

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

Elettrodi modificati con nanomateriali di carbonio: ottimizzazione della sintesi di idrossidi doppi a strati

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Lorenzo Mazzei

RELATORE

Chiar.mo Prof. Domenica Tonelli

CORRELATORE

Dott. Isacco Gualandi

Sessione III

Anno Accademico 2016-2017

INDICE

Abstract	1
Lista degli acronimi e delle abbreviazioni	2
Premessa.....	3
1. Introduzione	5
1.1. Glassy Carbon	8
1.1.1. Struttura e sintesi.....	8
1.1.2. Pulizia della superficie elettrodica.....	8
1.2. Grafene, Grafene Ossido e Grafene Ossido Ridotto	9
1.2.1. Grafene ossido	9
1.2.2. Grafene ossido ridotto	11
1.3. Nanotubi di carbonio	11
1.3.1. Sintesi	12
1.3.2. Purificazione.....	13
1.4. Idrossidi doppi a strati	14
1.4.1. Struttura.....	14
1.4.2. Sintesi	15
1.4.3. Caratterizzazione.....	16
1.4.4. Applicazioni	16
1.5. Tecniche Elettrochimiche	17
1.5.1. Cronoamperometria.....	19
1.5.2. Voltammetria Ciclica	19
1.5.3. Spettroscopia di Impedenza Elettrochimica.....	21
2. Scopo del Lavoro.....	22
3. Parte Sperimentale	23
3.1. Reagenti e Strumenti	23
3.1.1. Reagenti	23
3.1.2. Strumenti.....	23
3.2. Metodi.....	25
3.2.1. Preparazione delle soluzioni per la modifica degli elettrodi	25
3.2.2. Pulizia degli elettrodi di GC	25
3.2.3. Configurazioni degli elettrodi modificati.....	26

3.2.4.	Elettrodeposizione potenziostatica e caratterizzazione elettrochimica	27
3.2.5.	Elettrodeposizione galvanostatica e caratterizzazione elettrochimica	28
3.2.6.	Elettrodeposizione potenziodinamica e caratterizzazione elettrochimica	28
3.2.7.	Preparazione dei campioni per analisi XRD.....	28
3.2.8.	Misura dell'area superficiale elettrochimicamente attiva	29
3.2.9.	Preparazione dei campioni per analisi SEM-EDX.....	30
3.2.10.	Spettroscopia di impedenza elettrochimica.....	30
3.2.11.	Ossidazione del glucosio	30
3.2.12.	Prove di avvelenamento.....	31
3.2.13.	Misura della costante catalitica per l'ossidazione del glucosio.....	31
3.2.14.	Misura dell'attività catalitica nella reazione di evoluzione dell'ossigeno	31
4.	Risultati e Discussione	33
4.1.	Ottimizzazione dell'elettrodeposizione dell'LDH	33
4.2.	Caratterizzazione degli elettrodi modificati in potenziodinamica	45
4.2.1.	Caratterizzazione strutturale dell'idrossido doppio a strati	45
4.2.2.	Caratterizzazione morfologica degli elettrodi modificati	46
4.2.3.	Misura dell'area superficiale elettrochimicamente attiva	51
4.2.4.	Caratterizzazione mediante spettroscopia d'impedenza elettrochimica.....	52
4.3.	Applicazione sensoristica	56
4.3.1.	Sensibilità al glucosio	56
4.3.2.	Prove di avvelenamento.....	58
4.3.3.	Costante catalitica di ossidazione del glucosio.....	58
4.4.	Applicazione energetica	60
4.4.1.	Verifica della attività nella reazione di evoluzione di ossigeno	60
5.	Conclusioni	62
	Bibliografia.....	65

ABSTRACT

In questo lavoro di tesi è stato studiato l'effetto della presenza di nanomateriali a base di carbonio, come grafene e nanotubi, su elettrodi di GC, in varie configurazioni, nella sintesi dell'idrossido doppio a strati a base di nichel e alluminio. L'elettrodeposizione effettuata in modo potenziodinamico ha mostrato una maggiore riproducibilità ed elettroattività dei centri di nichel rispetto ad altri metodi di deposizione, come il metodo potenziostatico e il metodo galvanostatico. L'elettrodo modificato è stato caratterizzato strutturalmente e morfologicamente: dall'analisi XRD è stato identificato il pattern idrotalcitico e all'analisi SEM si è osservato un ricoprimento omogeneo e adeso, tranne che per le configurazioni bilayer. È stata effettuata una caratterizzazione elettrochimica per valutare l'area elettroattiva, che è risultata significativamente incrementata in presenza di specie grafenica, e la resistenza al trasferimento di carica, che è risultata minore in presenza dei nanomateriali. Gli elettrodi modificati sono stati infine impiegati in applicazioni pratiche, come la rivelazione del glucosio e lo sviluppo di ossigeno molecolare.

In this thesis work, it has been studied the effect of carbonaceous nanomaterials like graphene and nanotubes on GC electrodes, in various configurations, to perform the synthesis of the layered double hydroxide of nickel and aluminium. The potentiodynamic electrodeposition was found more efficient as to Ni centres electroactivity and more reproducible than potentiostatic or galvanostatic electrodeposition. It has been performed a structural characterization by means of XRD analysis (which confirmed the typical hydrotalcitical pattern) and a morphological characterization by means of SEM analysis, from which it was observed a homogeneous and well adherent coating, except for the bilayer configurations. It was carried out an electrochemical characterization to evaluate the electroactive surface area, that was found to be significantly increased in the presence of graphene, and the charge transfer resistance, that was lower when the nanomaterials were present. The modified electrodes were then tested in practical applications like the glucose determination and the oxygen evolution reaction.

LISTA DEGLI ACRONIMI E DELLE ABBREVIAZIONI

Nella tabella sottostante sono riportati gli acronimi e le abbreviazioni più frequenti in ordine alfabetico per facilitare la lettura.

<i>Acronimo o abbreviazione</i>	<i>Definizione estesa</i>
CA	Cronoamperometria
CME	Chemically Modified Electrode
CNTs	Carbon NanoTubes
CP	Cronopotenziometria
CPS	Sistemi cyber-fisici
CV	Cyclic Voltammetry
DMF	N,N-dimetilformammide
ECSA	Electrochemically Active Surface Area
EDX	Energy Dispersive X-ray
ERGO	Electrochemically Reduced Graphene Oxide
GC	Glassy Carbon
GO	Graphene Oxide
IoT	Internet of Things
LDH	Layered Double Hydroxide
LOD	Limit Of Detection
MWCNTs	Multi Walled Carbon NanoTubes
OCP	Open Circuit Potential
OER	Oxygen Evolution Reaction
RDCV	Rotating Disc Cyclic Voltammetry
RGO	Reduced Graphene Oxide
rpm	Revolution Per Minute
SEM	Scanning Electron Microscopy
SWCNTs	Single Walled Carbon NanoTubes
XRD	X-Ray Diffraction

PREMESSA

In un mondo governato sempre più dalla tecnologia, si è ormai alle porte di una nuova rivoluzione industriale, denominata Industria 4.0, nata in Germania da Henning Kagermann, Wolf-Dieter Lukas e Wolfgang Wahlster e, successivamente, espansasi a livello europeo [1].

Quella che viene definita come la quarta rivoluzione industriale indica una tendenza all'automazione che integra alcune nuove tecnologie produttive per migliorare le condizioni di lavoro e aumentare la quantità e la qualità produttiva degli impianti. Tutto si deve evolvere, diventare intelligente, smart: lo deve fare la produzione, lo devono fare i servizi e soprattutto deve farlo l'energia, con un occhio attento ai consumi energetici, creando sistemi più performanti e riducendo gli sprechi; principio questo riportato anche nei manifesti della Green Chemistry (6° regola che indica di ottimizzare l'efficienza energetica dei processi) e della Green Engineering (principio n. 4 che riguarda l'intensificazione, cioè la massimizzazione dell'efficienza di massa, energia, spazio e tempo).

La chiave di volta dell'Industria 4.0 sono i sistemi ciberfisici (CPS) ovvero sistemi fisici che sono strettamente connessi con quelli informatici e che possono interagire e collaborare con gli altri CPS. La loro parte fisica è rappresentata dai classici strumenti e macchine che ormai sono da anni nell'industria, ma che adesso vengono messi in comunicazione e in condizione di scambiare dati tra loro e con l'esterno, attraverso la parte cibernetica di questi sistemi. Questa rete di connessioni ricalca l'insieme di collegamenti stradali che mette in comunicazione realtà produttive e, infatti, per analogia si parla di infrastrutture dell'Internet delle Cose (Internet of Things, IoT), un'applicazione della rete che non mette in contatto persone con persone ma cose con cose, in modo che i dati estrapolabili da un certo fenomeno divengano informazioni e, quindi, strategie.

Il numero enorme di sistemi fisici potrà quindi generare una quantità ancora maggiore di dati: con il sistema operativo IoT MindSphere di Siemens si possono collegare motori, contatori, robot e sensori di ogni genere, con 800 milioni di potenziali connessioni e 50 milioni di contatori, solo per quanto riguarda i prodotti della stessa Siemens [2]. Questa marea di dati è elaborabile solo con tecniche di Big Data, con cui è possibile estrapolare, analizzare e mettere in relazione

un'enorme mole di dati eterogenei, strutturati e non, per scoprire i legami tra fenomeni diversi e prevedere quelli futuri.

Questa connessione "totale" potrebbe anche spaventare, pensando che tutto il sistema potrebbe essere oggetto di un attacco hacker in grado di rubare informazioni di interesse industriale o peggio recare danni a cose o persone: questo scenario è infatti quello su cui si basano film o serie TV, un esempio su tutti la serie "Mr. Robot".

L'origine di questa nuova filosofia parte quindi dagli oggetti da cui si possono trarre le informazioni, per esempio i sensori che possono essere sia fisici, per il controllo di temperatura e pressione, che chimici, per monitorare la presenza di un analita di interesse; c'è, quindi, un grande lavoro dietro alla ricerca dei materiali adatti e alla configurazione di tali sensori.

Martin Willcox, direttore del Big Data Centre of Excellence della Teradata Corporation, ribadisce il ruolo centrale dei dati ricavabili dai sensori [3], citando l'esempio di un operatore ferroviario europeo che riesce a prevedere i guasti ai suoi treni fino a 36 ore prima che questi si verifichino.

Un esempio su larga scala dell'uso di sensori e delle infrastrutture IoT è il progetto "South-to-North Water Diversion Project", il più costoso progetto ingegneristico al mondo che attraverso un sistema di canali permette di portare acqua dalle regioni meridionali della Cina a quelle, più aride, settentrionali. Parallelamente all'infrastruttura fisica, c'è quella dell'IoT che, grazie a una rete di oltre 100 mila sensori, per esempio per l'analisi in tempo reale della qualità dell'acqua, veglia sui canali e copre una distanza di 1.400 chilometri, monitorando anche i tratti inaccessibili all'uomo, come quelli interrati o in zone particolarmente impervie [4]. In questo lavoro di tesi si riporta la sintesi e l'ottimizzazione di un elettrodo modificato con un materiale che può trovare impiego sia in ambito sensoristico che in ambito energetico, essendo quindi utile a tutto quello che è stato trattato in questa premessa.

1. INTRODUZIONE

Gli elettrodi chimicamente modificati (CME) sono costituiti dai classici materiali conduttori usati in elettrochimica, quali metalli nobili (Pt, Au), Hg oppure a base di carbonio (esempi in figura 1), che vengono sottoposti a modifiche chimiche dell'interfaccia in modo da ottenere prestazioni migliori, differenti da quelle dell'elettrodo senza il modificante ("nudo").



Figura 1: Elettrodi di Pt, Au e glassy carbon

L'idea parte dalla volontà di voler limitare il fenomeno della perdita di prestazioni, a causa di impurezze presenti in soluzione, o di intermedi e/o prodotti delle reazioni faradiche che si possono adsorbire sull'elettrodo diminuendo l'area elettroattiva e, quindi, la corrente, modificando deliberatamente, secondo varie tecniche, la superficie elettrodica e ottimizzandone le prestazioni al fine dell'uso che se ne vuole fare: Royce W. Murray et al. nella seconda metà degli anni '70 danno il via a questo filone di ricerca.

Le tecniche di modifica sono principalmente quattro [5]:

- Adsorbimento chimico: questo metodo sfrutta il fenomeno per cui alcune specie chimiche trovano la superficie elettrodica più ospitale rispetto alla soluzione e quindi aderiscono spontaneamente alla prima. Un classico esempio è costituito da molecole con sistemi π che si chemiadsorbono efficientemente su Pt e materiali a base di C.
- Adsorbimento fisico: in questo caso la specie chimica che si vuole usare come modificante è in genere disciolta o sospesa in un opportuno solvente e viene deposta con tecniche come lo spin coating, dip coating o il più semplice drop casting: una volta evaporato il solvente si ottiene uno strato di materiale che rimane adeso grazie alle forze di van der Waals (comunque forze deboli).
- Legame covalente: qui si sfruttano i gruppi funzionali presenti, oppure generati ad hoc sulla superficie elettrodica, come punti di ancoraggio per i modificanti. Esempi sono ancora materiali come Pt e C che ossidati superficialmente si ricoprono, rispettivamente, di gruppi idrossile e carbossile, che fungono da punti di attacco di altre molecole come organosilani o ammino derivati per formare legami ammidici.

- Elettrosintesi: le tecniche elettrochimiche possono essere usate anche per la modifica degli elettrodi. Essendo la superficie elettrodica ciò che si vuole modificare, è possibile andare a perturbare, attraverso l'imposizione di un potenziale o il flusso di una corrente, solo la parte di soluzione immediatamente adiacente ad essa per indurre, per esempio, la polimerizzazione o la precipitazione del modificante direttamente sulla superficie elettrodica. Per mezzo di questa tecnica è possibile influenzare, direttamente, molti parametri caratteristici del ricoprimento: in un opportuno ambiente, agendo su potenziale applicato e tempo di deposizione, si può modificare la quantità di modificante, la sua morfologia, il numero di strati, arrivando a depositare anche quantità di materiale molto piccole.

In chimica analitica i motivi per cui si modifica un elettrodo sono, in genere, i seguenti: migliorare la selettività (specialmente se si conducono analisi su campioni complessi), evitare l'avvelenamento, preconcentrare specie e/o migliorare le prestazioni elettrocatalitiche [6]. Per quanto riguarda la selettività, cioè la capacità di discriminare univocamente un contributo dovuto ad una specie, questa può essere migliorata, per esempio, ricoprendo un elettrodo con un materiale che non sia elettroattivo, ma che consenta solo alla specie di interesse di raggiungere la superficie elettrodica e interagire con essa: questo perché in elettroanalitica si misura una corrente che è dovuta a tutte le specie che arrivano e scambiano elettroni con l'elettrodo.

Per quanto riguarda la preconcentrazione si può scegliere un modificante che sia ospitale per un analita, per esempio attraverso una reazione di scambio ionico, in modo che esso si concentri all'interfaccia elettrodo/soluzione e sia direttamente disponibile all'ossidazione/riduzione, migliorando così la sensibilità e il LOD. Il fenomeno è analogo a ciò che avviene sull'elettrodo a goccia di Hg nella polarografia di stripping anodico, nella fase preliminare di riduzione dei cationi.

La peculiarità più significativa degli elettrodi modificati è l'elettrocatalisi, cioè la capacità di fare avvenire una reazione elettrochimica a potenziali in valore assoluto minori e a velocità maggiori rispetto a quello che si verifica all'elettrodo "nudo" [7]. Nel caso dei CME l'elettrocatalisi è eterogenea poiché lo strato di modificante solido depositato sulla superficie agisce da mediatore redox, rispetto ad un analita in soluzione: il mediatore ossida/riduce l'analita e a sua volta è ossidato/ridotto all'elettrodo; quindi, nel complesso, l'analita è ossidato/ridotto al

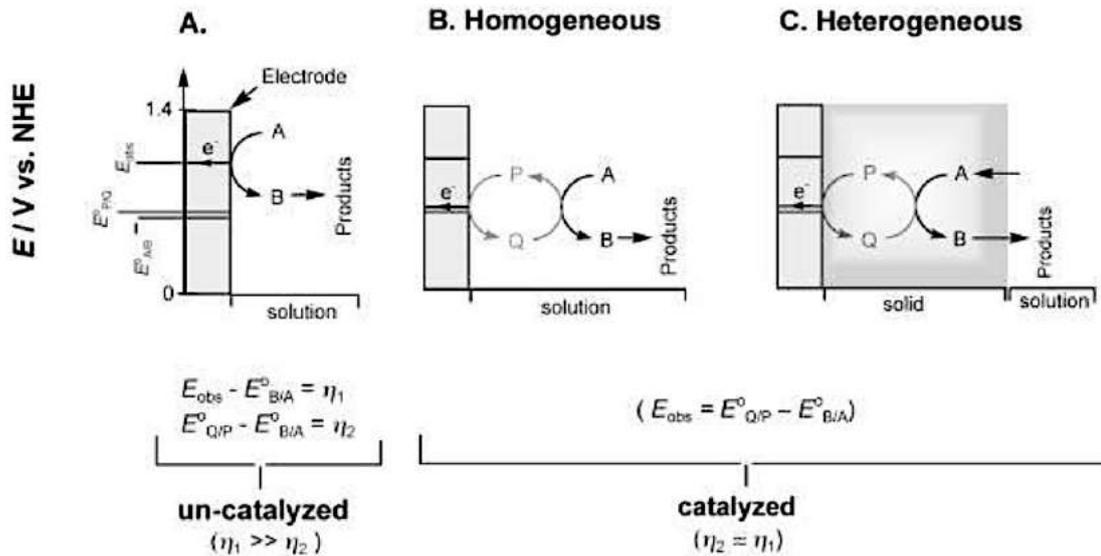


Figura 2: Rappresentazione schematica della reazione di ossidazione $A \rightarrow B$ sull'elettrodo "nudo" (A) e con mediatori (B, C). Le specie P e Q sono la forma rispettivamente ridotta e ossidata del mediatore reversibile. Le grandezze E_{obs} , $E_{P/Q}^0$, $E_{A/B}^0$ e η rappresentano rispettivamente il potenziale della reazione non catalizzata, quello della reazione mediata dalla coppia P/Q, il potenziale standard e la sovratensione, tutto per la reazione sopracitata. In catalisi omogenea, la coppia P/Q e il reagente sono entrambi in soluzione, mentre nella catalisi eterogenea la coppia P/Q è legata alla superficie elettrodica [48].

potenziale del mediatore, che è minore in valore assoluto della sovratensione a cui decorrerebbe la reazione faradica dell'analita (come schematizzato in figura 2). La funzione dell'elettrocatalisi è, quindi, analoga a quella della catalisi "classica", cioè abbattere la barriera di potenziale di attivazione di una reazione e velocizzarla a parità di parametri ambientali.

I modificanti che in genere vengono usati sono sia specie organiche, che inorganiche e specie polimeriche. Le specie polimeriche sono costituite sia da polimeri elettroattivi che non elettroattivi: i primi possono aiutare a trasportare la carica all'elettrodo tramite i centri redox in essi presenti, mentre i secondi possono avere l'effetto, già citato, di barriera selettiva.

Le specie organiche sono, per esempio, nanomateriali a base di carbonio come il grafene o i nanotubi, grazie alle loro ottime proprietà elettriche e l'inerzia chimica. Le specie inorganiche sono, per esempio, zeoliti o argille, che data la loro struttura tridimensionale, possono agire da barriere selettive, da preconcentratori, e se integrano specie redox attive possono anche agire da elettrocatalizzatori.

Questo lavoro di tesi tratta elettrodi di glassy carbon modificati con nanomateriali carboniosi, come grafene ossido ridotto e/o nanotubi a parete multipla, su cui è stato elettrodepositato un idrossido doppio a strati, con funzione elettrocatalitica.

1.1. GLASSY CARBON

Il glassy carbon (GC) è la principale forma allotropica del carbonio usata in elettrochimica. Conosciuto anche come carbonio vetroso, viene venduto in dischi o cilindri, ed è impermeabile a gas e liquidi.

Le proprietà dei materiali carboniosi variano molto in funzione della loro struttura; quindi parametri fondamentali di caratterizzazione sono L_a (misura intraplanare del microcristallo), L_c (misura interplanare del microcristallo) e d_{002} (distanza interplanare); tutti questi parametri sono misurabili attraverso diffrazione dei raggi X, oppure spettroscopia Raman [8].

1.1.1. Struttura e sintesi

Al contrario della grafite, formata da piani sovrapposti di atomi di carbonio ibridati sp^2 (quindi grandi L_a e L_c), il GC è formato da nastri di grafite (quindi minori L_a e L_c): questa differenza strutturale è dovuta alla materia prima e al metodo di produzione. Il GC si produce da specie polimeriche, come il poliacrilonitrile o le resine fenolo-formaldeide, che vengono trattate ad alta temperatura ($1000\div 3000$ °C) e sotto pressione, in modo da rimuovere tutti gli eteroatomi e l'idrogeno e indurre la creazione dello scheletro carbonioso in configurazione sp^2 , quindi conduttivo, con la stessa morfologia del materiale di partenza (valori tipici di L_a e L_c di 50 Å e 15 Å, rispettivamente [8]). Jenkins e Kawamura hanno ipotizzato un modello per la struttura del GC, come riportato in figura 3 [9].

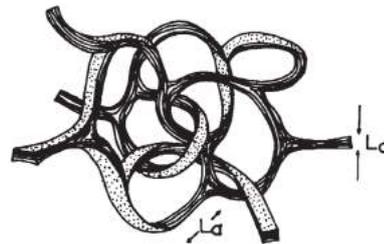


Figura 3: Modello strutturale per il network dei nastri nel glassy carbon [9].

1.1.2. Pulizia della superficie elettrodica

La pulizia della superficie elettrodica è uno stadio fondamentale della procedura analitica, in quanto è necessaria per ottenere una superficie riproducibile e influenzarne anche le prestazioni elettrodiche, agendo cioè sulla $k_{s,h}$, costante cinetica eterogenea di trasferimento di carica. La tecnica di pulizia iniziale è sempre quella meccanica, per lucidatura con materiale abrasivo, in genere carta abrasiva e/o allumina. Le impurità che rimangono sull'elettrodo dopo la lucidatura peggiorano le prestazioni e possono derivare dal materiale abrasivo, dall'acqua di lavaggio [10] e anche dal materiale di supporto in cui il GC è inserito [11]. La pulizia meccanica genera una struttura superficiale differente da quella del bulk del GC,

che ha proprietà elettrochimiche simili a quelle del Pt [12]. La lucidatura è, quindi, necessaria per usare più volte lo stesso elettrodo, eliminando il modificante e ottenere una nuova superficie.

1.2. GRAFENE, GRAFENE OSSIDO E GRAFENE OSSIDO RIDOTTO

Un'altra forma allotropica del carbonio è il grafene, un materiale bidimensionale costituito da un singolo piano di grafite, composto da un reticolo a cella esagonale di atomi di carbonio ibridati sp^2 , con il rimanente orbitale p_z , contenente un elettrone, che rimane perpendicolare al piano del reticolo: questo orbitale instaura un legame π , sovrapponendosi parzialmente con gli altri orbitali p_z , generando così la banda di valenza; questo fenomeno spiega la grande conduttività del grafene nel piano. Il grafene infatti è un semiconduttore a zero gap [13], cioè un materiale nel quale la banda di valenza e quella di conduzione non si compenetrano come nei metalli, ma sono separate, come negli isolanti e nei semiconduttori, anche se in questo caso da un gap nullo: le bande sono energeticamente contigue.

Il grafene è l'unica forma di carbonio, e più generalmente di materiale solido, in cui ogni atomo è esposto all'attacco chimico da soltanto due parti, a causa della struttura bidimensionale, anche se la reattività di questa specie è dovuta principalmente agli atomi di carbonio situati ai bordi e ai difetti in seno ai fogli. Il grafene è, comunque, una specie poco reattiva, come evidenziato dal fatto che la sua ossidazione richiede forti agenti ossidanti e un ambiente di reazione molto aggressivo.

