

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

**Studio e realizzazione di materiali ceramici
per la produzione di solar fuels**

Tesi di Laurea sperimentale

CANDIDATO

Federica Cavini

RELATORE

Chiar.mo Prof. Stefania Albonetti

CORRELATORE

Dott.ssa Alessandra Sanson

Dott. Nicola Sangiorgi

*Ai miei genitori, ancora della mia vita,
a Roby, la migliore sorella che si possa desiderare,
e a tutti coloro che hanno creduto in me dall'inizio alla fine.*

Parole chiave

$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

Sol-gel

Fotocatalisi

Fotoelettrocatalisi

Serigrafia

INDICE

CAPITOLO 1 – INTRODUZIONE.....	1
1.1 Background generale.....	1
1.2 Tecnologie e dispositivi per la conversione dell'energia solare e il suo immagazzinamento	3
1.2.1 Fotovoltaico.....	3
1.2.2 Solar Fuels.....	5
1.2.2.1 Celle fotochimiche e fotoelettrochimiche.....	6
1.2.2.2 Dye-sensitized photoelectrochemical cells (DSPEC).....	7
1.3 Reazione di riduzione fotocatalitica della CO ₂	8
1.3.1 Materiali utilizzati come fotocatalizzatori per la riduzione della CO ₂ a solar fuels	12
1.4 Perovskiti per la riduzione fotoelettrocatalitica della CO ₂	14
1.3.1 CaCu ₃ Ti ₄ O ₁₂ (CCTO).....	16
1.3.1.1 Metodi di Sintesi del CCTO	17
1.3.1.2 Effetto del doping sul CCTO.....	21
BIBLIOGRAFIA	24
CAPITOLO 2 – PARTE SPERIMENTALE.....	27
2.1 Introduzione	27
2.2 Sintesi e preparazione di polveri.....	28
2.2.1 Sintesi allo stato solido.....	29
2.2.2 Sintesi chimica con metodo sol-gel.....	29
2.3 Preparazione di elettrodi a base di CCTO puro e drogato Fe(III) sul sito A' e sul sito B	32
2.3.1 Costruzione degli elettrodi per deposizione manuale del film.....	33
2.3.2 Costruzione degli elettrodi per deposizione serigrafica del film.....	33
2.4 Metodi di caratterizzazione.....	37
2.4.1 Diffrazione di raggi X (XRD)	38
2.4.2 Analisi BET.....	39
2.4.3 Analisi SEM	40
2.4.4 Analisi profilometrica.....	42
2.4.5 Calcolo del band gap	43
2.4.6 Caratterizzazioni elettrochimiche.....	45
2.5 Prove funzionali	51

2.5.1 Fotocatalisi	51
2.5.2 Voltammetria a scansione lineare (LSV)	52
BIBLIOGRAFIA	55
CAPITOLO 3 – RISULTATI E DISCUSSIONE	59
3.1 Polveri a base di CCTO	59
3.1.1 Analisi XRD.....	59
3.1.2 Analisi BET	62
3.1.3 Misura del band gap (E_g)	64
3.1.4 Analisi SEM.....	67
3.1.5 Fotocatalisi	70
3.2 Polveri a base di CCTO dopate con Fe(III)	72
3.2.1 Analisi XRD.....	73
3.2.2 Analisi BET	76
3.2.3 Misura del band gap (E_g).....	77
3.2.4 Analisi SEM.....	79
3.2.5 Fotocatalisi	80
3.3 Elettrodi compositi a base di CCTO.....	82
3.3.1 Analisi SEM.....	83
3.3.2 Caratterizzazioni elettrochimiche	84
3.3.2.1 Voltammetria Ciclica	84
3.3.2.2 Spettroscopia ad impedenza elettrica (EIS)	86
3.3.3 Caratterizzazione delle proprietà ottiche dei film	88
3.3.4 Variazione del rapporto %wt fra CCTO e Carbon Black	89
3.3.4.1 Analisi SEM	90
3.3.4.2 Voltammetria ciclica (CV)	90
3.3.4.3 Spettroscopia ad impedenza elettrochimica (EIS)	91
3.3.4.4 Misura delle proprietà ottiche dei film	92
3.4 Elettrodi base di CCTO tramite deposizione serigrafia.....	93
3.4.1 Analisi XRD.....	95
3.4.2 SEM	96
3.4.3 Analisi profilometrica	97
3.4.4 Misura delle proprietà ottiche dei film.....	98
3.4.5 Caratterizzazioni elettrochimiche	100

3.4.5.1 Voltammetria ciclica (CV)	100
3.4.5.2 Spettroscopia ad impedenza elettrochimica (EIS).....	101
3.5 Elettrodi base di CCTO dopato Fe(III) per deposizione serigrafica.....	103
3.5.1 Analisi XRD	106
3.5.2 Analisi SEM	107
3.5.3 Analisi profilometrica.....	108
3.5.4 Misura delle proprietà ottiche dei film	108
3.5.5 Caratterizzazioni elettrochimiche.....	110
3.5.5.1 Voltammetria ciclica (CV)	110
3.5.5.2 Spettroscopia ad impedenza elettrochimica (EIS).....	111
3.5.5.3 Analisi di Mott-Schottky (MS).....	112
3.5.5.4 Voltammetria a scansione lineare (LSV).....	115
BIBLIOGRAFIA	119
CAPITOLO 4 – CONCLUSIONI E PROSPETTIVE FUTURE	121

ABSTRACT

Aim of this thesis was the production of characterization of titanate-base materials to be used for the production of solar fuels. (Photo-electrochemical cells) PECs represent today one of the most interesting technology for storing sunlight inside chemical bonds exploiting carbon dioxide as a starting reagent. In this work a $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) was chosen, synthesized and deeply characterized as possible ceramic material for CO_2 conversion in fuel. CCTO was also doped with Iron species on both site A' and B correspond to Cu(II) site and Ti(IV) site respectively. Different amounts of Iron were used corresponding to $\text{CaCu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ e $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0.015, 0.03, 0.06, 0.1$). CCTO and doped samples were characterized by XRD, SEM, BET analyses and their values of band gap and photo-catalytic activity assessed. The influence of Iron doping on these properties was also studied. The best powders samples were used to realize a photo-electrodes and their electrochemical properties (cyclic and linear voltammetry, EIS, Mott-Schottky) were determined. Finally the photo-electrodes were tested inside PEC cells in the dark or under illumination and the obtained results show the potentiality of CCTO as innovative material for carbon dioxide photo-electrochemical reduction.

SCOPO DELLA TESI

I combustibili fossili rappresentano attualmente la risorsa energetica maggiormente utilizzata. Essi sono facilmente trasportabili e generabili, ma costituiscono sono destinati ad esaurirsi entro pochi decenni, anche a causa della domanda energetica sempre crescente. Inoltre risultano fortemente impattanti in termini di inquinamento ed emissione di gas serra, come la CO₂. Per ovviare a tali questioni sono necessarie nuove reti elettriche e dispositivi in grado di convertire la luce solare in energia chimica, che viene poi a sua volta convertita in energia elettrica. Si rendono quindi necessari composti chimici (solar-fuels) che possano essere prodotti da fonti naturali largamente disponibili, abbondanti e, soprattutto, rinnovabili, come, appunto, la luce solare e l'acqua, andando a rappresentare una fonte di energia facilmente reperibile e immagazzinabile.

Questo lavoro di Tesi, svolto presso l'Istituto di ricerca CNR-ISTEC di Faenza, ha come obiettivo la sintesi e la caratterizzazione di materiali ceramici per la produzione di solar-fuels. In particolare è stata posta l'attenzione su materiali a struttura di perovskite doppia calcio rame titanato, avente formula chimica CaCu₃Ti₄O₁₂(CCTO) di cui sono state attentamente analizzate le proprietà fotocatalitiche e foto-elettrocatalitiche.

Per fare ciò, sono state identificate le condizioni di sintesi necessarie per ottenere e il più pura possibile. Lo stesso metodo di sintesi è stato quindi applicato per ottenere composti del CCTO drogati con Fe(III) sia sul sito A' del Cu(II) sia sul sito B del Ti(IV), per poi valutare gli effetti del drogaggio, in particolare sulle proprietà fotocatalitiche.

Tutti i campioni preparati sono stati caratterizzati approfonditamente tramite analisi XRD, SEM, BET, calcolo del band gap area superficiale e prove di degradazione fotocatalitica della Rodamina B.

Una volta selezionati i campioni più efficienti fra puri e drogati, sono stati messi a punto due metodi di deposizione degli stessi come film su substrati conduttivi e trasparenti tramite deposizione manuale e serigrafica. I film ottenuti sono stati analizzati elettrochimicamente per valutarne le potenzialità come materiali attivi nella ossidazione dell'acqua e riduzione della CO₂, reazioni coinvolte nella produzione di composti chimici e fuels mediante risorse rinnovabili e luce solare.

CAPITOLO 1 – INTRODUZIONE

1.1 Background generale

Nell'ultimo decennio il consumo globale di energia primaria è cresciuto ad un tasso medio del 2.1% all'anno^[1], nonostante la più grande crisi economica dalla seconda guerra mondiale. L'approvvigionamento energetico globale è costituito per quasi il 90%^[1] da combustibili fossili e il petrolio rappresenta ancora la prima risorsa energetica alla quale si attinge. Esso viene maggiormente impiegato nel settore dei trasporti, ma anche come fonte di riscaldamento, elettricità, nell'industria petrolchimica, negli asfalti e nei lubrificanti. Tuttavia le riserve convenzionali di combustibili fossili, quali petrolio e gas naturale, stanno andando incontro ad un impoverimento sempre maggiore. Sono stati perciò effettuati ingenti sforzi e investimenti nella ricerca di idrocarburi alternativi al petrolio, primo fra tutti lo stesso gas naturale, (risorsa naturale maggiormente concentrata geograficamente) estraendoli anche da regioni estreme, come l'Artico. Tuttavia ciò pone nuove questioni riguardanti l'ambiente e la salute pubblica, quali contaminazione delle falde acquifere, rilascio di metano e anidride carbonica in atmosfera^{[1], [2]} sismicità indotta dall'iniezione di acque reflue derivanti dall'operazione di fratturazione idraulica per l'estrazione del gas naturale, e tassi di produzione del pozzo in rapido declino, che portano a intensive perforazioni del suolo. A fronte di ciò l'interesse per l'impiego e la diffusione di fonti energetiche rinnovabili sta acquisendo sempre maggior rilievo e diffusione.

Si può quindi affermare che l'estrazione e l'utilizzo del gas naturale costituiranno un ponte fra la produzione energetica da risorse non rinnovabili alla produzione da rinnovabili, ma l'impatto a lungo termine di tali operazioni rimane, allo stato attuale, ancora incerto, poiché la reale dimensione delle riserve minerarie di idrocarburi e la sostenibilità economica dell'intera attività rimangono molto discusse^[1].

Dato che un cambiamento in tempi brevi in favore della produzione energetica mondiale totalmente da rinnovabili non è attuabile, un obiettivo per la metà del secolo potrebbe essere fissare un livello di richiesta energetica tale da garantire, inizialmente, una buona qualità di vita globale, non soltanto ad una parte minoritaria privilegiata della popolazione mondiale. Tuttavia si tratta di una sfida enorme, poiché il sistema energetico attuale dovrebbe essere radicalmente modificato, tramite una drastica riduzione della

dipendenza dai combustibili fossili e una, quantomeno desiderabile, redistribuzione del consumo di energia fra i vari Paesi. A tale scopo si deve tenere conto di questioni climatiche e ambientali particolari che caratterizzano attualmente alcune regioni del pianeta, nelle quali il consumo energetico è molto maggiore di qualsiasi livello accettabile. Fra questi figura anche l'Europa, la quale ha uno dei livelli di consumo più bassi, ma ancora troppo elevato.

La transizione energetica da combustibili fossili a risorse rinnovabili è quindi un processo ancora in divenire, lungo e complicato, poiché il sistema energetico è molto vasto e complesso^[1].

In questo scenario le fonti energetiche maggiormente studiate sono le biomasse e la luce solare. La luce solare in particolare presenta caratteristiche molto vantaggiose come fonte di energia poiché è abbondante, si può considerare inesauribile ed è distribuita su tutto il pianeta. Tuttavia non può essere utilizzata tal quale, ma deve essere convertita in forma di riscaldamento, elettricità e combustibili. Rispetto al riscaldamento, la conversione della luce solare in elettricità e combustibili presenta alcuni problemi. Innanzitutto la conversione è un processo ad efficienza limitata, poiché non esistono materiali in grado di assorbire tutto lo spettro della luce solare; la massima efficienza teorica di conversione di luce solare in elettricità è del 33%^[1]. Inoltre, per avere un elevato grado di sostenibilità i materiali utilizzati dovrebbero essere abbondanti nella crosta terrestre, poco costosi, poco impattanti sull'ambiente, nonché, naturalmente, resistenti durante l'irraggiamento. Attualmente tutte queste caratteristiche non sono soddisfatte dai materiali e dispositivi a disposizione. Inoltre la luce solare non ha intensità continua e costante, poiché è soggetta a cambiamenti durante le varie fasi del giorno e a causa delle condizioni atmosferiche; pertanto sono necessari dispositivi di immagazzinamento di energia (batterie) a seconda dell'applicazione e del tipo di conversione della luce. Tali dispositivi devono essere scelti in base alla quantità necessaria di energia da immagazzinare, alla durata dello stoccaggio, all'efficienza della conversione, nonché all'impatto ambientale, fattori di rischio per gli operatori, la posizione geografica e il ciclo di vita dei materiali per l'immagazzinamento stesso. Infine si ha la questione secondo cui la luce solare è diluita, ovvero essa non è equamente distribuita su tutto il pianeta, ma si hanno medie annuali di intensità. Per ovviare alle questioni descritte sono necessarie nuove reti elettriche e dispositivi in grado di convertire la luce solare in energia chimica, che viene poi a sua volta convertita in energia elettrica^[1]. I composti chimici rappresentano un veicolo chiave, in quanto si tratta di energia disponibile in una

forma facilmente reperibile e stoccabile in modo tale da usufruirne al bisogno, offrendo maggiori possibilità di immagazzinamento rispetto al convenzionale fotovoltaico. Anche i combustibili fossili sono facilmente trasportabili e generabili, ma costituiscono, come già accennato, una risorsa energetica in via di esaurimento e fortemente impattante in termini di inquinamento ed emissione di gas serra (come la CO₂). Si rendono quindi necessari composti chimici che possano essere prodotti da fonti naturali largamente disponibili, abbondanti e, soprattutto, rinnovabili, come, appunto, la luce solare e l'acqua. Pertanto, se tutta la generazione di elettricità basata sui combustibili fossili potesse essere sostituita con una fonte rinnovabile, si eviterebbero emissioni di carbonio nell'atmosfera, riducendo notevolmente la minaccia del riscaldamento globale. Questo ha aperto nuovi spunti per la ricerca sullo sviluppo di processi a basso costo per la generazione di combustibili da luce solare, acqua e CO₂ per un approvvigionamento energetico veramente sostenibile per l'umanità con mezzi chimici^[3].

Quindi si può concludere che la quantità di energia che è possibile ricavare dalla radiazione solare che colpisce la Terra dipende dalla costruzione di dispositivi di stoccaggio e conversione dell'energia solare che siano efficienti, stabili, riproducibili su scala industriale e, allo stesso tempo, sostenibili sia economicamente sia dal punto di vista ambientale. È molto complicato trovare elementi e/o composti aventi tutte le caratteristiche descritte, tenendo anche in considerazione questioni geopolitiche ed economiche che riguardano l'estrazione e lo sfruttamento di alcuni di essi^{[1]-[3]}.

1.2 Tecnologie e dispositivi per la conversione dell'energia solare e il suo immagazzinamento

Negli anni sono stati costruiti e impiegati diversi dispositivi per immagazzinamento e conversione dell'energia solare in energia elettrica e chimica (per la produzione di combustibili).

1.2.1 Fotovoltaico

La prima tecnologia ad essere messa a punto per la produzione di energia elettrica è stata quella fotovoltaica, che presenta i seguenti vantaggi:

- Possibilità di produrre potenza elettrica dell'ordine dei GW senza inficiare l'efficienza o l'economicità del sistema;

- si tratta di un investimento seguito da decenni di produzione di elettricità a partire da una fonte inesauribile e gratuita;
- non vi sono parti mobili, quindi l'usura e i costi di manutenzione sono limitati;
- possono essere installati sugli edifici in modo da non doversi avvalere di terreno adibiti;
- il sistema di produzione dell'elettricità è decentralizzato e quindi più sicuro;
- tramite un impianto fotovoltaico è possibile fornire elettricità anche a comunità rurali e ad aree isolate, migliorando la qualità della vita in tali regioni;
- i materiali di cui è costituito hanno tempi di vita di decenni;
- il riciclo a fine vita è in via di miglioramento.

Il funzionamento di un pannello fotovoltaico si basa sull'effetto fotoelettrico in cui avviene separazione di carica indotta dalla luce solare su una giunzione p-n fra due strati di silicio drogato (wafer), monocristallino (sc-Si) o policristallino (poly-Si), che opportunamente collegati garantiscono il flusso esterno di elettroni con conseguente produzione di elettricità. Sono stati anche studiati film sottili di CdTe, rame gallio indio seleniuro (CIGS) e Si amorfo (a-Si). L'efficienza di conversione della luce a elettricità è del 15-22%. Tuttavia, a causa degli elevati costi e disponibilità delle materie prime utilizzate ed il negativo impatto ambientale dei processi produttivi, la ricerca tecnologica si sta muovendo in altre direzioni. Negli ultimi anni sono stati sviluppati anche altri dispositivi basati sulle tecnologie DSSC (*dye-sensitized solar cells*) e OPV (*organic photovoltaics*). Tali sistemi sarebbero vantaggiosi e competitivi in altri settori di applicazione rispetto al tradizionale fotovoltaico, poiché prevedono materiali e processi a basso costo e impatto ambientale, integrabili nelle facciate e nelle vetrate degli edifici, presentando inoltre buone prestazioni anche con fonti non standard di illuminazione e temperatura. Tuttavia presentano anche alcuni svantaggi, riguardanti, in particolare, la stabilità dei componenti sottoposti a irraggiamento e anche l'efficienza delle modalità in cui questi ultimi interagiscono fra loro nella struttura della cella^[1].

Il funzionamento dei sistemi DSSC (Figura 1.1) replica il meccanismo della fotosintesi clorofilliana, in cui le cariche elettriche generate vengono trasportate da componenti diversi: un colorante, un semiconduttore diverso dal silicio, elettrodi e mediatori redox. La massima efficienza teorica raggiungibile da una DSSC è del 20% (corrispondente ad un *band gap* di 1.31 eV), ma, attualmente, la maggiore efficienza effettiva ottenuta, a 25

°C con una cella di 1 cm² di superficie, è di 11.9±0.4%; mentre ponendo 26 celle in serie, per una superficie totale di 400 cm² la massima efficienza ottenuta è 8.8±0.3%.

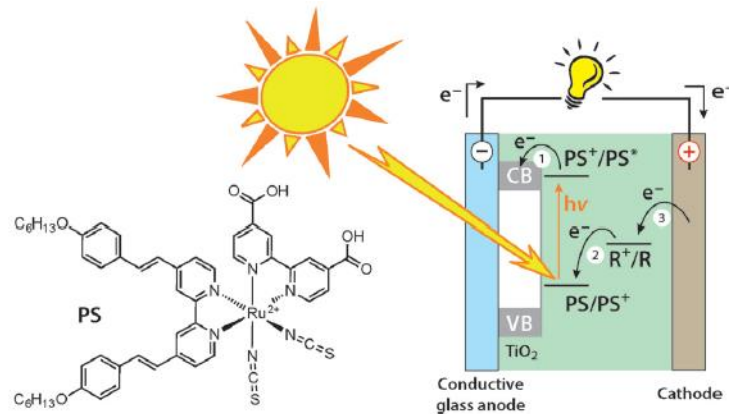


Figura 1.1: Principio di funzionamento di una DSSC (*dye-sensitized solar cell*). PS è un fotosensibilizzatore collegato a un elettrodo semiconduttore e R è una molecola che funge da mezzo redox. In figura viene mostrato un PS a base di un complesso di Ru-oligopiridina^[1].

1.2.2 Solar Fuels

Oltre alla conversione dell'energia solare per la produzione di elettricità, recentemente hanno suscitato notevole interesse anche le tecnologie di accumulo della stessa energia solare sotto forma di legami chimici. In particolare, risulta molto interessante convertire molecole come l'anidride carbonica in prodotti chimici differenti sfruttando la luce solare. In questo modo si ottengono contemporaneamente la limitazione della presenza di CO₂ nell'atmosfera (gas clima-alterante) e la produzione di nuovi composti chimici (compresi i combustibili liquidi) da fonte rinnovabile.

Per queste tecnologie, quindi, le due reazioni obiettivo sono la riduzione dell'anidride carbonica (CO₂) a dare prodotti di vario tipo, (a seconda del meccanismo di reazione, monossido di carbonio (CO), metano (CH₄), metanolo (CH₃OH) e acido formico (HCOOH), etc) e la contemporanea scissione della molecola dell'acqua a dare idrogeno e ossigeno (*water splitting*)^[2], riportate nelle equazioni 1.1-1.5:



Queste reazioni possono avvenire in celle fotochimiche (PC), fotoelettrochimiche (PEC), celle DSPEC (*dye-sensitized photoelectrochemical cells*), e in celle a combustibile (sia PEM che SOFC) in modalità elettrolizzatore che sfruttano la tecnologia PV per fornire l'energia necessaria allo splitting dell'acqua e alla riduzione della CO_2 . L'ultima tecnologia descritta è quella attualmente più efficiente (circa 10-12%) anche se a causa dell'elevato numero di componenti e connessioni elettriche necessarie per il corretto funzionamento del sistema non del tutto vantaggiosa dal punto di vista economico.

1.2.2.1 Celle fotochimiche e fotoelettrochimiche

Le celle fotochimiche e fotoelettrochimiche (Figura 1.2) costituiscono due configurazioni possibili sia per la reazione di riduzione della CO_2 sia per la reazione di *water splitting*^[1],^[2].

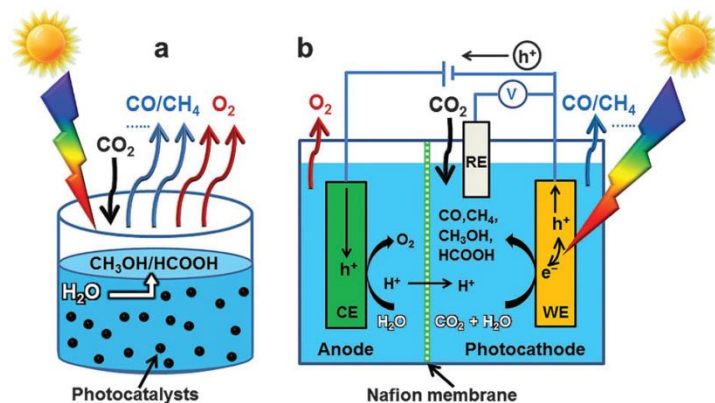


Figura 1.2: (a) Cella fotochimica con particelle di fotocatalizzatore, sospeso in un elettrolita contenente CO_2 , che svolge sia la riduzione fotocatalitica della CO_2 sia la reazione di ossidazione dell'acqua. (b) Cella fotoelettrochimica con un fotocatodo come elettrodo di lavoro (WE) per la riduzione della CO_2 , un elettrodo ausiliario (CE) per l'ossidazione dell'acqua e un elettrodo di riferimento (RE) immerso in un elettrolita contenente CO_2 ^[2].

Le prime sono costituite da una sospensione di particelle di fotocatalizzatore in un solvente, di solito acquoso e la forza motrice del processo è soltanto l'energia solare (Figura 1.2a). Sia la riduzione della CO_2 sia l'ossidazione dell'acqua avvengono sulla superficie della stessa particella di fotocatalizzatore, portando ad una miscela di prodotti finali. In questo modo i prodotti di riduzione potrebbero venire riossidati dalle buche elettroniche (h^+) fotogenerate o dall'ossigeno derivante dall'ossidazione, perciò è opportuno aggiungere al solvente un cosiddetto *hole scavenger*, ovvero una sostanza che viene ossidata preferenzialmente al posto dei prodotti di riduzione della CO_2 ^[2].

Una cella fotoelettrochimica (PEC) invece è costituita da un elettrodo di lavoro (WE) o fotocatodo di un materiale semiconduttore, un anodo (elettrodo ausiliario o controlettrodo, CE) e un elettrodo di riferimento (RE). Il fotocatodo immagazzina la luce solare in modo da formare la separazione di cariche per far avvenire la reazione di riduzione della CO_2 , mentre all'anodo avviene l'ossidazione dell'acqua. In questa configurazione è possibile garantire la separazione spaziale dei prodotti di riduzione e di ossidazione gli uni dagli altri grazie ad una membrana a scambio cationico posta fra le due semicelle, composta ad esempio dal polimero conduttivo Nafion (Figura 1.2b)^[2].

Rispetto alle celle fotochimiche, nelle celle PEC è possibile applicare una polarizzazione esterna, la quale promuove la separazione delle cariche fotogenerate, in modo da ottenere una maggiore efficienza del processo. Tuttavia sarebbe preferibile non dover applicare tale differenza di potenziale, poiché si tratta di un dispendio di energia da fornire al sistema^[2].

1.2.2.2 Dye-sensitized photoelectrochemical cells (DSPEC)

Le celle DSPEC (*dye-sensitized photoelectrochemical cells*, Figura 1.4) sono confrontabili con le DSSC utilizzate per la produzione di elettricità, nelle quali viene sfruttata la luce solare per svolgere la reazione di water splitting o altre reazioni endoergoniche (quali la riduzione della CO_2). Le prime differiscono dalle seconde in quanto all'anodo e/o al catodo sono presenti catalizzatori in grado di trasferire più elettroni e di accumularli insieme alle buche, dopo la separazione delle cariche avvenuta per fotoinduzione, assenti nelle DSSC. Nelle DSPEC, quindi, è possibile progettare un catalizzatore in modo che la sua struttura chimica sia adeguata alla reazione che si intende eseguire e studiarne facilmente il meccanismo.

Tuttavia le celle DSPEC presentano alcuni svantaggi che limitano ancora l'utilizzo su larga scala, quali la stabilità dei materiali, le basse efficienze e un turnover del catalizzatore relativamente piccolo^[1].

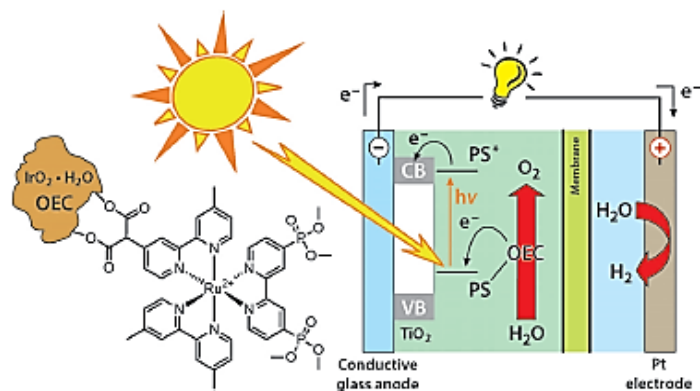


Figura 1.3: Reazione di *water splitting* ottenuta tramite l'applicazione di una piccola polarizzazione esterna, in una DSPEC (*dye-sensitized photoelectrochemical cell*) in cui un fotoanodo nanoparticellare di TiO_2 è sensibilizzato da un complesso polipiridinico di Ru che trasporta, a sua volta, un complesso produttore di ossigeno (OEC)^[1].

1.3 Reazione di riduzione fotocatalitica della CO_2

La CO_2 è una molecola estremamente stabile, poiché ha struttura lineare e l'energia del legame $\text{C}=\text{O}$ è circa 750 kJ/mol, molto maggiore rispetto ad altri legami, quali $\text{C}-\text{H}$ (circa 430 kJ/mol) o $\text{C}-\text{C}$ (circa 336 kJ/mol). Inoltre le reazioni di riduzione della CO_2 a idrocarburi hanno barriere energetiche molto elevate; pertanto è necessario attivare la molecola avvalendosi di opportuni catalizzatori^{[2],[5]}. La riduzione fotocatalitica della CO_2 in acqua procede secondo tre passaggi fondamentali:

- Assorbimento della luce solare: si creano coppie e^-/h^+ tramite irraggiamento di un semiconduttore con una radiazione avente energia maggiore o uguale al *band gap* (E_g) del materiale stesso;
- Separazione e trasporto dei portatori di carica (e^-/h^+): le cariche migrano verso la superficie del semiconduttore (soltanto una frazione di esse riesce a raggiungere la superficie, le rimanenti si ricombinano fra di loro, rilasciando energia sotto forma di calore o di fotoni);
- Reazione di riduzione della CO_2 sulla superficie del fotocatalizzatore da parte degli e^- fotogenerati, mentre le buche (h^+) ossidano l'acqua a O_2 . La reazione di *water splitting* o reazione di evoluzione di idrogeno (HER) compete con la riduzione della CO_2 , essendo più favorita termodinamicamente, in quanto possiede un barriera energetica minore^{[2],[4]}.

Ogni passaggio ha una propria cinetica ed efficienza, quindi l'efficienza totale del processo viene calcolata come la somma delle efficienze di ogni passaggio^[1]. In particolare è necessario aumentare l'efficienza del secondo step, evitando il più possibile

la ricombinazione delle cariche^{[2], [4]}. Una schematizzazione della reazione di riduzione fotocatalitica della CO₂ in acqua è rappresentata in Figura 1.4.

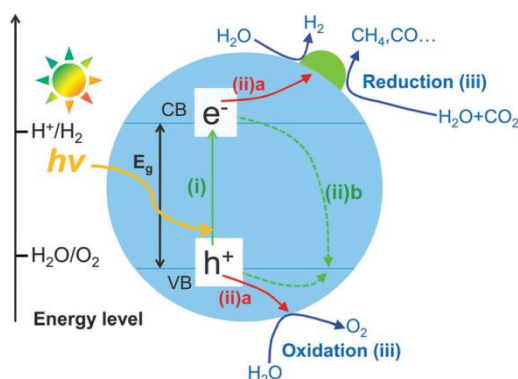
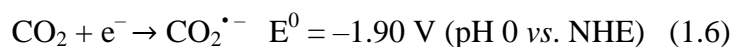


Figura 1.4: Schematizzazione del meccanismo di base della riduzione fotocatalitica della CO₂ in H₂O utilizzando un semiconduttore come fotocatalizzatore^[4].

Attualmente il meccanismo di reazione fotocatalitica della CO₂ non è del tutto noto, se ne ipotizzano, infatti, principalmente due. Il più accreditato coinvolge la formazione di un intermedio radicalico instabile e molto reattivo (CO₂^{•-}), il quale costituisce la forma attivata della molecola di CO₂, secondo la reazione 1.6^[2]:



Quest'ultima è considerata lo stadio lento della reazione di riduzione poiché si tratta di una riorganizzazione molecolare, da una struttura lineare a piegata.

Il secondo meccanismo di attivazione della CO₂ ipotizzato prevede una serie di reazioni di trasferimento di coppie protone-elettrone, le quali non coinvolgono la formazione dell'intermedio CO₂^{•-}, ma richiedono comunque energia elevata per avvenire^[2].

L'attivazione della molecola di CO₂ avviene per adsorbimento della stessa sulla superficie del fotocatalizzatore, sia esso sotto forma di particelle o di elettrodo. L'interazione della molecola con gli atomi superficiali del catalizzatore può avvenire tramite gli atomi di ossigeno o di carbonio, secondo le possibili configurazioni strutturali mostrate in Figura 1.5. In ogni caso si ottiene una molecola piegata (non più lineare come la CO₂) radicalica e parzialmente carica (CO₂^{δ•-})^[2].

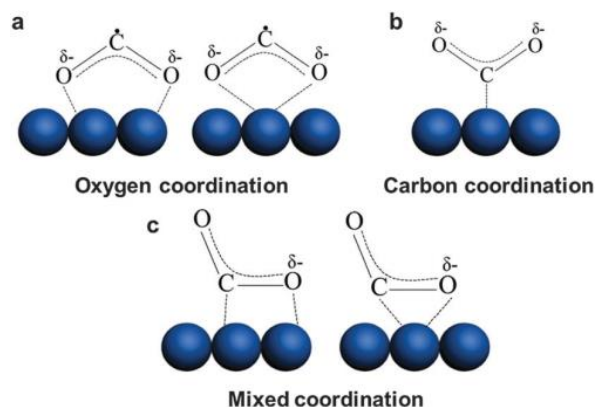
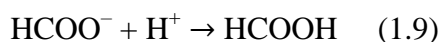
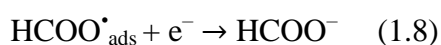
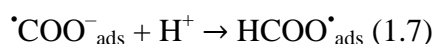


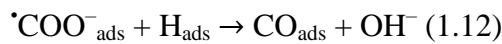
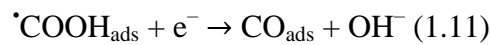
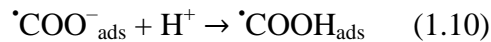
Figura 1.5: Possibili strutture della molecola $\text{CO}_2^{\delta-}$ adsorbita sulla superficie del catalizzatore^[2].

A seconda della modalità di coordinazione la molecola di CO_2 può comportarsi da elettrone-donatore o accettore. Se essa si coordina alla superficie tramite i due atomi di O (Figura 1.5a), essi possono donare i loro doppietti spaiati a siti acidi di Lewis della superficie stessa, mentre, se la coordinazione avviene tramite l'atomo di C (Figura 1.5b), esso accetta elettroni dai medesimi siti. In caso di coordinazione mista (Figura 1.5c), ovvero tramite l'atomo di C e uno degli atomi di O, la molecola si comporta contemporaneamente come accettore e donatore di elettroni. In base al meccanismo di adsorbimento di $\text{CO}_2^{\delta-}$, quindi, si ottiene una diversa distribuzione dei prodotti finali, passando attraverso reazioni che coinvolgono specie altre specie radicaliche instabili, a seconda della cui ricombinazione, si hanno più meccanismi di reazione possibili e altrettanti prodotti^[2]. Sono stati ipotizzati principalmente due possibili percorsi di reazione dati dalle modalità di adsorbimento della molecola di CO_2 sulla superficie di un fotocatalizzatore in acqua^[2].

