

Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari"

Corso di Laurea Magistrale in

CHIMICA INDUSTRIALE

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

**DEPOSIZIONE ELETTROCHIMICA DI
ESACIANOFERRATO DI RAME
TRAMITE UN METODO "A DUE
STEP"; CARATTERIZZAZIONE E
VALUTAZIONE DELLE PRESTAZIONI**

Tesi di laurea sperimentale

Candidato:
Michele Ventura

Relatore:
Chiar.mo Prof. Marco Giorgetti

Sommario

In questo lavoro di tesi sono stati indentificati due protocolli di sintesi elettrochimica che conducono a due forme di rame esacianoferrato (CuHCF) con diversa composizione e struttura. La procedura utilizzata consiste in un metodo “a due step” che prevede la deposizione di Cu metallico e la successiva anodizzazione in presenza dello ione ferricianuro, utilizzando elettrodi di tipo carbonioso (carbone vetroso (GC) e foglio di grafite). I due film di rame esacianoferrato, *CuHCF-metodoA* e *CuHCF-metodoB*, sono stati caratterizzati tramite voltammetria ciclica (CV) e spettroscopia XANES. Quest’ultima ha permesso di ottenere informazioni sulla geometria locale attorno ai siti di Fe e Cu confermando l’effettiva differenza a livello strutturale. Sono stati effettuati test di intercalazione ed espulsione di alcuni cationi, quali Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , Cs^+ e prove di carica e scarica galvanostatica, concludendo come il *CuHCF-metodoA* abbia prestazioni leggermente superiori. Si è infine studiata la performance dei due film per la determinazione dell’ H_2O_2 in riduzione attraverso la tecnica della cronoamperometria e vengono riportate le micrografie SEM dei due film depositati tramite i due metodi A e B. I risultati ottenuti sono stati confrontati con altri composti di CuHCF ottenuti con metodo elettrochimico, studiati in precedenza dal nostro gruppo di ricerca. Il frutto di tale confronto ha portato ad ipotizzare che l’ottenimento di due forme differenti di CuHCF, sia dovuto alla diversa stechiometria tra gli ioni Cu^{2+} e $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ creatasi durante il processo di anodizzazione del film di rame.

Abstract

In this thesis we have identified two electrochemical procedures for preparing two compounds of copper hexacyanoferrate (CuHCF) films with different compositions and structures. The deposition were carried out using a “two steps” method consisting in electrochemical oxidation of previously deposited metallic copper on carbon substrates (glassy carbon and graphite foil electrodes) in $K_3[Fe(CN)_6]$ solution. Both films, *CuHCF-methodA* and *CuHCF-methodB*, were characterized by cyclic voltammetry (CV) and their study using XANES spectroscopy revealed evidence of different structures. Additionally, insertion and extraction of different cations (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} and Cs^+) were performed and the results indicate that *CuHCF-methodA* has slightly better performances and operational stability than *CuHCF-methodB*. Data from galvanostatic charge-discharge tests confirm the latter observation. An application for amperometric detection of H_2O_2 and SEM micrographs are also reported for both films (method A and B). Comparing these results with a previous work of our research group, seems that the deposition of two different compounds using *methodA* and *methodB* is due to the different stoichiometry of ions Cu^{2+} e $[Fe(CN)_6]^{3-}$ created near electrode surface during the dissolution step.

Indice

1	INTRODUZIONE	4
1.1	Esacianoferrati dei metalli di transizione	4
1.1.1	Blu di prussia	4
1.1.2	Esacianoferrato di Rame	7
1.1.3	Sintesi del Rame esacianoferrato	8
1.1.4	Caratterizzazione chimica, elettrochimica e morfologica	10
1.2	Substrati conduttori carboniosi	12
1.2.1	Elettrodi al carbone vetroso (GC)	12
1.2.2	Fogli di grafite	12
1.3	Applicazioni analitiche e tecnologiche	13
1.3.1	Sensoristica	13
1.3.2	Rimozione di cationi	13
1.3.3	Batterie	14
1.3.4	Supercapacitori	14
1.3.5	Altre applicazioni	14
2	SCOPO	15
3	PARTE SPERIMENTALE	16
3.1	Pulizia delle Superfici Elettrodiche	16
3.1.1	Materiali, Sostanze e Strumentazione	16
3.1.2	Elettrodo al carbone vetroso (GCE)	16
3.1.3	Foglio di grafite	17
3.2	Elettrodeposizione di Rame Esacianoferrato e Caratterizzazione elettrochimica	19
3.2.1	Materiali, Sostanze e Strumentazione	19
3.2.2	Soluzione diluita dei sali di partenza	19
3.2.3	Deposizione di Cu metallico e anodizzazione in presenza dello ione ferricianuro	19
3.2.4	Caratterizzazione elettrochimica	21
3.3	Tecniche elettrochimiche utilizzate	21

3.3.1	Cronoamperometria	21
3.3.2	Voltammetria ciclica (CV)	22
3.4	Catterizzazione chimica e morfologica	23
3.4.1	Spettroscopia XANES	23
3.4.2	SEM-EDX	23
3.5	Applicazioni analitiche e tecnologiche	24
3.5.1	Materiali, Sostanze e Strumentazione	24
3.5.2	Determinazione cronoamperometrica dell'acqua ossigenata	25
3.5.3	Capacità di scambio cationico	26
3.5.4	Modificante per supercapacitore asimmetrico	26
3.6	Trattamento dei dati	27
4	RISULTATI E DISCUSSIONE	28
4.1	Elettrodeposizione di Rame Esacianoferrato e Caratterizzazione elettrochimica	28
4.1.1	Soluzione diluita dei sali di partenza	28
4.1.2	Deposizione di Cu metallico e anodizzazione in presenza dello ione ferricianuro	29
4.1.3	Confronto tra i metodi A e B	34
4.2	Caratterizzazione morfologica e strutturale	37
4.2.1	Spettroscopia XANES	37
4.2.2	SEM-EDX	41
4.3	Valutazione delle prestazioni dei film in applicazioni analitiche e tecnologiche	41
4.3.1	Determinazione cronoamperometrica dell'acqua ossigenata	41
4.3.2	Capacità di scambio cationico	44
4.3.3	Studio dei film in soluzioni di ioni Cesio	56
4.3.4	Modificante per supercapacitore asimmetrico	63
5	CONCLUSIONI	65
	BIBLIOGRAFIA	73
	RINGRAZIAMENTI	74

Capitolo 1

INTRODUZIONE

Questa introduzione si pone l'obiettivo di fornire un quadro complessivo che comprenda gli strumenti, le tecniche utilizzate e descriva lo stato dell'arte riguardo al settore di ricerca in cui si pone questo lavoro di tesi.

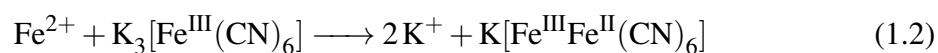
1.1 Esacianoferrati dei metalli di transizione

Quando si parla di Esacianoferrati dei metalli di transizione si fa riferimento ad una categoria di composti inorganici di formula generale $A_xM_y[Fe(CN)_6] \cdot zH_2O$ (con M = metallo di transizione, A = controcatone), appartenenti alla più grande famiglia di composti chiamati esacianometallati.

1.1.1 Blu di prussia

All'interno di questa classe di composti, il primo ed il più studiato è l'esacianoferrato(II) di ferro(III) noto anche come Blu di prussia (PB). La sua sintesi è riportata nella letteratura degli inizi del XVIII secolo [1], il che lo rende uno fra i primi composti di coordinazione ad essere ottenuto per via sintetica e uno dei più antichi pigmenti inorganici prodotti industrialmente [2].

La forma "solubile" $KFe^{III}Fe^{II}(CN)_6$ si ottiene quando il $K_4[Fe^{II}(CN)_6]$ viene miscelato in una soluzione 1 : 1 con un sale di Fe^{3+} (1.1) o inversamente quando il $K_3[Fe^{III}(CN)_6]$ viene portato in soluzione assieme ad un sale di Fe^{2+} (1.2). La struttura così ottenuta è la più regolare e priva di difetti anche se in entrambi i casi si ottiene una soluzione colloidale. Il termine solubile fu introdotto dai produttori di vernici, riferendosi alla facilità con cui i sali di potassio formano soluzioni colloidali (peptizzazione).



La forma “insolubile” $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ si ottiene quando sali di Fe^{3+} o di Fe^{2+} vengono aggiunti in eccesso ad una soluzione rispettivamente di anioni $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ o $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ottenendo nel primo caso il Blu di prussia e nel secondo il Blu di Turnbull [3]. E' stato dimostrato, tramite analisi XRD e diffrazione di elettroni, come i due composti possiedano la stessa struttura [4]; la differenza di tonalità risiede puramente nel metodo di precipitazione che influenza la grandezza delle particelle e il contenuto di impurità.

I primi a studiare la struttura dell'esacianoferrato di rame furono Keggin e Miles [5] attraverso diffrazione di raggi X. La struttura in Figura 1.1 si presenta cubica a facce centrate (fcc) dove ioni Fe^{2+} e Fe^{3+} sono collegati attraverso ponti $-\text{C}\equiv\text{N}-$, formando un legame di tipo $\text{Fe}^{\text{II}}-\text{CN}-\text{Fe}^{\text{III}}$. La lunghezza di cella è di circa 10\AA . Studi tramite analisi IR e Mössbauer hanno permesso di stabilire in modo definitivo come nel ferrocianuro ferrico l'atomo di ferro coordinato al carbonio sia un Fe^{2+} basso-spin, mentre il ferro coordinato all'azoto sia un Fe^{3+} alto-spin [6] [7].

La struttura della forma insolubile fu determinata da Ludi et al. [8]. Essi trovarono un maggior disordine strutturale causato dal fatto che un quarto dei siti destinati al ferrocianuro non è occupato. I siti che presentano vacanze di ioni $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ sono occupati da molecole d'acqua. La struttura contiene tre differenti siti di coordinazione del ferro: $\text{Fe}^{\text{II}}\text{C}_6$, $\text{Fe}^{\text{III}}\text{N}_6$ e $\text{Fe}^{\text{III}}\text{N}_4(\text{H}_2\text{O})$ in un rapporto 3:1:3.

Il colore blu intenso viene attribuito al trasferimento di elettroni tra gli ioni $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ e Fe^{3+} ; infatti se i centri di Fe^{3+} vengono completamente ridotti a Fe^{2+} si ottiene il sale di colore bianco $\text{K}_4\text{Fe}_4^{\text{III}}(\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6)_3$ detto Bianco di Prussia (PW) o Everitt's salt, se al contrario vengono ossidati i centri di Fe^{2+} a Fe^{3+} si ottiene $\text{Fe}_4^{\text{III}}(\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6)_3$ detto anche Giallo di prussia (PY). Una ossidazione parziale porta al Verde di Berlino (BG).

L'interesse per questa categoria di composti nacque grazie agli studi in campo elettrochimico di Neff [9], egli depositò per la prima volta un film sottile di Blu di prussia adesivo a un materiale conduttore. Osservò come il deposito potesse essere ossidato e ridotto in risposta ad una variazione del potenziale elettrochimico.

Le reazioni di trasferimento elettronico sono accompagnate da un trasferimento di cationi dentro e fuori la struttura affinché sia mantenuto neutro il bilancio di carica. Nel caso del Blu di prussia la riduzione dei centri di ferro comporta l'inserzione di atomi di cationi

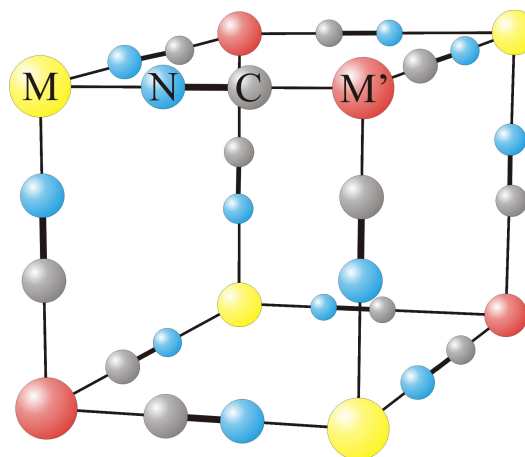
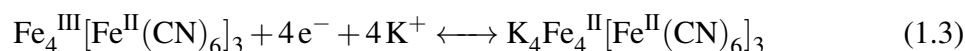
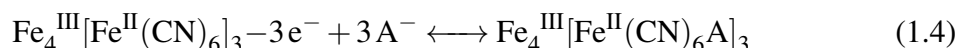


Figura 1.1: In figura, una parte del reticolo cubico caratteristico degli esacianometallati. Non sono raffigurati i possibili difetti e le molecole o ioni intercalati. Quando $M = \text{Fe}^{\text{III}}$ e $M' = \text{Fe}^{\text{II}}$, si ottiene la struttura classica idealizzata del Blu di prussia.

dei metalli alcalini nelle posizioni interstiziali(1.3):



Durante l'ossidazione i cationi di metalli alcalini lasciano il reticolo tornando in soluzione. Passando da Bianco di Prussia a Blu di prussia, i cationi escono dal reticolo; per questo motivo si ritiene che una ulteriore ossidazione a Verde di Berlino e a Giallo di prussia comporti l'inserzione di anioni [10],(1.4).



Film di Blu di prussia sono stati depositati per semplice immersione [9] [11], per via elettrochimica in modo galvanostatico [12], potenziodinamico [13], potenziostatico [14] [15] [16] [17] e tramite tecniche al plasma combinate con metodi elettrochimici [18].

I differenti meccanismi di deposizione del PB su un supporto conduttore sono riportati in letteratura da alcuni autori [11] [19] [20]. Nel procedimento di tipo non-elettrochimico è stato ipotizzato come la formazione del PB sia associata all'ossidazione del supporto conduttore ad opera del complesso ($\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$). L'immersione di un substrato conduttore in una soluzione tipo FeCl_3 e $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ presenta un OCP molto positivo che non viene raggiunto in una soluzione contenente solo uno dei sali. Si può concludere che la soluzione composta da entrambi i sali sia un forte ossidante.

La deposizione per via potenziodinamica si ritiene che sia basata su due meccanismi: nel primo viene raggiunto il potenziale +0.7V nel verso catodico e il PB si deposita grazie alla riduzione del complesso ($\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$), mentre nel secondo a un potenziale di +0.4V gli ioni Fe^{3+} vengono ridotti a ioni Fe^{2+} sull'elettrodo nudo. Il Fe^{2+} reagendo con gli ioni ferricianuro causa la precipitazione di PB.

Un'ulteriore strategia è quella di depositare un film di Fe metallico sul substrato conduttore, ossidandolo in una soluzione di $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ per via potenziostatica o potenziodinamica [21]. La supersaturazione dello ione Fe^{3+} che si crea nelle vicinanze della superficie di elettrodo permette la deposizione del PB.

E' possibile anche depositare il Blu di prussia partendo da una soluzione contenente soli ioni $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Favorendo la condizione di pH acido, l'anione ferricianuro si dissocia; lo ione Fe^{3+} si riduce a Fe^{2+} sulla superficie di elettrodo formando PB [22].

I metodi galvanostatici sono basati sugli stessi meccanismi dei precedenti; si applica una determinata densità di corrente per un certo periodo di tempo, durante il quale il potenziale di elettrodo cambia. La forza trainante non è quindi mai la stessa e il film che si forma potrebbe avere forme o strutture differenti se comparate con i metodi che permettono di controllare il potenziale.

L'interesse per questo composto ha portato alla sintesi di innumerevoli suoi analoghi dove lo ione Fe^{3+} viene sostituito da metalli di transizione come Cu [23], Pd [24], In [25], Pt

[26], Cr [27], Ni [28], Co [29], V [30], Zn [31], Ga [32], Mn [33]. Oltre alla possibilità di creare esacianoferrati di metalli misti, quali CuPdHCF [34], CuCoHCF [35], NiPdHCF [36], NiCoHCF [37], FeRuHCF [38], sono stati sintetizzati di recente anche composti basati su terre rare [39].

1.1.2 Esacianoferrato di Rame

Il rame esacianoferrato (CuHCF) è uno degli analoghi del Blu di prussia più studiati, la sua sintesi è riportata in letteratura dalla fine del XIX secolo con cui realizzarono forse la più antica membrana semipermeabile per studi sugli equilibri osmotici [40]. Come riportato nell'articolo del 1936 da Keggin e Miles [5] la struttura (Figura 1.2) è comune a quella del PB. La struttura può essere riferita al CuHCF nella forma "solubile" o alla forma "insolubile". La forma "solubile" possiede una tipica struttura cubica a facce centrate $F\bar{4}3m$, in cui il ferro è legato al carbonio mentre il rame all'azoto ($\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{Cu}$). La forma "insolubile" possiede una struttura cubica simile a quella precedentemente descritta, ma con un quarto dei siti destinati a $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ non occupati (cella cubica $Pm\bar{3}m$) e molecole d'acqua nelle posizione vuote per completare il guscio di coordinazione del Cu [41].

La sostituzione del Fe^{3+} con Cu^{2+} produce una struttura distorta e più aperta rispetto al PB. Questa caratteristica ha fatto crescere l'interesse riguardo a questo composto in quanto è capace di interagire con un range più ampio di ioni e alla possibilità di sfruttare la coppia $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ per l'elettrocatalisi di molti composti.

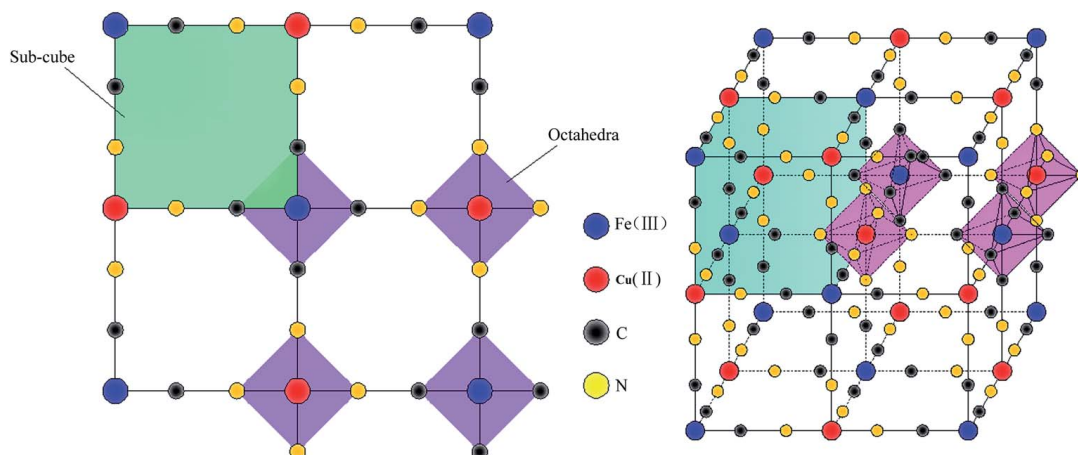
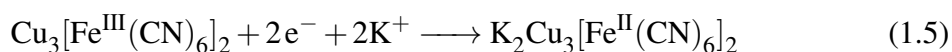


Figura 1.2: Struttura CuHCF [42]. a_0 di circa 10\AA

La formula molecolare è generalmente rappresentata come $\text{Cu}_3^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ per la specie ossidata e $\text{K}_2\text{Cu}_3^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ per la specie ridotta. I risultati ottenuti da Ayrault et al. [43] [44] mostrano come la forma ridotta del CuHCF sia composta da due diversi componenti: $\text{Cu}_2^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ e $\text{K}_2\text{Cu}^{\text{II}}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. La forma ossidata e la prima delle due forme ridotte sono state determinate tramite diffrazione di raggi X (XRD), la

secondo ridotta è rimasta indeterminata in quanto non si riesce ad ottenere un cristallo singolo.

Il CuHCF fù depositato per la prima volta su un elettrodo di carbone vetroso da Si-perko e Kuwana [23], che identificarono attraverso voltammetria ciclica il set di picchi a circa +0,7V corrispondenti all'ossidazione e riduzione del ferro dell'esacianoferrato. Successivamente Shankaran [45] osservò un secondo processo elettrochimico a potenziali più negativi appartenente alla coppia $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ confermato più tardi da Makowski [46]. I processi redox, come per gli altri esacianoferrati avvengono con la partecipazione di cationi, anche se, attraverso studi con EQCM e *in situ* PBD, è stata ipotizzata la partecipazione di anioni o/e solventi in misura minore [26]. La semi-reazione di riduzione di un film di CuHCF può essere rappresentata in generale nel seguente modo:



1.1.3 Sintesi del Rame esacianoferrato

Le strategie di deposizione del rame esacianoferrato sono per lo più quelle già brevemente descritte nel paragrafo precedente riguardo al Blu di prussia. In generale, per il CuHCF si può fare distinzione tra precipitazione nel "Bulk" della soluzione e precipitazione preferenziale su un substrato conduttore.

Sintesi in Bulk

- **Metodo per precipitazione:** Questo metodo risulta il più utilizzato e presenta numerose varianti a seconda dei sali di partenza in soluzione. In generale, la precipitazione avviene mischiando una soluzione di sali di Cu^{2+} con una soluzione di ioni esacianoferrato(II) o (III) derivanti da sali dei metalli alcalini o da acido ferrocianidrico. E' importante fare attenzione al rapporto tra cationi e ioni esacianoferrato che porta, a seconda dei casi, a composti con differente struttura. La normale procedura consiste nell'aggiungere le soluzioni dei due sali ad una terza soluzione, in modo da controllare la stechiometria prescelta.

Partendo da sali di esacianoferrato(III) si ottiene un composto di forma cubica con formula $\text{Cu}_3^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$ che rappresenta la sua forma ossidata. In questa forma si possono trovare cationi intercalati nella struttura e molecole d'acqua in misura variabile. Partendo da sali di esacianoferrato(II) si ottiene la forma ridotta $\text{Cu}_2^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$ che presenta una maggior quantità di cationi intercalati. Usando sali di litio si è in grado di ottenere il composto puro in questa fase, siccome non si intercalano nella struttura [43].

- **Metodo attraverso Local growth:** Per questa via di sintesi si possono seguire due procedure: i) cristalli di esacianoferrato di un metallo alcalino vengono aggiunti in

una soluzione concentrata di nitrato di rame o solfato di rame, ii) cristalli di solfato di rame vengono aggiunti a una soluzione concentrata di esacianoferrato di un metallo alcalino. Si forma un film insolubile di esacianoferrato attorno al cristallo che cresce di spessore finchè il solido di partenza non risulta completamente consumato. Con questo metodo si ottiene una maggior quantità di ioni potassio nel reticolo riuscendo ad ottenere la fase $K_2Cu^{II}Fe^{II}(CN)_6$ pura.

Al termine di entrambe le sintesi si procede con la decantazione o centrifugazione, poi il precipitato viene filtrato, lavato e lasciato asciugare. La sintesi in bulk permette di ottenere maggiori quantità di materiale e viene spesso utilizzata quando è necessario ottenere una discreta quantità di sostanza. Le polveri ottenute con questa procedura possono essere utilizzate come modificanti di un substrato conduttore. Alcuni granuli del precipitato possono essere immobilizzati sulla superficie elettrodica attraverso alcune tecniche che possono andare dalla semplice abrasione, all'utilizzo dei PIGE [47] (elettrodi di grafite impregnati con paraffina), oppure mescolati con polvere di grafite e con un "legante" nella fabbricazione di un elettrodo di tipo "carbon paste" [48]. Si riportano casi dove si è utilizzata anche la tecnica di deposizione strato per strato (LBL) [49].

Sintesi su un substrato conduttore

- **Soluzione diluita dei sali di partenza [50]:**

Un substrato conduttore è immerso in una soluzione contenente lo ione esacianoferrato (III), ioni di rame e un elettrolita di supporto composto solitamente da sali di sodio o di potassio [51]. La deposizione avviene per via potenziodinamica, tramite cicli di potenziali. La crescita del film può seguire due percorsi: il primo prevede l'incontro tra Cu^{2+} con $[Fe(CN)_6]^{3-}$ nel momento in cui il ferricianuro si riduce alla superficie di elettrodo a $Fe(CN)_6^{4-}$ durante la scansione catodica, mentre il secondo avviene attraverso il processo di coagulazione che incomincia nell'istante in cui i due ioni Cu^{2+} e $[Fe(CN)_6]^{3-}$ si trovano a contatto nella stessa soluzione. Va prestata attenzione al tempo che passa tra l'inizio dei cicli voltammetrici e il momento in cui si inserisce l'elettrodo, dal momento che appena l'elettrodo è immerso nella soluzione, la deposizione è già in grado di decorrere lentamente al potenziale di OCP. Anche la concentrazione dei due ioni è un parametro fondamentale, se troppo elevata la precipitazione nel bulk della soluzione avverrà velocemente e al contrario, se la concentrazione risultasse essere troppo bassa, il tempo di coagulazione e formazione del film di CuHCF potrebbe risultare eccessivo. La sintesi a partire da una soluzione dei sali di partenza ha il vantaggio di poter regolare lo spessore del film. E' riportato come CuHCF può essere depositato per via potenziodinamica in soluzioni di cationi diversi dal potassio [52].

- **Deposizione di Cu metallico e anodizzazione in presenza di $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$** [53] [46] [54]: La precipitazione avviene durante l'ossidazione del film di rame depositato precedentemente sulla superficie dell'elettrodo, in presenza di $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. La dissoluzione del film può avvenire sia in modo potenziostatico, galvanostatico che potenziodinamico. Così facendo, vicino alla superficie di elettrodo si forma uno strato supersaturo di ione Cu^{2+} che permette la precipitazione di CuHCF sul materiale conduttore. Anche in questo procedimento, il tempo tra l'applicazione del potenziale e l'immersione dell'elettrodo deve essere ridotto al minimo. Il vantaggio di questo metodo è l'ottenimento di un film di spessore apprezzabile in breve tempo con lo svantaggio di avere meno riproducibilità rispetto ad altre metodiche.
- **Deposizione a circuito aperto:** Nessun potenziale viene applicato all'elettrodo di lavoro e la deposizione avviene spontaneamente sulla superficie di elettrodo. La sintesi avviene solamente per coagulazione e può essere eseguita attraverso diverse metodiche; il substrato conduttore può essere immerso in una soluzione dei due sali di partenza per un determinato periodo di tempo, oppure si può immergere l'elettrodo in una soluzione di $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ previa deposizione di un film di rame metallico sullo stesso.

1.1.4 Caratterizzazione chimica, elettrochimica e morfologica

Gli esacianoferrati dei metalli di transizione possono essere caratterizzati attraverso numerose tecniche. Di seguito si fornisce una panoramica di quelle più utilizzate, corredata dai riferimenti in letteratura.

Caratterizzazione elettrochimica

Per caratterizzare il campione in modo elettrochimico è necessario ancorarlo ad un supporto conduttore nei modi descritti nei paragrafi precedenti.