Il grafene può essere prodotto per esfoliazione meccanica della grafite, crescita epitassiale, chemical vapour deposition e per riduzione del grafene ossido [14].

1.2.1. Grafene ossido

L'ossido di grafene (GO) è la forma ossidata del grafene e, quindi, contiene vari gruppi ossigenati legati agli atomi di carbonio del reticolo. La forte ossidazione richiesta per la sua sintesi porta alla formazione di gruppi idrossilici, carbonilici, epossidici e fenolici, questi ultimi solo nei casi in cui siano mantenuti dei domini con atomi ibridati sp^2 . La precisa struttura dell'ossido di grafene è di difficile descrizione e dipende fortemente dal processo di ossidazione subito: i modelli più accreditati son quelli di Lerf-Klinowski [15] e Dekany [16], mostrati in figura 4.

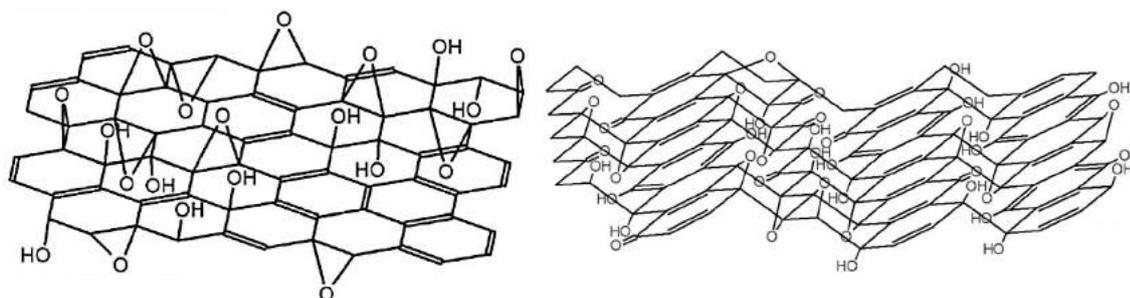


Figura 4: Modelli strutturali dell'ossido di grafene definiti da Lerf-Klinowski [15], a sinistra, e Dekany [16], a destra.

La sintesi dell'ossido di grafene è un esempio di reazione di intercalazione: intercalazione di acidi forti e agenti ossidanti, che porta alla rottura del carattere aromatico e alla formazione di gruppi ossigenati sulla superficie e sui bordi del piano del grafene, generando l'ossido di grafite, che può poi essere esfoliato per semplice sonicazione e dare i piani del grafene ossido.

Brodie [17] fu il pioniere nella produzione dell'ossido di grafite: decise di trattare la grafite naturale con clorato di potassio e acido nitrico fumante. Staudenmaier [18], successivamente, avanzò una modifica al metodo di Brodie in cui l'ossidazione della grafite avveniva in acido solforico e acido nitrico concentrati con clorato di potassio. Un secolo dopo Hummers e Offeman [19] proposero la stessa ossidazione immergendo la grafite naturale in una miscela di acido solforico, nitrato di sodio e permanganato di potassio. Quest'ultimo metodo è tutt'oggi il più utilizzato per la sintesi del grafene ossido a partire dalla grafite.

Il cambiamento di ibridazione degli atomi del reticolo da sp^2 a sp^3 , durante l'ossidazione, distrugge il sistema di delocalizzazione degli elettroni π e ha, come conseguenza, un abbattimento della conducibilità nel grafene ossido, che è, infatti, un materiale isolante.

Tra le quattro tecniche di produzione del grafene, citate precedentemente, le prime tre riescono a dare un materiale praticamente privo di difetti e, quindi, con eccellenti proprietà, mentre la strada via GO ha due importanti caratteristiche: l'uso di grafite come materia prima e di metodi chimici semplici portano un vantaggio dal punto di vista economico, e la reazione presenta un'alta resa; inoltre il GO (al contrario del grafene) è stabile in sospensioni acquose che possono facilitarne l'impiego. Entrambi questi aspetti sono importanti per un uso su larga scala del grafene.

1.2.2. Grafene ossido ridotto

Le proprietà chimico-fisiche del grafene possono essere parzialmente recuperate riducendo l'ossido di grafene (chimicamente o termicamente) in modo da rimuovere i gruppi ossigenati e ricostituire buona parte del reticolo di atomi ibridati sp^2 : la specie che si ottiene è chiamata grafene ossido ridotto (RGO) per differenziarla dal grafene, poiché, per quanto spinta possa essere la riduzione, essa non sarà mai totale e, quindi, il materiale finale non presenterà esattamente le proprietà del grafene. A seconda dell'entità della riduzione si possono controllare le caratteristiche del materiale, variandone la disperdibilità in acqua, oppure la conducibilità elettrica, ottenendo, ad esempio, un materiale isolante oppure un semiconduttore. In particolare si parla di ERGO (Electrochemically RGO) quando la riduzione è condotta per via elettrochimica, cioè applicando un potenziale sufficientemente catodico per ridurre i gruppi ossidati in soluzione o direttamente su film di grafene ossido, depositati sulla superficie elettrodica. In questo modo si evita di utilizzare composti chimici pericolosi, come l'idrazina, oppure metodi energivori, che necessitano di alte temperature.

I gruppi ossigenati che solitamente sono ridotti sono quelli epossidici e idrossidici, cioè quelli che si trovano internamente ai fogli: gruppi, come quello carbossilico, si trovano soprattutto ai bordi e sono difficili da rimuovere, ma non sono limitanti al fine della conducibilità del materiale, perché ostacolano in minima parte il flusso delle cariche nel piano, e, anzi, aumentano l'idrofilia del materiale. È stato dimostrato che il potenziale necessario alla riduzione è legato al pH della soluzione elettrolitica: un valore acido favorisce la riduzione, il che porta a pensare che la riduzione coinvolga ioni H^+ [20], dato che l'ossigeno viene eliminato come H_2O , anche se il meccanismo di riduzione non è ancora chiaro.

1.3. NANOTUBI DI CARBONIO

I nanotubi di carbonio (CNTs) sono un'ulteriore forma allotropica del carbonio, che può essere considerata monodimensionale grazie all'elevato rapporto lunghezza/diametro (compreso tra 10^4 e 10^5). Furono individuati da Morinobu Endo et al. [21] nel 1976, anche se un

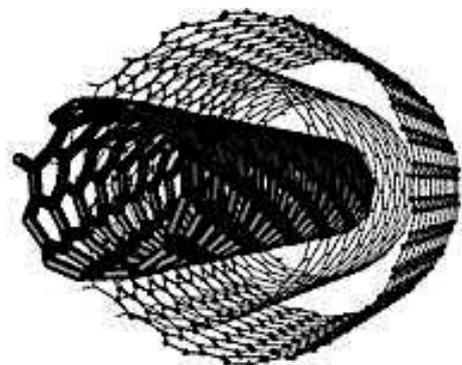


Figura 5: Struttura dei nanotubi di carbonio a parete multipla.

vero interesse crebbe intorno a questo materiale solo dopo la pubblicazione di Sumio Iijima nel 1991 [22].

Si presentano come piani di grafene arrotolati a dare cilindri chiusi da semisfere fullereniche agli estremi: questi cilindri possono essere singoli e allora si parla di CNT a parete singola (SWCNTs), oppure possono essere concentrici uno dentro l'altro, allora si parla di CNT a parete multipla (MWCNTs), schematizzati in figura 5. Il diametro dei SWCNTs è compreso tra 0.7 e 10 nm anche se tipicamente è minore di 2 nm, mentre il diametro dei MWCNTs naturalmente cresce, fino a qualche decina di nanometri, con una separazione tra due nanotubi concentrici pari a 0.34 nm. Questo materiale è riportato avere proprietà straordinarie, come una resistenza 100 volte maggiore dell'acciaio pur essendo 6 volte più leggero, una conduzione termica circa 2 volte quella del diamante e una capacità di trasporto della corrente di 3 ordini di grandezza superiore al rame; la modalità di conduzione inoltre dipende dalla distribuzione atomica, che lo può rendere un conduttore metallico o un semiconduttore.

La produzione dei CNTs è ormai avviata su larga scala anche se mancano ancora le necessarie informazioni sul meccanismo di crescita e sul ruolo dei catalizzatori. Il metodo produttivo deve essere sviluppato in modo che abbia un fine controllo strutturale, generando CNTs di dimensioni note e costati [23].

1.3.1. Sintesi

Le tecniche di produzione sono essenzialmente tre:

- Scarica con arco elettrico [24]: due elettrodi di grafite vengono messi a una distanza di 1 mm uno dall'altro, in atmosfera inerte a bassa pressione, e viene applicata poi una differenza di potenziale di circa 20 V che induce un passaggio di circa 100 A di corrente. Di conseguenza cresce notevolmente la temperatura del sistema, facendo vaporizzare parte degli elettrodi, la cui posizione relativa è continuamente modificata in modo che ci sia sempre 1 mm di distanza per avere un processo uniforme. Il materiale vaporizzato condensa poi in una miscela di varie specie carboniose tra cui vari fullereni (era per la loro produzione che veniva inizialmente impiegata questa tecnica) e i CNTs. Per produrre esclusivamente SWCNTs è necessario che negli elettrodi siano presenti metalli di transizione o terre rare che agiscano da catalizzatori: queste specie però rimangono nel prodotto che quindi necessita di purificazione.

- Ablazione laser [25]: in questo metodo un cilindro di grafite, drogato con i catalizzatori usati nel metodo precedente, è portato ad una temperatura di 1200 °C, in flusso di gas inerte e a bassa pressione. Un laser colpisce la grafite vaporizzando del materiale che, analogamente al primo metodo condensa, ma in questo caso esclusivamente in forma di SWCNTs, grazie alla presenza del catalizzatore; i prodotti sono trasportati dal flusso di gas e intrappolati in un filtro poroso. Questo metodo è piuttosto costoso e, quindi, non adatto per la produzione dei relativamente più economici MWCNTs.
- Chemical Vapour Deposition [26]: una corrente gassosa di una specie a base di carbonio, come acetilene, etilene, metano, etano o monossido di carbonio, è fatta passare in una camera a 650÷900 °C, in modo che l'energia termica rompa i legami e si ottengano atomi di carbonio che, una volta diffusi su un substrato ricoperto di un opportuno catalizzatore (che può essere un metallo di transizione come nichel, ferro o cobalto), sintetizzano un CNT. Con questo metodo, che è anche il principale per la produzione, si possono produrre sia SWCNTs che MWCNTs, più lunghi rispetto a quelli ottenibili con le due tecniche precedentemente descritte.

1.3.2. Purificazione

Dopo la sintesi è necessaria una purificazione del prodotto, a causa della presenza di particelle di catalizzatore o altre specie carboniose. Questa purificazione può essere eseguita con metodi ossidativi [27], in cui si usa un approccio chimico basato sul fatto che tutte le impurezze sono più facilmente ossidabili dei CNTs. La purificazione ossidativa consta di un primo processo termico a 900÷1000 K, in atmosfera inerte, che rimuove i difetti, restaurando il sistema di atomi di carbonio sp^2 : in questo modo i CNTs sono ancora meno reattivi alla successiva fase ossidativa. Il processo successivo consta di un attacco acido con acidi minerali ossidanti come acido nitrico, solforico e loro miscele con acido cloridrico che elimina le impurezze; se questa ossidazione è condotta in modo non ottimale si verificano l'apertura delle semisfere fullereniche e l'ossidazione dei CNTs, con un conseguente abbattimento delle loro proprietà.

L'altro metodo di purificazione è quello non ossidativo [28], basato su un approccio fisico dipendente dalle dimensioni delle particelle di interesse, che possono essere

separate, per filtrazione, dalle impurezze più piccole. Una tecnica più sofisticata è la cromatografia di esclusione dimensionale, con cui si ottiene la separazione di frazioni di CNTs, in funzione delle loro dimensioni.

1.4. IDROSSIDI DOPPI A STRATI

Gli idrossidi doppi a strati (LDH), conosciuti anche come argille anioniche o composti tipo idrotalcite, sono materiali a strati di idrossidi di vari possibili cationi. Il primo esempio fu l'idrotalcite (da cui tutti i composti di questo tipo hanno preso il nome, per analogia strutturale) che è un idrossicarbonato di magnesio e alluminio, scoperta in Svezia nel 1842 e caratterizzata da Ernesto Manasse, professore di Mineralogia all'Università di Firenze, il quale rilevò che lo ione carbonato era essenziale per questo materiale [29].

1.4.1. Struttura

Per spiegare la struttura delle LDH è utile partire da quella della brucite, l'idrossido di magnesio, in cui ogni ione Mg^{2+} coordina ottaedricamente sei OH^- , e queste unità ottaedriche condividono i bordi per dare strati bidimensionali, che si impilano gli uni sugli altri fino a generare la struttura tridimensionale. Se alcuni atomi di magnesio vengono sostituiti da cationi trivalenti, la struttura rimane identica, ma c'è un eccesso di carica positiva negli strati brucitici che deve essere bilanciata dall'entrata di alcuni anioni nello spazio interstrato; la struttura è schematizzata in figura 6.

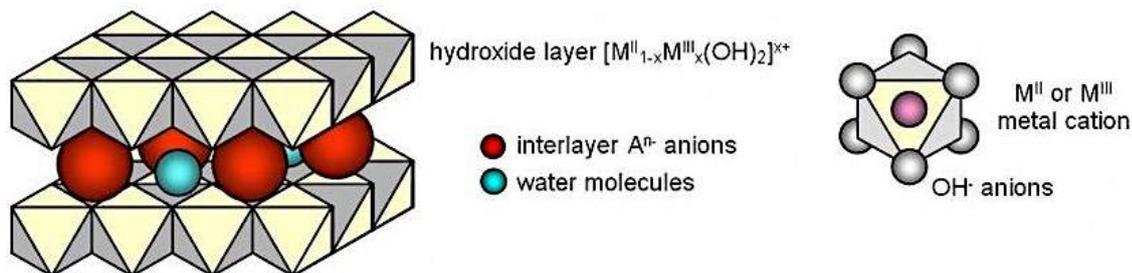


Figura 6: Struttura dell'idrossido doppio a strati

Le LDH hanno, quindi, una composizione atomica che può essere espressa dalla formula $[M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n} \cdot yH_2O$, in cui $M(II)$ e $M(III)$ sono, rispettivamente, i cationi divalente e trivalente, A è l'anione intercalato e x è il rapporto $[M(III)/(M(II)+M(III))]$. Sulla base di questa formula si possono condurre infinite modifiche per sintetizzare materiali diversi, ognuno con le sue caratteristiche. Per quanto riguarda i cationi, le specie possibili non possono avere raggi atomici troppo differenti da quelli del Mg^{2+} e Al^{3+} [30]. Per quanto riguarda il

rapporto x deve essere compreso tra 0.1 e 0.5, anche se solo tra 0.2 e 0.33 si produce l'LDH: è riportato che si forma LDH anche in eccesso di alluminio, benché si segreghi idrossido di alluminio. Gli anioni che si possono includere sono praticamente tutti, sia inorganici che organici, con il carbonato quasi sempre presente (derivate dalla CO_2 dell'aria): la natura (dimensioni, orientazione e forza dei legami) dell'anione influenza lo spazio tra due piani brucitici.

Se M(II) non è una specie elettroattiva (cioè non può andare incontro a processi redox reversibili), l'LDH non è conduttiva, ma può essere impiegata come modificante elettrodico per la preconcentrazione di anioni redox attivi: infatti questi materiali si comportano come scambiatori anionici. Se M(II) è una specie elettroattiva, allora l'LDH diventa conduttiva e il trasporto di carica avviene in tutto il materiale con un meccanismo misto di electron hopping e conduzione ionica, legata alla diffusione di anioni verso e fuori l'interstrato, per bilanciare la carica. In questo secondo caso, l'LDH può essere impiegata nell'elettrocatalisi, sfruttando l'elettroattività di un metallo (in genere quello bivalente) che può agire da mediatore redox.

1.4.2. Sintesi

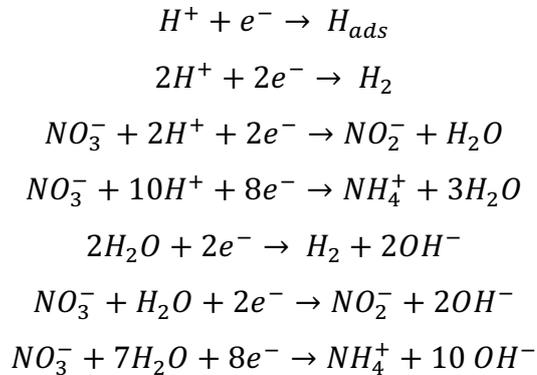
I metodi di sintesi delle LDH sono vari, anche se principalmente si impiegano tecniche come la coprecipitazione e i metodi idrotermici.

Nella coprecipitazione una soluzione dei cationi su cui si basa l'LDH, in genere in forma di sali con controione nitrato o cloruro e in rapporto molare adeguato, è portata a un pH che induca la precipitazione dell'idrossido, che in questo caso è misto. In questo frangente è necessario avere sempre il controllo del pH e della temperatura, parametri che, in questo caso, sono fondamentali per il controllo della precipitazione. Lasciando il precipitato in contatto con le acque madri, si possono ottenere particelle grandi e cristalline, che vengono filtrate sotto vuoto.

Il metodo idrotermico è impiegato principalmente quando i cationi non possono essere coprecipitati, o quando si vuole intercalare una specie organica che non sia possibile intercalare in altri modi. In questo caso una sospensione acquosa dei precursori dell'idrossido e della specie organica è posta in autoclave a $100\div 150$ °C per qualche giorno, raccogliendo al termine del processo un precipitato, che è il prodotto desiderato.

Il metodo che è stato impiegato in questo lavoro di tesi è, invece, la sintesi elettrochimica: in questo caso, visto che l'obiettivo è la modificazione della

superficie elettrodica con un film di LDH, è solo il volume di liquido immediatamente adiacente all'elettrodo a essere alterato. Imponendo un potenziale catodico all'elettrodo di lavoro immerso in una soluzione di nitrati dei cationi, si inducono reazioni come [31]:



che portano all'innalzamento del pH in vicinanza dell'elettrodo per consumo di ioni H^+ o produzione di ioni OH^- . In questo caso il sistema è complesso, poiché è necessario scegliere un valore di potenziale che sia adatto a produrre ioni idrossido con una velocità idonea a favorire il contatto con i cationi che diffondono/migrano dal bulk della soluzione.

1.4.3. Caratterizzazione

La caratterizzazione delle LDH avviene prevalentemente per via elettrochimica (per quelle conduttrici), per diffrazione dei raggi X e per spettrometria IR: dalle tecniche elettrochimiche si può misurare il numero di siti di metallo redox attivo, dall'XRD si identifica la struttura a strati e la distanza interplanare e dalla spettrometria IR si può risalire alla natura dell'anione intercalato.

1.4.4. Applicazioni

Grazie alla possibilità di grandi variazioni nella composizione delle LDH, si possono ottenere materiali diversi che hanno, quindi, proprietà diverse e, di conseguenza, impieghi differenti. Le LDH sono impiegate largamente come modificanti elettrodici in sensori amperometrici per vari analiti [32], grazie all'attività elettrocatalitica del M(II) e alla struttura, che è utile soprattutto nella preconcentrazione degli anioni; un limite in questo caso è la selettività sterica del materiale e il fatto che questi elettrodi modificati possano lavorare solo a pH basici, dove l'LDH è stabile. Altra applicazione, che frutta l'elettrocatalisi, è l'incorporazione in fuel cell dove avvengono reazioni di evoluzioni di ossigeno (OER) per ossidazione dell'ossigeno dell'acqua (cioè un processo di water

splitting in H₂ e O₂) [33]. Entrambe queste due applicazioni sono state testate in questo lavoro di tesi.

Inoltre le LDH trovano impiego:

- nella catalisi come supporti, precursori o catalizzatori veri e propri per la chimica organica [34] e la catalisi ambientale [35];
- in ambito farmaceutico, come antiacidi ma anche come sistemi di drug delivery [36];
- come additivi polimerici, in quanto ritardanti di fiamma e assorbitori UV [37].

Questa pletora di applicazioni ha portato anche a brevettare delle formulazioni di interesse industriale, specialmente nel settore della catalisi [38] [39] [40].

1.5. TECNICHE ELETTROCHIMICHE

L'elettrochimica è la branca della chimica che si interessa della correlazione tra effetti elettrici e chimici: è alla base di fenomeni come corrosione ed elettroforesi, di dispositivi (display elettrocromici, sensori, batterie, celle a combustibile, ecc.) e tecnologie (elettro-rivestimenti di metalli, produzioni industriali su larga scala, come quella di alluminio e cloro).

Solitamente gli esperimenti elettrochimici sono eseguiti in celle contenenti una soluzione elettrolitica e gli elettrodi. Gli elettrodi sono a loro volta collegati ad un potenziostato, il quale impone un certo potenziale al sistema e parallelamente misura la corrente che fluisce (questo differenzia una cella elettrochimica da una galvanica dove il potenziale misurato è quello che si stabilisce spontaneamente secondo la legge di Nernst). In genere vengono impiegati tre elettrodi durante la misura: quello lavorante che è quello a cui applichiamo un certo potenziale e registriamo la risposta sotto forma di corrente, quello di riferimento che per sua costruzione ha un potenziale fisso e serve per misurare l'effettivo potenziale del lavorante, e il contro elettrodo che ci permette di misurare la corrente che circola nel sistema.

Esistono varie tecniche elettrochimiche a seconda del tipo di forma d'onda che ha il potenziale applicato. I processi alla base del funzionamento di una cella elettrochimica, descritti graficamente in figura 7, sono:

- 1) la diffusione della specie ossidata/ridotta dal bulk alla superficie elettrodica;
- 2) la sua reazione di trasferimento di carica con l'elettrodo;

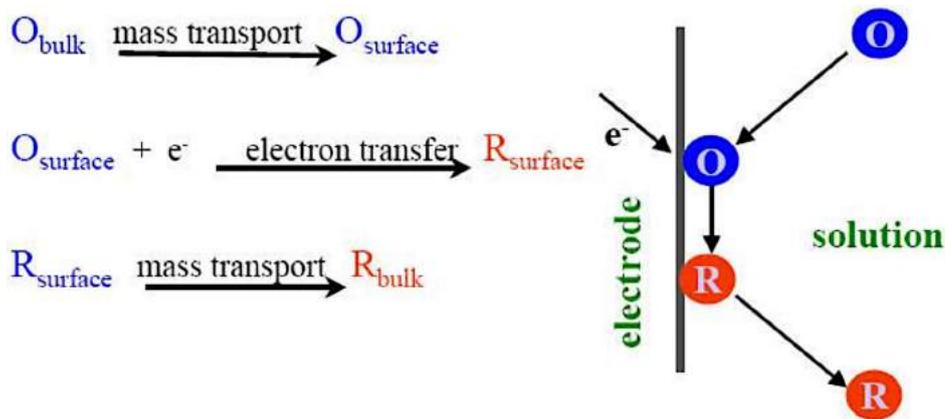


Figura 7: Schema di un semplice processo elettrochimico di riduzione

3) la diffusione della specie ridotta/ossidata dalla superficie elettrodica al bulk. I fenomeni di diffusione sono tutti legati alla velocità di un trasferimento di materia (quindi non controllabili con parametri elettrochimici come il potenziale), mentre la reazione elettrochimica ha una velocità che dipende dal potenziale applicato; il sistema può essere quindi controllato dal trasferimento di massa, da quello di carica o da entrambi.

