
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

Elettrodeposizione di idrossidi doppi a strato contenenti cobalto su supporti di diversa natura

CANDIDATO

Giovanni Cuono

RELATORE

Chiar.ma Prof.ssa Erika Scavetta

CORRELATORE

Dott.ssa Ylea Vlamidis

Anno Accademico 2016-2017

Indice

Indice.....	2
1.Introduzione	3
1.1 Gli idrossidi doppi a strato	3
1.2 Metodi di Sintesi degli idrossidi doppi a strato.....	5
1.4 I condensatori elettrochimici.....	9
1.5 Gli pseudocapacitori.....	11
2. Scopo	14
3. Parte sperimentale.....	15
3.1 Elettrodo di platino	16
3.2 Elettrodo di glassy carbon.....	17
3.3 LDH su grafite supportata	17
3.4 LDH suGRAFOIL GTJ®	19
3.5 LDH su NICKEL FOAM	20
3.6 LDH su Reticulated Vitreous Carbon Foam (RVC)	21
4. Risultati e Discussioni	23
4.1 Elettrodeposizioni su elettroni di platino e glassy carbon.....	23
4.2 Elettrodeposizioni su Grafite	25
4.3 Elettrodeposizioni su Spugna RVC e NiFoam	27
4.4 Elettrodeposizioni su GRAFOIL GTJ®	28
4.4.1 Caratterizzazione elettrochimica della Co/Al LDH su Grafoil e correlazione tra massa e tempi di deposizione	28
4.4.2 Caratterizzazione elettrochimica della Co/Fe LDH su Grafoil e correlazione tra massa e tempi di deposizione	32
4.4.3 Calcolo della capacità specifica delle LDH dai CV	36
4.4.4 Calcolo delle capacità specifiche delle LDH dai cicli di carica e scarica	37
4.4.5 Caratterizzazione morfologica e strutturale delle LDH.....	42
5. Conclusioni	46
6. Bibliografia.....	48

1.Introduzione

1.1 Gli idrossidi doppi a strato

I composti di tipo idrotalcite (HT) o idrossidi doppi a strato (Layered Double Hydroxides, (LDH) sono solidi inorganici costituiti da una struttura ottaedrica a strati formata dagli idrossidi misti di un metallo bivalente e uno trivalente (come ad esempio Mg^{2+} e Al^{3+})[1]. Ciascuno strato reca un eccesso di carica positiva che viene neutralizzata da anioni intercalati nello spazio interlamellare, congiuntamente a molecole d'acqua, come mostrato in Figura 1.

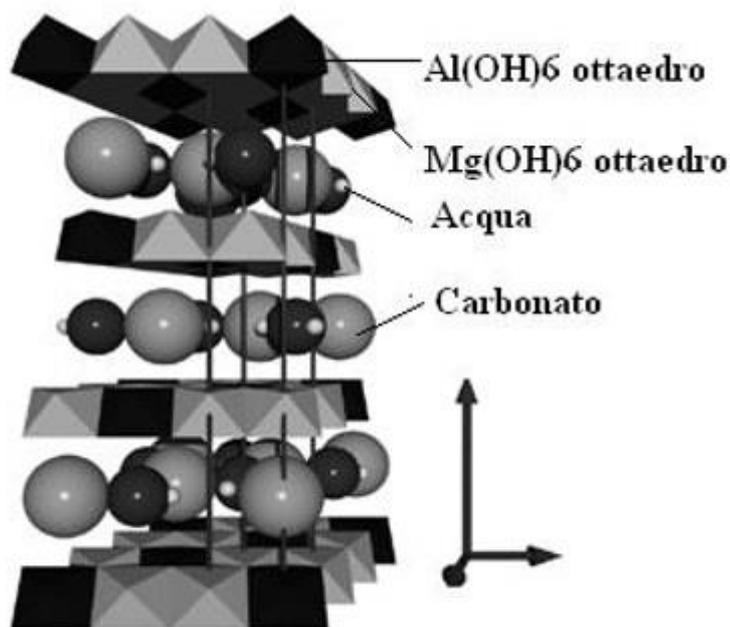
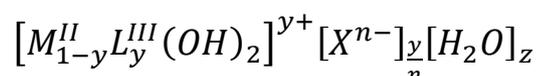


Figura 1: Rappresentazione schematica della struttura di un LDH; i cationi bivalenti e trivalenti (nel nostro caso Mg^{2+} e Al^{3+}) formano ottaedri che si sviluppano lungo lamelle, in mezzo alle quali sono presenti degli anioni per bilanciare la carica (ad esempio CO_3^{2-})

Gli LDH, che derivano dall'idrotalcite naturale (avente formula: $Mg_6Al_2(OH)_{12}(CO)_3 \cdot 4H_2O$) hanno formula generale [1]:



dove con M e L si indicano rispettivamente il metallo bivalente e il metallo trivalente che compongono la struttura ottaedrica lamellare e con X l'anione intercalato nell'interstrato. Possono essere sintetizzati LDH a partire da numerosi metalli bivalenti e trivalenti, purché di raggio adeguato [2].

Di fondamentale importanza sono le dimensioni dello ione perché esso si deve poter situare nella struttura a strati brucitici e assumere una coordinazione ottaedrica per legarsi con sei ossidrili. Per questo gli ioni metallici, di valenza II e III, devono avere dimensioni simili a quelle del Mg^{2+} e Al^{3+} e possedere caratteristiche elettroniche compatibili con la simmetria ottaedrica.

Possono essere sintetizzati composti di tipo idrotalcite con ioni trivalenti di raggio compreso tra 0.50 e 0.80 Å e con ioni bivalenti di raggio compreso tra 0.65 e 0.80 Å (tabella 1), ad eccezione di Cu^{2+} , che, a causa della sua configurazione elettronica, non assume una simmetria ottaedrica, ma forma composti caratterizzati da distorsione tetragonale, per effetto Jahn-Teller. Nelle HT è comunque possibile inserire metalli con caratteristiche non appropriate, purché siano in percentuali ridotte. Si possono così sintetizzare HT cui viene affiancato Cu^{2+} al metallo bivalente con le caratteristiche appropriate alla struttura idrotalcitica.

M(II)									
Be	Mg	Cu	Ni	Co	Zn	Fe	Mn	Cd	Ca
0.30	0.65	0.69	0.72	0.74	0.74	0.76	0.80	0.97	0.98
M(III)									
Al	Ga	Ni	Co	Fe	Mn	Cr	V	Ti	In
0.5	0.62	0.62	0.63	0.64	0.66	0.69	0.74	0.76	0.81

Tabella 1 Raggi ionici (Å) di alcuni ioni metallici bivalenti e trivalenti.

Il rapporto M/L può variare in un intervallo relativamente ampio, poiché i due ioni assumono una distribuzione casuale negli strati idrotalcitici. Però si può ottenere una fase idrotalcitica pura, soltanto se x è compreso tra 0.2 e 0.33, perché altrimenti si avrebbe una fase idrossidica dello ione in eccesso in concomitanza con la fase idrotalcitica. Ci si è avvalsi della letteratura specifica [2] per avere un punto di riferimento sui rapporti molari dei metalli da utilizzare.

In particolare in questo lavoro sono stati preparati idrotalciti con cobalto, alluminio e ferro.

È importante anche la scelta dell'anione intercalato nell'interstrato la cui dimensione e natura determina l'ampiezza dell'interstrato stesso [3].

Siccome deve occupare gli interstrati dell'argilla, con dimensioni variabili, l'anione utilizzato può essere di varia natura. Il CO_3^{2-} è l'anione più comune presente nell'argilla naturale, stabilendo forti legami con gli strati idrotalcitici. A causa di queste forti interazioni è necessario fare attenzione che il carbonato non contamini l'idrotalcite sintetizzata con anioni differenti.

Altri anioni impiegati e noti in letteratura sono:

- anioni inorganici: F^- , Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , NO_3^- , ClO_3^- , IO_3^- , OH^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, WO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{SiO}(\text{OH})_3]$;
- iso o eteropolianioni, come $(\text{PMo}_2\text{O}_{40})^{3-}$, $(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$, $(\text{V}_{10}\text{O}_{28})^{6-}$;
- anioni di acidi organici: adipato, ossalato, succinato, malonato;
- composti metallorganici anionici.

E' possibile sintetizzare HT diverse per caratteristiche compositive e variabili strutturali che hanno quindi reattività e applicazioni differenti. Modificando ad esempio l'anione intercalato è possibile ottenere HT con ampiezza dell'interstrato variabile. Lo spessore è in funzione del numero, della dimensione, dell'orientamento e della forza dei legami tra l'anione e gli ossidrili nello strato brucitico.

1.2 Metodi di Sintesi degli idrossidi doppi a strato

Gli elettrodi LDH per scopi analitici vengono preparati principalmente come film sottili che rivestono la superficie dell'elettrodo di lavoro. Questo approccio viene utilizzato, per esempio, come alternativa alla costruzione di elettrodi preparati pressando la miscela di materiale attivo su una griglia metallica. Tipicamente però, una goccia di sospensione colloidale di LDH sintetizzato chimicamente viene depositata sull'elettrodo e lasciata asciugare all'aria, talvolta utilizzando una procedura di spin-coating. Un altro metodo per la deposizione degli LDH riguarda la deposizione strato su strato (layer-by-layer) che sfrutta la tecnica di auto assemblaggio elettrostatico [4].

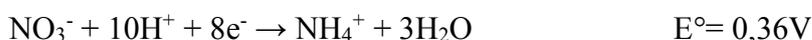
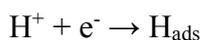
Gli LDH possono essere preparati anche per sintesi diretta tramite la coprecipitazione di un una miscela di idrossidi metallici da una soluzione contenente l'anione collocato

nell'interlayer e, attraverso il cosiddetto metodo di ricostruzione, consistente nella risospensione del solido ottenuto per calcinazione in una soluzione contenente l'anione intercalato. Materiali LDH con elevata cristallinità e morfologia uniforme sono stati ottenuti utilizzando come agente di idrolisi, l'urea, questa procedura però è utilizzabile per ottenere LDH a base di Al[5]. Con l'aggiunta di citrato di sodio come reagente legante, è stato sviluppato un nuovo metodo per produrre LDH a base di Ni/Fe con elevata cristallinità e cristalli di forma esagonale[6].

Uno dei principali problemi della deposizione fisica è la scarsa adesione dell'LDH al supporto metallico, talvolta infatti può avvenire un distacco dalla superficie dell'elettrodo. Una migliore adesione può essere raggiunta riducendo la dimensione delle particelle di LDH. Un metodo di sintesi sfrutta le microemulsioni, le quali permettono il controllo delle dimensioni delle particelle a livello nanometrico. Le microemulsioni possono essere considerate come camere di reazione nanometriche adatte per controllare la nucleazione e la crescita dei precipitati inorganici. Utilizzando una doppia microemulsione o addirittura un'emulsione quaternaria si riescono a produrre LDH di Ni/Al, Ni/Cr, Zn/Cr, Ni/Fe, Mg/Fe con una dimensione media di 10-30 nm, LDH di Zn/Al invece, con una dimensione minima di 150-200 nm. L'adesione tra il film ed il substrato dell'elettrodo può essere migliorata mediante crescita in situ; pertanto, questa tecnica è stata ampiamente usata per preparare film e membrane di un'ampia varietà di materiali inorganici [6]. Tale procedura inoltre non risente della forma del substrato.

Recentemente è stata studiata la possibilità di crescere film di LDH molto stabili attraverso elettrodeposizione chimica; tale processo avviene in un unico step e a temperatura ambiente. Quando un potenziale catodico viene applicato ad una soluzione nitrata avvengono diverse reazioni, che portano alla scomparsa degli ioni H^+ e alla generazione di ioni OH^- , che contribuiscono alla precipitazione degli idrotalciti sulla superficie dell'elettrodo[7].

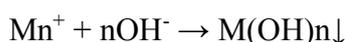
Le reazioni coinvolte nel consumo degli ioni H^+ sono le seguenti:



L'elettrolisi di acqua e la riduzione dell'anione nitrato producono ioni OH^- :



Tutte queste reazioni contribuiscono alla formazione dell'idrossido del metallo sulla superficie elettrodica e vicino ad essa, secondo la reazione:



Tra le reazioni sopraelencate è difficile stabilire quali siano quelle che influenzano di più l'evoluzione del pH alla superficie dell'elettrodo.

Questo genere di sintesi elettrochimica può essere condotta per via galvanostatica o potenziostatica. Nel primo caso si possono effettuare esperimenti controllando attentamente la velocità delle reazioni di riduzione coinvolte, permettendo l'ottenimento di film con una buona adesione e con la morfologia desiderata. Il controllo della corrente che attraversa l'elettrodo lavorante corrisponde, infatti, al flusso di elettroni necessari alla riduzione della specie interessata. Tuttavia sintesi di questo tipo possono portare a notevoli variazioni di potenziale, che possono quindi favorire reazioni 'parassite', come per esempio la riduzione diretta dei metalli considerati, che portano alla produzione di fasi non desiderate. La sintesi potenziostatica viene condotta in una classica cella a tre elettrodi tramite l'applicazione di un potenziale opportuno, misurato rispetto all'elettrodo di riferimento impiegato, all'elettrodo lavorante. In questo caso generalmente abbiamo un decremento della corrente, dovuto per lo più alla velocità di diffusione degli ioni dal bulk alla superficie elettrodica. In funzione del potenziale applicato è in questo modo possibile depositare singole fasi con un buon grado di purezza[8].

Questa tecnica offre diversi vantaggi rispetto ai metodi precedentemente descritti per la sintesi di composti idrotalcitici. In primo luogo tutte le reazioni avvengono tutte vicine all'elettrodo e i prodotti vengono depositati sotto forma di strati sottili il cui spessore può essere facilmente variato da circa 100 nm fino ad alcuni μm agendo sul tempo di sintesi. In secondo luogo l'interfaccia solido/liquido permette la crescita di rivestimenti omogenei su qualunque tipo di supporto, senza limiti di forma, a condizione che il materiale di cui è costituito il supporto sia un conduttore elettrico. L'utilizzo di un contro elettrodo studiato ad hoc permette infatti di ottenere una polarizzazione uniforme

dell'elettrodo lavorante, uniformando la decorrenza delle reazioni elettrochimiche considerate su tutta la superficie. Questa è inoltre una tecnica che non necessita di temperature elevate, permette controllo cinetico della reazione tramite il controllo della corrente passante attraverso gli elettrodi e il controllo termodinamico tramite l'applicazione di un potenziale opportuno. Gli esperimenti non necessitano di preparazioni lunghe o difficoltose, e gli strumenti necessari sono facilmente reperibili e relativamente poco costosi.

Ci sono comunque alcuni svantaggi, come per esempio il fatto che a temperatura ambiente questa tecnica elettrochimica porta in realtà alla formazione di fasi poco cristalline e quindi di difficile identificazione. In conclusione possiamo quindi affermare che il successo di questo metodo di sintesi dipende da diversi parametri, la scelta degli elettrodi, del tipo di cella, la tecnica elettrochimica usata, la composizione e la concentrazione della soluzione, la temperatura di lavoro e il pH, sia quello iniziale della soluzione di lavoro che quello sviluppato alla superficie dell'elettrodo.

I vantaggi della deposizione per via elettrochimica sono il breve tempo necessario per ottenere dei film di LDH, la possibilità di rivestire supporti anche dalla geometria complessa e la modulazione sia del bagno elettrolitico, sia del tempo di sintesi. Tali accorgimenti sono fondamentali per ottenere film di diverso spessore e differenti rapporti molarli tra M(II) e M(III).

1.3 Applicazioni degli LDH

Gli LDH possiedono una capacità di scambio anionico elevata e un'alta area superficiale che consentono il loro utilizzo come scambiatori anionici e di adsorbenti per anioni ecologicamente pericolosi provenienti dai rifiuti [9]. Gli LDH sono stati utilizzati per la rimozione di anioni inorganici come Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} , e ioni più grandi come oxometalli e la rimozione di complessi di metalli di transizione anionici [10]. Gli LDH vengono studiati anche come adsorbenti per pesticidi anionici infatti, sono stati condotti studi sia per indagare le potenzialità dell'LDH per la rimozione del 2,4-Diclorofenossiacetato (2,4-D) (erbicida ampiamente utilizzato e presente nelle soluzioni acquose) [11], sia per studiare la rimozione del glifosato (pesticida le cui tracce sono riscontrabili sia nelle acque che nel sottosuolo) [12].