Se la coordinazione avviene tramite gli atomi di O (Figura 1.5a), si ha un legame preferenziale fra l'atomo di C della CO_2 con un atomo di H, derivante dalla riduzione di un protone causata da un elettrone promosso alla banda di conduzione del semiconduttore, a formare la specie HCOO^- (reazione 1.8), che può successivamente ricombinarsi con un protone a dare acido formico (HCOOH), quindi, in questo caso, non si ha la rottura del legame C–O nella CO_2 (reazione 1.9)^[2].



Nel caso di coordinazione con l'atomo di C o mista (Figura 1.5b-c) l'idrogenazione di $\text{CO}_2^{\bullet-}$ è più difficoltosa, pertanto è più favorita la formazione di un radicale carbossile (COOH^{\bullet} , reazione 1.10) il quale formerebbe acido formico se la reazione avvenisse in un mezzo con elevata costante dielettrica, come nel caso dell'acqua, grazie alla ricombinazione con un H^{\bullet} . Tuttavia è più probabile che il legame fra un atomo di H e $\text{CO}_2^{\bullet-}$ porti ad un'immediata rottura di uno dei legami C–O, lasciando adsorbita sulla superficie una molecola di CO, la quale può facilmente desorbire e rappresentare, così, il prodotto maggioritario (reazione 1.11). Il CO può formarsi anche secondo la reazione 1.12^[2].



Se il CO è adsorbito solo debolmente sulla superficie del fotocatalizzatore, può accettare ulteriori elettroni ricombinandosi con radicali H^{\bullet} (fino a quattro) per produrre idrocarburi (metano, CH_4) e alcoli (metanolo, CH_3OH). Il CO viene infatti considerato un importante intermedio per ottenere tali composti, in particolare il CH_4 , in quanto quest'ultimo può essere poi utilizzato come combustibile derivante non più da fonti non rinnovabili. Uno dei possibili meccanismi passa attraverso la formazione di un carbene, il quale, a seconda che si ricombini con un radicale H^{\bullet} o OH^{\bullet} porta alla formazione, rispettivamente, di metanolo e metano (Figura 1.7)^{[2], [5]}.

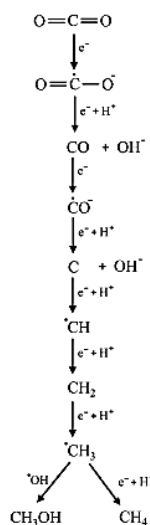


Figura 1.7: Meccanismo proposto per la riduzione della CO_2 a CH_4 via CO/carbene^[5].

Le modalità di adsorbimento della CO₂ sono influenzate da diversi fattori, quali: area superficiale e difetti superficiali (ad esempio vacanze di ossigeno) del fotocatalizzatore, effetto delle fasi cristalline, granulometria, morfologia e piani cristallini esposti del semiconduttore, acidità/basicità dei siti di adsorbimento, presenza di particolari gruppi funzionali superficiali, pH dell'elettrolita presente nella cella, presenza e caratteristiche di un eventuale co-catalizzatore ed effetto dell'applicazione di una polarizzazione esterna^{[2],[4]}.

1.3.1 Materiali utilizzati come fotocatalizzatori per la riduzione della CO₂ a solar fuels

I materiali utilizzati come fotocatalizzatori devono essere innanzitutto abbondanti nella crosta terrestre, non tossici, economici, poco impattanti sull'ambiente e non devono degradare durante l'irraggiamento con la luce solare^[1]; devono essere inoltre riproducibili su scala industriale^[6]. Sono stati quindi studiati sistemi sia omogenei sia eterogenei aventi tali caratteristiche per poi studiarne l'efficienza come fotocatalizzatori basandosi sul loro band gap e sulla conversione di CO₂ a combustibili^{[5]-[7]}.

Il materiale principe studiato per le sua attività fotocatalitica è sicuramente la titania (TiO₂). Dato che quest'ultima assorbe maggiormente (a seconda della morfologia e delle dimensioni delle particelle) nella regione dell'UV, sono stati osservati altri sistemi che potessero assorbire una frazione maggiore dello spettro della radiazione solare. Tra questi vi sono altri ossidi metallici, quali MgO, ZrO₂ e Al₂O₃, complessi organometallici e sistemi ibridi organici-inorganici e bioibridi^{[5]-[7]}.

Alcuni di essi sono elencati in Tabella 1^[7].

Tabella 1.1: Sommario dei materiali utilizzati per la fotoreduzione della CO₂: sistemi semiconduttori inorganici, metallorganici e ibridi^[7].

Catalysts	Product (s)
Semiconductor Systems	
Pt NP/TiO ₂ film	CH ₄
TNTs- Bi ₂ S ₃	CH ₃ OH
TNTs-CdS	CH ₃ OH
Cu/TiO ₂ /SiO ₂ (wet method)	CO
Cu/TiO ₂ /SiO ₂ (aerosol method)	CO
PbS QD/Cu-TiO ₂	CO
TiO ₂ /GO layered sheets	CO/CH ₄
Pt loaded c-NaNbO ₃	CH ₄
CdS-MMT	CH ₄ /CO/H ₂
Anatase(75%) Brookite (25%)	CO
TiO ₂ -RMA	CH ₄
Cu/Fe-TiO ₂ -SiO ₂	CH ₃ OH
Ti-Silica Film	CH ₄ CH ₃ OH
MgO	CO
ZrO ₂	CO
Ti-MCM-41 and 48	CH ₄ /CH ₃ OH
TiO ₂ (Degussa P-25)	CH ₄ /CH ₃ OH
Cu-TiO ₂ dye sensitized	CH ₄
Nafion layer on Pd-TiO ₂	CH ₄ /C ₂ H ₆
MWCNT-TiO ₂ (anatase, rutile)	CH ₄ /HCO ₂ H
CoPc-TiO ₂	HCOOH/CH ₄
Cu-TiO ₂	CH ₃ OH
Cu-TiO ₂	CH ₃ OH
Ti-Silica porous thin film	CH ₄ /CH ₃ OH
TiO ₂ powder	HCOOH
Rh-TiO ₂	CO/CH ₄
TiO ₂ /zeolite	CH ₃ OH
TiO ₂ (P-25)	CH ₄
CdS coated by thiol TiO ₂ (P-25)	Formate, CO
TiO ₂ /zeolite	CH ₄
Biohybrid Systems	
TiO ₂ /CODH I/Ru dye	CO
CdS QD/CODH I	CO
TiO ₂ /malic enzyme	Malic acid
TiO ₂ /Formate dehydrogenase	HCOOH
Enzyme/Graphene complex	HCOOH
Metal-Organic Complex Systems	
[Re(bpy)(CO) ₃ Cl]	CO
Ru(II)/Re(I) dimers	CO
Rhenium complex	CO
Metalorganic-polyoxometalate hybrid complex	CO/CH ₄
Ru-substituted polyoxometalate	CO
[Re(I)(CO) ₃ (dcbpy)Cl](H ₂ L ₄) derivatized MOF4	CO
Co(bpy) ₃ ²⁺ with Ru(bpy) ₃ ²⁺	H ₂ /CO
[fac-Re(bpy)-(CO) ₂ P(OPr) ₃] ⁺	CO/H ₂

Uno dei semiconduttori inorganici più comunemente utilizzati è la titania (TiO₂), grazie al costo relativamente basso, l'elevata disponibilità, resistenza alla corrosione fotoindotta e bassa tossicità. Per la riduzione della CO₂ è stata particolarmente studiata la TiO₂-P25, miscela commerciale delle forme rutilo e anatase, di dimensioni nanometriche, sulla quale superficie diminuisce il tasso di ricombinazione e⁻/h⁺ rispetto ad una TiO₂ composta da una sola delle due fasi allotropiche. Il maggiore svantaggio della TiO₂ come fotocatalizzatore consiste nel valore di band gap, il quale comporta l'assorbimento della sola radiazione, costituente solo il 3-5%^[7] dello spettro solare; pertanto è necessario modificare la superficie del materiale in modo da ampliare la regione di assorbimento della luce e quindi l'efficienza nella riduzione fotocatalitica della CO₂^[7]. Esistono poi altri semiconduttori inorganici aventi un band gap minore, aventi quindi il vantaggio di assorbire un più ampio intervallo di lunghezze d'onda rispetto alla TiO₂. Si tratta di composti vario tipo, quali solfuri (CdS), ossidi (ZnO, MgO, WO₃), carburi (SiC) e fosfuri

(GaP). Tali materiali nanoparticellari depositati su opportuni supporti permettono di ottenere attività fotocatalitica anche 4-8 volte maggiore della TiO_2 ^[7].

Oltre ai sistemi inorganici sono studiati anche sistemi metallorganici, principalmente a base di complessi di Renio (Re) e Rutenio (Ru), i quali si comportano come coloranti foto-sensitizzatori. Il loro maggiore vantaggio rispetto ai sistemi inorganici è il fatto di non necessitare di metalli nobili e costosi come co-catalizzatori e la possibilità di modificare la struttura al fine di ottenere le caratteristiche e le prestazioni desiderate. Tuttavia sono soggetti a foto-degradazione, la quale, inevitabilmente, ne diminuisce l'efficienza fotocatalitica; ciò implicherebbe l'aggiunta di un ulteriore materiale "sacrificale" per il ripristino del sensibilizzatore esaurito, situazione non desiderabile a lungo termine per la foto-riduzione della CO_2 ^[7].

Esistono infine sistemi bio-ibridi che combinano enzimi e particelle inorganiche, i quali hanno dimostrato elevate efficienze e selettività per i prodotti della riduzione della CO_2 , rivelando però i problemi di stabilità e isolamento degli elementi biologici^[7].

Tutti i sistemi elencati presentano vantaggi e svantaggi gli uni rispetto agli altri, pertanto è necessario ricercare dei compromessi in base a prestazioni, costo, stabilità, efficienza e scalabilità del dispositivo^{[6],[7]}.

1.4 Perovskiti per la riduzione fotoelettrocatalitica della CO_2

Negli ultimi anni hanno acquisito sempre maggior interesse sistemi perovskitici o riconducibili a tale classe di composti. Si tratta di ossidi aventi formula generale ABX_3 , dove A e B sono cationi, di solito bivalente il primo e quadrivalente il secondo, mentre X è un anione, come O^{2-} o un alogeno. La perovskite di riferimento è il calcio titanato (CaTiO_3). Tali materiali si prestano ad avere molteplici formulazioni, tali per cui alcune possiedono particolari proprietà, quali termoelettricità, piezoelettricità, superconducibilità e attività fotocatalitica^{[1], [8], [9]}. La struttura delle perovskiti si basa su una cella cubica, formata da otto ottaedri BO_6 che condividono i vertici, al centro dei quali si trova il catione A, avente numero di coordinazione 12 con gli anioni O^{2-} (Figura 1.8)^{[8],[9]}.

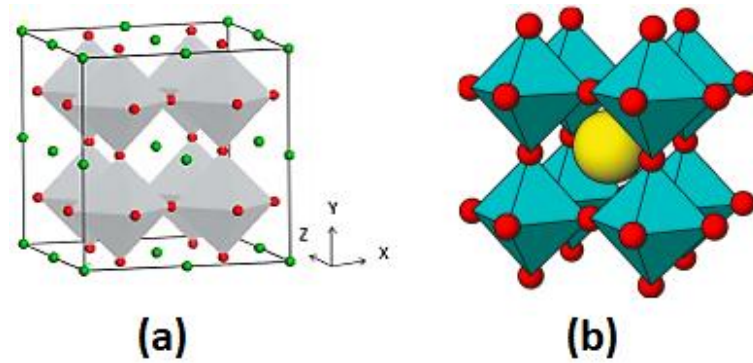


Figura 1.8: Strutture di una perovskite semplice ABO_3 , a formare una cella cubica con ottaedri BO_6 e cationi A al centro e ai vertici della cella^{[8], [9]}.

A seconda della dimensione e dell'elettronegatività del catione le perovskiti presentano proprietà ottiche, elettriche e catalitiche diverse, poiché tali caratteristiche provocano una distorsione degli ottaedri, diminuendo la simmetria della struttura. A seconda del grado di distorsione si ottengono diverse proprietà ottiche ed elettriche^[8]. Per quanto riguarda le proprietà fotocatalitiche, giocano un ruolo fondamentale gli stati di valenza degli elementi, poiché determinano la capacità di risposta alla luce e il tempo di vita dei portatori di carica fotogenerati^[9].

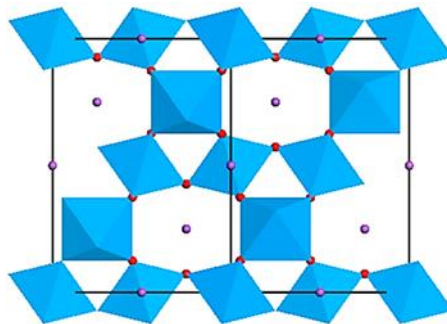


Figura 1.9: Struttura di una perovskite doppia, $A_2B_2O_6$. Sfere rosse = O^{2-} ; sfere viola = catione A; ottaedri blu = unità BO_6 ^[7].

Una particolare classe di perovskiti è costituita dalle cosiddette perovskiti doppie aventi formula generale $A_2B_2O_6$. Esse hanno struttura simile alle perovskiti semplici, ma, a seconda della composizione del materiale, varia la modalità di interconnessione degli ottaedri. Variando i cationi, quindi, sono possibili diverse strutture riconducibili alla prima, ad esempio $AA'BB'O_6$ o $AA'_3B_4O_{12}$. Di quest'ultimo gruppo fa parte il rame calcio titanato, $CaCu_3Ti_4O_{12}$ (CCTO), studiato per le sue proprietà elettroniche^[8].

1.3.1 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO)

Il calcio rame titanato, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO), è una perovskite doppia di tipo $\text{AA}'_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ ($A = \text{Ca}$, $A' = \text{Cu}$), avente struttura simile alle perovskiti semplici, in quanto si tratta di una cella cubica a corpo centrato. In questo caso, però, le unità ottaedriche TiO_6 sono inclinate a formare una coordinazione quadrato planare per gli atomi di Cu, ovvero un quarto dei siti occupati da cationi A, designati come A'. I rimanenti siti A, occupati quindi da Ca, hanno numero di coordinazione 12 con gli atomi di ossigeno. Si ha quindi una struttura più vincolata e rigida (Figura 1.10)^{[10]–[12]}.

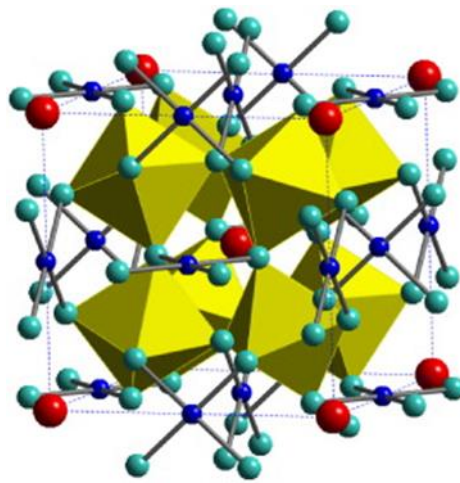


Figure 1.10: Struttura di $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ rappresentata come ottaedri gialli TiO_6 , atomi di Cu (sfere blu) legati a quattro atomi di ossigeno (sfere azzurre) e atomi di Ca non legati (sfere rosse ai vertici e al centro della cella cubica)^[13].

È stato osservato che il contenuto di Cu nella struttura non corrisponde esattamente allo stechiometrico, ovvero il rame è presente sia come Cu(II), sia come Cu(III). In presenza di Cu(III) si suppone che anche alcuni atomi di Ti(IV) vengano sostituiti da Ti(III). Tali valenze variabili sono probabilmente responsabili della semiconduzione del CCTO^[11],
[12].

Il CCTO è noto soprattutto per la sua elevata costante dielettrica ($\sim 10^4$ - 10^5 a temperatura ambiente), considerata praticamente indipendente dalla temperatura in un ampio intervallo di frequenze (1 - 10^6 Hz). Tale proprietà è stata molto studiata poiché si rivela fondamentale per la costruzione di condensatori per accumulo di carica, dispositivi di memoria, antenne, dispositivi a microonde e sensori per gas tossici, permettendo di diminuire le dimensioni dei componenti elettronici, tuttavia non vi è stata ancora attribuita un'origine precisa. Potrebbe essere attribuita sia al tensionamento dei legami

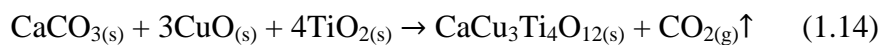
Ti–O, il quale porta il materiale ad avere un momento di dipolo diverso da zero, sia alla morfologia del materiale solido; sono stati anche proposti meccanismi che innalzano le proprietà dielettriche del CCTO da ricercare nei bordi grano della struttura cristallina^{[11], [12], [14]}. Essendo una combinazione di due composti noti per avere buone capacità di assorbimento nella regione dell’UV e della luce visibile, rispettivamente TiO₂ e CuO, le qualità del CCTO come fotocatalizzatore e fotoelettrocatalizzatore, sono attualmente oggetto di studio. È stato osservato che l’attività del CCTO (band gap > 1.5 eV)^{[15], [16]} nei confronti della luce visibile è dovuta alla transizione di carica fotoindotta di Cu²⁺ e Ti⁴⁺ dallo stato fondamentale allo stato eccitato, ottenendo quindi Cu³⁺ e Ti³⁺. Dato che si ottiene una separazione di carica fotoindotta è possibile utilizzare il CCTO in celle PEC come fotoelettrocatalizzatore in forma di elettrodo^[15].

1.3.1.1 Metodi di Sintesi del CCTO

Il CCTO può essere sintetizzato sia tramite metodi a secco, a umido e metodi semi-umidi. Sono stati infatti condotti diversi studi sulla sintesi di tale materiale, principalmente al fine di modificarne e modularne le proprietà dielettriche^[14].

Sintesi allo stato solido

I metodi a secco consistono nella miscelazione meccanica di quantità stechiometriche dei precursori solidi, ovvero polveri di CaO o CaCO₃, CuO e TiO₂. Si possono quindi ipotizzare le reazioni 1.13 e 1.14^{[11], [12], [14]}:



Il metodo di sintesi solido-solido più semplice consiste nella tecnica di *ball milling*, la quale prevede la miscelazione, a temperatura ambiente, delle polveri tramite sfere, spesso, di ZrO₂ in etanolo assoluto, utilizzato per dissipare il calore dovuto all’attrito fra sfere e polvere e fra una sfera e l’altra, minimizzando così anche l’erosione delle sfere stesse. La miscelazione viene condotta dalle 8 alle 24h per poi calcinare (T = 800-1100 °C) la polvere di CCTO ottenuta. Spesso vengono formati e densificati anche dei pellets del materiale ottenuto^{[11], [12], [14]}.

Sintesi per via chimica con metodo sol-gel

Uno dei metodi a umido, invece, più comuni è il processo sol-gel. In questo caso si impiegano sali (cloruri, nitrati, acetati, ecc...) e alcossidi dei metalli precursori (comunemente $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$), utilizzando etanolo come solvente e acido acetico glaciale come agente chelante. Durante la sintesi i precursori vanno incontro a processi di idrolisi e policondensazione. I parametri da controllare durante la sintesi sol-gel, oltre alla tipologia di precursori, sono solvente, temperatura, eventuale catalizzatore, pH, additivi e agitazione meccanica. Modificando tali parametri, infatti, è possibile agire sulla cinetica del processo e sulle reazioni di crescita, idrolisi e condensazione^{[14], [17], [18]}.

Il metodo sol-gel, rispetto alla miscelazione solida, permette di ottenere polveri grezze più omogenee e con granulometria più fine, richiede condizioni di lavoro più blande, con temperature inferiori e tempi più brevi, sebbene ciò comporti una produzione minore. Inoltre la sintesi da solido presenta quasi sempre impurezze di precursori non reagiti, in particolare CuO. I valori di costante dielettrica ottenuti sintetizzando il CCTO tramite entrambi i metodi risultano paragonabili, tuttavia con il metodo sol-gel è possibile che la costante dielettrica sia minore di uno o due ordini di grandezza^{[10]–[12], [14], [15], [17]–[19]}.

Sol-gel combustion

La sol-gel combustion consiste in un metodo di sintesi a umido basato su una reazione di ossidoriduzione, ovvero una combustione che avviene fra un materiale organico che funge da combustibile (comunemente acido citrico o urea) e un materiale, spesso nitrati, che agiscono da ossidanti^[14].

Il componente organico può formare complessi con gli ioni metallici presenti nella soluzione dei precursori, andando così a costituire il vero e proprio combustibile.

In questo modo la soluzione acquosa di calcio/rame/titanio/citrato diventa un gel blu viscoso e trasparente dopo l'evaporazione dell'acqua. Tramite un trattamento termico finale vengono eliminati tutti i materiali organici, portando all'ottenimento di un residuo nero, costituito da polvere pura e sottile della fase di CCTO^[14].

Tramite la sol-gel combustion è possibile ottenere elevate selettività dei prodotti e gli stessi in quantità elevate, utilizzando reagenti economici. Tuttavia si tratta di un processo intrinsecamente pericoloso e difficile da gestire, anche per quanto riguarda le dimensioni delle polveri e la produzione di fumi tossici che derivano dall'ossidazione di materiale organico^[14].

Sintesi per combustione allo stato solido

La sintesi per combustione allo stato solido, nota anche come reazione di metatesi o sintesi autopropagante ad alta temperatura (SHS) è uno dei metodi più efficaci ed economici per la sintesi e l'elaborazione di ceramiche avanzate, catalizzatori, materiali compositi, leghe, intermetallici e nanomateriali; permette, infatti, di produrre nanopolveri omogenee e materiali monodimensionale a più componenti. Si tratta di un metodo di sintesi allo stato solido che sfrutta la reazione di combustione con una fiamma autosufficiente per un periodo limitato. Una reazione tipica si verifica tra un alogenuro metallico e un composti di metalli alcalini o alcalino-terrosi^[14].

L'alta temperatura si ottiene non posizionando il campione in un forno, ma mediante il calore generato da una vera e propria reazione chimica esotermica che sostiene l'alta temperatura per una durata di circa 30-45 secondi per formare il prodotto finale desiderato. Analogamente alla sol-gel combustion, il riscaldamento è spontaneo e, durante il processo, viene rilasciata una grande quantità di gas, con la conseguente formazione di un prodotto nanostrutturato, poroso e schiumoso. Il meccanismo della reazione di combustione è piuttosto complesso e i parametri che influenzano la cinetica di reazione includono tipo di combustibile, rapporto tra combustibile e ossidante, l'uso di quantità eccessive di ossidante, la temperatura di accensione e il contenuto di acqua nella miscela dei precursori. Il tipo di combustibile, infatti, è noto come un componente importante per la preparazione degli ossidi mediante la sintesi per combustione allo stato solido; inoltre se il rapporto fra quest'ultimo e l'ossidante è unitario, l'energia rilasciata dalla combustione è massimizzata^[14].

I vantaggi di tale metodo risiedono nell'economicità dei reagenti e nella velocità del processo. Inoltre si ha un buon controllo sulla stechiometria, rendendo possibile ottenere anche ossidi multicomponenti in una singola fase aventi elevate area superficiale. Tuttavia sono possibili contaminazioni dovute a residui carboniosi della combustione e agglomerazione delle particelle, con conseguente difficile controllo sulla morfologia delle polveri^[14].

Sintesi sonochimica

La studio della sonochimica nasce poichè, tramite la propagazione di ultrasuoni in un mezzo liquido, si ottengono localmente estreme condizioni transitorie indotte dagli ultrasuoni stessi, ottenendo punti caldi unici in grado di resistere a temperature e pressioni, velocità di riscaldamento e raffreddamento molto elevate. Le onde acustiche

che attraversano i liquidi generano un fenomeno di cavitazione, ovvero di formazione di bolle, quindi gli effetti chimici e fisici degli ultrasuoni, non derivano da un'interazione diretta tra specie chimiche e onde sonore, piuttosto dal fenomeno fisico della cavitazione acustica stessa, la quale implica formazione, sviluppo e collasso implosivo di microbolle. Le bolle sono generate da impurità preesistenti e oscillano con il campo sonoro applicato. Esse, una volta raggiunte le dimensioni critiche (solitamente decine di micrometri) possono accoppiarsi fortemente in risposta alle estreme condizioni transitorie prodotte durante la cavitazione acustica. Ciò consente la formazione di materiali unici e consente anche di effettuare alcune sintesi in un liquido a temperatura ambiente le quali altrimenti richiederebbero alte temperature, alte pressioni o lunghi tempi di reazione, quindi condizioni di lavoro molto drastiche e pericolose^[14].

È stato condotto uno studio per la sintesi del CCTO mediante un processo mediato dagli ultrasuoni, impiegando nitrati metallici. Il risultato è stato l'ottenimento del materiale con tempi di reazione brevi rispetto ad una sintesi convenzionale stato solido. Tale metodo di sintesi consente una miscelazione intima e omogenea degli ioni metallici, portando così alla riduzione della lunghezza del percorso di diffusione e alla riduzione del tempo di reazione, ottenendo particelle piccole utilizzando materiali non pericolosi. Tuttavia si incorre nel rischio di ossidazioni competitive con la reazione desiderata^[14].

Sintesi per co-precipitazione

Le reazioni di co-precipitazione sono tra le più studiate per la sintesi di nanomateriali. Le sostanze precipitate per reazione sono normalmente solubili nelle condizioni di reazione. Esistono tre principali meccanismi di co-precipitazione: inclusione, occlusione e adsorbimento. Un'inclusione si verifica quando un'impurezza occupa un sito di reticolo nella struttura cristallina del trasportatore, traducendosi in un difetto cristallografico che si verifica quando il raggio ionico e le cariche dell'impurezza stessa sono simili a quelli del corriere; un adsorbato è, invece un'impurezza che è debolmente legata (adsorbita) sulla superficie del precipitato, mentre, un'occlusione si verifica quando un'impurezza adsorbita viene intrappolata fisicamente all'interno del cristallo man mano che questo cresce^[14].

La Miscelazione omogenea dei reagenti precipitati, riduce la temperatura di reazione, ma tale processo non è adatto per la preparazione di fasi stechiometriche ad alta purezza, inoltre non risulta molto efficiente se i reagenti hanno solubilità e velocità di precipitazione molto diverse^[14].

1.3.1.2 Effetto del doping sul CCTO

Dato l'elevato valore di permittività dielettrica (ϵ) del CCTO, in letteratura sono riportati diversi studi per osservare la variazione di tale parametro in base al metodo di sintesi e al drogaggio o sostituzione dei cationi, in particolare sui siti A', occupato dal Cu(II) e B, occupato dal Ti(IV). Il CCTO, infatti, è principalmente studiato per le sue proprietà dielettriche, che a loro volta possono essere modificate permettendo l'applicazione di tale materiale in diversi campi dell'elettronica, come, ad esempio, per applicazioni isolanti o i supercapacitori.

In Tabella 1.2 è riportato un elenco di cationi utilizzati per il drogaggio del CCTO, con le relative variazioni di ϵ e altri parametri importanti, come la dimensioni dei grani del materiale di partenza.

Tabella 1.2: Cationi utilizzati per drogare il CCTO ed effetto del doping^[14].

Material	Concentration	ϵ_r (10^3 Hz)	Grain size
Al ³⁺	0.3	16,000	~ 5 μm
	0.06	70,000	47 μm
Nb ⁵⁺	0.1	400,000	7 μm
	0.2	420,000	7 μm
Sb ⁵⁺	0.05	24,000	20 μm
	0.025	20,000	30 μm
Zn ²⁺	0.2	$12,500 \leq x \leq 2500$	1 μm
	0.05	15,000	~ 1 μm
Pr ³⁺ /Pr ⁴⁺	0.2	4500	5 μm
	0.05	3500	4 μm
Sr ²⁺	0.2	14,348	–
	0.1	14,369	–
Fe ³⁺	0.2	100	~ 120 μm
	0.03	433	–
Ni ²⁺	0.02	2500	4 μm
	0.2	10,000	–
Y ³⁺	0.02	2700	200 nm
	0.1	75,000	93 μm
B ³⁺	0.03	50,000	12 μm
	0.01	~ 50,000	10 μm
Te ²⁺	0.02	20,000	3.23 μm
	0.01	25,500	2.51 μm
Co ²⁺ /Co ³⁺	0.4	9500	5 μm
	0.2	70,000	~ 5 μm
Zr ⁴⁺	0.1	33,000	~ 10 μm
	0.05	15,000	5 μm
Ga ³⁺	0.05	38,011	136 μm
	0.1	66,736	199 μm
La ³⁺	0.05	8000	–
	0.2	11,000	2 μm
Mg ²⁺	0.05	10,000	10.5 μm
	0.1	5000	~ 6 μm
Sm ³⁺	0.005	10,000	–
	0.01	1200	–
Mn ³⁺ /Mn ⁴⁺	0.06	45	–
	0.01	22,500	–
Sc ³⁺	0.08	80,000	30 μm
	0.2	30,000	10 μm
Ba ²⁺	0.05	8000	5.79 μm
	0.2	1500	~ 1 μm

Tradizionalmente, il drogaggio di semiconduttori con metalli di transizione è studiato anche per la variazione del loro valore di band gap, in quanto in questo modo sarebbe possibile ottenere fotocatalizzatori più efficienti (anche della più nota titania (TiO₂)) in grado di assorbire anche nella regione visibile dello spettro della luce^[20].

Durante questo lavoro di Tesi non sono state indagate le proprietà dielettriche del materiale, bensì la possibile applicazione del CCTO come foto-catalizzatore e foto-

elettrocatalizzatore, pertanto sono stati studiati gli effetti del metodo di sintesi e del drogaggio su tali proprietà.

È stato scelto di drogare il CCTO, sia sul sito A' che sul sito B, con Fe(III), seguendo riferimenti di letteratura per le concentrazioni di drogante^{[21], [22]}. Gli studi effettuati il CCTO dopato con Fe(III) sul sito A' hanno evidenziato una diminuzione della costante dielettrica a basse frequenze e un aumento della resistenza a bordo grano. Ciò può essere dovuto al fatto che, sostituendo il Cu^{2+} con Fe^{3+} si crea un accumulo di carica positiva che porta alla diminuzione di vacanze di ossigeno, le quali contribuiscono alla conducibilità dei grani del CCTO^[21]. Per quanto riguarda il doping sul sito B si ha nuovamente una diminuzione della costante dielettrica rispetto al campione puro. La spiegazione del fenomeno è probabilmente da ricercarsi nel fatto che sia i grani che i bordi grano del CCTO siano isolanti^[23].

La scelta del Fe(III) è stata dettata dal fatto che l'ematite (Fe_2O_3) sia un semiconduttore di tipo n in grado di assorbire nella parte visibile dello spettro solare e avente proprietà fotocatalitiche, in particolare nella degradazione di composti organici. Tale efficienza è stata riportata nonostante il materiale abbia un elevato tasso di ricombinazione e^-/h^+ . Inoltre catalizzatori a base di Ferro sono recentemente stati applicati in reazione di riduzione della CO_2 tramite processi catalitici foto-indotti. Infine, è noto come, a seconda del metodo di sintesi, Fe_2O_3 sia foto-cataliticamente più efficiente anche della TiO_2 -P25. Oltre alle proprietà fotocatalitiche, si tratta di un materiale non tossico, a basso costo e facilmente reperibile; inoltre la sintesi di ossidi drogati con metalli di transizione è semplice, in quanto possono essere applicati metodi classici di sintesi di materiali ceramici. In particolare i metodi umidi (sol-gel, co-precipitazione) permettono di ottenere un'elevata quantità di materiale con particolari morfologie, modulando anche le proprietà fotocatalitiche^[20].