Quello che può succedere sulla superficie elettrodica quando viene, per esempio, applicato un potenziale catodico è che la specie ossidata (che in precedenza aveva un profilo di diffusione piano) comincia a reagire riducendosi, portando così il rapporto di concentrazione tra la specie ossidata e quella ridotta ad essere quello imposto dalla equazione di Nernst. Si genera, quindi, un gradiente di concentrazione della specie ossidata che si allarga col tempo secondo $x_{diff} = \sqrt{\pi Dt}$, con D coefficiente di diffusione della specie (come mostrato in figura 8). Quindi, quando si impone un potenziale abbastanza catodico da portare

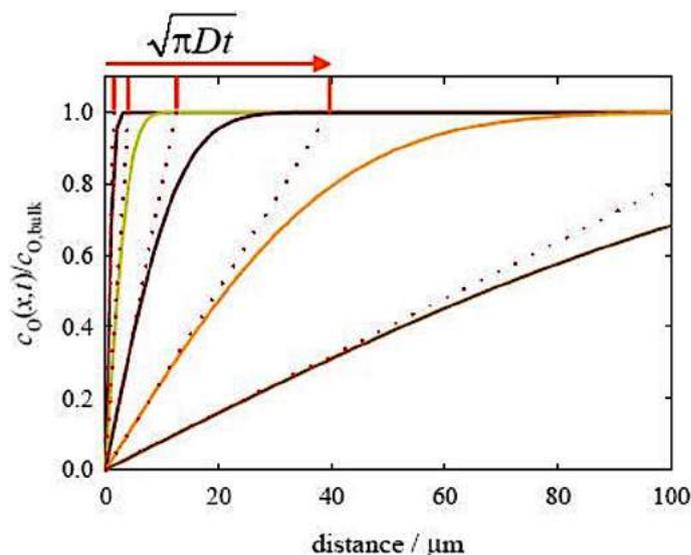


Figura 8: Andamento dei profili di diffusione nel tempo per una reazione elettrochimica di riduzione.

praticamente a zero la concentrazione di specie ossidata, la reazione elettrochimica è veloce e la cinetica è controllata dal trasferimento di materia: la corrente che si misura può essere espressa da $i(t) = nFAJ_{(0;t)}$ con n numero di elettroni scambiati nella reazione, F costante di Faraday, A area dell'elettrodo e $J_{(0;t)}$ flusso della specie ossidata sulla superficie elettrodica nel tempo. L'andamento della corrente al variare del potenziale applicato è quindi principalmente (quando il sistema è sotto controllo di trasferimento di massa) dovuto alla pendenza del profilo di diffusione (che è proprio il flusso che entra nell'equazione precedente).

In questo lavoro di tesi sono state impiegate, principalmente, la cronoamperometria (CA), la voltammetria ciclica (CV) e la spettroscopia d'impedenza elettrochimica (EIS).

1.5.1. Cronoamperometria

In questa tecnica potenziostatica, si imposta un potenziale fisso e si misura la

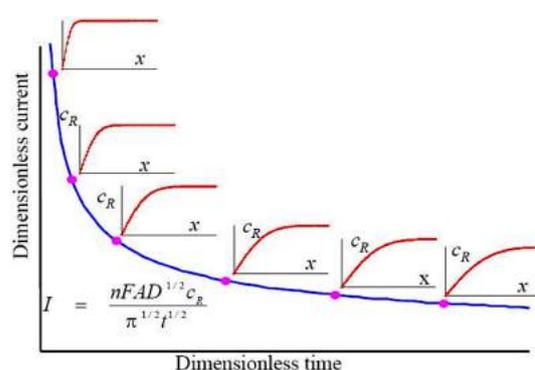


Figura 9: Andamento profili di concentrazione durante una cronoamperometria e il relativo andamento di corrente nel tempo per una reazione di ossidazione elettrodica

corrente che fluisce nel tempo: il valore di concentrazione della specie reattiva sulla superficie elettrodica va istantaneamente a zero, con un profilo di diffusione praticamente verticale, quindi un flusso infinito, che induce un picco di corrente che, poi, come la pendenza del profilo di diffusione, decade nel tempo (come mostrato in figura 9).

La corrente che si misura è descritta dall'equazione di Cottrell:

$$i = \frac{nFAD^{1/2}C_{bulk}}{\pi^{1/2}t^{1/2}}$$

dove C_{bulk} è la concentrazione della specie reattiva, nel bulk della soluzione elettrolitica.

1.5.2. Voltammetria Ciclica

Questa è una tecnica potenziodinamica in cui il potenziale viene fatto variare nel tempo secondo una forma d'onda triangolare: i parametri da fissare sono i due potenziali di inizio e di inversione e la velocità con cui varia il potenziale.

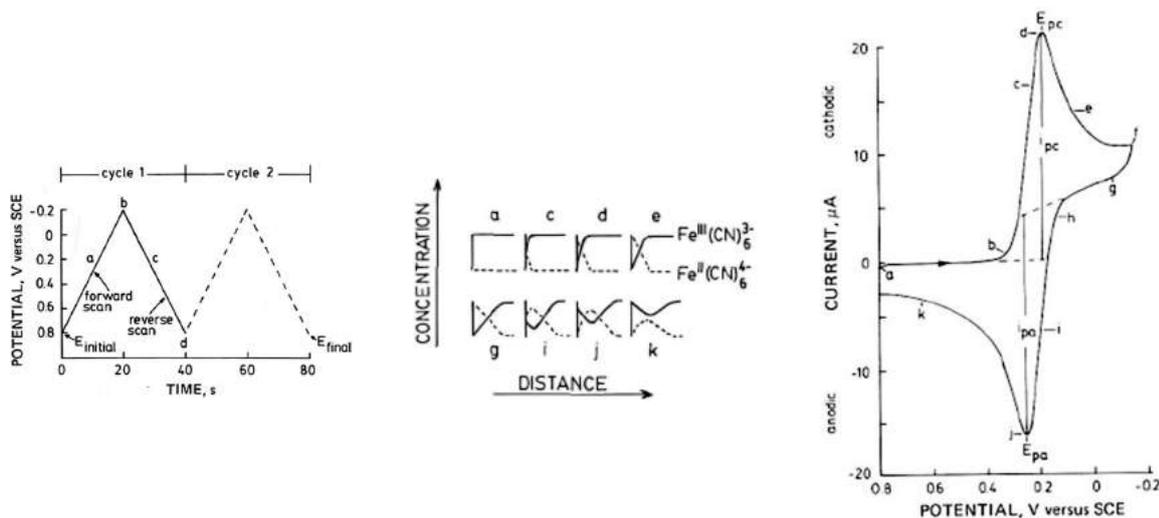


Figura 10: Da sinistra verso destra, andamento della forma d'onda di potenziale nel tempo, dei profili di concentrazione nel tempo e voltammogramma ciclico corrispondente per il sistema redox ferricianuro/ferrocianuro.

Con riferimento alla figura 10, si passa da un potenziale per cui la specie ossidata non è perturbata (profilo di diffusione piatto, corrente faradica nulla), a potenziali per cui la specie comincia a ridursi (la pendenza del profilo di diffusione aumenta, quindi la corrente aumenta), fino ad un potenziale per cui la specie ossidata sull'elettrodo è praticamente nulla: si ha qui il massimo del flusso di specie ossidata che, poi, decade come succede in cronoamperometria, dato che potenziali maggiori di quello di picco non portano a miglioramenti apprezzabili della velocità della reazione elettrodica. Il potenziale è poi fatto variare in senso opposto e, in questo caso, si verificano gli stessi eventi, ma con protagonista la specie ridotta, che ancora è nelle vicinanze dell'elettrodo. Per un sistema reversibile, si osservano allora due picchi, uno positivo e uno negativo, con la forma del voltammogramma che è diagnostica per il sistema analizzato: la CV è infatti una tecnica qualitativa più che una tecnica quantitativa. La corrente di picco è data dall'equazione di Randles-Sevcik

$$i_p = 2.688 \cdot 10^8 n^{3/2} A D^{1/2} C_{bulk} \nu^{1/2}$$

con ν velocità di scansione in V/s; inoltre l'area del picco è proporzionale alla quantità di materiale elettroattivo presente.

La completa reversibilità di un sistema si presenta in CV con i potenziali di picco anodico e catodico separati da $59/n$ mV e con la corrente di picco anodico uguale in valore assoluto alla corrente di picco catodico.

Con questa tecnica può anche essere impiegato un elettrodo rotante intorno al suo asse, con velocità angolare nota, con cui si incrementa la velocità del

trasferimento di massa da e verso l'elettrodo; in questo caso si parla di voltammetria ciclica con disco rotante (RDCV).

1.5.3. Spettroscopia di Impedenza Elettrochimica

Nella caratterizzazione di elettrodi modificati saremmo interessati ad avere informazioni quantitative sugli strati di modificante che sono stati depositati e, quindi, conoscere cosa succede al loro interno e alle interfacce. Lo spazio tra l'elettrodo di lavoro e il contro elettrodo può essere visto come un circuito elettrico, composto dai classici elementi circuitali (resistenze, capacità, ecc), che gli elettroni del sistema attraversano durante il processo elettrochimico. Specialmente quando si tratta di elettrodi modificati siamo interessati, quindi, a caratterizzare i meccanismi di trasporto elettronico nei vari strati del modificante. Con questa tecnica è possibile andare a differenziare i vari contributi e ricavare i loro caratteristici valori per individuare quale sia il processo limitante; tutto ciò dopo aver trovato con senso critico un circuito che abbia senso fisico, in grado di fare il "fitting" dei dati sperimentali ottenuti.

In questa tecnica si applica un potenziale che viene fatto oscillare nell'intorno di un certo valore, con frequenze differenti, inducendo una corrente che è anch'essa sinusoidale: si va poi a calcolare l'impedenza in funzione della frequenza secondo

$$Z(\omega) = \frac{E(t)}{i(t)}$$

I responsi di questa analisi possono essere espressi in vari modi, anche se si impiegano principalmente il diagramma di Nyquist (in cui si mostra l'andamento dell'impedenza immaginaria, cambiata di segno, in funzione dell'impedenza reale) e il diagramma di Bode (in cui il logaritmo del modulo dell'impedenza e la sua fase, cambiata di segno, sono riportati in funzione del logaritmo della frequenza).

Con l'EIS è possibile anche fare studi di rivestimenti protettivi su materiali metallici, caratterizzare pile e accumulatori e studiare processi di corrosione. I vantaggi sono la possibilità di ottenere dati quantitativi su interfacce di elettrodi ed elettrodi modificati e informazioni cinetiche sui processi che si verificano all'interfaccia; come svantaggi, invece, ci sono la difficoltà nell'interpretazione dei risultati, la necessità di simulazione del sistema, una trattazione matematica complessa e la necessità di utilizzare tecniche complementari.

2. SCOPO DEL LAVORO

Questo lavoro di tesi è incentrato sulla modifica di elettrodi di glassy carbon con materiali nanocarboniosi come il grafene (nelle forme di grafene ossido e grafene ossido ridotto) e/o i nanotubi di carbonio e la successiva elettrodeposizione di un idrossido doppio a strati a base di Al e Ni, cercando di rendere riproducibile la modifica dell'elettrodo. Tentando varie configurazioni dei materiali nanocarboniosi si cerca di capire qual è la loro funzione nella modifica elettrodica.

Successivamente, l'elettrodo così modificato viene poi caratterizzato (elettrochimicamente, strutturalmente e morfologicamente) con varie tecniche e, quindi, impiegato in applicazioni sensoristiche e energetiche.

3. PARTE SPERIMENTALE

3.1. REAGENTI E STRUMENTI

3.1.1. Reagenti

Reagente	Formula Chimica	Purezza	Marca
Nanotubi di carbonio a parete multipla	MWCNTs	≥95% (carbon content)	Aldrich
Grafene Ossido	GO	4 mg/mL	Aldrich
Litio Perclorato	LiClO ₄	≥95%	Sigma
Nitrato di Nichel	Ni(NO ₃) ₂ • 6H ₂ O	99.999% trace metals basis	Aldrich
Nitrato d'Alluminio	Al(NO ₃) ₃ • 9H ₂ O	≥98%	Sigma-Aldrich
Idrossido di Sodio	NaOH	≥99.0%	Emplura
D-(+)-Glucosio	C ₆ H ₁₂ O ₆	99.5%	Sigma
Nitrato di Potassio	KNO ₃	≥99%	Sigma-Aldrich
Dimetilformammide	HCON(CH ₃) ₂	99.8%	Sigma-Aldrich

Tabella 1: Lista di tutti i reagenti utilizzati

3.1.2. Strumenti

- Vetreria da laboratorio;
- Micropipette 0.5÷10, 10÷100, 100÷1000 µL (Pluripet, Kartell);
- Bilancia analitica (AT21 Comparator, Mettler Toledo, accuratezza: ± 0.001 mg, fino a 22 g);
- Bilancia analitica (Scaltec SPB32, accuratezza: ± 0.0001 g, fino a 120 g);
- Bilancia tecnica (Sartorius Laboratory, accuratezza: ± 0.01 g);
- Bagno a ultrasuoni (Sonorex Super RK 510 H, Bandelin);
- Ultrasonificatore a sonda (Sonorex Super Sonicator RK 103 H, Bandelin);
- Stufa (Continental Instrumental);
- Carta abrasiva al carburo di silicio (Remet, granulometria 4000 e 2500).

Le deposizioni e caratterizzazioni elettrochimiche sono state condotte usando un potenziostato PGSTAT 20 Autolab (Ecochemie) controllato da un PC, attraverso il software GPES 4.9, e usando un CH Instrument Mod. 660 C controllato da un PC, attraverso il software CH Instrument (entrambi in ambiente Windows).

Tutti gli esperimenti elettrochimici sono stati eseguiti in una cella elettrochimica a singolo compartimento con i seguenti tre elettrodi:

- Elettrodo di lavoro: GC (BASi, disco 3 mm di diametro, numero 3 etichettati GC1, GC4 e GCROSSO, mostrato in figura 11) modificato per tutte le prove tranne quelle in cui sono stati preparati i campioni per le analisi XRD e SEM, oppure quando è stata testata la attività OER; disco di GC (costruito in laboratorio, 6 mm di diametro) per le analisi XRD e SEM; GC per elettrodo rotante (PINE Research Instrumentation, AFE3T050GC, 5 mm di diametro) per le prove OER;



Figura 11: Elettrodo di GC da 3 mm di diametro, con relative dimensioni

- Elettrodo di riferimento: elettrodo a calomelano saturo (Amel Instruments, AN31013B);
- Controelettrodo: elettrodo a filo di platino (Amel Instruments).

Nelle misure in cui si è valutata l'OER si è impiegato un elettrodo rotante, collegato al sistema PINE Research Instrumentation Modulated Speed Rotator (MSR) per la regolazione della velocità angolare.

Le analisi XRD sono state eseguite del Dr. Massimo Gazzano dell'ISOF-CNR presso il Dipartimento di Chimica "G. Ciamician", con una radiazione $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0.15418$ nm), in riflessione sulla polvere rimossa dalla superficie elettrodica. Il materiale è stato posto in un contenitore del campione (zero background sample holder) e analizzato con un diffrattometro X'Pert PANalytical, dotato di un rivelatore fast X' Celerator: 0.065° step, 400s/step. I diffrattogrammi riportati sono il risultato della sottrazione della scansione del sample holder dalla scansione del campione.

La morfologia degli elettrodi modificati è stata investigata tramite microscopia elettronica a scansione (SEM), usando un microscopio ZEISS Leo 1530 equipaggiato con un emettitore Schottky, operante a 5 keV, raccogliendo gli elettroni secondari tramite un rivelatore In-Lens (eccetto dove specificato). Le caratterizzazioni morfologiche sono state eseguite dalla Dott.ssa Meganne Christian dell'IMM presso il CNR di Bologna. I campioni sono stati osservati senza essere metallati, eccetto dove specificato; in questi casi uno strato di oro è stato

depositato per sputtering, al fine di aumentare la conduttività del materiale. Le misure di spettroscopia Energy Dispersive X-ray (EDX) sono state effettuate usando il rivelatore integrato Oxford 30 mm² EDS Silicon Drift.

I dati sono stati elaborati con i software Origin 9.0 e Microsoft Excel.

3.2. METODI

3.2.1. Preparazione delle soluzioni per la modifica degli elettrodi

Le soluzioni per la deposizione dei materiali nanocarboniosi sono state così preparate:

- GO (0.2 mg/mL): 250 µL di GO 4 mg/mL sono stati diluiti a 5 mL con H₂O monodistillata, ottenendo una dispersione di 0.2 mg/mL;
- MWCNTs (0.6 mg/mL): 9.9 mg di MWCNTs sono stati sospesi in 5 mL di DMF con l'aiuto del sonicatore a sonda per 20 minuti al 40% della potenza, per dare una sospensione di 2 mg/mL e da questa sospensione sono stati prelevati 300 µL, diluiti a 1 mL con DMF ottenendo una sospensione di 0.6 mg/mL;
- Miscela composita (GO 0.2 mg/mL + MWCNTs 0.2 mg/mL): 500 µL di MWCNTs (2 mg/mL) e 250 µL di GO (4 mg/mL) sono stati portati a 5 mL con H₂O monodistillata per dare una miscela di GO e MWCNTs.

Queste dispersioni sono state sonicate per 5 minuti nel bagno ad ultrasuoni prima di ogni deposizione, per omogeneizzare la sospensione e rompere eventuali agglomerati; questo specialmente per la miscela composita, dove i nanotubi tendono a separarsi, essendo idrofobici.

La soluzione per l'elettrodeposizione dell'LDH Ni/Al è una soluzione acquosa 0.03 M dei nitrati dei cationi in rapporto molare Ni/Al 3:1; quindi Ni(NO₃)₂ 22.5 mM e Al(NO₃)₃ 7.5 mM, al fine di riuscire a precipitare un idrossido doppio a strati dalla formula [Ni_{0.75}Al_{0.25}(OH)₂]^{0.25+}(NO₃⁻)_{0.25} • n H₂O; questa soluzione è stata preparata in relativamente piccole quantità, poiché deve essere utilizzata entro due giorni dalla preparazione.

3.2.2. Pulizia degli elettrodi di GC

Il trattamento preliminare di tutti gli elettrodi di lavoro è la pulizia meccanica con carta abrasiva: con l'elettrodo si disegnano degli otto nei due sensi sulla carta abrasiva, prima sulla 2500 a secco, poi sulla 4000 prima a secco e poi a umido

con una goccia d'acqua; infine si risciacqua la superficie elettrodica con H₂O monodistillata.

3.2.3. Configurazioni degli elettrodi modificati

Tutti gli elettrodi hanno come materiale elettrodico il GC e come ultimo strato esterno un film di LDH Ni/Al, quello che è variabile è la disposizione dei nanomateriali carboniosi tra il GC e lo strato di LDH. Sono state esaminate sei configurazioni:

- 1) SoloGC: in questo caso non è presente alcun nanomateriale carbonioso, quindi questa configurazione serve da “bianco” per poter discriminare l'effetto della presenza dei nanomateriali;
- 2) ERGO: 10 µL (27.8 oppure 40 µL, rispettivamente, per gli elettrodi di 5 o 6 mm di diametro) di GO (0.2 mg/mL) sono stati depositati per drop casting con una micropipetta e il solvente è stato fatto evaporare mettendo l'elettrodo per 15 minuti (o per un tempo maggiore per gli elettrodi con diametro maggiore) in stufa a 60 °C, dopo di che l'elettrodo è pronto per il trattamento elettrochimico;
- 3) MWCNTs: 10 µL (27.8 oppure 40 µL, rispettivamente, per gli elettrodi di 5 o 6 mm di diametro) di MWCNTs (0.6 mg/mL) sono stati depositati per drop casting con una micropipetta e il solvente è stato fatto evaporare mettendo l'elettrodo per 15 minuti (o per un tempo maggiore per gli elettrodi con diametro maggiore) in stufa a 60 °C, dopo di che l'elettrodo è pronto per il trattamento elettrochimico;
- 4) Bilayer1: 7 µL (19.4 oppure 28 µL, rispettivamente, per gli elettrodi di 5 o 6 mm di diametro) di MWCNTs (0.6 mg/mL) sono stati depositati per drop casting con una micropipetta e il solvente è stato fatto evaporare mettendo l'elettrodo per 15 minuti (o per un tempo maggiore per gli elettrodi con diametro maggiore) in stufa a 60 °C. Si sono depositati poi 10 µL (27.8 oppure 40 µL, rispettivamente, per gli elettrodi di 5 o 6 mm di diametro) di GO (0.2 mg/mL) per drop casting con una micropipetta e il solvente è stato fatto evaporare mettendo l'elettrodo per 15 minuti (o per un tempo maggiore per gli elettrodi con diametro maggiore) in stufa a 60 °C, dopo di che l'elettrodo è pronto per il trattamento elettrochimico;
- 5) Bilayer2: sono stati depositati 10 µL (27.8 oppure 40 µL, rispettivamente, per gli elettrodi di 5 o 6 mm di diametro) di GO (0.2 mg/mL) per drop casting

con una micropipetta e il solvente è stato fatto evaporare mettendo l'elettrodo per 15 minuti (o per un tempo maggiore per gli elettrodi con diametro maggiore) in stufa a 60 °C. Si sono depositati poi 7 μL (19.4 oppure 28 μL , rispettivamente, per gli elettrodi di 5 o 6 mm di diametro) di MWCNTs (0.6 mg/mL) per drop casting con una micropipetta e il solvente è stato fatto evaporare mettendo l'elettrodo per 15 minuti (o per un tempo maggiore per gli elettrodi con diametro maggiore) in stufa a 60 °C, dopo di che l'elettrodo è pronto per il trattamento elettrochimico;

- 6) Composito: 10 μL (27.8 oppure 40 μL , rispettivamente, per gli elettrodi di 5 o 6 mm di diametro) di miscela composita sono stati depositati per drop casting con una micropipetta e il solvente è stato fatto evaporare mettendo l'elettrodo per 15 minuti (o per un tempo maggiore per gli elettrodi con diametro maggiore) in stufa a 60 °C, dopo di che l'elettrodo è pronto per il trattamento elettrochimico.

Gli elettrodi così modificati vengono poi sottoposti al processo di riduzione elettrochimica: in una cella con LiClO_4 0.1 M, CV da 0 a -1.3 V per 10 cicli a 50 mV/s: questo passaggio serve per ridurre il GO (isolante), depositato sul GC a ERGO (conduttore); questo step viene fatto anche quando la configurazione comprende solo i nanotubi, affinché tutte le diverse configurazioni siano sottoposte a un identico trattamento riduttivo. Viene poi depositata l'LDH elettrochimicamente, imponendo in vari modi un potenziale catodico all'elettrodo di lavoro immerso nella soluzione per la deposizione dell'LDH Ni/Al.

Tra uno step elettrochimico e l'altro gli elettrodi sono immersi delicatamente in H_2O monodistillata: questo lavaggio è particolarmente importante subito dopo lo step di deposizione dell'LDH durante il quale l'idrossido misto si trova in contatto con la soluzione acida di elettrodeposizione.

3.2.4. Elettrodeposizione potenziostatica e caratterizzazione elettrochimica

Nell'elettrodeposizione potenziostatica l'elettrodo, dopo il passaggio di riduzione dei nanomateriali, è immerso nella soluzione di deposizione dell'LDH e polarizzato per 30 s a -1 o -1.2 V. Ogni configurazione è replicata su tre elettrodi diversi di GC per valutarne la riproducibilità. L'elettrodo modificato è poi caratterizzato elettrochimicamente ponendolo in NaOH 0.1 M e sottoponendolo a CV in una finestra di potenziale tale da evidenziare il sistema di picchi della coppia Ni(II)/Ni(III), senza far evolvere troppo O_2 (in genere tra 0 e +0.7 V), seguendo la

serie: 50 mV/s per 10 cicli, 200 mV/s per 10 cicli, 100 mV/s per 10 cicli, 20 mV/s per 5 cicli, 10 mV/s per 2 cicli e 5 mV/s per 2 cicli.