Una recente ricerca sugli LDH ha indagato sul potenziale utilizzo di quest'ultimi per la cattura dei radionuclidi [13], sono stati a lungo considerati infatti come materiali candidati nel progetto di deposito di scorie nucleari di Yucca Mountain (2011). Durante i test effettuati hanno dimostrato proprietà di assorbimento più efficaci rispetto ai loro analoghi naturali. Inoltre, possono essere convertiti termicamente in materiali ceramici insolubili per lo stoccaggio [13].

Tuttora gli LDH trovano spazio in particolari applicazioni industriali come catalizzatori o supporti per catalizzatori [14], o in campo biomedico ottimo dove, essendo biocompatibili possono essere utilizzati come agenti neutralizzanti.

A causa delle loro proprietà di scambio ionico e dell'ampia flessibilità strutturale, gli LDH trovano ampie applicazioni tecnologiche, in qualità, ad esempio, di precursori per rivestimenti e catalizzatori, struttura ospitanti di fotoattivatori e fotocatalizzatori e scambiatori di ioni. Recentemente questi materiali sono stati impiegati anche per applicazioni di tipo elettrochimico, ad esempio nei dispositivi di stoccaggio di energia, come supercapacitori ed in applicazioni analitiche come modificanti elettrodi per la messa a punto di sensori amperometrici, potenziometrici e biosensori. L'utilizzo di LDH come biosensori è stato ampiamente studiato per la determinazione di analiti di interesse in molti campi applicativi, come la qualità alimentare e nel campo medico. A causa del loro basso costo, biosensori enzimatici basati sulla trasduzione elettrochimica, sono attualmente utilizzati sia in ambito commerciale che in quello della ricerca. Una delle caratteristiche più importanti di questi biosensori consiste nell'immobilizzazione della biomolecola all'interno della matrice, garantendo così sia il facile accesso alla molecola, sia lo stoccaggio. La determinazione del glucosio è uno delle più popolari e conosciute applicazioni dei biosensori nel campo dell'industria alimentare.

1.4 I condensatori elettrochimici

I condensatori elettrochimici sono dispositivi dotati di capacità specifica dell'ordine di F/g oppure F/cm^3 , estremamente alta se confrontata con i più comuni condensatori elettrostatici, la cui capacità è dell'ordine di grandezza dei pico, nano, micro-farad per unità di massa e di volume. Per tale motivo questi sono chiamati "supercapacitori". Si è solito riferirsi ai supercapacitori con l'acronimo EDLC (electric double layer capacitor)

[15] per evidenziare la caratteristica specifica dei supercapacitori, in altre parole la proprietà di creare un doppio strato di separazione di carica all'interno del dielettrico. Il condensatore elettrochimico, come si osserva dalla Figura 2, è caratterizzato da una costruzione molto simile a quella di una batteria; esso ha sostanzialmente due elettrodi, e un separatore permeabile agli ioni, posto tra gli elettrodi, che contiene l'elettrolita.

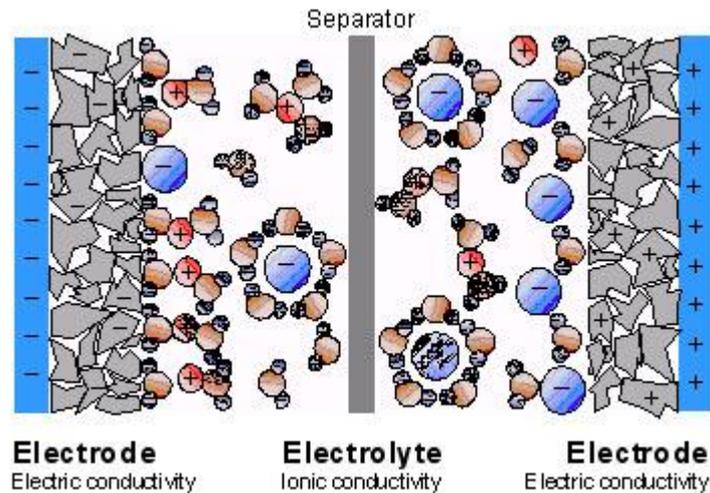


Figura 2: Schematizzazione elementare del supercondensatore che mette in risalto la mobilità degli ioni elettrolitici, circondati da solvente (acqua in questo caso).

Gli elettrodi porosi sono immersi in una soluzione elettrolitica. Applicando una piccola differenza di potenziale ai capi degli elettrodi si innesca un processo di separazione di carica indotto dalla presenza di un campo elettrico. La zona in cui sono concentrate tali cariche è chiamata anche doppio strato, proprio da qui che il supercondensatore prende il nome di “double layer”. I capacitori elettrochimici immagazzinano dunque energia nel doppio strato detto anche strato di Helmholtz che si viene a formare all’interfaccia elettrodo-elettrolita. Qui ioni carichi positivamente o negativamente si accumulano all’interfaccia elettrodo-elettrolita e sono compensati da elettroni che si dispongono sulla superficie dell’elettrodo. Lo spessore di tale strato dipende dalla concentrazione dell’elettrolita e dalla dimensione degli ioni. Tipicamente, si hanno spessori dell’ordine dei 2-10 Angstrom (Å) [16]. Gli elettrodi sono concepiti in modo da costituire un’elevata superficie e sono realizzati con materiale poroso avente pori del diametro dell’ordine dei nanometri in modo tale da massimizzare la superficie del doppio strato.

I supercondensatori sono dotati di elevata capacità specifica grazie sia alla ridotta distanza intermolecolare tra le cariche elettriche di segno opposto all'interfaccia elettrolita-elettrodo, sia all'alta area superficiale degli elettrodi realizzata attraverso la deposizione di carbone con struttura nanomolecolare; in aggiunta alla capacità derivante dalla separazione di cariche che si ottiene nel doppio strato si ha un contributo anche da reazioni che possono avvenire sulla superficie del carbone.

Tali reazioni, di natura elettrochimica, danno origine ad un ulteriore accumulo di energia elettrica. Nel supercondensatore a doppio strato si è osservato che il principio di funzionamento si basa principalmente sulla separazione delle cariche per via dell'applicazione di una differenza di potenziale tra i due elettrodi; non si hanno quindi trasferimenti di elettroni tra elettrodi e elettrolita.

1.5 Gli pseudocapacitori

Gli pseudocapacitori sono degli ibridi tra una batteria e un condensatore a doppio strato elettrico (EDLC); grazie a questa configurazione possiamo sfruttare la maggiore capacità di accumulo di una batteria unita al classico rilascio rapido di energia di un EDLC.

In un super condensatore uno dei due elettrodi di carbonio viene sostituito da polimeri conduttori o ossidi metallici, ciò comporta due differenti meccanismi di ricarica degli elettrodi: il classico elettrodo doppio strato sull'elettrodo di carbonio poroso, e una combinazione di reazioni sull'elettrodo modificato.

Questa combinazione produce un trasferimento di carica che è dipendente dal potenziale applicato, dunque il dispositivo si comporta come un normale condensatore.

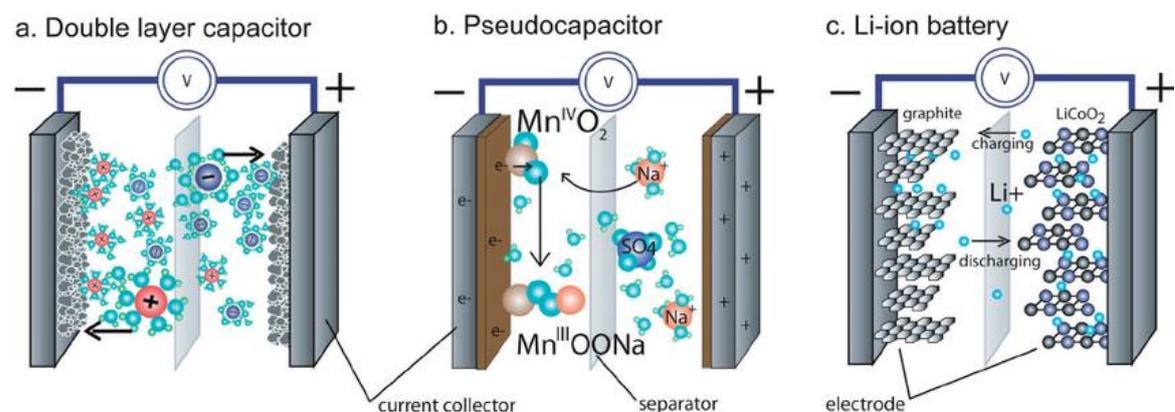


Figura 3: Schema base per (a) un condensatore doppio strato (EDLC), un pseudo condensatore (b) con base MnO_2 , una batteria agli ioni di litio (c). Tutti i dispositivi hanno un materiale attivo (carbonio, MnO_2 , $LiCoO_2$), un collettore di corrente, una membrana di separazione e l'elettrolita.

Talvolta il supercondensatore è caratterizzato dalla presenza di reazioni redox prossime a quelle di una comune cella elettrochimica ma, caratterizzate da cinetiche più veloci. Prendendo in esame l'energia immagazzinata per merito delle reazioni di ossido-riduzione alle capacità si associa il nome di “pseudocapacitanze”. Uno pseudo condensatore ha quindi due contributi energetici: quello Faradico (pseudocapacitanza) e quello non faradico (EDL).

I requisiti per un buon materiale per supercondensatori sono soprattutto il basso costo delle materie prime e processi di fabbricazione semplici. Il materiale in questione deve possedere un'alta reattività elettrochimica e un'elevata conducibilità elettrica. Svariati materiali sono già stati testati come supercapacitori[], per esempio RuO_2 (metodo sol-gel, ESD) riesce a sviluppare 650/720 F/g, MnO_2 (depositato per elettrodeposizione chimica) circa 720 F/g[17].

Uno dei primi e più semplici test diagnostici utilizzati per valutare se un materiale può essere utilizzabile nel campo dei condensatori è la voltammetria ciclica. Un condensatore ideale è caratterizzato un voltammogramma di forma rettangolare, in tutto l'intervallo di potenziale analizzato (Figura 4). Per un condensatore ideale, inoltre, eseguendo voltammetrie cicliche a diversa velocità di scansione di potenziale e riportando in grafico la corrente in funzione della velocità di scansione del potenziale si ottiene una correlazione lineare.

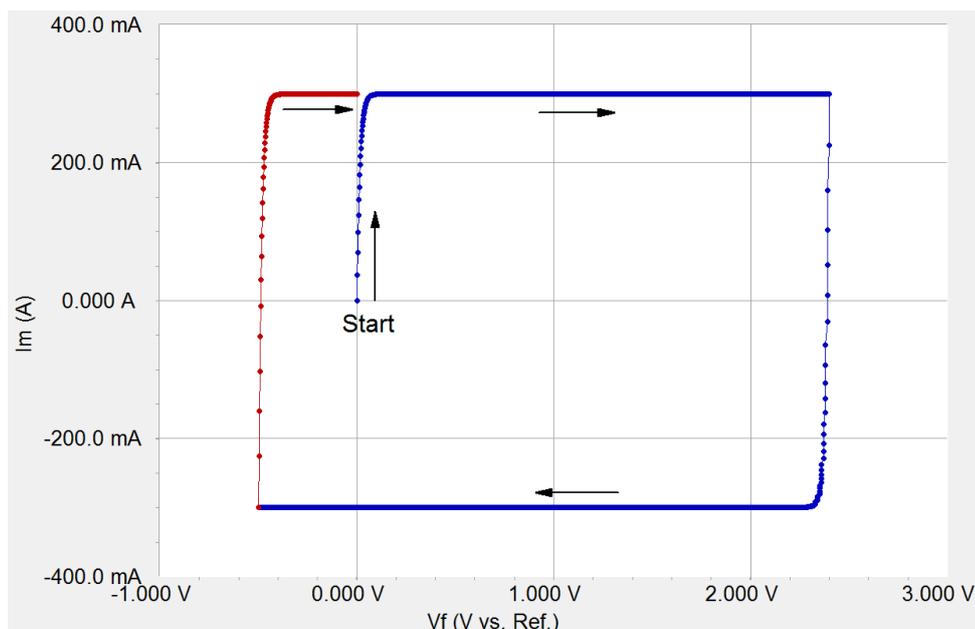


Figura 4: Responso voltammetrico di un condensatore ideale.

Nel caso si abbia a che fare con uno pseudocapacitore, e quindi nel caso si verificano reazioni faradiche, si osserveranno, chiaramente picchi di corrente nell'intervallo di potenziale esaminato e a valori di potenziale caratteristici delle reazioni che avvengono all'elettrodo, ma la forma del voltammogramma dovrebbe comunque idealmente sempre assomigliare al rettangolo teorico e comunque garantire, in tutto l'intervallo di potenziale esaminato, una corrente capacitiva elevata (Figura 5).

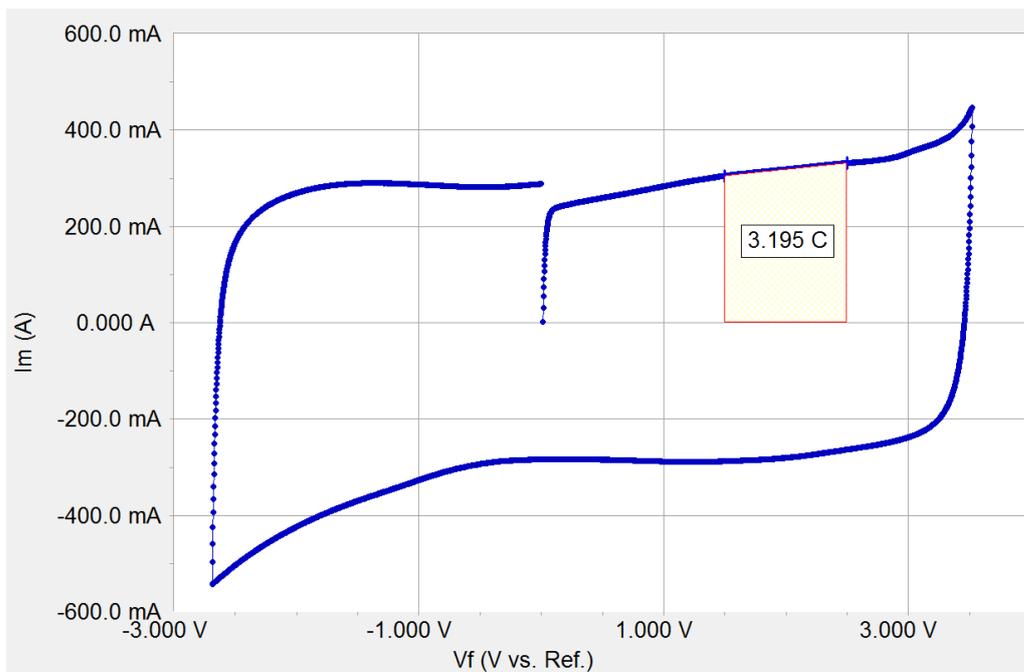


Figura 5: Risposta voltammetrica di un tipico pseudocapacitore.

2. Scopo

Il lavoro di tesi è stato rivolto alla sintesi elettrochimica di idrossidi doppi a strato Co/Al e Co/Fe su supporti di diversa natura, con il fine di studiarne le proprietà elettrochimiche e in particolare la capacità specifica in vista di un loro possibile utilizzo nel campo dei supercapacitori. E' stato scelto di utilizzare il metodo di elettrosintesi, che consiste nell'applicazione di un potenziale catodico per un tempo definito, ad una soluzione contenente i nitrati dei metalli che si desiderano porre nella struttura idrotalcitica.

Si è partiti dallo studio dell'elettrodeposizione su supporti elettrodici comuni quali Pt e glassy carbon (GC), per poi rivolgere l'attenzione alla ricerca di un supporto elettrodico che risultasse a basso costo e permettesse la deposizione di elevate quantità di materiale elettroattivo, in vista di un possibile utilizzo pratico dei film depositati.

Il nostro studio si è rivolto su materiali in 3 dimensioni (spugne Nickel e RCV) e 2 dimensioni (fogli di grafite); una volta ottimizzata la procedura è stata studiata la riproducibilità dei film di LDH, in termini di segnale elettrochimico e di massa depositata. Per ogni supporto sono state condotte diverse prove per dimostrare su quale, e in quali condizioni fosse possibile ottenere il miglior deposito. Una volta affinate le tecniche e selezionati i supporti migliori, è stata valutata la massa di LDH ottenuta per elettrosintesi. Variando poi il tempo di deposizione è stata studiata la correlazione tra massa di LDH e tempo di deposizione.