BIBLIOGRAFIA

- [1] N. Armaroli and V. Balzani, “Solar Electricity and Solar Fuels: Status and Perspectives in the Context of the Energy Transition,” *Chem. - A Eur. J.*, vol. 22, no. 1, pp. 32–57, 2016.
- [2] X. Chang, T. Wang, and J. Gong, “CO₂ photo-reduction: Insights into CO₂ activation and reaction on surfaces of photocatalysts,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, no. 7, pp. 2177–2196, 2016.
- [3] S. Giménez and J. Bisquert, *Photoelectrochemical Solar Fuel Production - From Basic Principles to Advanced Devices*. Springer Berlin Heidelberg, 2016.
- [4] S. Xie, Q. Zhang, G. Liu, and Y. Wang, “Photocatalytic and photoelectrocatalytic reduction of CO₂ using heterogeneous catalysts with controlled nanostructures,” *Chem. Commun.*, vol. 52, no. 1, pp. 35–59, 2016.
- [5] S. N. Habisreutinger, L. Schmidt-Mende, and J. K. Stolarczyk, “Photocatalytic reduction of CO₂ on TiO₂ and other semiconductors,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 52, no. 29, pp. 7372–7408, 2013.
- [6] J. L. White *et al.*, “Light-Driven Heterogeneous Reduction of Carbon Dioxide: Photocatalysts and Photoelectrodes,” *Chem. Rev.*, vol. 115, no. 23, pp. 12888–12935, 2015.
- [7] W. N. Wang, J. Soulis, Y. Jeffrey Yang, and P. Biswas, “Comparison of CO₂ photoreduction systems: A review,” *Aerosol Air Qual. Res.*, vol. 14, no. 2, pp. 533–549, 2014.
- [8] P. Kanhere and Z. Chen, “A review on visible light active perovskite-based photocatalysts,” *Molecules*, vol. 19, no. 12, pp. 19995–20022, 2014.
- [9] J. Shi and L. Guo, “ABO₃-based photocatalysts for water splitting,” *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*, vol. 22, no. 6, pp. 592–615, 2012.
- [10] M. A. Subramanian, D. Li, N. Duan, B. A. Reisner, and A. W. Sleight, “High Dielectric Constant in ACu₃Ti₄O₁₂ and ACu₃Ti₃FeO₁₂ Phases,” *J. Solid State Chem.*, vol. 151, pp. 323–325, 2000.
- [11] K. T. Jacob, C. Shekhar, X. Li, and G. M. Kale, “Gibbs energy of formation of CaCu₃Ti₄O₁₂ and phase relations in the system CaO-CuO/Cu₂O-TiO₂,” *Acta Mater.*, vol. 56, no. 17, pp. 4798–4803, 2008.
- [12] H. B. Xiao *et al.*, “Influence of oxygen vacancy on the electronic structure of CaCu₃Ti₄O₁₂ and its deep-level vacancy trap states by first-principle calculation,”

- J. Appl. Phys.*, vol. 111, no. 6, 2012.
- [13] A. E. Smith, T. G. Calvarese, A. W. Sleight, and M. A. Subramanian, “An anion substitution route to low loss colossal dielectric $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$,” *J. Solid State Chem.*, vol. 182, no. 2, pp. 409–411, 2009.
- [14] M. Ahmadipour, M. F. Ain, and Z. A. Ahmad, “A Short Review on Copper Calcium Titanate (CCTO) Electroceramic: Synthesis, Dielectric Properties, Film Deposition, and Sensing Application,” *Nano-Micro Lett.*, vol. 8, no. 4, pp. 291–311, 2016.
- [15] H. S. Kushwaha, N. A. Madhar, B. Ilahi, P. Thomas, A. Halder, and R. Vaish, “Efficient Solar Energy Conversion Using $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Photoanode for Photocatalysis and Photoelectrocatalysis,” *Sci. Rep.*, vol. 6, no. June 2015, pp. 1–10, 2016.
- [16] R. Hailili *et al.*, “Oxygen vacancies induced visible-light photocatalytic activities of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ with controllable morphologies for antibiotic degradation,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 221, no. September 2017, pp. 422–432, 2018.
- [17] C. R. Tubío, F. Guitián, and A. Gil, “Synthesis and characterization of three dimensionally ordered macroporous of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics,” *Mater. Lett.*, vol. 190, pp. 28–32, 2017.
- [18] S. Jin, H. Xia, Y. Zhang, J. Guo, and J. Xu, “Synthesis of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramic via a sol-gel method,” *Mater. Lett.*, vol. 61, no. 6, pp. 1404–1407, 2007.
- [19] L. Singh, I. W. Kim, W. S. Woo, B. C. Sin, H. Il Lee, and Y. Lee, “A novel low cost non-aqueous chemical route for giant dielectric constant $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramic,” *Solid State Sci.*, vol. 43, pp. 35–45, 2015.
- [20] A. Hernández-Ramírez and I. Medina-Ramírez, *Photocatalytic Semiconductors - Synthesis, Characterization, and Environmental Applications*. Springer Berlin Heidelberg, 2015.
- [21] Z. Yang, Y. Zhang, G. You, K. Zhang, R. Xiong, and J. Shi, “Dielectric and Electrical Transport Properties of the Fe^{3+} -doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$,” *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 28, no. 12, pp. 1145–1150, 2012.
- [22] L. Singh, K. D. Mandal, U. S. Rai, and A. K. Rai, “Effect of site selection on dielectric properties of Fe doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ electro-ceramic synthesized by citrate nitrate gel route,” *Indian J. Phys.*, vol. 88, no. 7, pp. 665–670, 2014.
- [23] A. K. Rai, N. K. Singh, S. K. Lee, K. D. Mandal, D. Kumar, and O. Parkash, “Dielectric properties of iron doped calcium copper titanate, $\text{CaCu}_{2.9}\text{Fe}_{0.1}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$,”

J. Alloys Compd., vol. 509, no. 36, pp. 8901–8906, 2011.

CAPITOLO 2 – PARTE SPERIMENTALE

2.1 Introduzione

Lo scopo di questo lavoro di Tesi si la sintesi e la caratterizzazione della perovskite doppia $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) per poterne valutare proprietà e performance come materiale per la sintesi di solar fuels attraverso cella foto-elettrochimica (PEC).

Sono stati applicati e confrontati due diversi metodi sintesi possibili per il materiale, reperiti in letteratura: sintesi allo stato solido da miscela di ossidi e sintesi chimica con metodo sol-gel a partire da nitrati. Entrambe le sintesi, dopo calcinazione delle miscele dei precursori, hanno portato all'ottenimento di polveri. Queste ultime sono state caratterizzate tramite diffrattometria a raggi X (XRD), per verificare l'ottenimento della fase e la relativa purezza, microscopio elettronico a scansione (SEM) per osservare la morfologia e la dimensione delle particelle, analisi di Brunauer-Emmett-Teller (BET) per il calcolo della superficie specifica (A_{sup} , [m^2/g]) e spettroscopia UV-vis con sfera integratrice per determinare il valore di band gap (E_g , [eV]) del materiale, anche in base al metodo di sintesi. Infine sono stati effettuati test fotocatalitici basati sulla degradazione del colorante commerciale Rodamina B in acqua.

In base ai risultati delle caratterizzazione e dei test fotocatalitici è stato scelto uno dei due metodi di sintesi per ottenere polveri di CCTO drogate con diverse concentrazioni di Fe(III), sia sul sito A' del Cu(II), sia sul sito B del Ti(IV), aventi formula generale, rispettivamente, $\text{CaCu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ e $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$, con $x = 0.015, 0.03, 0.06, 0.1$. Le polveri così ottenute sono state caratterizzate con le stesse tecniche delle polveri pure e sottoposte ai medesimi test fotocatalitici.

Sono stati poi selezionati i campioni migliori dal punto di vista foto-catalitico, uno per il CCTO puro, uno per il drogaggio sul sito A' e uno per il drogaggio sul sito B, per costruire elettrodi da utilizzare all'interno di una PEC. Sono stati quindi depositati film a base di tali materiali su substrati di vetro conduttivo a base di ossido di stagno (SnO_2) drogato con fluoro (FTO), i quali sono stati caratterizzati sia per quanto riguarda le proprietà fisiche del film sia le proprietà elettrochimiche. Sono state impiegate le tecniche XRD per osservare la purezza della fase di CCTO come film depositato, SEM e analisi profilometrica per studiare la morfologia e calcolare lo spessore dello stesso e spettrofotometria UV-vis con sfera integratrice per valutare le proprietà ottiche di assorbimento della luce visibile da parte del film e la determinazione del band gap (E_g ,

[eV]). Per quanto riguarda le caratterizzazioni elettrochimiche ci si è avvalsi di tecniche quali voltammetria ciclica (CV) per valutare le correnti prodotte dal materiale in ossidazione e in riduzione, spettroscopia ad impedenza elettrochimica (EIS) per studiare la conducibilità dei film depositati e analisi di Mott-Schottky (MS), per determinare il potenziale di flat band (V_{fb} , [V]), la tipologia ed il numero di cariche che il materiale è in grado di condurre.

Gli elettrodi sono stati infine posti in una PEC per valutare le correnti prodotte dal CCTO in condizioni di ossidazione nei confronti dell'acqua e in riduzione di anidride carbonica (CO_2) tramite esperimenti di voltammetria a scansione lineare (LSV), sia in condizioni di assenza di luce (dark) sia sotto irraggiamento (light) con lampada solare (potenza 1000 W/m^2 AM 1.5).

2.2 Sintesi e preparazione di polveri

La sintesi delle polveri a base di CCTO è stata eseguita tramite due differenti processi: sintesi allo stato solido e sintesi chimica con metodo sol-gel. I precursori impiegati nelle due sintesi sono elencati in Tabella 2.1.

Tabella 2.1: Precursori utilizzati nella sintesi del CCTO allo stato solido (rosso) e per via chimica con metodo sol-gel (blu).

Composto	Formula	Stato fisico	MW (g/mol)	Purezza	Produttore
Calcio carbonato	$CaCO_3$	Solido bianco	100.09	99%	Merck Millipore
Rame (II) ossido	CuO	Solido nero	79.55		Merck Millipore
Titanio (IV) ossido anatase	TiO_2	Solido bianco	79.87	99.8%	Sigma Aldrich
Calcio nitrato	$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	Solido bianco	236.15	99%	Carlo Erba
Rame (II) nitrato	$Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$	Solido blu	232.59	98%	Sigma Aldrich
Titanio (IV) isopropossido	$Ti(OiPr)_4$	liquido densità a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 0.96 g/mL	284.22		Sigma Aldrich

La scelta di questi metodi è avvenuta dopo un'attenta analisi della letteratura disponibile.

2.2.1 Sintesi allo stato solido

Per la sintesi allo stato solido come precursori dei cationi sono stati scelti calcio carbonato (CaCO_3) rame (II) ossido (CuO) e titanio (IV) ossido (TiO_2) anatasio.

Come prima operazione sono stati posti in una bottiglia di plastica da 250 mL circa 100 g di corpi macinanti, costituiti da sfere di zirconia (ZrO_2) aventi diametro $\varnothing = 10$ mm. Sono state quindi pesate e aggiunte opportune quantità delle polveri dei precursori, calcolate in base alle relazioni stechiometriche date dalle reazione 2.1^[1]:



Infine è stato aggiunto etanolo assoluto anidro (EtOH purezza $\geq 99.5\%$, densità a 20°C 0.789 g/mL, MW= 46.07 g/mol, “Emplura”) fino a ricoprire completamente le sfere e la miscela di poveri.

Il sistema è stato poi posto in agitazione su rulli (ball milling) per 24h per ottimizzare la miscelazione delle polveri. Trascorso questo tempo, la sospensione ottenuta è stata posta ad essiccare in stufa a 80°C in un cristallizzatore, fino a completa evaporazione del solvente. La miscela essiccata è stata infine macinata con pestello e mortaio agata, e setacciata con setaccio ASTM con maglie da $63\ \mu\text{m}$ e pennello.

Per ottenere la fase cristallina di CCTO sono state prelevate diverse aliquote di 2-3 g ca. della miscela di precursori, poste in un crogiolo di allumina e calcinate in aria, in muffola a diverse temperature, per osservare la formazione della fase all’aumentare della temperatura e scegliere quella ottimale. Sono state scelte le seguenti temperature seguendo riferimenti di letteratura^{[2],[5]} $500, 700, 900, 950, 1050, 1100^\circ\text{C}$ x 2h e 1030°C x 10h.

Dopo ogni calcinazione il campione ottenuto è stato pesato, macinato con pestello e mortaio in agata e setacciato con setaccio ASTM con maglie da $63\ \mu\text{m}$ e pennello. I campioni sono stati denominati con la lettera O, a indicare i precursori a base di miscela di ossidi, seguita dalla temperatura di calcinazione utilizzata. Tutti campioni preparati sono stati caratterizzati tramite analisi XRD, SEM, BET, determinazione del band gap e attività foto-catalitica per la reazione di riduzione della Rodamina B.

2.2.2 Sintesi chimica con metodo sol-gel

Le condizioni di sintesi sono state desunte da un’analisi di letteratura compiuta per identificare una metodologia semplice, che non richiedesse tempi troppo lunghi, né

reagenti costosi, tossici o difficilmente reperibili e che implicasse anche soluzioni acquose, non solo solventi organici, prediligendo i nitrati di Ca e Cu come precursori per sfruttarne l'alta solubilità in acqua. Sulla della purezza della fase di CCTO ottenuta, e delle possibili temperature di calcinazione la procedura scelta è quella suggerita da J. Zhao *et al.*^[6].

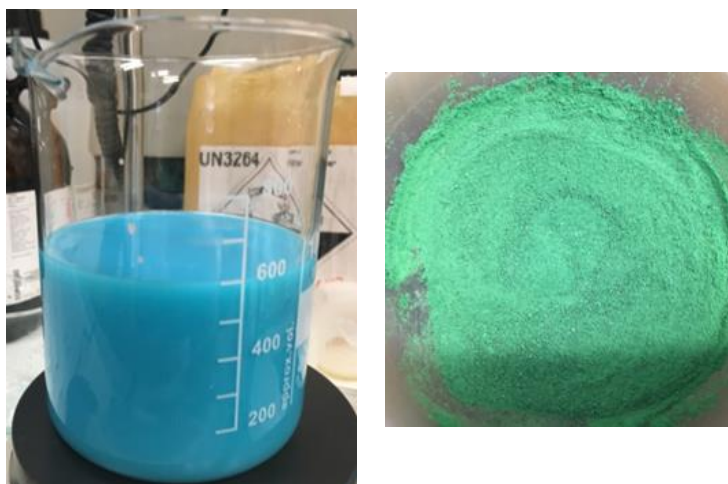


Figura 2.1 : Gel di colore azzurro ottenuto durante la sintesi (sinistra) e polvere verde che costituisce la miscela grezza dei precursori (destra).

Sono state preparate due soluzioni in becher separati: in un primo becher è stata preparata una soluzione 2.0M di $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, disciogliendo i sali in una miscela 3:1 vol% di EtOH/ H_2O , mentre in un secondo becher è stata preparata una soluzione 0.5M di $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ in EtOH. Le due soluzioni sono state messe sotto agitazione fino a completa dissoluzione dei precursori nei solventi, per poi aggiungere la soluzione dei nitrati a quella contenente il precursore del titanio, sempre sotto agitazione. Il gel, di colore azzurro, si è formato dopo pochi minuti (Fig. 2.1); l'agitazione è stata quindi interrotta e il becher è stato posto in un bagno d'acqua a 60 °C su piastra "Heindorf" munita di Velt per 4h. Dopo circa 1.5h sulla superficie del gel sono comparse delle crepe, a confermarne il processo di idrolisi e networking.

Trascorse le 4h il gel è stato posto ad essiccare in stufa ventilata a 100 °C x 24h, ottenendo, alla fine del processo, una polvere di colore verde. Quest'ultima è stata infine macinata con pestello e mortaio in agata, andando a costituire la miscela grezza dei precursori.

Per ottenere la fase di CCTO desiderata sono state prelevate aliquote da 2-3 g della miscela di precursori e sono state calcinate in aria, in muffola, a diverse temperature per

determinare quella ottimale per l'ottenimento di una fase più pura possibile: 500, 700, 900, 950, 1050, 1100 °C x 2h. Le temperature sono state scelte seguendo riferimenti di letteratura^[3-5]. Ogni campione, denominato con la lettera G, ad indicare la sintesi da sol-gel, seguita dalla temperatura di calcinazione. I campioni preparati sono stati caratterizzati tramite analisi XRD, SEM, BET, determinazione del band gap e attività foto-catalitica per la riduzione della Rodamina B.

Per aumentare il valore di area superficiale, le polveri sono state poste in una giara di zirconia (ZrO₂) con sfere da 3 mm dello stesso materiale insieme ad etanolo assoluto anidro per disperdere il calore dato dall'attrito fra le particelle, fra le sfere e fra le une e le altre. Sono stati effettuati tre diversi processi di macinazione, pur mantenendo sempre 30 min di ball milling con una pausa di 10 min fra una ripetizione e l'altra, a velocità di 400 rpm:

- a) Calcinazione a 1100 °C x 2h della miscela dei precursori e macinazione con 10 ripetizioni di ball milling;
- b) Pre-calcinazione della miscela di precursori a 500 °C x 15 min per eliminare la componente organica, macinazione con 10 ripetizioni di ball milling e calcinazione della polvere macinata a 1100 °C x 2h per completare la formazione della fase di CCTO;
- c) Calcinazione a 1100 °C x 2h della miscela dei precursori e macinazione per 7 giorni (252 ripetizioni di ball milling).

Anche i campioni ottenuti dopo macinazione sono stati sottoposti alle stesse caratterizzazioni sopraelencate.

La stessa sintesi sol-gel è stata eseguita anche per ottenere polveri di CCTO drogate con diverse concentrazioni Fe(III), tenendo presenti anche riferimenti di letteratura^{[7]-[9]}, al fine di formare composti aventi formula generale $\text{CaCu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, per il drogaggio sul sito A' del Cu(II), e $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ per il drogaggio sul sito B del Ti(IV); con $x = 0.015, 0.03, 0.06, 0.1$.

In Tabella 2.2 si riportano i precursori dei cationi utilizzati.

Tabella 2.2: Precursori utilizzati nella sintesi del CCTO drogato con Fe(III), sul sito A' del Cu(II) e sul sito B del Ti(IV), per via chimica con metodo sol-gel.

Composto	Formula	Stato fisico	MW (g/mol)	Purezza	Produttore
Calcio nitrato	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Solido bianco	236.15	99%	Carlo Erba
Rame (II) nitrato	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	Solido blu	232.59	98%	Sigma Aldrich
Ferro (III) nitrato	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Solido bianco giallastro	404.00	$\geq 98\%$	Sigma Aldrich
Titanio (IV) isopropossido	$\text{Ti}(\text{OiPr})_4$	liquido densità a 20 °C 0.96 g/mL	284.22		Sigma Aldrich

Una volta essiccato il gel, aliquote delle varie miscele di precursori sono state calcinate a 1100 °C x 2h.

Le polveri ottenute dopo trattamento termico sono state macinate e setacciate in maniera analoga ai campioni precedenti; tuttavia, il campione drogato sul sito A' con concentrazione molare di Fe(III) pari a 0.1 mol/mol e i campioni drogati sul sito B sono risultati maggiormente sinterizzati, quindi si è resa necessaria una macinazione tramite vibrovaglio con sfera in agata per polverizzare i campioni e poterli setacciare.

2.3 Preparazione di elettrodi a base di CCTO puro e drogato Fe(III) sul sito A' e sul sito B

Gli elettrodi per lo prove in cella PEC sono stati preparati depositando le polveri a base di CCTO su substrato conduttivo in vetro a base di ossido di stagno drogato fluoro (FTO).

I substrati sono stati ricavati per taglio da un FTO (Sigma Aldrich, 7 Ω/sq) commerciale più grande, ottenendo quattro vetrini quadrati di lato 2.5 cm. Sulla parte superiore della faccia conduttiva dei substrati è stato depositato manualmente un sottile strato di vernice d'argento (ottenendo un area di deposizione di dimensioni 0.5 cm ca. x 2.5 cm) per incrementare la conducibilità del substrato. Su ogni substrato è stata depositata un'area attiva quadrata di lato 0.5 cm a base di CCTO, secondo due diverse metodologie: deposizione manuale e serigrafica.

2.3.1 Costruzione degli elettrodi per deposizione manuale del film

Sono state preparate tre diverse sospensioni di polvere in EtOH per la deposizione del materiale:

- a) G1100 10 mg + EtOH abs. 1 mL;
- b) G1100 10 mg + EtOH abs. 1 mL + Nafion 50 μ L;
- c) G1100 10 mg + EtOH abs. 1 mL + Nafion 50 μ L + Carbon Black 2 mg (CCTO/C Black = 80/20 % wt).

Rispetto alla composizione (a), le composizioni (b) e (c) contengono anche il polimero conduttivo fluorurato Nafion, per garantire maggior adesione del CCTO al substrato, mentre la deposizione (c) contiene anche il Carbon Black per aumentare la conducibilità del film, in quanto materiale molto conduttivo. Quest'ultimo inoltre permette anche di ottenere sospensioni più omogenee in EtOH.

Ciascuna sospensione è stata creata miscelando i componenti in becker da 10 mL tramite vaschetta ad ultrasuoni per circa 15 min. Per ottenere una deposizione quadrata di lato 0.5 cm sono state ritagliate maschere di nastro adesivo kapton aventi l'area desiderata e applicate sui substrati. Una volta pronte le sospensioni, quindi, con una micropipetta da 1 mL sono state prelevate aliquote da 0.5 mL delle stesse e sono state infine depositate all'interno dell'area vuota della maschera di kapton. Le deposizioni sono state lasciate essiccare all'aria a temperatura ambiente per tutta la notte per poi staccare la maschera di kapton.

2.3.2 Costruzione degli elettrodi per deposizione serigrafica del film

Gli inchiostri di (GM1100) e (GM1100-7g) sono stati prodotti seguendo una formulazione già ottimizzata in ISTECH di inchiostri serigrafici a base di TiO_2 -P25 per celle solari a base di particelle con area superficiale comparabile. In Tabella 2.3 si elencano i principali materiali utilizzati (solventi e additivi) per tutti gli inchiostri considerati, mentre nelle Tabelle 2.4, 2.5, 2.6 si riportano le formulazioni degli inchiostri a base di TiO_2 di riferimento, GM1100 e GM1100-7g, rispettivamente.

Tabella 2.3: Materiali utilizzati (solventi e additivi) per la formulazione degli inchiostri serigrafici considerati.

Materiali	Funzione	Stato fisico	MW (g/mol)	Produttore
Terpineolo	Solvente	Liquido	154.25	Sigma Aldrich
Metiletilchetone (MEK)	Cosolvente	Liquido	72.11	VWR Chemicals
Acido laurico (AL)	Disperdente	Solido bianco in scaglie	200.32	Sigma Aldrich
Etil-cellulosa (EC46)	Legante	Solido bianco (viscosità 46 cP)	–	Sigma Aldrich
Glicerolo	Plastificante	Liquido	92.10	Merck

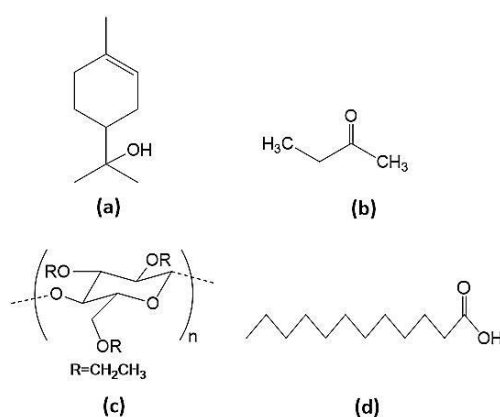

Figura 2.2: Formule di struttura di terpineolo (a), Metil-etil-chetone (MEK) (b), etil-cellulosa (c), acido laurico (d).

Tabella 2.4: Formulazione inchiostro serigrafico ISTECA a base di TiO_2 per celle solari

Materiali	densità [g/cm ³]	Quantità [g]	Wt%	V [cm ³]	V%	A _{sup} [m ² /g]
TiO ₂ (P25)	4,801	26,70	26,7	5,56	6,67	50,00
Terpineolo	0,934	69,90	69,9	74,84	89,75	
Disp. AL	0,883	0,45	0,45	0,51	0,61	
EC 46	1,136	1,20	1,20	1,06	1,27	
Glycerol	1,23	1,75	1,75	1,42	1,71	
Tot.		100,00	100,00	83,39	100,00	

Tabella 2.5: Formulazione inchiostro serigrafico a base di GM1100.

Materiali	densità [g/cm ³]	Quantità [g]	Wt%	V [cm ³]	V%	A _{sup} [m ² /g]
GM1100	4,97	10,00	26,81	2,01	6,49	5,00
Terpineolo	0,934	26,18	70,19	28,03	90,45	
Disp. AL	0,883	0,017	0,046	0,019	0,06	
EC 46	1,136	1,136	3,05	1,00	3,23	
Glycerol	1,230	1,23	3,30	1,00	3,23	
Tot.		38,56	103,38	32,06	103,46	

Tabella 2.6: Formulazione inchiostro serigrafico a base di GM1100-7g.

Materiali	densità [g/cm ³]	Quantità [g]	Wt%	V [cm ³]	V%	A _{sup} [m ² /g]
GM1100-7g	4,97	10,00	25,82	2,01	6,24	55,19
Terpineolo	0,934	26,18	67,59	28,03	86,91	
Disp. AL	0,883	0,185	0,478	0,210	0,65	
EC 46	1,136	1,136	2,93	1,00	3,10	
Glycerol	1,230	1,23	3,18	1,00	3,10	
Tot.		38,73	100,00	32,25	100,00	

In una bottiglia di plastica da 250 mL sono stati posti il solvente, il disperdente e la polvere di CCTO insieme a sfere di ZrO₂ $\phi = 10$ mm. Il tutto è stato posto in ball milling su rulli per una notte. Il legante è stata aggiunto quindi alla miscela contenente la polvere e il sistema è stato nuovamente posto in miscelazione su rulli per 2h. Trascorso questo tempo è stato aggiunto il plastificante alla sospensione per poi effettuare una miscelazione finale per 12h.

Terminato il processo di macinazione, la sospensione finale è stata filtrata, per recuperare i corpi macinanti, e raccolta in un cristallizzatore, lavando le pareti del recipiente con MEK, per poi attendere la completa evaporazione dei solventi. La slurry ottenuta è stata infine sottoposta ad una macinazione tramite miscelatore a 3 rulli di volume 5.5 (Exakt) per omogeneizzarla e ridurre ulteriormente la dimensione delle particelle di polvere.

L'inchiostro è stato quindi depositato tramite macchina serigrafica semiautomatica Aurel 900E su substrati di FTO quadrati di lato 2.5 cm, ottenendo un'area di deposizione quadrata di lato 0.5 cm, avvalendosi di un apposito retino. Le deposizioni sono state quindi sottoposte a trattamento termico in fornello IR (Nannetti) per eliminare anche le ultime tracce di solvente e ad una sinterizzazione in aria per favorire l'adesione del film

al substrato. Il trattamento di sinterizzazione è avvenuto secondo il seguente ciclo, riportato in Tabella 2.7.

Tabella 2.7: Ciclo termico di sinterizzazione dei film serigrafici a base di CCTO.

	T iniziale	T finale	Velocità di riscaldamento	Permanenza a T finale
I step	T ambiente (25 °C)	325 °C	120 °C/h	5 min
II step	325 °C	375 °C	120 °C/h	5 min
III step	375 °C	550 °C	120 °C/h	60 min

Conclusa la sinterizzazione, sulla parte superiore del lato conduttivo del substrato, opposta alla deposizione, analogamente agli elettrodi costruiti manualmente, è stato applicato un sottile strato di vernice di Ag, per migliorare la conducibilità del contatto elettrico.

Ogni passaggio della procedura sopra descritta è stato ripetuto in modo analogo per entrambe le polveri considerate, ottenendo film di spessore 2 µm per GM1100 e 5 µm per GM1100-7g.

Una procedura analoga è stata eseguita per la produzione di inchiostri serigrafici a base di CCTO drogato con Fe(III) sia sul sito A' del Cu, sia sul sito B del Ti(IV). Visto che i migliori risultati per quanto riguarda le performance elettrochimiche degli elettrodi sono state ottenute per il film a base GM1100-7g, anche le polveri drogate con Fe(III) sono state preventivamente macinate 7 giorni con mulino planetario, in giara di ZrO₂ con sfere dello stesso materiale, aventi diametro $\phi = 3$ mm. Sono stati quindi scelti i campioni drogati con concentrazioni molari di Fe pari a 0.1 mol/mol per il sito A' (GFe0.1-1100) e 0.015 mol/mol per il sito B (GFeB0.015-1100), ottenendo i campioni denominati, rispettivamente, GFe0.1-M7g e GFeB0.015-M7g.

Tabella 2.8: Formulazione inchiostro serigrafico a base di CCTO drogato sul sito A'.

Materiali	densità [g/cm ³]	Quantità [g]	Wt%	V [cm ³]	V%	A _{sup} [m ² /g]
GFe0,1-M7g	4,97	10,00	26,61	2,01	6,43	85,86
Terpineolo	0,934	26,18	69,68	28,03	89,56	
Disp. AL	0,883	0,290	0,771	0,328	1,05	
EC 46	1,136	0,449	1,19	0,40	1,26	
Glycerol	1,230	0,655	1,74	0,53	1,70	
Tot.		37,57	100,00	31,30	100,00	

Tabella 2.3: Formulazione inchiostro serigrafico a base CCTO drogato sul sito B.

Materiali	densità [g/cm ³]	Quantità [g]	Wt%	V [cm ³]	V%	A _{sup} [m ² /g]
GFeB0,015-M7g	4,97	10,00	26,63	2,01	6,43	79,70
Terpineolo	0,934	26,18	69,72	28,03	89,63	
Disp. AL	0,883	0,269	0,716	0,304	0,97	
EC 46	1,136	0,449	1,20	0,40	1,26	
Glycerol	1,230	0,655	1,74	0,53	1,70	
Tot.		37,55	100,00	31,27	100,00	

Anche con questi ultimi inchiostri sono stati depositati due film quadrati di lato 0.5 cm su substrati di FTO di lato 2.5 cm, sui quali poi è stata applicato uno strato di vernice di Ag.

2.4 Metodi di caratterizzazione

Le polveri e i film sono stati caratterizzati in termini di proprietà fisiche e sono stati anche sottoposti a prove funzionali per verificare la loro attività fotocatalitica, per quanto riguarda le polveri, elettrochimica e fotoelettrochimica per quanto riguarda i film depositati su vetro conduttivo (FTO).

Sono state utilizzate le tecniche di diffrazione di raggi X (XRD) per valutare la purezza e la cristallinità della fase desiderata, analisi BET per determinare l'area superficiale delle polveri, microscopia elettronica a scansione (SEM) per la morfologia e l'omogeneità sia delle polveri sia dei film, analisi profilometrica per determinare lo spessore dei film e spettroscopia UV-vis con sfera integratrice per il calcolo del band gap sia delle polveri sia dei film depositati. Per quanto riguarda questi ultimi, sono stati caratterizzati anche rispetto alle proprietà elettrochimiche, quali conducibilità del film e correnti prodotte in ossidazione e in riduzione tramite voltammetria ciclica (CV), spettroscopia ad impedenza elettrochimica (EIS) e analisi di Mott-Schottky (MS).

Per quanto riguarda le prove funzionali, è stata testata l'attività fotocatalitica delle polveri nella degradazione di un inquinante (Rodamina B) in acqua, calcolandone la concentrazione in funzione del tempo di irraggiamento, tramite misure di assorbanza in soluzione, mentre i film sono stati testati in cella fotoelettrochimica (PEC) tramite voltammetria a scansione lineare (LSV).

2.4.1 Diffrazione di raggi X (XRD)

L'analisi XRD ha permesso di verificare l'ottenimento della fase desiderata di $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) per entrambe le sintesi di polveri, ad ogni temperatura di calcinazione considerata e di valutare eventuali cambiamenti dovuti alla deposizione dei film di CCTO su FTO.

La tecnica consiste nel colpire il campione con un fascio di raggi X, onde elettromagnetiche aventi lunghezza d'onda compresa fra 10^{-3} e 10 nm, per ottenere un pattern caratteristico del materiale dal quale è possibile ricavare informazioni riguardanti la struttura cristallina (posizione atomica, parametro di cella, gruppo spaziale) e composizione chimica della fase, sia qualitativamente, sia quantitativamente^[10].

La generazione dei raggi X può avvenire secondo diverse modalità, ma tutte si basano sullo stesso principio: riscaldando un filamento di tungsteno (catodo) vengono prodotti elettroni in condizioni di vuoto, i quali colpiscono l'anodo, comunemente rame (Cu), ma è possibile utilizzare anche altri metalli, il quale emette raggi X come fotoni. Il risultato è uno spettro continuo, costruito considerando la radiazione di intensità maggiore, denominata K_α . Tale valore per il Cu è pari a 0.154 ^[10].

La diffrazione dei raggi X avviene quando la radiazione colpisce il materiale e viene deviata di un angolo θ interagendo con il reticolo cristallino. Ciò si verifica soltanto se la distanza fra i piani è paragonabile alla lunghezza d'onda della radiazione incidente e viene descritto dalla Legge di Bragg (2.1)^[10]:

$$n\lambda = 2 d \sin(\theta) \quad (2.1)$$

dove n , numero intero, è l'ordine di diffrazione, d la distanza fra i piani cristallini e θ l'angolo di diffrazione. Le deviazioni delle radiazioni incidenti possono portare a fenomeni di interferenza costruttiva o distruttiva. Nel primo caso la Legge di Bragg viene rispettata, ovvero il cammino ottico ($2d\sin(\theta)$) è uguale ad un numero intero di lunghezze d'onda ($n\lambda$); mentre nel secondo caso no. Una schematizzazione della diffrazione è rappresentata in Figura 2.3.

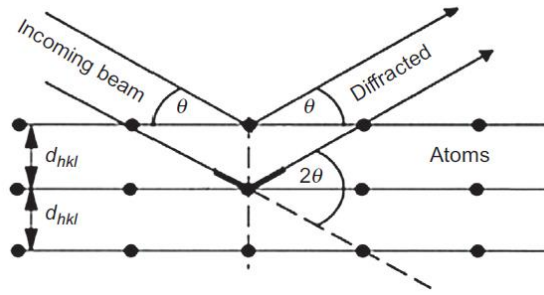


Figura 2.3: Rappresentazione della diffrazione di raggi X da parte dei piani cristallini^[10].

Il pattern di diffrazione, o diffrattogramma, che si ottiene è costituito da picchi di diverse intensità, ognuno corrispondente ad un piano cristallino. Da esso è possibile ricavare anche la dimensione dei cristalliti, attraverso l'Equazione di Debye-Scherrer (2.2)^[11]:

$$D_{hkl} = \frac{K \lambda}{B_{hkl} \cos(\theta)} \quad (2.2)$$

Dove D è la dimensione dei cristalliti, h, k, l gli indici di Miller, K una costante approssimabile al valore di 0.9, λ la lunghezza d'onda della radiazione incidente (nm), B la larghezza a metà altezza del picco più intenso e θ l'angolo di diffrazione (rad)^[11].

L'analisi è stata condotta tramite un diffrattometro BRUKER D8 ADVANCE considerando un intervallo di 2θ compreso tra 20° e 80° . Sono state condotte anche analisi in un range di angoli più ristretto (25° - 45°) per verificare l'effettiva purezza delle polveri, sia per i campioni da sol-gel puri, sia per quelli dopati con Fe(III) sul sito A' e sul sito B. Gli spettri sono stati confrontati con quelli riportati in letteratura e per l'interpretazione sono stati considerati i cartellini relativi alle fasi di $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (PDF 01-075-2188), TiO_2 rutilo (PDF 21-1276) e CaTiO_3 (PDF 42-423).

Da tale analisi è stato possibile scegliere la sintesi più conveniente in termini di purezza della fase, ovvero il metodo sol-gel, e la relativa temperatura di calcinazione delle polveri ($1100^\circ\text{C} \times 2\text{h}$), non sono state quindi effettuate un'analisi quantitativa, né un calcolo per la dimensione dei cristalliti.

2.4.2 Analisi BET

Tramite analisi BET è stato possibile determinare il valore di area superficiale (A_{sup} , [m^2/g]) delle polveri di CCTO ottenute, sia puro sia drogato con Fe(III) sul sito A' e sul sito B, valutando l'effetto della sintesi e dell'eventuale macinazione. La conoscenza di

tale parametro risulta infatti molto importante per quanto riguarda l'attività catalitica e fotocatalitica. Le analisi sono state condotte con uno strumento Sorpty 1750 (Carlo Erba Strumentazione), pretrattando termicamente i campioni a 100 °C x 1h per eliminare l'umidità presente. La tecnica consiste nell'adsorbimento di azoto (N₂) sulla superficie e nei pori del campione, misurarne il volume e, tramite tale valore, determinare quello di A_{sup}. Il calcolo si basa sull'equazione di BET (2.3)^[12]:

$$S_{\text{BET}} = \frac{V_0 N_a s}{M_v} \quad (2.3)$$

Dove V₀ è il volume del singolo monostrato di N₂ adsorbito, N_a il numero di Avogadro, M_v il volume molare di gas adsorbito e s l'area superficiale di una singola molecola di gas adsorbita sul solido.