3.2.5. Elettrodeposizione galvanostatica e caratterizzazione elettrochimica

Nell'elettrodeposizione galvanostatica l'elettrodo, dopo il passaggio di riduzione dei nanomateriali, è immerso nella soluzione di deposizione dell'LDH e sottoposto a una cronopotenziometria (CP, equivalente della cronoamperometria ma, in tal caso si fissa la quantità di corrente e si misura nel tempo il potenziale necessario per mantenere quella corrente) con 5 step da 5 s a -0.5 o -0.6 mA alternati a 5 step da 5 s a 0 V. Ogni configurazione è replicata su tre elettrodi diversi di GC per valutarne la riproducibilità. L'elettrodo modificato è poi caratterizzato elettrochimicamente ponendolo in NaOH 0.1 M e sottoponendolo a CV in una finestra di potenziale tale da evidenziare il sistema di picchi della coppia Ni(II)/Ni(III), senza far evolvere troppo O₂ (in genere tra 0 e +0.7 V), seguendo la serie: 50 mV/s per 10 cicli, 200 mV/s per 10 cicli, 100 mV/s per 10 cicli, 20 mV/s per 5 cicli, 10 mV/s per 2 cicli e 5 mV/s per 2 cicli.

3.2.6. Elettrodeposizione potenziodinamica e caratterizzazione elettrochimica

Nell'elettrodeposizione potenziodinamica l'elettrodo, dopo la riduzione dei nanomateriali, è immerso nella soluzione per la deposizione dell'LDH e sottoposto a CV da 0 a -1.35 V per 1 o 2 cicli a 10 mV/s. Ogni configurazione è replicata su tre elettrodi diversi di GC per valutarne la riproducibilità. L'elettrodo modificato è poi caratterizzato elettrochimicamente ponendolo in NaOH 0.1 M e sottoponendolo a CV in una finestra di potenziale tale da evidenziare il sistema di picchi della coppia Ni(II)/Ni(III), senza far evolvere troppo O₂ (in genere tra 0 e +0.7 V), seguendo la serie: 50 mV/s per 10 cicli, 200 mV/s per 10 cicli, 100 mV/s per 10 cicli, 20 mV/s per 5 cicli, 10 mV/s per 2 cicli e 5 mV/s per 2 cicli.

3.2.7. Preparazione dei campioni per analisi XRD

I campioni per le analisi XRD sono preparati usando elettrodi di GC da 6 mm di diametro: dopo la pulizia degli elettrodi, le diverse configurazioni di nanomateriali sono state ottenute come descritto in precedenza, mentre l'LDH è stata depositata col metodo potenziodinamico per 6 cicli. Sono stati poi lavati con H₂O monodistillata e posti in stufa ad asciugare, per non più di un'ora, altrimenti si accumula elettricità statica che rende difficoltosa la rimozione del materiale per l'analisi XRD. Sono stati impiegati gli elettrodi da 6 mm di diametro poiché hanno

la parte terminale, contenente il GC, che può essere svitata ed inserita tal quale nel diffrattometro (figura 12). Questa modifica del numero di cicli è dovuta al fatto che con due cicli si accumula abbastanza materiale per le



Figura 12: Elettrodi impiegati per i campioni per le analisi XRD e SEM (sinistra) e configurazione sperimentale per l'analisi SEM dei campioni senza la necessità di rimuovere il GC dal supporto (destra).

applicazioni elettrochimiche, ma non risulta sufficiente per la caratterizzazione XRD, in cui il deposito, oltre che analizzato direttamente sull'elettrodo, viene rimosso e sottoposto ad analisi XRD delle polveri.

3.2.8. Misura dell'area superficiale elettrochimicamente attiva

Degli elettrodi conosciamo il diametro (e quindi l'area) del GC, ma tale area geometrica non coincide con l'area elettrochimicamente attiva (ECSA), specialmente dopo che gli elettrodi sono stati modificati: per questo motivo essi sono stati sottoposti a una procedura che, tramite il calcolo della capacità del doppio stato elettrico, permette di ottenere il valore dell'ECSA [41]. Dopo l'elettrodeposizione dell'LDH si pone l'elettrodo in NaOH 1 M e si aspetta (in genere 10÷15 minuti) che si stabilizzi il potenziale a circuito aperto (OCP). Quello che si misura è il valore della corrente capacitiva al variare della velocità di scansione, parametri che sono legati dall'equazione

$$i_c = C_{dl}v$$

dove C_{dl} , cioè il coefficiente angolare della retta i_c vs. v , è la capacità del doppio strato elettrico. Questo valore diviso per la capacità specifica (capacità della superficie atomicamente piatta del materiale per unità di area, nelle stesse condizioni elettrochimiche), che vale 0.040 mF/cm² in NaOH 1 M, dà il valore dell'ESCA.

Si effettuano scansioni in una finestra di potenziale di 0.1 V centrata intorno all'OCP (poiché si deve misurare la corrente capacitiva e, quindi, non devono avvenire fenomeni faradici) a velocità di 5, 10, 25, 50, 100, 200 e 400 mV/s, per 3 cicli (sufficienti per avere un segnale sovrapponibile).

3.2.9. Preparazione dei campioni per analisi SEM-EDX

I campioni per le analisi al microscopio elettronico a scansione con analisi della dispersione di energia dei raggi X (SEM-EDX) sono stati preparati sugli elettrodi di GC da 6 mm di diametro: dopo la pulizia degli elettrodi, le diverse configurazioni di nanomateriali sono state ottenute come descritto in precedenza e sono ridotti nella maniera già descritta, mentre l'LDH è stata depositata col metodo potenziodinamico per 2 cicli. Sono stati poi lavati con H₂O monodistillata e posti in stufa ad asciugare. Questi elettrodi hanno la parte terminale, contenente il GC, svitabile; inserendo un bullone di materiale conduttivo e collegando il GC dalla parte interna con dei fili di rame, si rende possibile l'analisi SEM senza necessità di dorare il campione o estrarre il cilindro di GC dal proprio supporto (vedi figura 12).

3.2.10. Spettroscopia di impedenza elettrochimica

Per questa analisi i campioni sono stati preparati come descritto in precedenza e sono stati caratterizzati elettrochimicamente con la CV a 10 mV/s per valutare se l'elettrodo dia una risposta stabile e determinarne il potenziale di picco anodico, che rappresenta il valore medio intorno a cui il potenziale oscilla nell'analisi EIS. Con il software CH si impostano, quindi, i valori del potenziale iniziale (dal valore di picco osservato in CV), l'ampiezza dell'oscillazione (0.005 V), la frequenza di oscillazione maggiore (100 kHz) e la frequenza di oscillazione minore (0.01 Hz). I risultati delle misure sono poi visualizzabili sia come diagramma di Nyquist che come grafico di Bode.

3.2.11. Ossidazione del glucosio

Per ogni configurazione sono stati preparati 3 elettrodi che sono stati sottoposti prima a CV in NaOH 0.1 M, da 0 a +0,7 V, per 5 cicli a 10 mV/s, da cui si ricava il potenziale di picco anodico, che è il valore a cui si imposta la successiva cronoamperometria. L'elettrodo modificato è stato quindi immerso in 20 mL di NaOH 0.1 M e si è applicato il potenziale di picco, agitando la soluzione con un'ancoretta magnetica cercando di fissarne la velocità per tutte le prove al fine di essere sempre nelle stesse condizioni di trasporto di materia. Si aspetta che il valore di corrente si stabilizzi e, poi, si fanno tre aggiunte da 20 µL, tre da 40 µL, tre da 100 µL, tre da 200 µL e tre da 400 µL di glucosio 0.01 M, aspettando ogni volta che il sistema si stabilizzi dopo le aggiunte, in modo da coprire un intervallo

di concentrazione di circa due ordini di grandezza (da 10 μM a oltre 1 mM). Sulla base di queste prove sono state costruite delle rette di taratura riportando la corrente registrata al plateau nei confronti della concentrazione del glucosio.

3.2.12. Prove di avvelenamento

Per ogni configurazione è stato preparato un elettrodo che è stato sottoposto ad una prova, come descritto sopra, per ricavare la retta di taratura. Lo stesso elettrodo è stato utilizzato poi per ottenere una seconda retta di taratura al fine di verificare l'eventuale avvelenamento causato dagli intermedi di ossidazione del glucosio, che rimangono adsorbiti.

3.2.13. Misura della costante catalitica per l'ossidazione del glucosio

Per misurare la costante catalitica k_{cat} della reazione con cui l'elettrodo modificato ossida il glucosio è necessario misurare la corrente che si sviluppa in presenza di varie concentrazioni di questo analita e quella registrata in sua assenza, i cui rapporti sono proporzionali alla costante che si vuole misurare [42]. Gli elettrodi vengono preparati nel modo precedentemente descritto con la deposizione potenziodinamica e, quindi, caratterizzati con la CV, in NaOH 0.1 M, per 4 cicli tra 0 e +0.7 V a 10 mV/s: dalla caratterizzazione si prendono i valori di E_1 , cioè un potenziale appena prima del picco, e di E_2 , cioè un potenziale circa E_1+25 mV o, comunque, collocato circa a metà della salita del picco. Successivamente si ottiene il bianco in 20 mL di NaOH 0.1 M (in assenza di analita) eseguendo una cronoamperometria con due step: il primo di 30 secondi all' E_1 e il secondo di 30 secondi all' E_2 ; il primo step serve per partire ogni volta dalle stesse condizioni. Nella soluzione vengono poi fatte 10 aggiunte da 2 μL di glucosio 1 M, ripetendo la CA con gli step precedentemente descritti per ogni aggiunta, in modo da ricavare la corrente di ossidazione nell'intervallo di concentrazione di glucosio da 0.1 mM a 1 mM.

3.2.14. Misura dell'attività catalitica nella reazione di evoluzione dell'ossigeno

In questa prova, in cui è stata seguita la procedura suggerita da McCrory et al. [43] per standardizzare il metodo di valutazione dell'attività OER di un materiale, viene impiegato l'elettrodo di GC rotante da 5 mm di diametro, poiché si va volontariamente a ossidare l'acqua producendo ossigeno molecolare che può provocare il stacco del film di modificante. L'elettrodo rotante favorisce la velocità

del trasferimento di massa da e per l'elettrodo e, quindi, aiuta l'ossigeno, appena prodotto, ad abbandonare l'elettrodo più velocemente, riducendo così la possibilità di distacco del film. Gli elettrodi sono stati modificati come già descritto con il metodo potenziodinamico e poi sono stati immersi in NaOH 1 M per eseguire una CV con l'elettrodo rotante a 2500 giri al minuto (rpm), a 10 mV/s, in un intervallo di potenziale che consenta di sviluppare almeno 5 mA/cm² nella reazione di evoluzione di ossigeno. Il potenziale a cui si sviluppa tale valore di densità corrente è la figura di merito di comparazione degli elettrodi testati nei confronti dell'attività OER.

4. RISULTATI E DISCUSSIONE

4.1. OTTIMIZZAZIONE DELL'ELETTRODEPOSIZIONE DELL'LDH

Questo lavoro di tesi parte con l'obiettivo di migliorare la riproducibilità della deposizione dell'idrossido doppio a strati in presenza dei nanomateriali carboniosi. Il primo passo è stato quello di riprendere il lavoro fino a quel momento svolto dal gruppo di ricerca presso cui ho svolto il mio tirocinio, in cui l'LDH veniva elettrodepositata con la tecnica potenziostatica, la quale, però, non consentiva di ottenere depositi riproducibili.

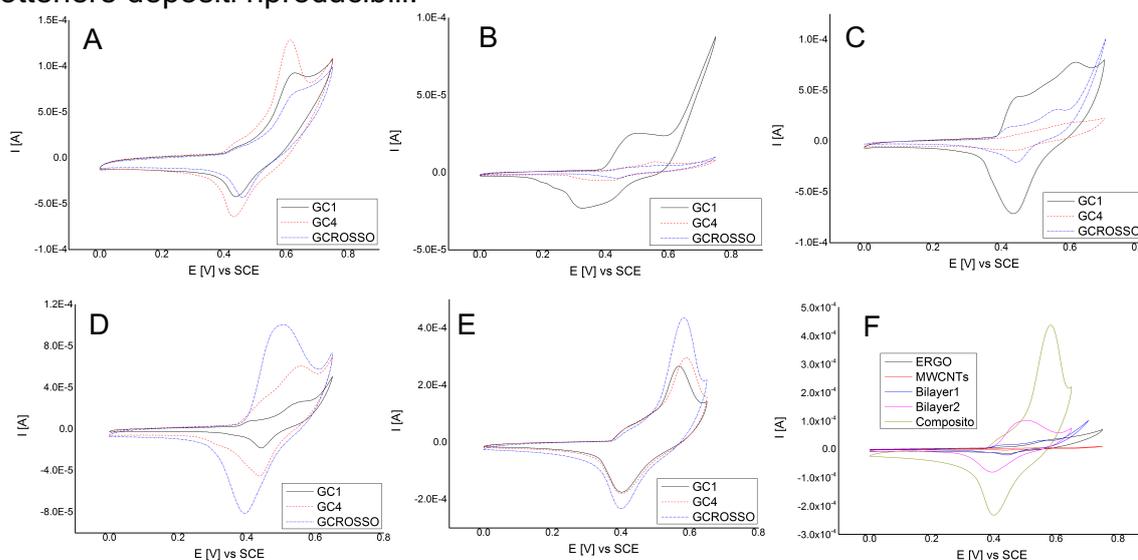


Figura 13: Caratterizzazione elettrochimica, a 50 mV/s, della deposizione dell'LDH con metodo potenziostatico per le configurazioni ERGO (A), MWCNTs (B), Bilayer1 (C), Bilayer2 (D), Composito (E) e confronto di tutte le configurazioni per lo stesso elettrodo (F).

Come si evince dalla non sovrapponibilità dei voltammogrammi relativi alle stesse configurazioni su elettrodi differenti (figura 13), la deposizione non è riproducibile. La riproducibilità è il requisito primario per qualunque applicazione degli elettrodi modificati. Ci sono alcuni casi in cui due elettrodi mostrano responsi quasi sovrapponibili, mentre un terzo dà risultati significativamente diversi: il fatto, però, che il diverso andamento non sia mai ascrivibile allo stesso elettrodo escludeva la possibilità di un comportamento anomalo di un particolare elettrodo di GC. Il sistema di picchi evidente in CV è dovuto all'attività redox dell'elemento sensibile del modificante, che è il nichel dell'LDH: la presenza di ERGO, MWCNTs o loro combinazioni ha effetto sia sulla deposizione (quantitativamente e qualitativamente) dell'LDH sia sul collegamento elettrico tra essa e l'elettrodo. Il guadagno nel segnale del Ni, ottenuto quando il modificante è il composito, può essere spiegato o col fatto che si deposita una quantità maggiore di LDH rispetto

alle altre configurazioni, oppure perché si verifica un trasferimento elettronico più efficiente, per cui un numero maggiore di siti di nichel diventa elettroattivo in seguito all'applicazione del potenziale all'elettrodo.

Bisogna sempre ricordare poi che nelle LDH, associato al trasporto di carica per electron hopping tra i siti del M(II), si verifica anche il movimento di anioni dall'esterno verso lo strato intercalato e viceversa: la maggiore o minore facilità di questi anioni nella penetrazione del materiale influenza le prestazioni elettrodiche. Si è andati, quindi, a studiare la relazione tra la carica di deposizione e la carica di caratterizzazione, cioè tra la carica che si misura integrando la corrente catodica registrata durante l'elettrodeposizione dell'LDH e la carica misurata integrando l'area sottesa al picco anodico del nichel, nella fase di caratterizzazione elettrochimica; tutto ciò poiché sappiamo che la carica è proporzionale alla quantità di materia che reagisce secondo

$$Q = n_{mol}n_eF$$

dove n_{mol} è il numero di moli elettrolizzate, n_e gli elettroni scambiati e F è la costante di Faraday pari a 96,485 C/mol. La carica di deposizione è legata alla quantità di ioni OH^- generati, riducendo i nitrati, mentre la carica di caratterizzazione è una misura della quantità di siti nichel elettroattivi dell'LDH.

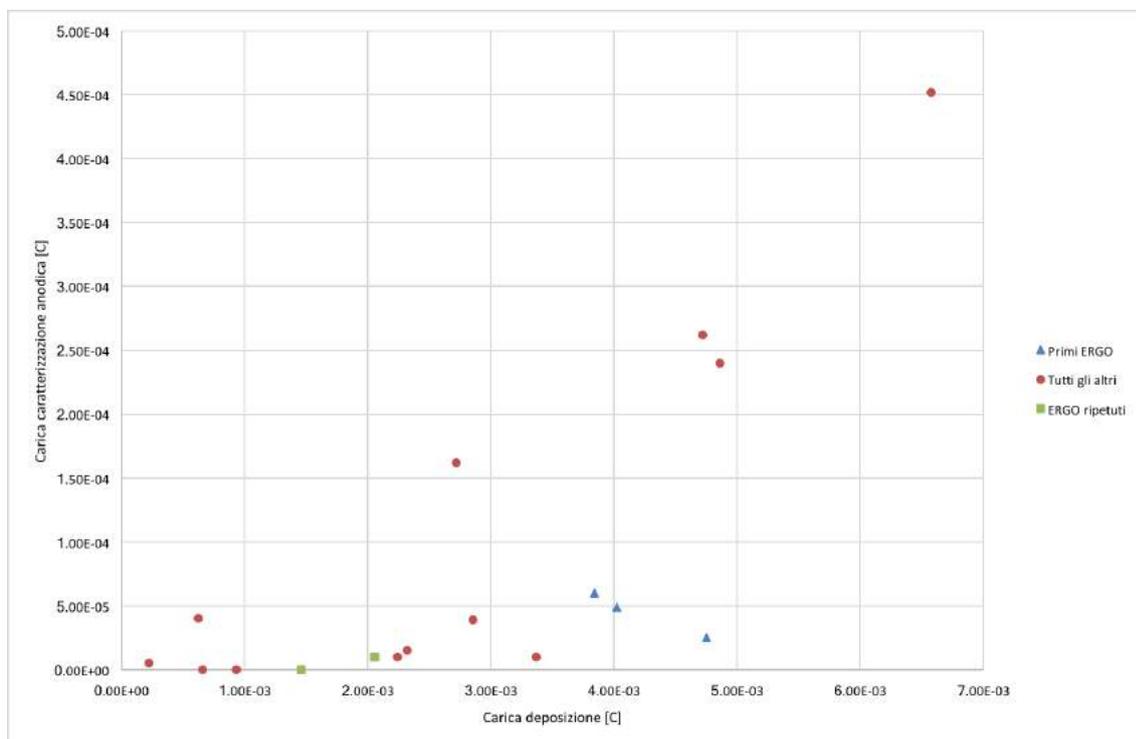


Figura 14: Grafico di correlazione della carica di caratterizzazione anodica in funzione della carica di deposizione

La figura 14 riporta il grafico in cui si correla la carica di deposizione con quella misurata nella caratterizzazione, registrata a 50 mV/s. L'andamento dei dati pare indicare che esista un valore di soglia, che cade a circa 2.7 mC di carica di deposizione, oltre il quale si deposita una quantità di materiale sufficiente da rendere evidente il sistema elettrochimico del nichel. Nel grafico, a parte un paio di outliers, sono presenti anche punti (triangoli blu) oltre il valore di soglia che, però, non sono in linea con l'andamento riscontrato. Questi dati si riferiscono ai tre elettrodi nella configurazione ERGO che sono stati i primi ad essere indagati durante il lavoro di tesi. Sono state fatte, quindi, due ipotesi per questi campioni: la prima è che i dati siano frutto dell'inesperienza nella preparazione degli elettrodi, mentre la seconda è che la configurazione ERGO non sia adatta all'elettrodeposizione dell'LDH Ni/Al.

I tre elettrodi in configurazione ERGO sono stati, quindi, ripreparati e caratterizzati, ottenendo in questo caso dei valori (quadrati verdi) in linea con l'andamento generale, supportando così l'ipotesi dell'inesperienza.

Si è pensato, allora, di calcolare la quantità di ioni OH⁻ teoricamente necessaria per precipitare l'LDH Ni/Al, conoscendo la formula chimica e il volume dello strato di diffusione, poiché è solo in questo volume che la riduzione dei nitrati genera gli ioni idrossido necessari alla precipitazione. Lo strato di diffusione ha uno spessore che dipende dal tempo in maniera semplificata secondo

$$\delta = \sqrt{Dt}$$

dove D è il coefficiente di diffusione per cui è stato considerato un valore tipico di $1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Gli elettrodi di GC che sono stati impiegati hanno un diametro di 3 mm, quindi un'area di 0.071 cm^2 , mentre lo spessore dello strato di diffusione calcolato per i 30 secondi della deposizione potenziostatica vale 0.017 cm, generando perciò un volume di 0.0012 cm^3 . In questo volume ci sono cationi Ni²⁺ a concentrazione 22.5 mM e Al³⁺ a concentrazione 7.5 mM, quindi $2.75 \cdot 10^{-8} \text{ mol}$ di Ni²⁺ e $9.18 \cdot 10^{-9} \text{ mol}$ di Al³⁺. Dalla stechiometria dell'LDH Ni/Al, in cui ogni atomo di Al necessita di 8 OH⁻ per precipitare come LDH, si calcola che occorre generare $7.35 \cdot 10^{-8} \text{ mol}$ di OH⁻, che corrispondono ad una carica (considerando un solo elettrone associato al processo) di circa 7 mC. Lo stesso calcolo è stato fatto considerando la carica necessaria per far precipitare il solo idrossido di alluminio, ottenendo una carica di circa 2.7 mC; questo idrossido è molto più insolubile (precipita a già a pH 4) ma

poi torna in soluzione oltre pH 9 come $[Al(OH)_4]^-$. Analizzando, quindi, le cariche delle deposizioni su tutti gli elettrodi precedentemente descritti si osserva che non sono mai passati 7 mC, ma al massimo 6.57 mC (su un elettrodo composito), e che i 2.7 mC necessari per precipitare l'idrossido di alluminio corrispondono proprio al valore di soglia individuato nel grafico.

Questo fenomeno è spiegabile alla luce del meccanismo di sintesi elettrochimica dell'LDH Ni/Al, già proposto dal gruppo di ricerca presso il quale ho svolto il mio tirocinio, per analogia per quanto ipotizzato per la coprecipitazione chimica in soluzione [44]. Sono state ipotizzate due vie di sintesi, la prima in cui precipita preliminarmente l' $Al(OH)_3$ e, quindi, gli ioni Ni^{2+} sono incorporati nella struttura portando alla sintesi dell'LDH; la seconda in cui avviene la precipitazione diretta dell'idrossido doppio. Queste due vie di sintesi vengono seguite dal sistema a seconda della velocità di diffusione dei cationi e della velocità di produzione degli OH^- : con grande diffusione dei cationi e bassa produzione di OH^- è preferita la precipitazione dell' $Al(OH)_3$ e la successiva incorporazione del nichel, mentre a velocità di diffusione dei cationi minori e maggiore produzione di ioni idrossido avviene la precipitazione diretta dell'LDH.

Se l'obiettivo di questo lavoro è la riproducibilità nella costruzione dell'elettrodo, ogni step della preparazione deve essere il più riproducibile possibile. Considerando tutti gli stadi, si può ipotizzare che, da questo punto di vista, la pulizia del GC, la deposizione del nanomateriale carbonioso per casting, l'asciugatura in stufa e lo step di riduzione elettrochimico non dovrebbero presentare particolari problemi. Un punto importante è, invece, la sintesi dell'LDH, poiché, la quantità depositata, se subisce anche piccole variazioni, provoca differenze significative nel CV di caratterizzazione.