Caratterizzazioni elettrochimiche, morfologiche e strutturali sono infine state condotte sui supporti ritenuti idonei per essere utilizzati come pseudo capacitori e dispositivi reali.

3. Parte sperimentale

Nella parte iniziale del mio lavoro ho eseguito dapprima delle elettrodeposizioni di idrossidi doppi a strato (LDH) su elettrodi di Pt e glassy carbon (GC) per affinare le tecniche di pretrattamento meccanico/elettrochimico, deposizione e successiva caratterizzazione dei depositi. Tali test sono stati effettuati dapprima depositando una Co/Al LDH e successivamente una Co/Fe LDH, secondo le procedure di elettrodeposizione che verranno in seguito descritte.

Tutti i test elettrochimici sono stati eseguiti utilizzando una cella a singolo comparto a tre elettrodi. I Potenziali sono stati misurati rispetto a un elettrodo a calomelano saturo (SCE) e come contro-elettrodo è stato utilizzato un filo di platino.

Le misure elettrochimiche sono state effettuate con un potenziostato CH Instrument Mod. 660 C, controllato da un personal computer tramite Software CH Instruments.

Inoltre, durante tutti i test, la cella è stata protetta con una gabbia di Faraday al fine di minimizzare il rumore strumentale.

Per gli elettrodi in suGRAFOIL GTJ® sono state eseguite caratterizzazioni utilizzando Microscopio a scansione elettronica (SEM) EVO 50 Series Instrument (LEI ZEISS) equipaggiato con sistema di microanalisi INCAEnergy 350 EDS e INCASmartMap (Oxford Instrument Analytical) per visualizzare la distribuzione spaziale degli elementi sulla superficie del campione analizzato, diffrazione XRD, i cicli di carica /scarica sono stati eseguiti con CHI660 8-Channels Battery Analyzer.

Reagenti utilizzati:

Reagente	Marca	Purezza
Acido solforico [H ₂ SO ₄]	Sigma Aldrich	98%
Idrossido di sodio [NaOH]	Sigma Aldrich	96%
Etanolo [CH ₃ OH]	Sigma Aldrich	96%
Cobalto nitrato esaidrato [CoN ₂ O ₆ ·H ₂ O]	Sigma Aldrich	98%
Nitrato di alluminio nonaidrato Al(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O	Sigma Aldrich	≥99.99%
Nitrato di ferro nonaidrato Fe(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O	Sigma Aldrich	≥99.99%

Le LDH a base di Co/Al e Co/Fe sono state sintetizzate per via elettrochimica, applicando un potenziale catodico costante per tempi fissi ad una soluzione contenente i nitrati dei metalli di interesse. Le concentrazioni del metallo bivalente e trivalente erano rispettivamente 0,0225 e 0,0075 M (rapporto molare 3/1).

Tutti gli elettrodi modificati con le LDH sono stati caratterizzati elettrochimicamente eseguendo 10 cicli di voltammetria ciclica (CV) in NaOH, in una opportuna finestra di potenziale.

3.1 Elettrodo di platino

L'elettrodo di lavoro utilizzato è un disco di platino di diametro pari a 3 mm montato su un supporto di Teflon, analogo a quelli mostrati in Figura 6.



Figura 6: Elettrodi di platino rivestiti con teflon.

La superficie dell'elettrodo di platino è stata lucidata a specchio, con due diverse carte abrasive aventi diversa granulometria (4000 e 3000). Infine l'elettrodo è stato risciacquato con acqua distillata.

L'elettrodo è stato poi sottoposto ad un trattamento elettrochimico, seguendo la seguente procedura: si eseguono 250 cicli voltammetrici nell'intervallo di potenziale da -0,30 V a 1,30 V in una soluzione di H_2SO_4 0,1 M, con una velocità di scansione pari a 1 V/s, successivamente viene applicato all'elettrodo un potenziale catodico di -0,9 V per 300 s in una soluzione di H_2SO_4 1 M, mantenendo l'elettrodo sotto agitazione per rimuovere le

bolle di H_2 sviluppatesi sulla superficie dell'elettrodo. Infine si eseguono 3 cicli voltammetrici tra -0,3 V e 1,3 V in una soluzione di H_2SO_4 0,1 M.

L'elettrodo viene quindi estratto e lavato con acqua distillata così come la cella, il contro-elettrodo e il riferimento.

Il film di Co/Al LDH è stato quindi sintetizzato applicando un potenziale di -0,90 V per 30 s ad una soluzione di sali di cobalto e alluminio.

Successivamente ho condotto le deposizioni utilizzando una soluzione 3/1 molare di cobalto e ferro. L'elettrodo è stato dunque sottoposto a pretrattamento chimico, deposizione e successiva caratterizzazione utilizzando gli stessi parametri descritti per la soluzione di Co/Al.

Una volta eseguite entrambe le deposizioni (utilizzando dapprima la soluzione di Co/Al e successivamente quella di Co/Fe) sull'elettrodo di platino, sono state ripetute utilizzando però un elettrodo di GC.

3.2 Elettrodo di glassy carbon

L'elettrodo di lavoro utilizzato è un disco di GC di diametro pari a 3 mm montato su un supporto di Teflon. La superficie dell'elettrodo di GC è stata lucidata a specchio utilizzando una carta abrasiva di granulometria 3000. Infine l'elettrodo è stato risciacquato con acqua distillata.

L'elettrodo è sottoposto ad un pretrattamento elettrochimico consistente in 30 cicli voltammetrici nell'intervallo di potenziale da -0,50 V a +0,5 V in una soluzione di H_2SO_4 0,1 M, con una velocità di scansione pari a 0,1 V/s .

Dopo il pretrattamento gli elettrodi e la cella sono stati sciacquati poi è stato depositato il film di Co/Al LDH applicando un potenziale di -1,1 V per 30 s alla soluzione contenente i nitrati dei metalli di interesse.

Successivamente è stata depositata e caratterizzata la Co/Fe LDH su elettrodi pretrattati come già descritto, e utilizzando gli stessi parametri di deposizione della Co/Al LDH.

3.3 LDH su grafite supportata

Acquisite le conoscenze necessarie è stato utilizzato come elettrodo un foglio di grafite. Il substrato si presenta come un foglio polimerico sul quale è supportato uno strato di

grafite. Il materiale in questione, come i precedenti, per essere utilizzato come elettrodo necessita di pretrattamenti meccanici e chimici.

Anche in questo caso le deposizioni sono state effettuate a partire dalle due differenti soluzioni descritte in precedenza, una di Co/Al e una di Co/Fe.

Dal foglio madre è stato tagliato l' elettrodo avente misure 2,0 cm di altezza e 0,5 cm di larghezza, che è stato successivamente sottoposto ad abrasione meccanica: il campione è stato posto su una striscia di carta abrasiva (4000) inumidita con 1 ml di acqua distillata, e gli è stato applicato un peso da 50 g. L'elettrodo è stato fatto scivolare, a velocità costante, per 60 cm lungo la carta abrasiva. Grazie alla pressione costante esercitata dal peso, è possibile eseguire l'abrasione in maniera controllata e ripetibile. L'elettrodo è stato dunque lavato con acqua distillata e fatto asciugare a temperatura ambiente.

Una volta asciutto, l'elettrodo è stato dotato di un contatto in rame, posto su uno dei due lati corti del campione, il quale faciliterà il collegamento allo strumento; una piccola porzione di nastro adesivo di rame è stata applicata all'elettrodo, facendo attenzione che questa non vada ad occupare la superficie destinata alla deposizione (1 x 0,5 cm).

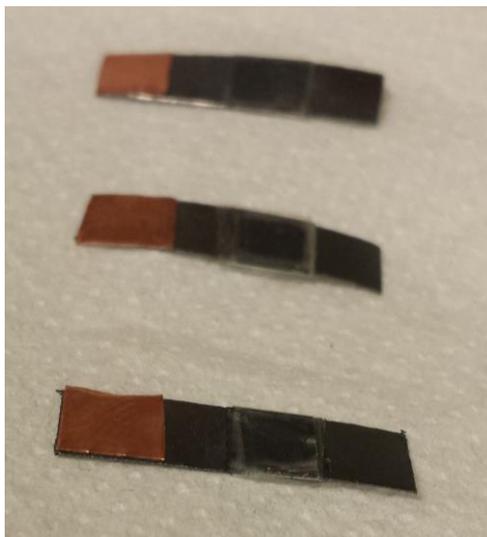


Figura 7: Elettrodi di grafite supportata su foglio plastico i quali hanno già subito pretrattamento meccanico e chimico.

Successivamente è stata delimitata l'area della deposizione: utilizzando un comune smalto per unghie trasparente sono stati protetti i bordi dell'elettrodo e la superficie rimasta esposta tra il contatto in rame e la sezione per il deposito. I campioni così ottenuti sono mostrati in Figura 7.

Il campione è stato posto in stufa a 60 °C per 24 ore fino al raggiungimento di un peso costante.

Gli elettrodi sono stati pretrattati elettrochimicamente secondo il procedimento descritto per il GC (par. 3.2).

Dopo aver sciacquato gli elettrodi è stato depositato il film di Co/Al LDH applicando un potenziale di -1.1 V per 30 s ad una soluzione di sali di cobalto e alluminio.

L'elettrodo di lavoro ancora bagnato è stato posto in stufa per 48 h (peso costante). Una volta asciutto si è proceduto con il pesare l'elettrodo per valutare la quantità di deposito. Successivamente, seguendo il medesimo procedimento, è stata depositata la Co/Fe LDH da una soluzione contenente i nitrati dei due metalli, utilizzando gli stessi parametri descritti per la sintesi della Co/Al LDH.

Anche in questi caso, gli elettrodo modificati sono stati sciacquati con acqua distillata poi, ancora bagnati, sono stati posti in stufa per 48h (peso costante). Una volta asciutti sono stati pesati per valutare la quantità di deposito.

3.4 LDH suGRAFOIL GTJ®

Il substrato si presenta come un foglio di grafite flessibile ad elevata purezza. Il materiale in questione, come i precedenti, per essere utilizzato come elettrodo necessita di pretrattamenti meccanici e chimici. Dal foglio madre è stato tagliato l' elettrodo avente misure 1,5 cm di altezza e 0,5 cm di larghezza (Figura 8).



Figura 8: Preparazione elettrodi Grafoil: dal foglio madre vengono tagliati piccoli pezzi rettangolari i quali saranno utilizzati come elettrodi di lavoro.

L'elettrodo è stato immerso in EtOHe posto in sonicatore per 30 min.

Una volta asciutto, l'elettrodo è stato dotato di un contatto in rame, posto su uno dei due lati corti del campione, il quale faciliterà il collegamento allo strumento; una piccola porzione di nastro adesivo di rame è stata applicata a ponte sull'elettrodo, facendo attenzione che questa non vada ad occupare la superficie destinata alla deposizione (1 x 0,5 cm).

Successivamente è stata delimitata l'area della deposizione come descritto nel paragrafo precedente.

Il campione è stato posto in stufa a 60 ° per 24 ore (peso costante).

L'elettrodo di GRAFOIL GTJ® è sottoposto ad un trattamento elettrochimico analogo a quello eseguito per il GC, poi è stato estratto e delicatamente immerso in acqua distillata 3 volte.

La sintesi dell'LDH è stata eseguita applicando un potenziale di -1,1 V per 30 o 120 s alla soluzione elettrolitica contenente i sali di cobalto e alluminio.

Successivamente, seguendo il medesimo procedimento, è stata depositata la Co/Fe LDH da una soluzione contenente i nitrati dei due metalli, utilizzando gli stessi parametri descritti per la sintesi della Co/Al LDH.

Anche in questi caso, gli elettrodo modificati sono stati sciacquati con acqua distillata poi, ancora bagnati, sono stati posti in stufa per 48h (peso costante). Una volta asciutti sono stati pesati per valutare la quantità di deposito.

3.5 LDH su NICKEL FOAM

Il gruppo di ricerca del quale ho fatto parte ha successivamente applicato i metodi di elettrodeposizione su di una spugna in Nickel [GF71400361Nickel ALDRICH]. Il nostro supporto si presenta dunque come un foglio, di spessore 2 mm, con densità 0.45 g/cm³ e porosità al 95%.

Sono state utilizzate 2 differenti soluzioni per il deposito: una di Co/Al e una di Co/Fe.

Dal foglio madre è stato tagliato l' elettrodo avente misure 1,5 cm di altezza e 0,5 cm di larghezza. L'elettrodo è stato immerso in EtOH e posto in sonicatore per 30 min.

All'elettrodo asciutto è stato applicato un contatto di platino, il quale permetterà al campione di essere collegato allo strumento evitando, allo stesso tempo, che contatti del potenziostato si bagnino.

Il campione è stato posto in stufa a 60 °C per 24 ore (peso costante).

L'elettrodo NICKEL FOAM è stato sottoposto al pretrattamento elettrochimico precedentemente descritto per il GC (par. 3.2).

Gli elettrodi sono stati sciacquati e l'LDH è stata sintetizzata applicando un potenziale di -1,1 V per 30 s alla soluzione elettrolitica contenente i sali di cobalto e alluminio.

Dopo avere nuovamente sciacquato gli elettrodi, è stata eseguita la caratterizzazione elettrochimica delle LDH in 0.1M di NaOH ed è stato applicato un potenziale con un intervallo da 0 a +0,50. Vengono eseguiti 10 cicli con una velocità di scansione di 0,02 V/s.

Successivamente, seguendo il medesimo procedimento, è stata depositata la Co/Fe LDH da una soluzione contenente i nitrati dei due metalli, utilizzando gli stessi parametri descritti per la sintesi della Co/Al LDH.

Anche in questi caso, gli elettrodo modificati sono stati sciacquati con acqua distillata poi, ancora bagnati, sono stati posti in stufa per 48h (peso costante). Una volta asciutti sono stati pesati per valutare la quantità di deposito.

3.6 LDH su Reticulated Vitreous Carbon Foam (RVC)

Il supporto, la cui struttura è mostrata in Figura 9, si presenta come una spugna, molto fragile, avente il 97% di porosità, una struttura cellulare tridimensionale e una densità di 100 ppi.

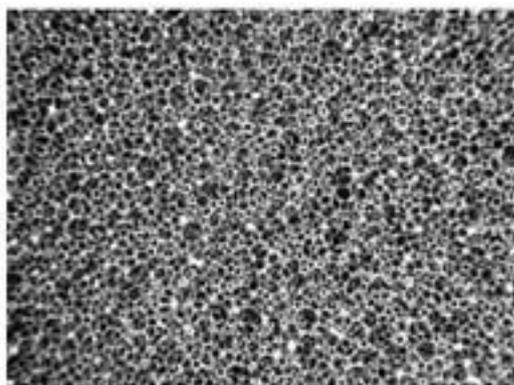


Figura 9: Dettaglio della struttura interna RVC.

Per ottenere i nostri campioni è stato utilizzato un piccolo tubo in rame avente diametro interno pari a 6mm; inserendo tale tubo nella nostra spugna è stato ricavato l'elettrodo di lavoro cilindrico, dell'altezza di 1,5 cm.

L'elettrodo è stato immerso in EtOH e posto in sonicatore per 30 min.

Come per l'elettrodo di Nickel Foam, è stato applicato un contatto di platino, il quale permetterà al campione di essere collegato allo strumento evitando, allo stesso tempo, che contatti del potenziostato si bagnino.

L'elettrodo di RVC è sottoposto allo stesso pretrattamento elettrochimico utilizzato per il GC, già descritto nel par. 3.2.

L'elettrodo è stato sciacquato e l'LDH è stata sintetizzata applicando un potenziale di -1,1 V per 30 s alla soluzione elettrolitica contenente i sali di cobalto e alluminio.

Una volta asciutto si è proceduto con il pesare l'elettrodo per valutare la quantità di deposito.

Successivamente, seguendo il medesimo procedimento, è stata depositata la Co/Fe LDH da una soluzione contenente i nitrati dei due metalli, utilizzando gli stessi parametri descritti per la sintesi della Co/Al LDH.

Anche in questi caso, gli elettrodo modificati sono stati sciacquati con acqua distillata poi, ancora bagnati, sono stati posti in stufa per 48 h (peso costante). Una volta asciutti sono stati pesati per valutare la quantità di deposito.