Nota la massa del campione secco (M, [g]) è possibile calcolare la superficie specifica (A_{sup}, [m²/g]) tramite la relazione 2.4^[12]:

$$A_{\text{sup}} = \frac{S_{\text{BET}}}{M} \quad [\text{m}^2/\text{g}] \quad (2.4)$$

2.4.3 Analisi SEM

Tramite analisi con microscopio ottico a scansione (SEM) sono state osservate le morfologie sia delle polveri, a seconda della sintesi e dell'eventuale trattamento di macinazione, sia dei film depositati su FTO manualmente e tramite serigrafia.

La tecnica consiste nel colpire la superficie del campione con un fascio di elettroni, generato in condizioni di alto vuoto, aventi energia pari a 1-30 keV. I segnali generati dall'interazione degli elettroni con il materiale vengono registrati e sommati, in modo da formare un'immagine della superficie analizzata^[31]. Solitamente la fonte di elettroni (catodo) è costituito da un filamento di tungsteno, il quale viene riscaldato e li emetti per effetto termoionico^[32]. Gli elettroni che colpiscono la superficie del campione vengono definiti elettroni primari e comportano l'emissione di particelle e onde da profondità diverse del campione stesso. Si possono quindi distinguere tre regioni di profondità dalle quali provengono altrettante emissioni: in ordine di profondità crescente si hanno elettroni secondari (SE), elettroni retrodiffusi (*backscattered electrons*, BSE) e raggi X. Le tre regioni formano il cosiddetto volume di interazione e vengono rappresentate in Figura 2.4^[13].

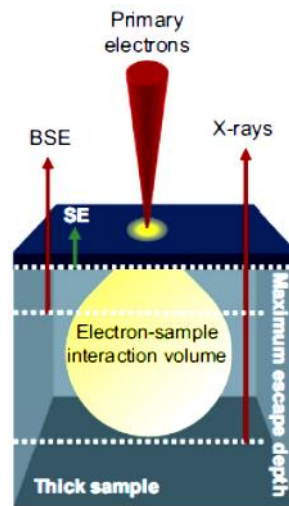


Figura 2.4: Rappresentazione dell'assorbimento del fascio di elettroni da parte del campione e relativo volume di interazione^[13].

I SE sono gli elettroni a più bassa energia e i meno penetranti, di conseguenza formano un'immagine della parte più superficiale del campione. Tuttavia non devono essere ostacolati nel loro cammino per poter creare un'immagine chiara^[32], pertanto, con campioni non conduttivi, come può essere il CCTO, devono essere adottati degli accorgimenti, quali la doratura e l'aggiunta di parti conduttive (ad esempio nastro di grafite su cui viene depositato il campione).

I BSE vengono prodotti dalla collisione degli elettroni primari con i nuclei atomici del campione, la quale comporta una deviazione dalla loro traiettoria. Il numero di elettroni deviati dipende della dimensione dei nuclei stessi. Pertanto tramite i BSE, aventi energia maggiore dei SE, è possibile ottenere informazioni riguardanti la composizione e la struttura sotto la superficie del campione^[14].

La terza emissione, dovuta all'irraggiamento del campione con un fascio di elettroni primari, è costituita dai raggi X, i quali si generano quando un elettrone primario colpisce un elettrone attorno al nucleo di un atomo del materiale, scalzandolo dalla sua posizione. La conseguente transizione di un secondo elettrone fra gli stati energetici dell'atomo genera raggi X di energia specifica (pari alla differenza di energia fra gli stati di transizione). L'energia dei raggi X varia a seconda degli atomi e quindi degli elementi presenti, pertanto essi vengono utilizzati per l'analisi chimica del campione, rilevati da una sonda apposita (EDX)^[13].

Le analisi sono state condotte con microscopio elettronico a scansione ad alta risoluzione Zeiss SIGMA SEM-FEG.

Per quanto riguarda le polveri, i campioni per l'analisi sono stati preparati depositandone una piccola aliquota su nastro di grafite applicato, a sua volta, sopra un portacampione in alluminio. Si è poi proceduto alla doratura degli stessi con sputter Quorum Q150T ES (2M strumenti), depositando uno strato di oro metallico dello spessore di circa 3 nm. L'utilizzo di nastro di grafite e l'applicazione del processo di doratura sono dovuti al fatto che il CCTO non ha elevata conducibilità, pertanto, senza tali accorgimenti, non si sarebbero ottenute immagini chiare della superficie del campione, a causa di accumuli di carica sulla stessa.

Gli elettrodi sono stati sottoposti ad una procedura analoga, ma è stato necessario tagliare preventivamente i substrati di vetro in modo da isolare soltanto l'area di deposizione. Il contatto fra la deposizione e il nastro di grafite è stato creato con un sottile strato di colla conduttiva a base di carbonio fra i due. Si è infine proceduto alla doratura dei campioni in condizioni analoghe alle polveri.

Una volta dorati, i campioni sono stati posti nella camera di analisi e osservati a diversi ingrandimenti. È stata valutata (qualitativamente) la dimensione delle particelle di polvere, il loro stato di aggregazione dovuto ad eventuale sinterizzazione causata dal trattamento termico ad elevate temperature subito per ottenere la fase e la morfologia, osservando anche gli effetti della macinazione. Per quanto riguarda i film sono state fatte osservazioni sempre riguardanti la morfologia, l'omogeneità e gli eventuali difetti presenti. In nessun caso è stata effettuata un'analisi chimica tramite BSE o sonda EDX.

2.4.4 Analisi profilometrica

Le analisi profilometriche son state effettuate sui film depositati tramite serigrafia, per osservarne l'omogeneità, gli eventuali difetti e calcolarne lo spessore. Dai dati ottenuti è possibile fare considerazioni anche sulla formulazione degli inchiostri, in modo da rendere il film più omogeneo ed adesivo possibile al substrato. È stato utilizzato un interferometro a luce bianca BRUKER ContourGT-K 3D.

La microscopia ad interferenza sfrutta, appunto, il fenomeno dell'interferenza che si ha quando due onde, in questo caso luminose, vengono sovrapposte, ovvero il fatto che lo spostamento o ampiezza dell'onda risultante sia la somma algebrica degli spostamenti o ampiezze delle due^[15]. L'interferometro ottico divide un fascio di luce, in questo caso bianca, in due o più parti, le quali attraversano percorsi separati prima di essere ricombinate al detector. La luce proveniente dall'illuminatore del microscopio arriva

dapprima su uno specchio semitrasparente e, da lì, il raggio trasmesso si sposta sulla superficie da analizzare, mentre il raggio riflesso su una superficie di riferimento. Questi due raggi sono quindi ricombinati allo stesso specchio semitrasparente e ritornano attraverso il campione. Il modello di interferenza che si crea nel piano dell'immagine della superficie si dispone attorno alla stessa evidenziando i difetti o le differenze del campione con la superficie di riferimento. In tal modo si ottiene un profilo della superficie e della rugosità. Una schematizzazione del funzionamento dell'interferometro è rappresentata in Figura 2.5^[15].

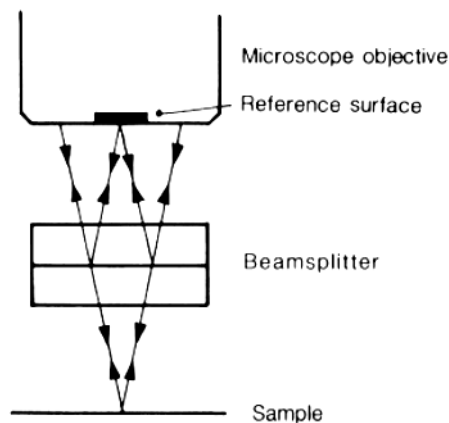


Figura 2.5: Rappresentazione del funzionamento dell'interferometro ottico^[15].

Per il calcolo dello spessore medio sono state considerate tre zone per ciascun film analizzato: è stato quindi ottenuto un valore per la parte inferiore, uno per parte centrale e uno per la parte superiore. Per quanto riguarda gli elettrodi a base di solo CCTO sono stati ottenuti spessori di circa 2 μm per il campione GM1100 e 5 μm per il campione GM1100-7g. Per quanto riguarda gli elettrodi a base di CCTO dopati con Fe(III) sul sito A' e sul sito B, entrambi i film risultavano avere spessore medio di circa 5.5 μm .

2.4.5 Calcolo del band gap

Il band gap in un semiconduttore, ovvero la differenza di energia fra la banda di valenza e di conduzione del materiale, rappresenta un parametro importante, poiché determina le proprietà elettriche e ottiche del materiale.

Per determinare tale parametro nelle polveri è stato utilizzato uno spettrofotometro UV-vis a doppio raggio "Lambda 35" (PerkinElmer) munito di sfera integratrice (Figura 2.6).

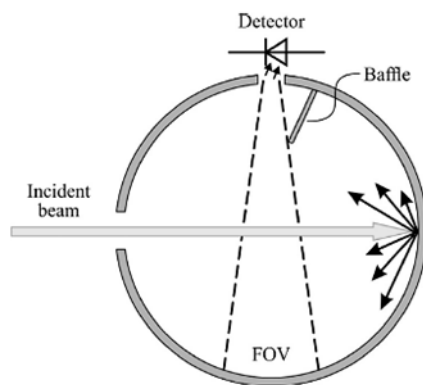


Figura 2.6: Schematizzazione della sfera integratrice e della riflessione diffusa del raggio incidente^[16].

Come standard bianco è stato utilizzato bario solfato (BaSO_4). Le analisi sui film sono state invece condotte tramite uno strumento differente, ovvero un analizzatore di risposta spettrale fotovoltaica PVE300 (Bentham) munito di sfera integratrice, tramite il quale si ottengono spettri in trasmittanza ($T\%$) in funzione della lunghezza d'onda (nm).

La sfera integratrice viene impiegata in tecniche di spettroscopia UV-vis quando si vogliono analizzare materiali solidi, in polvere o massivi, che non è possibile disciogliere o disperdere in un mezzo liquido. Quando si ha un solido, infatti, non è possibile ricavare direttamente il valore di assorbanza, poiché il materiale riflette la radiazione diffondendola in tutte le direzioni^[16]. Per raccogliere tutti i raggi diffusi ci si avvale, appunto, di una sfera, il cui interno è ricoperto di un materiale altamente riflettente (solitamente BaSO_4). In essa sono ricavate due aperture o porte: una per il passaggio del raggio incidente e una per raccogliere il segnale al detector. All'interno della sfera si hanno uno o più deflettori (*baffle*) la cui funzione è isolare il detector dall'illuminazione diretta della sorgente e dall'area della sfera direttamente illuminata da essa^[17].

Quando un raggio luminoso entra nella sfera essa è in grado di rifletterlo in tutte le direzioni per poi inviarlo al detector in maniera uniforme, ovvero la sfera è in grado di uniformare gli effetti di diffusione e scattering della luce in modo da mandarli uniformemente al detector e ottenere un segnale chiaramente interpretabile^[17].

Per condurre l'analisi, un'aliquota di polvere per ogni campione è stata posta nell'apposito portacampione in teflon, coperta con un vetrino e analizzata nel range di lunghezze d'onda compreso fra 350 e 850 nm (regione visibile dello spettro). Sono stati anche analizzati standard di CuO , TiO_2 e Fe_2O_3 , acquisendone gli spettri in riflettanza ($R\%$) in modo da verificare, confrontandoli con gli spettri relativi ai campioni di CCTO puro e drogato Fe(III), che non vi fossero ulteriori flessi dovuti alla presenza di tali fasi. Anche i film sono stati analizzati nello stesso range di lunghezze d'onda.

Il valore di E_g per le polveri è stato determinato graficamente applicando l'elaborazione di Kubelka-Munk agli spettri in riflettanza, tramite il software dello strumento, e l'equazione di Tauc (2.5) ^[18] la quale permette, appunto, di ottenere il cosiddetto Tauc plot, dal quale si ricava graficamente il valore di E_g :

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (2.5)$$

dove α è il coefficiente di assorbimento del materiale, A una costante, h la costante di Planck ($6.626 \cdot 10^{-34}$ J/s) ^{[19][37]}, ν la frequenza (s^{-1}) ottenuta come c/λ , con c velocità della luce ($3 \cdot 10^8$ m/s) e λ lunghezza d'onda (nm) ^[19] assorbita dal materiale, E_g il band gap incognito del materiale (eV). L'esponente n dipende dalla natura della transizione e dal tipo di materiale. Esso può assumere i valori $1/2$, $3/2$, 2, 3, corrispondenti, rispettivamente a transizione elettronica diretta permessa, indiretta permessa, diretta proibita ed indiretta proibita ^[18]. Sull'asse y del Tauc plot sono stati riportati i valori di $(\alpha h\nu)^{1/n}$ come $[F(R) \cdot E]^{1/n}$, con $F(R)$ dato dall'elaborazione software di Kubelka-Munk ed E ottenuto convertendo le lunghezze d'onda da nm a eV. Poiché in letteratura, per quanto riguarda il CCTO, sono riportati valori di $n=1/2$ e $n=2$, sono stati effettuati i calcoli sia con l'uno sia con l'altro. Il valore di E_g nel Tauc plot è rappresentato dall'intercetta con l'asse x trovata fittando la parte lineare della curva.

Per quanto riguarda la determinazione del band gap dei film è stata nuovamente applicata l'equazione di Tauc, sostituendo però il fattore α con l'assorbanza (A) ricavata dalla relazione che sussiste fra assorbanza e trasmittanza (T) (2.6) ^[19]:

$$A = -\log_{10}(T/100) \quad (2.6)$$

Nei Tauc plot sono stati quindi riportati i valori di $(Ah\nu)^2$ in funzione dell'energia (E) ricavata convertendo i valori di lunghezza d'onda da nm a eV. Il valore di E_g è stato quindi nuovamente ricavato come intercetta con l'asse x ottenuta fittando la parte lineare della curva.

2.4.6 Caratterizzazioni elettrochimiche

Gli elettrodi a base di CCTO da deposizione manuale e serigrafica sono stati analizzati secondo tecniche di voltammetria ciclica (CV) e spettroscopia ad impedenza

elettrochimica (EIS). Sugli elettrodi serigrafici è stata anche effettuata un'analisi di Mott-Schottky (MS). Tutte e tre le analisi sono state condotte tramite un potenziostato galvanostato Autolab PGSTAT302N+FRA32M (Metrohm), il quale ha permesso anche l'elaborazione dei dati ottenuti.

Per tali caratterizzazioni elettrochimiche è stata utilizzata una cella a tre elettrodi, nella quale l'elettrodo di lavoro (WE) è costituito dall'FTO sul quale è stato depositato il film di CCTO, l'elettrodo di riferimento è un elettrodo a calomelano saturo (SCE), mentre il contro elettrodo (CE) un foglio di platino (Pt). La configurazione della cella così costruita è rappresentata in Figura 2.7.

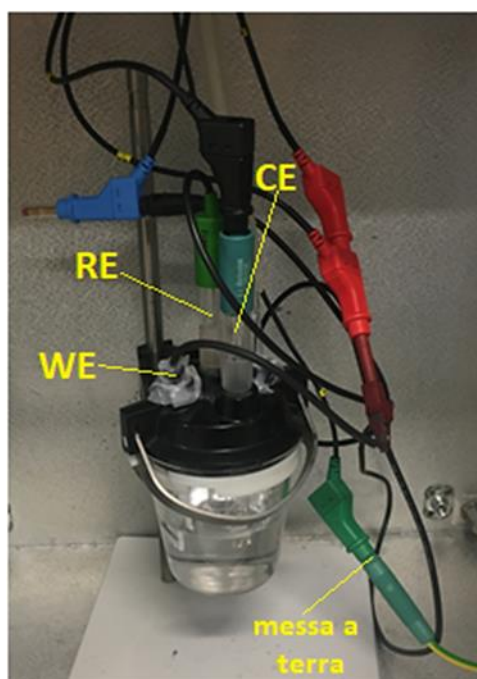


Figura 2.7: Configurazione della cella a tre elettrodi utilizzata nelle caratterizzazioni elettrochimiche.

Per gli elettrodi da deposizione manuale è stata tenuto come riferimento un elettrodo di FTO sul quale è stato depositato un film contenente carbon black e Nafion, dispersi in EtOH, mentre per gli elettrodi serigrafici il solo FTO.

Grazie a tali analisi è stato possibile confrontare le correnti prodotte e la conducibilità degli elettrodi, confrontando anche le due tecniche di deposizione.

Voltammetria ciclica (CV)

Le analisi di voltammetria ciclica sono state effettuate sugli elettrodi a base di CCTO puro e drogato Fe(III), ottenuti sia per deposizione manuale sia per deposizione

serigrafica. Lo scopo di tale analisi è la valutazione delle correnti prodotte in ossidazione e in riduzione da parte delle varie tipologie di elettrodi nelle medesime condizioni.

La voltammetria ciclica, infatti, è una tecnica elettrochimica a potenziale controllato nella quale si misura una corrente faradica, ovvero generata da una reazione di ossidoriduzione in soluzione. Durante tale analisi viene applicato un potenziale a onda triangolare in funzione del tempo (Figura 2.8), ovvero viene applicato un potenziale linearmente crescente dal tempo iniziale (t_0) al tempo t_1 , per poi invertirlo e riportarlo a zero al tempo t_2 ^[19].

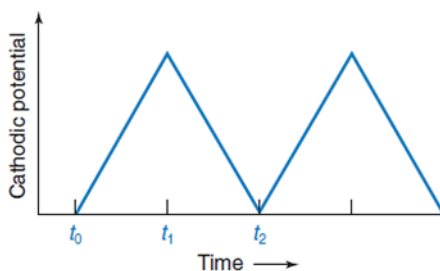


Figura 2.8: Rappresentazione del potenziale applicato in funzione del tempo in voltammetria ciclica^[19].

Si ottengono grafici detti voltammogrammi rappresentati come corrente (i , [A]) in funzione del potenziale (E , [V] riferito ad un elettrodo di riferimento) dai quali è possibile ricavare informazioni sia qualitative sia quantitative riguardanti il comportamento redox di determinati composti, il coefficiente di diffusione degli stessi in soluzione e la cinetica delle reazioni che avvengono agli elettrodi^[19].

Durante l'analisi sperimentale effettuata sugli elettrodi, sia manuali sia serigrafici, a base di CCTO, è stata utilizzata una soluzione elettrolitica 1 mM di $K_3Fe(CN)_6$ (ferricianuro di potassio) disciolto in una soluzione acquosa 0.1 M di KCl (elettrolita di supporto). Sono state effettuate scansioni di potenziale nel range $-0.8V \div +0.8V$ (ampiezza 0.1V), applicando tre diverse velocità: 10, 50, 100 mV/s. Prima di ogni scansione la soluzione è stata degassata con flusso di N_2 per 10 min per eliminare l'ossigeno disciolto.

Spettroscopia ad impedenza elettrochimica (EIS)

La tecnica si basa sulla misura della risposta del sistema, di solito corrente o potenziale, all'applicazione di un'eccitazione costituita da un segnale sinusoidale di lieve intensità, avente frequenza nota (ω)^[38]. Si ottengono quindi valori di potenziale (E) e di corrente (i) in funzione della frequenza stessa, tramite i quali è possibile calcolare il valore della quantità detta impedenza $Z(\omega)$, applicando la legge di Ohm (2.7)^[20]:

$$Z(\omega) = \frac{E(\omega)}{i(\omega)} [\Omega] \quad (2.7)$$

Z è una quantità complessa, che può essere rappresentata graficamente nel cosiddetto diagramma di Nyquist (Figura 2.9), come parte reale ($-Z''$) in funzione della parte immaginaria (Z'). Differenti grafici possono essere ottenuti sperimentalmente e dalla forma del grafico e attraverso l'utilizzo di un circuito equivalente adatto è possibile ricavare informazioni qualitative e quantitative riguardanti la resistività del sistema^[20].

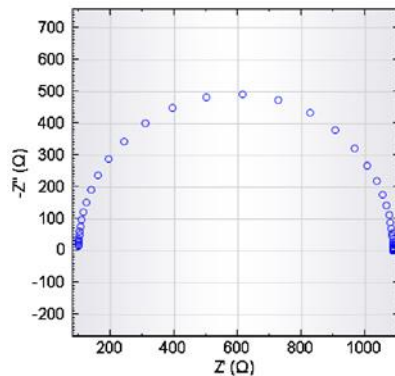


Figura 2.9: Esempio di diagramma di Nyquist in un'analisi EIS^[20].

In questa Tesi l'analisi EIS ha permesso di valutare la resistività degli elettrodi sia in termini di resistenze tra film e substrato, sia all'interno del film stesso. Sono stati confrontati gli elettrodi da deposizione manuale con quelli da deposizione serigrafica e i film serigrafici a base di CCTO puro e drogato Fe(III) sul sito A' e sul sito B.

La configurazione della cella e l'elettrolita utilizzato sono gli stessi della CV e, prima di ogni analisi, la soluzione è stata degassata con flusso di N₂ per 10 min.

Le prove sono state condotte a potenziale costante di 0V, in un range di frequenze compreso fra 10000 e 0.5 Hz, acquisendo 50 punti.

In questo lavoro di Tesi, per valutare la resistività degli elettrodi, i diagrammi di Nyquist ottenuti sono stati fittati basandosi sul circuito equivalente in Figura 2.10:

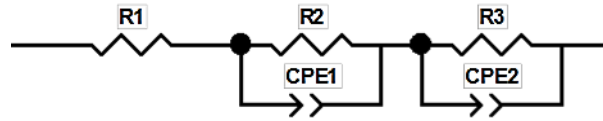


Figura 2.10: Circuito equivalente utilizzato per fittare i diagrammi di Nyquist degli elettrodi a base di CCTO.

Dove R1 rappresenta le resistenze elettriche legate ai contatti metallici, alla conducibilità del substrato e del materiale depositato sopra di esso (dipende pertanto dall'adesione del film sul substrato); R2 e R3 rappresentano le resistenze al trasferimento di carica legato allo scambio di elettroni all'interfaccia elettrodo/elettrolita, mentre CPE1 e CPE2 rappresentano due elementi che descrivono la capacità di accumulo di cariche sul doppio strato elettrico che si forma in soluzione all'interfaccia elettrolita/elettrodo.

Analisi di Mott-Schottky (MS)

Tramite analisi di Mott-Schottky sono stati determinati il potenziale di flat band (V_{fb}) e il numero (N_D) e tipo di carico condotte dal materiale. Tali parametri risultano importanti per un semiconduttore in quanto permettono di valutare, in primo luogo, la tipologia del semiconduttore stesso e, soprattutto, le reazioni in grado di attivare elettrochimicamente, in quanto, in determinate condizioni, V_{fb} può essere considerato prossimo al potenziale della banda di valenza (VB) o della banda di conduzione (CB). Nel primo caso il materiale è in grado di condurre buche (h^+), ovvero si tratta di un semiconduttore di tipo p, mentre nel secondo si ha conduzione di elettroni (e^-) e quindi un semiconduttore di tipo n.

La tecnica consiste nell'effettuare più analisi di impedenza sullo stesso sistema, variando ogni volta il potenziale applicato. La risposta del sistema viene riportata nei diagrammi di Mott-Schottky come $1/C^2$ in funzione del potenziale applicato (E o V , [V]). Per la determinazione dei parametri V_{fb} e N_D è stata applicata l'equazione di Mott-Schottky (2.8) ^[21]:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 A^2 e N_D} \left(V - V_{fb} - \frac{k_B T}{e} \right) \quad (2.8)$$

Dove C è la capacità elettrica all'interfaccia fra elettrolita ed elettrodo (F), ϵ la permittività del materiale analizzato, pari a $75 \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1}$ per il CCTO ^[22], ϵ_0 la

permittività del vuoto ($8.85419 \cdot 10^{-12} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1}$)^[19], A l'area dell'elettrodo (gli elettrodi utilizzati hanno area attiva, ottenuta da deposizione serigrafica, pari a $0.25 \text{ cm}^2 = 0.0025 \text{ m}^2$), e la carica elementare ($1.602176 \cdot 10^{-19} \text{ C}$)^[19], N_D il numero di portatori di carica (e^- o h^+), V il potenziale applicato durante l'analisi (V), V_{fb} il potenziale di flat band (V), k_B la costante di Boltzmann ($1.38065 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$)^[19] e T (K) la temperatura alla quale viene svolta l'analisi.

Tale equazione viene rappresentata graficamente come interpolazione lineare dei punti sperimentali, come nell'esempio riportato in Figura 2.11 dove la pendenza della retta

ottenuta è pari a $\frac{2}{\epsilon\epsilon_0 A^2 e N_D}$, mentre l'intercetta con l'asse x rappresenta il valore di V_{fb} .

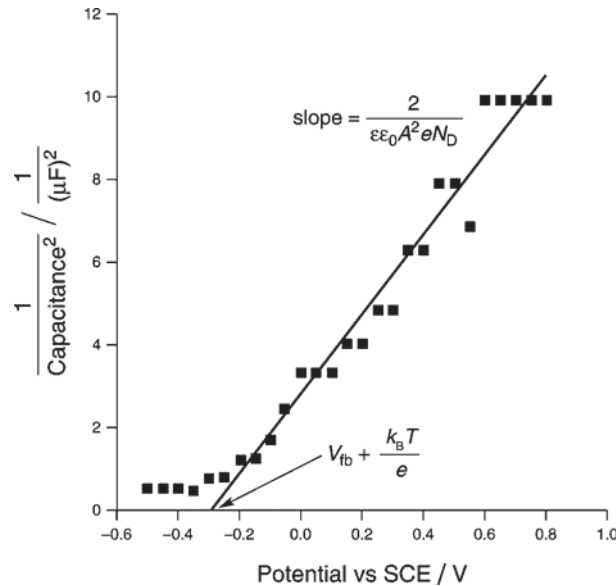


Figura 2.11: Grafico di Mott-Schottky per la determinazione di V_{fb} e N_D ^[21].

La configurazione della cella è la stessa impiegata per le precedenti analisi di CV ed EIS, ma come elettrolita è stata utilizzata una soluzione acquosa 0.1 M di KHCO_3 , poiché non era necessaria la presenza una specie in grado di ossidarsi e ridursi.

L'analisi è stata condotta in scansione di potenziale, nell'intervallo $+0.8\text{V} \div -0.6\text{V}$ (ampiezza 0.01V), in un range di frequenze compreso fra 10000 e 0.5 Hz.

Ottenute le curve di Mott-Schottky è stata fittata la parte lineare, ricavando N_D dalla pendenza della retta e V_{fb} come intercetta della stessa con l'asse x. Per il calcolo di quest'ultimo è stata trascurata la quantità $\frac{k_B T}{e}$ e sono stati considerati i grafici ottenuti a alla frequenza di 50 Hz.

2.5 Prove funzionali

Le polveri e gli elettrodi ottenuti sono stati sottoposti anche a prove funzionali, per valutare le proprietà dei materiali, rispettivamente, in fotocatalisi, nella reazione di degradazione del colorante commerciale Rodamina B, e in foto-elettrocatalisi in cella PEC.

2.5.1 Fotocatalisi

Come prima operazione è stata preparata una soluzione acquosa 2.5 mg/L ($5.2 \cdot 10^{-7}$ M) di Rodamina B (purezza $\geq 95\%$, MW = 479.01 g/mol, “Sigma Aldrich”).

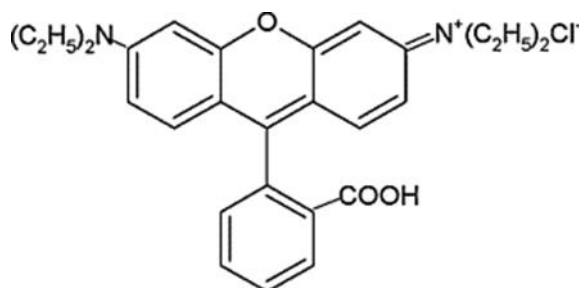


Figura 2.12: Struttura della Rodamina B^[23].

Di tale soluzione sono quindi stati prelevati 50 mL in una cella refrigerata con acqua, nei quali sono stati sospesi 100 mg di polvere CCTO e il sistema è stato lasciato in agitazione per 1h al buio, per permettere un efficiente adsorbimento della soluzione sulla superficie delle particelle.

Trascorso questo tempo la cella è stata esposta, sempre in agitazione, all’illuminazione della lampada di un simulatore solare di classe A “SUN 2000” (ABET Technologies), calibrata con opportuno riferimento al Silicio per avere potenza di 1000 W/m^2 AM 1.5.

Durante l’analisi sono stati effettuati prelievi di 3-4 mL di sospensione ottenuta a diversi tempi di irraggiamento: 0 (soluzione non ancora irraggiata), 10, 20, 30, 40, 60, 80 min; tali aliquote sono state quindi centrifugate per 1 min a 60 rpm, per poi determinarne l’assorbanza tramite spettrofotometro UV-vis “Lamba 35” (PerkinElmer), nel range di lunghezze d’onda 700-300 nm. Tramite il calcolo dell’assorbanza è stato possibile calcolare la concentrazione di Rod B presente in soluzione, basandosi sulla legge di Lambert-Beer (2.9)^[19]:

$$A = \epsilon bc \quad (2.9)$$

Dove A è l'assorbanza, ϵ il coefficiente di estinzione molare ($L/mol \cdot cm$), b il cammino ottico (pari 1 cm) e c la concentrazione dell'analita in soluzione (mol/L).

Si è poi determinata la concentrazione incognita delle soluzioni irraggiate tramite la proporzione 2.10 (nota la concentrazione iniziale della soluzione):

$$A_0 : C_0 = A_n : C_n \quad (2.10)$$

Dove A_0 e C_0 sono l'assorbanza e la concentrazione della soluzione iniziali di Rod B (non ancora irraggiata), mentre A_n l'assorbanza, trovata sperimentalmente, e C_n la concentrazione incognita della soluzione di Rod B per ogni tempo di irraggiamento.

Tramite le prove fotocatalitiche è stato possibile confrontare i due metodi di sintesi adottati per ottenere il CCTO, sintesi solida da miscela di ossidi e sintesi chimica con metodo sol-gel e valutare anche l'influenza dell'aggiunta di un drogante, ovvero il Fe(III), in diverse concentrazioni.

2.5.2 Voltammetria a scansione lineare (LSV)

Le analisi LSV sono state effettuate per valutare le proprietà fotoelettrocatalitiche del CCTO sia nella reazione di ossidazione dell'acqua, sia nella riduzione dell'anidride carbonica (CO_2). Le scansioni in entrambi i casi sono state effettuate sia in condizioni di buio (dark) sia in condizioni di irraggiamento (light) tramite una lampada solare avente potenza pari a $1000 W/m^2$ AM 1.5.

Per questo tipo di analisi è stata assemblata una PEC composta dall'elettrodo da deposizione serigrafica come elettrodo di lavoro, in quanto il film possedeva le adeguate proprietà ottiche di assorbimento della luce; un vetrino FTO sul quale era stato depositato uno strato di Pt, di spessore 3 nm, tramite sputtering, come controlettrodo e un elettrodo Ag/AgCl saturato con KCl 3M come elettrodo di riferimento. La configurazione è rappresentata in Figura 2.13.

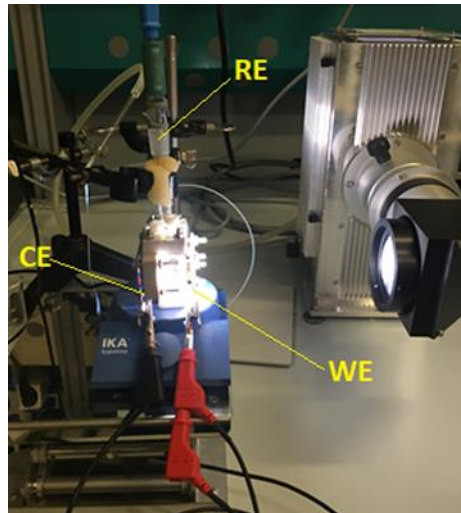


Figura 2.13: Semicella PEC utilizzata per le analisi LSV.

Per le analisi in ossidazione è stata utilizzata una soluzione acquosa 0.1 M di Na_2SO_4 (pH=7.1), degassandola per 10 min con flusso di N_2 per eliminare l'ossigeno presente.. In riduzione, invece, operata in flusso di CO_2 , è stata utilizzata una soluzione 0.1 M di KHCO_3 (pH=8.6), poiché era necessario un mezzo che fosse in grado di solubilizzare il gas in maniera efficiente.

Le analisi in condizioni di illuminazione sono state effettuate secondo due diverse configurazioni: la prima, denominata “light front” in cui la luce colpiva direttamente l'area attiva dell'elettrodo; e la seconda nella quale la luce attraversava prima lo spessore del FTO prima di raggiungere il film di CCTO (“light rear”). Una schematizzazione dei due sistemi è riportata in Figura 2.14.

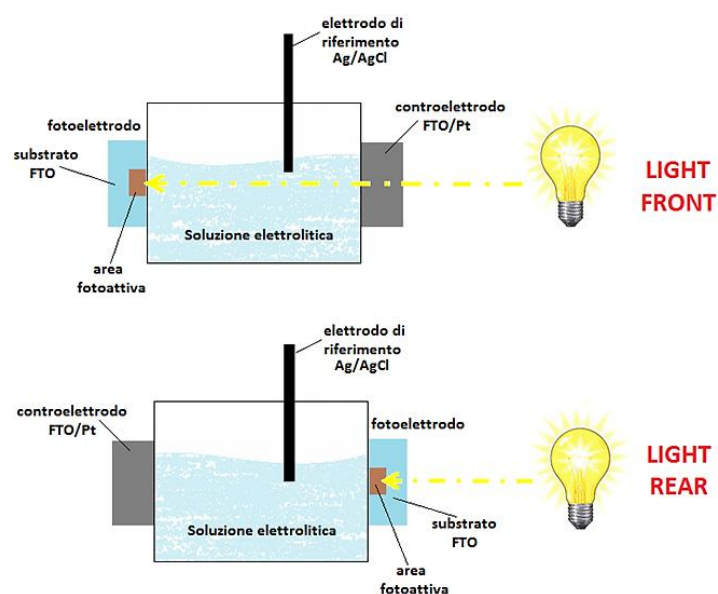


Figura 2.14: Schematizzazione delle modalità di illuminazione dell'elettrodo di CCTO per deposizione serigrafica.