Il meccanismo di deposizione può essere descritto immaginando due processi in serie, che sono la generazione di OH^- e la diffusione/migrazione degli ioni metallici; il secondo processo, fissate temperatura e fluidodinamica, ha una sua specifica velocità, mentre la velocità del primo processo può essere variata a piacimento, modificando il potenziale. Gli ioni OH^- si generano imponendo un potenziale catodico a una soluzione acquosa di ioni nitrato, la cui riduzione però è lenta, e infatti avviene con alta sovratensione; anche lo stato della superficie elettrodica influisce in questa fase. Il nostro scopo è avere due velocità confrontabili, perché se la produzione degli OH^- è troppo veloce, questi diffondono oltre lo strato di

diffusione, e fanno precipitare un idrossido nel “bulk” della soluzione, alterandone la composizione. Occorre ricordare che il rapporto M(II)/M(III) deve avere uno specifico valore affinché venga sintetizzata un LDH. Se invece la produzione degli OH^- è troppo lenta non si raggiunge un pH sufficientemente basico per indurre la precipitazione dell’LDH; può succedere, però, che si arrivi almeno al pH di precipitazione dell’idrossido di alluminio (che è quello meno solubile) in forma amorfa (non caratterizzabile all’analisi XRD) che può inglobare ioni nichel, inevitabilmente presenti nello strato di diffusione, non col rapporto molare ottimale. Per i motivi appena elencati sono stati testati due nuovi metodi di deposizione, quello galvanostatico e quello potenziodinamico, per cercare di avere un miglior controllo della quantità di materiale depositato.

Nel metodo galvanostatico possiamo controllare direttamente la carica di deposizione, imponendo la quantità di corrente e il tempo di lavoro. Per la scelta dei parametri operativi per prima cosa, sugli elettrodi in configurazione ERGO, è stato fatto un “bianco”, cioè una cronopotenziometria in soluzione di KNO_3 67.5 mM, la stessa concentrazione totale di nitrati tipica nella soluzione di elettrodeposizione. Si sono impostati 10 step in cui uno step di 5 secondi a -0.6 mA è alternato a uno step di 5 secondi a 0 A. Il primo valore di corrente è stato scelto calcolando, in modo analogo a quanto spiegato in precedenza, la quantità di ioni idrossido necessaria per far precipitare l’LDH in base alla quantità di cationi Ni^{2+} e Al^{3+} presenti nello strato di diffusione che si è generato in 5 secondi. Questo metodo consente anche di controllare la composizione dello strato di diffusione, poiché prima dell’applicazione della densità di corrente essa è uguale a quella di “bulk”, poi si stabilisce il gradiente nei 5 secondi successivi. Durante i 5 secondi in cui non è applicata la densità di corrente ci si aspetta che si ristabilisca un profilo di diffusione piatto grazie alla diffusione dei cationi dal “bulk”. Questi eventi si ripetono durante gli altri 8 step; in totale si è registrata una carica di deposizione pari a 15 mC, che risulta molto superiore al valore teorico calcolato come sopra descritto durante la discussione della precipitazione in condizioni potenziostatiche. Uno svantaggio di questo metodo di deposizione potrebbe essere legato al fatto, che per mantenere il valore di corrente stabilito, lo strumento applichi un potenziale troppo catodico in grado di ridurre anche altre specie oltre al nitrato, con conseguente perdita di selettività. Dalla registrazione del “bianco”, si nota

infatti che per raggiungere il valore di corrente impostato, lo strumento applica valori di potenziale così catodici, che si verifica l'evoluzione dell'idrogeno.

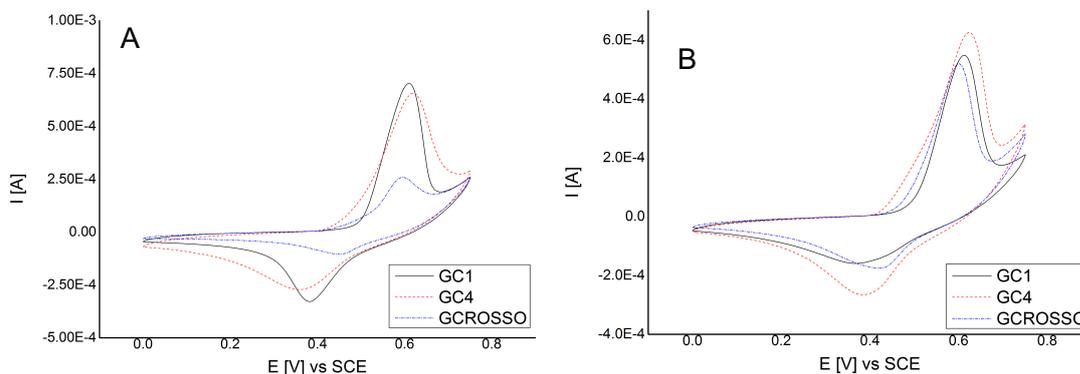


Figura 15: Caratterizzazione elettrochimica, a 50 mV/s, dei tre elettrodi in configurazione ERGO per la deposizione galvanostatica con step da -0.6 mA (A) e -0.5 mA (B)

La figura 15A riporta i CV di caratterizzazione della deposizione appena descritta, in cui la riproducibilità è, comunque, piuttosto scarsa. Si è deciso, così, di ripetere l'elettrosintesi diminuendo la corrente imposta, quindi la carica di deposizione, operando a -0.5 mA (figura 15B), da cui risulta una carica totale di deposizione di 12.5 mC. In questo caso i voltammogrammi risultano più sovrapponibili.

Per quanto riguarda la deposizione potenziodinamica, anche in questo caso si è registrato un "bianco" lavorando con i tre elettrodi in configurazione ERGO, nella soluzione di KNO_3 67.5 mM, per ottimizzare i parametri operativi, eseguendo una CV da 0 a -1.5 V, a 10 mV/s per 10 cicli. Il relativo responso (figura 18) mostra che a -1.4 V si verifica lo sviluppo di H_2 , le cui bolle generatisi sull'elettrodo possono sia provocare il distacco dello strato di LDH, sia rimanerne adese ad esso, limitandone così la conduzione. Per tale motivo si è deciso di invertire il potenziale a un valore meno catodico, precisamente a -1.35 V. Prove preliminari di deposizione in condizioni potenziodinamiche hanno mostrato che 5

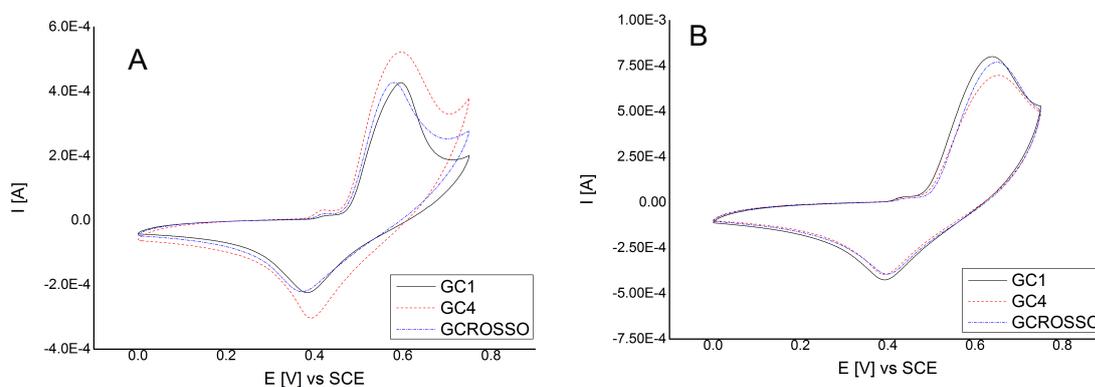


Figura 16: Caratterizzazione elettrochimica, a 50 mV/s, della deposizione potenziodinamica con 1 ciclo (A) e 2 cicli (B)

cicli di deposizione sono eccessivi, in quanto uno solo è sufficiente per indurre il passaggio di una carica compresa tra 15 e 20 mC, quindi un valore già superiore a quello teorico discusso in precedenza.

La figura 16A riporta i CV di caratterizzazione della deposizione riferita a un ciclo, da cui si nota un miglioramento della riproducibilità rispetto alle deposizioni precedenti. Tale riproducibilità è, comunque, notevolmente migliorata eseguendo due cicli di elettrodeposizione in potenziodinamica, come si può notare dalla quasi perfetta sovrapposizione dei voltammogrammi per i tre elettrodi in figura 16B.

Dalla comparazione dei voltammogrammi di caratterizzazione dei film di LDH ottenuti con i tre metodi di elettrodeposizione, si nota innanzitutto che le correnti di picco, relative all'ossidazione del Ni(II) a Ni(III) registrate con le deposizioni galvanostatica e potenziodinamica, sono un ordine di grandezza maggiori rispetto a quelle che si sviluppano quando si effettua la deposizione potenziostatica. Questo risultato si potrebbe spiegare ammettendo che la quantità di LDH depositata è nettamente maggiore, quando si utilizzano le tecniche galvanostatica e potenziodinamica, rispetto a quella ottenuta in condizioni potenziostatiche, dato anche il maggior tempo di deposizione.

La maggior riproducibilità riscontrata per la deposizione potenziodinamica può essere spiegata dal fatto che, in questo caso, è perfettamente definita la finestra di potenziale in cui si opera. Contrariamente, in galvanostatica, essendo costante la densità di corrente, il potenziale deve variare per mantenere il valore di corrente impostato; anche se abbassando la densità di corrente si è avuto un aumento della riproducibilità, questa non è risultata sufficientemente buona come nel caso della deposizione potenziodinamica, presumibilmente perché si sono ancora raggiunti valori di potenziale troppo catodici, che non limitano la riduzione ai soli nitrati.

Il metodo potenziodinamico viene, quindi, eletto come il metodo da impiegare nelle prove successive, che consistono primariamente nel verificare la riproducibilità delle altre quattro configurazioni dei nanomateriali carboniosi, investigati in questo lavoro di tesi.

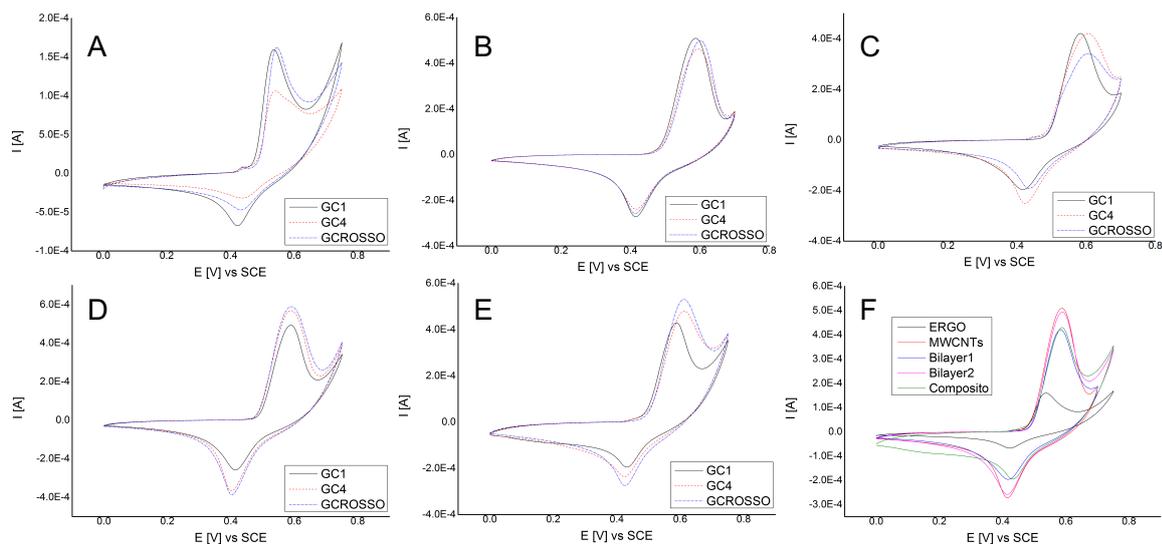


Figura 17: Caratterizzazione elettrochimica a, 10 mV/s, della deposizione dell'LDH con metodo potenziodinamico per le configurazioni ERGO (A), MWCNTs (B), Bilayer1 (C), Bilayer2 (D), Composito (E) e confronto delle configurazioni per lo stesso elettrodo (F)

La figura 17 mostra che in tutti i casi la riproducibilità è risultata molto soddisfacente ed è anche evidente che il sistema Ni(II)/Ni(III) presenta un picco anodico sempre con area maggiore di quella del picco catodico (proprietà tipica della coppia Ni(II)/Ni(III) in un LDH sintetizzata sia per via elettrochimica che per via chimica [33]).

In figura 17F viene anche riportato il confronto dei voltammogrammi di caratterizzazione dell'LDH depositata sulle 5 diverse configurazioni. È immediatamente evidente che la corrente di picco anodico del Ni(II) presenta il valore più basso quando è presente solo l'ERGO rispetto alle altre configurazioni, per cui risultano valori molto simili, anche se le prestazioni migliori sono mostrate dalle configurazioni MWCNTs e Bilayer2. In ogni caso si può affermare che con la tecnica potenziodinamica la quantità di LDH depositata è nettamente superiore a quella depositata in condizioni potenziostatiche. In particolare, come si può osservare dalla tabella 2, la corrente di picco anodico del Ni(II) è circa due ordini di grandezza più grande per tutte le configurazioni, a eccezione di quella ERGO per la quale, comunque, si riscontra un incremento di circa un ordine di grandezza. La tabella 2 riporta un confronto dei parametri elettrochimici degli elettrodi modificati con le deposizioni potenziostatica e potenziodinamica: sono riportati i valori (mediati sui tre elettrodi, con deviazione standard e coefficiente di variazione percentuale, per la caratterizzazione a 10 mV/s) dei potenziali di picco anodico e catodico, il valore dell' $E_{1/2}$ (cioè la semisomma dei due potenziali di picco, parametro interessante poiché rappresenta una stima del potenziale standard

della coppia redox) e i valori della corrente di picco anodico e catodico. I valori di potenziale sono una grandezza termodinamica, quindi dettata dalla coppia redox, mentre la corrente di picco è proporzionale alla quantità depositata (se le larghezze del picco sono confrontabili). Vale la pena evidenziare che il valore della corrente di picco catodico della tabella è meno accurata di quella di picco anodico perché la misura del valore di corrente nella scansione di ritorno è sempre più difficile da ottenere per la complessità nella valutazione della linea di base. Infatti la scansione di ritorno comincia quando il processo di andata è ancora attivo e, quindi, si registra una corrente anodica in quanto il processo redox di andata è comunque prevalente. Esistono, tuttavia, metodi per individuare la linea di base della scansione inversa che si basano principalmente sul far stabilizzare la corrente al potenziale di inversione (o almeno a 35 mV oltre quel potenziale) per un certo tempo, oppure che utilizzano la formula di Nicholson.

Quello che è interessante notare tra tutte le grandezze riportate in tabella 2 è che il coefficiente di variazione percentuale della corrente di picco anodico diminuisce significativamente passando dal metodo potenziostatico a quello potenziodinamico, confermando così la miglior riproducibilità del secondo, come già osservato dalla valutazione qualitativa della sovrapposizione dei voltammogrammi di caratterizzazione.

Le prestazioni migliori del metodo potenziodinamico possono essere spiegate ragionando su quello che succede a livello microscopico all'interfaccia

		Epa				E1/2		Epc			
		media [V]	dev.st [V]	CV%	var.CV	media	dev.st	media [V]	dev.st [V]	CV%	var.CV
SoloGC	Dep. Potstatica	0,63	0,01	1,91		0,5550	0,0003	0,46	0,04	9,33	
	Dep. Potdinamica	0,65	0,02	2,82	0,91	0,560	0,008	0,472	0,009	1,83	-7,50
ERGO	Dep. Potstatica	0,573	0,006	1,09		0,501	0,01	0,42	0,02	4,96	
	Dep. Potdinamica	0,647	0,007	1,12	0,03	0,521	0,004	0,395	0,004	0,95	-4,01
MWCNTs	Dep. Potstatica	0,55	0,04	8,14		0,464	0,05	0,38	0,06	15,00	
	Dep. Potdinamica	0,679	0,005	0,74	-7,41	0,531	0,2	0,380	0,003	0,90	-14,10
Bilayer1	Dep. Potstatica	0,60	0,03	5,07		0,520	0,01	0,440	0,004	0,90	
	Dep. Potdinamica	0,690	0,005	0,75	-4,32	0,547	0,2	0,40	0,01	3,17	2,26
Bilayer2	Dep. Potstatica	0,54	0,03	6,31		0,485	0,03	0,43	0,03	6,19	
	Dep. Potdinamica	0,700	0,009	1,34	-4,96	0,531	0,01	0,36	0,02	5,12	-1,07
Composito	Dep. Potstatica	0,58	0,01	1,86		0,491	0,005	0,401	0,002	0,43	
	Dep. Potdinamica	0,71	0,02	2,93	1,08	0,546	0,01	0,379	0,009	2,30	1,86

		Ipa				Ipc			
		media [A]	dev.st [A]	CV%	var.CV	media [A]	dev.st [A]	CV%	var.CV
SoloGC	Dep. Potstatica	5E-05	5E-05	94.58		2E-05	2E-05	80.87	
	Dep. Potdinamica	2E-04	1E-04	58.80	-35.78	8E-05	5E-05	64.19	-16.68
ERGO	Dep. Potstatica	2.9E-05	6E-06	20.06		1.2E-05	3E-06	28.09	
	Dep. Potdinamica	7.5E-04	5E-05	7.06	-13.00	4.0E-04	2E-05	4.64	-23.45
MWCNTs	Dep. Potstatica	1E-05	1E-05	91.27		1E-05	1E-05	102.47	
	Dep. Potdinamica	1.04E-03	7E-05	6.74	-84.53	5.5E-04	4E-05	7.76	-94.71
Bilayer1	Dep. Potstatica	4E-05	3E-05	72.90		3E-05	3E-05	98.17	
	Dep. Potdinamica	9E-04	2E-04	17.50	-55.40	4.3E-04	5E-05	12.38	-85.79
Bilayer2	Dep. Potstatica	6E-05	4E-05	58.74		5E-05	3E-05	65.56	
	Dep. Potdinamica	1.20E-03	9E-05	7.36	-51.38	7E-04	2E-04	23.58	-41.98
Composito	Dep. Potstatica	3.3E-04	9E-05	27.24		2.0E-04	3E-05	16.51	
	Dep. Potdinamica	1.04E-03	6E-05	5.91	-21.33	6.2E-04	4E-05	6.58	-9.93

Tabella 2: Confronto dei parametri elettrochimici degli elettrodi modificati con i metodi potenziostatico e potenziodinamico tratti dalla caratterizzazione a 10 mV/s

elettrodo/soluzione durante la deposizione. Classicamente il fenomeno della cristallizzazione si basa su due processi: la nucleazione e la crescita delle particelle. Nella nucleazione un piccolo numero di molecole comincia ad aggregarsi, in genere su particelle solide già presenti che possono essere per esempio impurezze (per indurre la cristallizzazione si può abradere il vetro del beaker). Nella fase di crescita, altre particelle vanno a disporsi nel reticolo cristallino provocando l'aumento di dimensione dei nuclei. Si definisce, quindi, il rapporto di sovrassaturazione come la concentrazione effettiva della particella che precipita rispetto al valore della sua concentrazione di equilibrio, dipendente dalla sua solubilità (un valore noto a T costante, pH e forza ionica definiti): quanto più questo rapporto è grande, tanto più si è lontani dall'equilibrio, e ciò comporta la scelta del meccanismo più veloce per abbassare il rapporto, cioè la nucleazione. Ne consegue, inevitabilmente, che si creino tanti piccoli cristalli e il precipitato risulti colloidale, difficile da filtrare e purificare. Quando invece il rapporto di sovrassaturazione non è eccessivamente alto, viene favorito il meccanismo di crescita della particella: ciò comporta la formazione di cristalli più grandi che possono essere facilmente e ottenuti puri. Si può agire sul rapporto di sovrassaturazione prevalentemente in due modi: variando la temperatura (influenzando quindi la solubilità) o il volume della soluzione (andando cioè a modificare la quantità di solvente e, quindi, il valore di concentrazione della specie da precipitare).

Considerando l'elettrocristallizzazione, possiamo considerare l'effetto della temperatura sui sistemi classici equivalente all'effetto del potenziale, o meglio della sovratensione, sui sistemi elettrochimici: una reazione elettrochimica avviene in misura significativa solo quando il sistema è posto ad un certo valore di potenziale. In una cella elettrochimica, attraverso il potenziale è fissato il rapporto tra le concentrazioni delle specie coinvolte nella reazione elettrochimica secondo la legge di Nernst. Nel nostro caso, considerando il valore della concentrazione dei cationi nello strato di diffusione praticamente coincidente con quello di "bulk", il rapporto di sovrassaturazione è soprattutto dovuto alla concentrazione di OH^- , effettivamente generati nello step di riduzione dei nitrati. Variando la sovratensione, quindi, si agisce direttamente sul valore di sovrassaturazione e, quindi, sul meccanismo di cristallizzazione. Inoltre nell'elettrocristallizzazione il fenomeno è più complesso, poiché si introduce un

substrato di nucleazione, cioè la superficie dell'elettrodo. Questo meccanismo è quello proposto per l'elettrocristallizzazione dei metalli [45], in questo caso il sistema è sicuramente più complesso, poiché ci sono passaggi aggiuntivi, ma i concetti di base sono ancora applicabili. Andando ad aumentare (in valore assoluto) il potenziale, cioè la sovratensione, si fa accrescere il rapporto di sovrassaturazione (poiché la velocità di variazione del potenziale è generalmente maggiore di quella con cui il sistema si adegua alla nuova situazione, anche solo perché sono in rapporto di causa-effetto), quindi viene incrementata la forza motrice verso la precipitazione: il fatto che questa variazione sia graduale, dà tempo al sistema di generare, sulla superficie dell'elettrodo, i nuclei di cristallizzazione che, poi, iniziano a crescere.

Dal confronto dei voltammogrammi in presenza (soluzione di deposizione) e in assenza ("bianco") dei cationi per la sintesi dell'LDH (figura 18) si evince che la corrente è controllata dalla velocità di rimozione degli OH^- prodotti, causata dalla precipitazione. Inoltre, si può notare che una volta generati i nuclei di cristallizzazione nella scansione di andata, il processo può procedere più velocemente, a pari potenziali, nella scansione di ritorno, esibendo così un'isteresi (a differenza dei voltammogrammi registrati, per esempio, nella riduzione dei nanomateriali carboniosi, dove non sono mai presenti isteresi). Un'altra ipotesi potrebbe essere dovuta a un effetto elettrocatalitico dell'LDH, appena depositata,

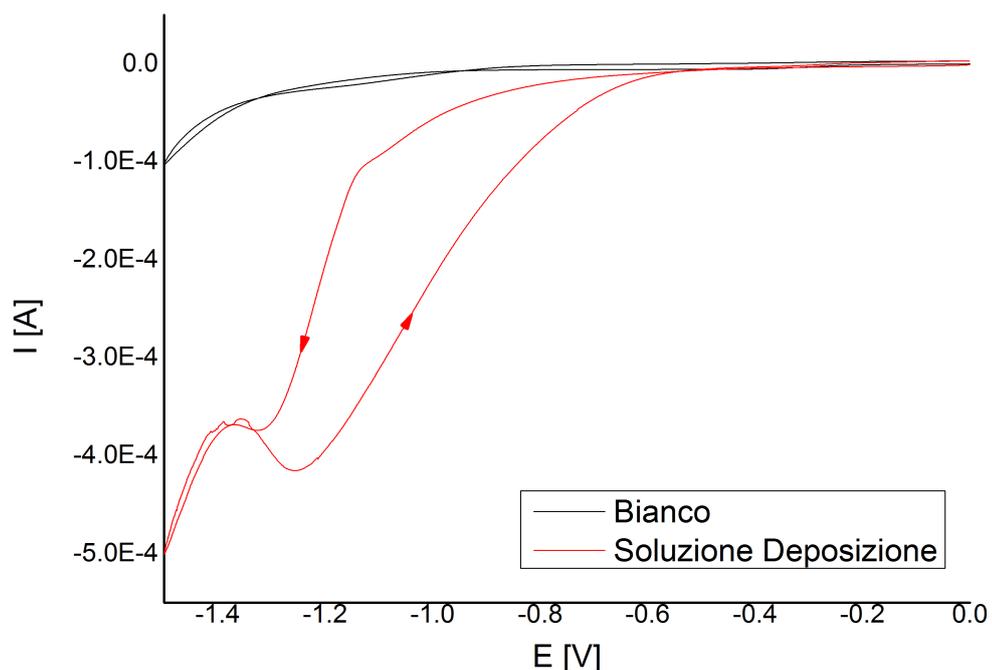


Figura 18: Voltammogramma ciclico della deposizione potenziodinamica in assenza e in presenza dei cationi per la sintesi dell'LDH, caso in cui si verifica l'isteresi

nei confronti della riduzione degli ioni nitrato, ipotesi che deriva dall'osservazione che il picco di riduzione dei nitrati, nella seconda scansione, si trova a potenziali meno catodici.