4. Risultati e Discussioni

4.1 Elettrodeposizioni su elettrodi di platino e glassy carbon

Per prima cosa, è stato studiato il comportamento elettrochimico di film di LDH Co/Al depositati su elettrodi di Pt e GC per 30 s, eseguendo voltammetrie cicliche (CV) in una soluzione 0,1 M di NaOH. Sono stati eseguiti 10 cicli voltammetrici nell'intervallo di potenziale 0.0-0.6 V ad una velocità di scansione di 0,02 V/s. Nel primo ciclo si osserva un picco irreversibile attribuibile all'ossidazione parziale della maggior parte dei centri di Co(II). Questo dato è in accordo con precedenti lavori del gruppo di ricerca presso cui ho condotto la tesi, in cui era stato dimostrato che l'80% dei siti di Co(II) subisce ossidazione nel corso della prima scansione anodica con evoluzione dell'idrotalcite nella forma più stabile γ -Co(III)OOH [19]. A partire dal secondo ciclo, possono essere osservate due coppie di picchi quasi reversibili. Tale comportamento si riscontra sia utilizzando elettrodi di Pt che di GC. In Figura 10 viene mostrata la CV registrata per il film depositato su elettrodo di GC e in particolare il primo ciclo è la curva nera mentre la curva rossa si riferisce al secondo ciclo.

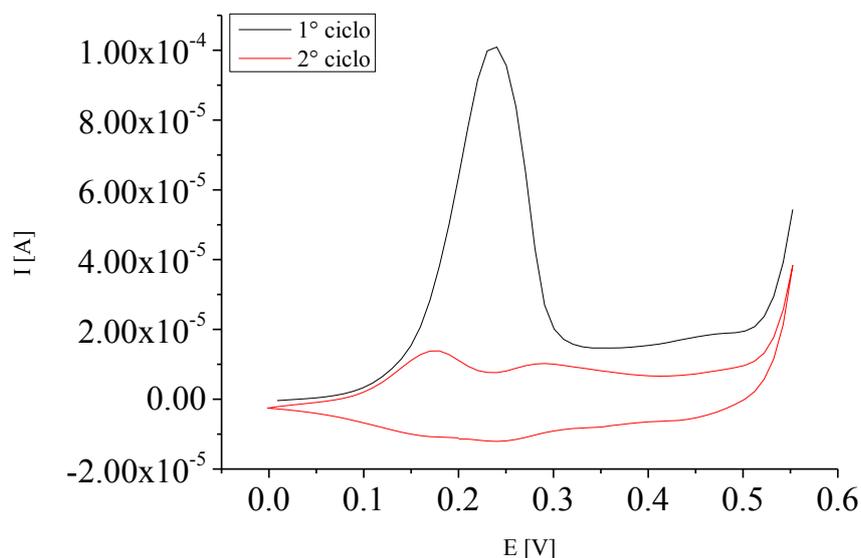


Figura 10: Caratterizzazione della Co/Al LDH sintetizzata su GC, in NaOH 0,1 M. Velocità di scansione: 0,02 V/s.

In Figura 10 possiamo notare nel secondo ciclo, nella scansione anodica i due picchi distinti, rispettivamente a 0,17 V e 0,29 V dovuti alle seguenti reazioni di ossidazione:



Il segnale ottenuto rimane stabile, dopo il primo ciclo, e rimane invariato anche dopo decine di cicli, indice della buona stabilità del film elettrodepositato sull'elettrodo.

Successivamente, è stato studiato, nelle stesse condizioni, il comportamento elettrochimico dei film di Co/Fe LDH, elettrodepositati per 30 s. Nella caratterizzazione CV si osserva in questo caso una sola coppia di picchi. In Figura 11 sono riportati i CV ottenuti per un elettrodo di Pt e uno di GC da cui si può vedere come la forma del responso voltammetrico sia molto simile nei due casi, ma con un intensità di corrente inferiore nel caso il deposito sia effettuato su elettrodo di Pt.

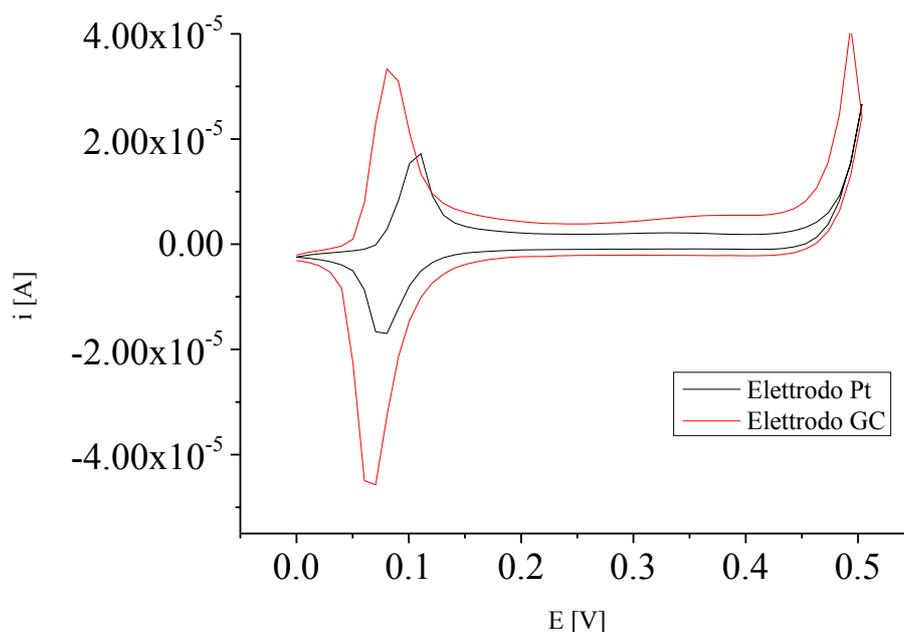


Figura 11: Caratterizzazione LDH Co/Fe su elettrodi di GC e di Pt, in NaOH 0,1 M. Velocità di scansione: 0,02 V/s.

Essendo noto in letteratura che il ferro all'interno della struttura idrotalcitica non è elettroattivo, si può attribuire la coppia di picchi osservata al processo redox a carico del cobalto. Si osserva comunque come la presenza del ferro porti ad un anticipo dell'ossidazione del cobalto stesso[20].

4.2 Elettrodeposizioni su Grafite

In seguito sono state condotte elettrodeposizioni di LDH utilizzando come elettrodo grafite supportata su foglio plastico. I risultati di tali deposizioni, sia utilizzando la soluzione di Co/Fe sia quella di Co/Al, rispecchiano ciò che avevamo precedentemente osservato durante le caratterizzazioni per l'elettrodo GC.

Il comportamento elettrochimico dei film depositati con Co/Al per 30 s in una soluzione 0,1 M di NaOH, è analogo a quello dell'elettrodo GC. Osserviamo infatti nel primo ciclo un picco irreversibile attribuibile all'ossidazione parziale della maggior parte dei centri di Co(II). I successivi cicli invece, rimangono invariati. In Figura 12 è mostrata la media dei valori di caratterizzazione ad una velocità di scansione di 0,02 V/s.

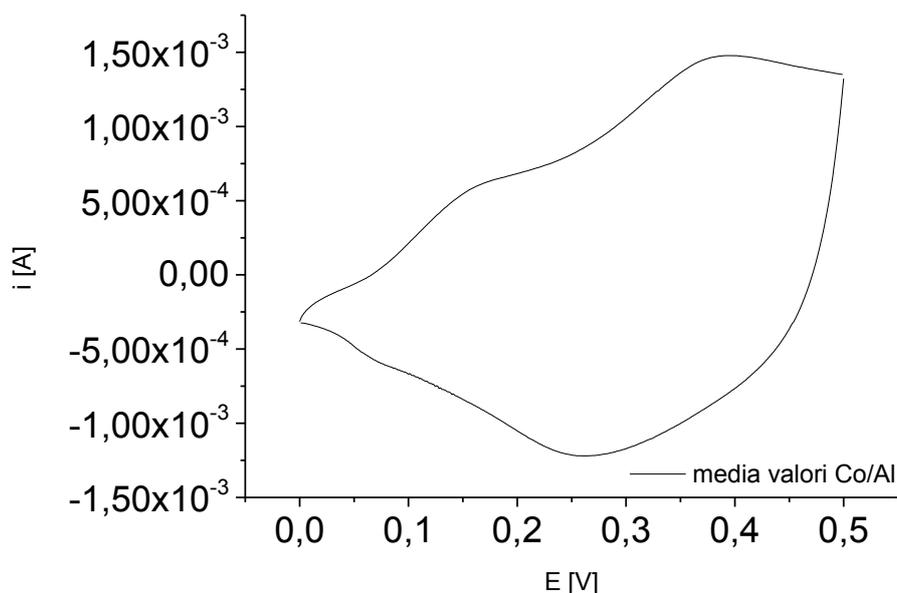


Figura 12: Caratterizzazione della Co/Al LDH su elettrodo di Grafite, in NaOH 0,1 M. Velocità di scansione: 0,02 V/s.

Sono stati preparati per elettrodeposizione diversi elettrodi ma si è osservata una scarsa riproducibilità della procedura di deposizione. Infatti, come si può osservare in Figura 13, sovrapponendo i CV di caratterizzazione di 3 diversi elettrodi modificati si registrano correnti molto diverse per i tre elettrodi, indice di un diverso numero di siti di cobalto elettroattivi.

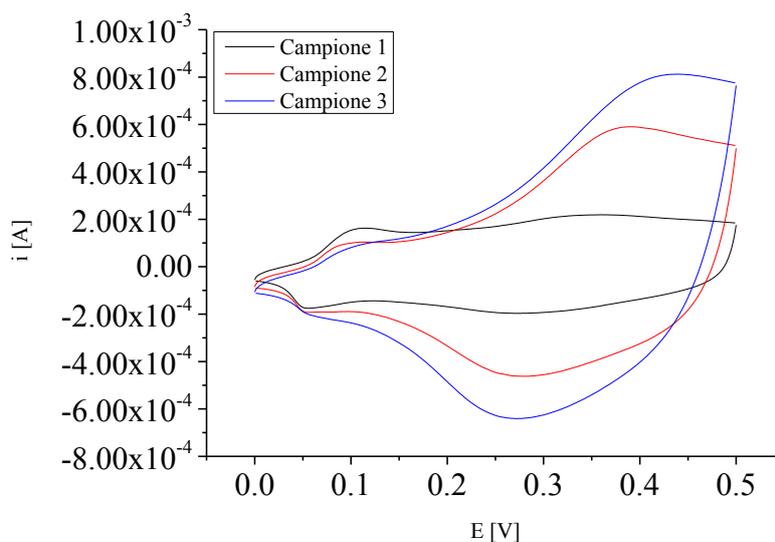


Figura 13: Caratterizzazione della Co/Al LDH su vari elettrodi di grafite, in NaOH 0,1 M. Velocità di scansione:0,02 V/s.

Una conferma di tale osservazione si può avere anche dalla misura della massa depositata. In tabella 2 sono riportate le masse di ogni singolo elettrodo; da cui si vede chiaramente come esse differiscano tra loro.

Elettrodo	Peso iniziale	Peso finale	Deposito	Err.
	[mg]	[mg]	[mg]	[mg]
A	37,822	37,866	0,044	0,001
B	38,234	38,269	0,035	0,001
C	38,125	38,163	0,038	0,001
D	38,392	38,424	0,032	0,001
E	37,769	37,799	0,030	0,001

Tabella 2 Masse dei depositi di Co/Al LDH su elettrodi di grafite.

Le medesime differenze sulle masse dei depositi e sui voltammogrammi sono state osservate anche con i depositi di Co/Fe LDH. È stato dunque deciso di scartare questo materiale come supporto in quanto il fine del nostro studio è di ottenere dei campioni riproducibili, dunque il più simili tra loro.

4.3 Elettrodeposizioni su Spugna RVC e NiFoam

In seguito sono state condotte elettrodeposizioni degli LDH Co/Al e Co/Fe utilizzando come elettrodo una spugna carboniosa (RVC). I voltammogrammi sono caratterizzati da una corrente elevata, come mostrato in Figura 14 dove si confronta una CV registrata all'elettrodo ricoperto di RVC a confronto con una CV per un elettrodo di grafite, grazie alla natura porosa del supporto elettrodico che permette la deposizione di una quantità di materiale elevato. Questa caratteristica positiva del supporto è però purtroppo associata ad una bassissima ripetibilità della procedura di deposizione (elettrodi diversi mostrano voltammogrammi molto diversi tra loro), dovuta anche al fatto che è molto difficile "tagliare" con precisione elettrodi di uguale dimensione a causa della fragilità dell'elettrodo stesso che spesso si sgretola durante le varie fasi di preparazione. Si è quindi deciso di scartare questo materiale come supporto dei nostri LDH.

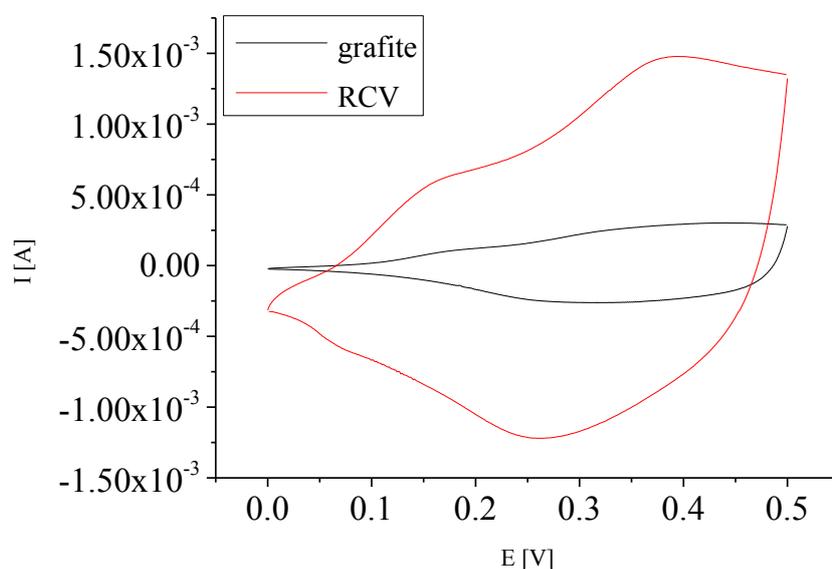


Figura 14: Confronto dei CV di caratterizzazione della Co/Al LDH depositata su elettrodi RVC e grafite, in NaOH 0,1 M. Velocità di scansione: 0,02 V/s.

Risultati analoghi sono stati ottenuti utilizzando un foglio di NiFoam (Figura 15): anche in questo caso le correnti registrate sono elevate e molto superiori rispetto a quelle

ottenibili utilizzando elettrodi di grafite ma non si ottiene una buona riproducibilità che, ci porta a scartare questo materiale come elettrodo di lavoro.

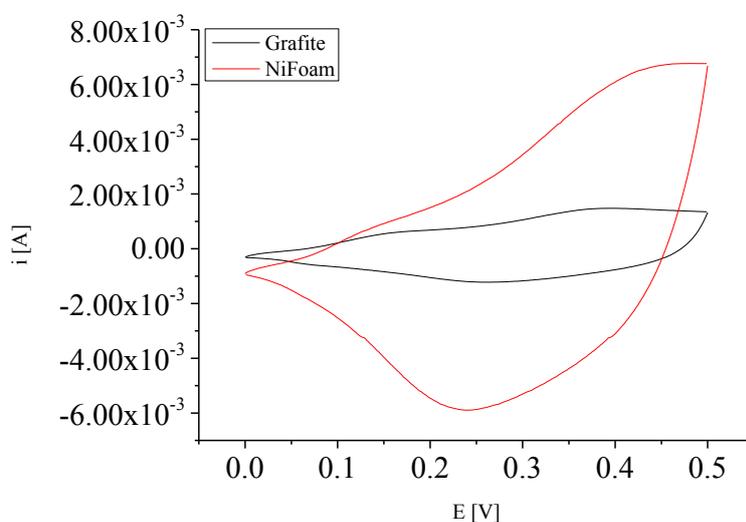


Figura 15: Confronto dei CV di caratterizzazione della Co/Al LDH depositata su elettrodi NiFoam e grafite, ottenuti in NaOH 0,1 M. Velocità di scansione: 0,02 V/s.