Processi redox Studiare i processi redox all'interno del film è sicuramente il metodo di caratterizzazione più utilizzato, il quale vanta velocità e semplicità di esecuzione. Polarizzando l'elettrodo sul quale è ancorato l'esacianoferrato si stimolano le reazioni redox all'interno del solido che avvenendo a potenziali ben precisi, permettono il riconoscimento dell'esacianoferrato. La tecnica più utilizzata è la voltammetria ciclica (CV), il cui responso consiste in un voltammogramma con una forma caratteristica che cambia in base al tipo di catione presente nella soluzione [52]. In alcuni casi cationi troppo voluminosi inibiscono l'attività elettrochimica, in quanto incapaci di intercalarsi nel reticolo.

Proprietà elettrocromiche Alcuni esacianoferrati assumono colorazioni diverse cambiando lo stato di ossidazione dei centri metallici. La spettroelettrochimica è una tecnica

molto usata per studiare il cambiamento di colorazione di un film di esacianoferrato. La tecnica permette di ottenere contemporaneamente l'informazione elettrochimica e spettroscopica: l'elettrodo col film di esacianoferrato è tenuto sotto potenziale controllato mentre si effettuano misurazioni spettroscopiche direttamente sulla superficie elettrodica. Questa tecnica è in grado di monitorare la soluzione ricavando informazioni sulle specie coinvolte nei processi redox dell'esacianoferrato. Le tecniche spettroscopiche comunemente impiegate sono la spettroscopia IR, la spettroscopia Raman e l'UV-visibile. Un buon articolo riassuntivo sull'argomento è stato scritto da De Tacconi et al. [55].

Flussi ionici Il flusso di ioni intercalati ed espulsi dalla struttura degli esacianoferrati può essere monitorato mediante l'impiego della bilancia elettrochimica a cristallo di quarzo (EQCM) [26], la spettroscopia di impedenza in corrente alternata (ACIS) [56] o la tecnica Probe Beam Detection (PBD) [26].

Caratterizzazione Morfologia

Per la caratterizzare la morfologia degli esacianoferrati vengono comunemente utilizzate la microscopia a forza atomica (AFM) [57] e la microscopia a scansione elettronica (SEM) [41].

Caratterizzazione chimica

Natura e forza dei legami chimici, struttura e intorno chimico dei metalli Per ricavare informazioni a livello strutturale sugli esacianoferrati la tecnica a diffrazione di raggi X (XRD) è la più comune, soprattutto se applicata a campioni con un alto grado di cristallinità. Le tecniche spettroscopiche di assorbimento di raggi X, XANES ed EXAFS, consentono di ottenere informazioni sull'intorno chimico dei metalli di transizione contenuti nella struttura degli esacianoferrati. La spettroscopia XPS è utilizzata per sondare la natura dei legami chimici, mentre le spettroscopie IR e Raman sono utilizzate per monitorare il segnale CN che può fornire indirettamente informazioni riguardo a cambiamenti strutturali.

Composizione elementare La composizione elementare dell'esacianoferrato è determinata principalmente tramite tecniche di spettroscopia atomica che consentono di ottenere delle misurazioni più accurate, visto che l'intero campione è portato in soluzione ed analizzato. Si utilizza anche la spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS) [58] [23] che analizza i primi strati atomici, poichè solo gli elettroni eccitati in prossimità della superficie riescono a fuoriuscire dal campione senza subire interazioni e perdita dell'informazione che trasportano. Di frequente i microscopi a scansione elettronica sono equipaggiati per eseguire analisi di dispersione di ener-

gia a raggi X (EDX), che fornisce l'analisi elementare di uno spessore limitato della superficie del materiale [41].

1.2 Substrati conduttori carboniosi

Si vuole fornire in questo paragrafo una breve introduzione ai substrati conduttori carboniosi che sono stati utilizzati nel corso del lavoro di tesi.

1.2.1 Elettrodi al carbone vetroso (GC)

I principali materiali utilizzati come materiali per elettrodi oltre ai metalli nobili, come platino, oro e argento, sono i materiali carboniosi. Elettrodi di carbonio e grafite sono utilizzati come elettrodi di lavoro principalmente nel range dei potenziali anodici, dove sono ritenuti inerti per la riduzione dello ione ossonio H_3O^+ che all'elettrodo GC ha un potenziale di riduzione standard $E^\circ = -2.10\text{V}$ Vs. NHE e possono essere usati sia come elettrodi rotanti che stazionari [59]. Le tipologie più utilizzate sono quelle degli elettrodi al carbone vetroso (GC) e a pasta di carbonio (CPE). Gli elettrodi al carbone vetroso vantano una bassa resistenza elettrica, un'elevata resistenza ad agenti chimici e impermeabilità ai gas e ai liquidi [60]. La produzione avviene attraverso la pirolisi di resine termoindurenti, dove tra le più utilizzate si trovano quelle di tipo poliuretano e fenolo-formaldeide [60]. Dal punto di vista strutturale questo materiale risulta completamente in configurazione sp^2 e la forma più accreditata è quella proposta da Jenkins e Kawamura [61], a forma di nastri intrecciati (Figura 1.3). Il fondamento su cui è basata assume che ci sia un effetto memoria e che la struttura del prodotto finale sia basata su quella del precursore polimerico di partenza. Il modello proposto non riesce tuttavia a spiegare aspetti come l'alta impermeabilità e la bassa reattività, visto che la struttura così descritta risulterebbe porosa e con molti atomi ai bordi più reattivi degli atomi di carbonio sul piano. Ulteriori studi hanno suggerito come tale materiale abbia una struttura relazionata con i fullereni [62]. Le caratteristiche possono cambiare in base alle materie prime utilizzate ed alcuni studi sono riportati in letteratura per confrontare il comportamento di elettrodi sintetizzati da produttori diversi [63].

1.2.2 Fogli di grafite

La grafite in fogli è una delle forme più utilizzate di questo materiale. La produzione consiste nel trattare la grafite naturale in fiocchi con agenti ossidanti come acido nitrico e acido solforico che intercalano all'interno della grafite. Scaldando ad alte temperature, le molecole intercalate nei cristalli di grafite formano un gas che espandendosi separa gli strati. I fiocchi espansi sono compressi in forma di fogli flessibili e possono essere formati e tagliati in varie forme [64].

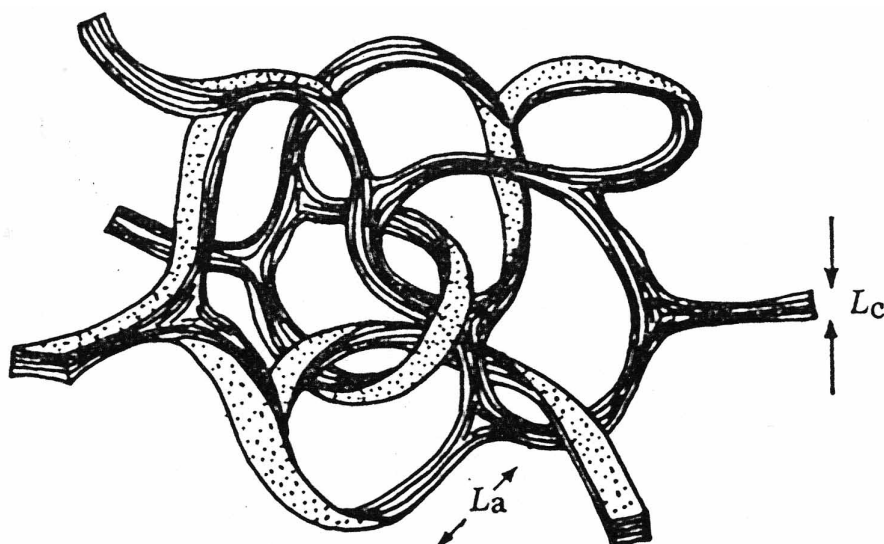


Figura 1.3: Modello proposto da Jenkins–Kawamura. L^a rappresenta la lunghezza degli strati grafittici mentre L^c lo spessore [62].

1.3 Applicazioni analitiche e tecnologiche

1.3.1 Sensoristica

Gli analoghi del Blu di prussia si prestano bene ad essere utilizzati come modificanti chimici per abbassare i valori di sovratensione (η) sperimentati dalla maggiorparte degli analiti elettroattivi. Le coppie redox disponibili nella struttura del CuHCF ($\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ e $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$) facilitano il trasferimento elettronico tra elettrodo e numerosi analiti. Elettrodi modificati con CuHCF sono stati utilizzati nella determinazione amperometrica del H_2O_2 , nella determinazione della cisteina, dell'ascorbato [56] e nell'ossidazione della dopamina [65]. Tani et al. [66] hanno misurato la risposta potenziometrica di una membrana di CuHCF nei confronti di alcuni metalli alcalini, metalli pesanti e ioni ammonio. E' documentata anche un'applicazione come membrana sensibile ai gas di ammoniaca [67].

1.3.2 Rimozione di cationi

Grazie alle proprietà di scambio ionico gli analoghi del blu di prussia possono essere utilizzati per rimuovere cationi da ambienti acquosi, intercalandoli nella struttura zeolitica. La selettività mostrata verso lo ione cesio, li ha promossi nei materiali più studiati per la decontaminazione dell'isotopo radioattivo ^{137}Cs . E' stato riportato come il CuHCF possieda una maggiore capacità di assorbimento rispetto al PB e una maggior stabilità in un più ampio range di pH [68]. Risulta di potenziale interesse anche nei confronti del tallio [69], del palladio [70] e di altri metalli preziosi [71].

1.3.3 Batterie

La capacità di intercalare ioni all'interno della struttura è una caratteristica sfruttata anche nel campo delle batterie, utilizzando gli esacianoferrati come catodi o anodi. È stabilito come il rame esacianoferrato possieda una struttura sufficientemente più aperta rispetto al PB [72] [73] da permettere un flusso di entrata e uscita migliore nei confronti di un gruppo più grande di cationi. Il suo utilizzo con ioni litio e sodio è riportato in letteratura [42] e si ritrovano alcune applicazioni come materiale ospitante per cationi divalenti [74] e trivalenti [75]. Se lo ione ospitato è in grado di trasportare due o più cariche, si aumenta l'energia immagazzinata all'interno della struttura il che rappresenta un vantaggio in confronto alle batterie con cationi monovalenti.

1.3.4 Supercapacitori

I supercapacitori di tipo asimmetrico rappresentano solamente una delle configurazioni disponibili in cui è possibile assemblare un supercapacitore. I due elettrodi da cui sono composti sono differenti l'un l'altro e solitamente un elettrodo è di tipo carbonioso con un comportamento puramente capacitivo, mentre l'altro presenta in superficie un modificante faradico. Questo sistema riesce ad incrementare la densità di energia grazie alle reazioni di ossidoriduzione che avvengono all'elettrodo faradico e ad aumentare il voltaggio tra i due elettrodi. Se ne riporta un esempio che prevede l'utilizzo di CuHCF [76].

1.3.5 Altre applicazioni

Si riportano alcune applicazioni dove il CuHCF è utilizzato in campo foto-elettrochimico [77] e nella progettazione di composti che presentano una magnetizzazione spontanea ad "alte" (T ambiente) temperature di Curie (T_c) [78].

Capitolo 2

SCOPO

Questo lavoro di tesi si inserisce all'interno degli studi sull'esacianoferrato di rame (Cu-HCF), uno dei più importanti analoghi del blu di prussia, volgendosi ad approfondire e chiarire il metodo di deposizione elettrochimica "a due step": deposizione di Cu metallico e anodizzazione in presenza di $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, descritto nella parte introduttiva. Il metodo porta con sé alcuni vantaggi, tra i quali la breve durata degli steps e l'alto rapporto tra materiale depositato e tempo di deposizione. I metodi "a uno step" hanno il vantaggio di poter controllare lo spessore del film, tuttavia il processo di sintesi dello stesso impiega tempi maggiori rispetto ai metodi studiati. Ciò giustifica l'interesse nell'approfondimento e nel perfezionamento del metodo "a due step" come metodo alternativo. Durante lo studio si è cercato di ottenere due distinti protocolli di sintesi, metodo A e metodo B, che potessero essere riproducibili e portassero all'ottenimento di ciclovoltammogrammi caratteristici differenti. La diversità nella forma del voltammogramma indica che i prodotti ottenuti contengono differenze a livello strutturale. I due metodi A e B sono stati studiati verificando la reversibilità dell'intercalazione ed espulsione di cationi, quali Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} e Cs^+ , determinando le proprietà elettrocatalitiche verso H_2O_2 e testando i film depositati su fogli di grafite con cicli di carica e scarica galvanostatica.

Capitolo 3

PARTE SPERIMENTALE

3.1 Pulizia delle Superfici Elettrodiche

Nel caso più comune le attività di ricerca che riguardano prove di deposizione elettrochimica vengono realizzate su elettrodi con una bassa corrente capacitiva e riutilizzabili, tra questi vi sono i materiali carboniosi e metalli come oro, argento e platino. La necessità di riportare la superficie di elettrodo sempre alla stessa condizione di partenza risulta evidente e per questo ogni tipo di materiale ha bisogno di un preciso protocollo di pretrattamento. La pulizia ha quindi lo scopo di cancellare le possibili tracce di precedenti utilizzi e di fornire alla superficie esposta una microstruttura rinnovata [79]. Può capitare tuttavia, di utilizzare substrati conduttori che difficilmente possono essere riutilizzati o che non necessitano di pretrattamenti, come ad esempio la grafite in fogli. La verifica del grado di pulizia è effettuato tramite la registrazione di una CV in elettrolita di supporto dove la presenza di contaminanti elettroattivi è resa evidente dalla presenza di picchi di ossidazione/riduzione.

3.1.1 Materiali, Sostanze e Strumentazione

I materiali, le sostanze e la strumentazione utilizzata sono riportati in tabella 3.1.

3.1.2 Elettrodo al carbone vetroso (GCE)

Supponendo l'utilizzo di un elettrodo al carbone vetroso (Figura 3.1b) non rovinato ed in buone condizioni, la pulizia viene effettuata eliminando il deposito visibile ad occhio nudo strofinando con normale carta da laboratorio e grattando successivamente con carta abrasiva al carburo di silicio grana P 4000. L'atto dello strofinio viene eseguito disegnando un otto fino a che la superficie non si presenta lucida a specchio e si risciacqua accuratamente. A questo punto la superficie risulta già lucida ad occhio nudo, ma è preferibile continuare ad abradere con una grana ancora più fine, soprattutto nel caso in cui i campioni debbano essere sottoposti ad analisi morfologiche. Si utilizza a tale scopo polvere di allumina (Al_2O_3)

Tabella 3.1: Strumentazione, Materiali e Sostanze utilizzate durante la pulizia delle superfici elettrodeiche.

	CARATTERISTICHE		CASA PRODUTTRICE
Elettrodo di riferimento	SCE		AMEL
Controelettrodo	Filo di Pt		GoodFellow
Potenziostato	CHI 660C		CHInstruments
	FORMULA CHIMICA	SPECIFICHE	CASA PRODUTTRICE
Acido solforico	H_2SO_4	0.1M	AMEL
Polvere di alumina	Al_2O_3	polvere deagglomerata; granulometria 0.05 μm	Buehler
Carta abrasiva	SiC	P4000	Remet

0.05 μm inumidita sul panno per lucidatura. I residui di allumina vengono eliminati tramite bagno ad ultrasuoni per 5 minuti. Il trattamento con allumina può presentare dei problemi se tra il cilindro di carbone vetroso e il supporto di teflon esterno non esiste una perfetta aderenza. L'allumina potrebbe inserirsi tra i due materiali e creare interferenza anche dopo un accurata pulizia e trattamento in bagno ad ultrasuoni. L'elettrodo infine viene trattato tramite voltammetria ciclica in H_2SO_4 0,1M a 50 mV/s, tra -0.2 e +1.05V fino all'ottenimento di un voltammogramma stabile (Figura 3.1a). Quest'ultimo trattamento oltre a rappresentare il CV del grado di pulizia, funzionalizza la superficie aiutando la creazione di vari gruppi funzionali carbonio-ossigeno caratteristici di questi materiali [79]. Nel caso si notassero tracce di contaminanti elettroattivi provenienti da precedenti deposizioni di CuHCF è efficace un risciacquo in soluzione di idrossidi come NaOH o ancora meglio LiOH.

3.1.3 Foglio di grafite

I campioni vengono ricavati tagliando dei rettangoli da un foglio di grafite A4 aventi una larghezza di 5 mm e un'altezza tale da permettere l'applicazione di uno strato di scotch e lasciare sufficiente spazio per la creazione del contatto che collegherà il campione allo strumento (tramite un morsetto). Lo strato di scotch serve a delimitare la superficie dove avviene la deposizione e viene posizionato in modo da creare un quadrato con un lato

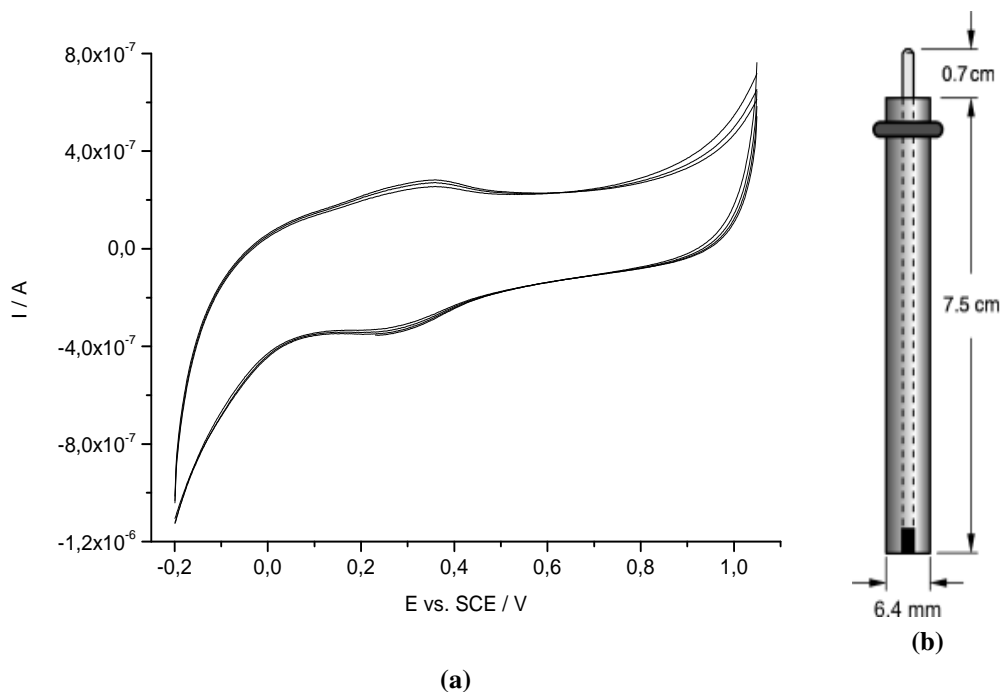


Figura 3.1: (a) Responso di una voltammetria ciclica eseguita su di un elettrodo al carbone vetroso in soluzione H_2SO_4 0,1M. A sinistra (b), l'immagine con le specifiche dell'elettrodo a carbone vetroso utilizzato.

di 5mm. Per quanto riguarda i pretrattamenti, in base ai CV sperimentali ottenuti si è appurato come il trattamento del foglio di grafite tramite abrasione della superficie e cicli voltammetrici in H_2SO_4 0,1M non apporti miglioramenti, contrariamente favorisce una scarsa riproducibilità nella deposizione.



Figura 3.2: In figura è mostrato il formato in cui è stato preparato il foglio di grafite. L'area col deposito è un quadrato $5 \times 5 \text{ mm}$.

3.2 Elettrodeposizione di Rame Esacianoferrato e Caratterizzazione elettrochimica

Per i processi di elettrodeposizione e caratterizzazione elettrochimica sono state utilizzate le tecniche della Voltammetria ciclica (CV)(3.3.2) e Cronoamperometria(3.3.1).

3.2.1 Materiali, Sostanze e Strumentazione

I materiali, le sostanze e la strumentazione utilizzata sono riportati in tabella 3.2.

3.2.2 Soluzione diluita dei sali di partenza

Questa sintesi avviene tramite un singolo step di deposizione di durata variabile a seconda dello spessore del film che si vuole raggiungere. L'elettrodo viene immerso in una soluzione deareata di 0,1M KCl e 0,1M HCl, contenente 0,05mM $K_3[Fe(CN)_6]$ e 0,065mM di $CuCl_2$. Si procede applicando 130 cicli voltammetrici tra 0.0V e 1.05V alla velocità di 20mV/s. Nel caso di potenziostati più datati in cui la sensibilità A/V non si autoregola, utilizzando un elettrodo al carbone vetroso con diametro 3mm è sufficiente impostare un valore di $1e^{-5}$.

3.2.3 Deposizione di Cu metallico e anodizzazione in presenza dello ione ferricianuro

Per questa tipologia di sintesi che prevedere due step consecutivi sono state scelti due protocolli dove le condizioni operative di entrambi sono stati definiti nel corso di numerosi esperimenti sondando un ampio range di potenziali e tempi di applicazione.

- **Potenziali estremi e tempi di applicazione BREVI (Metodo B):** 1°*step-Deposizione del film di rame metallico*: In questo passaggio viene utilizzata una soluzione di $CuSO_4$ 0,05M in K_2SO_4 0,05M. Una volta montata l'apparecchiatura completa di contro-elettrodo, elettrodo di riferimento ed elettrodo di lavoro, si deposita utilizzando la cronoamperometria applicando un potenziale -1V per 4secondi. 2°*step-Dissoluzione del film di rame e successiva precipitazione del sale poco solubile (CuHCF) alla superficie di elettrodo*: Gli elettrodi sciacquati accuratamente vengono ora immersi in una soluzione 1mM $K_3Fe(CN)_6$ + K_2SO_4 0,25M. Utilizzando la cronoamperometria si applica un potenziale di 1V per 15secondi dove si osserva un brusco calo di corrente dovuto alla formazione di CuHCF sulla superficie dell'elettrodo.
- **Potenziali medi e tempi di applicazione LUNGHI (Metodo A):** 1°*step-Deposizione del film di rame metallico*: Anche per questo passaggio viene utilizzata una soluzio-

Tabella 3.2: Strumentazione, Materiali e Sostanze utilizzati durante le procedure di deposizione elettrochimica.

	CARATTERISTICHE	CASA PRODUTTRICE
Elettrodi di lavoro	Foglio di grafite	Cixi Weilite Sealing Material Co., Ltd, Zhejiang, China
	Carbone Vetroso(GC) diametro 3mm	GC, Tokai
Elettrodo di riferimento	SCE	AMEL
Controelettrodo	Filo di Pt	GoodFellow
Potenziostato	CHI 660C	CHInstruments
	FORMULA CHIMICA	CASA PRODUTTRICE
Cloruro di rame(II) (biidrato)	$\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich
Nitrato di potassio	KNO_3	Fluka
Cloruro di potassio	KCl	Fluka
Acido cloridrico	HCl	Sigma-Aldrich
Esacianoferrato di ferro(III), o ferricianuro	$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	Riedel-de Haën
Solfato di rame(II) pentaidrato	$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	Riedel-de Haën
Solfato di potassio	H_2SO_4	Fluka

ne di CuSO_4 0,05M in K_2SO_4 0,05M. Una volta montata l'apparecchiatura completa di contro-elettrodo, elettrodo di riferimento ed elettrodo di lavoro, si deposita utilizzando la cronoamperometria applicando un potenziale -0,8V per 20secondi. *2° step-Dissoluzione del film di rame e successiva precipitazione del sale poco solubile(CuHCF) alla superficie di elettrodo:* Gli elettrodi sciacquati accuratamente vengono ora immersi in una soluzione 1mM $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + \text{K}_2\text{SO}_4$ 0,25M. Utilizzando la cronoamperometria si applica un potenziale di 0,6V per 300secondi dove si osserva un brusco calo di corrente dovuto alla formazione di CuHCF sulla superficie dell'elettrodo. Dopo mediamente 40 secondi è normale osservare la precipitazione in bulk rappresentata da una scia di precipitato che si muove dall'elettrodo verso la soluzione.

3.2.4 Caratterizzazione elettrochimica

La caratterizzazione dei film di CuHCF viene eseguita tramite voltammetria ciclica in soluzione di KNO_3 0,1M con la stessa configurazione strumentale utilizzata per la deposizione. Partendo dal potenziale di OCP, si fa ciclare il potenziale da -0,2V a 1.05V. Normalmente si eseguono 15 cicli voltammetrici.

3.3 Tecniche elettrochimiche utilizzate

3.3.1 Cronoamperometria

La cronoamperometria è una tecnica elettrochimica di tipo potenziostatico. La tecnica prevede un elettrodo di lavoro immerso in una soluzione quiescente contenente una generica coppia redox. Quando il potenziale applicato all'elettrodo di lavoro è uguale a quello di equilibrio della coppia redox in soluzione ($E_{WE} = E_{eq}$), non si nota alcun passaggio di corrente, siccome le due reazioni opposte proseguono alla stessa velocità. Dal momento che il potenziale che si applica all'elettrodo di lavoro è diverso da E_{eq} , si osserva un aumento progressivo della corrente che può essere dovuta sia dall'ossidazione (corrente anodica, i_a) sia dalla riduzione (corrente catodica, i_c) della coppia redox in soluzione. Applicando quindi un opportuno potenziale (E_1) e supponendo che in soluzione sia presente la specie A_{ox} , si può registrare la corrente di scarica. In soluzione non agitata, l'applicazione del potenziale fa in modo che la concentrazione di A_{ox} adiacente alla superficie di elettrodo diminuisca velocemente, e con essa anche la corrente faradica. Dopo che la specie A_{ox} vicino all'elettrodo è stata consumata, si crea un gradiente di concentrazione, che provoca una diffusione spontanea della specie A_{ox} verso l'elettrodo. Poichè la soluzione è in quiete e la riduzione continua ad avvenire, la specie A_{ox} dovrà diffondere da distanze sempre più lontane: questo provoca una diminuzione costante di corrente rispetto al valore di partenza, fino a

raggiungere un valore costante. La corrente associata al processo decade in funzione del reciproco della radice quadrata del tempo, come descritto dalla legge di Cottrell:

$$i(t) = nFAD_0^{1/2}C_b\pi^{-1/2}t^{-1/2} \quad (3.1)$$

In cui:

n	numero di elettroni scambiati
F	costante di Faraday
A	area della superficie elettrodica (cm^2)
D_0	coefficiente di diffusione della specie attiva (cm^2/s)
C_b	concentrazione dell'analita nel bulk della soluzione (mol/L)

Sapendo il valore del coefficiente di diffusione e controllando la corrente circolante si possono alternativamente ricavare il valore della superficie elettrodica A o il valore della concentrazione dell'analita. Il responso è rappresentato da un grafico corrente-tempo. La tecnica appena descritta è utilizzata durante le prove di elettrocatalisi per monitorare la scarica dell'analita all'elettrodo.