Tutte queste considerazioni, insieme all'incrementata selettività dovuta al controllo del potenziale nella tecnica potenziodinamica, supportano le migliori prestazioni della deposizione in tali condizioni rispetto le altre tecniche testate.

4.2. CARATTERIZZAZIONE DEGLI ElettRODI MODIFICATI IN POTENZIODINAMICA

Una volta ottenuta la riproducibilità nell'elettrodeposizione, il materiale depositato è stato caratterizzato: per la caratterizzazione elettrochimica, oltre ai voltammogrammi ciclici già mostrati, si è misurata l'area elettroattiva e sono state fatte misure di spettroscopia d'impedenza; per quanto riguarda la caratterizzazione strutturale e morfologica sono state condotte analisi XRD e SEM-EDX.

4.2.1. Caratterizzazione strutturale dell'idrossido doppio a strati

Al fine di avere informazioni sulla natura della fase cristallina depositata sulla superficie elettrodica è stata effettuata un'analisi XRD, che è la tecnica impiegata per la valutazione dei parametri reticolari e della dimensione delle particelle quando i materiali hanno natura cristallina.

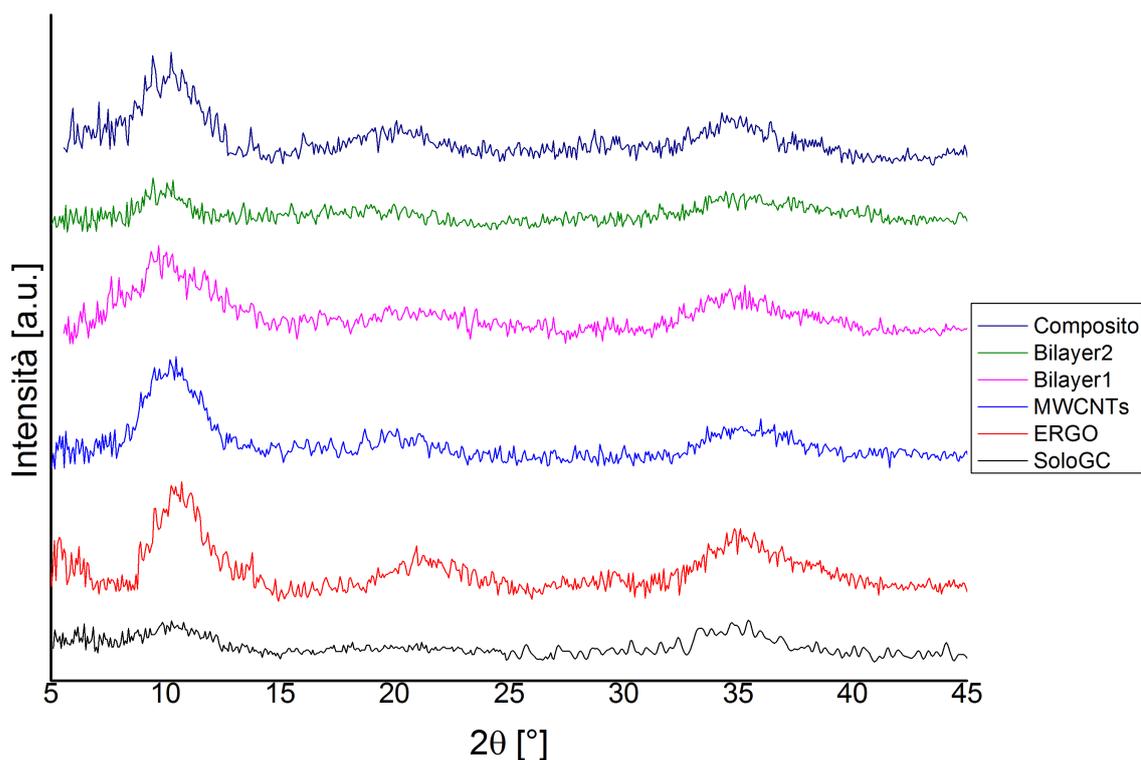


Figura 19: Diffattogrammi XRD delle LDH elettrodepositate sulle varie configurazioni di nanomateriali di carbonio, ottenuti dopo sottrazione della linea di base

La figura 19 riporta i diffattogrammi ottenuti per tutte le configurazioni. Si osservano picchi poco intensi e piuttosto larghi, effetti dovuti alla bassa quantità di materiale e al suo basso grado di ordine, anche se il pattern ottenuto è quello caratteristico della struttura degli idrossidi doppi a strati, con due picchi a circa 10° e 20° (valori 2θ), dovuti, rispettivamente, ai piani basali 0 0 3 e 0 0 6 e altri riflessi

sovrapposti, ad angoli di diffrazione maggiori (circa 35°), a conferma di una struttura lamellare.

La distanza interplanare, calcolata dall'angolo di riflessione per il piano 0 0 3, è riportata per tutte le configurazioni nella tabella 3.

	SoloGC	ERGO	MWCNTs	Bilayer1	Bilayer2	Composito
Distanza interplanare [nm]	0.86	0.84	0.87	0.89	0.89	0.87

Tabella 3: Distanza interplanare dell'LDH elettrodepositata sulle varie configurazioni, calcolata tramite il valore dell'angolo del riflesso 0 0 3

I valori sono simili al valore di distanza interplanare riportata per una LDH Ni/Al-NO₃ ottenuta per coprecipitazione (0.8563 nm) [46], con piccole variazioni che possono essere dovute all'inserzione parziale di anioni differenti, come il carbonato (inevitabilmente presente lavorando in atmosfera non inerte e con soluzioni alcaline, data anche la maggiore affinità dell'LDH per questo ione rispetto allo ione nitrato) per il quale la distanza interplanare è di circa 0.765 nm [30] oppure il perclorato (derivante dal passaggio precedente di riduzione elettrochimica) per il quale la distanza interplanare è di circa 0.920 nm [30].

4.2.2. Caratterizzazione morfologica degli elettrodi modificati

Le analisi morfologiche son state effettuate tramite microscopia elettronica a scansione, sia sugli elettrodi modificati sulle varie configurazioni di nanomateriali di carbonio, sia su elettrodi su cui non era stato depositato lo strato di LDH (denominati "bianchi"), dai quali è possibile osservare la morfologia dei nanomateriali carboniosi, oppure quella dell'elettrodo di GC tal quale, cioè senza la presenza di materiali carboniosi.

Il "bianco" di GC mostra una superficie liscia con graffi dovuti alla pulizia meccanica (figure 20A-20C): dalla morfologia si evince la durezza del materiale, dovuta alla microstruttura. Dopo l'elettrodeposizione dell'LDH lo strato superiore è omogeneo (figura 20D); si notano solo poche rotture dovute, come avviene generalmente per tutti gli elettrodi, alla procedura di verifica di conducibilità del campione, qualità necessaria per eseguire l'analisi SEM, senza utilizzare la tecnica della doratura. Ingrandendo una porzione di film (figura 20F), si nota una struttura con leggera rugosità che è dovuta alle nanoparticelle dell'LDH, anche se

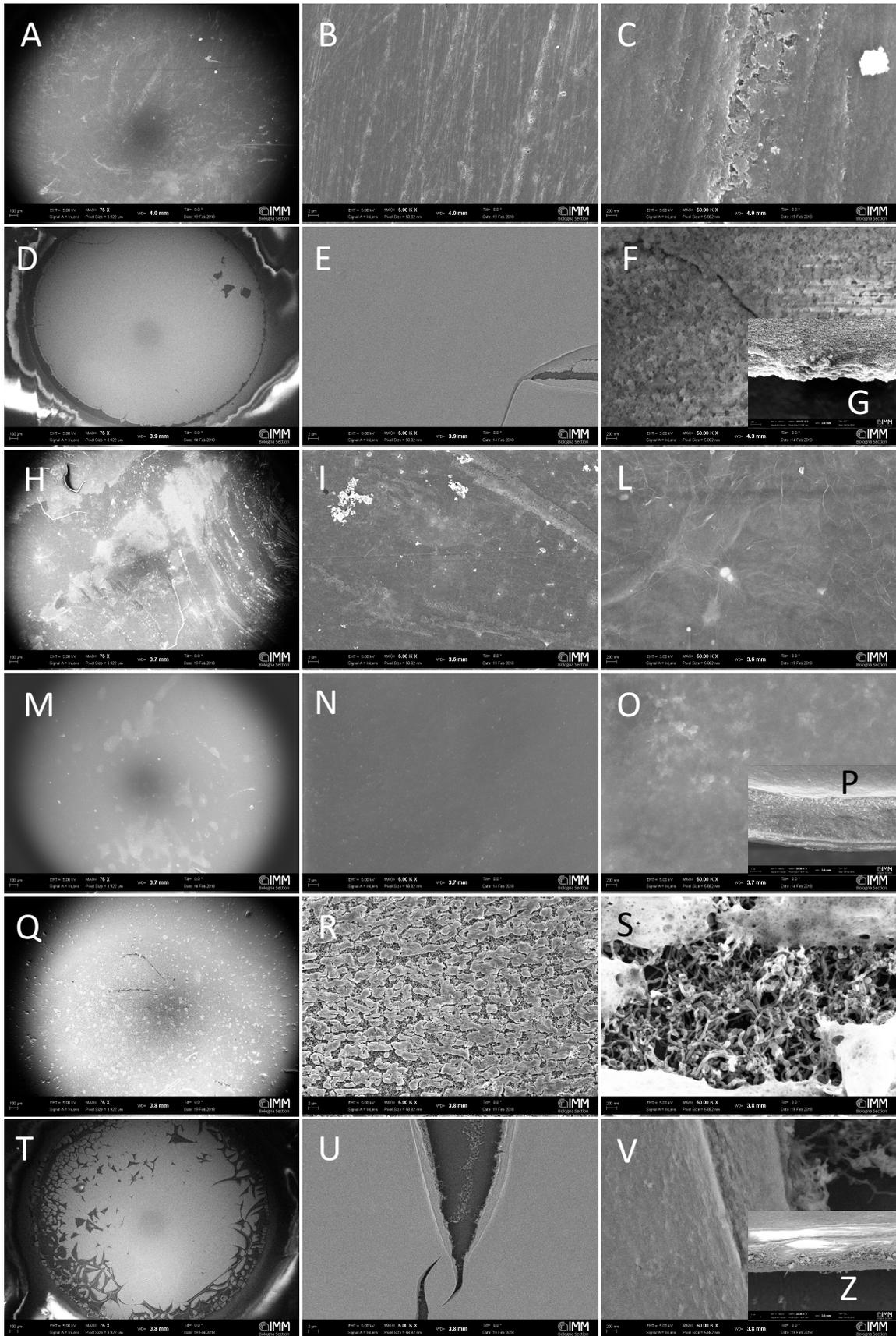


Figura 20: Immagini SEM a diversi ingrandimenti per le configurazioni "bianco" SoloGC (A-C), SoloGC (D-G, nell'ultima foto il campione è stato ricoperto con uno strato di oro), "bianco" ERGO (H-L), ERGO (M-P), "bianco" MWCNTs (Q-S) e MWCNTs (T-Z)

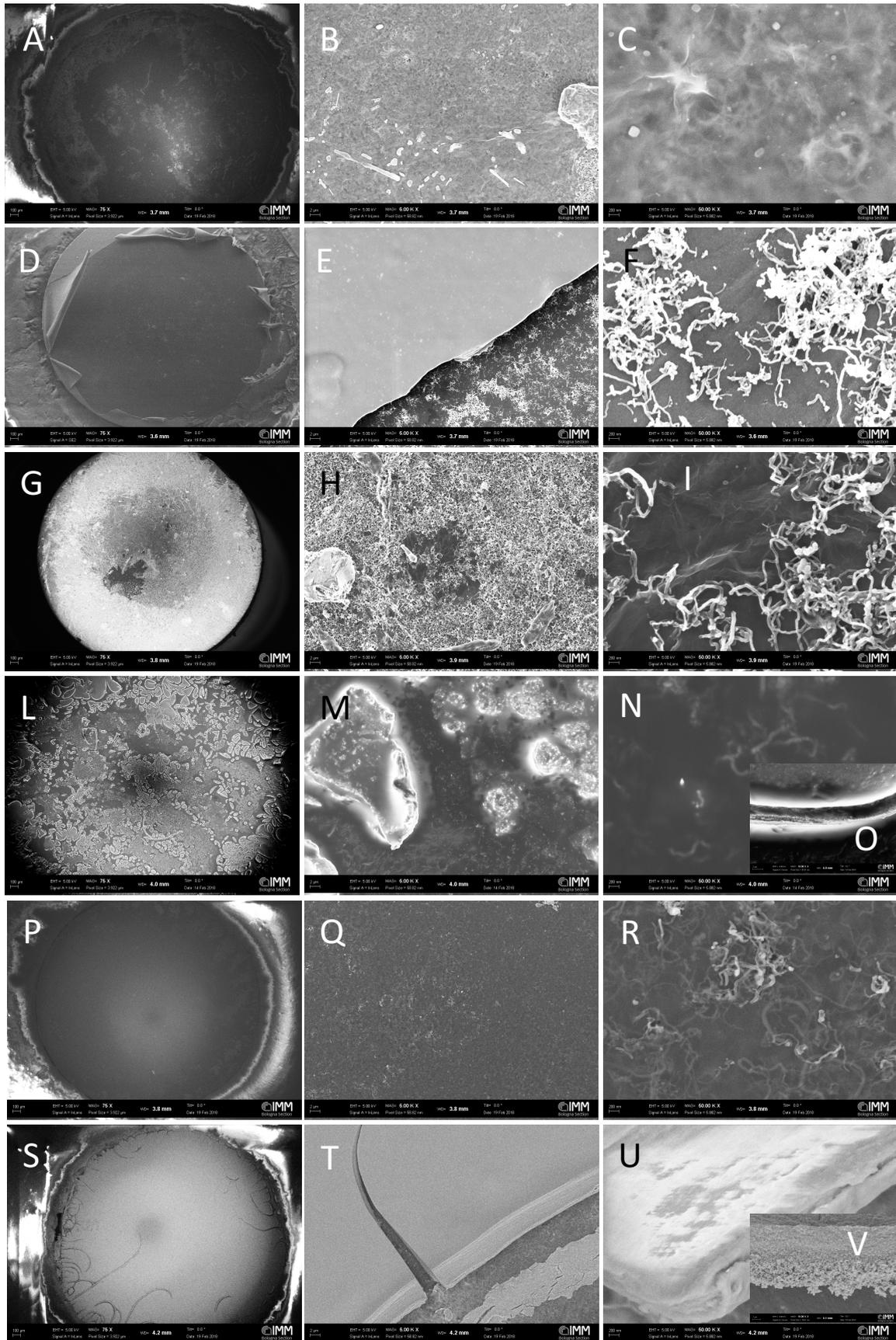


Figura 21: Immagini SEM a diversi ingrandimenti per le configurazioni "bianco" Bilayer1 (A-C), Bilayer1 (D-F), "bianco" Bilayer2 (G-I), Bilayer2 (L-O), "bianco" Composito (P-R) e Composito (S-V)

la morfologia tipica dell'LDH a rosa del deserto, già ottenuta dal gruppo di ricerca di chimica analitica per una LDH Ni/Al elettrodepositata come film sottile su Pt [46] qui non è visibile, forse perché le nanoparticelle sono piccole, sia perché la scarsa conduttività del campione non permette ulteriori ingrandimenti.

Nel "bianco" ERGO la presenza di una struttura grafenica è confermata dalle tipiche increspature che si osservano per questa specie al SEM (figura 20L); il film però non è uniforme sulla scala dell'intero elettrodo; si notano, infatti, variazioni di contrasto date da differenze nello spessore del film, oppure dalla presenza di contaminanti. Il film di LDH nel campione elettrodepositato è molto liscio e omogeneo, quindi con una rugosità della struttura idrotalcitica minore (figura 20O). In una sezione del film (figura 20P) si possono osservare tre strati: il primo, superiore e liscio, ne sovrasta uno più spesso e rugoso che si poggia sullo strato inferiore composto da strati di grafene ossido ridotto; lo spessore totale è circa 5.6 μm , di cui circa 500 nm sono legati alla presenza del solo nanomateriale carbonioso. Lo strato più superficiale, con struttura leggermente diversa, potrebbe essere costituito solo da idrossido di alluminio, in quanto, al crescere dello spessore del film di LDH, la reazione di riduzione del nitrato risulta rallentata, quindi si producono meno ioni OH^- ; il che comporta un ambiente a pH sufficiente alto per la precipitazione dell'idrossido di alluminio, ma non per la precipitazione dell'LDH. Un'altra spiegazione si può trovare ricordando il meccanismo di formazione dell'LDH, per cui c'è prima la precipitazione dell'idrossido di alluminio, quindi, la successiva incorporazione degli ioni nichel all'interno di questa fase [31]: togliendo subito l'elettrodo dall'ambiente acido di deposizione non si dà tempo all'ultimo strato di incorporare ioni nichel e, quindi, si ottiene uno strato finale di solo idrossido di alluminio. Inoltre nello scan di ritorno a bassi potenziali non si ha una velocità di produzione di OH^- tale da formare LDH. Questo (possibile) fenomeno rappresenta un punto da approfondire con ricerche future.

Per la configurazione MWCNTs, il "bianco" (figura 20Q) mostra un ricoprimiento omogeneo (grazie alla semplice deposizione tramite drop casting e al fatto che la DMF in cui sono contenuti i nanotubi si spande anche sul supporto in Teflon[®]) dovuto allo strato di nanotubi facilmente riconoscibili nell'ingrandimento maggiore (figura 20S): sopra questo strato ne è però presente un altro poroso, di materiale amorfo, ma soprattutto non conduttore (come si evince dall'effetto che genera nell'immagine). Un'ipotesi sulla composizione di questo strato isolante si basa sul

fatto che il litio perclorato sia solubile in DMF e, quindi, rimanga in questo solvente che non è stato ben evaporato in precedenza; nell'ultima fase di asciugatura (più lunga) la DMF evapora e lascia questo strato sulla superficie più esterna dell'elettrodo. Lo strato di LDH depositato in questo campione è omogeneo e liscio al centro dell'elettrodo, mentre si notano diverse rotture lungo il perimetro (figura 20T), con i nanotubi che scoperti rimangono sulla superficie elettrodica (figura 20V). Con un alto ingrandimento (figura 20Z) si nota una struttura superficiale simile a quella della configurazione ERGO. L'immagine di una sezione mostra un film di circa 1.6 μm in cui, però, il confine tra lo strato di nanomateriale carbonioso e lo strato di LDH non è ben definito, anzi varia lungo il profilo e proprio questa compenetrazione degli strati può essere il motivo della minore resistenza mostrata successivamente nell'analisi EIS (al netto di variazioni nello spessore del film).

Il "bianco" del Bilayer1 mostra un ricoprimento omogeneo di specie grafenica con l'intreccio dei nanotubi sottostanti ben visibile (figure 21A-21C). Il film di LDH depositato superiormente, in questo caso rimane adeso praticamente solo sul perimetro (figura 21D, ottenuta con rivelatore SE2), scoprendo totalmente la superficie elettrodica dove sono ancora evidenti solo i nanotubi (figura 21E-21-F). Per quanto riguarda il "bianco" del Bilayer2 il rugoso film grafenico è visibile nelle zone in cui lo strato superiore di MWCNTs è meno denso (figura 21I); anche in questo caso questo è sovrastato da un film di specie amorfa, già notata nel "bianco" della configurazione MWCNTs. Lo strato di LDH del campione, anche qua come nel Bilayer1, è disomogeneo e ricco di crepe (figura 21L); si registra, comunque, uno spessore di circa 3.6 μm . Zone più luminose, dovute a effetti di carica, sono dovute alla bassa conduttività delle isole residue di materiale (figura 21M).

La configurazione Composito, nel "bianco", è uniforme con uno strato liscio in cui sono immersi i nanotubi (figure 21P-21R): l'identificazione del grafene ossido ridotto tramite le tipiche increspature non è evidente per questo modificante, ma la sua presenza si evince dalla differenza di risoluzione che si osserva per i nanotubi, essendo più definiti quelli in superficie, mentre lo sono molto meno quelli ricoperti almeno da uno strato grafenico (figura 21R). Dopo l'elettrodesposizione dell'LDH, quest'ultimo strato appare simile a quello della configurazione ERGO, seppure con più crepe (figura 21S). Lo spessore totale del film è di circa 8.3 μm , con la fase composita sottostante ben visibile: lo strato superiore di idrossido

doppio a strati sembra presentarsi con una macrostruttura lamellare, piuttosto che come un insieme di particelle come visto per altri campioni (figura 21T).

	SoloGC	ERGO	MWCNTs	Bilayer1	Bilayer2	Composito
Spessore strato modificante [μm]	0.3	5.6	1.6	-	3.6	8.3

Tabella 4: Confronto degli spessori degli strati di modificante per le varie configurazioni; dato non disponibile per la configurazione Bilayer1

In tabella 4 sono riassunti i valori di spessore dello strato di modificante (considerando complessivamente sia lo spessore dei materiali nanocarboniosi che quello dell'LDH): si osserva che siamo nella scala dei nanometri solo in assenza di nanomateriali, mentre in loro presenza di ottengono spessori nell'ordine dei micrometri. Non è stato possibile misurare lo spessore di modificante per la configurazione Bilayer1 a causa della quantità esigua di materiale rimasta adesa all'elettrodo.

4.2.3. Misura dell'area superficiale elettrochimicamente attiva

Le reazioni elettrodiche sono processi eterogenei che avvengono all'interfaccia elettrodo/soluzione, quindi conoscere l'area che effettivamente prende parte al processo è essenziale. Di un elettrodo possiamo misurare facilmente (o ci è fornita dal costruttore) l'area geometrica, ma questa non rappresenta quasi mai quella elettrochimicamente attiva, a causa della possibile parziale disattivazione della

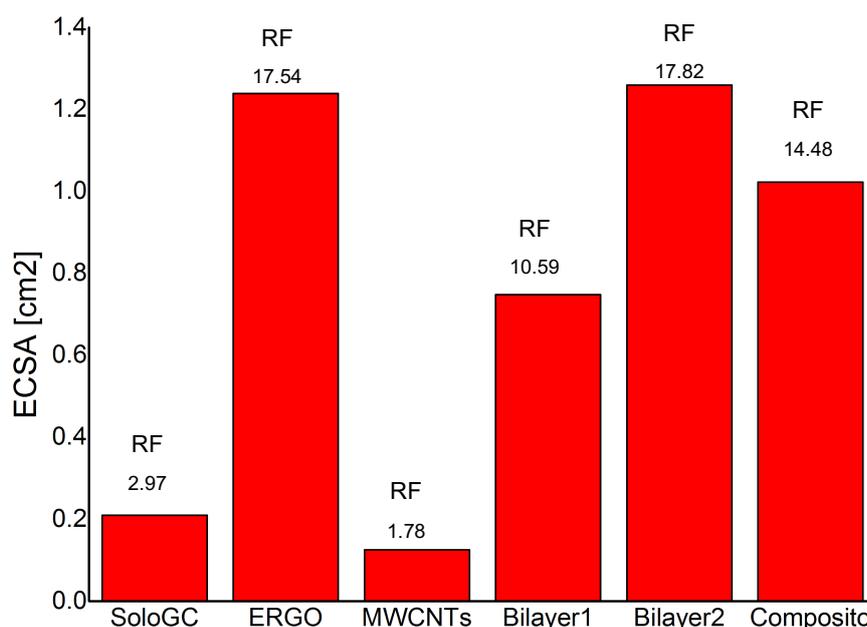


Figura 22: Istogramma dei valori di ECSA e valori di RF delle varie configurazioni

superficie (dovuta per esempio a impurezze che si adsorbono) o della intrinseca rugosità del materiale. Quando un elettrodo viene modificato, la sua area elettroattiva cambia anche di molto, in dipendenza del modificante impiegato: in questi casi è allora necessario misurare l'ECSA.