4.4 Elettrodeposizioni su GRAFOIL GTJ®

Infine, è stato utilizzato come elettrodo un foglio di GRAFOIL GTJ®. Tale materiale risulta essere abbastanza poroso da evitare l'abrasione su carta vetrata. Inoltre, essendo costituito interamente di grafite, ci permette di sfruttarne entrambe le facce, dimezzandone così, l'area (rispetto all'elettrodo di grafite supportata).

Per prima cosa le LDH depositate sul foglio di grafite sono state caratterizzate in CV in NaOH 0,1 M per studiare la riproducibilità dei segnali, poi sono stati correlati i tempi di deposizione e le masse ottenute. Infine, sono state calcolate le capacità specifiche sia dai voltammogrammi che dai dati ottenuti eseguendo le curve di carica e scarica ad una certa densità di corrente.

4.4.1 Caratterizzazione elettrochimica della Co/Al LDH su Grafoil e correlazione tra massa e tempi di deposizione

Le curve di caratterizzazione, ottenute per diversi campioni di Co/Al LDH depositati per 30 s, sono riportate in Figura 16. Si può notare che per i diversi campioni le forme dei

voltammogrammi e le correnti sono piuttosto simili tra loro, indice di un deposito simile su tutti gli elettrodi preparati.

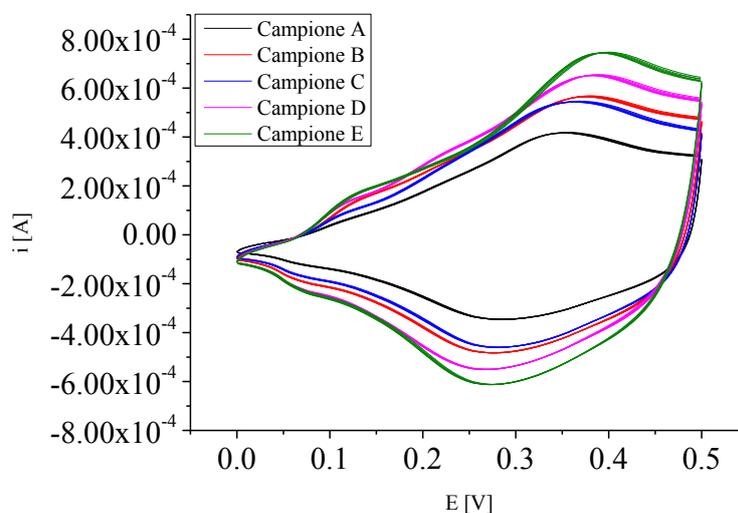


Figura 16: Confronto dei CV ottenuti per diversi campioni di Co/Al LDH su elettrodi di grafite, tempo di deposizione: 120 s, in NaOH 0,1 M. Velocità di scansione: 0,02 V/s.

Come mostrato in Figura 17, anche le curve voltammetriche relative ai campioni ottenuti per un tempo di sintesi di 120 s risultano piuttosto simili tra loro, confermando la riproducibilità dell'elettrosintesi.

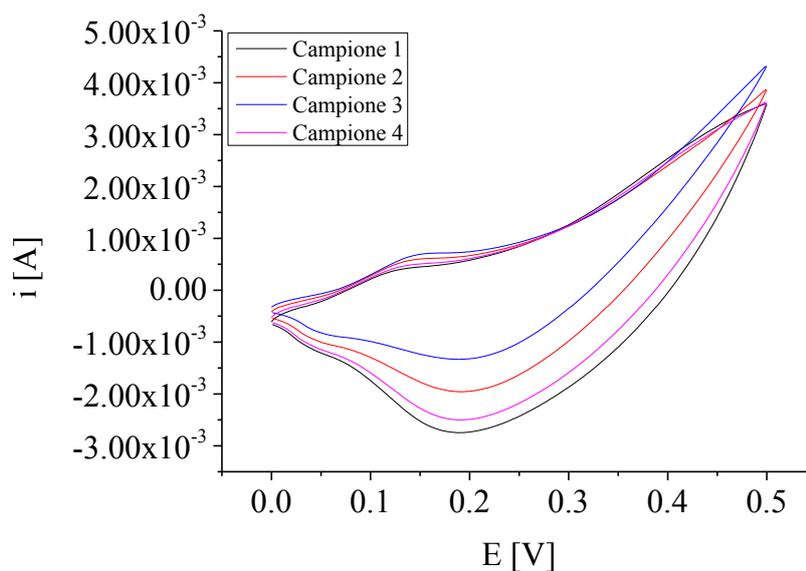


Figura 17: Confronto dei CV ottenuti per diversi campioni di Co/Al LDH, su elettrodi di grafite, tempo deposizione: 120 s, in NaOH 0,1 M, velocità di scansione: 0,02 V/s.

L'LDH depositata su Grafoil è stata caratterizzata anche a diverse velocità di scansione: 0,005, 0,01, 0,02, 0,05 e 0,1 V/s. La Figura 18 mostra i CV della Co/Al LDH a nella finestra di potenziale da 0 a +0.50 V. Si osserva che la corrente dei picchi anodici e catodici aumenta, come atteso, con l'aumentare della velocità di scansione.

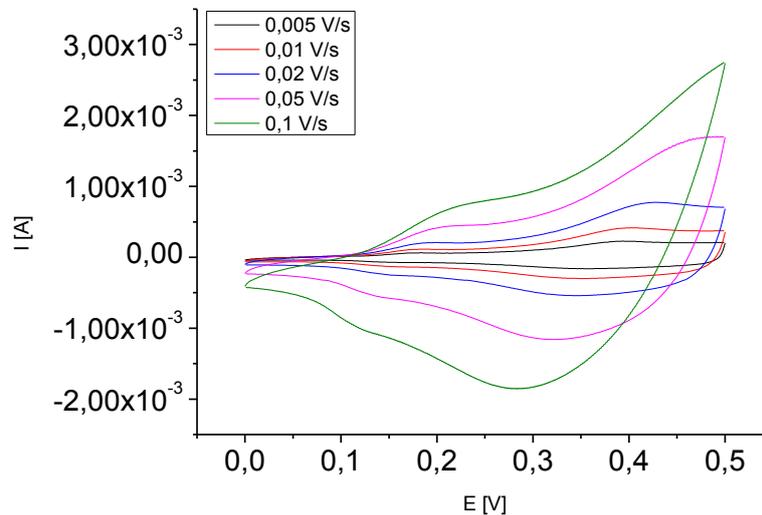


Figura 18: Confronto delle curve di caratterizzazione ottenute a diverse velocità di scansione in NaOH 0,1 M, per la Co/Al LDH depositata su Grafoil.

Riportando in grafico (Figura 19) la corrente anodica relativa al primo picco, in funzione della velocità di scansione del potenziale si ottiene una correlazione lineare nell'intervallo esaminato, con piccole deviazioni a basse velocità di scansione del potenziale, come atteso per un capacitore.

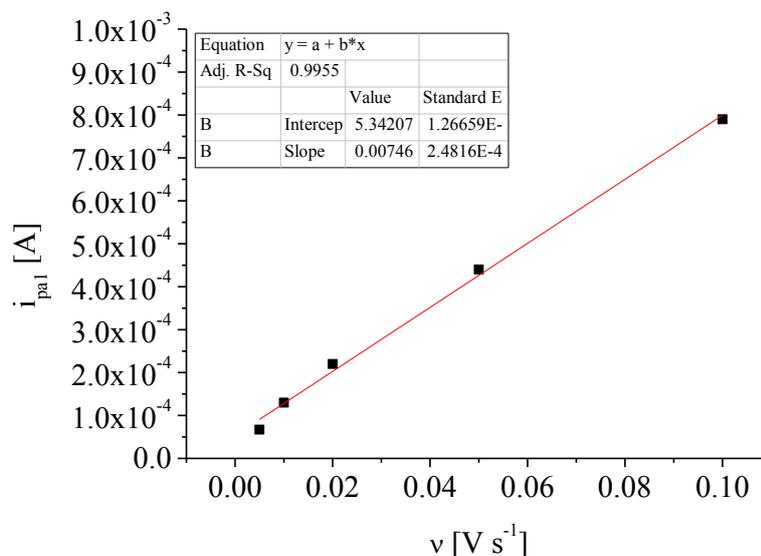


Figura 19: Andamento della corrente anodica relativa al primo picco (i_{pa1}) in funzione della velocità di scansione, ottenuta dai CV in Figura 18.

Per quanto riguarda la riproducibilità delle masse depositate per un certo tempo di sintesi, sono stati ottenuti risultati piuttosto soddisfacenti. Come si può notare dai dati riportati in tabella 3, relativi ai valori di massa ottenuti pesando i gli elettrodi prima e dopo la deposizione ($t = 30$ s), i valori ottenuti sono molto simili tra loro.

Si è deciso quindi di studiare la correlazione tra il tempo di sintesi e la massa ottenuta sull'elettrodo e di utilizzare i dati ottenuti per determinare la capacità specifica dei materiali.

Elettrodo	Peso iniziale	Peso finale	Deposito
	[mg]	[mg]	[mg]
A	36,242	36,276	0,034
B	34,934	34,969	0,035
C	35,935	35,969	0,034
D	34,562	34,598	0,036
E	35,669	35,707	0,038

Tabella 3 Masse dei depositi di LDH di Co/Al su elettrodi di grafite.

Per studiare la possibile correlazione tra il tempo di deposizione e la massa ottenuta, sono stati preparati diversi campioni depositando le LDH per i seguenti tempi: 30, 60, 90 e 120 s. Il grafico in Figura 20 dimostra come la massa delle LDH sia direttamente proporzionale al tempo di deposizione. Non sono stati presi in considerazione tempi di deposizione di durata superiore a 120 s in quanto, oltre tale tempo, si osserva un distacco spontaneo del deposito dal supporto a causa dell'elevato spessore del film, che peggiora le proprietà meccaniche e l'adesione alla superficie elettrodica del materiale.

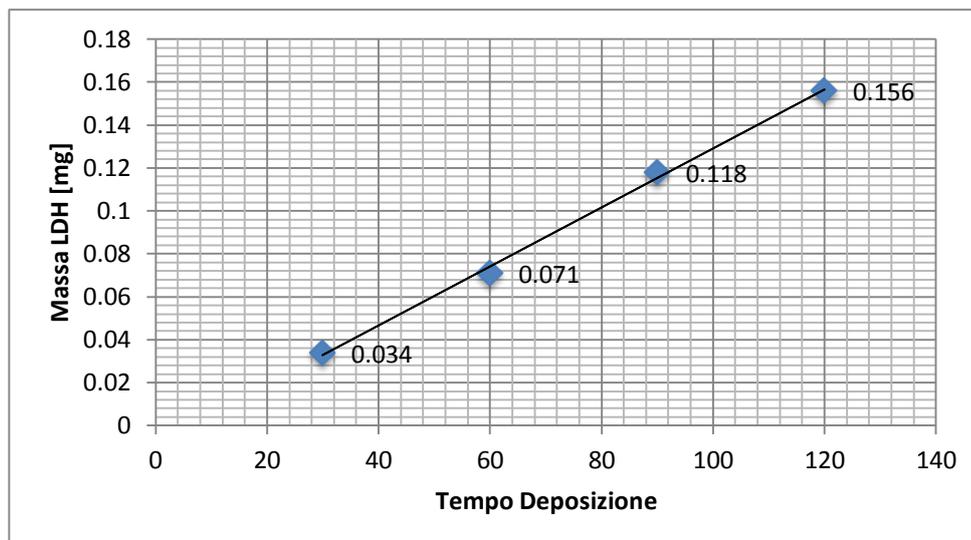


Figura 20: Variazione della massa in funzione di diversi tempi di deposizione (30, 60, 90 e 120 s) della Co/Al LDH.

4.4.2 Caratterizzazione elettrochimica della Co/Fe LDH su Grafoil e correlazione tra massa e tempi di deposizione

Successivamente sono state caratterizzate le LDH a base di Co e Fe, depositate sull'elettrodo in GRAFOIL GTJ®. Come visto in precedenza, è stata trovata una procedura semplice che permette di ottenere risultati ripetibili. In Figura 21 è mostrato il CV della corrente media ottenuta dalle caratterizzazioni dei campioni depositati per 30 s.

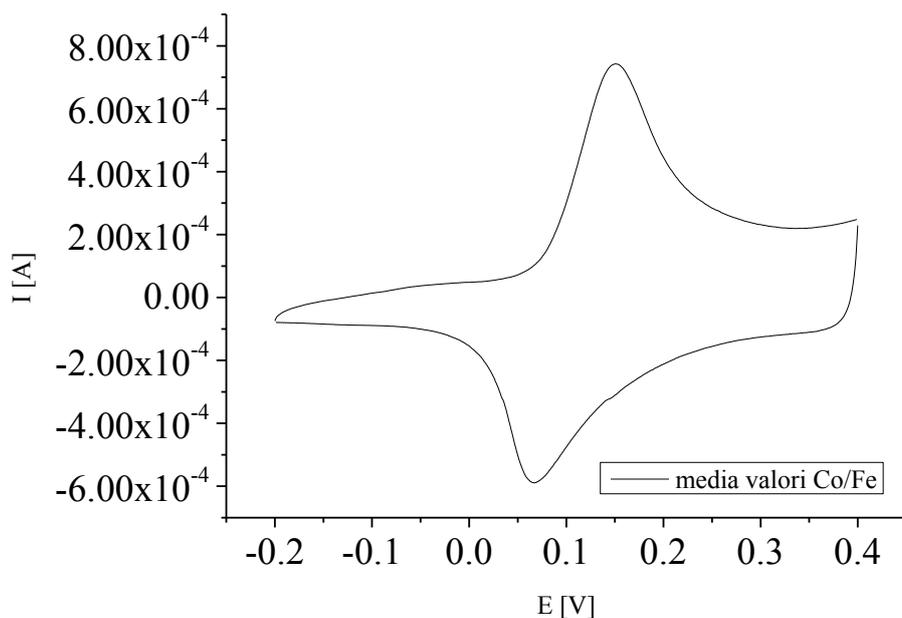


Figura 21: CV di caratterizzazione di LDH Co/Fe su Grafoil, tempo deposizione: 30 s in NaOH 0,1 M. Velocità di scansione: 0,02 V/s.

Anche la caratterizzazione CV della Co/Fe LDH depositata per tempi maggiori (120 s), mostrata in Figura 22, ha dato risultati soddisfacenti in termini di correnti elevate e buona stabilità durante i cicli.

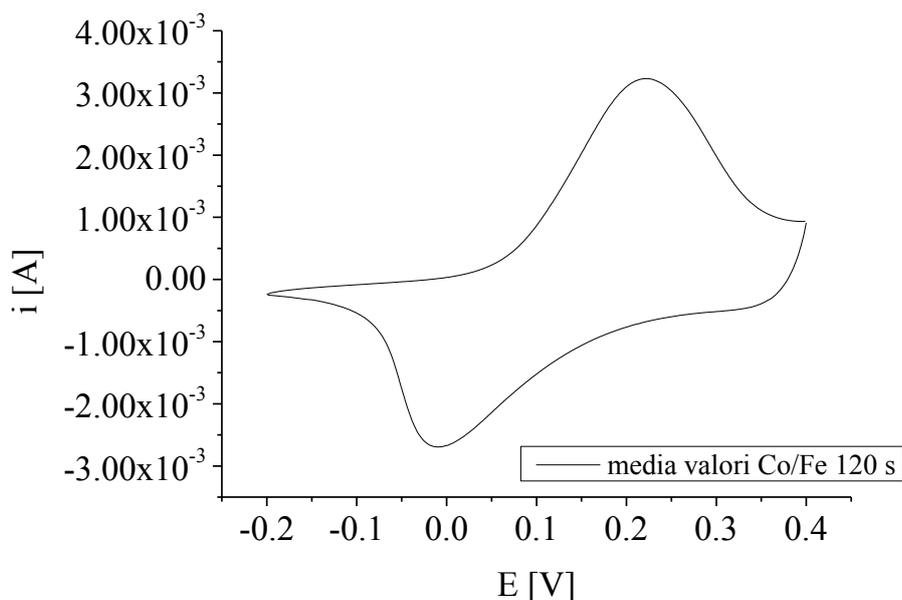


Figura 22: CV di caratterizzazione di Co/Fe LDH su Grafoil, tempo deposizione: 120 s, in NaOH 0,1 M. Velocità di scansione: 0,02 V/s.