Il sistema è stato mantenuto sotto agitazione durante tutte le scansioni, operate alla velocità di 10 mV/s. Il range di potenziali in cui si è operato è compreso tra -0.2 e $+0.1$ V per l'ossidazione e fra $+0.1$ e -0.2 V per la riduzione.

La tecnica segue lo stesso principio della voltammetria ciclica, ovvero viene applicato un potenziale linearmente crescente o decrescente in funzione del tempo, ma esso non viene invertito, pertanto avviene una sola delle due reazioni di ossidazione o riduzione a seconda del potenziale applicato e non viene valutata la reversibilità del sistema.

Sono stati confrontati i sistemi di CCTO puro e drogato Fe(III) sia sul sito A, sia sul sito B, in termini di correnti prodotte sia in ossidazione, sia in riduzione, a seconda delle condizioni di illuminazione (dark e light), cercando di valutare le opportunità del materiale in applicazioni di foto-elettrocatalisi. Attualmente sono in fase di sviluppo i metodi sulle diverse strumentazioni per la determinazione dei prodotti ottenuti dalle due reazioni, in particolari quelli di riduzione della CO_2 visto il loro enorme interesse in campo energetico ed ambientale.

BIBLIOGRAFIA

- [1] M. Ahmadipour, M. F. Ain, and Z. A. Ahmad, “A Short Review on Copper Calcium Titanate (CCTO) Electroceramic: Synthesis, Dielectric Properties, Film Deposition, and Sensing Application,” *Nano-Micro Lett.*, vol. 8, no. 4, pp. 291–311, 2016.
- [2] C. R. Tubío, F. Guitián, and A. Gil, “Synthesis and characterization of three dimensionally ordered macroporous of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics,” *Mater. Lett.*, vol. 190, pp. 28–32, 2017.
- [3] M. F. Ab Rahman, S. D. Hutagalung, Z. A. Ahmad, M. F. Ain, and J. J. Mohamed, “Characterization of microstructures evolution on electrical responses of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics,” *J. King Saud Univ. - Eng. Sci.*, vol. 28, no. 2, pp. 240–245, 2016.
- [4] S. Jesurani, S. Kanagesan, R. Velmurugan, C. Thirupathi, M. Sivakumar, and T. Kalaivani, “Nanoparticles of the giant dielectric material, calcium copper titanate from a sol-gel technique,” *Mater. Lett.*, vol. 65, no. 21–22, pp. 3305–3308, 2011.
- [5] Y. Li, P. Liang, X. Chao, and Z. Yang, “Preparation of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics with low dielectric loss and giant dielectric constant by the sol-gel technique,” *Ceram. Int.*, vol. 39, no. 7, pp. 7879–7889, 2013.
- [6] J. Zhao, J. Liu, and G. Ma, “Preparation, characterization and dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics,” *Ceram. Int.*, vol. 38, no. 2, pp. 1221–1225, 2012.
- [7] Z. Yang, Y. Zhang, G. You, K. Zhang, R. Xiong, and J. Shi, “Dielectric and Electrical Transport Properties of the Fe^{3+} -doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$,” *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 28, no. 12, pp. 1145–1150, 2012.
- [8] L. Singh, K. D. Mandal, U. S. Rai, and A. K. Rai, “Effect of site selection on dielectric properties of Fe doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ electro-ceramic synthesized by citrate nitrate gel route,” *Indian J. Phys.*, vol. 88, no. 7, pp. 665–670, 2014.
- [9] A. K. Rai, N. K. Singh, S. K. Lee, K. D. Mandal, D. Kumar, and O. Parkash, “Dielectric properties of iron doped calcium copper titanate, $\text{CaCu}_{2.9}\text{Fe}_{0.1}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$,” *J. Alloys Compd.*, vol. 509, no. 36, pp. 8901–8906, 2011.

- [10] J. Epp, “4 - X-ray diffraction techniques for materials characterization,” in *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*, Elsevier Ltd, 2016, pp. 81–124.
- [11] U. Holzwarth and N. Gibson, “The Scherrer equation versus the ‘ Debye – Scherrer equation ,”” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 6, p. 21027, 2011.
- [12] S. Palchoudhury, M. Baalousha, and J. R. Lead, “Methods for Measuring Concentration (Mass, Surface Area and Number) of Nanomaterials,” in *Frontiers of Nanoscience*, vol. 8, Elsevier, 2015, pp. 153–181.
- [13] B. J. Inkson, “2 - Scanning electron microscopy and transmission electron microscopy for materials characterization,” in *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*, Elsevier Ltd, 2016, pp. 17–43.
- [14] M. A. Mutalib, M. A. Rahman, M. H. D. Othman, A. F. Ismail, and J. Jaafar, “Chapter 9 - Scanning Electron Microscopy and Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy,” in *Membrane Characterization*, Elsevier B.V., 2017, pp. 161–179.
- [15] P. Hariharan, “Optical Interferometry,” in *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, 2003, pp. 371–379.
- [16] A. E. Morales, E. S. Mora, and U. Pal, “Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures,” *Rev. Mex. Fis. S*, vol. 53, no. 5, pp. 18–22, 2007.
- [17] A. Höpe, “Diffuse Reflectance and Transmittance,” in *Experimental Methods in the Physical Sciences*, vol. 46, 2014, pp. 179–219.
- [18] B. D. Viezbicke, S. Patel, B. E. Davis, and D. P. Birnie, “Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system,” *Phys. Status Solidi Basic Res.*, vol. 252, no. 8, pp. 1700–1710, 2015.
- [19] D. C. Harris, *Quantitative Chemical Analysis*, vol. 5, no. C. 2007.
- [20] Autolab Application Note EIS01, “Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) Part 1 – Basic Principles.” pp. 1–3.

- [21] K. Gelderman, L. Lee, and S. W. Donne, “Flat-Band Potential of a Semiconductor: Using the Mott–Schottky Equation,” *J. Chem. Educ.*, vol. 84, no. 4, p. 685, 2009.
- [22] G. Deng and P. Murali, “Annealing effects on electrical properties and defects of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ thin films deposited by pulsed laser deposition,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 81, no. 22, pp. 1–9, 2010.
- [23] A. Martínez-de la Cruz and U. M. G. Pérez, “Photocatalytic properties of BiVO_4 prepared by the co-precipitation method: Degradation of rhodamine B and possible reaction mechanisms under visible irradiation,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 45, no. 2, pp. 135–141, 2010.

CAPITOLO 3 – RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1 Polveri a base di CCTO

Le polveri ottenute da sintesi solida e sol-gel sono state caratterizzate in termini di purezza tramite diffrazione a raggi X (XRD), di superficie specifica tramite analisi BET, proprietà ottiche (band gap), morfologia, tramite microscopio elettronico a scansione (SEM), e proprietà fotocatalitiche nella degradazione di un inquinante in acqua. (900, 950, 1050, 1100) x 2h, considerando anche un ulteriore campione calcinato a 1030 °C x 10h, per verificare la formazione della fase perovskitica, secondo quanto indicato in letteratura. È stata poi effettuata una macinazione meccanica per diversi tempi su alcuni campioni per aumentare il valore di superficie specifica.

3.1.1 Analisi XRD

Dopo la sintesi, i campioni di $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ preparati per reazione allo stato solido e metodo sol-gel e calcinati sono stati analizzati tramite XRD per verificare l'ottenimento della fase e la purezza della stessa. Le Figure 3.1 e 3.2 riportano i diffrattogrammi ottenuti per entrambe le sintesi.

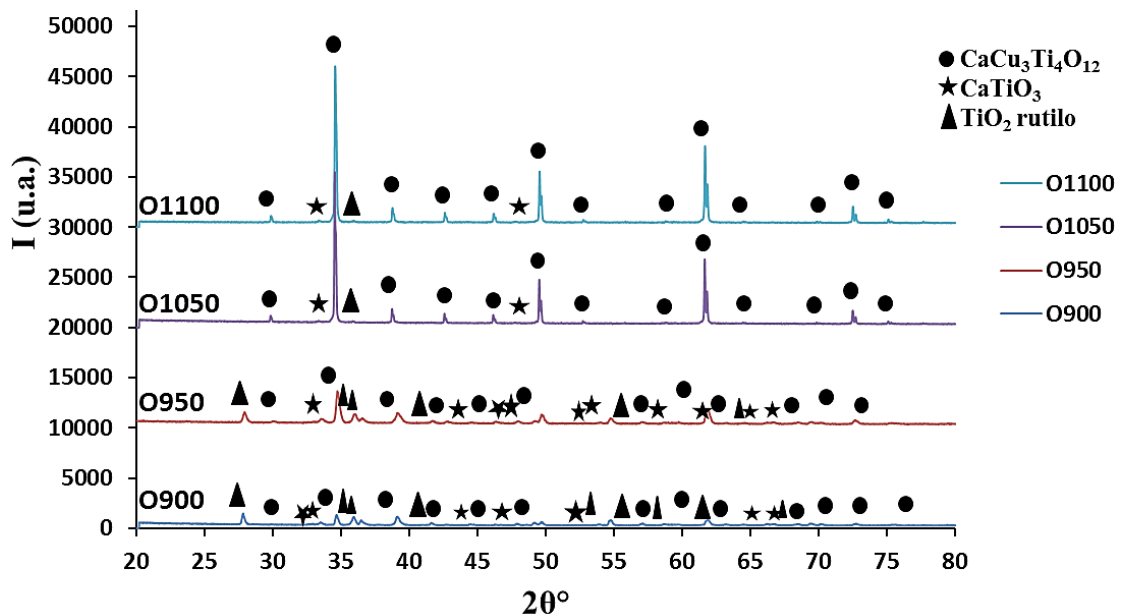


Figura 3.1: Spettri XRD dei campioni di CCTO ottenuti da sintesi solida e calcinati da 900 a 1100 °C.

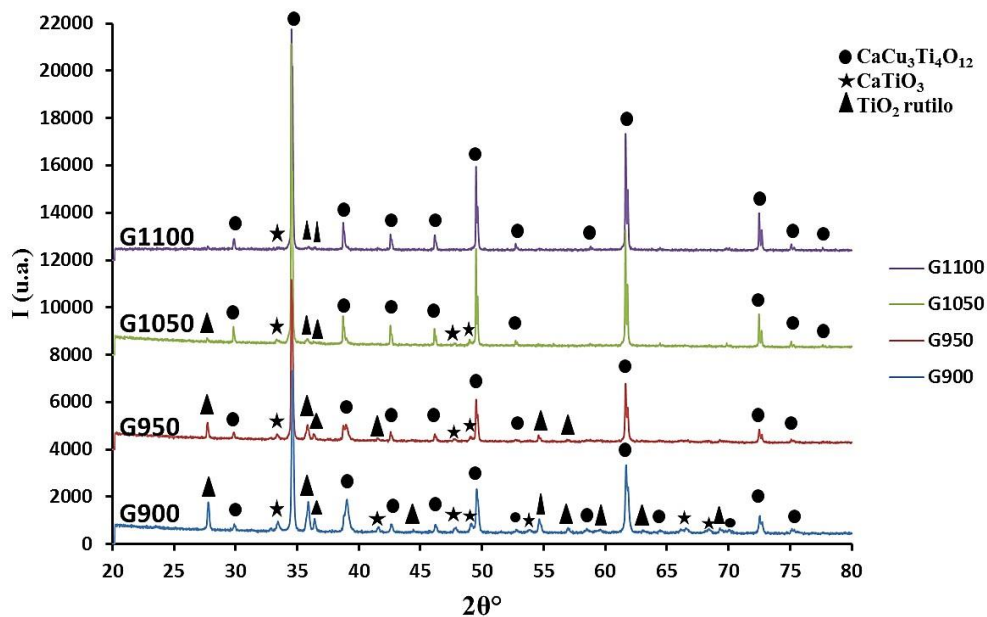


Figura 3.2: Spettri XRD dei campioni di CCTO ottenuti da sintesi chimica con metodo sol-gel e calcinati da 900 a 1100 °C.

In tutte e tre le figure si osserva come, in linea con le aspettative, all'aumentare della temperatura di calcinazione, gli spettri contengano impurezze sempre minori, principalmente relative a TiO_2 nella forma allotropica di rutilo (PDF 21-1276) e alla perovskite calcio titanato (CaTiO_3 PDF 42-423). La fase di interesse risulta ottenibile a 1100 °C anche se risultano presenti piccole impurezze. La temperatura di 1100 °C è stata quindi considerata come ottimale per ottenere una fase più pura possibile. Il CCTO, infatti, è noto per essere una fase molto refrattaria e la presenza di fasi secondarie è riportata anche in letteratura^{[1],[2],[3],[4]}, nonostante uno studio dettagliato dell'evoluzione della fase non sia stato presente. Oltre ad una maggiore purezza, all'aumentare della temperatura, si osserva un aumento della cristallinità, indicato dalla presenza di picchi relativi alla fase di CCTO, più stretti, nonché più intensi. Confrontando le fasi ottenute dalle due sintesi si osserva come le polveri da sol-gel risultino più pure rispetto a quelle ottenute da ossidi. Inoltre, ponendo l'attenzione sui diffrattogrammi ottenuti alle temperature minori (900-950 °C), si osserva come i campioni ottenuti da sol-gel presentino picchi più stretti rispetto ai campioni da ossidi, indice di una maggiore grado di cristallinità.

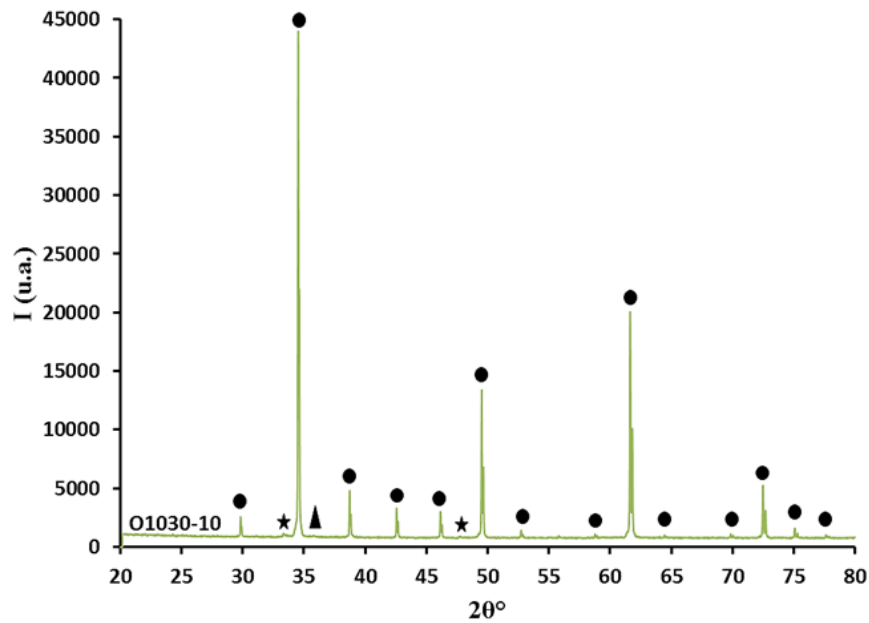


Figura 3.3: Spettro XRD del campione O1030-10.

Il campione O1030-10 è stato sintetizzato seguendo un riferimento di letteratura^[1], in cui si riportava un trattamento di calcinazione della miscela di ossidi precursori a 1030 °C x 10h. Gli spettri riportati nello studio risultavano una fase pura e cristallina, pertanto si è deciso di provare anche questo trattamento. Tuttavia risultano presenti picchi relativi ad impurezze di CaTiO_3 e TiO_2 e lo spettro è analogo a quello ottenuto a 1050 °C. il trattamento a 10h ha permesso poi di verificare l'eventuale differenza fra lo stato di sinterizzazione delle polveri. In Figura 3.4 si riporta un confronto tra diffrattogrammi delle fasi ottenute dalle due sintesi alle temperature più alte.

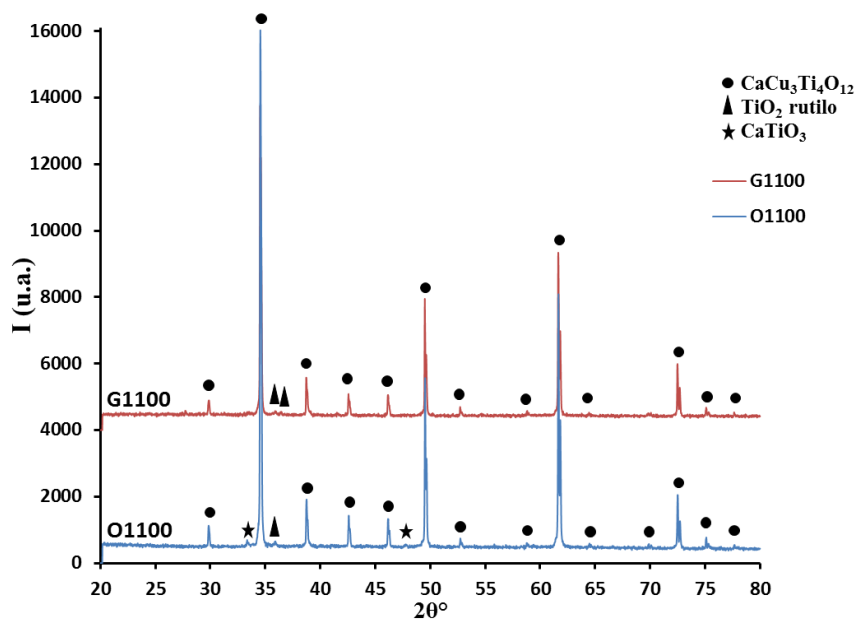


Figura 3.4: Spettri XRD dei campioni ottenuti per sintesi allo stato solido e sol-gel a 1100 °C.

Dalla Figura 3.4 si rende più evidente il vantaggio della sintesi chimica, rispetto a quella allo stato solido: il diffrattogramma relativo al campione G1100, infatti, presenta i picchi relativi a CaTiO_3 e rutilo di intensità minore, quindi in minore quantità. La sintesi chimica con metodo sol-gel, infatti, permette di ottenere una miscela di precursori più omogenea e reattiva, quindi polveri più fini e pure.

Dai diffrattogrammi si evince come la macinazione non abbia causato perdita di purezza, in quanto risulta presente un'unica fase di CCTO. Si ha, al contrario, un aumento di purezza rispetto al campione tal quale, nel quale erano presenti impurezze di rutilo e calcio titanato. Si osserva, inoltre, un allargamento dei picchi nei campioni GM1100 e GM1100-7g, indice della presenza di particelle di dimensioni minori. Il processo di macinazione, soprattutto se prolungato quindi, permette di indurre la reazione dei reagenti ancora presenti dopo sintesi secondo il concetto della meccanosintesi.

3.1.2 Analisi BET

Le applicazioni catalitiche e elettro-catalitiche richiedono sistemi ad alta area superficiale, in quanto è sulla superficie dove avvengono le reazioni di interesse. Per questo motivo è stato calcolato il valore di superficie specifica delle polveri ottenute tramite analisi BET. I risultati ottenuti sono riportati in Tabella 3.1.

Tabella 3.1: Valori di superficie specifica (A_{sup}) delle polveri di CCTO ottenuti dall'analisi BET.

CAMPIONE	A_{sup} (m^2/g)
O1030-10	0,46
O1050	0,53
O1100	0,82
G1100	1,39
GM1100	5,00
GM500-1100	0,47
GM1100-7g	57,19

Vista la consistenza delle polveri ottenute tramite processo sol-gel a 1100 °C, tale campione è stato successivamente sottoposto a macinazione in mulino planetario. Sono state effettuate due macinazioni nelle stesse condizioni ma di durata differente: 6h (campione GM1100) e 7 giorni (campione GM1100-7g, calcinato a 1100 °C). Anche quest'ultimi campioni sono stati sottoposti ad analisi XRD per verificare che la

macinazione non avesse inficiato la purezza del CCTO, in quanto le polveri vengono rese più reattive.

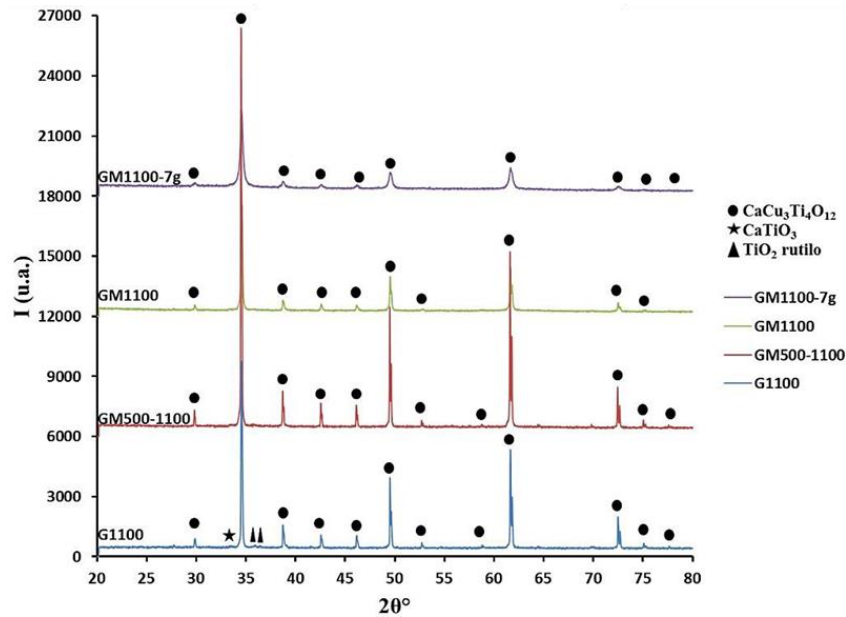


Figura 3.5: Spettri XRD dei campioni da sol-gel e macinati con mulino planetario.

In linea con le aspettative^[14] i valori minori di superficie specifica vengono riscontrati nei campioni ottenuti da sintesi solida. Tuttavia anche la polvere ottenuta da sol-gel non mostra un elevato valore di superficie specifica subito dopo sintesi, pertanto si è proceduto alla macinazione delle polveri da sol-gel, ottenendo i campioni denominati con la sigla “GM”. Con una macinazione di circa 6h (campione GM1100 si ottiene una superficie specifica circa 4 volte maggiore, rispetto al campione tal quale, fino ad arrivare ad un aumento di circa 40 volte con una macinazione di 7 giorni. Il campione GM500-1100, invece, ottenuto pre-calcinando la miscela di precursori a 500 °C x 15 minuti per eliminare la componente organica (condizioni scelte in base ad analisi termogravimetrica, Figura 3.6), macinandola per 6h e ri-calcinandola a 1100 °C x 2h, presenta un valore di superficie specifica più simile agli ossidi.

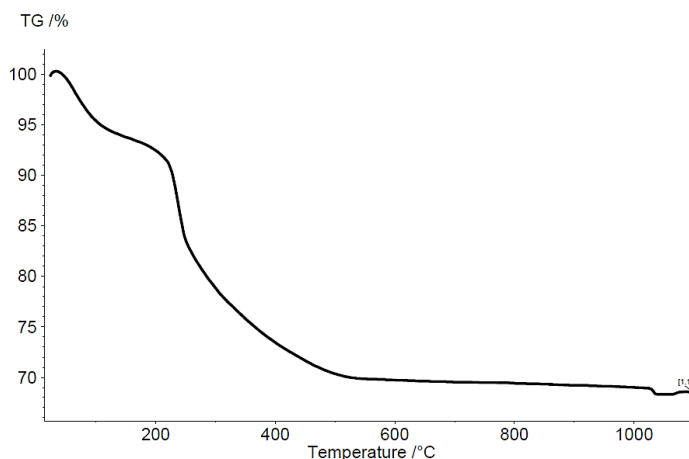


Figura 3.6: Analisi termogravimetrica sul campione GM500-1100.

Ciò può essere attribuito all'unione di due fattori: la macinazione rende le polveri più reattive e la temperatura di 1100 °C si avvicina alla temperatura di sinterizzazione dei materiali ceramici, quindi in questo caso le particelle tendono ad aggregarsi e a sinterizzare più facilmente, anche rispetto al campione da sol-gel non macinato. Tale campione è stato considerato per verificare se la maggiore reattività delle polveri data dalla macinazione precedente al trattamento termico avrebbe portato ad una maggiore purezza della fase. Dall'analisi XRD essa risulta pura, ma il campione non è stato considerato idoneo ad ulteriori caratterizzazioni dato il basso valore di superficie specifica.

3.1.3 Misura del band gap (E_g)

Il valore di E_g è stato determinato graficamente applicando l'elaborazione di Kubelka-Munk agli spettri in riflettanza, ottenuti tramite spettrofotometro UV-vis con sfera integratrice, e l'equazione di Tauc^[5] la quale permette, appunto, di ottenere il cosiddetto Tauc plot (Figura 3.7a-g), dal quale si ricava graficamente il valore di E_g :

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (3.1)$$

L'esponente n dipende dalla natura della transizione e dal tipo di materiale. Esso può assumere i valori $1/2$, $3/2$, 2, 3, corrispondenti, rispettivamente a transizione elettronica diretta permessa, indiretta permessa, diretta proibita, indiretta proibita^[5]. Sull'asse y del Tauc plot sono stati riportati i valori di $(F(R)h\nu)^{1/n}$, calcolati considerando $n=1/2$ ottenuto attraverso un'elaborazione grafico-matematica dell'equazione di Tauc mentre su x è riportato il valore di E_g in eV. Attraverso il fitting della porzione lineare del

grafico di Tauc è possibile ricavare il valore di E_g ponendo nell'equazione $y=0$. Il valore di $n= \frac{1}{2}$ ricavati indicano che il CCTO preparato abbia il comportamento di un semiconduttore diretto^[7] e che quindi sia in grado di assorbire luce e creare cariche attraverso transizioni dirette permesse. In Figura 3.7. vengono riportati i diversi grafici di Tauc mentre in Tabella 3.2 si riportano i valori di E_g sperimentali.

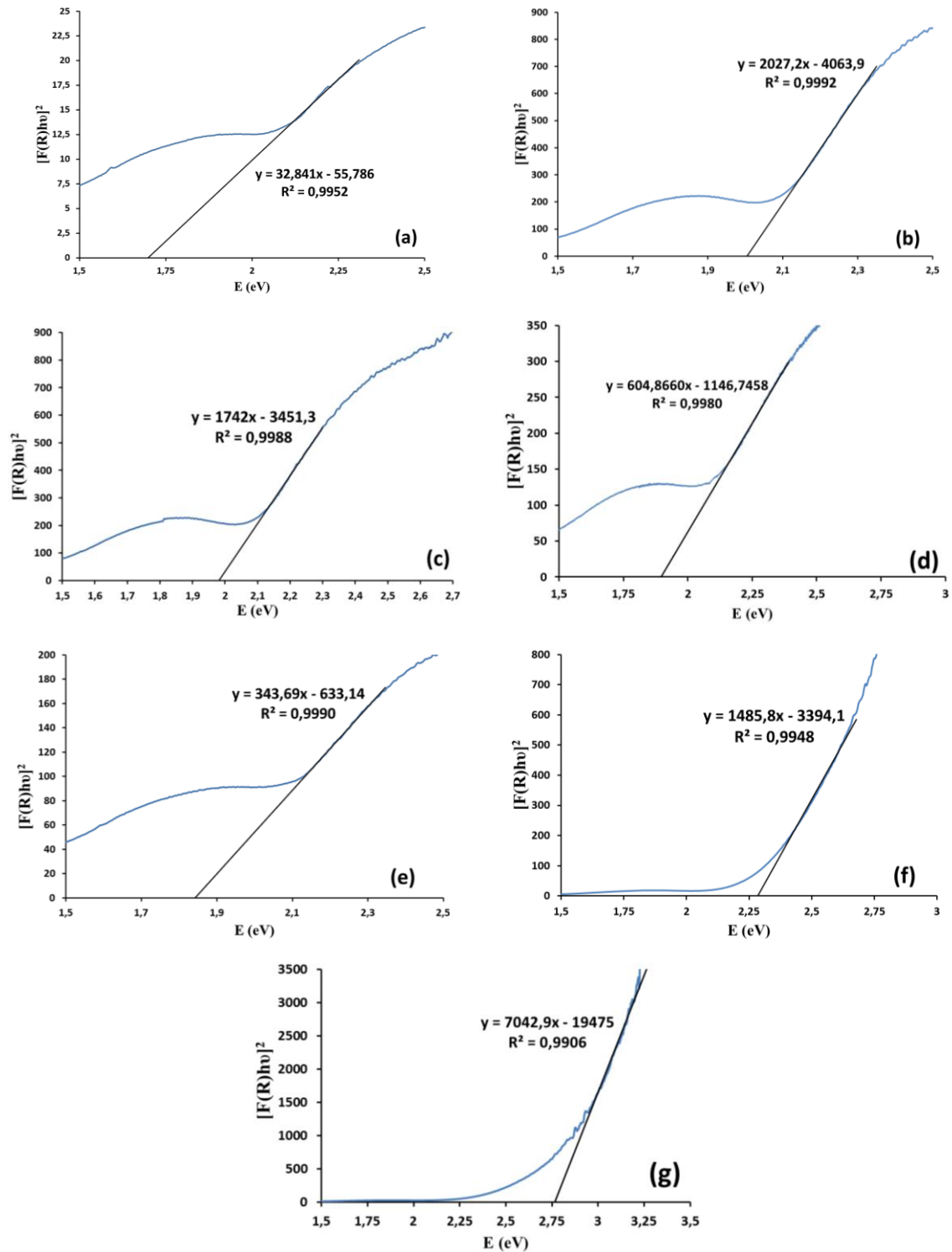
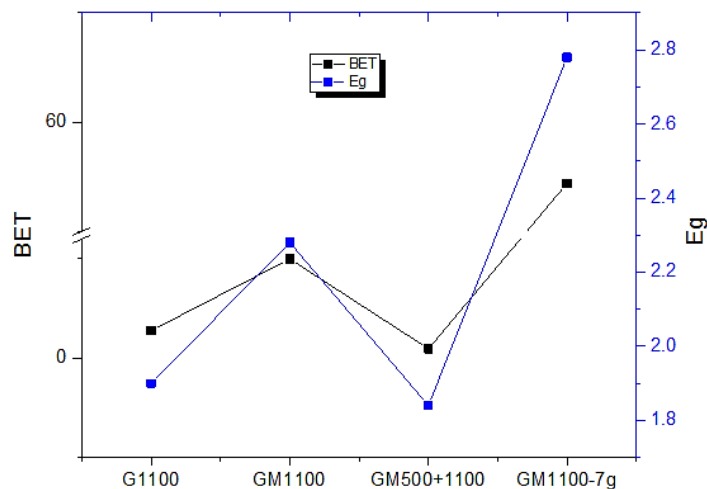


Figura 3.7: Grafici di Tauc e relative equazioni per la parte lineare dei campioni (a) O1030-10; (b) O1050; (c) O1100; (d) G1100; (e) GM500-1100; (f) GM1100; (g) GM1100-7g.

Tabella 3.2: Valori di band gap (E_g) delle polveri di CCTO ottenute da ossidi, sol-gel e macinati.

CAMPIONE	E_g (eV)
O1030-10	1,70
O1050	2,01
O1100	1,99
G1100	1,90
GM1100	2,28
GM500-1100	1,84
GM1100-7g	2,78

I risultati riportati in Tabella 3.2 mostrano la variabilità dei valori di energia di band-gap (E_g), tra i due metodi di sintesi e gli stessi uniti al trattamento di macinazione, pur trattandosi della stessa fase. È noto, infatti, che il metodo di sintesi influenzi le proprietà ottiche ed elettroniche, le quali, dipendono dalla morfologia della superficie analizzata e dai difetti presenti^{[8],[9]}. L'ampio intervallo di valori di band gap ottenuti potrebbe essere, inoltre, collegato alla differenza di dimensione delle particelle ed anche all'area superficiale dei vari campioni. Infatti, i campioni O1030-10 e GM500-1100 presentano i minori valori di area specifica (0.46 e 0.47 m²/g rispettivamente) ed anche i minori valori di E_g (1.70 e 1.84 eV). Inoltre, confrontando i valori di E_g per le polveri ottenute da sol-gel si osserva una correlazione tra area superficiale ed E_g come mostrato in Figura 3.8. Tali andamenti potrebbero essere causati dall'effetto della macinazione sulle dimensioni e area superficiale delle polveri ottenute.


Figura 3.8: Correlazione fra E_g e superficie specifica per i campioni considerati.

Altre possibili spiegazioni possono essere relative alla presenza di un numero differente di vacanze di ossigeno create dalle diverse sintesi oppure dai processi di macinazione applicati. Queste ultime, infatti, sono attualmente oggetto di indagine, in quanto capaci di influenzare la capacità di assorbimento della luce, in particolare quella visibile, e la mobilità elettronica^{[8],[9]}.

3.1.4 Analisi SEM

Tramite analisi SEM è stato possibile osservare la morfologia delle polveri di CCTO ottenute da entrambe le sintesi, verificando anche come la temperatura di calcinazione influenzi la dimensione e l'aggregazione delle particelle. In Figura 3.9 sono rappresentate le micrografie delle polveri da ossidi e da sol-gel, mentre in Figura 3.10 si riportano le micrografie relative ai campioni da sintesi sol-gel e macinati nelle diverse condizioni.