La figura 22 mostra i valori di ECSA per tutte le configurazioni, insieme al fattore di rugosità (RF) che è il rapporto tra ECSA e area geometrica dell'elettrodo. Dai valori riportati è possibile notare che quando l'elettrodo è modificato con ERGO, direttamente presente sulla sua superficie, si ottengono i valori di più alti di ECSA, mentre il valore minore si ottiene in presenza dei soli MWCNTs, fenomeno spiegabile con la presenza del materiale isolante rilevato per questa configurazione nelle immagini SEM. Considerando che nelle configurazioni ERGO, Bilayer1, Bilayer2 e Composito c'è sempre la stessa quantità di specie grafenica, è possibile che sia questa specie a determinare il valore dell'ECSA dell'elettrodo, valutata con la capacità del doppio strato, che è un metodo che misura l'intera area elettrodo/soluzione, non considerando il fatto che ci possano essere aree non accessibili da parte delle specie in soluzione che diffondono/migrano all'elettrodo [47].

4.2.4. Caratterizzazione mediante spettroscopia d'impedenza elettrochimica

La spettroscopia d'impedenza elettrochimica è molto utile nel caso di elettrodi modificati poiché può dare indicazioni quantitative sulla modifica effettuata, misurando valori di resistenza o capacità elettriche degli strati che si sono andati a depositare sul conduttore elettronico. In quest'ottica, l'EIS ci può servire per dare un'evidenza sperimentale all'ipotesi secondo cui i nanomateriali carboniosi siano in grado di diminuire la resistenza al trasferimento di carica.

Ogni interfaccia, che sia quella tra l'elettrodo e la soluzione o tra i vari strati di modificante, può essere descritta mediante un elemento circuitale costituito da una resistenza in parallelo con una capacità. Questo elemento circuitale sottoposto a un'analisi EIS, restituisce un diagramma di Nyquist con la forma di un semicerchio, il cui diametro è pari al valore di resistenza. Più interfacce si creano sull'elettrodo, tramite la modifica, più il circuito equivalente e, quindi, il diagramma di Nyquist, è complesso da caratterizzare quantitativamente, poiché la definizione di un circuito equivalente, con senso fisico rispetto al sistema reale, non è semplice.

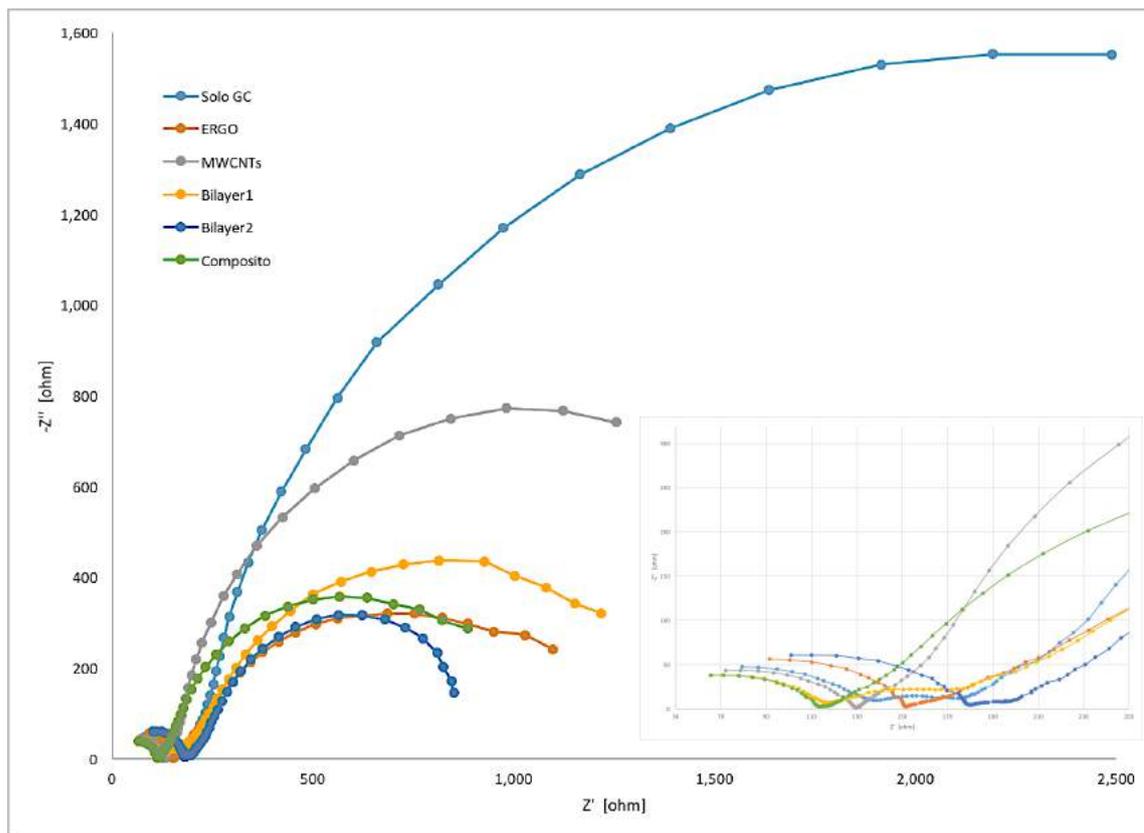


Figura 23: Diagramma di Nyquist degli elettrodi modificati nelle varie configurazioni con un inserto in cui è ingrandita la zona a bassi valori di impedenze, per una migliore visione dei relativi andamenti. I diagrammi di Nyquist dovrebbero essere riportati come grafici a punti relativi alle misure effettuate: nei grafici sono riportati anche le linee di collegamento per una più facile lettura degli andamenti.

In figura 23 sono mostrati i diagrammi di Nyquist, in cui si riporta l'andamento dell'impedenza immaginaria, cambiata di segno, in funzione dell'impedenza reale, per tutte le configurazioni di elettrodi modificati.

Si può immediatamente fare un'analisi qualitativa dalla forma del diagramma relativo alle varie configurazioni: le curve sono caratterizzate dalla presenza di un semicerchio, da cui si evince che la resistenza al trasferimento di carica dell'elettrodo (il diametro del semicerchio) in assenza di nanomateriali carboniosi è molto maggiore rispetto a quando il GC è modificato. Facendo riferimento alle varie configurazioni si può affermare che più o meno tutte mostrano le stesse prestazioni, eccetto la configurazione MWCNTs che mostra una resistenza maggiore e, comunque, inferiore a quella in assenza dei nanomateriali: questa differenza tra gli elettrodi con i nanomateriali può essere dovuta alla presenza della specie isolante, vista all'analisi SEM che, quindi, porta un contributo positivo alla resistenza del film.

Un'analisi quantitativa è stata fatta ipotizzando un circuito equivalente molto semplice, che considera complessivamente i vari strati di modificante.

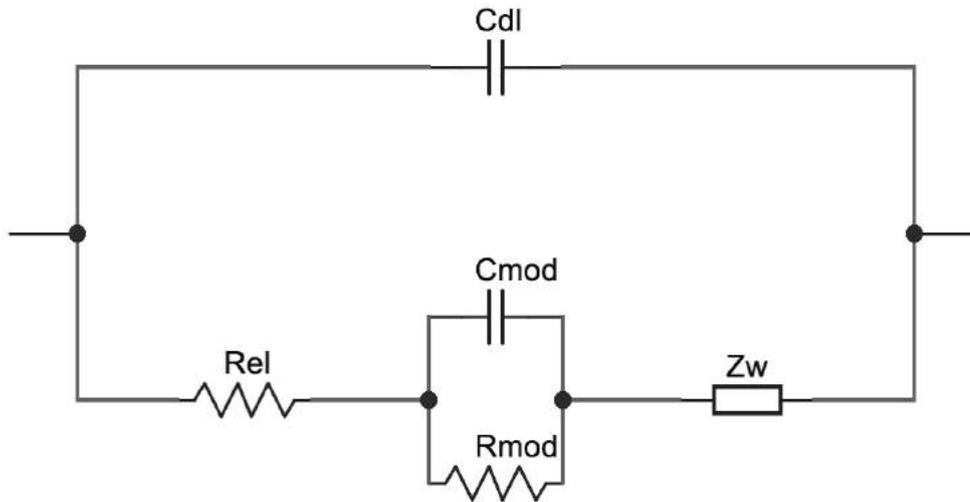


Figura 24: Circuito equivalente proposto per la simulazione dei sistemi in esame

In figura 24 è riportato il circuito equivalente, in cui R_{el} è la resistenza dovuta all'elettrolita, C_{dl} è la capacità del doppio strato elettrico, R_{mod} e C_{mod} sono la resistenza e la capacità dello strato di modificante e Z_w l'impedenza di Warburg dovuta alla diffusione.

	SoloGC	ERGO	MWCNTs	Bilayer1	Bilayer2	Composito
R_{el} [ohm]	140.9	151.9	124.7	109.9	181.1	111.2
C_{dl} [F]	$1.047 \cdot 10^{-8}$	$8.565 \cdot 10^{-9}$	$1.141 \cdot 10^{-8}$	$1.241 \cdot 10^{-8}$	$8.200 \cdot 10^{-9}$	$1.223 \cdot 10^{-8}$
R_{mod} [ohm]	2007	336.1	1164	28.16 *	388	460.5
C_{mod} [F]	$4.363 \cdot 10^{-3}$	$6.387 \cdot 10^{-3}$	$7.141 \cdot 10^{-3}$	$3.914 \cdot 10^{-5}$	$5.414 \cdot 10^{-3}$	$8.875 \cdot 10^{-3}$
Z_w [ohm]	$3.997 \cdot 10^{-3}$	$6.691 \cdot 10^{-3}$	$1.139 \cdot 10^{-2}$	$3.479 \cdot 10^{-3}$	$9.846 \cdot 10^{-3}$	$1.107 \cdot 10^{-2}$

Tabella 5: Valori di "fitting" per tutti gli elementi del circuito equivalente di fig. 22 rispetto ai dati di figura 21; *questo valore non è significativo in quanto non descritto dal modello proposto

In tabella 5 sono riportati i valori degli elementi del circuito equivalente ottenuti per "fitting" dei dati sperimentali: si osserva che in genere ogni grandezza, a eccezione della resistenza del modificante, ha circa lo stesso valore per ogni configurazione; questo comportamento è prevedibile poiché queste sono grandezze riferite a fattori esterni alle configurazioni, fattori che sono tenuti costanti per non interferire. È interessante notare che il valore di R_{mod} , resistenza elettrica dello strato di modificante, cambia al variare delle configurazioni, poiché è questa grandezza che ci mostra quale può essere il ruolo dei materiali nanocarboniosi. In assenza di questi modificanti si ottiene il valore di resistenza più alta, come già descritto qualitativamente dalla figura 21. Quando i nanomateriali carboniosi sono presenti questo valore di resistenza cala di un ordine di grandezza, indicando che queste

specie migliorano il trasferimento elettronico tra i centri di nichel e l'elettrodo. Discorso a parte va fatto per la configurazione Bilayer1, per cui si osserva un valore due ordini di grandezza minore rispetto alla configurazione senza nanomateriali: questo valore è dovuto al fatto che il circuito equivalente proposto non descrive bene questo sistema, dando un valore non significativo.

4.3. APPLICAZIONE SENSORISTICA

Una volta costruiti e caratterizzati tutti gli elettrodi modificati sono stati impiegati per applicazioni pratiche, ad esempio come sensori per il glucosio, che è uno degli analiti più comunemente investigati, soprattutto per l'interesse che riveste la misura della glicemia.

4.3.1. Sensibilità al glucosio

In questo caso l'elettrodo modificato è stato impiegato come sensore amperometrico, con cui si misura una corrente, che è proporzionale alla concentrazione di analita secondo l'equazione di Cottrell.

La figura 25 mostra le rette di calibrazione dei sensori nelle varie configurazioni. Per un errore nell'impostazione dei parametri strumentali la sensibilità è limitata a $1 \cdot 10^{-4}$ A, per cui concentrazioni di glucosio che generano valori di corrente

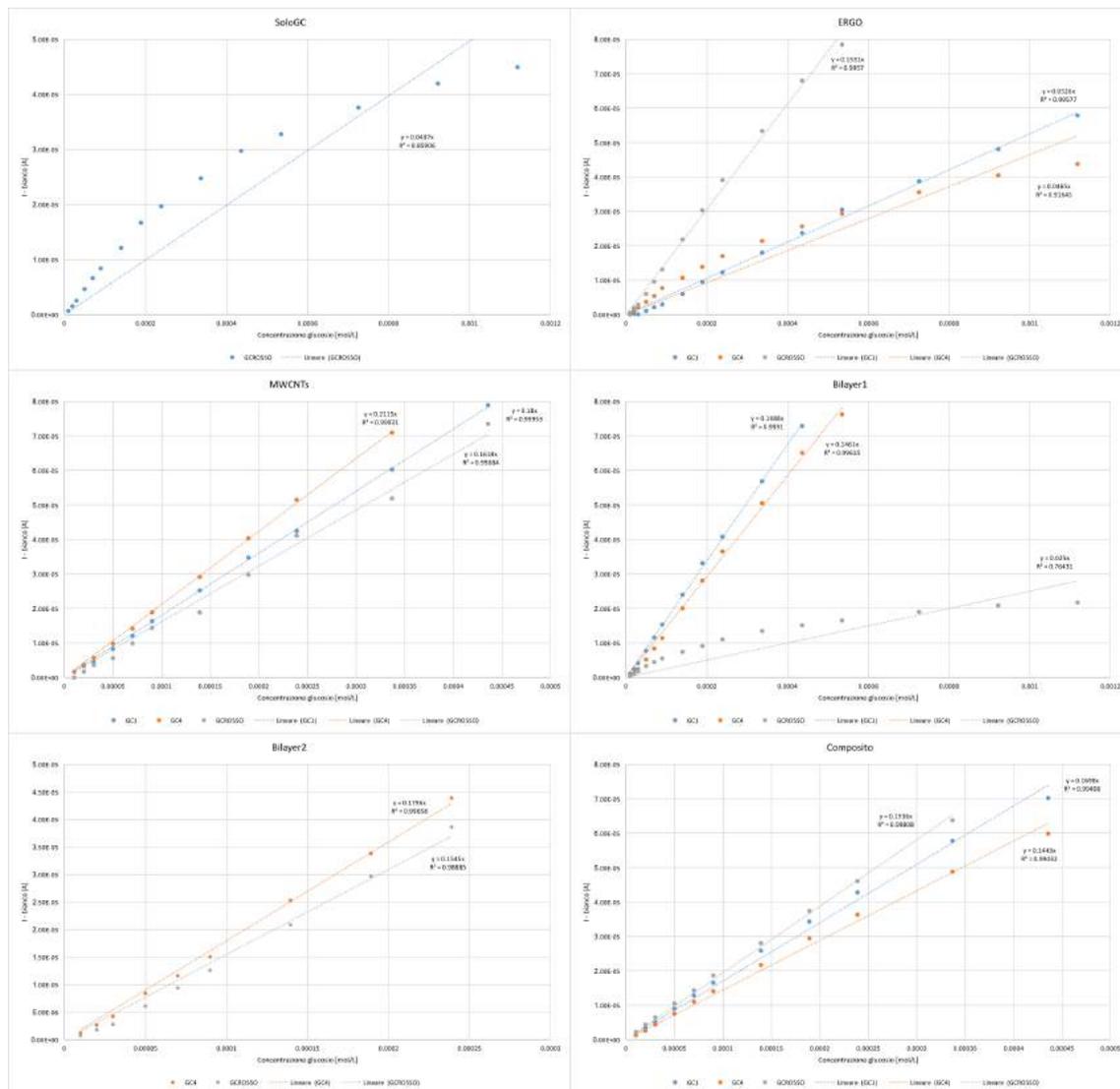


Figura 25: Rette di taratura per il glucosio ottenute con 3 elettrodi modificati, per ogni configurazione

superiori a $8 \cdot 10^{-5}$ A non possono essere differenziate. Nonostante l'errore si può notare che nella maggior parte dei casi, tutte le configurazioni danno praticamente lo stesso risultato: per quanto riguarda la pendenza, in particolare la sensibilità vale circa 0.17 A/M, tranne che per due elettrodi in configurazione ERGO, per uno in configurazione Bilayer1 e per quello senza i nanomateriali per i quali la sensibilità è significativamente minore. Questo livellamento delle prestazioni può essere dovuto al fatto che il potenziale scelto per la cronoamperometria è quello di picco della coppia Ni(II)/Ni(III), per cui il sistema, dal punto di vista del trasporto elettronico, si trova nelle condizioni di massima efficienza. La corrente catalitica risulta, quindi, dettata dalla velocità del trasporto di materia, che per tutti i sensori ovviamente è circa la stessa.

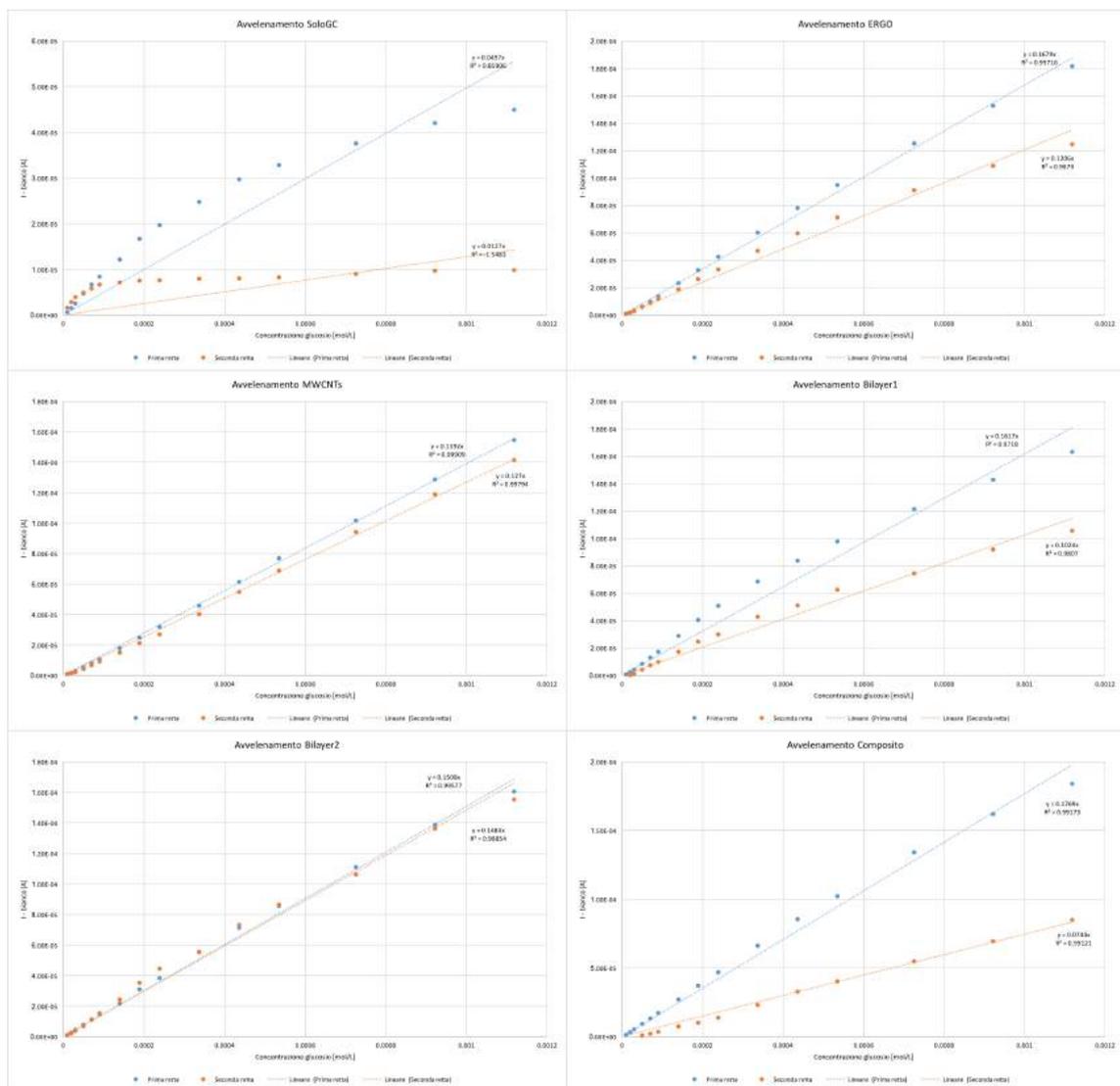


Figura 26: Rette di taratura ottenute consecutivamente per ogni configurazione

4.3.2. Prove di avvelenamento

Il glucosio è rivelato per via amperometrica in ossidazione, ma ciò spesso comporta che i suoi intermedi rimangano adsorbiti sulla superficie elettrodica, provocandone, così, l'avvelenamento. Per verificare se ciò avviene nel caso degli elettrodi modificati qui descritti, un sensore è stato utilizzato in sequenza per determinare due rette di calibrazione in cronoamperometria. Quanto più le due rette di taratura risultano sovrapponibili tanto meno decorre il fenomeno dell'avvelenamento.

La figura 26 mostra le rette di taratura ottenute per ogni configurazione, da cui si evince l'avvelenamento più o meno accentuato per tutte le configurazioni dato che la pendenza della seconda retta è sempre minore di quella relativa alla prima taratura. Le uniche configurazioni che sembrano non essere affette da avvelenamento, in queste prove, sono quella MWCNTs e quella Bilayer2 (cioè le configurazioni in cui l'LDH è elettrodepositata sui nanotubi), per le quali le due rette sono praticamente sovrapponibili.

4.3.3. Costante catalitica di ossidazione del glucosio

Per mezzo della cronoamperometria è possibile calcolare anche la costante della catalisi elettrochimica con cui l'elettrodo modificato ossida il glucosio, semplicemente misurando la corrente che si sviluppa in presenza di varie concentrazioni di analita, rispetto a quella registrata in sua assenza.