La Figura 23 mostra i voltammogrammi ottenuti per la Co/Fe LDH depositata su Grafoil alle seguenti velocità di scansione: 0,001, 0,005, 0,01, 0,05 e 0,1 V/s, nella finestra di potenziale da -0,20 a +0,40 V. I voltammogrammi mostrano come, anche in questo caso, la corrente dei picchi aumenta all'aumentare della velocità di scansione. In questo caso, però riportando in grafico la corrente di picco anodica in funzione della velocità di scansione del potenziale (Figura 24) non si ottiene una correlazione lineare, bensì la corrente è proporzionale alla radice quadrata della velocità di scansione del potenziale (Figura 25): ciò indica che in questo caso prevale la reazione faradica di ossidoriduzione del cobalto e la corrente segue la dipendenza teorica attesa (equazione di Randles-Sevcik $I_P = 2,686 \cdot 10^5 \cdot z^{3/2} AD^{1/2} Cv^{1/2}$).

Notiamo inoltre come le curve registrate caratterizzando l'elettrodo con la Co/Fe LDH interessano una finestra di potenziale maggiore, indicando un comportamento capacitivo in un ΔV più ampio rispetto alla Co/Al LDH.

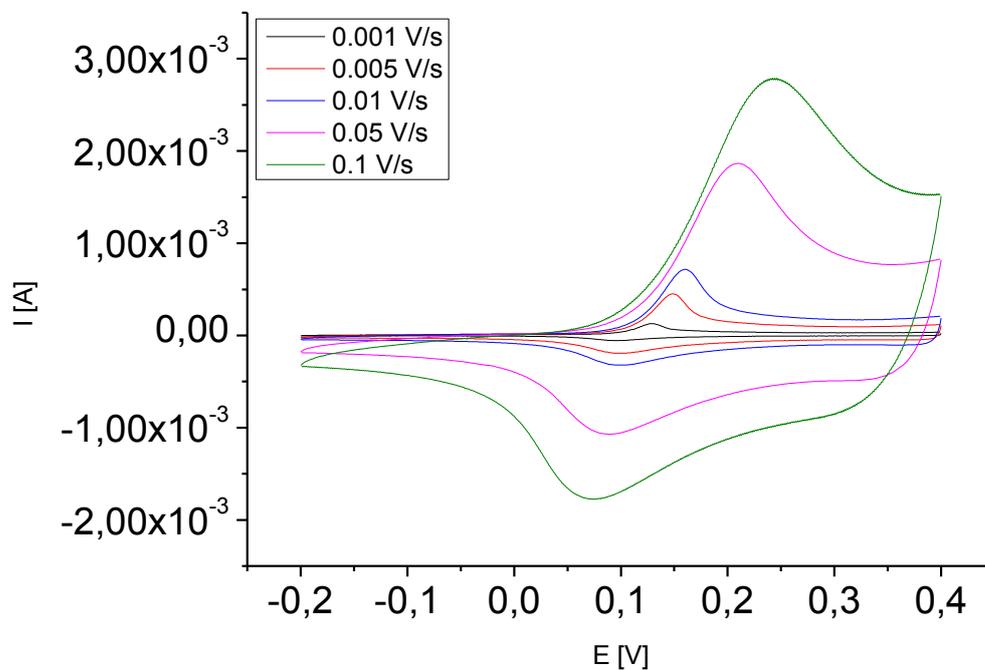


Figura 23: Confronto curve di caratterizzazione registrate in NaOH 0,1 M a diverse velocità di scansione, per un elettrodo Grafoil modificato con la Co/Fe LDH.

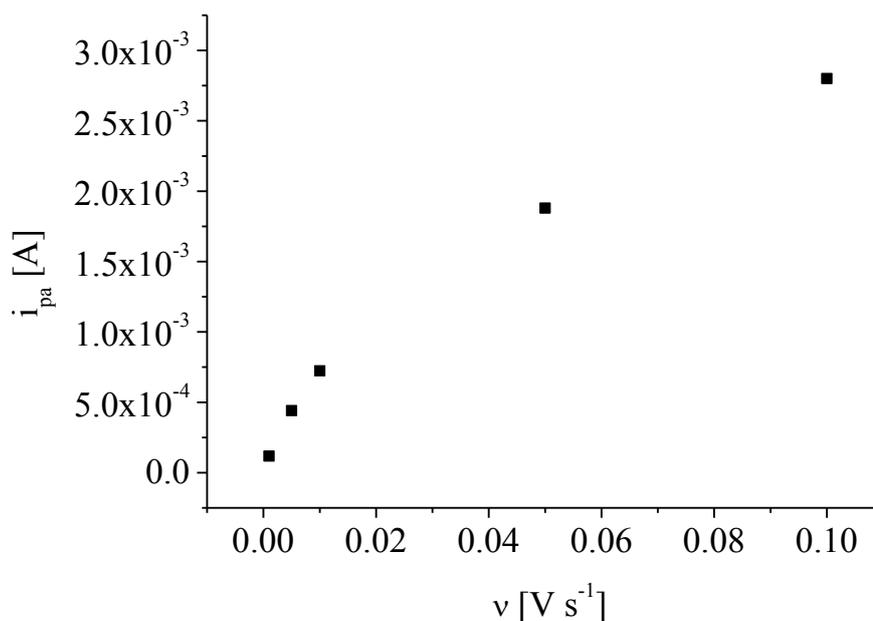


Figura 24: Andamento della corrente di picco anodica in funzione della velocità di scansione del potenziale.

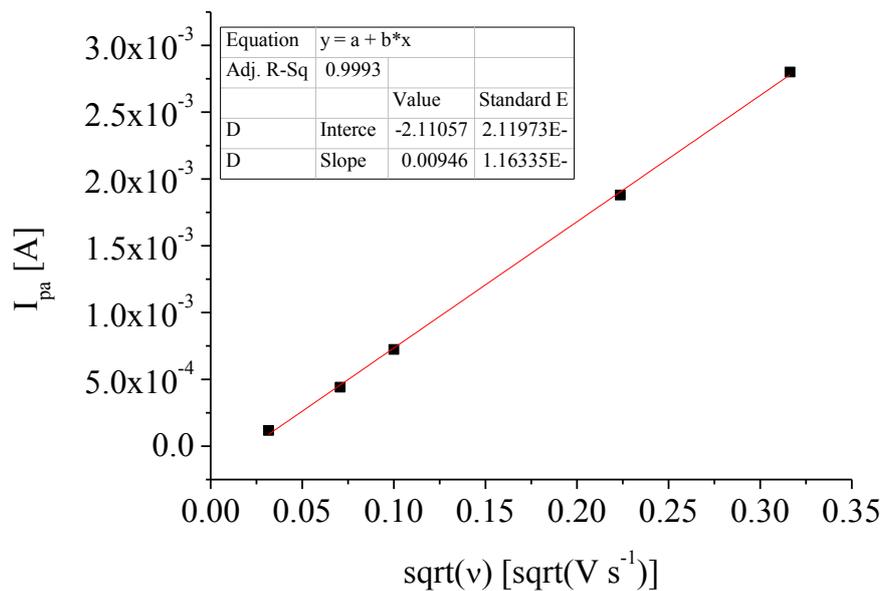


Figura 25: Andamento della corrente di picco anodica in funzione della radice quadrata della velocità di scansione del potenziale.

Anche per le Co/Fe LDH, è stata studiata la correlazione tra il tempo di deposizione e la massa ottenuta. Come si osserva in Figura 26 la massa delle LDH è risultata anche in questo caso direttamente proporzionale al tempo di deposizione.

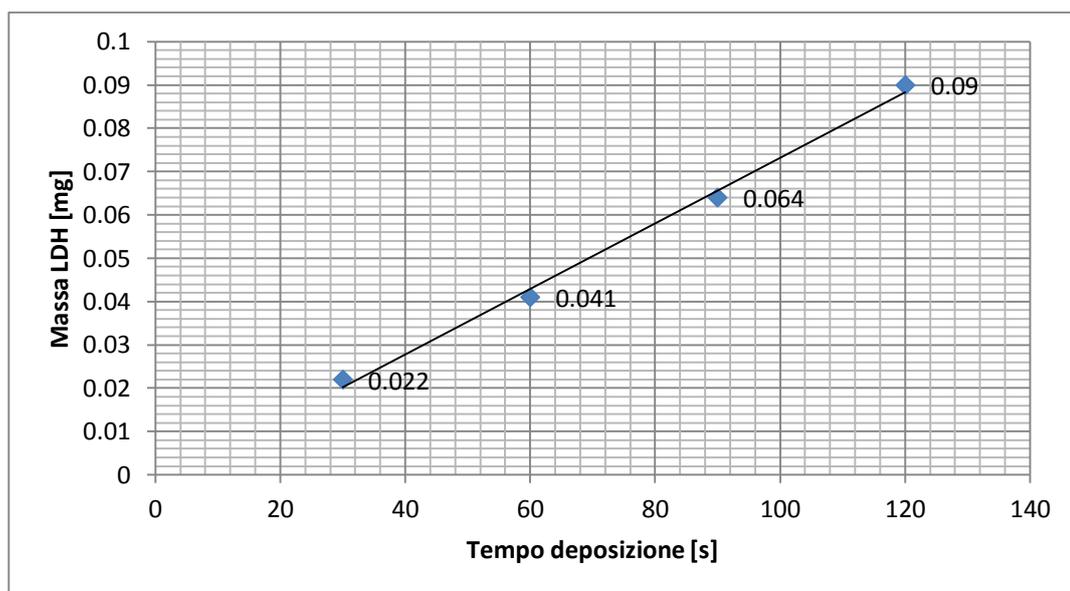


Figura 26: Variazione della massa di Co/Fe LDH in funzione di diversi tempi di deposizione: 30, 60, 90 e 120 s.

4.4.3 Calcolo della capacità specifica delle LDH dai CV

Dato che la carica accumulata nel materiale è in relazione con l'area sottesa dalla curva registrata in CV, la capacità specifica degli elettrodi modificati con le due LDH è stata calcolata dai voltammogrammi utilizzando la seguente equazione [***]:

$$C_s = \frac{I}{v \cdot m} \quad (1)$$

In cui I (A) è la corrente, m (g) è la massa elettrodepositata e v è la velocità di scansione (V/s).

Per considerare valori di massa precisi nel calcolo della capacità specifica media dei materiali, sono stati calcolati la deviazione standard sulle misure di massa e l'errore sulla media. I valori ottenuti per la Co/Al LDH sono riportati in tabella 4.

Elettrodo	Peso iniziale [mg]	Peso finale [mg]	Deposito [mg]	Err. [mg]
A	36,242	36,276	0,034	0,001
B	34,934	34,969	0,035	0,001
C	35,935	35,969	0,034	0,001
D	34,562	34,598	0,036	0,001
E	35,669	35,707	0,038	0,001
Media			0,0354	0,000748
Dev. STD			0,0016733	

Tabella 4 Media ed errore su valori acquisiti dalle masse della Co/Fe LDH depositata su elettrodi di grafite.

Applicando le giuste semplificazioni ed approssimazioni avremo:

Media		0,035	Err	0,001
Dev. Standard		0,0017		

Tabella 5 Media ed errori approssimati su masse dei depositi LDH di Co/Al su elettrodi grafite.

Considerando le masse calcolate e la velocità di scansione $v = 0,02$ V/s, la capacità specifica dell'elettrodo modificato con la Co/Al LDH risultava 895 F/g nel caso dell'LDH sintetizzata per 30 s e 934 F/g per quella sintetizzata per 120 s.

Per quanto riguarda la Co/Fe LDH, i valori delle masse ottenute per diverse deposizioni e i rispettivi errori sono riportati in Tabella 6.

Elettrodo	Peso iniziale	Peso finale	Deposito	Err.
	[mg]	[mg]	[mg]	[mg]
A	34,352	34,371	0,019	0,001
B	33,894	33,916	0,022	0,001
C	33,756	33,777	0,021	0,001
D	34,582	34,603	0,021	0,001
E	33,748	33,771	0,023	0,001
Media			0,0212	0,000992
Dev. STD			0,00148324	

Tabella 6 Media ed errore su valori acquisiti dalle masse della Co/Fe LDH depositata su elettrodi di grafite.

La capacità specifica della Co/Fe LDH su grafite è stata calcolata anche in questo caso dall'equazione (1), considerando la corrente nell'intervallo di potenziale 0.0-0.35 V e le masse precedentemente stimate. I valori di capacità specifica ottenuti per le LDH depositate per 30 e 120 s di deposizione sono stati rispettivamente 1230 e 1250 F g⁻¹.

4.4.4 Calcolo delle capacità specifiche delle LDH dai cicli di carica e scarica

La capacità specifica delle due LDH, depositate per 30 e 120 s, è stata calcolata anche dai cicli di carica e scarica, eseguiti in NaOH 0,1 M in una finestra di potenziale stabile, utilizzando la seguente formula [21]:

$$C_s = \frac{I \cdot \Delta t}{m \cdot \Delta V} \quad (2)$$

In cui I (A) rappresenta la corrente di carica o scarica, m (g) è la massa dell'LDH, Δt (s) e ΔV (V) sono rispettivamente, il tempo totale di carica o scarica e la caduta di potenziale. I cicli di carica e scarica sono stati eseguiti alla densità di corrente di 0.5 A/g e la finestra di potenziale considerata è stata 0-0.50 V per la Co/Al e 0-0.40 V per la Co/Fe LDH.

Al termine degli esperimenti galvanostatici sono stati nuovamente registrati i CV per confrontare le correnti finali con quelle registrate per le stesse LDH appena depositata e valutare così la degradazione del materiale.

In Figura 27 sono mostrati gli andamenti della capacità specifica e dell'efficienza coulombica durante i cicli di carica e scarica per la Co/Al LDH depositata per 30 s.

Solitamente, il confronto tra sistemi differenti viene fatto sulla base della potenza specifica (densità di potenza): potenza per unità di peso [W/Kg] oppure per unità di volume [W/dm³]. Nel nostro caso però, facciamo riferimento a dei sistemi ricaricabili, dunque la capacità di ricarica viene valutata in termini di efficienza coulombiana:

$$\varepsilon_{coul} = \frac{\int_0^t i_{scar} dt}{\int_0^t i_{car} dt} \quad (3)$$

Come si può osservare, la capacità specifica di carica e di scarica diminuisce rapidamente fino ad arrivare a 55 F/g dopo 35 cicli. La diminuzione di tali valori è dovuta principalmente alla scarsa resistenza meccanica del materiale, che durante i cicli si degrada e si allontana dal supporto.

Viceversa l'efficienza coulombica aumenta nei primi 15 cicli passando dal 60% iniziale a valori compresi tra 90 e 100%.

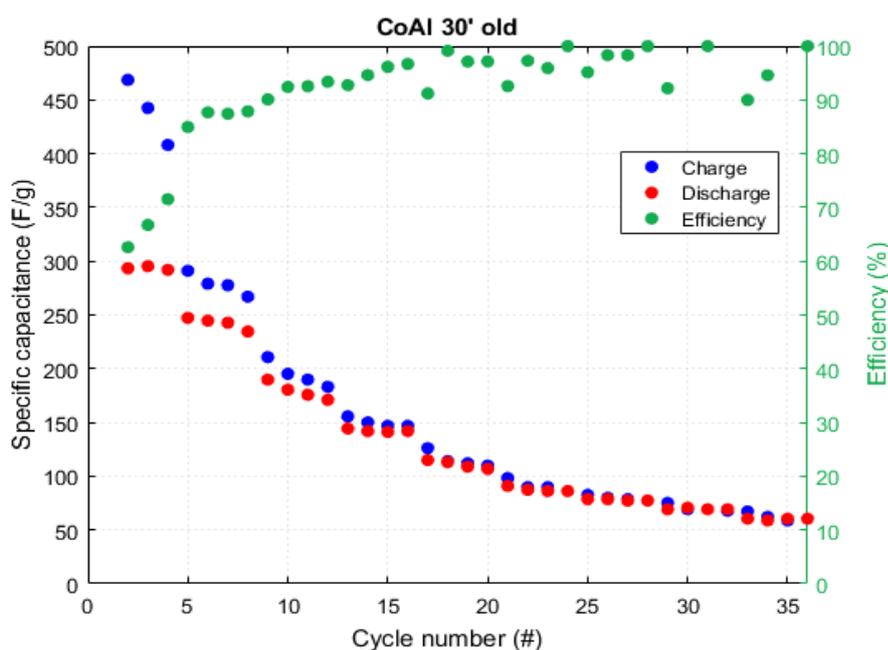


Figura 27: Cicli di carica/scarica ottenuti per un elettrodo modificato con la Co/Al LDH (t. deposito = 30 s), in NaOH 0,1 M.