3.3.2 Voltammetria ciclica (CV)

La voltammetria ciclica è una tecnica voltammetrica che rappresenta un'evoluzione della LSV (*Linear Sweep Voltammetry*). L'elettrodo di lavoro è immerso in una soluzione non agitata, dove il potenziale viene fatto variare nel tempo secondo un caratteristico diagramma triangolare, in modo da indurre prima l'ossidazione e poi la riduzione (o viceversa) di una determinata specie elettroattiva. La curva corrente-tensione che si ottiene, ha un particolare andamento a ciclo chiuso, la cui forma varia sensibilmente in relazione alla reversibilità del sistema redox. Un sistema sostanzialmente reversibile produce un tracciato dove il picco anodico ed il picco catodico sono distanziati di una quantità praticamente uguale a:

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} \simeq 0.059/n \quad (3.2)$$

dove n = numero di elettroni coinvolti

Più il sistema si comporta in modo irreversibile e maggiore risulta il ΔE . E' possibile ricavare sia il potenziale standard (E°) che il potenziale di mezz'onda ($E_{1/2}$); Si può dimostrare che:

$$E^\circ \simeq E_{1/2} \simeq (E_{pa} + E_{pc})/2 \quad (3.3)$$

La corrente di picco I_p può essere espressa in funzione della velocità di scansione tramite l'equazione di Randles-Sevcik, che a 298,15 K si può approssimare a:

$$I_p = 2,686 * 10^5 * n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad (3.4)$$

dove:

C	concentrazione dell'analita in soluzione [mol/cm^3]
v	velocità di scansione del potenziale [V/s]
D	coefficiente di diffusione dell'analita [cm^2/s]
A	area elettrodica [cm]
n	numero di elettroni scambiati
I_p	intensità della corrente di picco [A]

Da questa equazione è possibile calcolare il coefficiente di diffusione dell'analita conoscendo la sua concentrazione e viceversa. Avendo un facile accesso al valore di ΔE che rappresenta un utile parametro di reversibilità del sistema, si comprende l'importanza di questa tecnica nello studio delle reazioni elettrodiche, mentre il suo impiego in analisi quantitativa è secondario, in quanto altre tecniche forniscono prestazioni migliori. Questa tecnica è molto utilizzata non solo nello studio di specie redox disperse in soluzione, ma anche di solidi immobilizzati sulla superficie di elettrodo. Le caratterizzazioni elettrochimiche, per i film di CuHCF sono state eseguite tramite questa tecnica.

3.4 Catterizzazione chimica e morfologica

3.4.1 Spettroscopia XANES

La spettroscopia XANES, dall'inglese *X-ray absorption near edge structure* è un tipo di spettroscopia di assorbimento di raggi X (XAS). Lo spettro XAS ha origine da una combinazione di effetti legati ad un elettrone espulso da un livello interno (elettrone di core) che produce lo spettro in figura 3.3b. Lo spettro consta di due parti: la parte XANES che si estende da prima della soglia a 60-100 eV dopo la soglia e la parte EXAFS che si estende fino alla fine dello spettro. La parte XANES è un utile strumento per ottenere informazioni riguardo alla carica effettiva del sito selezionato e al contenuto elettronico e strutturale. Le misure possono essere eseguite su campioni che si presentano come solidi cristallini o amorfi, liquidi, gas, e soluzioni.

3.4.2 SEM-EDX

Il microscopio a scansione elettronica o SEM, dall'inglese "*Scanning electron microscope*" è una tipologia di microscopio elettronico. L'immagine viene acquisita colpendo il campione con un fascio di elettroni primari focalizzati, procedendo ad una scansione di una piccola zona rettangolare. Quando il fascio di elettroni primari colpisce il campione,

vengono emesse numerose particelle tra cui gli elettroni secondari. Questi elettroni secondari vengono catturati da un rivelatore apposito e convertiti in impulsi elettrici. Il potere di risoluzione parte dai 5nm fino a 1nm negli strumenti più avanzati. Il campione è contenuto in una camera sotto alto vuoto (10^{-5} Torr) per aumentare il libero cammino medio degli elettroni ed evitare fenomeni di diffusioni a causa di interazioni aria-elettrone. Inoltre, il campione deve condurre l'elettricità o essere metallizzato; in caso contrario, la produzione di cariche elettrostatiche disturberebbero la rivelazione degli elettroni secondari. Uno schema è rappresentato in figura 3.3a.

La spettroscopia a dispersione di energia EDX (*energy dispersive X-ray spectroscopy*) sfrutta l'emissione caratteristica di raggi X generati dal fascio di elettroni accelerato incidente sul campione. Questa tecnica riesce a riconoscere gli elementi chimici che costituiscono il campione e in accoppiata con un microscopio SEM può combinare la caratterizzazione morfologica con quella composizionale.

Lo strumento utilizzato per tutti i campioni è un EVO 50 EP (ZEISS) Scanning Electron Microscope (SEM) con una sonda per microanalisi OXFORD INCA 350 EDS per studiare la composizione elementare locale. La tensione di accelerazione utilizzata è 20KeV e non è stato effettuato nessun pretrattamento ai campioni presi in analisi.

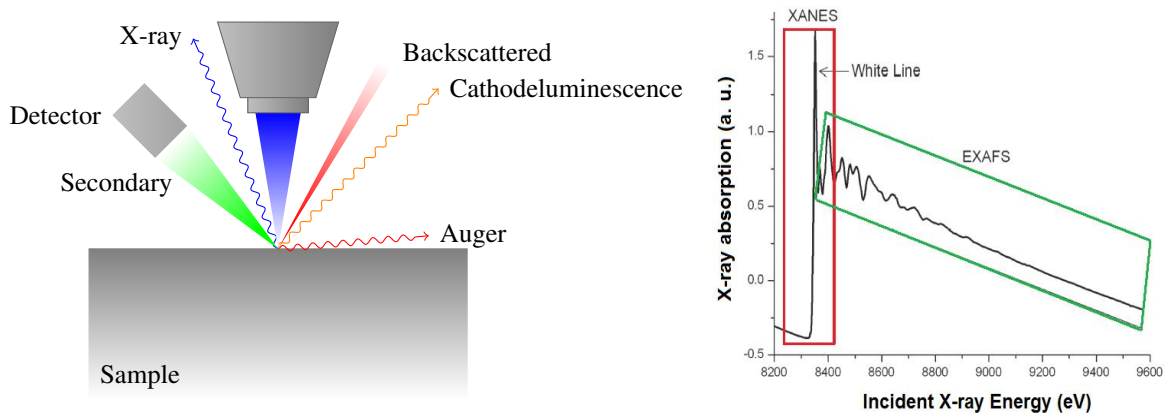


Figura 3.3: Schema generale di un microscopio elettronico SEM. Un esempio di spettro di assorbimento di raggiX. Si notare la suddivisione dello spettro nelle due parti XANES ed EXAFS.

3.5 Applicazioni analitiche e tecnologiche

3.5.1 Materiali, Sostanze e Strumentazione

I materiali, le sostanze e la strumentazione utilizzata sono riportati in tabella 3.3.

Tabella 3.3: Strumentazione, Materiali e Sostanze utilizzati durante le prove in applicazioni reali.

	CARATTERISTICHE		CASA PRODUTTRICE
	Carbone Vetroso(GC) diametro 3mm MF-2012		Basi
Elettrodi di lavoro	Foglio di grafite		Cixi Weilite Sealing Material Co., Ltd, Zhejiang, China
Elettrodo di riferimento	SCE		AMEL
Controelettrodo	Filo di Pt		GoodFellow
Potenziostato	CHI 660C		CHInstruments
	FORMULA CHIMICA	SPECIFICHE	CASA PRODUTTRICE
Diidrogenofosfato di potassio	KH_2PO_4		Riedel-de Haën
Perossido di idrogeno	H_2O_2	30 % w/w in H_2O	Sigma-Aldrich
Magnesio nitrato esaidrato	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$		Sigma-Aldrich
Nitrato di alluminio nonaidrato	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$		Sigma-Aldrich
Nitrato di sodio	NaNO_3		Sigma-Aldrich
Cesio nitrato	CsNO_3		Sigma-Aldrich

3.5.2 Determinazione cronoamperometrica dell'acqua ossigenata

La determinazione dell' H_2O_2 è stata eseguita in riduzione tramite cronoamperometria in una soluzione di PBS 0,1M a $pH = 5,5$, applicando un potenziale di 0.0V vs. SCE. Prima di eseguire le aggiunte di analita, si è aspettato che il valore di corrente raggiungesse un valore stabile. L'elettrodo modificato con il *CuHCF-metodoA* è stato mantenuto al potenziale di lavoro per 2200 secondi prima di effettuare la le aggiunte, mentre per l'elettrodo

con *CuHCF-metodoB* sono risultati sufficienti 400 secondi. Le aggiunte effettuate consistono in aliquote (cinque da $50\mu\text{L}$ e altre cinque da $100\mu\text{L}$) di una soluzione 1mM di H_2O_2 in 20 mL di soluzione tampone. Il segnale registrato è una corrente di riduzione. La soluzione di H_2O_2 diluita è stata preparata dalla soluzione commerciale riportata in tabella 3.3, mentre la soluzione PBS $0,1\text{M}$ è stata preparata a partire da KH_2PO_4 , portando a pH $5,5$ tramite delle aggiunte di una soluzione di KOH .

3.5.3 Capacità di scambio cationico

Test di intercalazione ed estrazione di vari cationi

Un elettrodo modificato con *CuHCF* viene immerso in soluzione di KNO_3 $0,1\text{M}$ ed eseguita una voltammetria ciclica. L'elettrodo viene risciacquato e asciugato attentamente immergendolo poi nella soluzione $0,1\text{M}$ del catione in esame. Registrato il voltammogramma si cambia la soluzione immergendo nuovamente l'elettrodo nella soluzione di KNO_3 $0,1\text{M}$ per registrare il ciclo voltammogramma finale. Tutte le scansioni sono terminate al potenziale di $0,0\text{V}$, ottenendo così un film in forma ridotta con ioni intercalati nella struttura. I tre CV fornisco dati relativi al processo di intercalazione ed espulsione degli esacianoferrati di rame ottenuto con i metodi A e B rispetto al catione utilizzato.

Dipendenza dalla concentrazione del catione

Gli elettrodi al carbone vetroso modificati con i film di *CuHCF-metodoA* e *CuHCF-metodoB* vengono immersi in soluzioni di nitrati di Na, K, Cs, Mg, Al a tre differenti concentrazioni, $0,01\text{M}$, $0,1\text{M}$ e 1M , registrando tramite la voltammetria ciclica i voltammogrammi fino all'ottenimento di una forma stabile.

Dipendenza dalla velocità di scansione

Gli elettrodi GC modificati con i film di *CuHCF-metodoA* e *CuHCF-metodoB* vengono immersi in soluzione KNO_3 $0,1\text{M}$ e si registrano i ciclo voltammogrammi a diverse velocità di scansione: 500mV , 200mV , 50mV , 20mV , 5mV . La scansione viene fermata (al potenziale di $0,0\text{V}$) una volta che si ottiene forma stabile del voltammogramma.

3.5.4 Modificante per supercapacitore asimmetrico

I campioni per questo test consistono in un foglio di grafite modificato con *CuHCF* in entrambi i metodi A e B. Ottenuti i campioni sono stati eseguiti cicli di carica e scarica galvanostatica (GCD) ad una corrente imposta di $10\mu\text{A}$ in una finestra di potenziale tra 0 e $0,4\text{ V}$ rispetto ad un foglio di grafite nudo (a sua volta $\sim 0,3\text{V}$ vs. SCE). Il setup utilizzato è quello a due elettrodi con un catodo e un anodo.

3.6 Trattamento dei dati

Tutti i grafici sono stati rappresentati utilizzando il software OriginPro 9.0. L'elaborazione dei dati e la rappresentazione in grafico delle prove XANES sono state eseguite con il software Athena 0.9.24.

Capitolo 4

RISULTATI E DISCUSSIONE

4.1 Elettrodeposizione di Rame Esacianoferrato e Caratterizzazione elettrochimica

4.1.1 Soluzione diluita dei sali di partenza

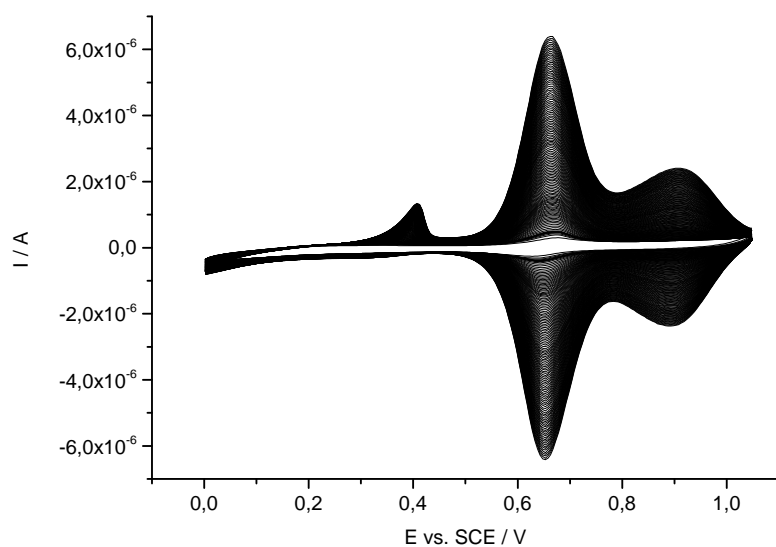
Film di CuHCF depositati con questa metodica sono già stati studiati dal nostro gruppo di ricerca [51] [41]. Ripetere la procedura ci permette di riottenere i voltammogrammi caratteristici per confrontarli con i film che si otterranno con le deposizioni del tipo “a due step”.

Deposizione

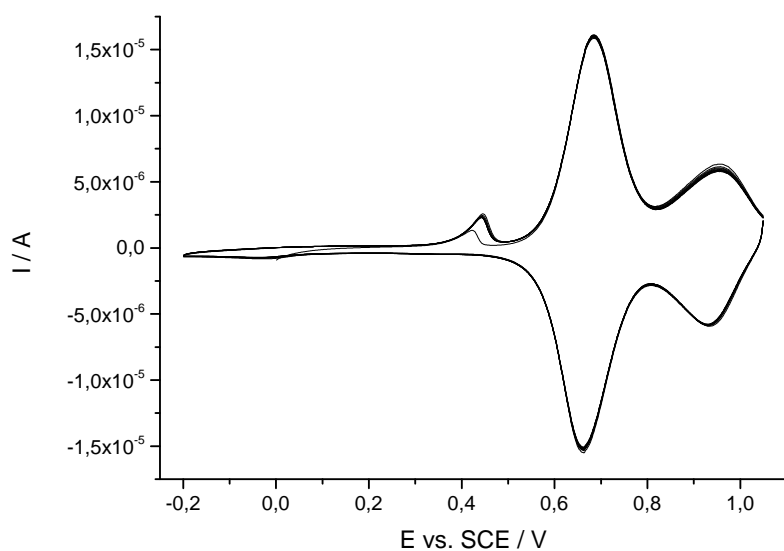
Il film è stato ottenuto come da procedura riportata nel capitolo 3.2.2. In figura 4.1a sono rappresentati i 256 cicli voltammetrici del processo di deposizione alla velocità di scansione di 20mV/s . I picchi a circa $0,65\text{V}$ corrispondono alla coppia $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ del ferro carbonio-coordinato del CuHCF depositato sull'elettrodo. La presenza di questo segnale e l'aumento costante della sua intensità di corrente sono un chiaro segnale della crescita della membrana elettroattiva. L'assenza di una coppia di picchi a circa $0,25 - 0,35\text{V}$, caratteristici della coppia redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3^- / [\text{Fe}(\text{CN})_6]_4^-$ (anioni liberi in soluzione), indica come la cinetica di reazione tra lo ione rame e l'anione ferricianuro sia veloce.

Caratterizzazione elettrochimica

Osservando la CV della caratterizzazione in figura 4.1b si nota un picco di ossidazione a circa $+0,45\text{V}$ vs. SCE, il quale è probabilmente collegato al picco di riduzione a circa $0,0\text{V}$ e attribuito alla coppia $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$. Sono visibili i picchi di andata e ritorno a $0,65\text{V}$ del Ferro carbonio-coordinato e un'ulteriore coppia a $\sim 0,95\text{V}$ della quale non è chiara l'appartenenza.



(a)



(b)

Figura 4.1: In a) è rappresentato il voltammogramma della deposizione. In b) la caratterizzazione del film ottenuto in KNO_3 0,1M, $50\text{mV}/\text{s}$.

4.1.2 Deposizione di Cu metallico e anodizzazione in presenza dello ione ferricianuro

La deposizione tramite questa tecnica è stata studiata a fondo. Dopo numerosi tentativi di deposizione (non riportati) sono stati individuati due protocolli riproducibili che conducono a due voltammogrammi differenti. Le due procedure vengono identificate come *Metodo A* e *Metodo B* (capitolo 3.2.3 per una descrizione dettagliata).

METODO A

Deposizione

Questa procedura prevede il mantenimento in immersione dell'elettrodo per tempi più lunghi, ma con potenziali meno estremi rispetto al "metodo B". Il primo step, ovvero la deposizione del Cu^0 , avviene per via potenziostatica a $-0,8\text{V}$ vs. SCE per una durata di 20 secondi (figura 4.2b). E' bene notare come per questo metodo la quantità di rame metallico depositata sia superiore a quella del metodo B. Il secondo step prevede la dissoluzione del film di rame per via potenziostatica ad un potenziale di $+0,6\text{V}$ per 300 secondi (figura 4.2c). La deposizione è stata eseguita utilizzando anche il ferrocianuro di potassio $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ durante il secondo step come mostrano i grafici relativi in figura 4.3.

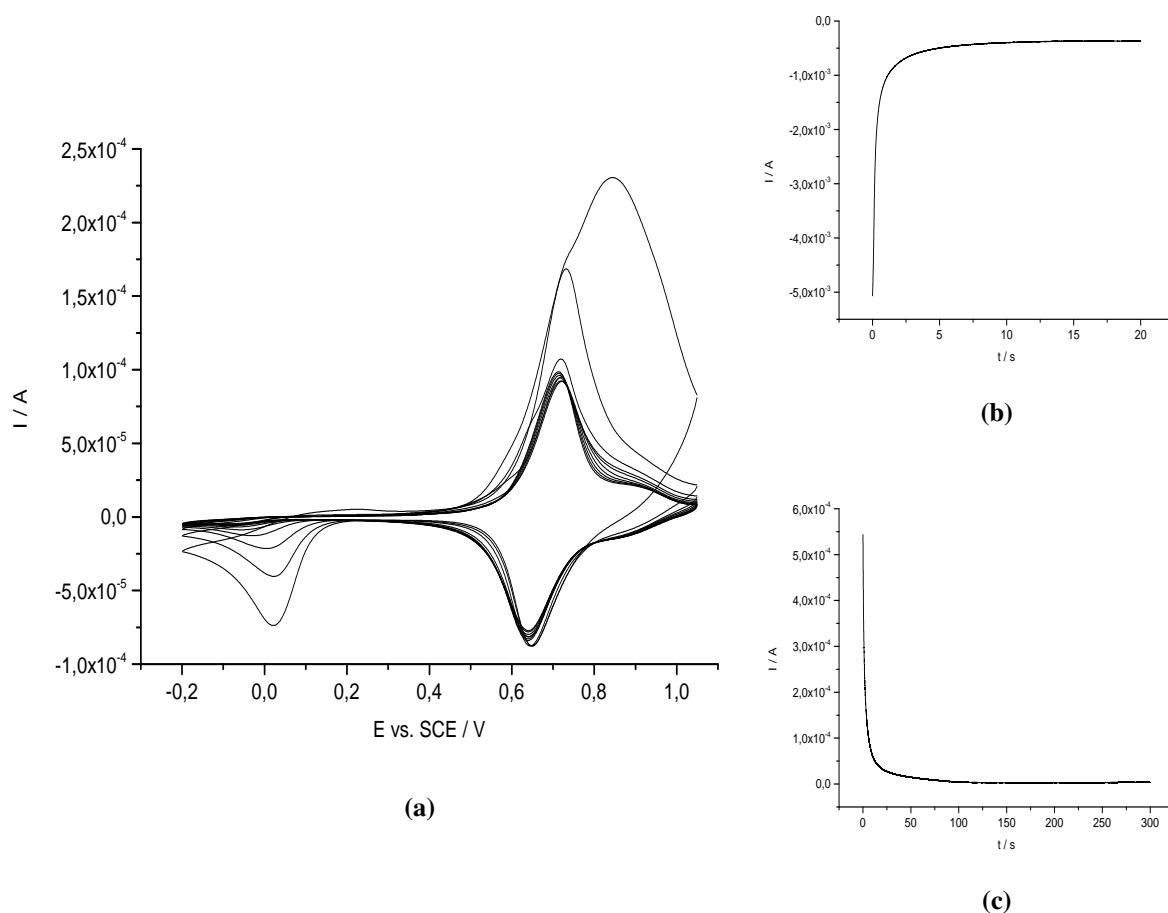


Figura 4.2: a) Il grafico rappresenta il CV di caratterizzazione in KNO_3 $0,1\text{M}$ del film *CuHCF-metodoA* dopo i due step di deposizione. b) Cronoamperogramma del processo di deposizione del rame metallico ($-0,8\text{V}$, 20 secondi) in soluzione di CuSO_4 $0,05\text{M}$ + K_2SO_4 $0,05\text{M}$. c) Cronoamperogramma del processo di dissoluzione del film ($0,6\text{V}$, 300 secondi) in soluzione 1mM di $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ + $0,25\text{M}$ K_2SO_4 . La carica che passa all'elettrodo durante la dissoluzione è di $Q = 7,262 \cdot 10^{+3} \mu\text{C}$.

Caratterizzazione elettrochimica

In figura 4.2a è mostrata la CV di caratterizzazione in KNO_3 0,1M. Il primo segmento in direzione anodica presenta un un valore di intensità di corrente più elevata che tende a diminuire fino a stabilità, indicando come il processo di deposizione non produca un film “finito”. Il picco in catodica a circa 0,0V ha lo stesso comportamento e si ipotizza che siano due processi collegati. La CV di caratterizzazione delle prove che utilizzano $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ è riportata in figura 4.3a. La forma e l’andamento sono uguale alle prove che utilizzano $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ tranne che nell’intensità dei picchi, dove a parità di condizioni il ferricianuro fornisce picchi di intensità più alta e di conseguenza, più materiale elettroattivo depositato.

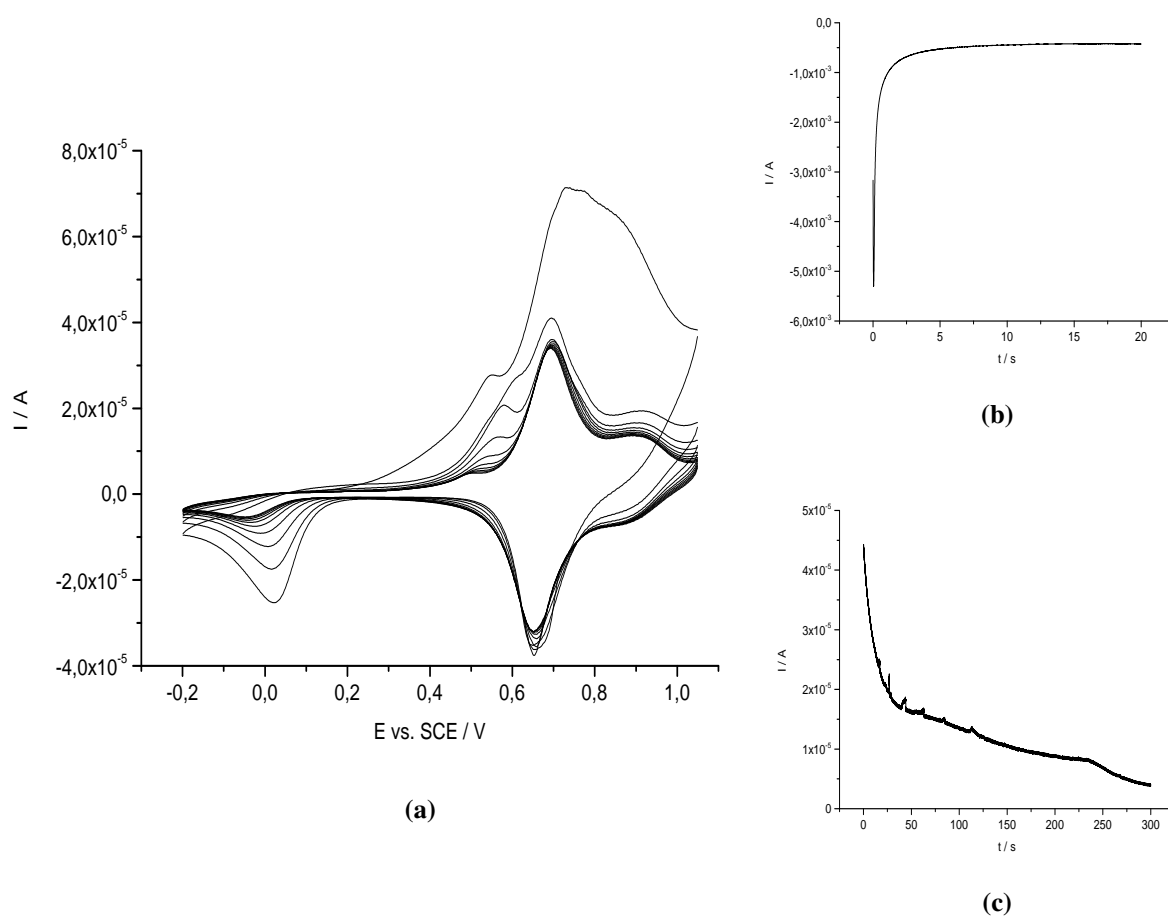


Figura 4.3: a) Il grafico rappresenta il CV di caratterizzazione in KNO_3 0,1M del film CuHCF-metodoA dopo i due step di deposizione. b) Cronoamperogramma del processo di deposizione del rame metallico (-0,8V, 20 secondi) in soluzione di CuSO_4 0,05M + K_2SO_4 0,05M. c) Cronoamperogramma del processo di dissoluzione del film (0,6V, 300 secondi) in soluzione 1mM di $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ + 0,25M K_2SO_4 .

Metodo B

Deposizione

La deposizione attraverso il metodo B consiste nel depositare rame metallico a potenziali più estremi e tempi di applicazione più corti. Depositando il rame metallico in quantità minore si vuole evitare la precipitazione nel bulk della soluzione e l'ottenimento di film stabili che producano voltammogrammi di caratterizzazione stabili fin dal primo ciclo. Le condizioni operative prevedono per il primo step la deposizione potenziostatica di rame metallico al potenziale di $-1V$ per 4 secondi (figura 4.4b), mentre per il secondo $+1V$ per 15 secondi (figura 4.4c).

