^{-1}$ a 10 $mV sec^{-1}$, 50 $mV sec^{-1}$ e 100 $mV sec^{-1}$ rispettivamente rispetto a quelli della precedente LA4.10 pari a 3.3 $F g^{-1}$, 0.79 $F g^{-1}$ e 0.38 $F g^{-1}$ a 10 $mV sec^{-1}$, 50 $mV sec^{-1}$ e 100 $mV sec^{-1}$ rispettivamente. Anche i valori di C_s ricavati dalle curve C-D seguono gli stessi andamenti, e sono pari a 5.3 $F g^{-1}$ e 4.5 $F g^{-1}$ a 0.16 e 0.2 $A g^{-1}$ rispettivamente contro quelli ottenuti nella LA4.10 pari a 4.33 $F g^{-1}$ e 4.01 $F g^{-1}$ a 0.16 e 0.2 $A g^{-1}$.

Viene infine valutata anche la stabilità nelle stesse condizioni utilizzate in precedenza (0.3 $A g^{-1}$) per 150 cicli in condizioni di illuminazione (Figura 22).

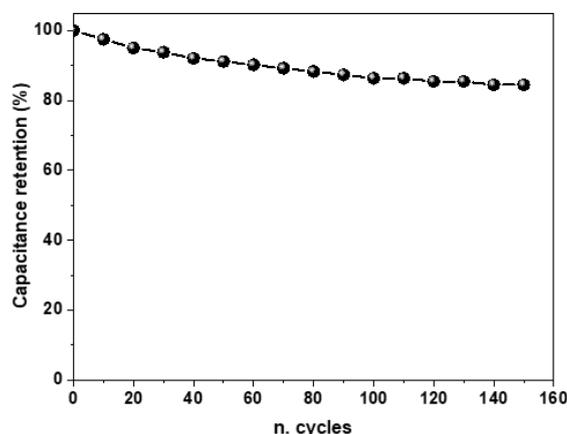


Figura 22. Stabilità dell'elettrodo di film di TiO_2 decorato con inkjet BT-DTP2 e PEDOT.

La Figura 22 mostra una maggiore stabilità dell'elettrodo rispetto ai precedenti con N3 e AD418 (dopo 150 cicli perde circa il 16% del suo valore di C_s iniziale).

3 Conclusioni

L'ottimizzazione eseguita sui processi di deposizione di film di TiO_2 e WO_3 e sulle strutture dei relativi elettrodi foto-ricaricabili ha portato ad un miglioramento complessivo, sia in termini di performance che di stabilità, rispetto ai sistemi preparati via serigrafia illustrati nella LA4.10. In dettaglio, entrambi i trattamenti termici in aria tramite forno tradizionale oppure sotto flusso d'azoto sul WO_3 decorato tramite inkjet hanno permesso un incremento delle proprietà di foto-accumulo del sistema ed in particolare quello trattato in forno risulta il migliore in termini di capacità di accumulo grazie alle cariche foto-generate (a 10 mV sec^{-1} Cs pari a 11.6 mF cm^{-2} oppure 0.0002 A cm^{-2} , Cs pari a 2.21 mF cm^{-2}). Per quanto riguarda invece gli elettrodi foto-ricaricabili prodotti con approccio "layer by layer", anche in questo caso l'ottimizzazione fatta tramite inkjet permette di migliorarne le performance di accumulo di cariche in condizioni di illuminazione. Infatti, tutti i sistemi preparati e testati a base di TiO_2 , sensibilizzata con N3, BTD-DTP2 e AD418 ed utilizzando un film di PEDOT per accumulare cariche foto-generate mostrano questi andamenti. Le performance e stabilità maggiori sono state ottenute per il foto-elettrodo a base di TiO_2 decorata con inkjet, BTD-DTP2 e PEDOT in grado di fornire valori di Cs di 4.3 F g^{-1} a 10 mV sec^{-1} e di 5.3 F g^{-1} a 0.16 A g^{-1} . In definitiva, l'ottimizzazione del processo produttivo e la decorazione superficiale tramite inkjet dei sistemi con capacità di foto-accumulo hanno migliorato le loro proprietà elettrochimiche, interfacce ed in definitiva le loro performance.

4 Abbreviazioni ed acronimi

IJP: *inkjet printing*, stampa a getto di inchiostro.