La diminuzione del materiale e dei centri attivi è confermata anche dai voltammogrammi eseguiti subito dopo i cicli di carica scarica, infatti, dal paragone con i CV registrati per la stessa LDH appena depositata (Figura 28), si osserva che la corrente dopo i cicli è diminuita circa dell'80%.

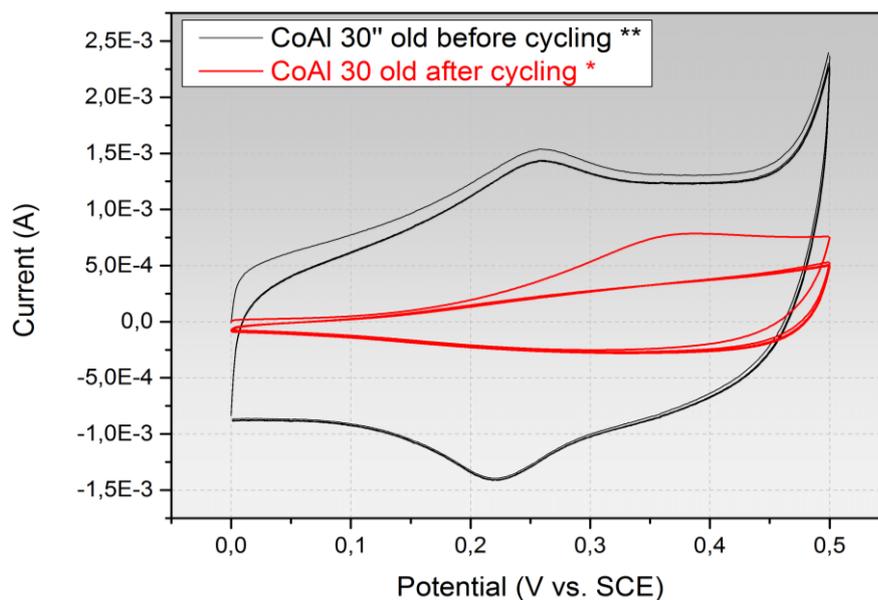


Figura 28: Confronto tra i CV ottenuti in NaOH 0,1 M per la Co/Al LDH (depositata per 30 s) appena sintetizzata (curva nera), e successivamente ai cicli di carica/scarica (curva rossa). $v = 0,002$ V/s.

Nel caso della Co/Al LDH sintetizzata per 120 s, si è osservato che durante i cicli galvanostatici il materiale si degrada in misura maggiore rispetto a quella sintetizzata per 30 s, infatti registrando i CV dopo i cicli di carica/scarica (Figura 29) si osserva che la corrente tende a zero. Ciò indica che il materiale si è quasi completamente allontanato dal supporto a causa della scarsa resistenza meccanica dovuta all'elevato spessore.

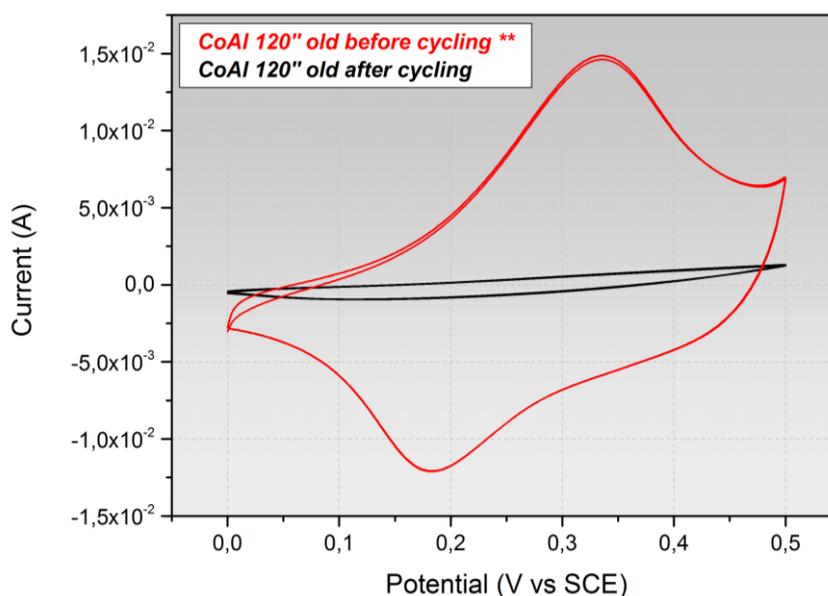


Figura 29: Confronto tra i CV ottenuti in NaOH 0,1 M per la Co/Al LDH (depositata per 120 s) appena sintetizzata (curva nera), e successivamente ai cicli di carica/scarica (curva rossa). $v = 0,002$ V/s.

Per quanto riguarda la Co/Fe LDH depositata per 30 s, dai cicli di carica e scarica è risultata una capacità specifica iniziale più alta di quella ottenuta per la Co/Al (Figura 30). Anche in questo caso la stabilità è scarsa, infatti la capacità diminuisce rapidamente nei primi 25 cicli, per poi stabilizzarsi a valori intorno a 10 F/g. L'efficienza coulombica è piuttosto alta fin dai primi cicli.

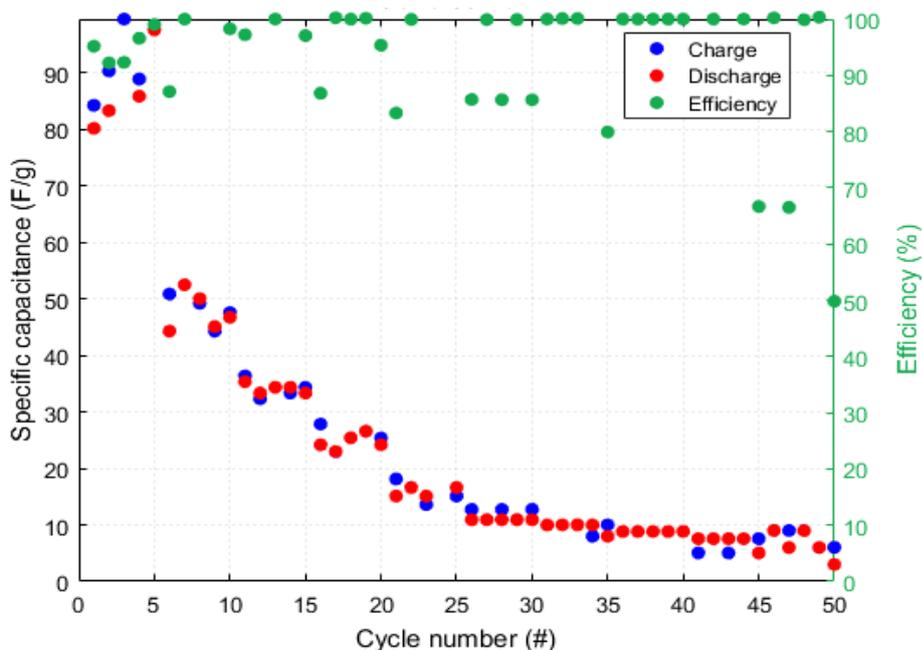


Figura 30: Cicli di carica/scarica ottenuti per un elettrodo modificato con la Co/Fe LDH (t. deposito = 30 s), in NaOH 0,1 M.

In Figura 31 è mostrato il confronto tra un voltammogramma ottenuto per la Co/Fe LDH successivamente ai cicli di carica scarica e quello iniziale. Dopo i cicli si osserva una diminuzione di corrente leggermente inferiore rispetto a quanto osservato per la Co/Al LDH ottenuta per lo stesso tempo di sintesi.

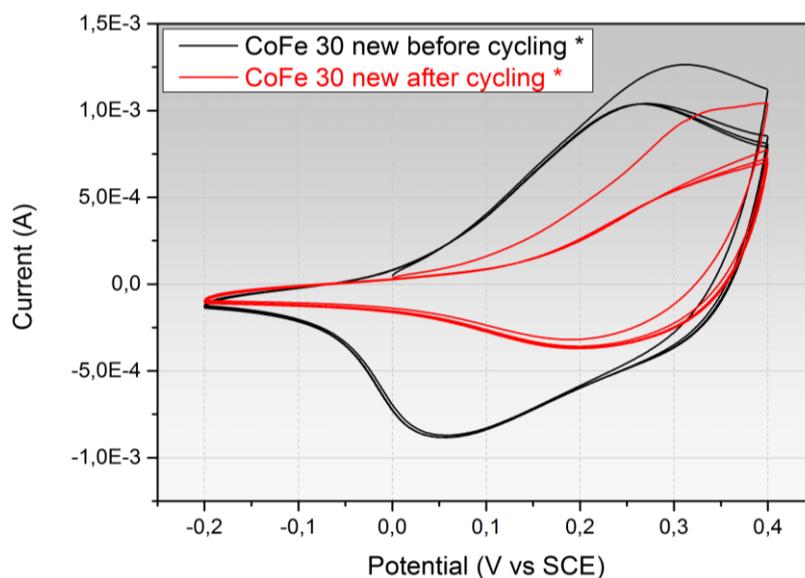


Figura 31: Confronto tra i CV ottenuti in NaOH 0,1 M per la Co/Fe LDH (depositata per 30 s) appena sintetizzata (curva nera), e successivamente ai cicli di carica/scarica (curva rossa). $v = 0,002$ V/s.

In Figura 32 è mostrato l'andamento della capacità specifica e dell'efficienza coulombica durante i cicli di carica e scarica per la Co/Fe LDH depositata per 120 s.

La capacità specifica ottenuta eseguendo i cicli di carica e scarica risulta inizialmente molto maggiore (circa tre volte) rispetto di quella ottenuta per l'LDH depositata per 30 s, ma anche in questo caso decresce rapidamente con i cicli. L'efficienza coulombica risulta elevata fin dai primi cicli (tra 90 e 100%).

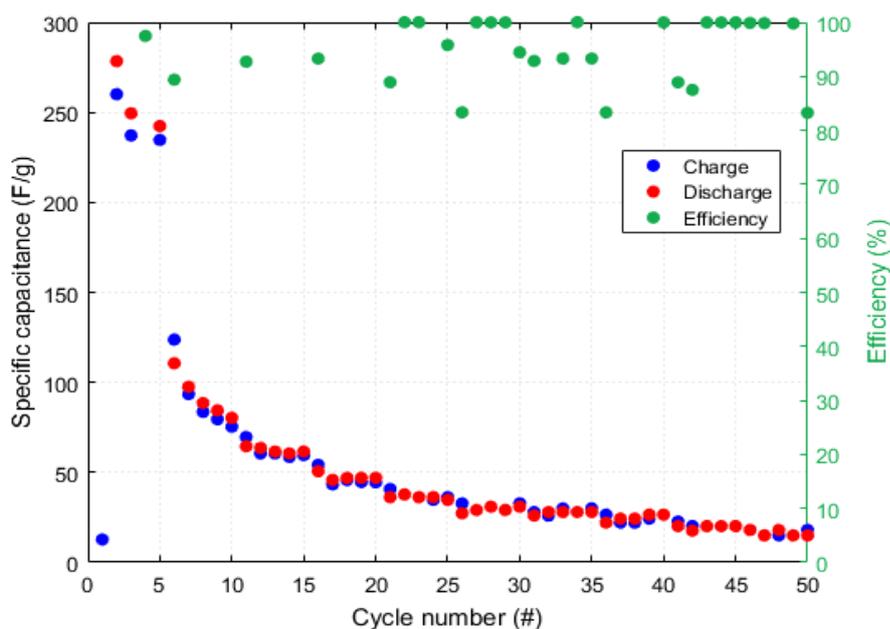


Figura 32: Cicli di carica/scarica ottenuti per un elettrodo modificato con la Co/Fe LDH (t. deposito = 120 s), in NaOH 0,1 M.

Per un tempo di deposizione di 120 s, la Co/Fe LDH sembra essere meccanicamente più stabile rispetto alla Co/Al, che si solleva dal supporto anche semplicemente immergendola in acqua. Dai CV registrati prima e dopo i cicli (Figura 33) si osserva che dopo 50 cicli la corrente è ancora circa il 60% di quella iniziale.

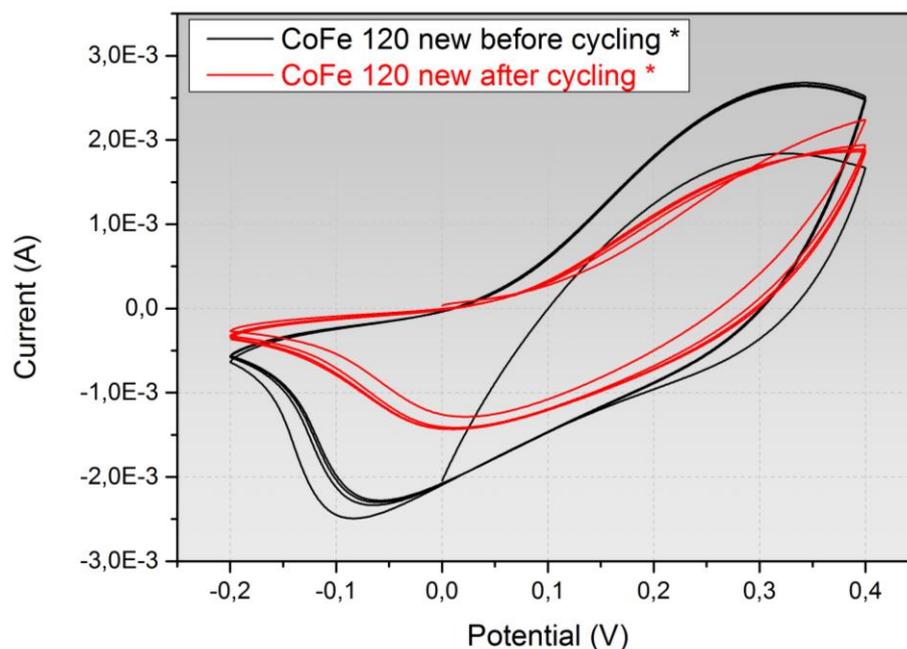


Figura 33: Confronto tra i CV ottenuti in NaOH 0,1 M per la Co/Fe LDH (depositata per 120 s) appena sintetizzata (curva nera), e successivamente ai cicli di carica/scarica (curva rossa). $v = 0,02$ V/s.

Queste prove indicano che entrambe le LDH potrebbero essere utilizzate nel campo dei capacitori in quanto possiedono valori di capacità specifica elevata ma ai fini di un loro utilizzo pratico è opportuno migliorare la stabilità meccanica dei depositi, infatti, dopo aver eseguito pochi cicli la capacità diminuisce drasticamente a causa della scarsa adesione del materiale elettroattivo al supporto elettrodico.

4.4.5 Caratterizzazione morfologica e strutturale delle LDH

Per studiarne la morfologia, i film depositati sono stati analizzati al microscopio elettronico SEM.

Le immagini SEM, mostrate in Figura 34, mostrano una distribuzione piuttosto omogenea del film, sia per quanto riguarda i depositi di Co/Fe, sia per quanto riguarda quelli di Co/Al LDH.

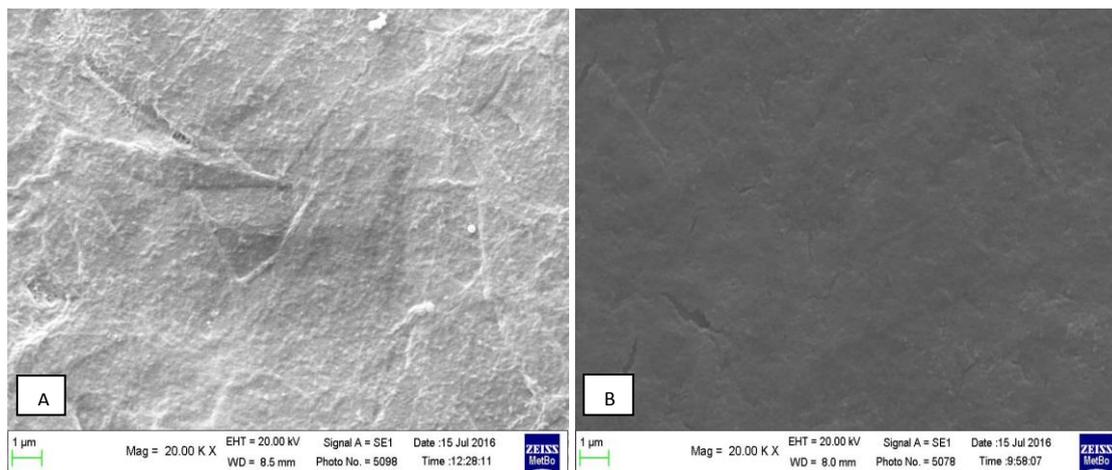


Figura 34: Immagini SEM della Co/Al (A) e Co/Fe LDH (B) elettrosintetizzate su grafite.