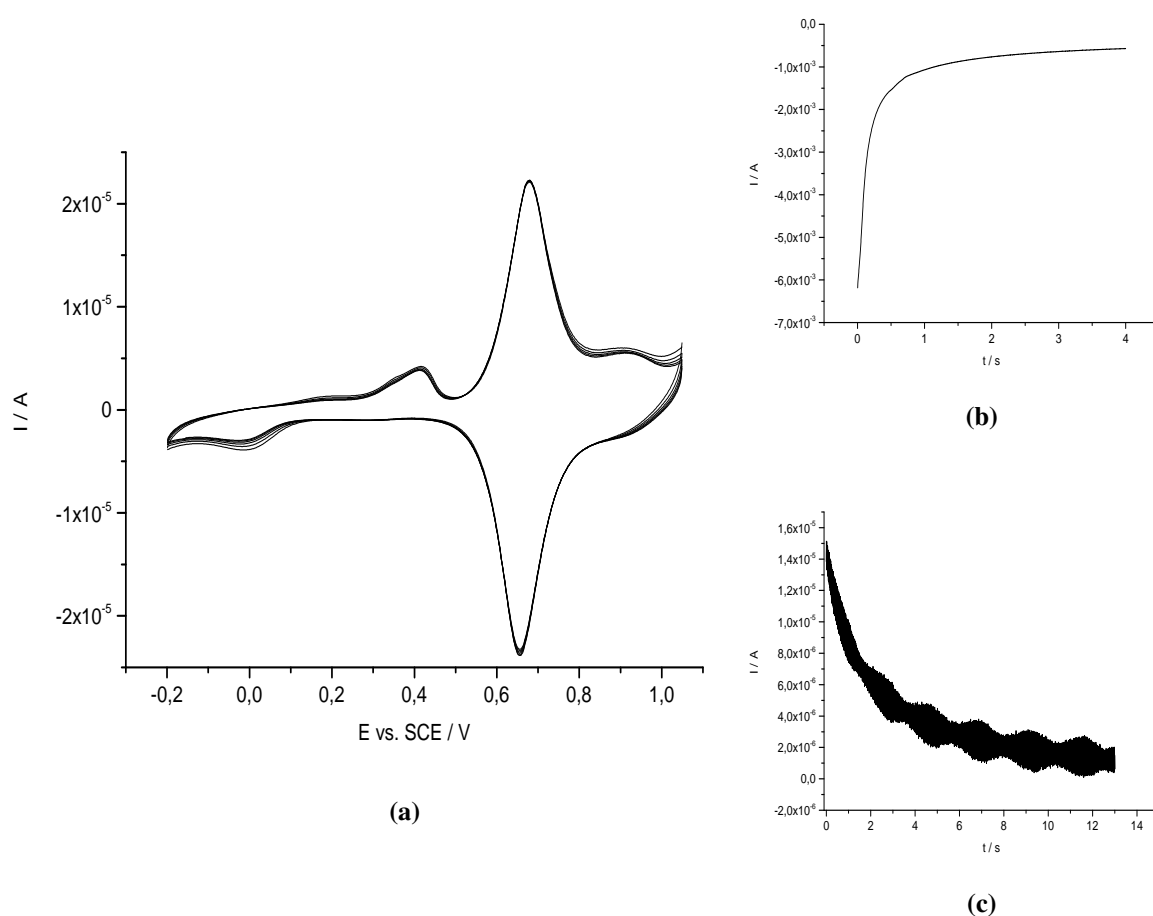


Figura 4.4: a) Il grafico rappresenta il CV di caratterizzazione in KNO_3 $0,1M$ del film CuHCF-metodoB dopo i due step di deposizione. b) cronoamperogramma del processo di deposizione del rame metallico ($-1V$, 4 secondi) in soluzione di $CuSO_4$ $0,05M$ + K_2SO_4 $0,05M$. c) Cronoamperogramma del processo di dissoluzione del film ($1V$, 15 secondi) in soluzione $1mM$ di $K_3[Fe(CN)_6]$ + $0,25M$ K_2SO_4 . La carica che passa all'elettrodo durante la dissoluzione è di $Q = 2,546 \cdot 10^{+3} \mu C$.

Caratterizzazione elettrochimica

Dalle caratterizzazioni si notano differenze sostanziali rispetto ai voltammogrammi ottenuti col metodo A. Oltre a una intensità di corrente minore e a un voltammogramma stabili fin dal primo segmento, risulta marcato il picco a $+0,4V$ in anodica (figura 4.4a) che non è presente nei voltammogrammi del metodo A. I picchi a $\sim 0,4V$ in anodica e $0,0V$ sono collegati alla coppia Cu^{2+}/Cu^+ e la separazione così consistente tra due (più grande di $300mV$) ha spinto molti autori a suggerire una possibile riorganizzazione a livello strutturale. Lo stesso metodo ripetuto utilizzando $K_4[Fe(CN)_6]$ produce voltammogrammi identici con l'unica differenza nell'intensità di corrente (figura 4.5).

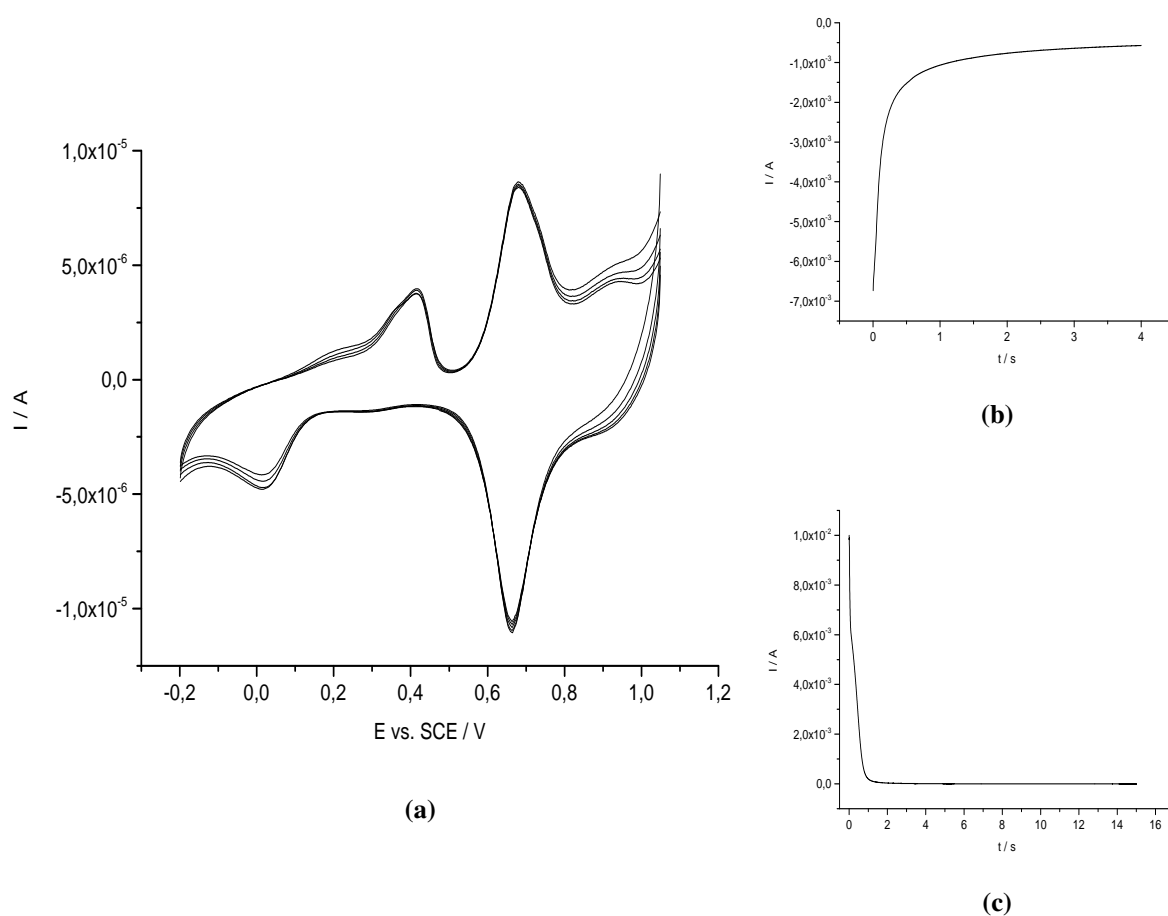


Figura 4.5: a) Il grafico rappresenta il CV di caratterizzazione in KNO_3 0,1M del film CuHCF-metodoB dopo i due step di deposizione. b) Cronoamperogramma del processo di deposizione del rame metallico (-1V, 4 secondi) in soluzione di $CuSO_4$ 0,05M + K_2SO_4 0,05M. c) Cronoamperogramma del processo di dissoluzione del film (1V, 15 secondi) in soluzione 1mM di $K_4[Fe(CN)_6]$ + 0,25M K_2SO_4 .

Deposizione metodo A e B sul foglietto di grafite

I metodi A e B sono stati utilizzati per depositare CuHCF su fogli di grafite. Nei voltammogrammi ottenuti si ottengono gli stessi picchi caratteristici delle prove precedenti, ma una diversa forma a causa del diverso substrato utilizzato. I grafici relativi sono riportati in figura 4.6 per il metodo A e in figura 4.7 per il metodo B.

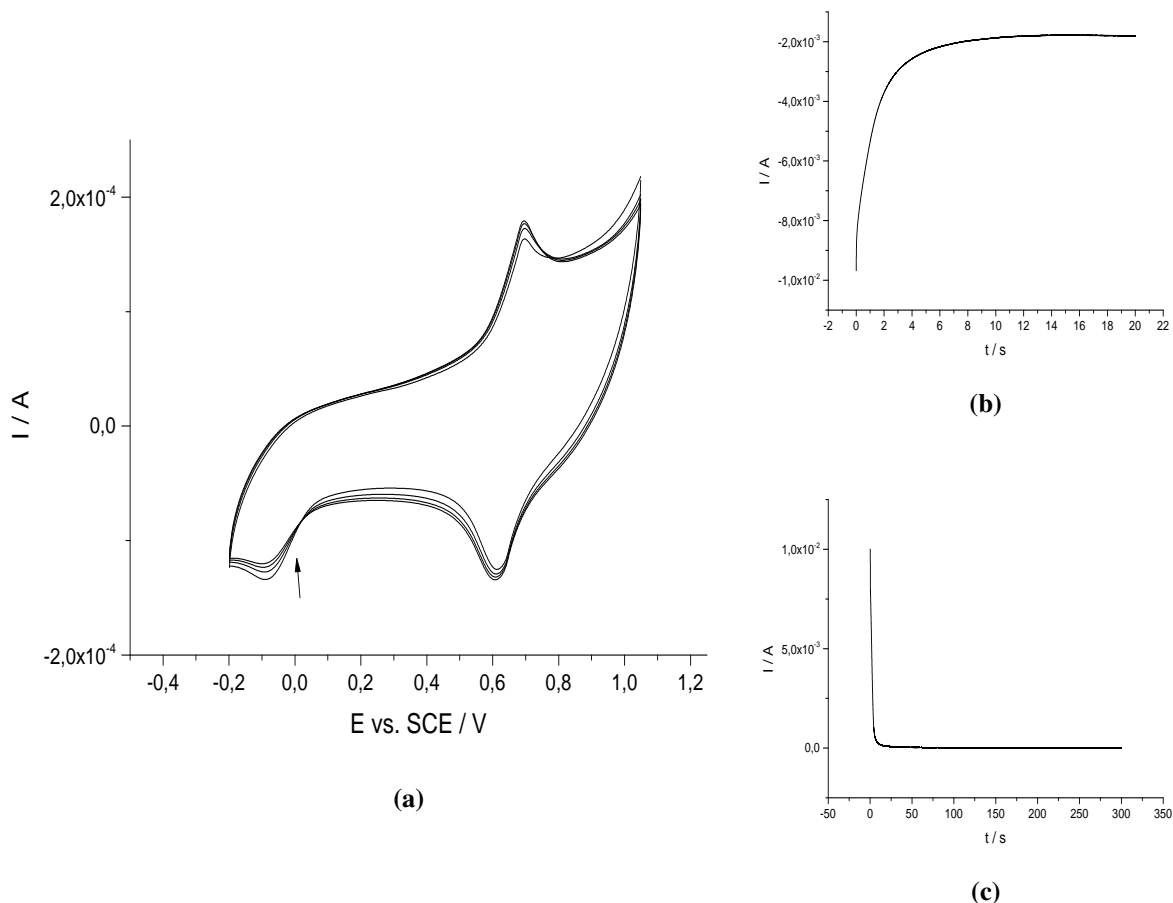


Figura 4.6: a) Il grafico rappresenta il CV di caratterizzazione in KNO_3 0,1M del film CuHCF-metodoB dopo i due step di deposizione sul foglio di grafite. b) Cronoamperogramma del processo di deposizione del rame metallico (-1V, 4 secondi) in soluzione di CuSO_4 0,05M + K_2SO_4 0,05M. c) Cronoamperogramma del processo di dissoluzione del film (1V, 15 secondi) in soluzione 1mM di $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ + 0,25M K_2SO_4 .

4.1.3 Confronto tra i metodi A e B

In figura 4.8 e 4.9 sono messi a confronto i voltammogrammi stabili delle caratterizzazioni eseguite sui metodi A e B. Su entrambi i supporti si nota come il picco a 0,4V rappresenti la differenza tra i due metodi di deposizione.

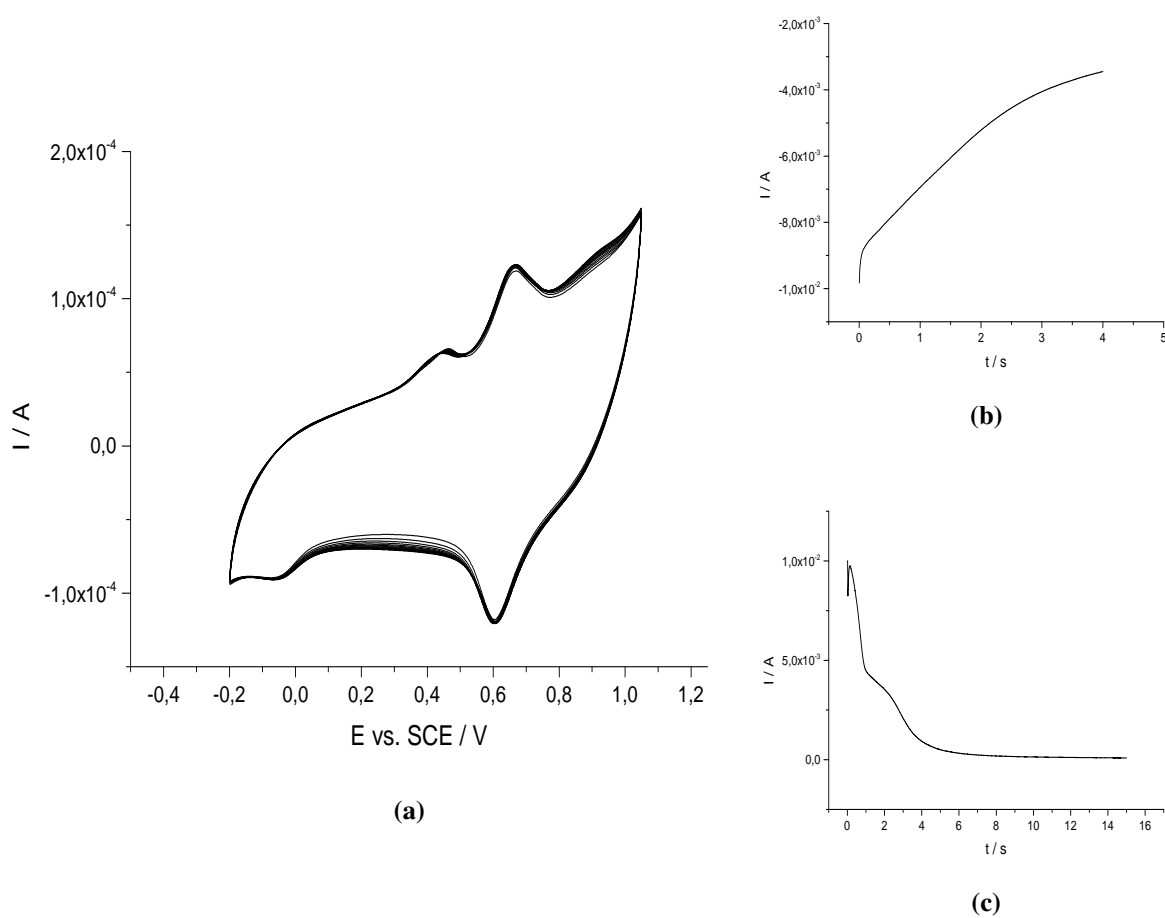


Figura 4.7: a) Il grafico rappresenta il CV di caratterizzazione in KNO_3 $0,1M$ del film CuHCF-metodoB dopo i due step di deposizione sul foglio di grafite. b) Cronoamperogramma del processo di deposizione del rame metallico ($-1V$, 4 secondi) in soluzione di CuSO_4 $0,05M$ + K_2SO_4 $0,05M$. c) Cronoamperogramma del processo di dissoluzione del film ($1V$, 15 secondi) in soluzione $1mM$ di $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ + $0,25M$ K_2SO_4 .

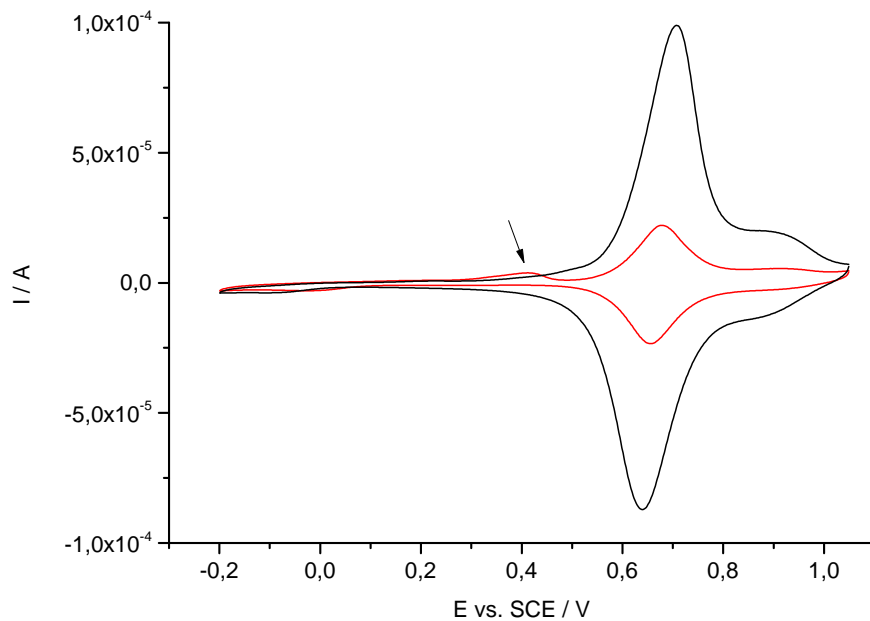


Figura 4.8: Confronto tra i CV dei metodi A (—) e B (—) depositati su un elettrodo al carbone vetroso. Se si osserva attentamente l'intensità della curva rossa a 0,4 V si nota che essa supera quella del voltammogramma di color nero nonostante sull'elettrodo modificato col metodo B sia presente meno materiale elettroattivo. Questo conferma che il picco a 0,4 V non è presente nel voltammogramma del metodo A.

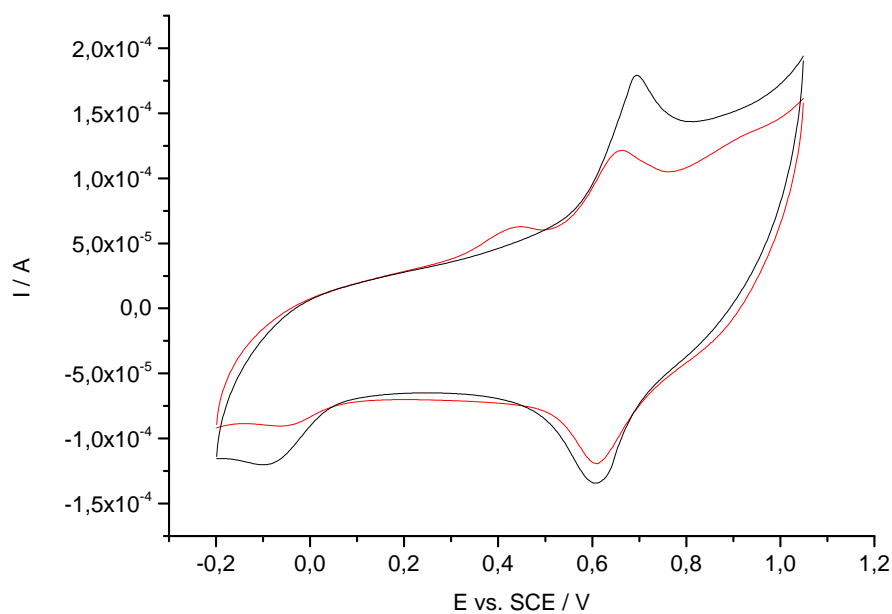


Figura 4.9: Confronto tra i CV dei metodi A (—) e B (—) su foglietto di grafite. Si nota come il picco a 0,4 V sia presente solo sul voltammogramma del metodo A.

4.2 Caratterizzazione morfologica e strutturale

4.2.1 Spettroscopia XANES

Le figure 4.10 e 4.11 rappresentano le curve XANES normalizzate per gli elettrodi modificati con *CuHCF-metodoA* e *CuHCF-metodoB* alle soglie K del rame (Cu-K) e del ferro (Fe-K). Precisamente sono presenti tre campioni differenti:

- Campione 5B = ottenuto seguendo il metodo B (film in forma ridotta)
- Campione 4A = ottenuto seguendo il metodo A (film in forma ridotta)
- Campione 3A = ottenuto seguendo il metodo A è stato fatto ciclare con cicli di carica e scarica al ciclatore(per 700 cicli) in H_2SO_4 .

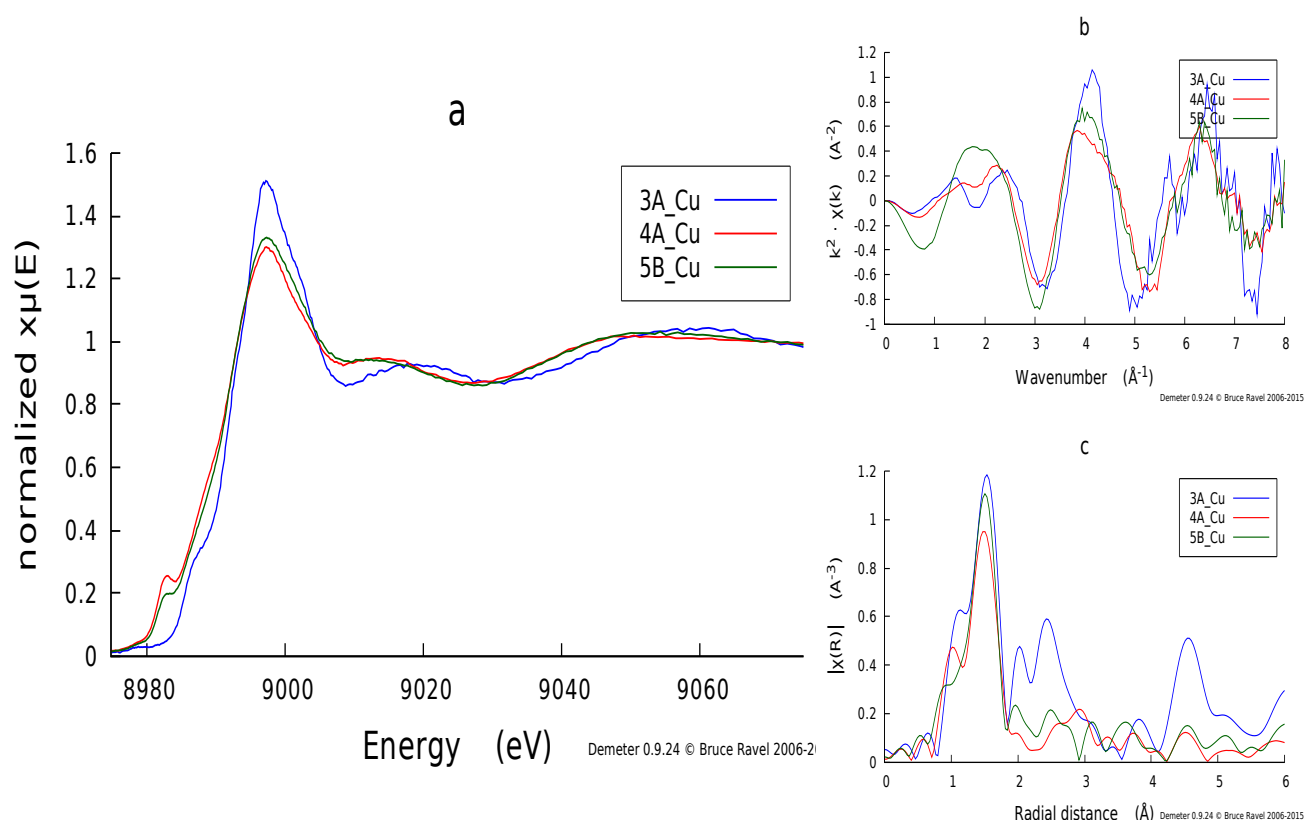


Figura 4.10: Grafici analisi XANES Cu-edge

Gli spettri registrati alla soglia K del Cu, mostrano una diversa altezza nel valore del picco di pre-soglia nei campioni 4A e 5B. La differente altezza indica che la proporzione di Cu(I) nei due campioni è differente. Il campione 3A presente in stato ossidato, mostra un picco di pre-soglia tipico del Cu(II), che risulta essere anticipato di qualche eV (la transizione in questo caso è 1s-3d)

Dagli spettri registrati alla soglia K del Ferro si nota una differenza tra i campioni di CuHCF depositati col metodo A (3A e 4A) e il metodo B (5B). Mentre le zone corrispondenti al picco della soglia ed a quello di pre-soglia sono quasi identiche, indicando un ferro allo stesso stato di ossidazione, si hanno differenze a livello della struttura locale, ovvero la zona dopo la soglia, che possono essere dovute ad un maggior numero di vacanze per il CuHCF depositato con il metodo B (5B). Le differenze tra i campioni 3A e 4A sono minime e si può concludere che anche dopo numerosi cicli di carica e scarica la struttura sia rimasta la stessa. Si ricorda che il campione 3A è in forma ossidata, ma dallo spettro non si nota una diminuzione della carica associata al Fe.