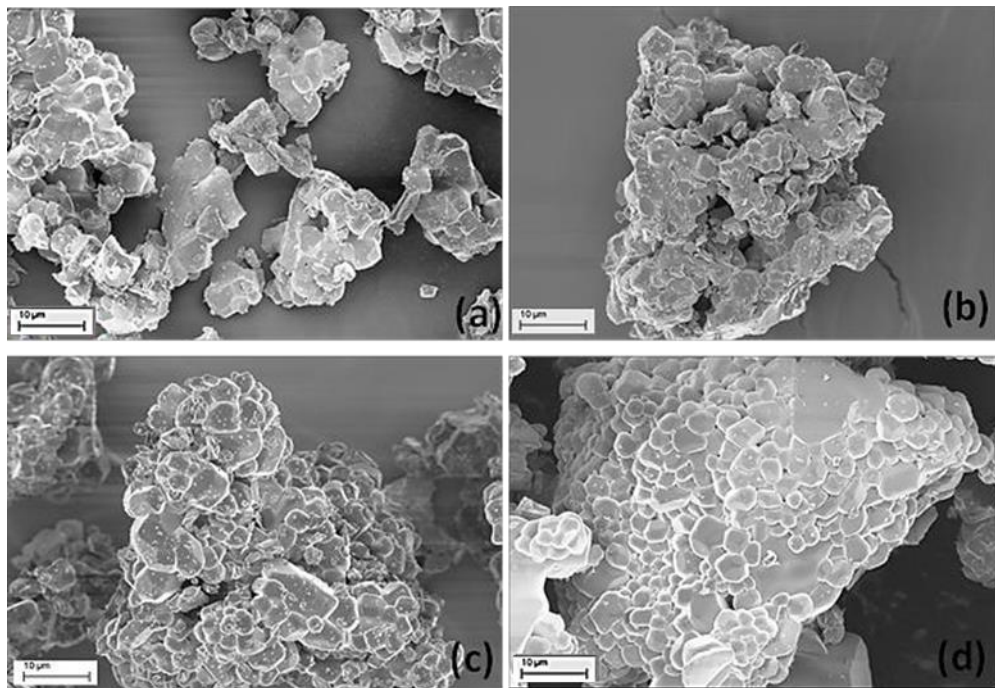


Figura 3.9: Micrografie SEM (a) O1030-10; (b) O1050; (c) O1100; (d) G1100.

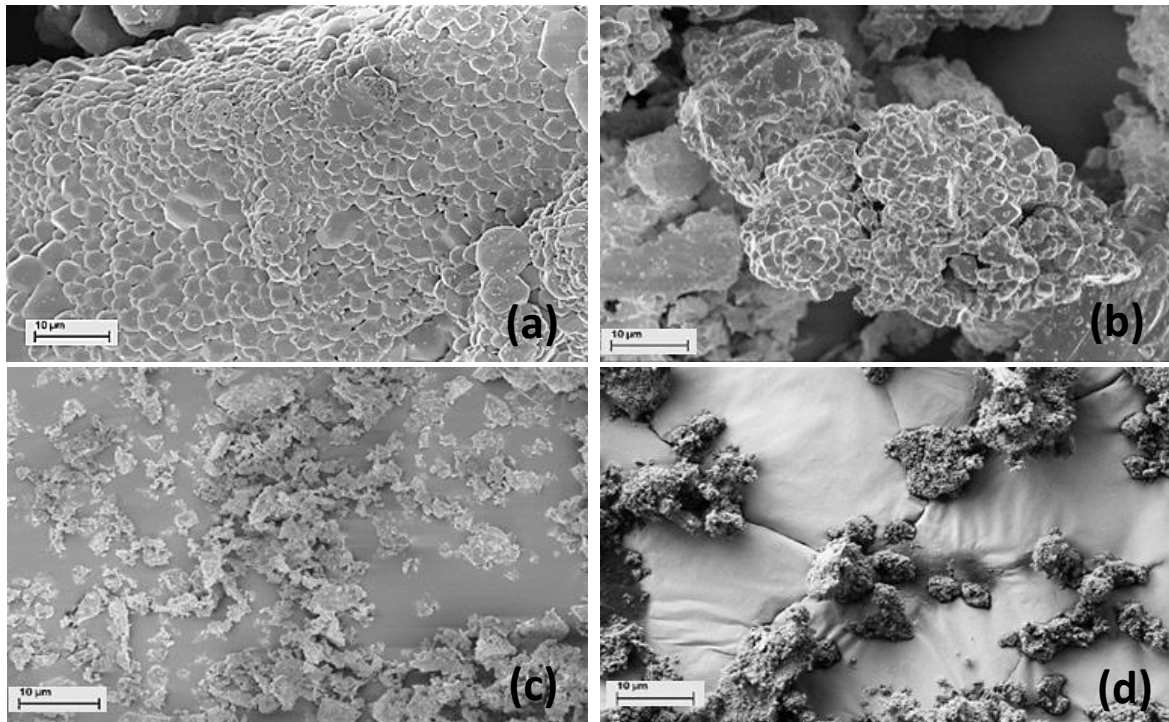


Figura 3.10: Micrografie SEM (a) G1100; (b) GM500-1100; (c) GM1100; (d) GM1100-7g.

Le micrografie SEM confermano come la temperatura di sintesi influenzi notevolmente l'area superficiale, infatti sono chiaramente distinguibili aggregati molto densi, con segni di iniziale sinterizzazione, presente, come già accennato, anche nel campione GM500-1100. Le Figure 3.10c-d, invece, mostrano morfologie differenti rispetto agli altri campioni, evidenziando l'effetto della macinazione. Il processo, infatti, rompe gli aggregati sinterizzati, portando all'ottenimento di polveri più fini. Allo scopo di indagare in maggiore dettaglio questi effetti, analisi SEM ad ingrandimenti maggiori sono riportate in Figura 3.11.

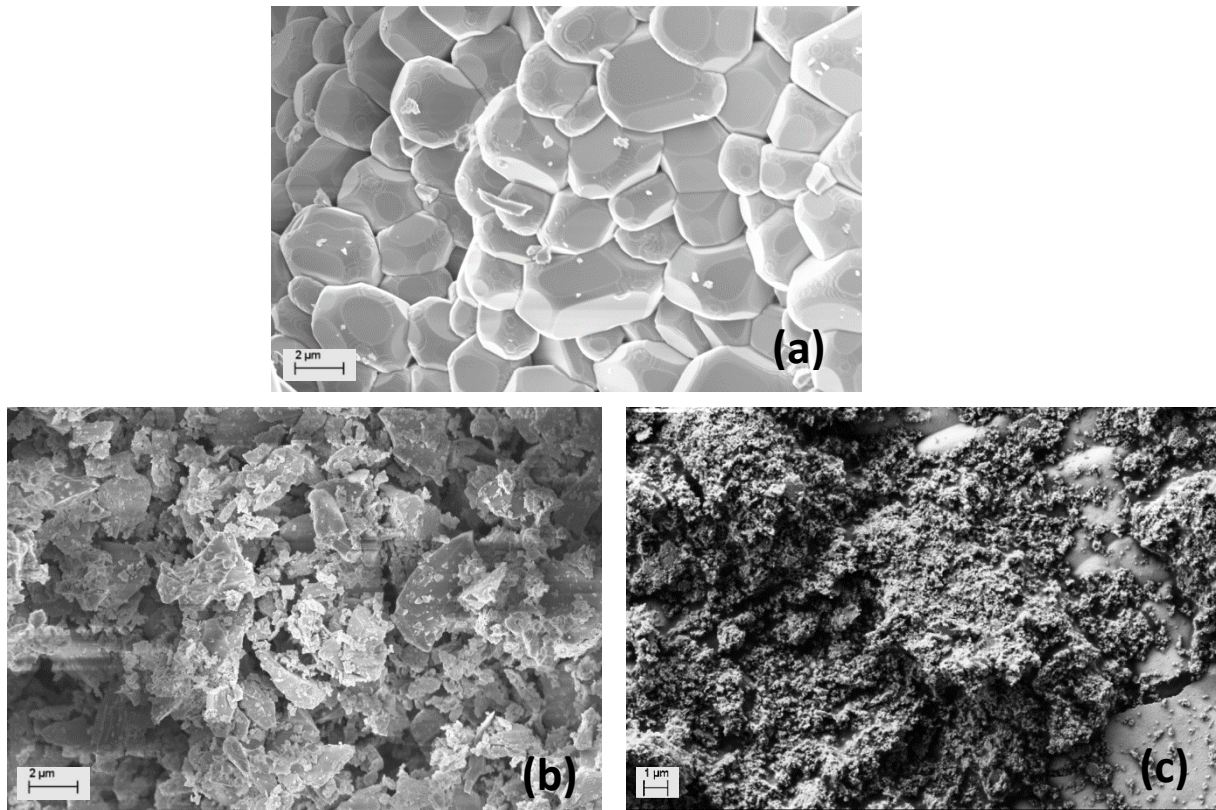


Figura 3.11: Micrografie SEM del campione G1100 (a) non macinato e dei campioni GM1100 (b) e GM1100-7g (c) ottenute con ingrandimento 15000x.

In Figura 3.11 vengono rese ancora più apprezzabili gli effetti della macinazione per quanto riguarda la morfologia delle porveri e le dimensioni delle particelle. Si osserva, infatti, la distruzione degli aggregati, con assenza di angoli diedri di sinterizzazione, presenti, invece, nella Figura 3.11(a), e una progressiva diminuzione della dimensione delle particelle da (a) a (c), in accordo con quanto atteso dal trattamento di macinazione.

3.1.5 Fotocatalisi

I campioni sono stati quindi testati in un esperimento di fotocatalisi, in quanto lo scopo di questo lavoro di Tesi è studiare l'applicazione del CCTO in reazioni catalitiche indotte dalla luce ed in particolare come elettrodo in una cella foto-elettrochimica per la produzione di solar fuels.

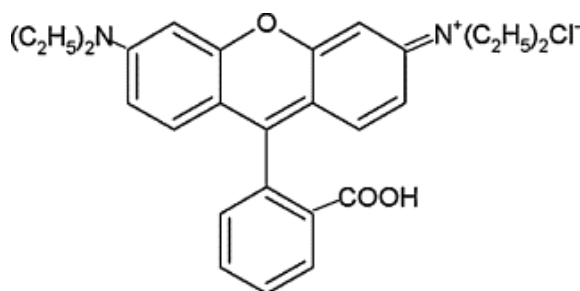


Figura 3.12: Struttura del colorante Rodamina B^[10].

Gli esperimenti sono stati condotti prendendo come riferimento la reazione di degradazione di un inquinante in acqua, in questo caso il colorante commerciale Rodamina B (Rod B). Per valutare l'attività fotocatalitica dei diversi campioni e confrontarli fra loro, sono state costruite le curve di degradazione della Rodamina B, rappresentate graficamente come concentrazione in funzione del tempo (Figura 3.12). Tali curve sono il risultato della media di tre prove condotte su ogni campione nelle medesime condizioni.

Tabella 3.3: Campioni testati in fotocatalisi.

CAMPIONE	SINTESI	CALCINAZIONE	MACINAZIONE
O1030-10	Ball milling (BM) ossidi	1030 °C x 10h	
O1050	BM ossidi	1050 °C x 2h	
O1100	BM ossidi	1100 °C x 2h	
G1100	sol-gel	1100 °C x 2h	
GM1100	sol-gel	1100 °C x 2h	6h e 20 min ZrO ₂ ø = 3 mm
GM500-1100	sol-gel	Pre-calcinazione 500 °C x 15 min + macinazione + calcinazione 1100 °C x 2h	6h e 20 min ZrO ₂ ø = 3 mm
GM1100-7g	sol-gel	1100 °C x 2h	7 giorni (168h) ZrO ₂ ø = 3 mm

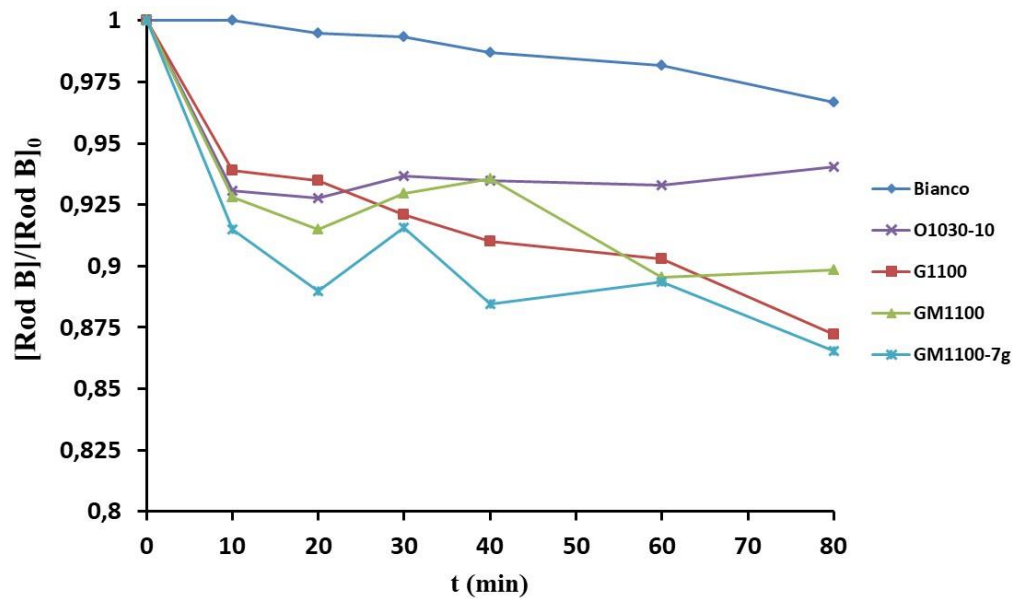


Figura 3.13: Curve di degradazione fotocatalitica della Rodamina B per i campioni da sintesi solida e sol-gel.

Dalle curve di degradazione è possibile calcolare la percentuale di Rod B fotodegradata dopo 80 minuti di irraggiamento. Il miglior risultato si ottiene con il campione GM1100 che è in grado di degradare circa il 13% della Rodamina B iniziale. L'errore sulle misure viene riportato come media delle deviazioni standard, pari a ± 0.04 . La quantità è adimensionale poiché è stata calcolata sul rapporto adimensionale $[\text{Rod B}]/[\text{Rod B}]_0$.

Dalle curve di degradazione della Rodamina B in funzione del tempo si osserva come i campioni da sintesi sol-gel siano più attivi rispetto a quelli da ossidi, in quanto degradano una quantità maggiore di colorante a parità di tempo. Le differenze maggiori tra i campioni si osservano in particolar modo nei primi 20 minuti di irraggiamento della soluzione. Ponendo l'attenzione sul campione da sol-gel tal quale (G1100) e sui campioni macinati (denominati con la sigla GM) si osserva come l'aumento di area superficiale comporti un lieve aumento dell'attività fotocatalitica, in particolare, come già accennato, nei primi 20 minuti di irraggiamento. Tuttavia questa differenza non è così significativa da indicare una chiara dipendenza fra superficie specifica e attività catalitica, in quanto le quantità di Rod B degradata sono simili; ciò suggerisce un'influenza da parte di altri fenomeni, come il numero di siti attivi, a discapito dell'intera area superficiale.

Questi aspetti dovranno quindi essere considerati in seguito per poter comprendere appieno i meccanismi di fotodegradazione nel CCTO. I valori ottenuti risultano

comunque in linea con quanto presente in letteratura per questo sistema^[7], tuttavia vengono realizzati dopo solo 80 minuti di irraggiamento rispetto ai 400 considerati nello studio di letteratura. In un secondo studio riportato in letteratura^[11], invece, sono stati raggiunti risultati migliori. In generale il metodo di sintesi influenza profondamente le proprietà ottiche ed elettroniche del CCTO influenzano infine anche la relativa attività fotocatalitica. Inoltre si potrebbe ipotizzare che il CCTO non sia particolarmente attivo nella reazione studiata, tanto più che la Rodamina B può venire degradata tramite diversi percorsi di reazione^[10], i quali portano alla formazione di altrettanti intermedi e prodotti.

3.2 Polveri a base di CCTO dopate con Fe(III)

Dati i risultati ottenuti dalle caratterizzazioni e dalle prove fotocatalitiche, il metodo sol-gel e il ciclo di calcinazione a 1100 °C x 2h sono stati scelti come sintesi e trattamento termico per ottenere polveri di CCTO dopate con Fe(III) in diverse percentuali, sia sul sito A' del Cu(II), sia sul sito B del Ti(IV), per ottenere, rispettivamente, i composti di formula generale $\text{CaCu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ e $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0.015, 0.03, 0.06, 0.1$). Ogni campione è stato caratterizzato in maniera analoga alle polveri precedenti, quindi tramite XRD, analisi SEM, BET, spettrofotometro UV-vis con sfera integratrice per il calcolo del band gap e testato in fotocatalisi nella degradazione della Rodamina B. In Tabella 3.4 è riportato l'elenco dei campioni ottenuti con sintesi sol-gel e calcinati a 1100 °C x 2h, insieme alla concentrazione di Fe presente. I campioni GFe_x-1100 indicano il CCTO dopato sul sito A' del Cu(II), mentre i campioni GFeB_x-1100 il CCTO dopato sul sito B del Ti(IV), con $x = 0.015, 0.03, 0.06, 0.1$, concentrazioni molari di Fe(III).

Tabella 3.4: Elenco dei campioni drogati Fe(III) sul sito A' (GFe-1100) e sul sito B (GFeB-1100).

CAMPIONE	SINTESI	CALCINAZIONE	Fe %wt
GFe0,015-1100	sol-gel	1100 °C x 2h	0,14
GFe0,03-1100	sol-gel	1100 °C x 2h	0,27
GFe0,06-1100	sol-gel	1100 °C x 2h	0,55
GFe0,1-1100	sol-gel	1100 °C x 2h	0,91
GFeB0,015-1100	sol-gel	1100 °C x 2h	0,14
GFeB0,03-1100	sol-gel	1100 °C x 2h	0,27
GFeB0,06-1100	sol-gel	1100 °C x 2h	0,55
GFeB0,1-1100	sol-gel	1100 °C x 2h	0,91

3.2.1 Analisi XRD

Gli spettri XRD sono stati acquisiti in condizioni analoghe ai campioni puri e sono state osservate tipologia di fase formata e relativa purezza, eventuale spostamento di picco dovuto al drogaggio e presenza di fasi contenenti Fe. I risultati dell'analisi sono riportati nelle Figure 3.14 (doping sul sito A') e 3.15 (doping sul sito B).

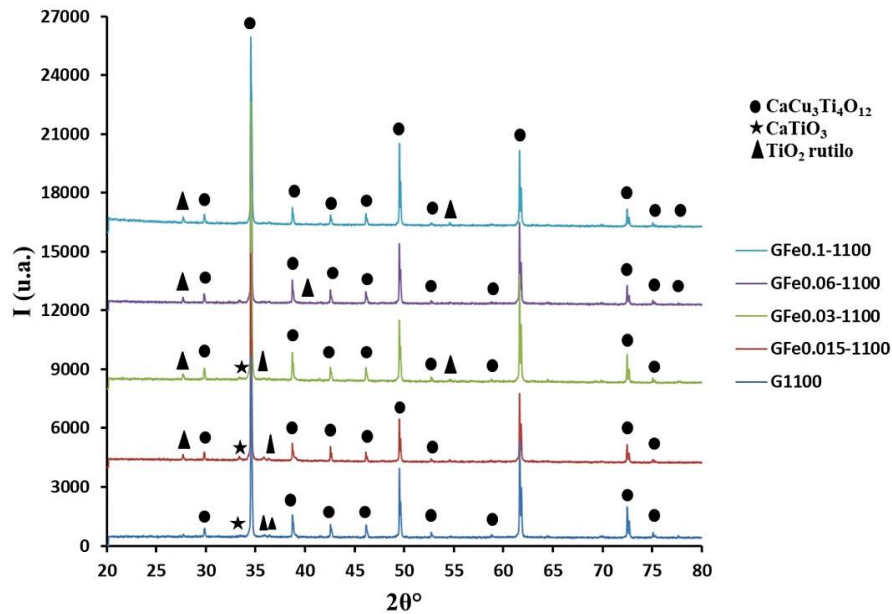


Figura 3.14: Spettri XRD del campione di CCTO tal quale e campioni di CCTO dopati con Fe(III) sul sito A' a 1100 °C.

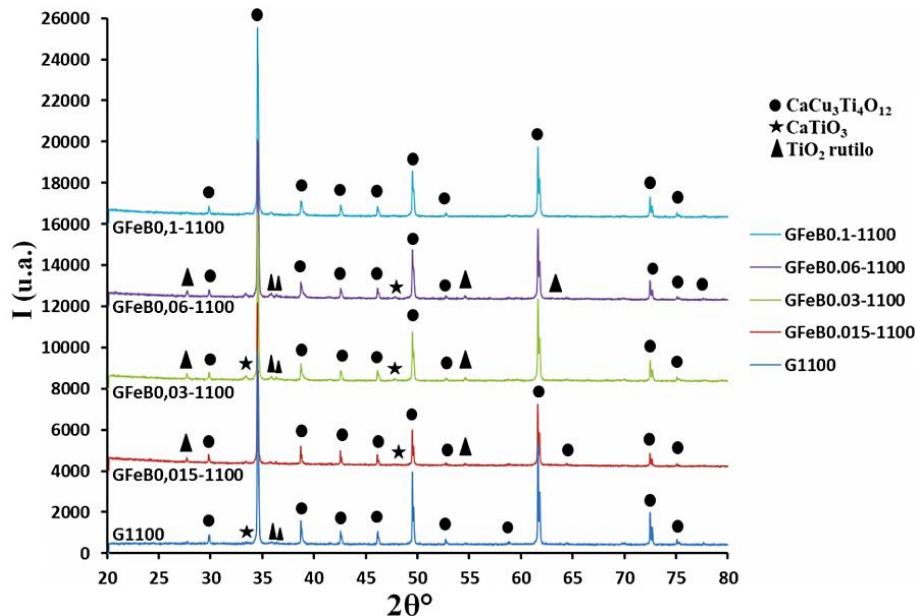


Figura 3.15: Spettri XRD del campione di CCTO tal quale ottenuto da sol-gel e campioni di CCTO da sol-gel drogati con Fe(III) sul sito B a 1100 °C.

Gli spettri XRD risultano paragonabili a quello del campione di riferimento (G1100) e presentano le stesse impurezze di TiO_2 rutilo e CaTiO_3 , riscontrate anche negli spettri degli altri campioni non drogati (polveri da miscela di ossidi). Questo potrebbe essere causato dalla differenza lieve fra i raggi ionici dei cationi nella relativa coordinazione, che non vanno ad influenzare troppo la dimensione della cella. Tuttavia si osserva maggior presenza di picchi relativi a tali impurezze; ciò sembrerebbe indicare che l'introduzione di Fe promuova l'uscita dalla struttura di tali composti, sia per quanto riguarda il drogaggio sul sito A', sia sul sito B. Si può inoltre osservare la presenza predominante di picchi relativi alla fase di CCTO, i quali risultano sovrapponibili, ovvero non shiftati ad angoli diversi, a quelli della fase non drogata. Pertanto la struttura della perovskite è stata mantenuta e non particolarmente modificata. Confrontando poi i campioni a parità di quantità di Fe si osserva che i campioni drogati sul sito A' siano più puri di quelli drogati sul sito B, ad eccezione dei campioni nei quale $x = 0.1$, per i quali la situazione si inverte; il campione GFeB0.1-1100 sembra infatti rappresentare una fase di CCTO pura.

Dato che l'ossido di ferro (Fe_2O_3) che si forma durante la calcinazione è un noto bassofondente, si è ipotizzato che la presenza di impurezze fosse dovuta a fuoriuscita di atomi dalla struttura in quanto la fase di CCTO potrebbe formarsi a temperatura inferiore. Sono state quindi calcinate le stesse miscele di precursori, sia per il sito A' sia per il sito B, anche a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ x 2h e sono stati acquisiti gli spettri XRD, riportati nelle Figure 3.16 e 3.17.

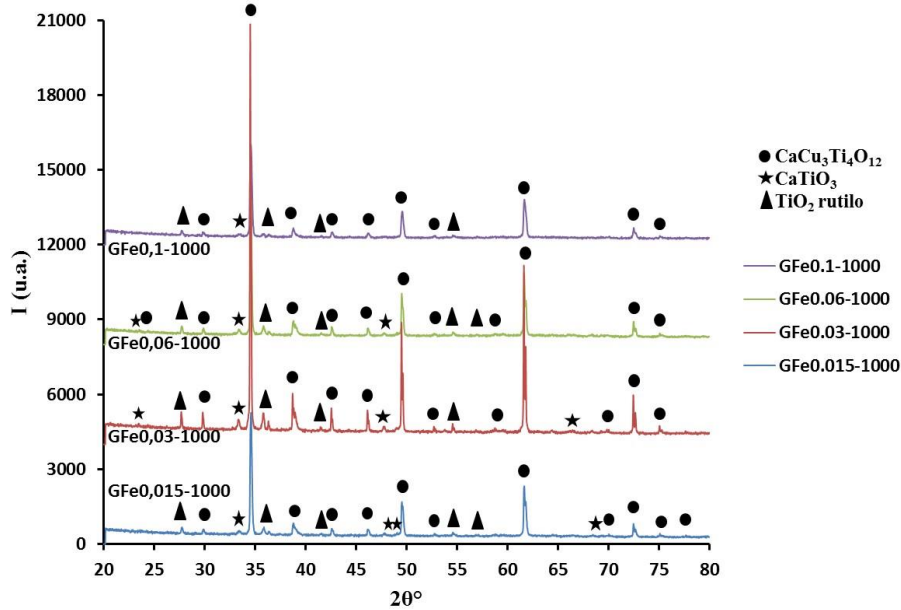


Figura 3.16: Spettri XRD del campione di CCTO tal quale e campioni di CCTO dopati con Fe(III) sul sito A' a 1000 °C.

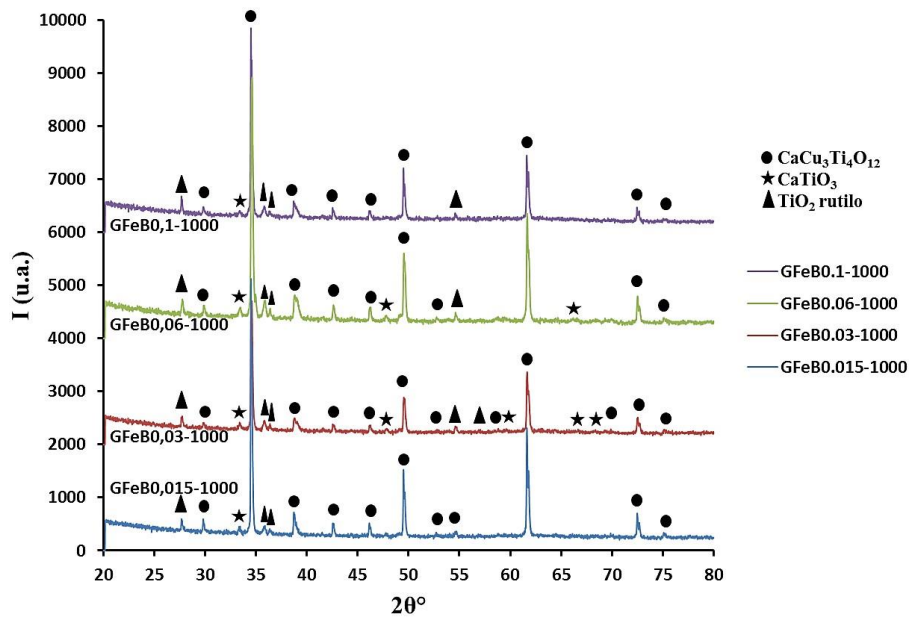


Figura 3.17: Spettri XRD del campione di CCTO tal quale e campioni di CCTO dopati con Fe(III) sul sito B a 1000 °C.

Rispetto ai campioni calcinati a 1100 °C, quelli calcinati a 1000 °C risultano meno puri (è presente un maggior numero di picchi relativi a rutilo e calcio titanato). Questi risultati potrebbero confermare l'ipotesi fatta in precedenza sulla formazione, a basse temperature, di ossidi misti del Ferro e dei cationi presenti in fase liquida, i quali alla fine della calcinazione si dispongono a bordo grano. Tuttavia, per entrambe le

tipologie di campioni drogati, sembra che all'aumentare della quantità di Fe, aumenti anche la purezza della fase. Per il drogaggio sul sito A' tale affermazione è valida solo per i campioni calcinati a 1000 °C, in quanto a 1100 °C sembra accadere il contrario: campioni contenenti quantità di Fe maggiori risultano meno puri. Analogamente alla calcinazione a 1100 °C, i campioni drogati sul sito A' a 1000 °C risultano più puri rispetto ai loro corrispondenti drogati sul sito B, ad eccezione dei campioni con %wt Fe = 0.91% (x=0.1).

Rispetto alla calcinazione a 1100 °C, inoltre, i campioni calcinati a 1000 °C presentano spettri XRD più rumorosi, con picchi più larghi, quindi probabilmente sono state ottenute particelle più piccole, in accordo con quanto atteso da una calcinazione a minore temperatura, oppure si ha minore grado di cristallinità. Considerando la purezza fasica e i valori di superficie specifica dimostrati, l'attività è proseguita solo sui sistemi calcinati a 1100 °C.

3.2.2 Analisi BET

La misura della superficie specifica delle polveri drogate è stata condotta nelle medesime condizioni alle polveri pure e, analogamente a queste, ne è stato tenuto conto anche nella caratterizzazioni successive (calcolo del bad gap e analisi SEM), nonché nell'interpretazione dei risultati dei test fotocatalitici. I valori area superficiale ottenuti sono riportati in Tabella 3.5.

Tabella 3.5: Valori di superficie specifica ottenuti dall'analisi BET effettuata sui campioni dopati con Fe(III) sul sito A' e sul sito B.

CAMPIONE	A_{sup} (m^2/g)
GFe0,015-1100	0,68
GFe0,03-1100	0,39
GFe0,06-1100	0,36
GFe0,1-1100	0,64
GFeB0,015-1100	0,48
GFeB0,03-1100	0,71
GFeB0,06-1100	0,56
GFeB0,1-1100	0,71

I valori ottenuti risultano minori rispetto a quelli relativi alle polveri non drogate, ed inoltre valori così bassi possono essere considerati uguali in riferimento ad un'area superficiale.

3.2.3 Misura del band gap (E_g)

Per il calcolo del band gap sono state effettuate misure di riflettanza delle polveri e gli spettri sono stati sottoposti ad elaborazione di Kubelka-Munk, analogamente alle polveri non drogate. Allo stesso modo è stato poi calcolato graficamente il valore numerico del band gap tramite la costruzione dei Tauc plots (Figure 3.18 e 3.19).

In Tabella 3.6 vengono riportati i valori band gap calcolati di tutti i campioni (ponendo $y=0$ nelle relative equazioni di fitting delle parti lineari).

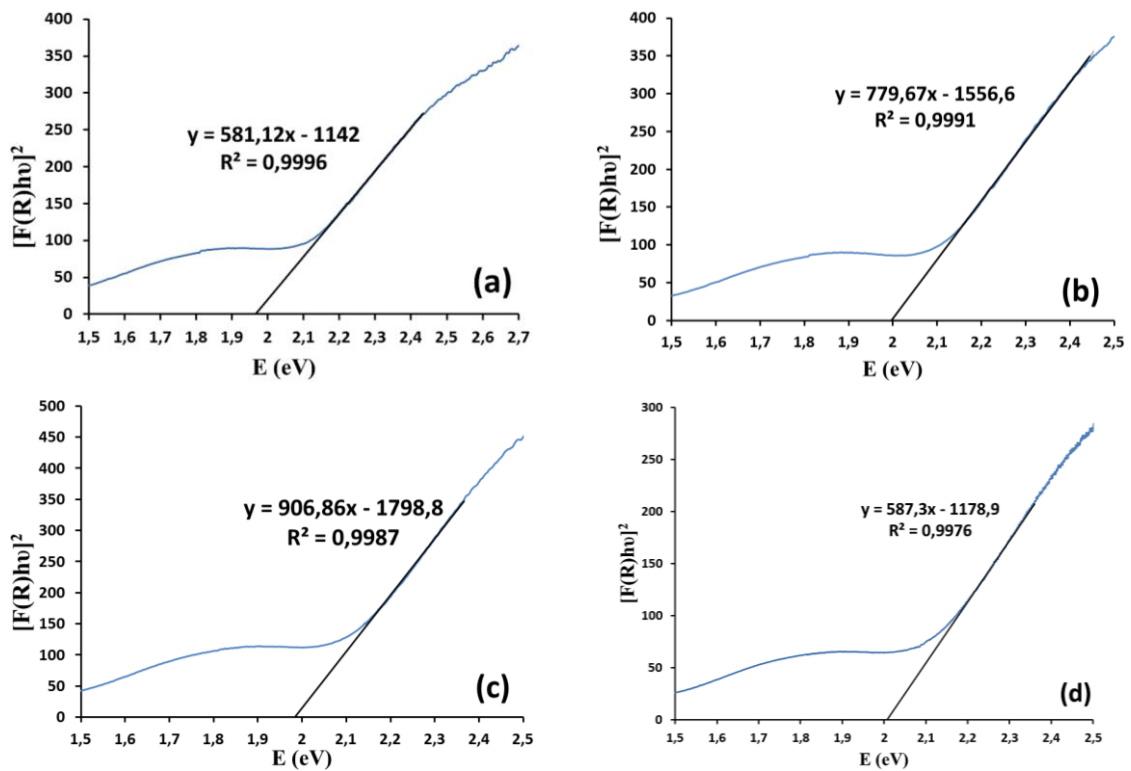


Figura 3.18: Grafici di Tauc plot per il calcolo del band gap (E_g , eV) dei campioni dopati con Fe(III) sul sito A'. La concentrazione molare di Fe aumenta da (a) a (d).