Le analisi condotte sui campioni ottenuti per un tempo di deposizione di 60 s mostrano una superficie rugosa e, per i depositi di Co/Al, si osserva la presenza di agglomerati sferici sulla superficie.

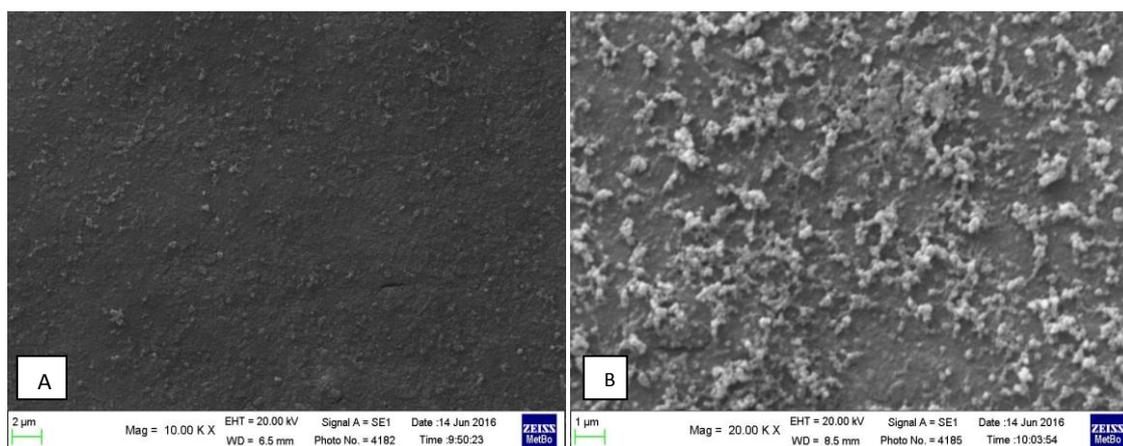


Figura 35 Immagini SEM delle LDH elettrosintetizzate per ... s su grafite: Co/Al (A) e Co/Fe(B).

Le deposizioni della Co/Fe LDH per un tempo di 120 mostrano una morfologia diversa infatti, come mostrato in Figura 36, si notano sulla superficie delle crepe le quali da un lato permettono una maggior diffusione della soluzione elettrolitica all'interno del deposito ma dall'altro sono causa dell'instabilità meccanica del deposito stesso.

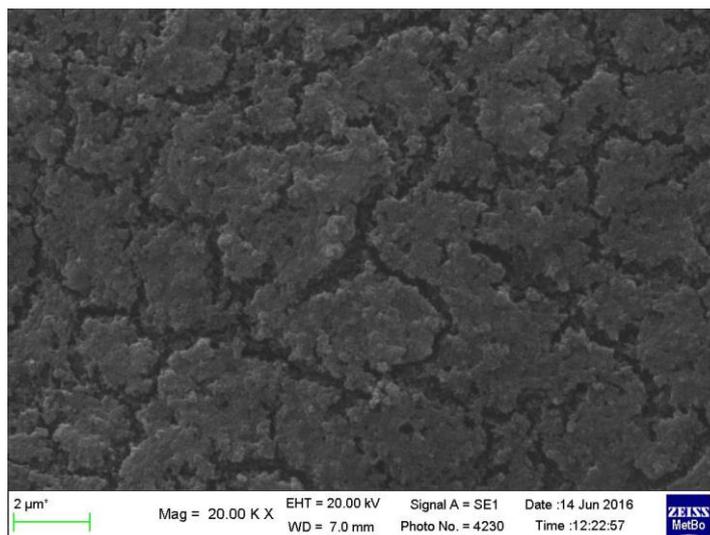


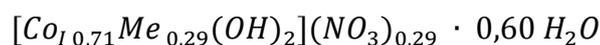
Figura 36: Immagine SEM della Co/Fe LDH elettrosintetizzata su grafite per 120 s.

Sono state inoltre acquisite caratterizzazioni EDS dalle quali è stato stimato il rapporto tra il metallo bivalente e quello trivalente nelle LDH:

$$Co/Al \text{ Rapporto } M(II)/M(III) \sim 2.5:1$$

$$Co/Fe \text{ Rapporto } M(II)/M(III) \sim 2.5:1$$

Confermando la seguente formula di struttura del materiale:



Allo scopo di verificare la struttura degli LDH sono state condotte analisi XRD. In Figura 37 sono riportate le analisi condotte direttamente sui campioni di Grafoil sui quali è stato depositato il nostro LDH.

Gli spettri XRD mostrano principali riflessi tipici della fase idrotalcitica (003) con picchi piuttosto allargati che indicano una scarsa cristallinità del materiale. Tale caratteristica è tipica delle LDH sintetizzate per via elettrochimica a causa dei rapidi tempi di deposizione. Dato che la Co/Al LDH mostra riflessi leggermente più stretti e definiti, si evince che durante la sintesi si riescano a formare domini cristallini di dimensioni maggiori rispetto a quanto accade per la Co/Fe LDH.

I picchi relativi alla Co/Al sono centrati a valori di angolo leggermente più bassi rispetto alla Co/Fe LDH, indicando una lieve contrazione della distanza interstrato nel caso di quest'ultima. La distanza interstrato risulta 0.75 nm nel caso della Co/Fe 0.85 nm nel

caso della Co/Al LDH, valori compatibili con le dimensioni dei raggi ionici dei cationi Fe^{3+} e Al^{3+} .

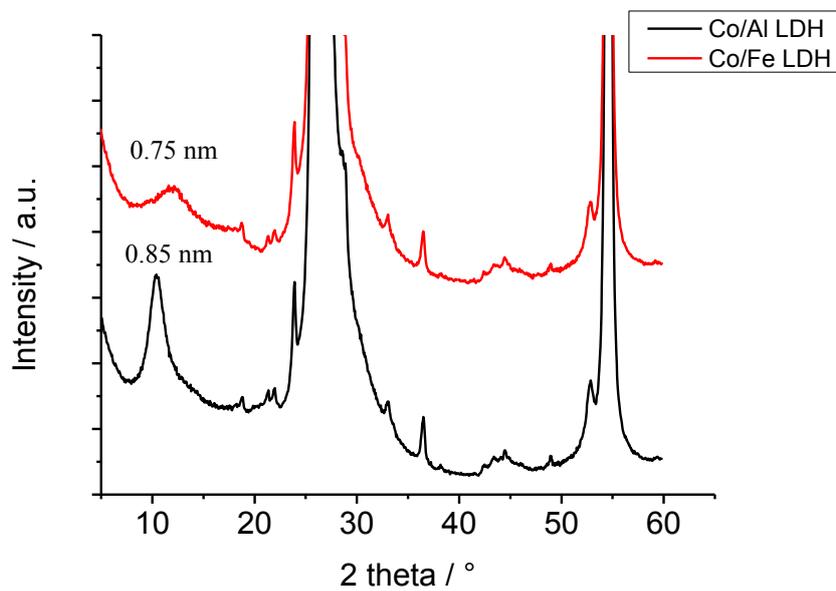


Figura 37: Caratterizzazione XRD dei depositi LDH di Co/Al e Co/Fe.

5. Conclusioni

Il lavoro da me svolto durante questo periodo di tirocinio ha avuto come scopo quello di trovare dei supporti, sui quali elettrodepositare LDH di Co/Fe e Co/Al, idonei all'utilizzo come pseudo-capacitori (dunque economici e flessibili).

Il primo supporto che ho studiato, grafite supportata su di un foglio plastico si è rivelato un ottimo supporto per la deposizione ma la necessità di una pulizia mediante abrasione meccanica rende impossibile ottenere risultati ripetibili. Tale passaggio è purtroppo necessario in quanto la superficie di grafite è molto liscia e lucida ed è necessario aumentare la rugosità della superficie. I tentativi da noi eseguiti per rendere l'abrasione omogenea hanno portato un notevole miglioramento, ma non abbastanza da poter procedere con le successive prove di caratterizzazione.

Le spugne RCV e NiFoam, hanno come caratteristica l'elevata porosità e, dunque, superficie esposta. Tale caratteristica permette di ottenere notevoli quantità di deposito, (riscontrabili dalla misura della corrente registrata nei voltammogrammi di caratterizzazione). Anche in questo caso però si sono ottenuti risultati poco ripetibili proprio a causa della natura porosa dei supporti. L'elettrodo ottenuto dal foglio di Grafoil ha fornito ottimi risultati in quanto la superficie è naturalmente porosa, e non necessita di un preliminare trattamento di abrasione meccanica. Sono stati ottenuti depositi di Co/Al e Co/Fe caratterizzati da una buona riproducibilità e, dalle caratterizzazioni eseguite, è stata calcolata la capacità specifica riportata in tabella 7:

	Tempo deposizione 30"	Tempo deposizione 120"
Co/Al	895 F/g	934 F/g
Co/Fe	1230 F/g	1250F/g

Tabella 7 Riepilogo delle capacità specifiche per LDH di Co/Fe e Co/Al, per tempi di deposizione di 30" e 120 s.

Tali valori sono molto elevati se confrontati con dati di letteratura e si è proceduto ad effettuare cicli di carica/scarica per valutare un utilizzo pratico dei dispositivi ottenuti nel campo dei supercapacitori.

Entrambi i depositi dopo alcuni cicli di carica/scarica vanno incontro a degradazione meccanica, che porta il distacco del deposito dal supporto. Questo fenomeno è stato

osservato con maggior intensità sui campioni dove il processo di deposizione è durato 120". I campioni con deposito di Co/Fe hanno però dimostrato una resistenza maggiore rispetto quelli di Co/Al per cui dopo i cicli di carica scarica, la capacità specifica aveva raggiunto valori molto bassi.

Le immagini del SEM mostrano depositi uniformi per deposizioni di 30 s, e confermano una struttura irregolare e caratterizzata da numerose crepe per i depositi ottenuti per 120 s che causa un facile distacco dal supporto. Una deposizione più lunga migliora dunque la risposta dell'elettrodo ma compromette l'integrità strutturale del deposito.

Infine le immagini XRD ci confermano [14] la struttura del nostro deposito LDH.

La tecnica XRD ha il forte svantaggio che picchi di diffrazione sufficientemente chiari vengono osservati solo se la struttura cristallina è piuttosto ordinata e le particelle sono sufficientemente grandi. Non è infatti possibile utilizzare la tecnica XRD per studiare particelle troppo piccole o amorfe, quindi non è mai possibile escludere che altre fasi, oltre a quelle visibili nel diffrattogramma, siano in realtà presenti nel campione in analisi.

6. Bibliografia

- [1] Y. Vlamidis, E. Scavetta, M. Gazzano, D. Tonelli, Iron vs Aluminum Based Layered Double Hydroxides as Water Splitting Catalysts. *Electrochim. Acta* 173 (2015) 67.
- [2] F. Cavani, F. Trifirb, A. Vaccari, Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications, *Catal. Today* 11 (1991) 173-301
- [3] Q. Wang, L. Jiao, H. Du, Y. Wang, H. Yuan, Fe₃O₄ nanoparticles grown on graphene as advanced electrode materials for supercapacitors, *J. Power Sources* 245 (2014) 101-106.
- [4] T. Stimpfling, F. Leroux, Supercapacitor-type behavior of carbon composite and replica obtained from hybrid layered double hydroxide active container, *Chem. Mater.* 22 (2010) 974-987
- [5] Legrouri, A., Lakraimi, M., Barroug, A., De Roy, A., & Besse, J. P. (2005). Removal of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetate from water to zinc–aluminium–chloride layered double hydroxides. *Water Research*, 39, 3441–3448. DOI: 10.1016/j.watres.2005.03.036.
- [6] E. Scavetta, B. Ballarin, C. Corticelli, I. Gualandi, D. Tonelli, V. Prevot, C. Forano, C. Mousty, An insight into the electrochemical behavior of Co/Al layered double hydroxide thin films prepared by electrodeposition, *J. Power Sources* 201 (2012) 360–367
- [7] A.J. Bard, T. Mallouk, in: “Molecular Design of Electrode Surfaces, Techniques of Chemistry Series”, Ed., R.W. Murray, vol. XXII, ch. 6, Wiley, New York, 1992.
- [8] S.M. Macha, A. Fitch, *Mikrochim. Acta*, 128, 1 (1998) and references therein.
- [9] Y. Liang, Y. Li, H. Wang, H. Dai, Strongly coupled inorganic/nanocarbon hybrid materials for advanced electrocatalysis, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 2013.
- [10] M. Gong, Y. Li, H. Wang, Y. Liang, J.Z. Wu, J. Zhou, J. Wang, T. Regier, F. Wei, H. Dai, An advanced Ni–Fe Layered Double Hydroxide electrocatalyst for water oxidation, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 8452.
- [11] J. Jiang, A. Zhang, L. Li, L. Ai, Nickel-cobalt layered double hydroxide nanosheets as high-performance electrocatalyst for oxygen evolution reaction, *J. Power Sources* 278 (2015) 445.
- [12] E. Scavetta, B. Ballarin, M. Gazzano, D. Tonelli, Electrochemical behaviour of thin films of Co/Al layered double hydroxide prepared by electrodeposition, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 1027.

- [13] E. Scavetta, B. Ballarin, M. Giorgetti, I. Carpani, F. Cogo, D. Tonelli, Electrodes modified by One-Step Electrosynthesis of Ni/Al-NO₃ Double Layered Hydroxide, *J. New Mater. Electrochem. Syst.* 7 (2004) 43.
- [14] D. Tonelli, E. Scavetta, M. Giorgetti, Layered-double-hydroxide-modified electrodes: electroanalytical applications, *Anal. Bioanal. Chem.* 405 (2013) 603
- [15] J. Wang, L. Wang, X. Chen, Y. Lu, W. Yang, Chemical power source based on layered double hydroxides, *J. Solid State Electrochem.* 19 (2015) 1933.
- [16] E. Scavetta, A. Casagrande, I. Gualandi, D. Tonelli, Analytical performances of Ni LDH films electrochemically deposited on Pt surfaces: Phenol and glucose detection, *J. Electroanal. Chem.* 722–723 (2014) 15.
- [17] I. Gualandi, E. Scavetta, Y. Vlamidis, A. Casagrande, D. Tonelli, Co/Al layered double hydroxide coated electrode for in flow amperometric detection of sugars, *Electrochim. Acta* 173 (2015) 67.
- [18] J.B. Raoof, F. Chekin, V. Ehsani, Cobalt oxide nanoparticle-modified carbon nanotubes as an electrocatalyst for electrocatalytic evolution of oxygen gas, *Bull Mater. Sci.* 38 (2015) 135.
- [19] I. Gualandi, A.G. Solito, E. Scavetta, D. Tonelli, Electrochemical pretreatment of Pt surface: modification with Co/Al layered double hydroxides for analytical applications, *Electroanal.* 24 (4) (2012) 857.
- [20] A. Faour, C. Mousty, V. Prevot, B. Devouard, A. De Roy, P. Bordet, E. Elkaim, C. Taviot-Gueho, Correlation among Structure Microstructure, and Electrochemical Properties of NiAl–CO₃ Layered Double Hydroxide Thin Films, *J. Phys. Chem. C* 116
- [21] E. Scavetta, M. Berrettoni, M. Giorgetti, D. Tonelli, Electrochemical characterisation of Ni/Al-X hydrotalcites and their electrocatalytic behaviour, *Electrochim. Acta*, 47, 2451 (2002).
- [22] E. Scavetta, B. Ballarin, C. Corticelli, I. Gualandi, D. Tonelli, V. Prevot, C. Forano, C. Mousty, An insight into the electrochemical behavior of Co/Al layered double hydroxide thin films prepared by electrodeposition, *J. Power Sources* 201 (2012) 360–367