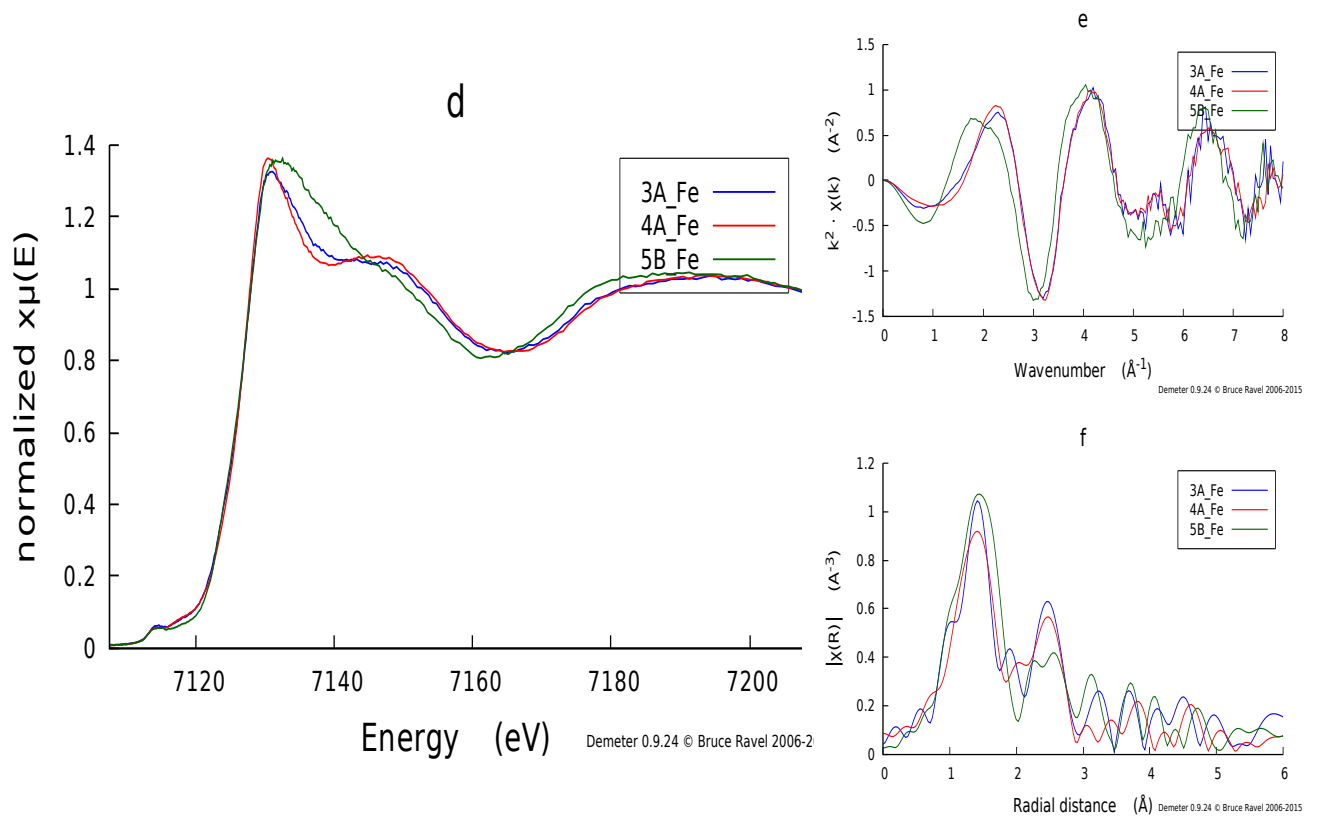


Figura 4.11: Grafici analisi XANES Fe-edge

Analisi LCF dei segnali XANES

La Linear combination fitting ci permette di confrontare i segnali XANES ottenuti con dei segnali standard che rappresentano due materiali di riferimento. L'analisi permette di ottenere l'abbondanza relativa riferita ai due standard nella produzione di una curva teorica e capire se il campione si avvicini di più ad una o all'altra situazione. I segnali XANES dei tre campioni (3A, 4A e 5B) sono stati confrontati con i segnali ottenuti in un precedente lavoro del nostro gruppo [41]. I due campioni utilizzati come standard sono:

CuHCF pristine Questo campione è stato depositato con il metodo della *Soluzione diluita dei sali di partenza*(capitolo3.2.2) il cui voltammogramma di caratterizzazione in ioni K^+ è rappresentato in figura 4.1.

CuHCF Cu^{2+} loaded La deposizione del film è la stessa di quella dello standard CuHCF pristine e viene aggiunto un trattamento che intercala all'interno del reticolo ioni Cu^{2+} .

Analizzando i dati ottenuti riportati in figura 4.12 e in tabella ??, si nota come nel campione 5B viene pesato molto di più lo standard CuHCF pristine. Si può infatti trovare una parziale giustificazione osservando i voltammogrammi: Il metodo B ha un voltammogramma (figura 4.2) più simile a quello del *CuHCF pristine*) e potrebbero in effetti avere più similitudini a livello strutturale. Nel campione 4A invece la tendenza è invertita: Nel metodo A si utilizza una quantità di rame maggiore. Durante il processo di dissoluzione potrebbe perciò avvenire un effetto simile a quando si carica il film con lo ione Cu^{2+} . Per il 3A, il campione ciclato, aumenta il peso del *CuHCF pristine* che potrebbe suggerire una riorganizzazione strutturale.

Soglia	Campione	Standard	Weight
Fe-edge	3A	CuHCF Pristine	60,8%
		CuHCF intercalato Cu^{2+}	39,2%
	4A	CuHCF Pristine	48,6%
		CuHCF intercalato Cu^{2+}	51,4%
	5B	CuHCF Pristine	94,1%
		CuHCF intercalato Cu^{2+}	5,9%

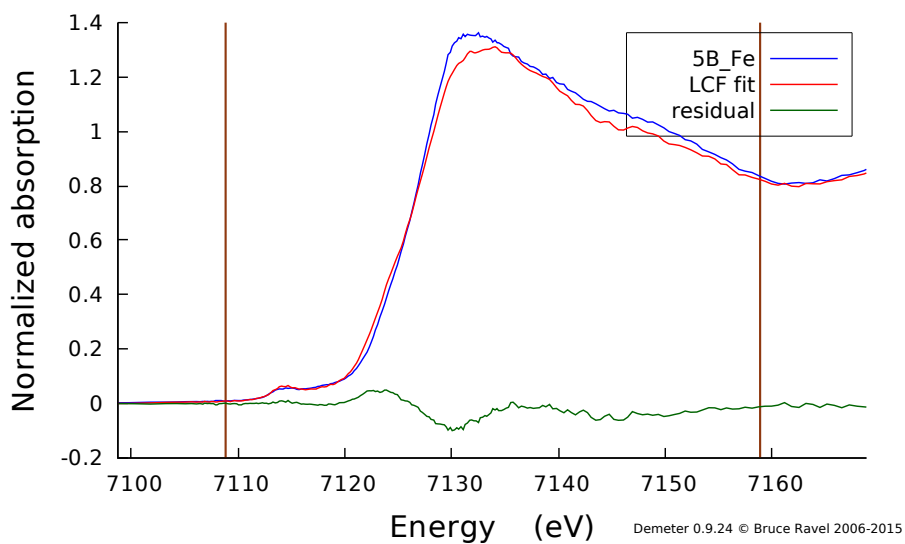
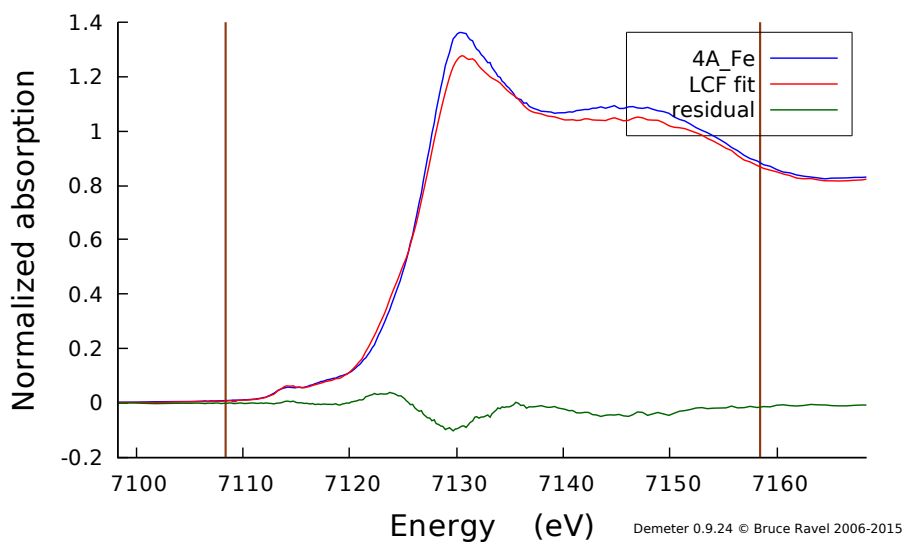
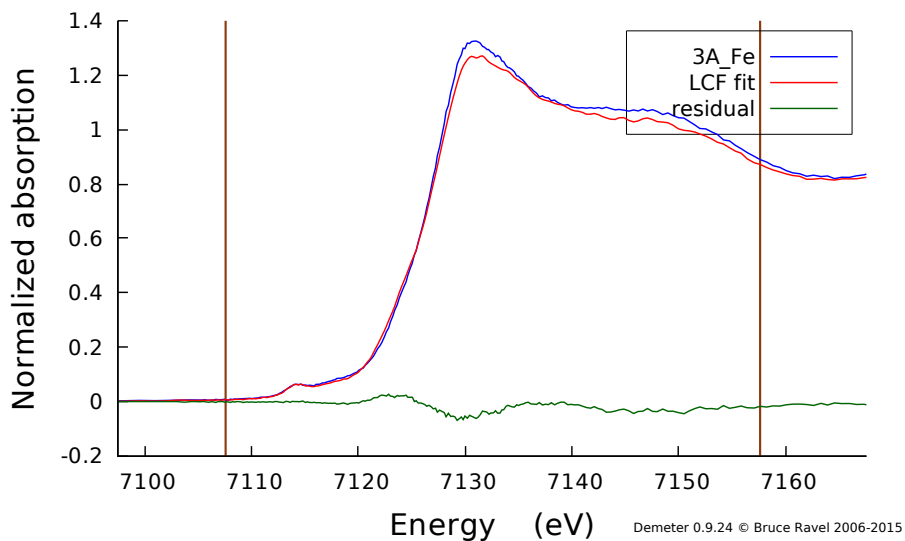


Figura 4.12: LCF dei campioni 3A, 4A e 5B. Gli standard utilizzati sono CuHCF pristin e CuHCF Cu^{2+} -loaded

4.2.2 SEM-EDX

SEM

Dall'analisi morfologica al microscopio a scansione elettronica si sono ottenute le immagini di figura 4.13. I campioni sono stati preparati seguendo i metodi A e B depositando su foglietto di grafite. Osservando le immagini si nota una sostanziale differenza di materiale depositato sulla superficie e la presenza di agglomerati. E' difficile valutare con questi dati se l'applicazione di potenziali diversi nei due metodi abbia influenzato la velocità di nucleazione e accrescimento. Testi in letteratura riportano come in realtà il potenziale applicato influenzi in questo caso la morfologia del film [80].

EDX

La composizione elementare è stata studiata sottoponendo i campioni all'analisi EDX. Il rapporto tra Cu:Fe trovato è 10 : 1 il quale non rispecchia il valore reale, che dovrebbe essere 2 : 1 o 1 : 1. L'inquinamento dei materiali carboniosi con impurezze metalliche è riportato in letteratura [81] e potrebbe essere la una delle cause rendendone l'analisi EDX.

4.3 Valutazione delle prestazioni dei film in applicazioni analitiche e tecnologiche

4.3.1 Determinazione cronoamperometrica dell'acqua ossigenata

Le capacità elettrocatalitiche per la determinazione dell'acqua ossigenata sono state valutate mediante la cronoamperometria. La determinazione si basa sul processo di riduzione dell' H_2O_2 scegliendo come potenziale di lavoro ottimale 0,0V (da studi precedenti [82]). E' stato confermato che la proprietà elettrocatalitica non è promossa dagli ioni Fe, infatti studiando il responso per potenziali compresi tra 0,5V e 0,1V dove è presente il ferro nello stato di ossidazione 2+, non si nota alcun segnale [82]. Il responso a potenziali attorno allo 0,0V potrebbe essere dovuto dalla presenza di impurezze di PB, la cui formazione durante le deposizioni elettrochimiche è riportata in letteratura [41], o grazie alla partecipazione della coppia Cu^{2+}/Cu^+ . Giorgetti et Al. [83] registrando spettri XAS di un elettrodo modificato con CuHCF, dopo ogni aggiunta di H_2O_2 nel corso di una determinazione amperometrica, riportano come la carica associata al Cu non cambia in modo significativo, mentre si nota chiaramente una lenta diminuzione della carica associata al Fe.

Nel grafico di figura 4.14 è riportato il confronto tra i cronoamperogrammi di risposta all' H_2O_2 . La quantità maggiore di materiale elettroattivo influenza la sensibilità e non permette un confronto alla pari. Tuttavia, le determinazioni amperometriche eseguite hanno lo stesso comportamento visto in uno studio precedente [51] e la somiglianza

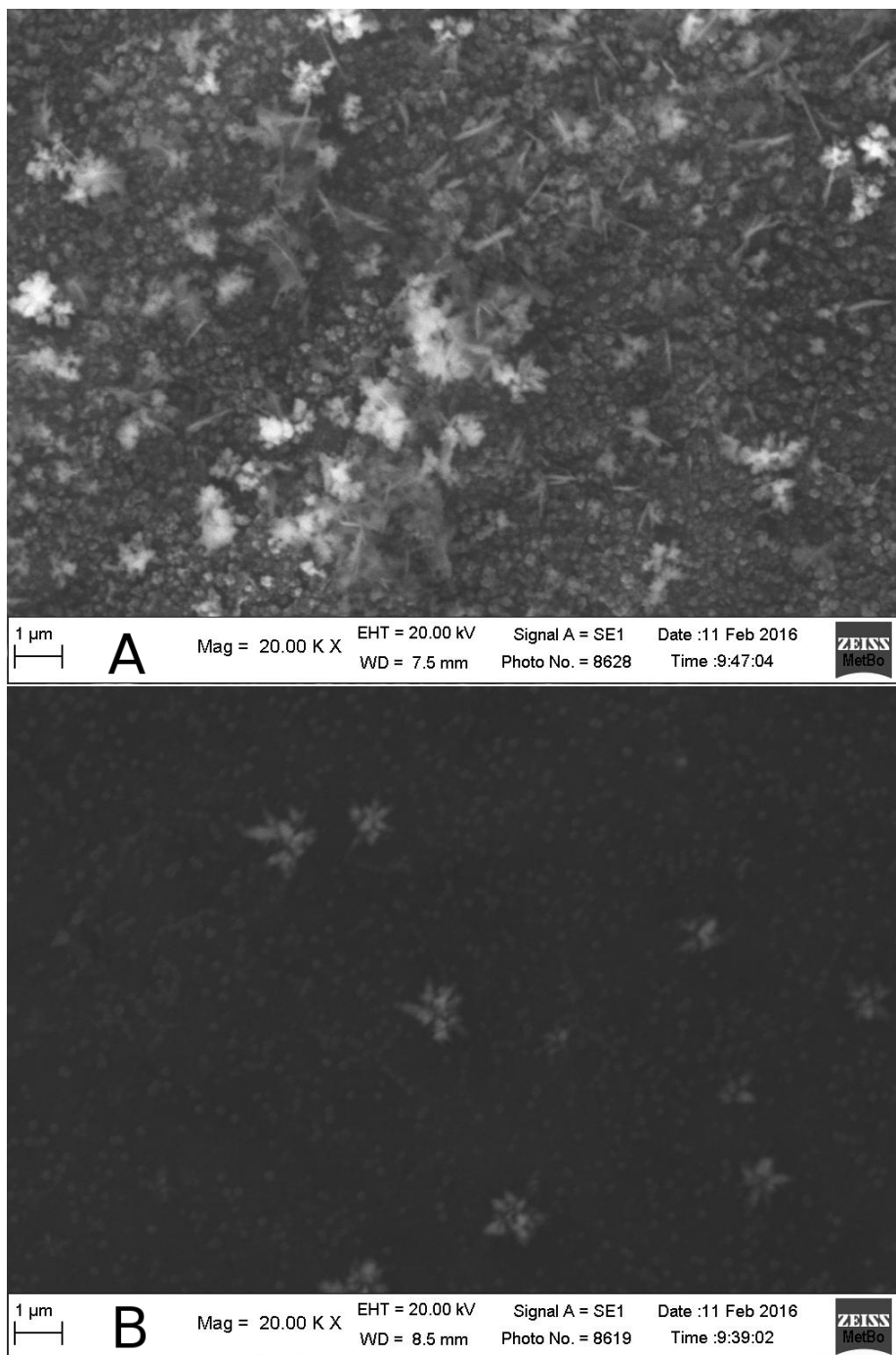


Figura 4.13: Immagini SEM di CuHCF: A) Film ottenuto con il *metodo A*. B) Film ottenuto con il *metodo B*

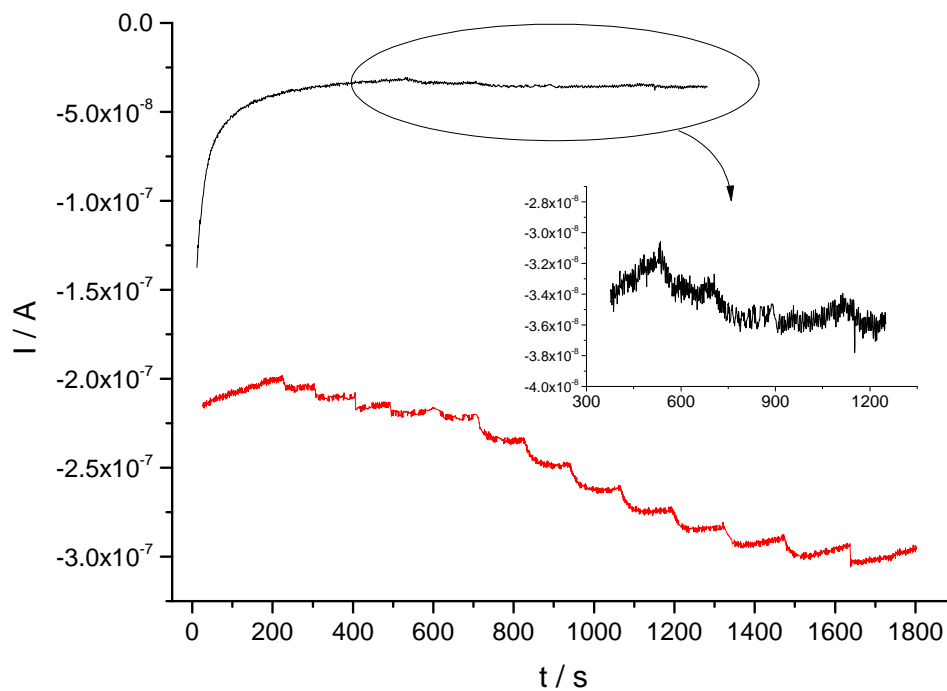


Figura 4.14: Cronoamperogrammi di risposta ad H_2O_2 a $0,0V$ vs. SCE, in soluzione PBS $0,1M$ a pH $5,5$, relativi a CuHCF metodo A (—) e metodo B (—)

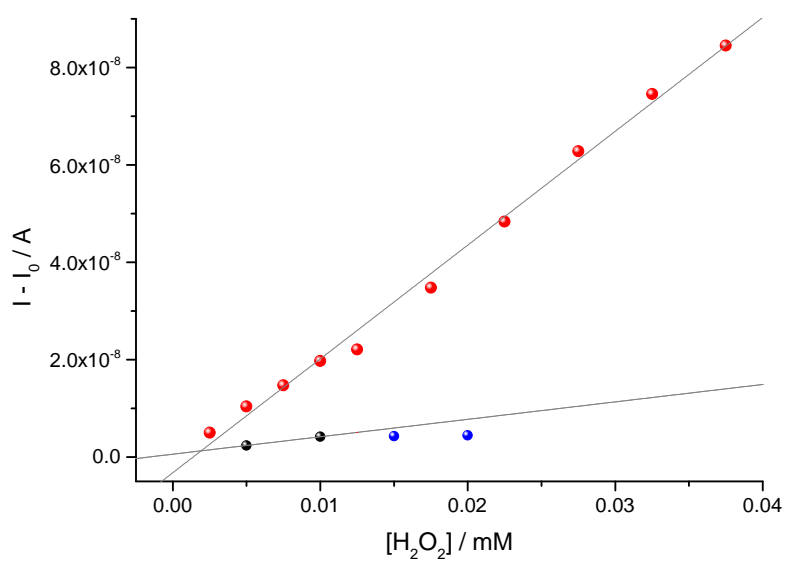


Figura 4.15: Curve di calibrazione riferiti ai grafici di figura 4.14

del *CuHCF-metodoA* con il *CuHCF-Cu²⁺loaded* ci fa concludere che abbia realmente prestazioni elettrocatalitiche verso H₂O₂ migliori rispetto a *CuHCF-metodoB*.

Modificante	Sensibilità/ $mAM^{-1}cm^{-2}$	Linearity range(L.O.D.–L.O.L.)/M
CuHCF metodo A	33,1	$1,7 * 10^{-6} - 5,25 * 10^{-5}$
CuHCF metodo B	5,07	n.d. - $1,0 * 10^{-5}$

4.3.2 Capacità di scambio cationico

I seguenti test hanno lo scopo di valutare la reversibilità delle reazioni elettrochimiche di intercalazione ed espulsione di vari cationi all'interno della struttura del CuHCF elettrodepositato attraverso i due metodi A e B. I cationi presi in esame sono K⁺, Na⁺, Mg²⁺, Al³⁺.

Test di intercalazione ed estrazione di vari cationi

Sodio-MetodoA

La figura 4.16 mostra il CV caratteristico di un elettrodo modificato con CuHCF depositato utilizzando il *metodo A* posto in una soluzione contenente ioni Na. Gli altri due ciclovolammogrammi sono registrati in soluzioni di ioni potassio prima e dopo. Dalle intensità di corrente dei picchi in soluzione di ioni potassio prima e dopo, si nota come l'intercalazione e l'espulsione di ioni sodio non ne provochi un eccessivo danneggiamento. La figura 4.17 mostra come lo ione sodio riesca a sostituirsi con lo ione potassio quasi dal primo ciclo. Dopo quattro o cinque cicli il voltammogramma diventa stabile. Quando l'elettrodo si mette nuovamente nella soluzione di KNO₃ si assiste ad un'altrettanto veloce scambio tra ioni sodio e ioni potassio, come si vede dal voltammogramma di figura 4.18 che possiede già la forma caratteristica del potassio fin dal primo ciclo.

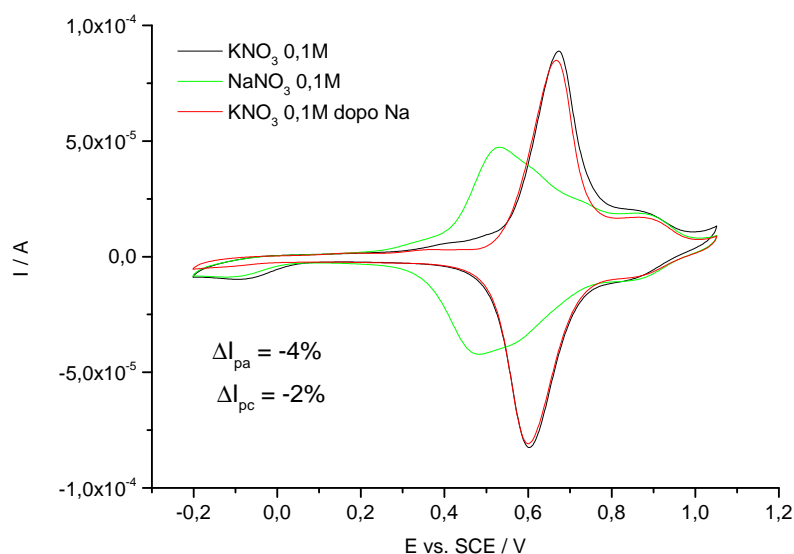


Figura 4.16: Ciclovoltammogramma dell'elettrodo modificato con CuHCF tramite il metodo A caratterizzato in soluzione di NaNO_3 0,1M. I valori di ΔI_p sono riferiti alla soluzione di KNO_3 0,1M prima e dopo. ($\Delta = I_{\text{panodico}} - I_{\text{pcatodico}}$)

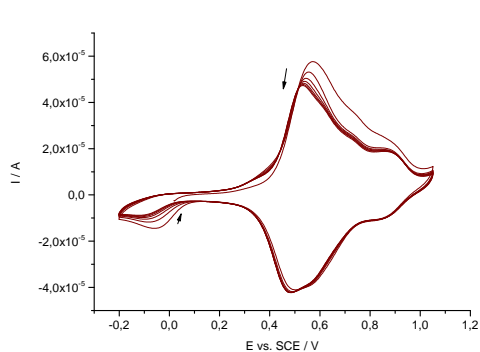


Figura 4.17: Ciclovoltammogramma in soluzione di NaNO_3 0,1M, mostra il passaggio da ioni potassio a ioni sodio. (CuHCF metodo A)

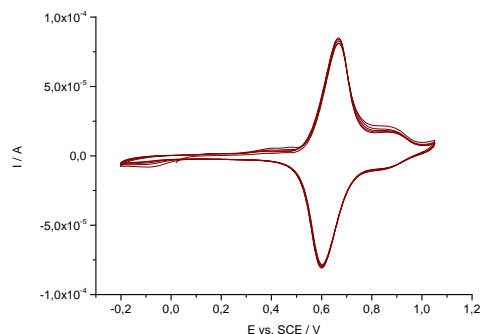


Figura 4.18: Ciclovoltammogramma in soluzione di KNO_3 0,1M registrato per ultimo, mostra il passaggio da ioni sodio a ioni potassio. (CuHCF metodo A)

Sodio-MetodoB

Nel grafico in figura 4.19 è rappresentato l'inserzione e l'espulsione dello ione sodio da un film di CuHCF depositato con il metodo B. Si nota come nel voltammogramma registrato in presenza di ioni sodio, ci sia un innalzamento dei due picchi a circa 0,4V in anodica e 0,0V in catodica attribuiti alla coppia redox del rame. I valori di ΔI_p mostrano un calo nell'intensità di corrente nei picchi registrati prima e dopo in KNO_3 0,1M. In figura 4.20 e 4.21 è visibile la stessa velocità di scambio tra i due ioni vista per il metodo A. Al cambio

tra ioni sodio a ioni potassio è visibile la diminuzione dei picco a 0,4V (anodica) e 0,0V (catodica).