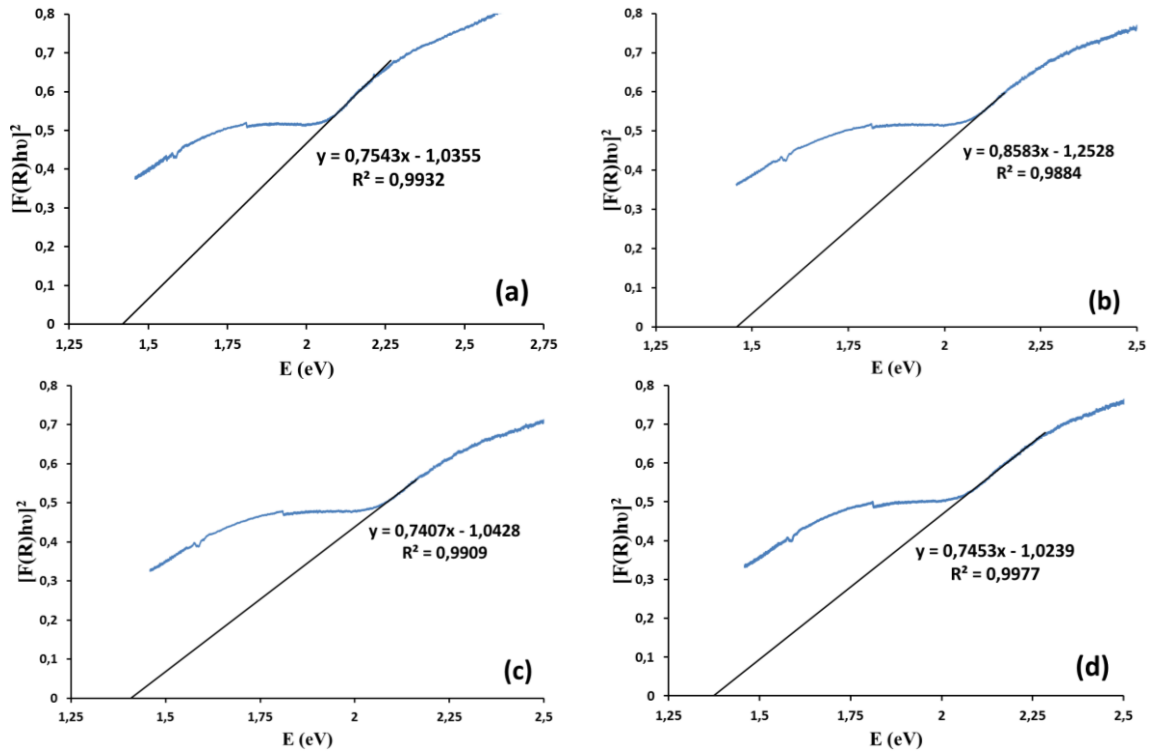


Figura 3.19: Grafici di Tauc plot per il calcolo del band gap (E_g , eV) dei campioni dopati con Fe(III) sul sito B. La concentrazione molare di Fe aumenta da (a) a (d).

Tabella 3.6: Valori di band gap delle polveri di CCTO dopato con Fe(III) sul sito A' e sul sito B.

CAMPIONE	E_g (eV)
GFe0,015-1100	1,97
GFe0,03-1100	2,00
GFe0,06-1100	1,98
GFe0,1-1100	2,01
GFeB0,015-1100	1,42
GFeB0,03-1100	1,32
GFeB0,06-1100	1,41
GFeB0,1-1100	1,37

I valori di band gap calcolati sulle polveri drogate Fe(III) sul sito A' e sul sito B del CCTO risultano più omogenei all'interno dello stesso gruppo di campioni (considerando un errore sulle misure di ± 0.05 eV). Inoltre si può osservare come i campioni droganti sul sito A' abbiano valori di band gap simili a quello ottenuto sul campione da sol-gel e non dopato (G1100, $E_g = 1.90$ eV), mentre non si può dire altrettanto per i campioni droganti sul sito B. Ciò può essere dovuto al fatto che la struttura venga modificata in maniera più significativa, in quanto andando a sostituire gli ioni Ti^{4+} , si potrebbero distorcere gli ottaedri TiO_6 presenti all'interno

della cella cubica del CCTO, variando quindi le proprietà ottiche ed elettroniche più di quanto non si faccia andando a sostituire ioni di Cu^{2+} in coordinazione quadrato planare. Tali variazioni di E_g potrebbero essere anche dovute ai difetti creati con la sostituzione a alla presenza di livelli energetici intermedi fra la banda di valenza e la banda di conduzione.

3.2.4 Analisi SEM

Con l'analisi SEM è stato possibile valutare la morfologia e la dimensione delle particelle delle polveri di CCTO drogate Fe(III) sia sul sito A' sia sul sito B. Le micrografie ottenute sono rappresentate in Figura 3.20 e 3.21.

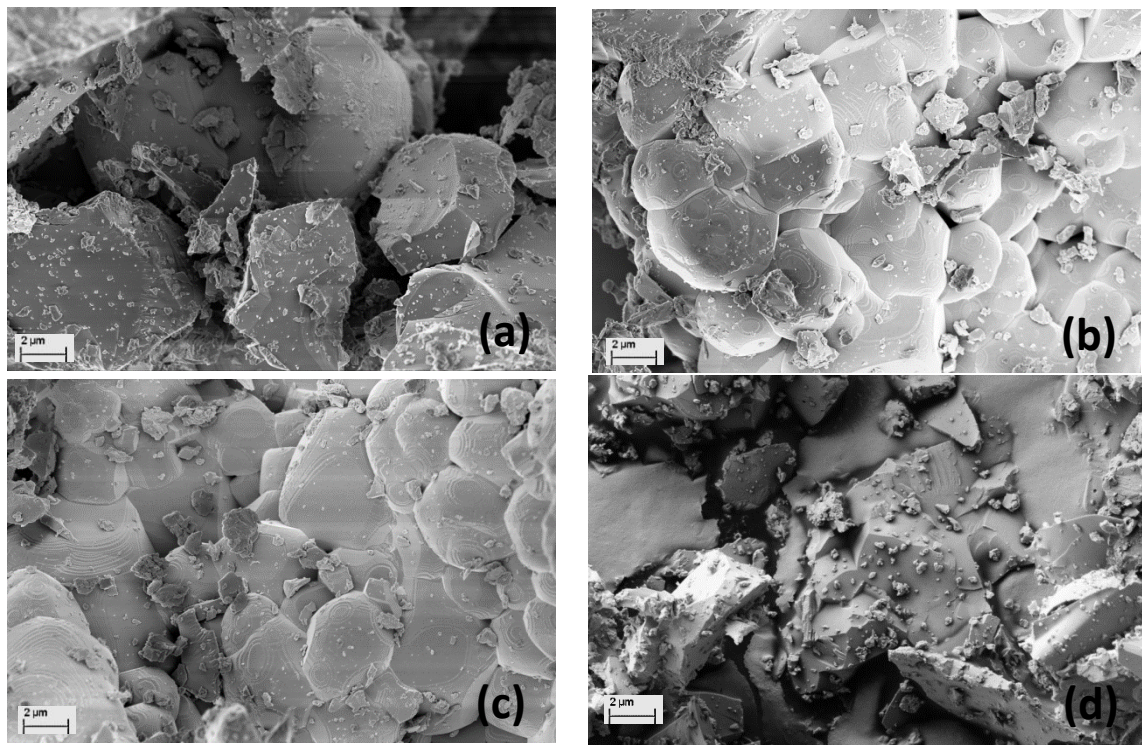


Figura 3.20: Micrografie SEM dei campioni dopati con Fe sul sito A'. La concentrazione di Fe(III) cresce da (a) a (d).

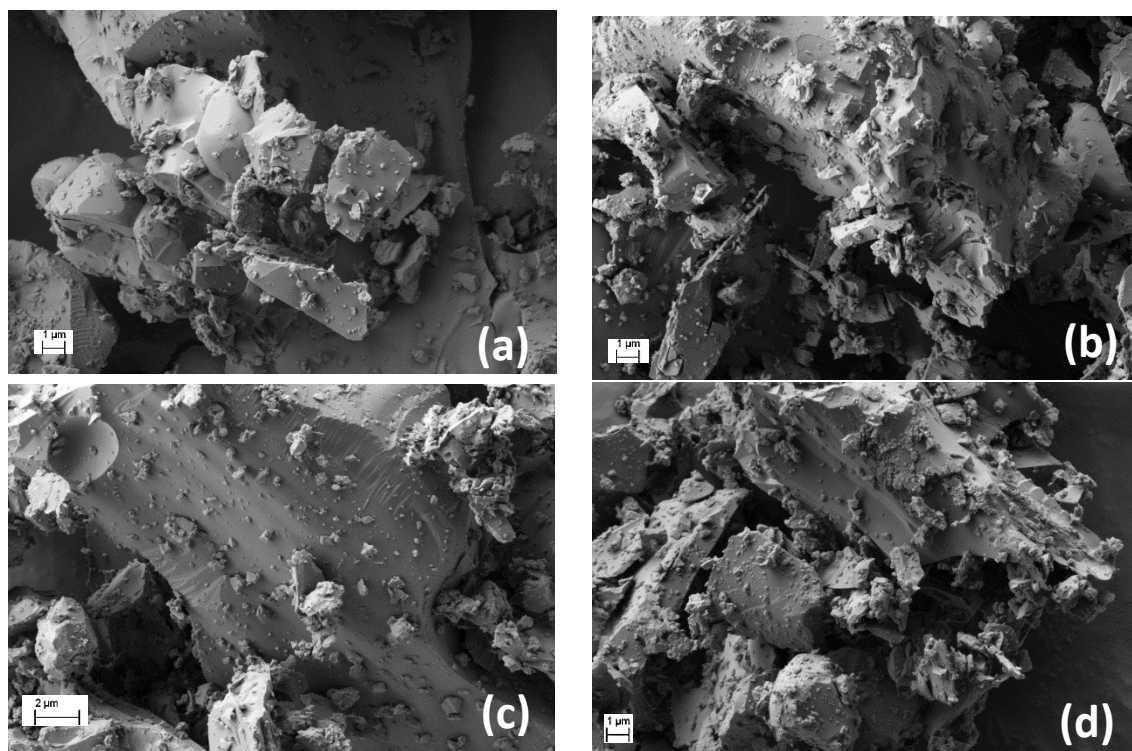


Figura 3.21: Micrografie SEM dei campioni dopati con Fe sul sito B. La concentrazione di Fe(III) cresce da (a) a (d).

Le micrografie SEM evidenziano, in primo luogo, l'aumento della dimensione degli aggregati in polvere, rispetto alle polveri non drogate. Poiché l'ossido di ferro è un noto aiuto alla sinterizzazione, questo effetto potrebbe essere un'indicazione del fatto che il ferro si trovi nei bordi grano della fase principale, promuovendone la sinterizzazione. Questo effetto potrebbe spiegare anche la sostanziale uguaglianza tra i diffrattogrammi della fase pura e di quella drogata (Figure 3.14-3.15) ulteriori analisi (come, ad esempio, analisi Mössbauer e XPS) sono in corso per esaminare con più dettaglio il fenomeno. Le differenze che si osservano per le polveri drogate sul sito B e del campione GFe0.1-1100, potrebbero essere attribuite al processo di macinazione necessario dopo il trattamento termico.

3.2.5 Fotocatalisi

I test fotocatalitici sui campioni drogate sono stati condotti in condizioni analoghe ai campioni precedenti. I corrispondenti risultati sono riportati nelle Figure. 3.22-3.23. Anche in questo caso le curve di degradazione, cioè l'andamento della concentrazione di Rodamina B in funzione del tempo, sono il risultato della media di analisi compiute su tre prove e l'errore associato ai singoli punti delle medesime misure è pari a $\pm(0.01-0.05)$

per i campioni drogati sul sito A' $\pm(0.01-0.02)$ per i campioni drogati sul sito B. Le deviazioni standard risultano adimensionali poiché calcolate sulla quantità adimensionale $[\text{Rod B}]/[\text{Rod B}]_0$.

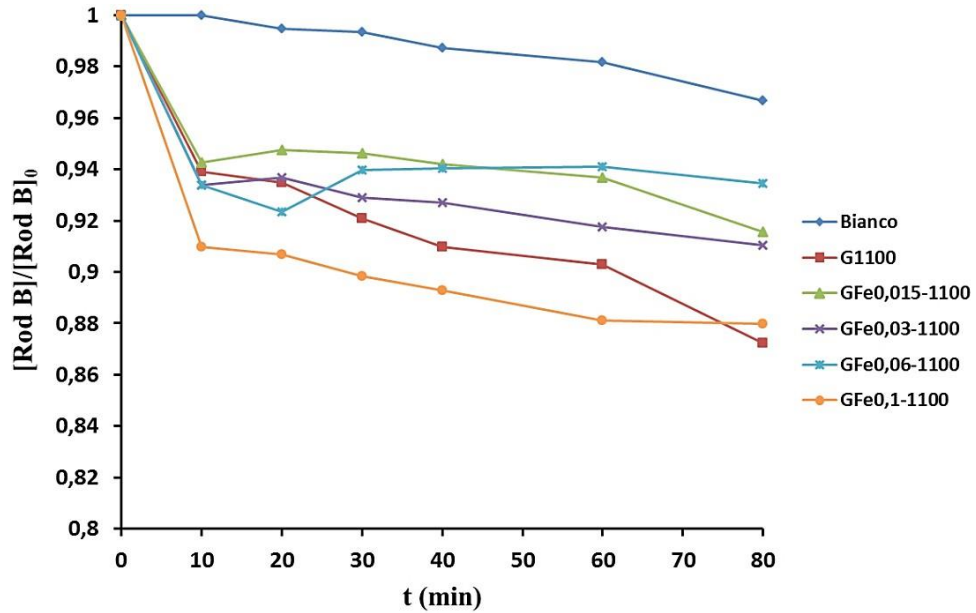


Figura 3.22: Curve di degradazione fotocatalitica della Rodamina B per i campioni di CCTO dopati Fe(III) sul sito A'.

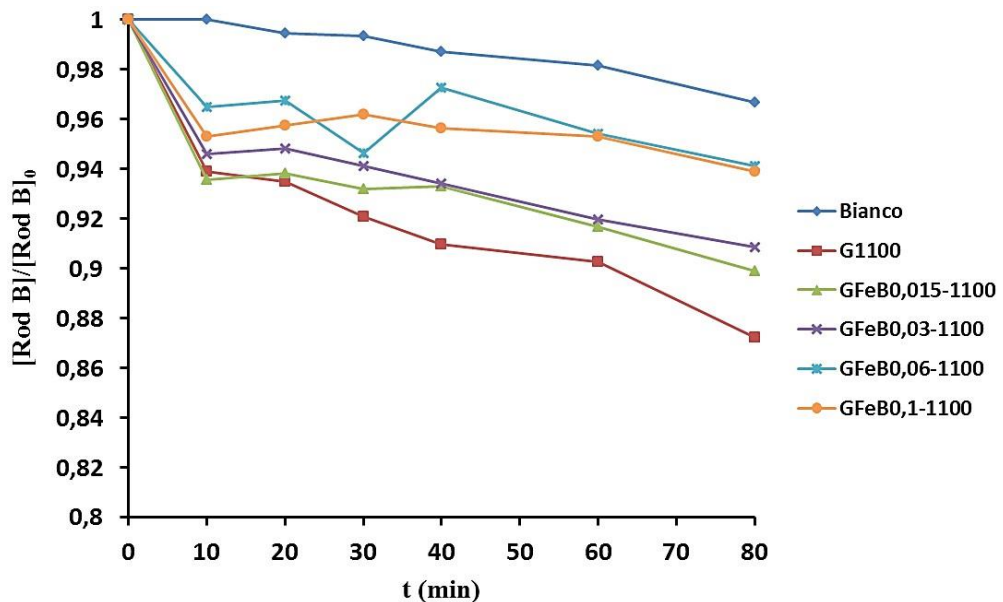


Figura 3.23: Curve di degradazione fotocatalitica della Rodamina B per i campioni di CCTO dopati Fe(III) sul sito B.

Per quanto riguarda i campioni drogati sul sito A' si ha un'attività fotocatalitica paragonabile al campione puro fino all'aggiunta dello 0.91% wt di Fe (GFe0.1-1100). Per questo campione si osserva un lieve aumento dell'attività fotocatalitica, che si evidenzia da una quantità di inquinante degradato in un intervallo di tempo tra 40 e 60 minuti invece che dagli 80 minuti necessari al campione non drogato. La quantità degradata in tutti i casi si assesta comunque sul 12-13% della quantità iniziale dopodiché si assiste ad una sostanziale disattivazione del catalizzatore. Diversamente i campioni dopati sul sito B sembrano presentare un'attività fotocatalitica peggiore rispetto al campione puro, che diminuisce con l'aumento della quantità di ferro presente. Solo il campione contenente la quantità minore di ferro (GFeB0.015-1100) presenta attività fotocatalitica paragonabile al campione puro che porta alla degradazione di circa il 10% della concentrazione iniziale. In base ai risultati delle caratterizzazioni e delle prove fotocatalitiche, le successive attività sono state compiute quindi su G1100, ottenuto da sintesi chimica con metodo sol-gel come riferimento, GFe0.1-1100 (come esempio di campione drogato sul sito A' del Cu(II)) e su GFeB0.015-1100 (come esempio di campione drogato sul sito B del Ti(IV)). Tutti i campioni sono stati calcinati a 1100°C. I tre campioni scelti, quindi, sono stati utilizzati per la realizzazione di film su substrati di vetro conduttivo (FTO) ed i relativi elettrodi sono stati caratterizzati dal punto di vista ottico, morfologico ed elettrochimico.

3.3 Elettrodi compositi a base di CCTO

Una prima serie di elettrodi è stata costruita tramite deposizione manuale utilizzando diverse sospensioni contenenti polvere di G1100, Nafion e Carbon Black, su substrati quadrati di vetro conduttivo (FTO) con aree di deposizione quadrate di lato 0.5 cm. L'utilizzo di Nafion e Carbon Black si rende necessaria per aumentare la conducibilità elettrica del sistema e favorirne l'adesione al substrato. Sono state quindi utilizzate tre diverse sospensioni:

- a) G1100 10 mg + EtOH abs. 1 mL;
- b) G1100 10 mg + EtOH abs. 1 mL + Nafion 50 μ L;
- c) G1100 10 mg + EtOH abs. 1 mL + Nafion 50 μ L + Carbon Black 2 mg
(CCTO/C Black = 80/20 wt).

La prima composizione non permetteva una adeguata adesione del film di CCTO al substrato, da qui l'utilizzo di polimero conduttivo fluorurato Nafion (b). Nella deposizione (c) oltre al Nafion è stato anche aggiunto Carbon Black per migliorarne la conducibilità elettrica del sistema. Gli elettrodi così ottenuti sono stati caratterizzati tramite analisi SEM voltammetria ciclica (CV), e spettroscopia ad impedenza elettrochimica (EIS). Sono state inoltre indagate le proprietà ottiche dei film preparati.

3.3.1 Analisi SEM

Le micrografie SEM dei film ed FTO come riferimento sono riportate in Figura 3.24.

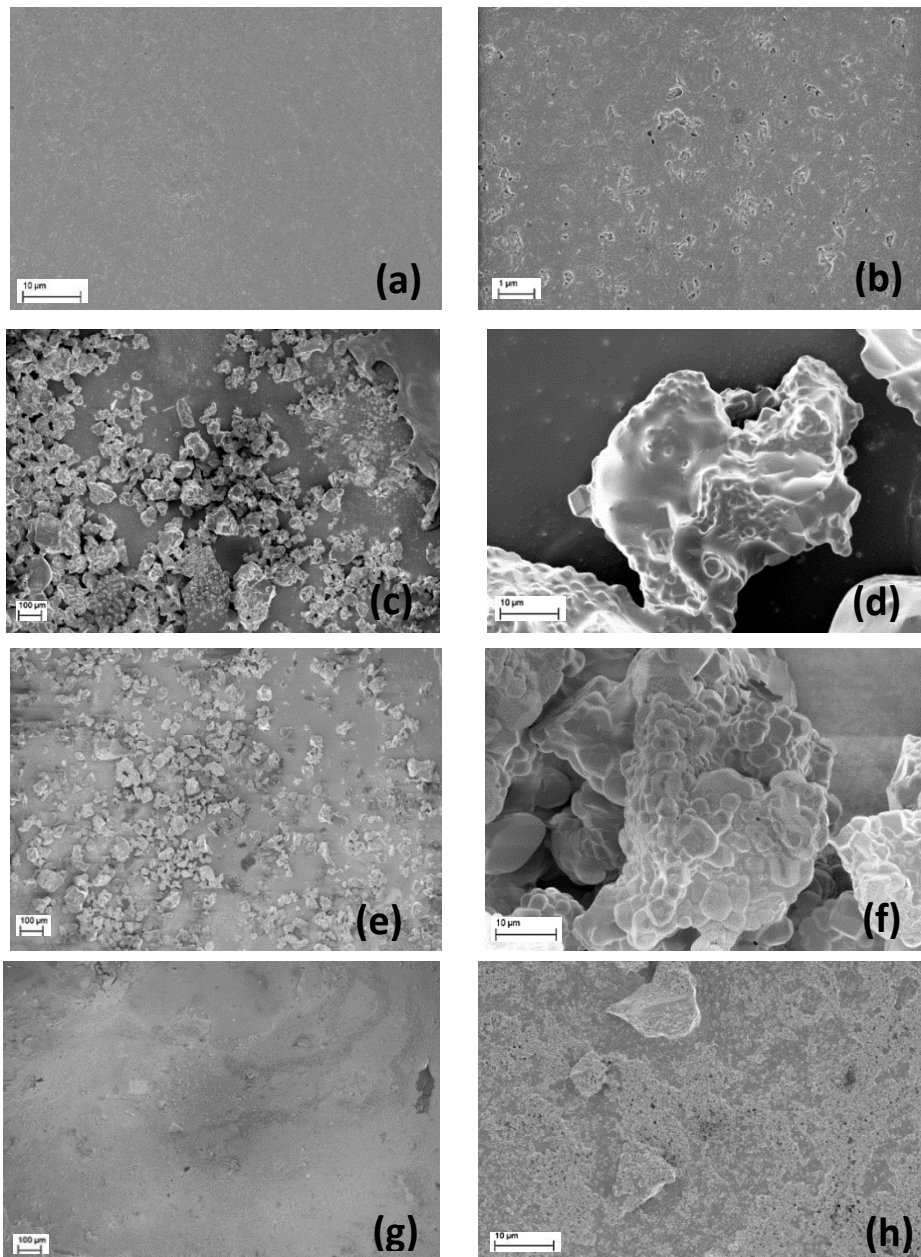


Figura 3.24 Micrografie SEM (a) FTO; (b) FTO+G1100; (c) FTO+G1100+Nafion; (d) FTO+G1100+Carbon Black. Le micrografie da (e) ad (h) rappresentano le micrografie precedenti ad acquisite ad ingrandimenti maggiori.

Le micrografie mostrano come le deposizioni non contenenti Carbon Black siano caratterizzate dalla presenza di particelle grandi, parzialmente sinterizzate e un film disomogeneo, che non copre interamente il substrato. La deposizione contenente Carbon Black, invece, risulta più omogenea con le particelle di carbone, avente granulometria molto più fine, che vanno a ricoprire quelle di CCTO, di dimensioni maggiori, riconoscibili per confronto con le morfologie dei campioni in polvere. Tuttavia anche questa tipologia di film presenta una distribuzione delle particelle non omogenea con la superficie del substrato di FTO, chiaramente visibile in alcune parti.

La disomogeneità dei film è dovuta sia al fatto di avere polveri micrometriche che non permettono la creazione di una sospensione stabile in EtOH, sia al metodo di deposizione manuale (scarsa riproducibilità).

3.3.2 Caratterizzazioni elettrochimiche

Ogni tipologia di elettrodo è stata caratterizzata elettrochimicamente tramite analisi di voltammetria ciclica (CV) e spettroscopia ad impedenza elettrica (EIS). In entrambe le analisi sono stati utilizzati un elettrodo a calomelano saturo (SCE) come elettrodo di riferimento e un elettrodo a foglio di Pt come contro elettrodo, immersi in una soluzione elettrolitica 1 mM di $K_3Fe(CN)_6$ in KCl 0.1 M (elettrolita di supporto), a temperatura ambiente.

3.3.2.1 Voltammetria Ciclica

Durante l'analisi i voltammogrammi sono stati acquisiti, per tipologia ogni elettrodo, a tre diverse velocità di scansione, 10, 50, 100 mV/s. I campioni sono stati poi confrontati con il solo FTO e con una deposizione sullo stesso substrato a base di Nafion e Carbon Black (come riferimenti) per valutarne le interazioni con l'elettrolita e paragonarli ai voltammogrammi degli elettrodi contenenti anche il CCTO (Figura 3.25).

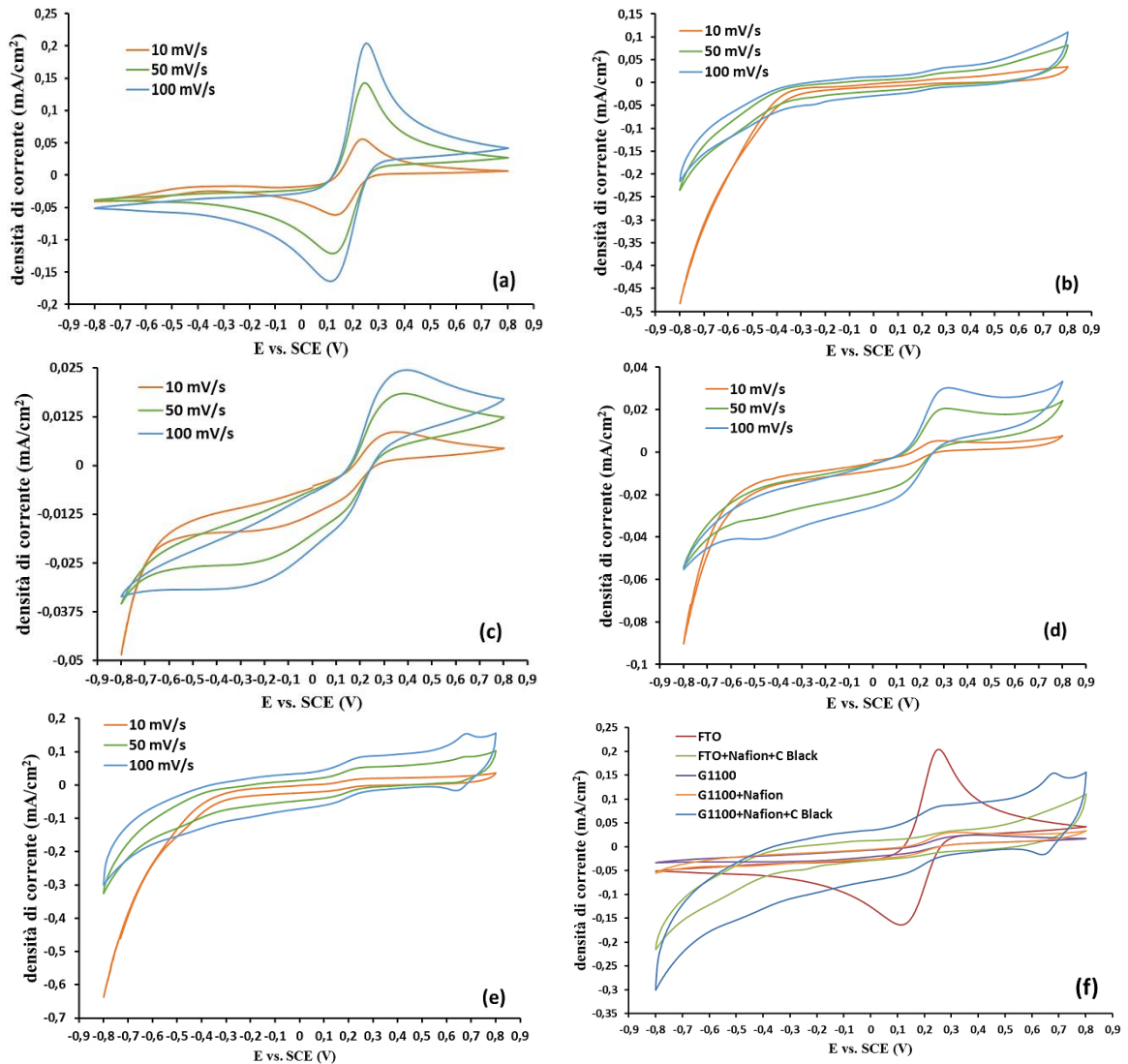


Figura 3.25: Voltammogrammi delle diverse composizioni delle deposizioni a base di CCTO su FTO delle correnti prodotte: (a) FTO; (b) EtOH+Nafion+Carbon Black; (c) G1100; (d) G1100+Nafion; (e) G1100+Nafion+Carbon Black; (f) Voltammogrammi di confronto di tutti i campioni, compresi i riferimenti, acquisiti a 100 mV/s.

Le Figure 3.25a-e mostrano che all'aumentare della velocità di scansione corrisponde un incremento delle correnti faradiche prodotte. Si può inoltre osservare come la forma delle curve di voltammetria sia diversa a seconda del campione, in particolare rispetto al solo FTO di riferimento; ciò è influenzato, infatti, dalle caratteristiche del materiale e dalla morfologia superficiale del film depositato. In particolare è evidente come voltammogrammi relativi a deposizioni senza Carbon Black (Figure 3.25c e Fig.3.25d) presentino forme simili a quelle del riferimento di FTO a causa probabilmente della maggiore interazione dello stesso substrato con l'elettrolita con cui è a contatto.

Andamenti differenti si ottengono invece per le deposizioni contenenti Carbon Black in quanto in questo caso i voltammogrammi ottenuti hanno forme differenti rispetto ai precedenti e simili tra loro a causa dell'effetto combinato del Carbon Black e del CCTO (Figure 3.25b e 3.25e).

Per confrontare i sistemi di costruzione degli elettrodi in termini di intensità di correnti prodotte sono stati considerati i voltammogrammi acquisiti a 100 mV/s (Figura 3.25f). Da tale grafico (se si esclude il riferimento di FTO), le correnti prodotte maggiori si hanno con l'elettrodo costituito da G1100+Nafion+Carbon Black. Tale risultato è in accordo con quanto atteso, poiché il Carbon Black è un materiale molto conduttivo. Ponendo l'attenzione sui voltammogrammi relativi a quest'ultimo campione, si osservano due serie di picchi, una coppia in corrispondenza di 0.1-0.2 V e una seconda coppia a 0.6-0.7V. La prima coppia di picchi potrebbe essere attribuita all'interazione del Nafion e del Carbon Black con l'elettrolita, in quanto sono presenti anche nei voltammogrammi della deposizione di riferimento che non contiene il CCTO (Fig. 3.25b), mentre la seconda coppia di picchi potrebbe essere data dall'interazione del CCTO con l'elettrolita. Se si trattasse di picchi faradici, si potrebbe affermare che le reazioni di ossidazione e riduzione richiedano potenziali maggiori (più positivi) per la presenza del CCTO e che quindi siano rese maggiormente difficoltose a causa della bassa conducibilità del materiale.

3.3.2.2 Spettroscopia ad impedenza elettrica (EIS)

Gli stessi elettrodi sono stati anche testati tramite analisi di impedenza elettrica (EIS) per individuare il sistema con la maggior capacità di condurre elettroni, tramite la costruzione e l'interpretazione dei diagrammi di Nyquist (Figura 3.26). Le analisi sono state condotte a potenziale 0 V, utilizzando la stessa soluzione elettrolitica della voltammetria ciclica.

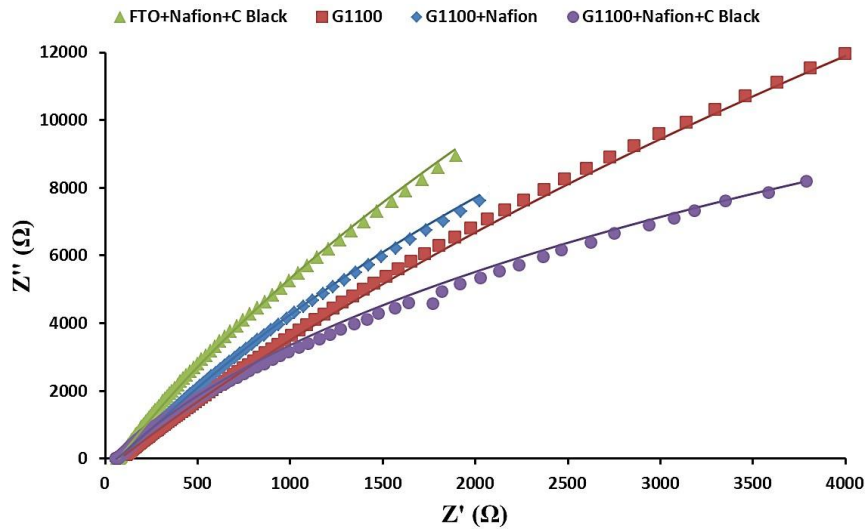


Figura 3.26: Diagramma di Nyquist e relativi fitting per i campioni di CCTO.

Allo scopo di ricavare le caratteristiche elettriche ed elettrochimiche degli elettrodi testati, i dati sperimentali EIS sono stati fittati utilizzando circuito equivalente in Figura 3.27:

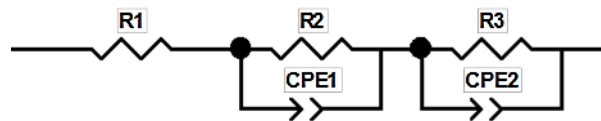


Figura 3.27: Circuito equivalente utilizzato per fittare i diagrammi di Nyquist degli elettrodi composti a base di CCTO.

Dove R1 rappresenta le resistenze elettriche legate ai contatti metallici, alla conducibilità del substrato e del materiale depositato sopra di esso; dipende pertanto dall'adesione del film sul substrato; R2 e R3 rappresentano le resistenze al trasferimento di carica legato allo scambio di elettroni all'interfaccia elettrodo/elettrolita, mentre CPE1 e CPE2 rappresentano due elementi che descrivono la capacità di accumulo di cariche sul doppio strato elettrico. In Tabella 3.7 Vengono riportati i valori ottenuti per R1 e R2.

Tabella 3.7: Valori di R1 e R2 ottenuti dall'analisi EIS per tutte le tipologie di elettrodi composti a base di CCTO.

Campione	R1 (Ω)	R2 (Ω)
FTO+ Nafion+C Black	64	160'000
G1100	80	228'700
G1100+Nafion	70	120'782
G1100+Nafion+C Black	58	35'347

I valori di R1 risultano pressoché paragonabili fra loro, tuttavia i valori di resistenza minore si riscontrano negli elettrodi che contengono Carbon Black, pertanto tale elemento comporta una maggiore adesione del substrato.

I valori più rilevanti sono comunque quelli relativi a R2, poiché rappresentano le resistenze che si hanno all'interno del film, quindi la conducibilità del film stesso. Le resistenze minori si riscontrano nell'elettrodo che contiene CCTO, Carbon Black e Nafion, in quanto, in queste condizioni, si ottengono le migliori proprietà di adesione al substrato, grazie al Nafion, e di conducibilità grazie al Carbon Black. Per quanto riguarda un aumento di conducibilità dato dalla presenza di C Black, si tratta di un risultato in accordo con le aspettative, mentre è interessante poter affermare che probabilmente anche il CCTO comporta un vantaggio, in quanto l'elettrodo contenente la stessa deposizione in assenza di CCTO presenta resistenze maggiori.