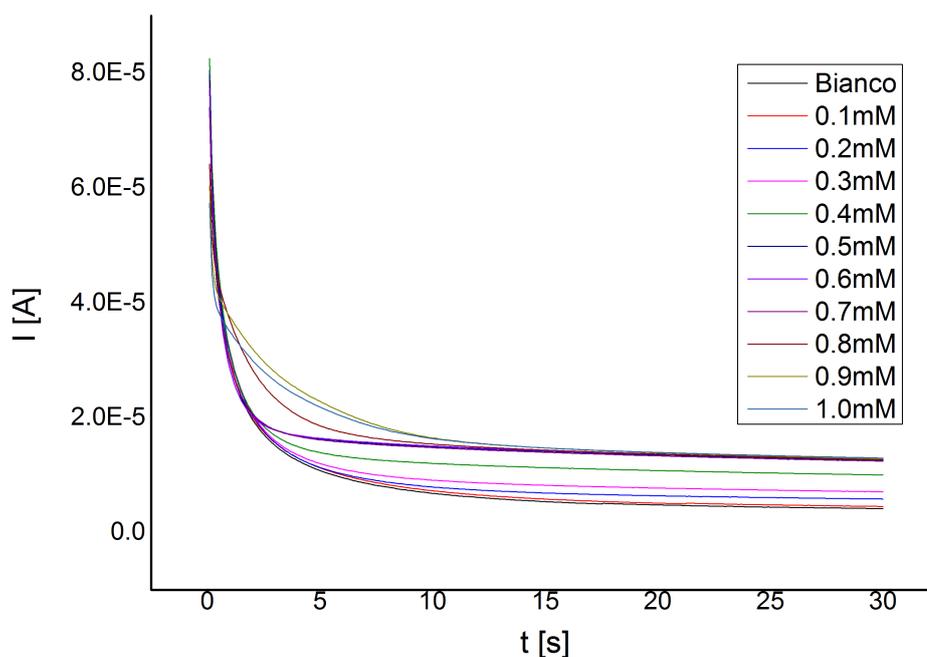


Figura 27: Cronoamperometrie a varie concentrazioni di glucosio per la valutazione della costante catalitica per la configurane ERGO

La figura 27 mostra, a titolo di esempio, le CA per la configurazione ERGO, ma l'andamento è risultato praticamente lo stesso per tutte le altre.

La letteratura riporta l'equazione sottostante per la valutazione della costante catalitica [42]:

$$\frac{I_{cat}}{I_L} = \gamma^{0.5} \left[\pi^{0.5} \operatorname{erf}(\gamma^{0.5}) + \frac{e^{-\gamma}}{\gamma^{0.5}} \right]$$

dove I_{cat} è la corrente catalitica registrata dell'elettrodo modificato in presenza dell'analita, I_L è la corrente registrata nelle stesse condizioni, ma in assenza di analita e γ è definito come

$$\gamma = kC_0t$$

con k costante catalitica e t tempo. Nei casi in cui γ sia maggiore di 1.5, l'equazione precedente può essere semplificata a

$$\frac{I_{cat}}{I_L} = \gamma^{0.5} \pi^{0.5} = (kC_0t\pi)^{0.5}$$

quindi dalla pendenza del grafico I_{cat}/I_L vs $C_0^{0.5}t^{0.5}$ è ricavabile la costante catalitica.

	SoloGC	ERGO	MWCNTs	Bilayer1	Bilayer2	Composito
K [M⁻¹s⁻¹]	7.95	3.26	7.57	4.69	3.82	1.80

Tabella 6: Valori della costante catalitica misurata per le varie configurazioni

Come mostrato in tabella 6, il valore più alto si registra quando non sono presenti nanomateriali carboniosi, anche se il valore in presenza di MWCNTs è simile: questo può essere spiegato ipotizzando che lo strato di materiale isolante presente sui nanotubi porti l'ECSA di questa configurazione a un valore simile al sistema in cui l'LDH è direttamente a contatto con il GC. I valori per l'ERGO e il Bilayer2 sono simili, come simile è la loro struttura dato che il Bilayer2 presenta la stessa quantità di ERGO direttamente sulla superficie elettrodica. Il valore più basso si registra invece per il Composito, presumibilmente perché non si verifica alcun effetto sinergico per il fenomeno studiato. Tutti i valori, comunque, rientrano nello stesso ordine di grandezza, a conferma che il processo di elettrocatalisi è imputabile essenzialmente alla presenza dell'LDH.

4.4. APPLICAZIONE ENERGETICA

L'elettrodo modificato è stato anche impiegato per l'elettrocatalisi della reazione di water splitting per la generazione di ossigeno, sistema che viene integrato, per esempio nelle fuel cells in cui l'energia solare viene trasformata in differenza di potenziale che produce O_2 dall'acqua, convertendo così l'energia solare in energia chimica; oppure l'ossigeno può essere usato, tal quale, in zone dove altrimenti non sarebbe possibile ottenerlo.

4.4.1. Verifica della attività nella reazione di evoluzione di ossigeno

In questa applicazione si sfrutta l'effetto elettrocatalitico che il modificante LDH manifesta sull'elettrolisi dell'acqua per dare ossigeno molecolare: quanto più questo effetto è efficiente, più ossigeno si sviluppa a potenziali minori.

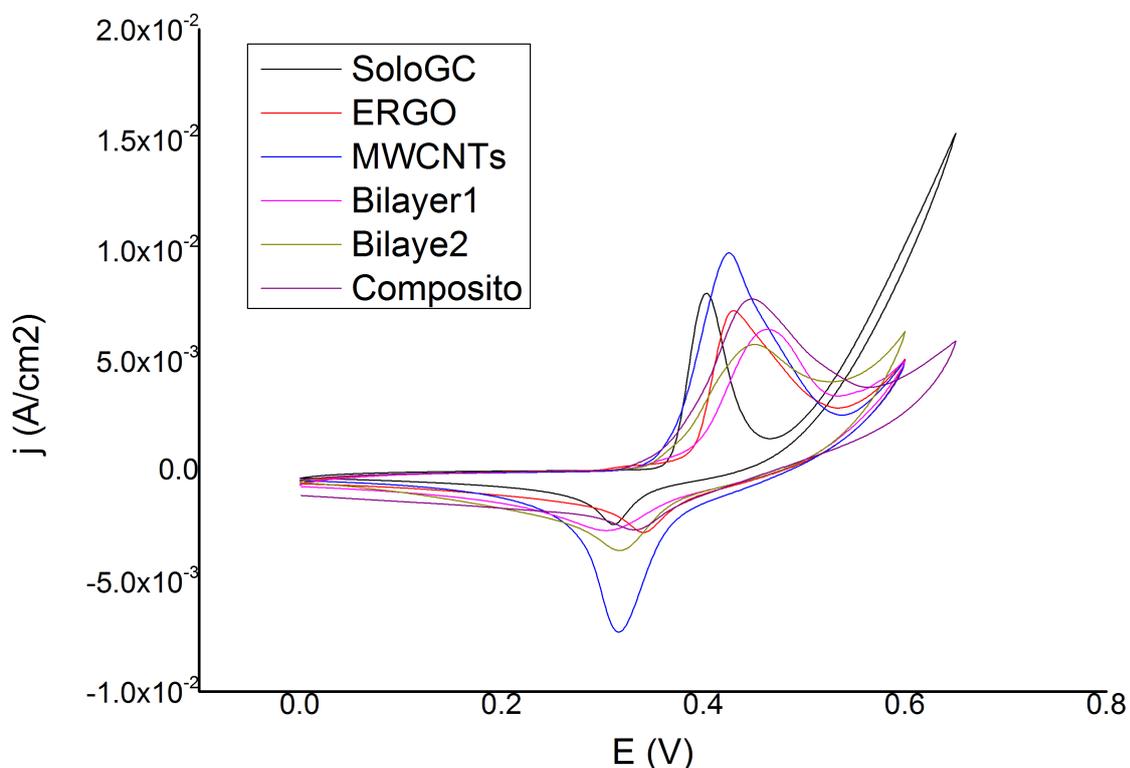


Figura 28: CV registrati all'elettrodo rotante per tutte le varie configurazioni per la valutazione dell'attività OER

Per la misura di questa attività si registra una CV, questa volta con un elettrodo rotante (per cui non vale più la Randles-Sevcik, ma bisogna tenere conto della velocità di rotazione che migliora il trasferimento di massa) per far sì che le bolle di O_2 generate all'elettrodo se ne allontanino subito limitando, così, il possibile distacco del film di modificante.

	SoloGC	ERGO	MWCNTs	Bilayer1	Bilayer2	Composito
η [V]	0.542	0.599	0.600	0.600	0.576	0.625

Tabella 7: Valori di potenziali per cui si registra una densità di corrente di 5 mA/cm² nella reazione di evoluzione di ossigeno per ogni configurazione

In figura 28 sono riportati i CV all'elettrodo rotante delle varie configurazioni, mentre in tabella 7 i valori di potenziale per cui si sviluppano 5 mA/cm² nella reazione di evoluzione di O₂, la figura di merito scelta per la comparazione. Il potenziale inferiore è stato ottenuto con la configurazione senza i nanomateriali, mentre tutte le altre configurazioni dove essi sono presenti forniscono valori piuttosto simili intorno a +0.6 V, un valore troppo alto per impiegare l'LDH Ni/Al come modificante redox per lo sviluppo di ossigeno, se esso viene elettrosintetizzato sui nanomateriali carboniosi.

5. CONCLUSIONI

Gli idrossidi doppi a strati hanno ottime qualità in elettrochimica quali la struttura che consente la preconcentrazione di specie anioniche (migliorando della sensibilità se queste sono elettroattive) e la possibilità di variarne la composizione in modo da regolare le proprietà chimiche a seconda delle esigenze, per esempio per rendere possibile l'elettrocatalisi di una reazione piuttosto che di un'altra. I nanomateriali a base di carbonio hanno invece proprietà strutturali, ma soprattutto elettroniche, fuori dal comune e per questo il loro impiego è esploso negli ultimi anni.

In questo lavoro di tesi è stato studiato l'effetto della presenza di nanomateriali a base di carbonio, come grafene e nanotubi a parete multipla, in varie configurazioni, nella sintesi dell'idrossido doppio a strati a base di nichel e alluminio, su elettrodi di GC. Vengono di seguito riassunte le principali conclusioni a cui si è giunti:

- Nell'elettrodeposizione del film di idrossido doppio a strati il metodo potenziodinamico è più efficiente e più riproducibile rispetto agli altri metodi impiegati, cioè quello potenziostatico e quello galvanostatico. È stato trovato che esiste un valore di soglia (espresso come carica), legato alla quantità di ioni OH^- necessari per precipitare stechiometricamente gli ioni Al^{3+} presenti nello strato di diffusione come idrossido. È necessario, quindi, che con il metodo di deposizione si possa controllare la carica durante la fase di deposizione e che questa sia maggiore del valore di soglia in modo da depositare il materiale desiderato LDH e non solo di idrossido di alluminio. Il tempo di deposizione è proporzionale alla quantità di materia depositato.
- Nonostante la quantità di materiale elettrodepositato sia in valore assoluto esigua è stato possibile effettuare un'analisi XRD della polvere, per supportare l'ipotesi che il film sia costituito da un idrossido doppio a strati. Si sono ottenuti picchi poco intensi e allargati, ma con il pattern tipico dell'LDH, mostrando i riflessi principalmente dei piani 0 0 3 e 0 0 6, che identificano una struttura periodica lungo l'asse c.
- Tramite un FEG-SEM è stato possibile effettuare un'analisi morfologica, da cui si è notato che i nanomateriali carboniosi sono depositati

omogeneamente e nelle configurazioni desiderate grazie alla semplice deposizione per drop casting. Lo strato di LDH è in genere omogeneo, adesivo e molto spesso, dell'ordine di micron più che di nanometri: la macrostruttura che si osserva è lamellare più che la classica rosa del deserto; eccezioni sono le configurazioni bilayer, dove il film di modificante ha numerose crepe o si stacca totalmente dalla superficie elettrodica.

- L'area elettroattiva, calcolata per mezzo della misura della capacità di doppio strato, mostra una dipendenza dalla quantità (e dalla presenza) di specie grafenica, mentre la configurazione MWCNTs esibisce l'ECSA minore, valore forse dovuto alla presenza della specie isolante vista sopra lo strato di nanotubi, con la microscopia elettronica.
- Una caratterizzazione qualitativa e quantitativa della resistenza al trasferimento elettronico delle varie configurazioni investigate è stata effettuata tramite un'analisi EIS, dalla quale è emerso che la resistenza si abbassa notevolmente quando i nanomateriali sono presenti.
- Gli elettrodi modificati nelle varie configurazioni sono stati poi impiegati come sensori per il glucosio, ottenendo in quasi tutti i casi una sensibilità di circa 0.17 A/M , dovuta al fatto che il sistema opera in condizioni per cui lo stadio cineticamente determinante è quello della diffusione dell'analita dal "bulk", la cui velocità è praticamente uguale per tutti i sensori. È stato poi valutato l'avvelenamento di questi sensori quando si effettua l'ossidazione del glucosio, da cui è emerso che le uniche configurazioni che non subiscono avvelenamento, nelle condizioni testate, sono quella MWCNTs e Bilayer². È stata, poi, misurata la costante catalitica di ossidazione del glucosio che, in assoluto, è risultata dello stesso ordine di grandezza per tutti gli elettrodi, mentre è relativamente maggiore per la configurazione senza nanomateriali.
- Gli elettrodi modificati nelle varie configurazioni sono stati anche impiegati nella reazione di sviluppo di ossigeno da acqua, in cui la figura di merito di comparazione era il potenziale per cui, in voltammetria ciclica con elettrodo rotante, si registrano 5 mA/cm^2 di densità di corrente. Le prestazioni per le configurazioni con i nanomateriali sono peggiori rispetto a quella dell'elettrodo senza nanomateriali, e i potenziali sono tutti in valore assoluto troppo alti per pensare di utilizzare l'LDH Ni/Al come elemento attivo in una

solar cell per water splitting, obiettivo finale della procedura di valutazione dell'attività di mediatore redox per l'OER.

BIBLIOGRAFIA

- [1] [Online]. Available: https://it.wikipedia.org/wiki/Industria_4.0. [Consultato il giorno 9 Febbraio 2018].
- [2] [Online]. Available: <http://www.ilsole24ore.com/art/tecnologie/2016-12-10/industria-40-robot-motori-e-sensori-connessi-via-cloud-mindsphere-131622.shtml?uuid=AD80hdGC>. [Consultato il giorno 9 Febbraio 2018].
- [3] [Online]. Available: <https://www.internet4things.it/industry-4-0/iot-il-futuro-gira-tutto-intorno-ai-dati-dei-sensori/>. [Consultato il giorno 9 Febbraio 2018].
- [4] [Online]. Available: <https://www.internet4things.it/industry-4-0/m2m/cina-iot-contro-lemergenza-idrica-100mila-sensori-su-1-400-km-di-canali/>. [Consultato il giorno 9 Febbraio 2018].
- [5] A. J. Bard, «Chemical modification of electrodes,» *Journal of Chemical Education*, vol. 60, n. 4, pp. 302-304, 1983.
- [6] R. W. Murray, A. G. Ewing e R. A. Durst, «Chemically Modified Electrodes: Molecular Design for Electroanalysis,» *Analytical Chemistry*, vol. 59, n. 5, pp. 379-390, 1987.
- [7] R. W. Murray, «Chemically Modified Electrodes,» *Accounts of Chemical Research*, vol. 13, n. 5, pp. 135-141, 1980.
- [8] Bard, Allen J, *Electroanalytical Chemistry: A Series of Advances*, vol. 17, New York: Marcel Dekker Inc., 1991.
- [9] G. M. Jenkins e K. Kawamura, «Structure of glassy carbon,» *Nature*, vol. 231, p. 175–176, 1971.
- [10] I. Hu, D. H. Karweik e T. Kuwana, «Activation and deactivation of glassy carbon electrodes,» *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 188, n. 1-2, pp. 59-72, 1985.
- [11] R. C. Engstrom e V. A. Strasser, «Characterization of Electrochemically Pretreated Glassy Carbon Electrodes,» *Analytical Chemistry*, vol. 56, n. 2, pp. 136-141, 1984.
- [12] R. J. Rice, N. M. Pontikos e R. L. McCreery, «Quantitative Correlations of Heterogeneous Electron-Transfer Kinetics with Surface Properties of Glassy

- Carbon Electrodes,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 112, n. 12, pp. 4617-4622, 1990.
- [13] V. I. Georgakilas, M. Otyepka, A. B. Bourlinos, V. Chandra, N. Kim, K. C. Kemp, P. Hobza, R. Zbořil e K. S. Kim, «Functionalization of graphene: Covalent and non-covalent approaches, derivatives and applications,» *Chemical Reviews*, vol. 112, n. 11, pp. 6156-6214, 2012.
- [14] S. Pei e H.-M. Cheng, «The reduction of graphene oxide,» *Carbon*, vol. 50, n. 9, pp. 3210-3228, 2012.
- [15] A. Lerf, H. He, M. D. Förster e J. Klinowski, «Structure of graphite oxide revisited,» *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 102, n. 23, pp. 4477-4482, 1998.
- [16] T. Szabó, O. Berkesi, P. Forgó, K. K. Josepovits, Y. Sanakis, D. Petridis e I. Dékány, «Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides,» *Chemistry of Materials*, vol. 18, n. 11, pp. 2740-2749, 2006.
- [17] B. C. Brodie, «XXIII. - Researches on the atomic weight of graphite,» *Quarterly Journal of the Chemical Society of London*, vol. 12, n. 1, pp. 261-268, 1860.
- [18] L. Staudenmaier, «Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure,» *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, vol. 31, n. 2, pp. 1481-1487, 1898.
- [19] W. S. Hummers e R. E. Offeman, «Preparation of Graphitic Oxide,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 80, n. 6, p. 1339, 1958.
- [20] M. Zhou, Y. Wang, Y. Zhai, J. Zhai, W. Ren, F. Wang e S.-j. Dong, «Controlled synthesis of large-area and patterned electrochemically reduced graphene oxide films,» *Chemistry - A European Journal*, vol. 15, n. 25, pp. 6116-6120, 2009.
- [21] A. Oberlin, M. Endo e T. Koyama, «Filamentous growth of carbon through benzene decomposition,» *Journal of Crystal Growth*, vol. 32, n. 3, pp. 335-349, 1976.
- [22] S. Iijima, «Helical microtubules of graphitic carbon,» *Nature*, vol. 354, n. 6348, pp. 56-58, 1991.

- [23] N. Grobert, «Nanotubes - grow or go?,» *Materials Today*, vol. 9, n. 10, p. 64, 2006.
- [24] T. W. Ebbesen e P. M. Ajayan, «Large-scale synthesis of carbon nanotubes,» *Nature*, vol. 358, n. 6383, pp. 220-222, 1992.
- [25] T. Guo, P. N. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert e R. E. Smalley, «Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization,» *Chemical Physics Letters*, vol. 243, n. 1-2, pp. 49-54, 1995.
- [26] M. Chen, C. Chen e C. Chen, «Preparation of high yield multi-walled carbon nanotubes by microwave plasma chemical vapor deposition at low temperature,» *Journal of Materials Science*, vol. 37, n. 17, pp. 3561-3567, 2002.
- [27] I. W. Chiang, B. E. Brinson, R. E. Smalley, J. L. Margrave e R. H. Hauge, «Purification and characterization of single-wall carbon nanotubes,» *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 105, n. 6, pp. 1157-1161, 2001.
- [28] S. Bandow, A. Rao, K. A. Williams, A. Thess, R. E. Smalley e P. C. Eklund, «Purification of single-wall carbon nanotubes by microfiltration,» *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 101, n. 44, pp. 8839-8842, 1997.
- [29] E. Manasse, «Rocce eritree e di Aden della collezione Issel,» *Atti della Società Toscana di Scienze Naturali*, vol. 24, pp. 153-204, 1908.
- [30] F. Cavani, F. Trifiro' e A. Vaccari, «Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications.,» *Catalysis Today*, vol. 11, n. 2, pp. 173-301, 1991.
- [31] I. Gualandi, M. Monti, E. Scavetta, D. Tonelli, V. Prévot e C. Mousty, «Electrodeposition of Layered Double Hydroxides on platinum: Insights into the reactions sequence,» *Electrochimica Acta*, vol. 152, pp. 75-83, 2015.
- [32] E. Scavetta, A. Casagrande, I. Gualandi e D. Tonelli, «Analytical performances of Ni LDH films electrochemically deposited on Pt surfaces: Phenol and glucose detection,» *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. %1 di %2722-723, pp. 15-22, 2014.
- [33] Y. Vlamidis, E. Scavetta, M. Gazzano e D. Tonelli, «Iron vs Aluminum Based Layered Double Hydroxides as Water Splitting Catalysts,» *Electrochimica Acta*, vol. 188, pp. 653-660, 2016.

- [34] U. Costantino, M. Curini, F. Montanari, M. Nocchetti e O. Rosati, «Hydrotalcite-like compounds as catalysts in liquid phase organic synthesis I. Knoevenagel condensation promoted by $[\text{Ni}_{0.73}\text{Al}_{0.27}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{0.135}$,» *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 195, n. 1-2, pp. 245-252, 2003.
- [35] A. Corma, A. E. Palomares e F. Rey, «Optimization of SO_x additives of FCC catalysts based on MgO-Al₂O₃ mixed oxides produced from hydrotalcites,» *Applied Catalysis B, Environmental*, vol. 4, n. 1, pp. 29-43, 1994.
- [36] P. B. Nalawade, B. Aware, V. J. Kadam e R. S. Hirlekar, «Layered double hydroxides: A review,» *Journal of Scientific and Industrial Research*, vol. 68, n. 4, pp. 267-272, 2009.
- [37] X. Wang e Q. Zhang, «Effect of hydrotalcite on the thermal stability, mechanical properties, rheology and flame retardance of poly(vinyl chloride),» *Polymer International*, vol. 53, n. 6, pp. 698-707, 2004.
- [38] D. Stamiros, P. O'Connor, E. J. Laheij, M. F. Brady, J. A. Francis e M. M. Ludvig, «Use of anion clay in an FCC process». Canada Brevetto 025.921, 30 Giugno 2006.
- [39] A. A. Vierheiling, «Compounds, composition and methods to reduce SO_x emissions from FCC units». Stati Uniti Brevetto 444.629, 23 Maggio 2003.
- [40] R. Thirumalaiswamy, M. Marimuthu e V. Ashok Kumar, «Ni containing anionic clay catalyst useful for selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol and its preparation thereof». Mondo Brevetto 198.351, 25 Giugno 2015.
- [41] C. C. L. McCrory, S. Jung, J. C. Peters e T. F. Jaramillo, «Benchmarking heterogeneous electrocatalysts for the oxygen evolution reaction,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 135, n. 45, pp. 16977-16987, 2013.
- [42] M. H. Pournaghi-Azar e H. Razmi-Nerbin, «Electrocatalytic characteristics of ascorbic acid oxidation at nickel plated aluminum electrodes modified with nickel pentacyanonitrosylferrate films,» *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 488, n. 1, pp. 17-24, 2000.
- [43] C. C. L. McCrory, S. Jung, I. M. Ferrer, S. M. Chatman, J. C. Peters e T. F. Jaramillo, «Benchmarking Hydrogen Evolving Reaction and Oxygen

Evolving Reaction Electrocatalysts for Solar Water Splitting Devices,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 137, n. 13, pp. 4347-4357, 2015.

- [44] E. Scavetta, A. Mignani, D. Prandstraller e D. Tonelli, «Electrosynthesis of thin films of Ni, Al hydrotalcite like compounds,» *Chemistry of Materials*, vol. 19, n. 18, pp. 4523-4529, 2007.
- [45] Electrochemistry Southampton Group, INSTRUMENTAL METHODS IN ELECTROCHEMISTRY, Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 1985.
- [46] A. Khenifi, Z. Derriche, C. Forano, V. Prévot, C. Mousty, E. Scavetta, B. Ballarin, L. Guadagnini e D. Tonelli, «Glyphosate and glufosinate detection at electrogenerated NiAl-LDH thin films,» *Analytica Chimica Acta*, vol. 654, n. 2, pp. 97-102, 2009.
- [47] V. V. Sharma, I. Gualandi, Y. Vlamidis e D. Tonelli, «Electrochemical behavior of reduced graphene oxide and multi-walled carbon nanotubes composites for catechol and dopamine oxidation,» *Electrochimica Acta*, vol. 246, pp. 415-423, 2017.
- [48] J. Zen, A. Senthil Kumar e D. Tsai, «Recent updates of chemically modified electrodes in analytical chemistry,» vol. 15, n. 13, pp. 1073-1087, 2003.