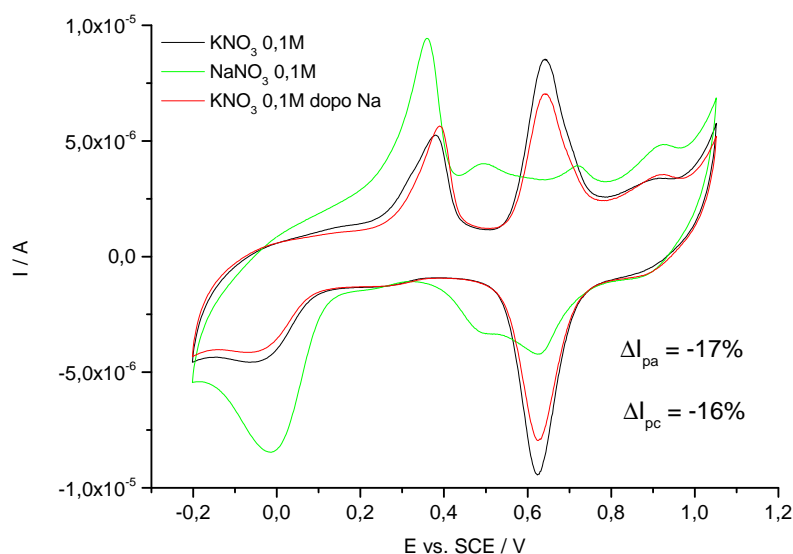


Figura 4.19: Ciclovoltammogramma dell'elettrodo modificato con CuHCF tramite il metodo B caratterizzato in soluzione di NaNO_3 0,1M. I valori di ΔI_p sono riferiti alla soluzione di KNO_3 0,1M prima e dopo. $\Delta = I_{panodico} - I_{pcatodico}$

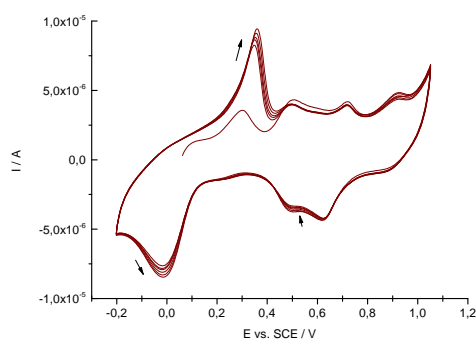


Figura 4.20: Ciclovoltammogramma in soluzione di NaNO_3 0,1M, mostra il passaggio da ioni potassio a ioni sodio. (CuHCF metodo B)

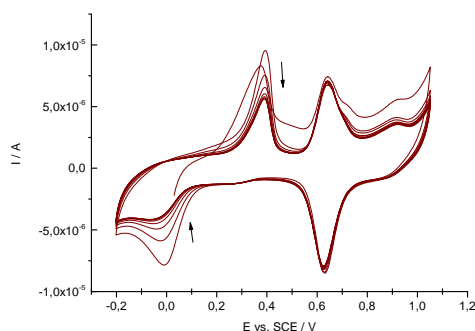


Figura 4.21: Ciclovoltammogramma in soluzione di KNO_3 0,1M registrato per ultimo, mostra il passaggio da ioni sodio a ioni potassio. (CuHCF metodo B)

Magnesio-metodoA

Nel grafico in figura 4.22 è visibile l'intercalazione e l'espulsione dello ione Mg^{2+} . Come mostrano i valori di ΔI_p la diminuzione dei picchi in potassio prima e dopo è molto bassa (5%) confermando una buona stabilità del film. L'intercalazione di ioni Magnesio non avviene con la stessa velocità osservata per gli ioni sodio. E' visibile in figura 4.23 come il voltammogramma stabile venga raggiunto dopo più di 7 cicli voltammetrici, mentre

ritornando ad una soluzione di potassio si riottienga fin dal primo ciclo il voltammogramma caratteristico.

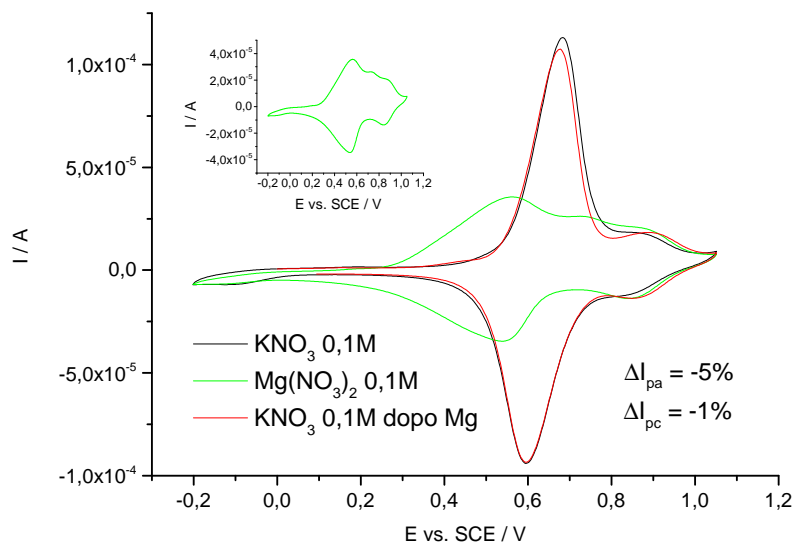


Figura 4.22: Ciclovoltammogramma dell'elettrodo modificato con CuHCF tramite il metodo A caratterizzato in soluzione di $Mg(NO_3)_2$ 0,1M. I valori di ΔI_p sono riferiti alla soluzione di KNO_3 0,1M prima e dopo. $\Delta = I_{panodico} - I_{pcatodico}$

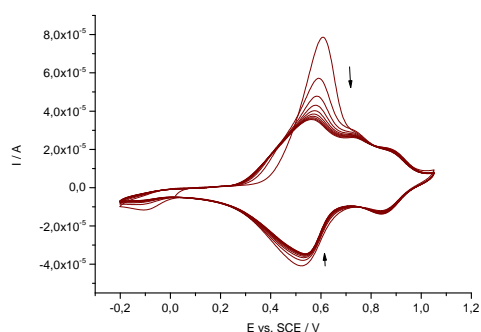


Figura 4.23: Ciclovoltammogramma in soluzione di $Mg(NO_3)_2$ 0,1M, mostra il passaggio da ioni potassio a ioni Magnesio. (CuHCF metodo A)

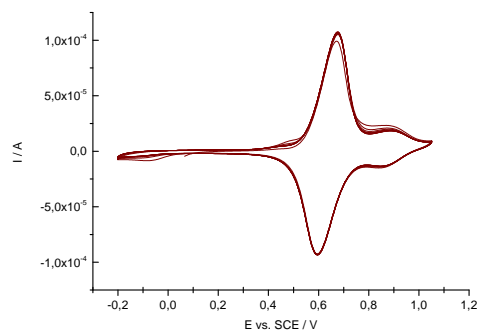


Figura 4.24: Ciclovoltammogramma in soluzione di KNO_3 0,1M registrato per ultimo, mostra il passaggio da ioni magnesio a ioni potassio. (CuHCF metodo A)

Magnesio-metodoB

Come si osserva in figura 4.25 il comportamento per il CuHCF-metodoB è peggiore con una diminuzione dei picchi del 50%. Si nota lo spostamento a potenziali più anodici del picco a circa 0,4V. I grafici riportati in figura 4.26 e 4.27 mostrano voltammogrammi caratteristici. Lo spessore qui gioca un ruolo fondamentale e permette agli ioni magnesio

di sostituirsi in tutta la struttura fin dal primo ciclo, diversamente da CuHCF-metodoA che impiega diversi cicli.

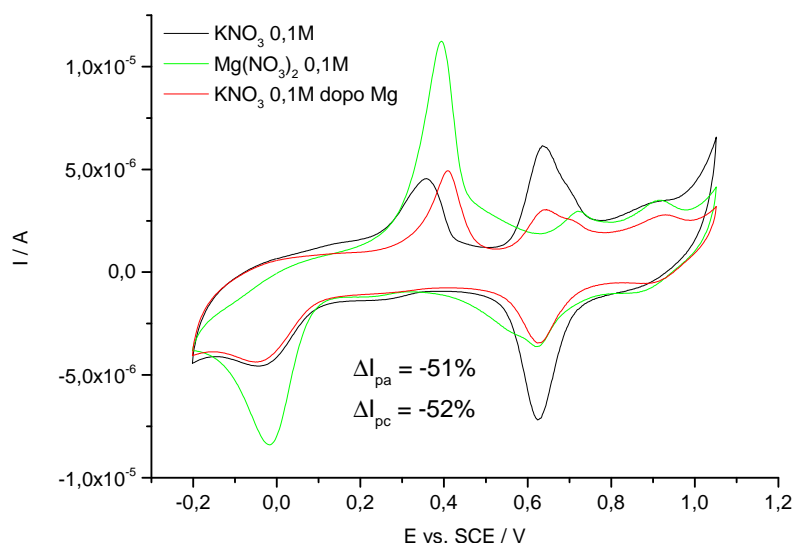


Figura 4.25: Ciclovoltammogramma dell'elettrodo modificato con CuHCF tramite il metodo B caratterizzato in soluzione di $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 0,1M. I valori di ΔI_p sono riferiti alla soluzione di KNO_3 0,1M prima e dopo. ($\Delta = I_{pa} - I_{pc}$)

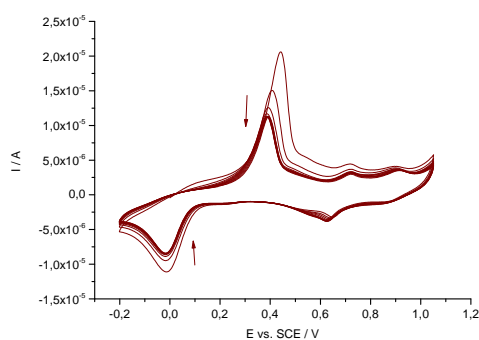


Figura 4.26: Ciclovoltammogramma in soluzione di $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 0,1M, mostra il passaggio da ioni potassio a ioni Magnesio. (CuHCF metodo B)

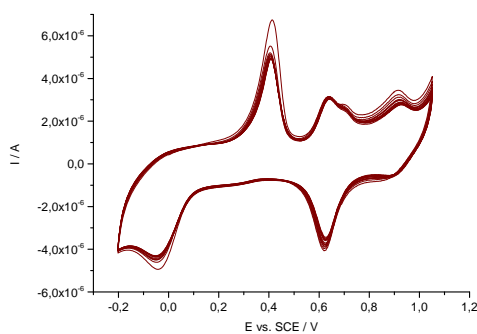


Figura 4.27: Ciclovoltammogramma in soluzione di KNO_3 0,1M registrato per ultimo, mostra il passaggio da ioni magnesio a ioni potassio. (CuHCF metodo B)

Alluminio-metodoA

L'intercalazione dello ione Al^{3+} risulta ancor più lenta, come mostra la figura 4.29 e produce un calo di circa il 40% di entrambi i picchi (figura ??). Anche se risulta difficile notarlo dalla figura 4.29, il voltammogramma registrato in alluminio riesce a raggiungere la stabilità indicando come il film non si stia disgregando. Dalla figura 4.30 si nota ora come lo ione potassio non riesca a sostituirsi velocemente agli ioni Al, ma è chiaro

come i picchi rassomigliano ciclo dopo ciclo alla classica forma del voltammogramma in ioni potassio. Questo comportamento è spiegato dal raggio di idratazione maggiore che possiede un catione trivalente, il che lo rende più ingombrante impedendo le reazioni di intercalazione.

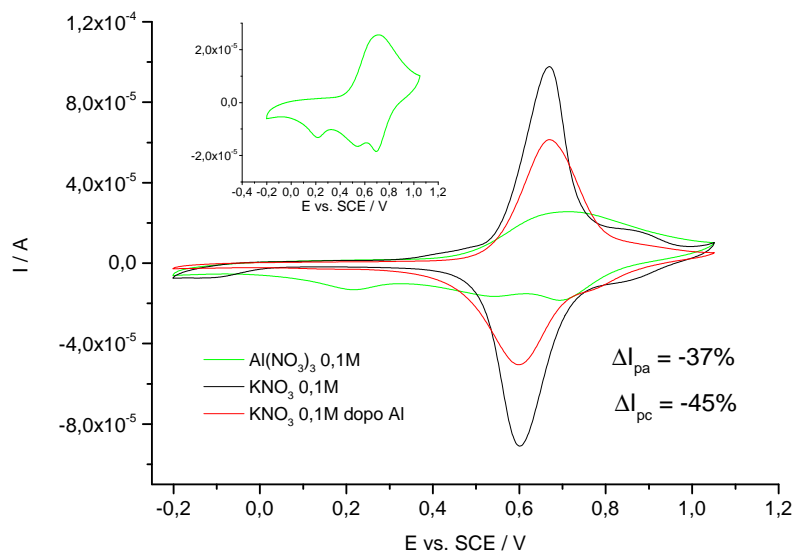


Figura 4.28: Ciclovoltammogramma dell'elettrodo modificato con CuHCF tramite il metodo A caratterizzato in soluzione di $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 0,1M. I valori di ΔI_p sono riferiti alla soluzione di KNO_3 0,1M prima e dopo. $\delta = I_{\text{panodico}} - I_{\text{pcatodico}}$

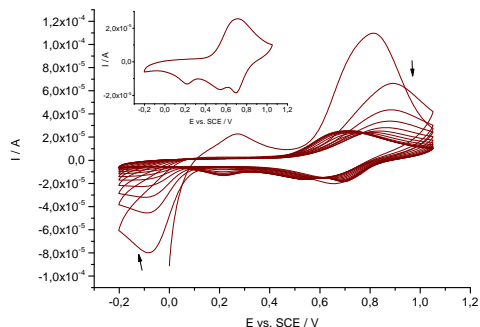


Figura 4.29: Ciclovoltammogramma in soluzione di $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 0,1M, mostra il passaggio da ioni potassio a ioni alluminio. (CuHCF metodo A)

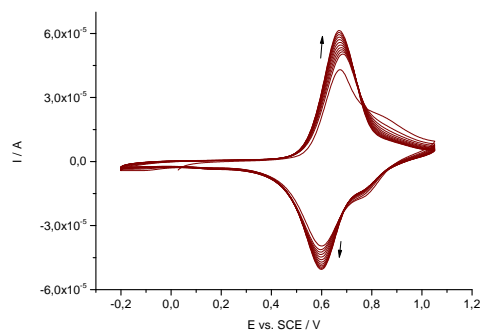


Figura 4.30: Ciclovoltammogramma in soluzione di KNO_3 0,1M registrato per ultimo, mostra il passaggio da ioni alluminio a ioni potassio. (CuHCF metodo A)

Alluminio-metodoB

Il comportamento del CuHCF-metodoB con lo ione Al^{3+} è identico al CuHCF-metodoA. Osservando i voltammogrammi prima e dopo in soluzione di potassio di figura 4.31, si nota

come il voltammogramma cambi forma e suggerisca un cambiamento a livello strutturale promosso dall'inserzione e espulsione degli ioni Al^{3+} .

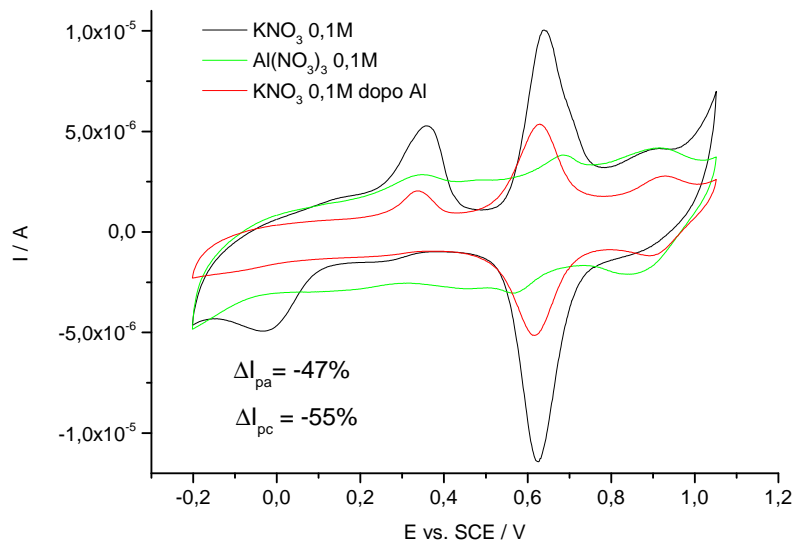


Figura 4.31: Ciclo voltammogramma dell'elettrodo modificato con CuHCF tramite il metodo B caratterizzato in soluzione di $Al(NO_3)_3 \text{ } 0,1M$. I valori di ΔI_p sono riferiti alla soluzione di $KNO_3 \text{ } 0,1M$ prima e dopo. $\delta = I_{panodico} - I_{pcatodico}$

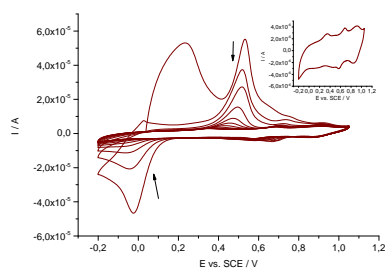


Figura 4.32: Ciclo voltammogramma in soluzione di $Al(NO_3)_3 \text{ } 0,1M$, mostra il passaggio da ioni potassio a ioni alluminio. (CuHCF metodo B)

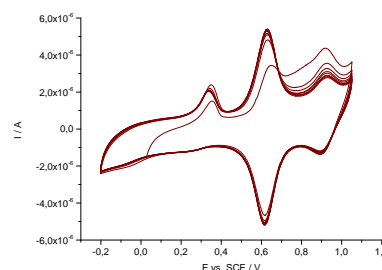


Figura 4.33: Ciclo voltammogramma in soluzione di $KNO_3 \text{ } 0,1M$ registrato per ultimo, mostra il passaggio da ioni alluminio a ioni potassio. (CuHCF metodo B)

Dipendenza dalla concentrazione del catione

I seguenti test ci permettono di capire quanto il comportamento voltammetrico di CuHCF-metodoA e CuHCF-metodoB segua la risposta teorica dettata dall'equazione di Nernst utilizzando soluzioni di ioni potassio 1 M, 0,1 M e 0,01 M. L'equazione di Nernst può essere scritta in questo caso come:

$$E = k + 0.059 \text{Log}[K^+] \quad (4.1)$$

dove $M = \text{Catione in soluzione}$

Lavorando con soluzioni con basse concentrazioni il coefficiente di attività è considerato 1 e di conseguenza l'attività è uguale alla concentrazione. L'equazione così scritta, nel caso di un processo monoelettronico, ha un valore teorico della pendenza di 59mV (0,059V) per decade di concentrazione di ione. Si nota come per entrambi i film *CuHCF-metodoA* e *CuHCF-metodoB* il comportamento sia simile.

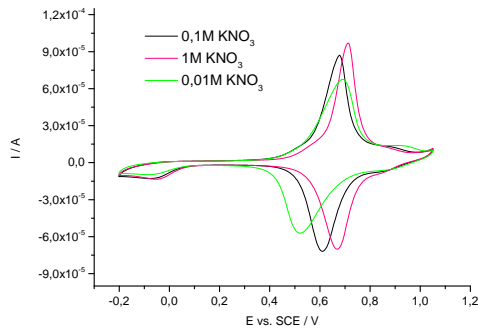


Figura 4.34: Ciclovoltammetrie registrate in soluzione di ioni potassio, 1M, 0,1M, 0,01M. metodoA

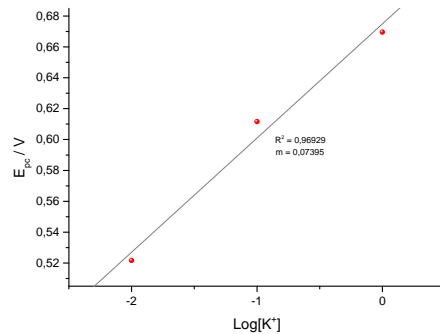


Figura 4.35: Grafico del potenziale di picco catodico contro il logaritmo della concentrazione. metodoA

$\text{Log}[K^+]$	E_{pa}	E_{pc}
0	0,714	0,670
-1	0,678	0,612
-2	0,690	0,522

Potassio-metodoB

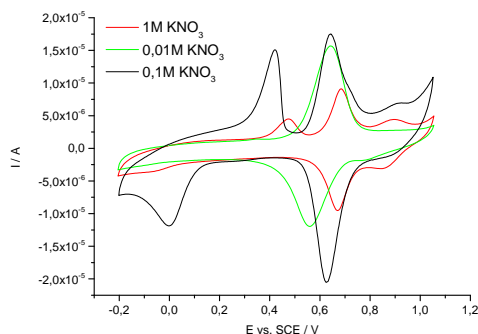


Figura 4.36: Ciclovoltammetrie registrate in soluzione di ioni potassio, 1M, 0,1M, 0,01M. metodoB

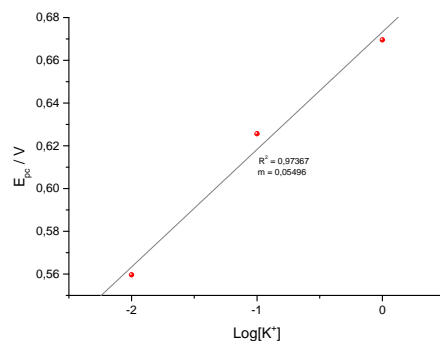


Figura 4.37: Grafico del potenziale di picco catodico contro il logaritmo della concentrazione. metodoB

$\text{Log}[K^+]$	E_{pa}	E_{pc}
0	0,685	0,700
-1	0,641	0,626
-2	0,645	0,600

Dipendenza dalla velocità di scansione

Le scansioni di potenziale eseguite a diverse velocità (500mV, 200mV, 50mV, 20mV, 5mV) ci permettono di verificare se la corrente è sotto controllo diffusivo (andamento lineare di I_p con la radice quadrata della velocità di scansione) o si tratti di un processo confinato alla superficie (andamento lineare della I_p con la velocità di scansione).

Potassio-metodoA

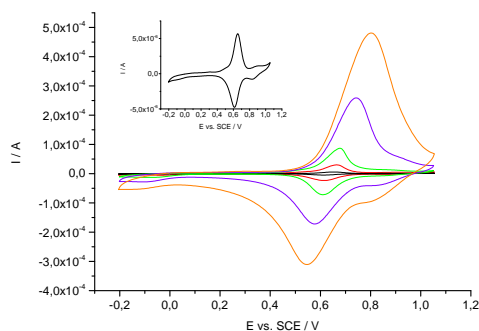


Figura 4.38: Prove a diverse velocità di scansione (500mV, 200mV, 50mV, 20mV, 5mV) in soluzione KNO_3 0,1M per CuHCF-metodoA

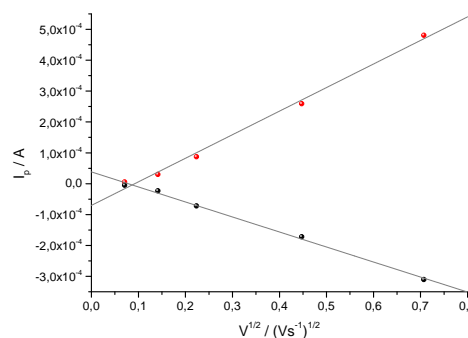


Figura 4.39: grafico I_p in funzione della radice quadrata della velocità di scansione

Scan rate(mV/s)	$E_{1/2}$
5	0.635
20	0.640
50	0.645
200	0.661
500	0.672

Potassio-metodoB

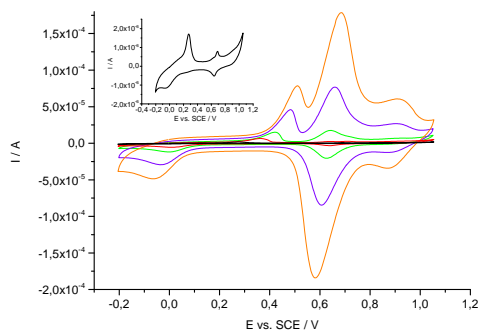


Figura 4.40: Prove a diverse velocità di scansione (500mV, 200mV, 50mV, 20mV, 5mV) in soluzione KNO_3 0,1M per CuHCF-metodoB

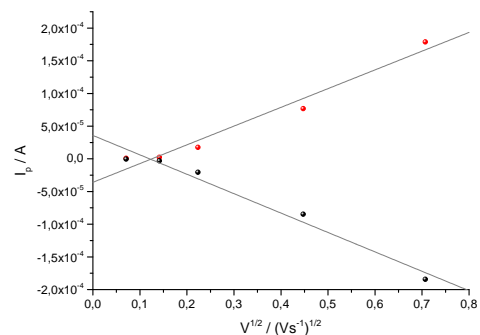


Figura 4.41: grafico I_p in funzione della radice quadrata della velocità di scansione

Scan rate(mV/s)	$E_{1/2}$
5	0.665
20	0.637
50	0.634
200	0.634
500	0.632

Sodio-metodoA

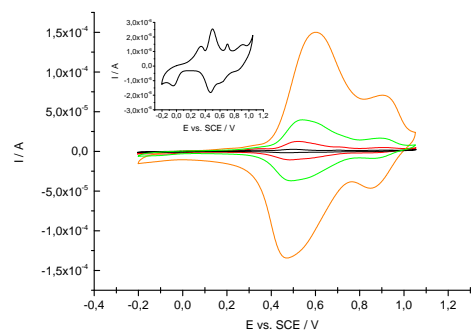


Figura 4.42: Prove a diverse velocità di scansione (500mV, 200mV, 50mV, 20mV, 5mV) in soluzione NaNO_3 0,1M per CuHCF-metodoA

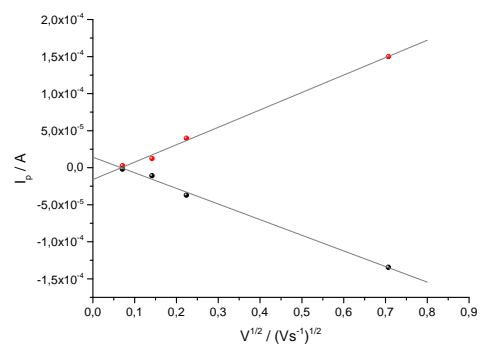


Figura 4.43: grafico I_p in funzione della radice quadrata della velocità di scansione

Scan rate(mV/s)	$E_{1/2}$
5	0.485
20	0.502
50	0.516
200	n.d.
500	0.539

Sodio-metodoB

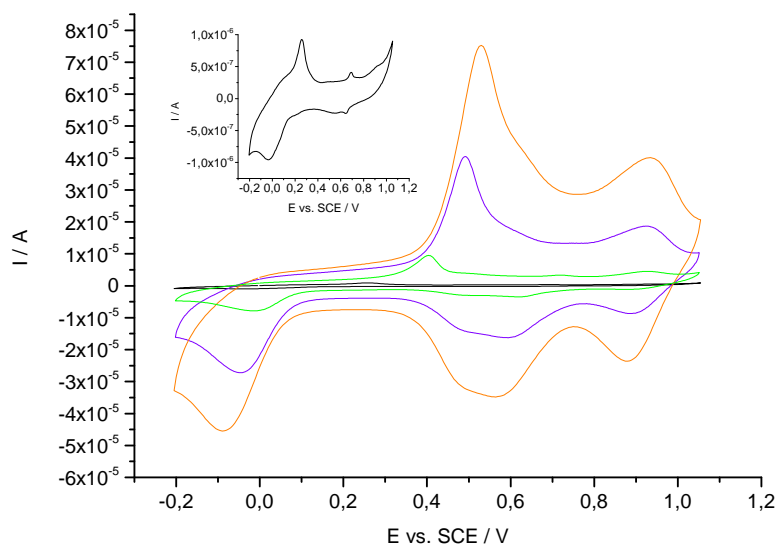


Figura 4.44: In alto: prove a diverse velocità di scansione (500mV, 200mV, 50mV, 20mV, 5mV) in soluzione NaNO₃ 0,1M per CuHCF-metodoB. In basso: grafico I_p in funzione della radice quadrata della velocità di scansione.

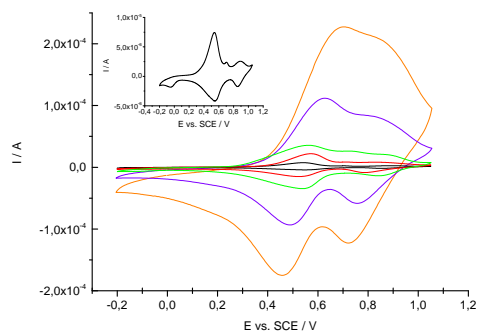


Figura 4.45: Prove a diverse velocità di scansione (500mV, 200mV, 50mV, 20mV, 5mV) in soluzione $Mg(NO_3)_2$ 0,1M per CuHCF-metodoA

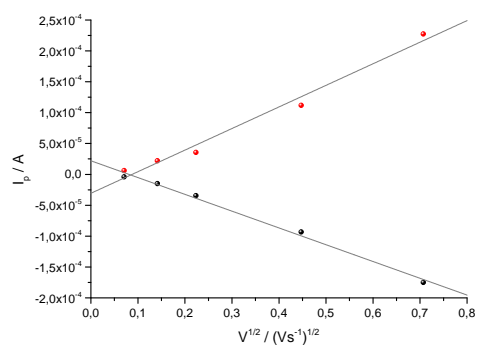


Figura 4.46: grafico I_p in funzione della radice quadrata della velocità di scansione

Magnesio-metodoA

Scan rate(mV/s)	$E_{1/2}$
5	0.543
20	0.548
50	0.551
200	0.560
500	0.580

Alluminio-metodoA

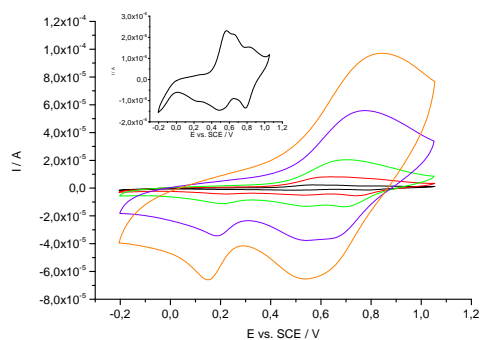


Figura 4.47: Prove a diverse velocità di scansione (500mV, 200mV, 50mV, 20mV, 5mV) in soluzione $Al(NO_3)_3$ 0,1M per CuHCF-metodoA

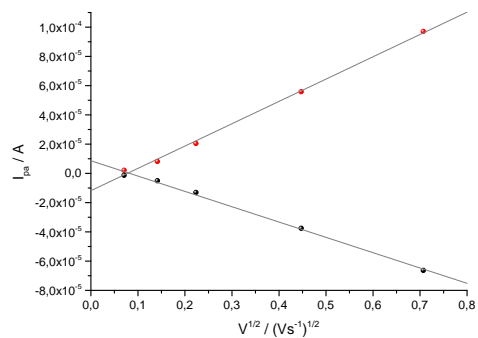


Figura 4.48: grafico I_p in funzione della radice quadrata della velocità di scansione

Scan rate(mV/s)	$E_{1/2}$
5	0.564
20	0.585
50	0.624
200	0.658
500	0.686

4.3.3 Studio dei film in soluzioni di ioni Cesio

Le prove di intercalazione ed espulsione dello ione Cesio dimostrano la grande affinità che possiede l'CuHCF nei confronti di questo catione. In questo caso le prestazioni dei due film si equivalgono.

Test di intercalazione ed estrazione

Metodo A

Il grafico in figura 4.49 mostra il voltammogramma caratteristico in soluzione di ione Cesio. I ΔI_p mostrano una diminuzione maggiore nel picco anodico e l'accentuarsi del picco a 0,4V che prima non era presente.

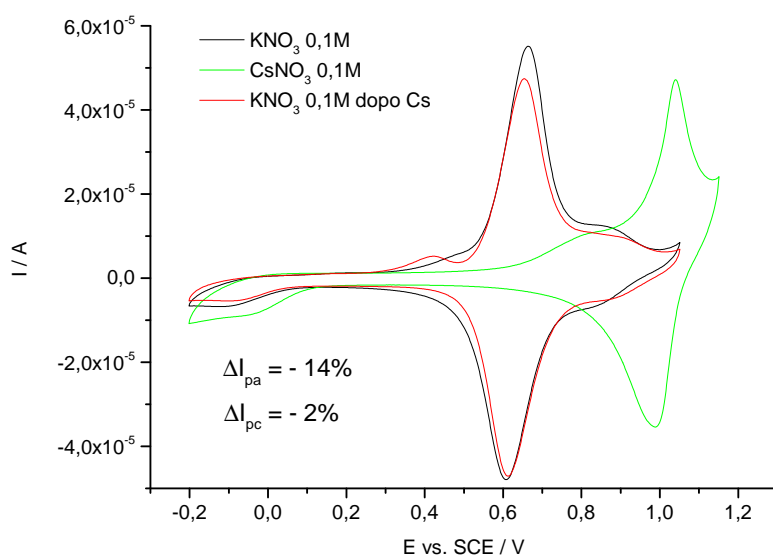


Figura 4.49: Ciclovoltammogramma dell'elettrodo modificato con CuHCF tramite il metodo B caratterizzato in soluzione di CsNO_3 0,1M. I valori di ΔI_p sono riferiti alla soluzione di KNO_3 0,1M prima e dopo. ($\Delta = I_{\text{panodico}} - I_{\text{pcatodico}}$)

Il grafico di figura 4.50 mostra come il cesio si sostituisca agli ioni potassio in modo immediato, dove fin dal primo ciclo si osserva il voltammogramma caratteristico del Cs. La sostituzione con gli ioni potassio avviene molto più lentamente (figura 4.51), confermando l'elevata affinità dell'CuHCF nei confronti di questo catione.

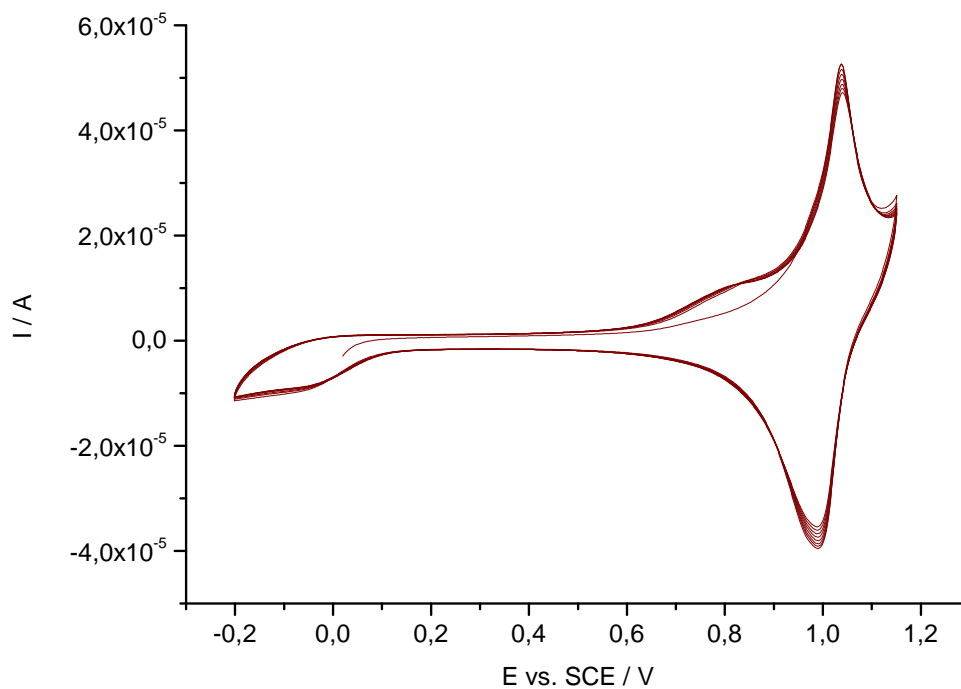


Figura 4.50: Ciclovoltammogramma in soluzione di CsNO_3 0,1M, mostra il passaggio da ioni potassio a ioni Cesio. (CuHCF metodo A)

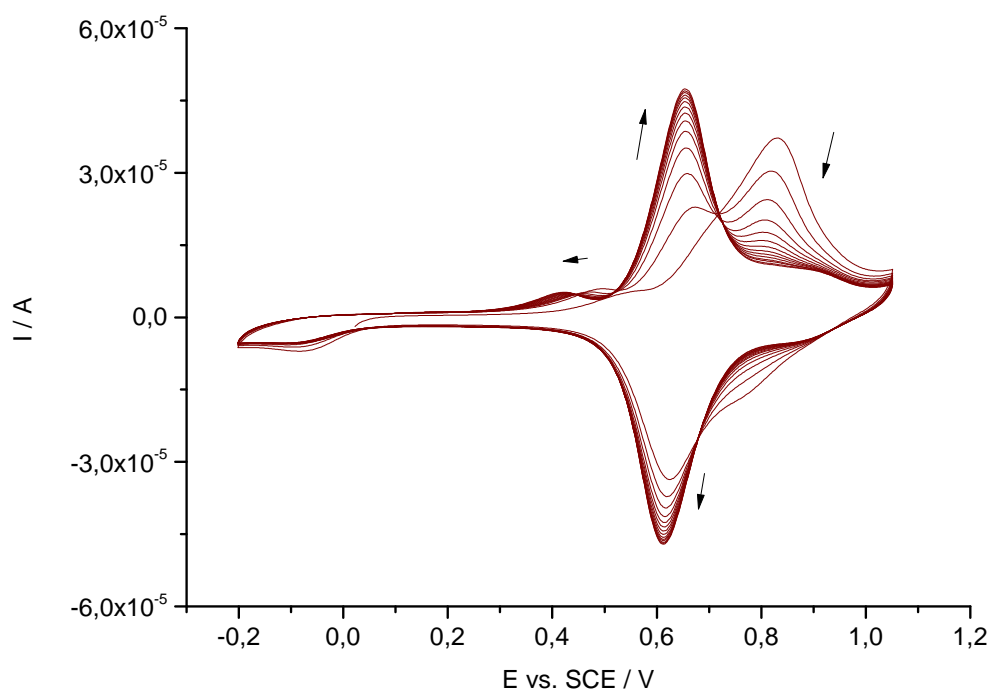


Figura 4.51: Ciclovoltammogramma in soluzione di KNO_3 0,1M registrato per ultimo, mostra il passaggio da ioni Cesio a ioni potassio.(CuHCF metodo A)

Metodo B

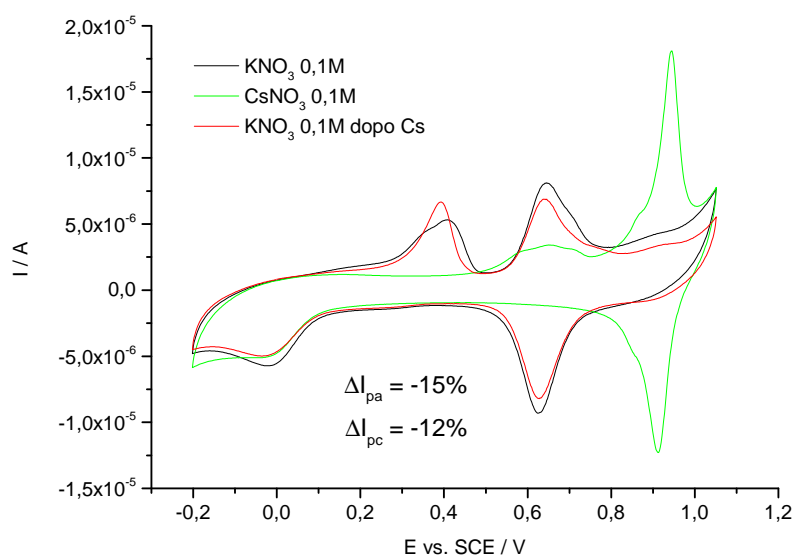


Figura 4.52: Ciclovoltammogramma dell'elettrodo modificato con CuHCF tramite il metodo B caratterizzato in soluzione di CsNO_3 0,1M. I valori di ΔI_p sono riferiti alla soluzione di KNO_3 0,1M prima e dopo. $\Delta = I_{panodico} - I_{pcatodico}$

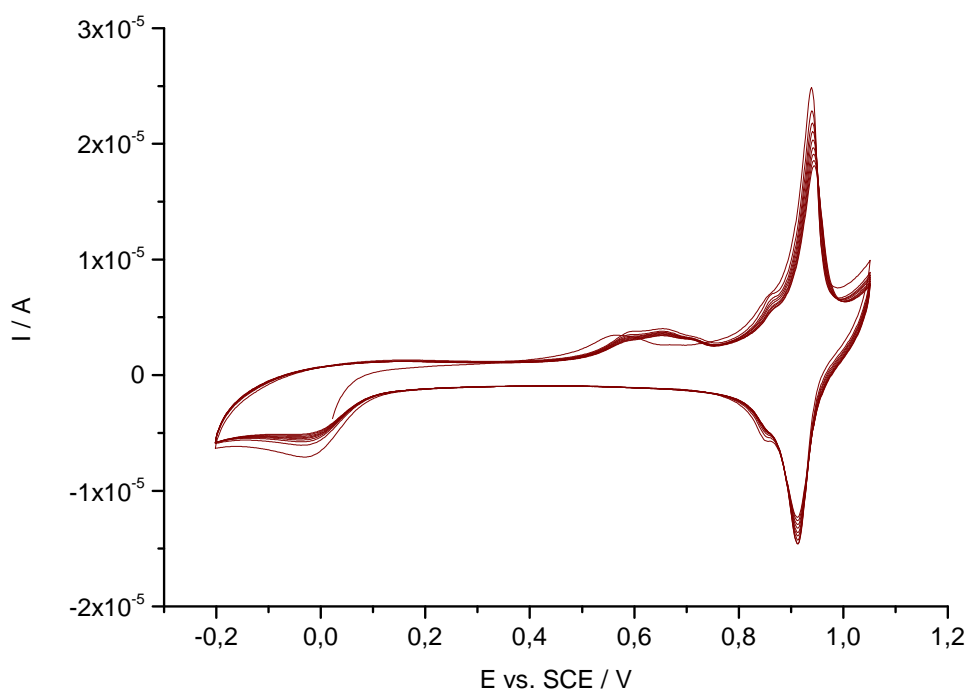


Figura 4.53: Ciclovoltammogramma in soluzione di CsNO_3 0,1M, mostra il passaggio da ioni potassio a ioni Cesio. (CuHCF metodo B)

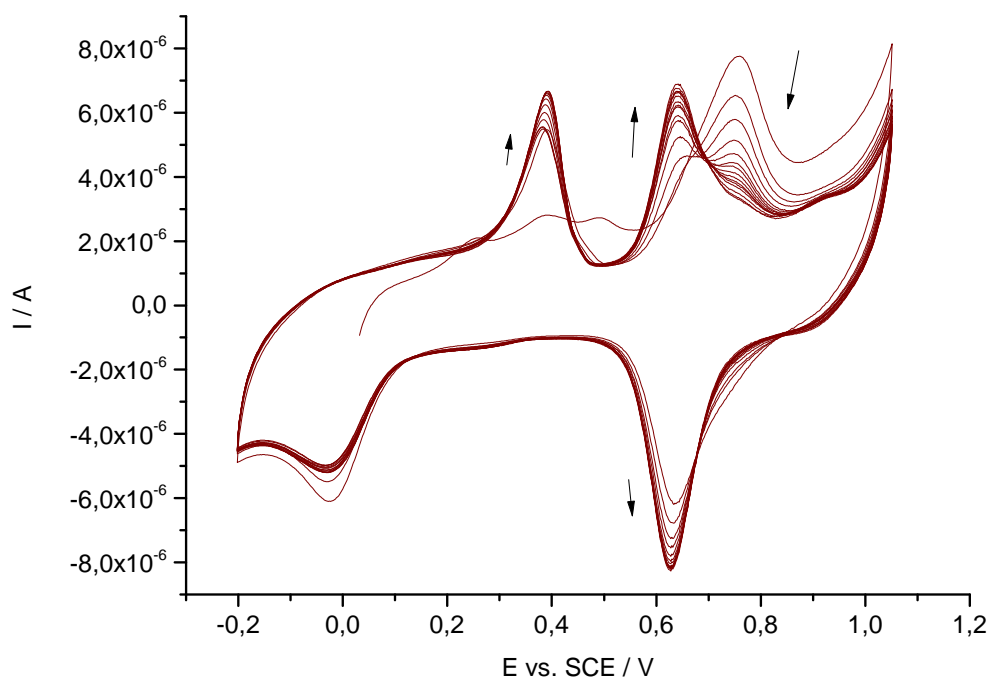


Figura 4.54: Ciclovoltammogramma in soluzione di KNO_3 0,1M registrato per ultimo, mostra il passaggio da ioni Cesio a ioni potassio. (CuHCF metodo B)

Dipendenza dalla concentrazione del catione

metodoA

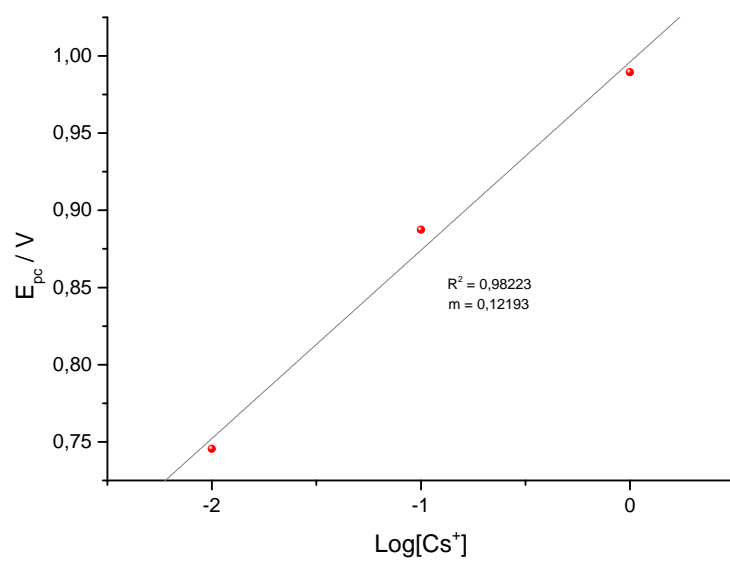
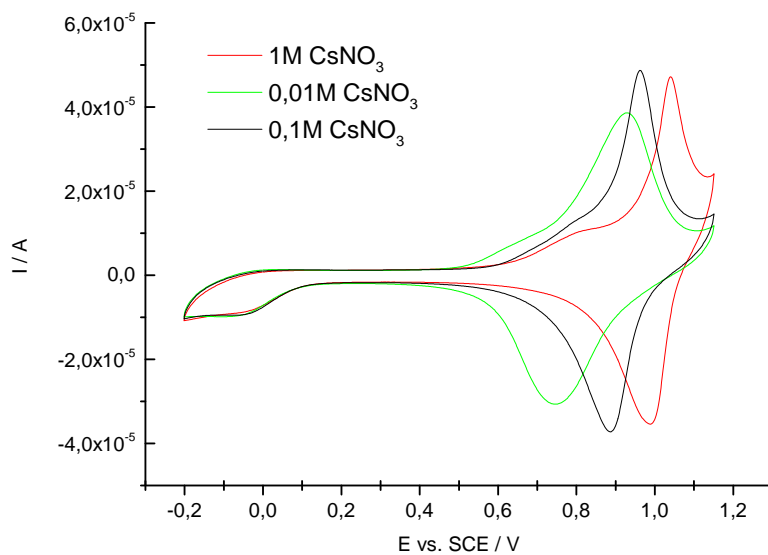


Figura 4.55: In alto: Ciclovoltammetrie registrate in soluzione di ioni Cesio, 1M, 0,1M, 0,01M. In basso: Grafico del potenziale di picco catodico contro il logaritmo della concentrazione. *metodoA*.

$\text{Log}[K^+]$	E_{pa}	E_{pc}
0	1,039	0,989
-1	0,961	0,887
-2	0,929	0,746

metodoB

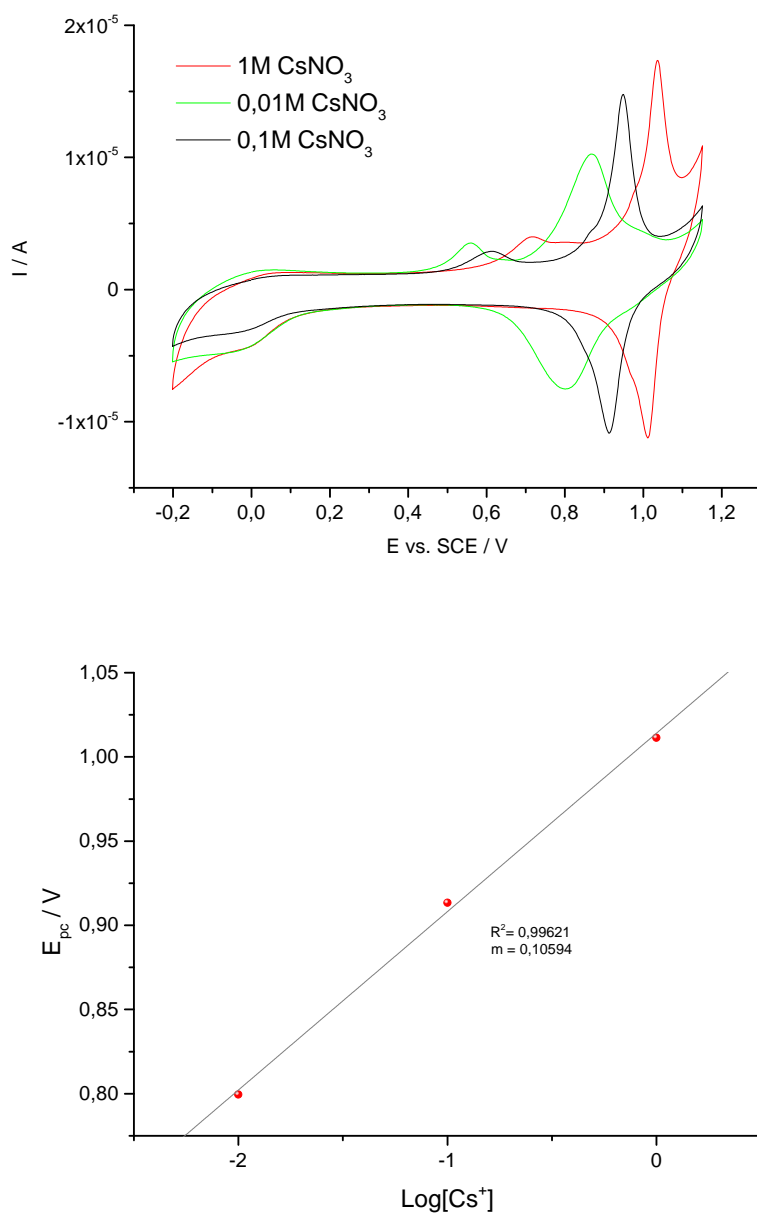


Figura 4.56: In alto: Ciclovoltammetrie registrate in soluzione di ioni Cesio, 1M, 0,1M, 0,01M. In basso: Grafico del potenziale di picco catodico contro il logaritmo della concentrazione. *metodoB*.

$\text{Log}[K^+]$	E_{pa}	E_{pc}
0	1,035	1,011
-1	0,949	0,913
-2	0,869	0,800

Dipendenza dalla velocità di scansione

metodoA

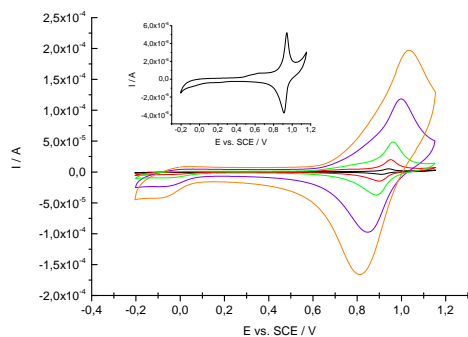


Figura 4.57: Prove a diverse velocità di scansione (500mV, 200mV, 50mV, 20mV, 5mV) in soluzione CsNO_3 0, 1M per CuHCF-metodoA

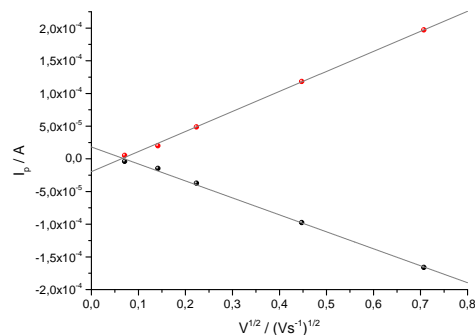


Figura 4.58: grafico I_p in funzione della radice quadrata della velocità di scansione

Scan rate (mV/s)	$E_{1/2}$
5	0.924
20	0.924
50	0.924
200	0.923
500	0.922

metodoB

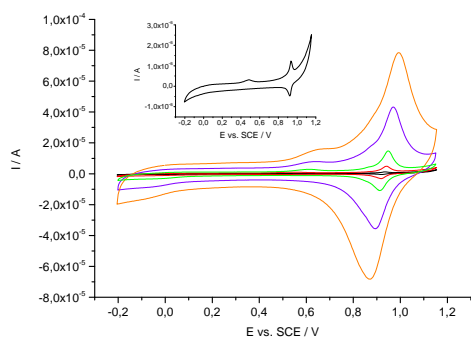


Figura 4.59: Prove a diverse velocità di scansione (500mV, 200mV, 50mV, 20mV, 5mV) in soluzione CsNO_3 0, 1M per CuHCF-metodoB

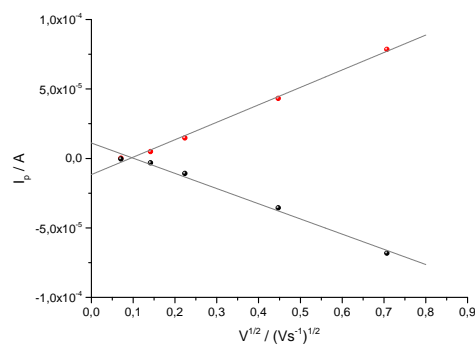


Figura 4.60: grafico I_p in funzione della radice quadrata della velocità di scansione

Scan rate(mV/s)	$E_{1/2}$
5	0.929
20	0.929
50	0.931
200	0.932
500	0.932

4.3.4 Modificante per supercapacitore asimmetrico

I grafici in figura 4.61 mostrano le caratterizzazioni in KNO_3 0,1M prima e dopo i cicli di carica e scarica galvanostatici. Il film di CuHCF-metodoB non resiste ai 400 cicli di carica e scarica applicati, come è ben visibile dalla figura che mostra un ciclo voltammogramma di foglietto di grafite rimasto nudo.

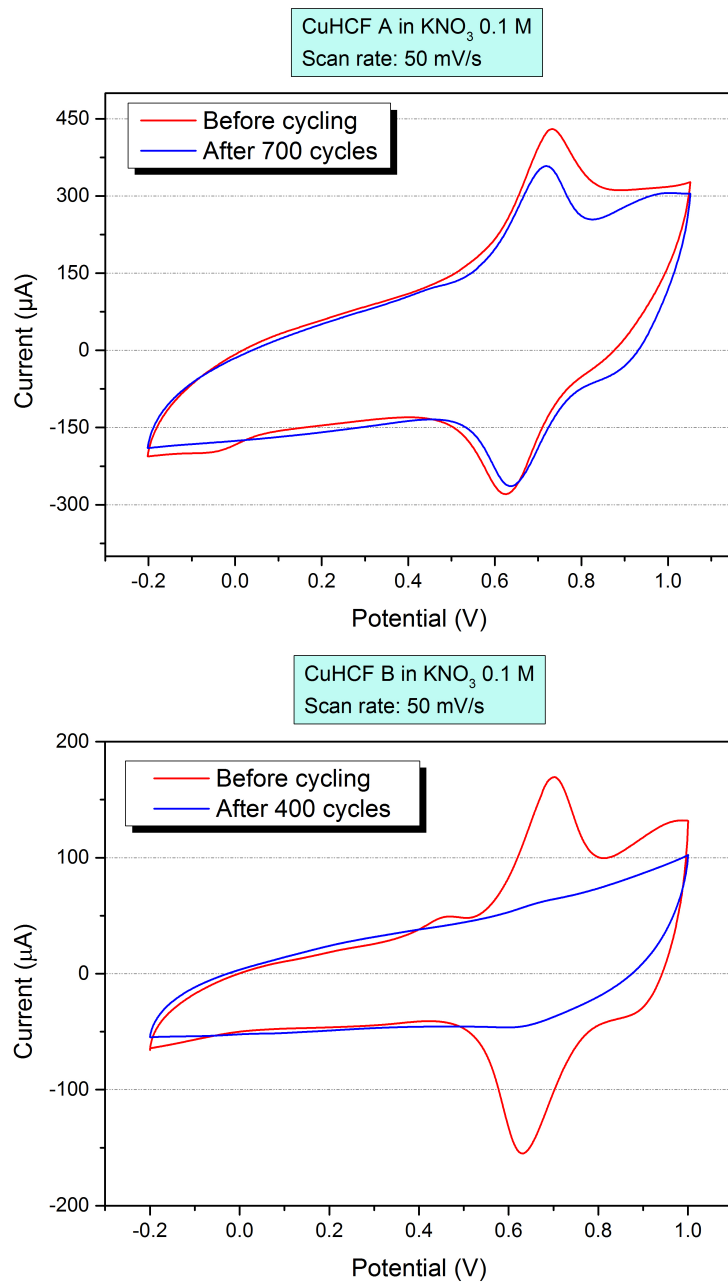


Figura 4.61: Ciclovoltammogrammi registrati in KNO₃ 0,1M prima e dopo i cicli di carica e scarica galvanostatici.

Capitolo 5

CONCLUSIONI

Lo studio sulla deposizione del CuHCF tramite un metodo “a due step” ci ha permesso di individuare due metodi (A e B) in grado di produrre CuHCF con due strutture differenti. Il metodo B applica potenziali estremi per un breve periodo, mentre il metodo A potenziali più blandi per un periodo più lungo. L'ipotesi di differenze a livello strutturale trova conferma sia sulla base dei voltammogrammi di caratterizzazione che sulla base dei risultati della spettroscopia XANES, dove gli spettri registrati alla soglia K del Ferro mostrano una differenza indicando una diversa struttura locale. L'analisi LCF (Linear Combination Fitting) conferma come il CuHCF-metodoB sia più simile allo standard *CuHCF-pristine*, mentre il CuHCF-metodoA assomigli più allo standard *CuHCF-Cu²⁺loaded*. Quest'ultimo consiste nel CuHCF-pristine arricchito da un trattamento di intercalazione forzata di ioni Cu²⁺ e la somiglianza con il prodotto del metodo A fa supporre che sia la presenza di una grande quantità di ioni rame nella zona limitrofa alla superficie di elettrodo a promuovere la sintesi di questa particolare struttura. Dato che il metodo B ha una fonte di rame metallico più limitata, non riesce a riprodurre la supersaturazione nelle vicinanze dell'elettrodo e il suo prodotto assume una struttura simile a quello ottenuto con il protocollo della “soluzione diluita dei sali di partenza”. I film ottenuti sono stati sottoposti a prove per verificare la reversibilità del processo di intercalazione/espulsione di alcuni cationi, quali Na, K, Mg, Al, Cs, dove il CuHCF-metodoA mostra una maggiore stabilità nella maggioranza dei casi. Ciò viene confermato dai test di carica e scarica galvanostatica in cui il supporto modificato con CuHCF-metodoB perde l'adesione dopo 400 cicli. Inoltre i test sulle proprietà elettrocatalitiche dei film per la determinazione cronoamperometrica dell'H₂O₂, mostrano come il metodoA funzioni meglio del metodo B sebbene questa conclusione non possa essere tratta dai test effettuati in quanto lo spessore dei due film non è comparabile. I metodi B e A presentano rispettivamente analogie nelle proprietà elettrocatalitiche con gli standard CuHCF-pristine e CuHCF-Cu₂⁺loaded studiati precedentemente dal nostro gruppo di ricerca [51].

Bibliografia

- [1] Anonymou, "Miscellanea Berolinensia ad Incrementum Scientiarum(Berlin)," no. 1, p. 377, 1710.
- [2] D. R. Swiler, "Pigments , Inorganic," *Encyclopedia, Kirk-othmer Technology, Chemical*, 2005.
- [3] E. Wiberg, N. Wiberg, and A. F. Holleman, *Inorganic chemistry*. Academic Press, 2001.
- [4] R. M. Izatt, G. D. Watt, C. H. Bartholomew, and J. J. Christensen, "A Calorimetric Study of Prussian Blue and Turnbull's Blue Formation," *Inorganic Chemistry*, vol. 9, no. 9, pp. 2019–2021, 1970.
- [5] J. Keggin and F. Miles, "Structures and formulae of the Prussian blues and related compounds," *Nature*, vol. 137, no. 3466, pp. 577–578, 1936.
- [6] J. F. Duncan and P. W. R. Wigley, "206. The electronic structure of the iron atoms in complex iron cyanides," *J. Chem. Soc.*, pp. 1120–1125, 1963.
- [7] M. B. Robin and P. Day, "Mixed Valence Chemistry-A Survey and Classification," vol. 10 of *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, pp. 247–422, Academic Press, 1968.
- [8] H. J. Buser, D. Schwarzenbach, W. Petter, and a. Ludi, "The crystal structure of Prussian Blue: $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$," *Inorganic Chemistry*, vol. 16, no. 11, pp. 2704–2710, 1977.
- [9] V. D. Neff, "Electrochemical Oxidation and Reduction of Thin Films of Prussian Blue," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 125, no. 6, p. 886, 1978.
- [10] K. Itaya, H. Akahoshi, and S. Toshima, "Electrochemistry of Prussian Blue Modified Electrodes: An Electrochemical Preparation Method," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 129, no. 7, pp. 1498–1500, 1982.
- [11] D. E. Ellis, M. A. Eckhoff, and V. D. Neff, "Electrochromism in the mixed-valence hexacyanides. 1. Voltammetric and spectral studies of the oxidation and reduction of

- thin films of Prussian blue,” *Journal of Physical Chemistry*, vol. 85, no. 9, pp. 1225–1231, 1981.
- [12] R. J. Mortimer and D. R. Rosseinsky, “Electrochemical polychromicity in iron hexacyanoferrate films, and a new film form of ferric ferricyanide,” *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, vol. 151, pp. 133–147, aug 1983.
- [13] L. Guadagnini, A. Maljusch, X. Chen, S. Neugebauer, D. Tonelli, and W. Schuhmann, “Visualization of electrocatalytic activity of microstructured metal hexacyanoferrates by means of redox competition mode of scanning electrochemical microscopy (RC-SECM),” *Electrochimica Acta*, vol. 54, no. 14, pp. 3753–3758, 2009.
- [14] Y. Shan, G. Yang, J. Gong, X. Zhang, L. Zhu, and L. Qu, “Prussian blue nanoparticles potentiostatically electrodeposited on indium tin oxide/chitosan nanofibers electrode and their electrocatalysis towards hydrogen peroxide,” *Electrochimica Acta*, vol. 53, no. 26, pp. 7751–7755, 2008.
- [15] S. Lupu, L. Pigani, R. Seeber, F. Terzi, and C. Zanardi, “Study of Ultrathin Prussian Blue Films Using in situ Electrochemical Surface Plasmon Resonance,” *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, vol. 70, no. 2, pp. 154–167, 2005.
- [16] R. J. Mortimer Rosseinsky, D.R. and Glidle, A., “Polyelectrochromic Prussian blue: a chronoamperometric study of the electrodeposition,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 25, pp. 211–23., 1992.
- [17] M. Zadroncki, P. K. Wrona, and Z. Galus, “Study of Growth and the Electrochemical Behavior of Prussian Blue Films Using Electrochemical Quartz Crystal Microbalance,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 146, no. 2, pp. 620–627, 1999.
- [18] J. Petersen, M. Michel, V. Toniazzo, D. Ruch, G. Schmerber, D. Ihiwakrim, D. Muller, A. Dinia, and V. Ball, “Atmospheric plasma polymer films as templates for inorganic synthesis to yield functional hybrid coatings,” *RSC Advances*, vol. 2, no. 26, pp. 9860–9866, 2012.
- [19] K. Itaya, T. Ataka, and S. Toshima, “Spectroelectrochemistry and electrochemical preparation method of Prussian blue modified electrodes,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 104, no. 18, pp. 4767–4772, 1982.
- [20] C. Kuhnhardt, “Nucleation and growth of Prussian Blue films on glassy carbon electrodes,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 369, pp. 71–78, may 1994.

- [21] E. C. Muñoz, R. A. Córdova, R. G. Henríquez, R. S. Schrebler, R. Cisternas, and R. E. Marotti, "Electrochemical synthesis and nucleation and growth mechanism of Prussian blue films on p-Si(100) electrodes," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 16, no. 1, pp. 93–100, 2012.
- [22] Y. Yao, X. Bai, and K.-K. Shiu, "Spontaneous Deposition of Prussian Blue on Multi-Walled Carbon Nanotubes and the Application in an Amperometric Biosensor," *Nanomaterials*, vol. 2, pp. 428–444, 2012.
- [23] L. M. Siperko and T. Kuwana, "Electrochemical and Spectroscopic Studies of Metal Hexacyanometalate Films I. Cupric Hexacyanoferrate," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 130, no. 2, pp. 396–402, 1983.
- [24] H. Razmi and A. Azadbakht, "Electrochemical characteristics of dopamine oxidation at palladium hexacyanoferrate film, electroless plated on aluminum electrode," *Electrochimica Acta*, vol. 50, no. 11, pp. 2193–2201, 2005.
- [25] V. Malev, V. Kurdakova, V. Kondratiev, and V. Zigel, "Indium hexacyanoferrate films, voltammetric and impedance characterization," *Solid State Ionics*, vol. 169, no. 1-4 SPEC. ISS., pp. 95–104, 2004.
- [26] C. Liu, Y. Wang, G. Zhu, and S. Dong, "Study of cupric hexacyanoferrate-modified platinum electrodes using probe beam deflection and electrochemical quartz crystal microbalance techniques," *Electrochimica Acta*, vol. 42, no. 12, pp. 1795–1800, 1997.
- [27] G. L. de Lara González, H. Kahlert, and F. Scholz, "Catalytic reduction of hydrogen peroxide at metal hexacyanoferrate composite electrodes and applications in enzymatic analysis," *Electrochimica Acta*, vol. 52, no. 5, pp. 1968–1974, 2007.
- [28] A. V. Krylov and F. Lisdat, "Nickel hexacyanoferrate-based sensor electrode for the detection of nitric oxide at low potentials," *Electroanalysis*, vol. 19, no. 1, pp. 23–29, 2007.
- [29] Z. Xun, C. Cai, W. Xing, and T. Lu, "Electrocatalytic oxidation of dopamine at a cobalt hexacyanoferrate modified glassy carbon electrode prepared by a new method," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 545, no. SUPPL., pp. 19–27, 2003.
- [30] C. G. Tsiafoulis, P. N. Trikalitis, and M. I. Prodromidis, "Synthesis, characterization and performance of vanadium hexacyanoferrate as electrocatalyst of H₂O₂," *Electrochemistry Communications*, vol. 7, no. 12, pp. 1398–1404, 2005.
- [31] J. Joseph, H. Gomathi, and G. P. Rao, "Modification of carbon electrodes with zinc hexacyanoferrate," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 431, no. 2, pp. 231–235, 1997.

- [32] H. Yu, Q. L. Sheng, and J. B. Zheng, "Preparation, electrochemical behavior and performance of gallium hexacyanoferrate as electrocatalyst of H₂O₂," *Electrochimica Acta*, vol. 52, no. 13, pp. 4403–4410, 2007.
- [33] D. Jayasri and S. Sriman Narayanan, "Manganese(II) hexacyanoferrate based renewable amperometric sensor for the determination of butylated hydroxyanisole in food products," *Food Chemistry*, vol. 101, no. 2, pp. 607–614, 2007.
- [34] L. Guadagnini, M. Giorgetti, F. Tarterini, and D. Tonelli, "Electrocatalytic performances of pure and mixed hexacyanoferrates of Cu and Pd for the reduction of hydrogen peroxide," *Electroanalysis*, vol. 22, no. 15, pp. 1695–1701, 2010.
- [35] X. Cui, L. Hong, and X. Lin, "Electrochemical preparation, characterization and application of electrodes modified with hybrid hexacyanoferrates of copper and cobalt," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 526, no. 1-2, pp. 115–124, 2002.
- [36] P. J. Kulesza, M. A. Malik, R. Schmidt, A. Smolinska, K. Miecznikowski, S. Zamponi, A. Czerwinski, M. Berrettoni, and R. Marassi, "Electrochemical preparation and characterization of electrodes modified with mixed hexacyanoferrates of nickel and palladium," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 487, no. 1, pp. 57–65, 2000.
- [37] P. J. Kulesza, "Hybrid Metal Cyanometallates Electrochemical Charging and Spectrochemical Identity of Heteronuclear Nickel/Cobalt Hexacyanoferrate," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 146, no. 10, p. 3757, 1999.
- [38] R. Pauliukaite, S. B. Hočevár, E. A. Hutton, and B. Ogorevc, "Novel electrochemical microsensor for hydrogen peroxide based on iron-ruthenium hexacyanoferrate modified carbon fiber electrode," *Electroanalysis*, vol. 20, no. 1, pp. 47–53, 2008.
- [39] Q. L. Sheng, H. Yu, and J. B. Zheng, "Sol-gel derived carbon ceramic electrode for the investigation of the electrochemical behavior and electrocatalytic activity of neodymium hexacyanoferrate," *Electrochimica Acta*, vol. 52, no. 13, pp. 4506–4512, 2007.
- [40] D. Woermann, "Anorganische Fiillungsmembranen," *Naturwissenschaften*, pp. 528–535, 1987.
- [41] M. Giorgetti, L. Guadagnini, D. Tonelli, M. Minicucci, and G. Aquilanti, "Structural characterization of electrodeposited copper hexacyanoferrate films by using a spectroscopic multi-technique approach," *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, vol. 14, no. 16, pp. 5527–37, 2012.
- [42] Z. Jia, J. Wang, and Y. Wang, "Electrochemical sodium storage of copper hexacyanoferrate with a well-defined open framework for sodium ion batteries," *RSC Adv.*, vol. 4, no. 43, pp. 22768–22774, 2014.

- [43] S. Ayrault, C. Loos-Neskovic, M. Fedoroff, E. Garnier, and D. J. Jones, "Compositions and structures of copper hexacyanoferrates(II) and (III): experimental results.," *Talanta*, vol. 42, no. 11, pp. 1581–1593, 1995.
- [44] C. Loos-Neskovic, S. Ayrault, V. Badillo, B. Jimenez, E. Garnier, M. Fedoroff, D. J. Jones, and B. Merinov, "Structure of copper-potassium hexacyanoferrate (II) and sorption mechanisms of cesium," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 177, no. 6, pp. 1817–1828, 2004.
- [45] D. R. Shankaran and S. S. Narayanan, "Characterization and application of an electrode modified by mechanically immobilized copper hexacyanoferrate," *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, vol. 364, no. 8, pp. 686–689, 1999.
- [46] O. Makowski, J. Stroka, P. J. Kulesza, M. a. Malik, and Z. Galus, "Electrochemical identity of copper hexacyanoferrate in the solid-state: Evidence for the presence and redox activity of both iron and copper ionic sites," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 532, pp. 157–164, 2002.
- [47] N. Zakharchuk, N. Naumov, R. Stoesser, U. Schroeder, F. Scholz, and H. Mehner, "Solid state electrochemistry, X-ray powder diffraction, magnetic susceptibility, electron spin resonance, Mossbauer and diffuse reflectance spectroscopy of mixed iron(III)-cadmium(II) hexacyanoferrates," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 3, no. 5, pp. 264–276, 1999.
- [48] R. Ojani, J.-B. Raoof, and B. Norouzi, "Cu(II) Hexacyanoferrate(III) Modified Carbon Paste Electrode; Application for Electrocatalytic Detection of Nitrite," *Electroanalysis*, vol. 20, no. 18, pp. 1996–2002, 2008.
- [49] A. P. Baioni, M. Vidotti, P. A. Fiorito, E. A. Ponzio, and S. I. C. De Torresi, "Synthesis and characterization of copper hexacyanoferrate nanoparticles for building up long-term stability electrochromic electrodes," *Langmuir*, vol. 23, no. 12, pp. 6796–6800, 2007.
- [50] M. A. Malik and P. J. Kulesza, "Preparation and characterization of Ag-intercalated copper hexacyanoferrate films on electrodes.," *Electroanalysis*, vol. 8, no. 2, pp. 113–116, 1996.
- [51] L. Guadagnini, D. Tonelli, and M. Giorgetti, "Improved performances of electrodes based on Cu²⁺-loaded copper hexacyanoferrate for hydrogen peroxide detection," *Electrochimica Acta*, vol. 55, no. 17, pp. 5036–5039, 2010.
- [52] S. M. Chen and C. M. Chan, "Preparation, characterization, and electrocatalytic properties of copper hexacyanoferrate film and bilayer film modified electrodes," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 543, no. 2, pp. 161–173, 2003.

- [53] R. Garjonyte and A. Malinauskas, “Operational stability of amperometric hydrogen peroxide sensors, based on ferrous and copper hexacyanoferrates,” *Sensors and Actuators, B: Chemical*, vol. 56, no. 1, pp. 93–97, 1999.
- [54] I. L. De Mattos, L. Gorton, T. Laurell, A. Malinauskas, and A. A. Karyakin, “Development of biosensors based on hexacyanoferrates,” *Talanta*, vol. 52, no. 5, pp. 791–799, 2000.
- [55] N. R. De Tacconi, K. Rajeshwar, R. O. Lezna, N. R. D. Tacconi, K. Rajeshwar, and R. O. Lezna, “Metal hexacyanoferrates: Electrosynthesis, in situ characterization, and applications,” *Chemistry of Materials*, vol. 15, no. 16, pp. 3046–3062, 2003.
- [56] R. Pauliukaite, M. E. Ghica, and C. M. A. Brett, “A new, improved sensor for ascorbate determination at copper hexacyanoferrate modified carbon film electrodes,” *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 381, no. 4, pp. 972–978, 2005.
- [57] V. V. Sharma, L. Guadagnini, M. Giorgetti, and D. Tonelli, “Electrocatalytic determination of thiols using hybrid copper cobalt hexacyanoferrate modified glassy carbon electrode,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 228, pp. 16–24, 2016.
- [58] Z. Jia, J. Wang, and Y. Wang, “Electrochemical sodium storage of copper hexacyanoferrate with a well-defined open framework for sodium ion batteries,” *RSC Adv.*, vol. 4, no. 43, pp. 22768–22774, 2014.
- [59] G. Henze, “Analytical Voltammetry and Polarography,” in *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*, p. 431, 2008.
- [60] J. C. Long and J. M. Criscione, “Carbon, Survey,” in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, vol. 4, pp. 733–741, 2003.
- [61] G. M. Jenkins and K. Kawamura, “Structure of Glassy Carbon,” *Nature*, vol. 231, no. 5299, pp. 175–176, 1971.
- [62] P. J. F. Harris †, “Fullerene-related structure of commercial glassy carbons,” *Philosophical Magazine*, vol. 84, no. 29, pp. 3159–3167, 2004.
- [63] F. Ricci, G. Palleschi, Y. Yigzaw, L. Gorton, T. Ruzgas, and A. Karyakin, “Investigation of the effect of different glassy carbon materials on the performance of Prussian Blue based sensors for hydrogen peroxide,” *Electroanalysis*, vol. 15, no. 3, pp. 175–182, 2003.
- [64] J. H. Shane, R. J. Russell, and R. A. Bochman, “Flexible graphite material of expanded particles compressed together,” 1968.

- [65] R. E. Sabzi, S. Zare, K. Farhadi, and G. Tabrizvand, "Electrocatalytic oxidation of dopamine at sol-gel carbon composite electrode chemically modified with copper hexacyanoferrate," *Journal of the Chinese Chemical Society*, vol. 52, no. 6, pp. 1079–1084, 2005.
- [66] Y. Tani, H. Eun, and Y. Umezawa, "A cation selective electrode based on copper(II) and nickel(II) hexacyanoferrates: dual response mechanisms, selective uptake or adsorption of analyte cations," *Electrochimica Acta*, vol. 43, no. 23, pp. 3431–3441, 1998.
- [67] T. Fu, "A room temperature ammonia sensor based on nanosized copper hexacyanoferrate(II)," *Sensors and Actuators, B: Chemical*, vol. 212, pp. 487–494, 2015.
- [68] D. Parajuli, A. Takahashi, H. Noguchi, A. Kitajima, H. Tanaka, M. Takasaki, K. Yoshino, and T. Kawamoto, "Comparative study of the factors associated with the application of metal hexacyanoferrates for environmental Cs decontamination," *Chemical Engineering Journal*, vol. 283, pp. 1322–1328, 2016.
- [69] M. Zadroncki, I. A. Linek, J. Stroka, P. K. Wrona, and Z. Galus, "High Affinity of Thallium Ions to Copper Hexacyanoferrate Films," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 148, no. 8, p. E348, 2001.
- [70] C. Loos-Neskovic, M. Dierkes, E. Jackwerth, M. Fedoroff, and E. Garnier, "Fixation of palladium on insoluble simple or complex cyano compounds," *Hydrometallurgy*, vol. 32, no. 3, pp. 345–363, 1993.
- [71] F. Adekola, M. Fedoroff, S. Ayrault, C. Loos-Neskovic, E. Garnier, and L. T. Yu, "Interaction of Silver Ions in Solution with Copper Hexacyanoferrate (II) $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 132, no. 2, pp. 399–406, 1997.
- [72] D. Engel and E. W. Grabner, "Charge Transfer at a Copperhexacyanoferrate-Modified Glassy Carbon Electrode," *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, vol. 160, pp. 151–168, jan 1988.
- [73] D. Engel and E. W. Grabner, "Copper Hexacyanoferrate-Modified Glassy Carbon: A Novel Type of Potassium-Selective Electrode," *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, vol. 89, no. 9, pp. 982–986, 1985.
- [74] Z. Jia, B. Wang, and Y. Wang, "Copper hexacyanoferrate with a well-defined open framework as a positive electrode for aqueous zinc ion batteries," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 149, pp. 601–606, 2015.

- [75] S. Liu, G. L. Pan, G. R. Li, and X. P. Gao, "Copper hexacyanoferrate nanoparticles as cathode material for aqueous Al-ion batteries," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 3, pp. 959–962, 2014.
- [76] M.-S. Wu, L.-J. Lyu, and J.-H. Syu, "Copper and nickel hexacyanoferrate nanostructures with graphene-coated stainless steel sheets for electrochemical supercapacitors," *Journal of Power Sources*, vol. 297, pp. 75–82, 2015.
- [77] N. R. De Tacconi, K. Rajeshwar, and R. O. Lezna, "Preparation, photoelectrochemical characterization, and photoelectrochromic behavior of metal hexacyanoferrate-titanium dioxide composite films," *Electrochimica Acta*, vol. 45, pp. 3403–3411, 2000.
- [78] C. Ng, J. Ding, Y. Shi, and L. Gan, "Structure and magnetic properties of copper(II) hexacyanoferrate(III) compound," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 62, no. 4, pp. 767–775, 2001.
- [79] C. G. C. Zoski, *Handbook of Electrochemistry*. Elsevier, 2007.
- [80] R. Cisternas, R. A. Córdova, R. G. Henríquez, R. S. Schrebler, and E. C. Muñoz, "Electrochemical synthesis and photoelectrochemical characterization of copper hexacyanoferrate (II) deposited on n-Si(1 0 0)," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 741, pp. 120–126, 2015.
- [81] Y. Lum, Y. Kwon, P. Lobaccaro, L. Chen, E. L. Clark, A. T. Bell, and J. W. Ager, "Trace Levels of Copper in Carbon Materials Show Significant Electrochemical CO₂ Reduction Activity," *ACS Catalysis*, p. acscatal.5b02399, 2015.
- [82] L. Guadagnini, *Elettrodi Modificati per lo Sviluppo di Sensori Elettrochimici*. Tesi di laurea, Università di Bologna, 2010.
- [83] M. Giorgetti, D. Tonelli, M. Berrettoni, G. Aquilanti, and M. Minicucci, "Copper hexacyanoferrate modified electrodes for hydrogen peroxide detection as studied by X-ray absorption spectroscopy," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 18, no. 4, pp. 965–973, 2014.

RINGRAZIAMENTI

Per la realizzazione di questo lavoro di tesi desidero ringraziare in modo particolare il mio relatore Prof. Marco Giorgetti per l'interessamento e i numerosi consigli.

Un grazie infinito a tutti le persone con cui ho lavorato in laboratorio per la simpatia e disponibilità al confronto.

Ringrazio la mia ragazza Sara per il suo supporto in ogni momento durante questi anni.

Desidero inoltre ringraziare i miei genitori e la mia famiglia che mi hanno sempre sostenuto e aiutato nei momenti più difficili, in particolare i nonni Guido e Pia.