3.3.3 Caratterizzazione delle proprietà ottiche dei film

Dato che questa tipologia di elettrodi deve essere impiegata in reazioni fotoelettrochimiche sono state valutate anche le proprietà ottiche di trasmissione/assorbimento della luce visibile, nel range di lunghezze d'onda 350-850 nm, tramite sfera integratrice apposita per l'analisi di film e non di polveri.

Dato che i risultati migliori in CV e in EIS sono stati ottenuti per l'elettrodo composto da CCTO+Nafion+Carbon Black, è stato caratterizzato soltanto questo, confrontandolo con la deposizione di riferimento (nella quale sono presenti tutti i componenti ad eccezione del CCTO). I grafici in trasmittanza (T%) in funzione della lunghezza d'onda (nm) sono riportati in Figura 3.28.

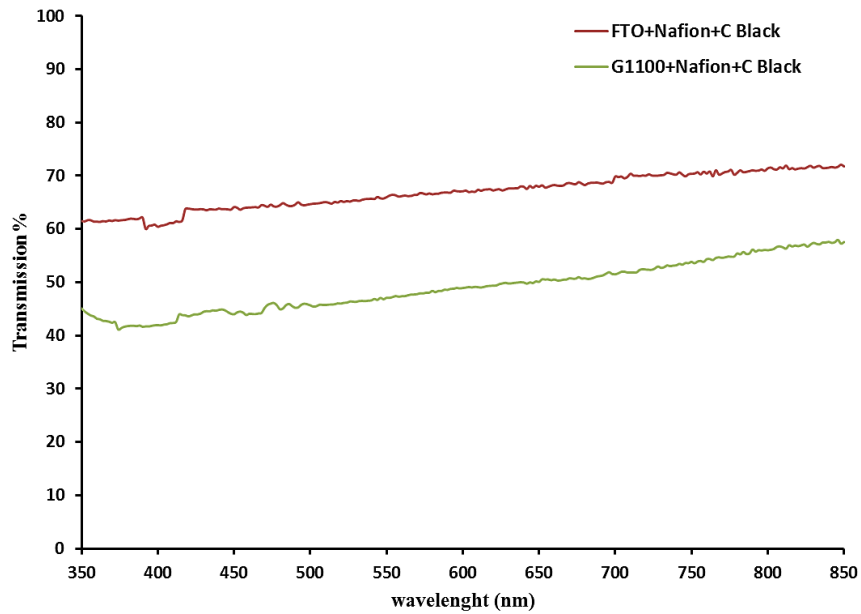


Figura 3.28: Misura delle proprietà ottiche del film a base di EtOH+Nafion+G1100+C Black depositato manualmente su FTO.

Confrontando lo spettro del campione con quello di un elettrodo di FTO su cui sono stati depositati solo Nafion e Carbon Black, non si osservano particolari differenze, ovvero non sono visibili flessi relativi all'assorbimento del CCTO, riscontrabili attorno a 600 nm nelle polveri precedentemente analizzate. Il film a base di CCTO presenta, tuttavia, minore intensità di trasmissione della radiazione. Il film risulta quindi meno trasparente rispetto al riferimento a causa dell'aggiunta di materiale che costituisce solo un ostacolo fisico al passaggio della luce, senza assorbirla.

3.3.4 Variazione del rapporto %wt fra CCTO e Carbon Black

Alla luce dei risultati ottenuti dalle caratterizzazioni precedenti, sono stati compiuti dei test variando il rapporto CCTO/Carbon Black utilizzati per i film composti da CCTO, Nafion e Carbon Black per migliorarne le proprietà di assorbimento. Sono stati quindi costruiti nuovi elettrodi variando questo rapporto dall'iniziale CCTO/Carbon Black = 80/20, fino a 97/3. Le composizioni degli elettrodi costruiti sono riportati in Tabella 3.8.

Tabella 3.8: Composizioni delle deposizioni a base di CCTO e Carbon Black.

		CCTO (G1100)	C BLACK
Riferimento	mg	10	2
	wt%	80	20
Campione 88/12	mg	19	2
	wt%	88	12
Campione 97/3	mg	19	0,5
	wt%	97	3

Le tre tipologie di elettrodi sono stati caratterizzati tramite analisi SEM, CV, EIS ed infine ne sono state valutate le proprietà ottiche tramite acquisizione degli spettri in trasmittanza, analogamente al caso precedente.

3.3.4.1 Analisi SEM

Le micrografie SEM sono state ottenute in condizioni analoghe ai campioni precedenti e con esse sono state valutate omogeneità e morfologia del film (Figura 3.29).

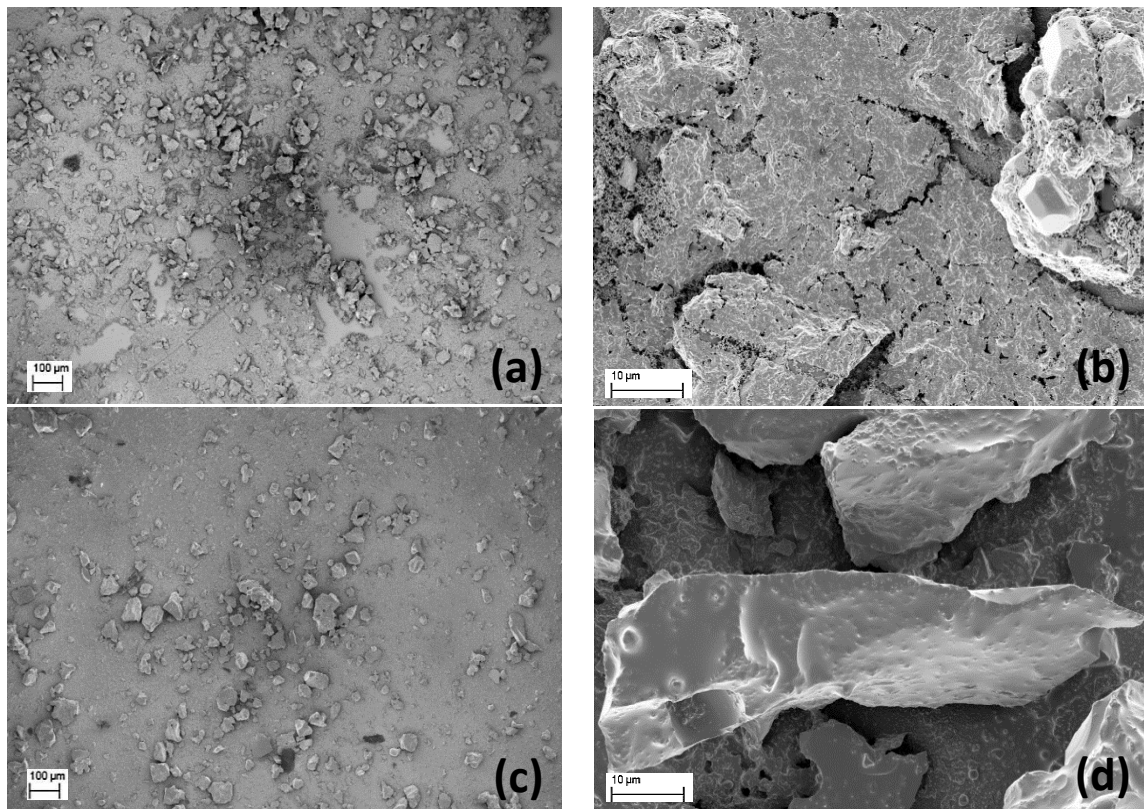


Figura 3.29: Micrografie SEM dei campioni 88/12 (a-b) e 97/3(c-d).

3.3.4.2 Voltammetria ciclica (CV)

Le analisi di CV sono state condotte in condizioni analoghe ai campioni precedenti, acquisendo prima voltammogrammi a diverse velocità di scansione per poi confrontare, le curve acquisite a 100 mV/s (Figura 3.30).

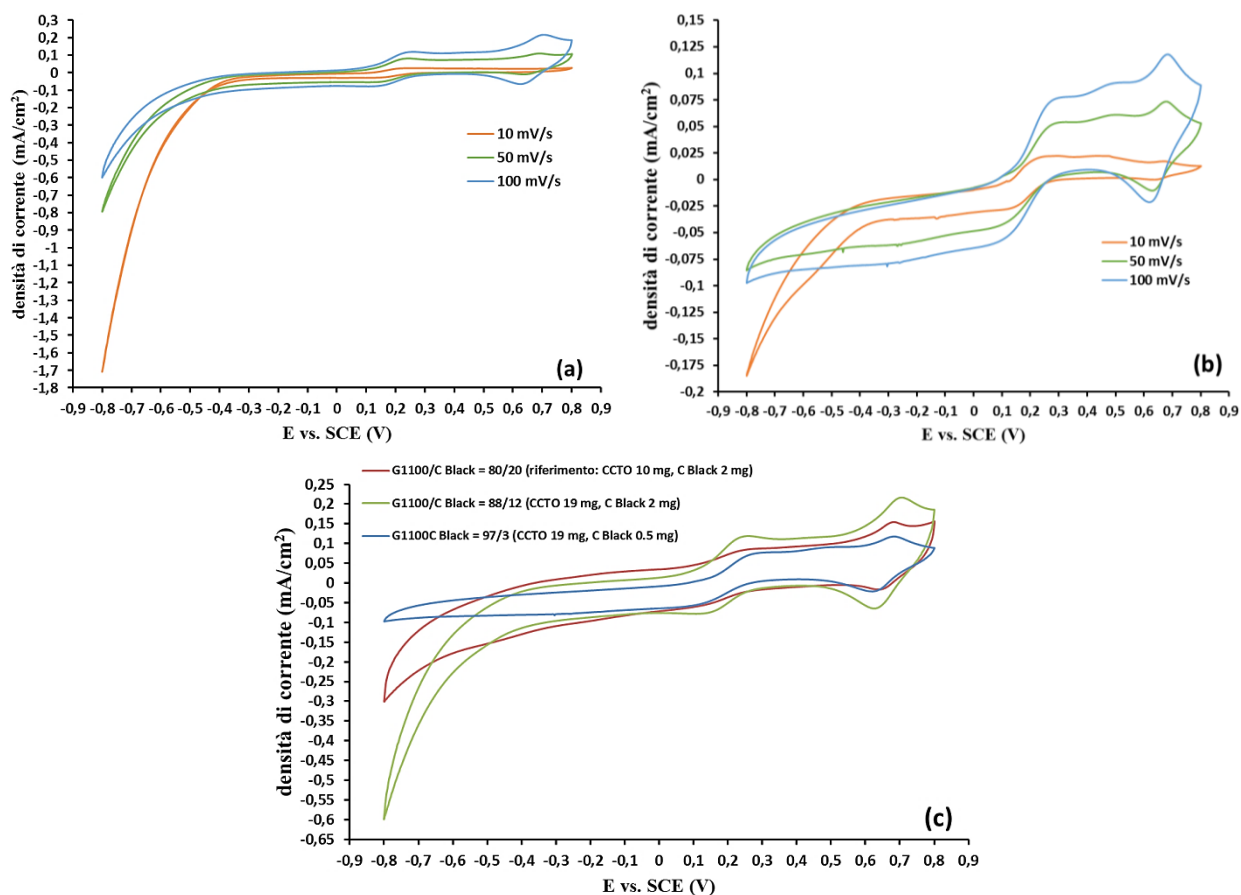


Figura 3.30: Voltammogrammi dei campioni 88/12 (a) e 97/3 (b) acquisiti a diverse velocità di scansione e loro confronto con il campione 80/20 a 100 mV/s (c)

Le forme dei voltammogrammi sono simili per tutti i e tre i campioni e le maggiori correnti prodotte si hanno, sia in ossidazione sia in riduzione, per il campione 88/12, il quale contiene il maggior quantitativo di Carbon Black in accordo con quanto atteso e già verificato con i precedenti elettrodi compositi. La reazione di ossidoriduzione dell'elettrolita avviene per tutti e tre i campioni a potenziale pari a 0.6-0.7 V, mentre gli altri picchi possono essere relativi alle interazioni del Nafion e del Carbon Black con l'elettrolita stesso o ad assorbimenti sulla superficie del film depositato.

3.3.4.3 Spettroscopia ad impedenza elettrochimica (EIS)

Anche le analisi EIS sono state condotte in condizioni analoghe alle precedenti ed è stato utilizzato lo stesso circuito equivalente (Figura 3.27) per fittare i punti dei diagrammi di Nyquist (Figura 3.31). Sono stati quindi calcolati i valori di R1 ed R2, riportati in Tabella 3.9.

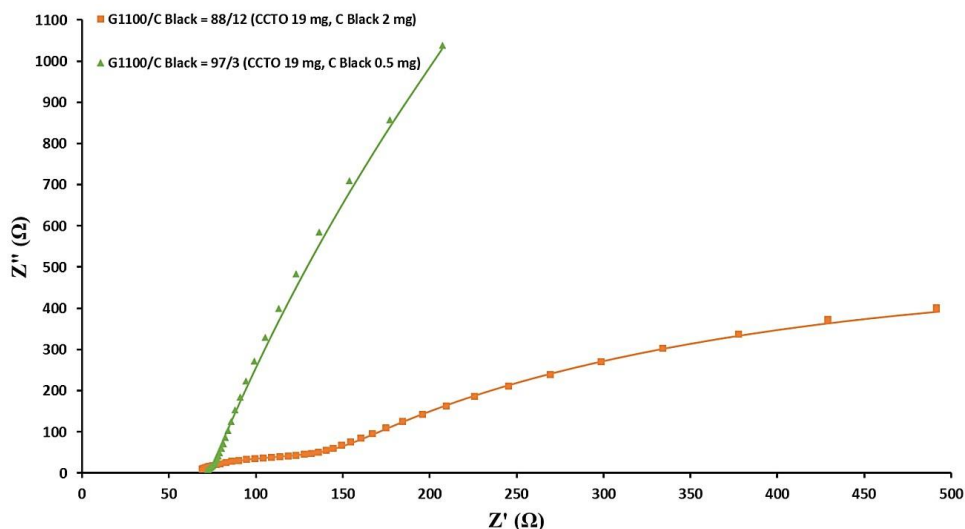


Figura 3.31: Diagrammi di Nyquist dei campioni 88/12 (curva quadrati arancioni) e 97/3 (curva triangoli verdi).

Tabella 3.9: Valori di resistività degli elettrodi contenenti diversi rapporti % wt fra CCTO e Carbon Black.

CAMPIONE	R1 (Ω)	R2 (Ω)
88/12	63	1'182
97/3	73	53'572

I risultati EIS mostrano come incrementando il quantitativo di Carbon Black (tra 0.5 e 2 mg) le resistenze al trasferimento di carica R2 diminuiscano, così come anche R1, legate alle connessioni elettriche, resistenza del substrato e conducibilità dell'elettrodo. In accordo con i risultati ottenuti dalla CV, dall'analisi EIS viene messo in evidenza come il campione contenente 19 mg di CCTO e 2 mg di C Black sia il meno resistivo rispetto al trasporto di elettroni, a causa della maggiore quantità di materiale conduttivo (Carbon Black).

3.3.4.4 Misura delle proprietà ottiche dei film

Dei nuovi elettrodi sono state misurate quindi le proprietà ottiche di trasmittanza (T%) per valutare l'assorbimento di luce visibile. L'analisi è stata condotta nel range di lunghezze d'onda comprese fra 350 nm e 850 nm. I grafici di Trasmittanza in funzione della lunghezza d'onda (nm) sono riportati in Figura 3.32.

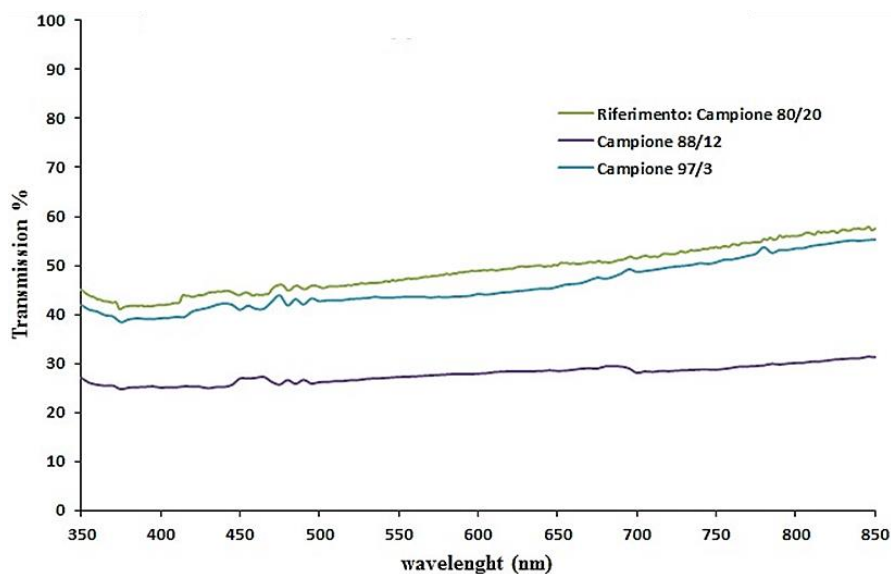


Figura 3.32: Proprietà ottiche di trasmissione/assorbimento della luce da parte degli elettrodi contenenti diversi rapporti % wt fra CCTO e Carbon Black rispetto al riferimento (campione 80/20).

Il film più trasparente risulta essere quello di riferimento, in quanto ha l'intensità di T% più elevata. Aumentando la quantità di CCTO a 19 mg e mantenendo costante quella del Carbon Black rispetto a riferimento (campione 88/12), il film diventa meno trasparente, senza presentare flessi di assorbimento. Questi risultati possono essere attribuiti alla presenza di Carbon Black, materiale non assorbente che ricopre le particelle di CCTO, che quindi blocca le capacità di assorbimento di luce Visibile caratteristico del CCTO. Tuttavia, nonostante aumenti l'intensità di T% non si osservano processi di assorbimento, quindi gli elettrodi non possiedono le proprietà ottiche desiderate per applicazioni foto-elettrochimiche.

3.4 Elettrodi base di CCTO tramite deposizione serigrafica

Per ottenere film più omogenei e riproducibili e aventi, quindi, migliori proprietà ottiche ed elettriche, sono stati preparati due inchiostri serigrafici basandosi su una formulazione ISTEK precedentemente ottimizzata per l'impiego in celle solari, riportata in Tabella 3.10.

Tabella 3.10: Formulazione inchiostro serigrafico ISTEK a base di TiO₂ per celle solari

Materiali	Wt%	V%	Asup [m²/g]
TiO₂ (P25)	26,7	6,66912	50,00
Terpineolo	69,9	89,7468	
Disp. AL	0,45	0,61114	
EC 46	1,2	1,26675	
Glycerol	1,75	1,70617	
Tot.	100	100	

Per la preparazione di tali inchiostri, sono state utilizzate le polveri macinate 6h e 20 minuti di CCTO (GM1100) e macinate 7 giorni (GM1100-7g) in modo da avere aree superficiali adeguate alla preparazione di un inchiostro serigrafico. Le composizioni dei due inchiostri relative ai due diversi sistemi sono riportate nelle Tabelle 3.11 e 3.12.

Tabella 3.11: Formulazione inchiostro serigrafico a base di GM1100.

Materiali	Wt%	V%	Asup [m²/g]
GM1100	26,81	6,49	5,00
Terpineolo	70,19	90,45	
Disp. AL	0,046	0,06	
EC 46	1,20	1,28	
Glycerol	1,76	1,72	
Tot.	100,00	100,00	

Tabella 3.12: Formulazione inchiostro serigrafico a base di GM1100-7g.

Materiali	Wt%	V%	Asup [m²/g]
GM1100-7g	26,69	6,45	57,19
Terpineolo	69,87	89,90	
Disp. AL	0,494	0,67	
EC 46	1,20	1,27	
Glycerol	1,75	1,71	
Tot.	100,00	100,00	

Una volta depositati sui substrati di vetro FTO, gli inchiostri sono stati sottoposti ad un trattamento termico di sinterizzazione in forno (aria, pressione atmosferica a 550 °C x 1h) per favorire l'adesione al substrato stesso ed eliminare le ultime tracce di organico. Gli elettrodi sono stati caratterizzati tramite analisi XRD, morfologicamente tramite micrografie SEM e analisi profilometrica, in termini di proprietà ottiche, calcolo del band gap, ed elettrochimiche tramite voltammetria ciclica (CV) e spettroscopia ad impedenza elettrochimica (EIS).

3.4.1 Analisi XRD

L'acquisizione degli spettri XRD dei film serigrafici a base di CCTO (e relativo confronto con il substrato FTO) ha reso possibile l'osservazione della purezza della fase e la formazione di eventuali altre fasi. Gli spettri sono riportati in Figura 3.33.

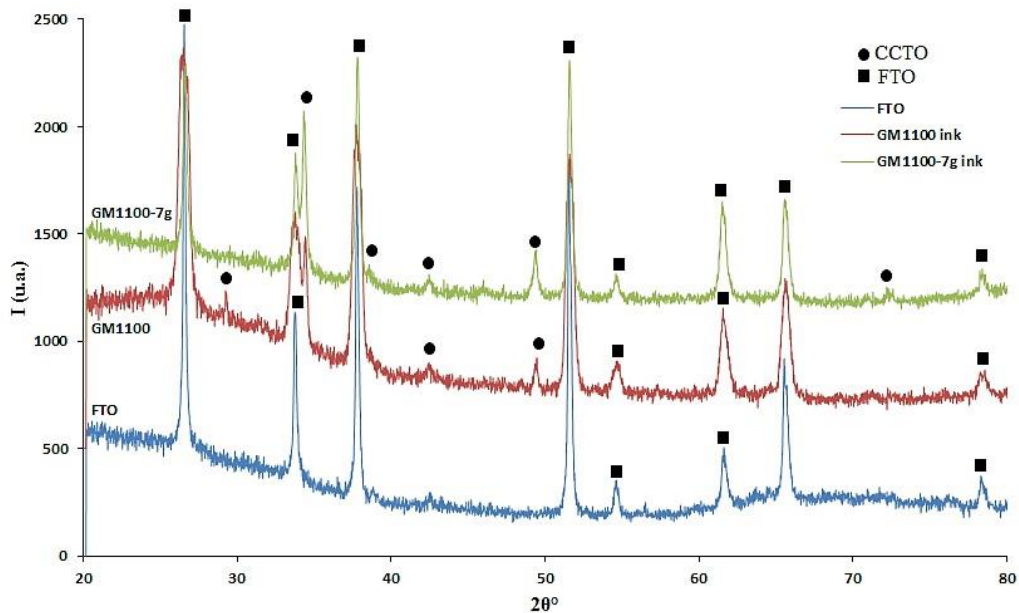


Figura 3.33: Spettri XRD degli elettrodi a base di solo CCTO depositati serigraficamente su substrati di FTO.

Entrambi gli spettri XRD relativi agli inchiostri serigrafici mostrano picchi appartenenti ad un'unica fase di CCTO e al substrato, in quanto il film depositato è troppo sottile affinché la radiazione penetri solamente quest'ultimo, senza rilevare l'FTO. Risultano inoltre sovrapponibili segno che apparentemente non si riscontra alcuna modifica della fase indotta dal processo di macinazione. La preparazione dell'inchiostro e il trattamento termico subito dal film per farlo aderire al substrato,

non hanno quindi influito sulla purezza della fase di CCTO. Tutti e tre gli spettri si presentano rumorosi e con picchi allargati in quanto l'FTO presenta una componente amorfa e le particelle che hanno subito il processo di macinazione sono di dimensione inferiore rispetto a quelle tal quali.

3.4.2 SEM

La morfologia e l'omogeneità dei film sono state valutate, in prima istanza, tramite analisi SEM. Le micrografie ottenute sono riportate in Figura 3.34.

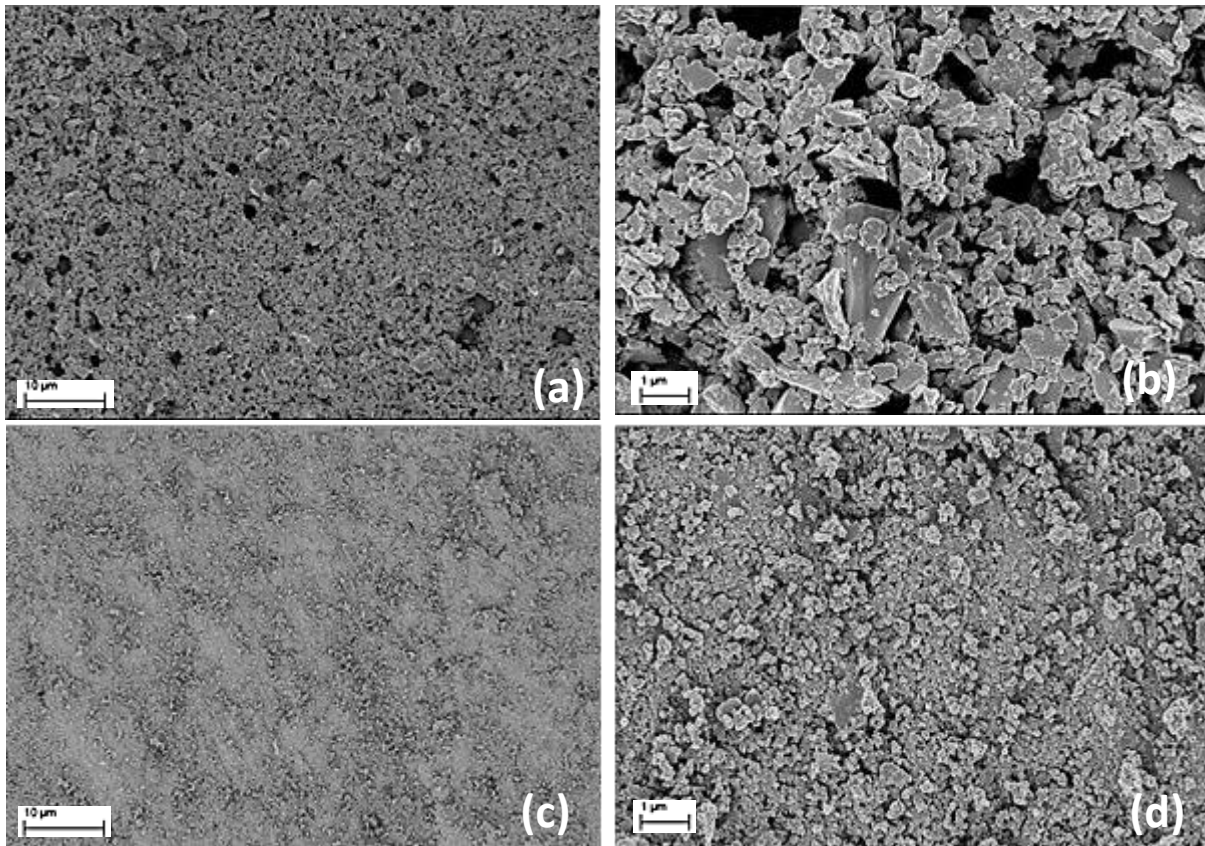


Figura 3.34: Micrografie SEM dei film a base di CCTO depositati serigraficamente su FTO. (a), (b) GM1100; (c), (d) GM1100-7g.

Le micrografie mostrano film più omogenei rispetto a quelli ottenuti per deposizione manuale. Inoltre è evidente anche il diverso effetto della macinazione: il campione GM1100-7g, ottenuto con polveri macinate per sette giorni, risulta più omogeneo e contiene meno difetti, nonché particelle di dimensioni minori, rispetto al campione GM1100, macinato per circa 6h. L'elevata area superficiale delle polveri di GM1100-7g, oltre 10 volte maggiore

rispetto al campione GM1100, ha permesso di ottenere, infatti, un inchiostro con proprietà meccaniche e fisiche migliori, ottenendo una buona adesione al substrato dopo trattamento termico.

3.4.3 Analisi profilometrica

L'analisi profilometrica dei film ha permesso di valutare più accuratamente l'omogeneità degli stessi, nonché il loro spessore. I risultati dell'analisi sono rappresentati in Figura 3.35.

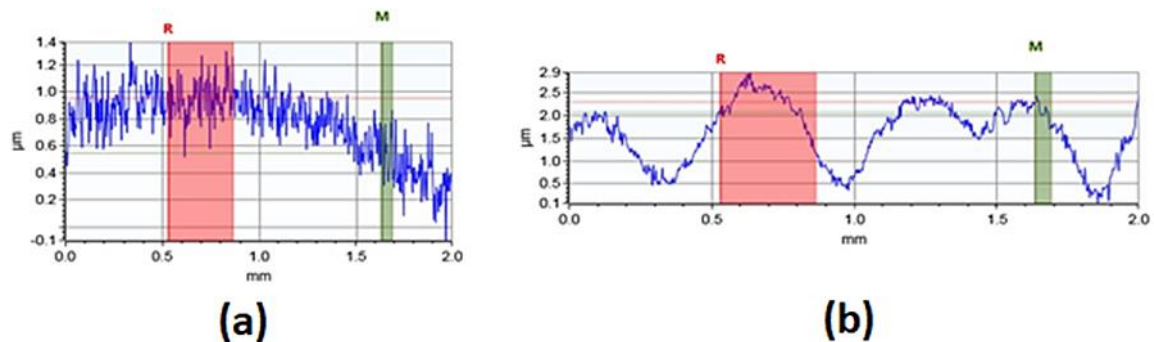


Figura 3.35 Risultati ottenuti dall'analisi profilometrica dei film serigrafici in termini di omogeneità e spessore. (a) GM1100; (b) GM1100-7g.

L'analisi profilometrica indica contrariamente a quanto osservato nelle analisi SEM, una maggiore un'informità per il film ottenuto dalla polvere GM1100, macinata 6h. Le differenze tra i campioni preparati sono osservabili anche tramite immagini fotografiche riportate in Figura 3.36. Questo dimostra come, sebbene a livello micrometrico i film ottenuti con GM1100-7g siano più omogenei, l'inchiostro serigrafico abbia bisogno di un' ulteriore processo di ottimizzazione che permetta di adeguatamente ricoprire aree maggiori. Questo è sicuramente imputabile ad una non perfetta dispersione della polvere e ad un non adeguato bilanciamento tra i componenti organici dell'inchiostro per questa polvere.

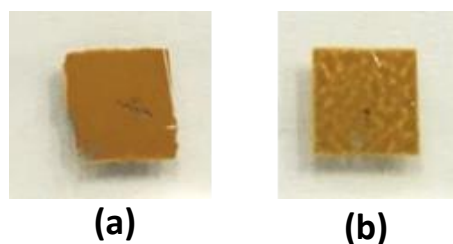


Figura 3.36: Aspetto dei film serigrafici dopo deposizione e trattamento termico di sinterizzazione; (a) GM1100, (b) GM1100-7g.

Tramite analisi profilometrica è stato calcolato anche lo spessore medio dei film. Il film GM1100 presenta uno spessore medio di circa 2 μm , mentre il campione GM1100-7g di circa 5 μm . Questi elettrodi saranno quindi caratterizzati dal punto di vista ottico ed elettrochimico allo scopo di osservarne le relative proprietà.

3.4.4 Misura delle proprietà ottiche dei film

L'analisi in Trasmittanza è stata condotta nelle stesse condizioni utilizzate in precedenza, attraverso sfera integratrice. In Figura 3.37 si riportano i grafici di trasmittanza (T%) in funzione della lunghezza d'onda (nm), confrontando gli spettri dei film anche con quello del campione 80/20 analizzato in precedenza (contenente 10 mg di CCTO non macinato e 2 mg di Carbon Black), essendo il più trasparente.

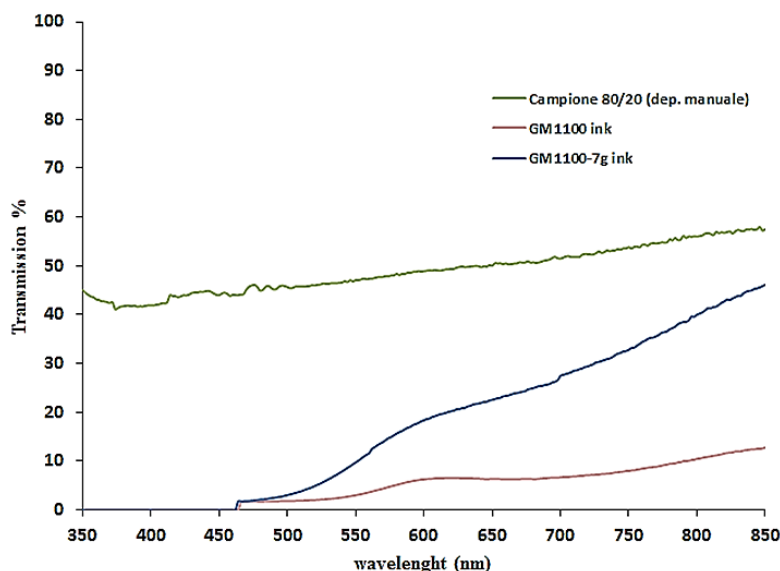


Figura 3.15: Spettri in Trasmittanza relativo al confronto dei campioni preparati tramite serigrafia oppure deposizione manuale.

Le forme degli spettri corrispondenti ai due inchiostri appaiono diverse da quelle ottenute per le altre tipologie di elettrodi: sono infatti evidenti flessi relativi ad assorbimento di radiazione elettromagnetica, assenti nello spettro del campione 80/20. Quindi, i film preparati tramite serigrafia sono in grado di assorbire luce nel range del visibile come ci si dovrebbe aspettare dalle proprietà del CCTO. In definitiva, tali elettrodi presentano proprietà adatte alla loro applicazione in celle foto-elettrochimiche. I film serigrafici risultano meno trasparenti rispetto a quello da deposizione manuale, ma ciò è dovuto solamente allo spessore maggiore del film stesso. Si può inoltre osservare che il film GM1100-7g sia più trasparente a causa di

una maggiore disomogeneità della superficie come evidente da Figura 3.35. Dalle curve precedenti è stato quindi possibile calcolare il band gap dei film e confrontarlo con quello ottenuto sulle polveri utilizzate nella formulazione degli inchiostri. Per tale calcolo è stata applicata l'equazione di Tauc, analogamente alle polveri, sostituendo il coefficiente di assorbimento α con l'assorbanza (A) dei film, ottenuta sfruttando la relazione che sussiste fra quest'ultima e la trasmittanza (3.2)^[12]:

$$A = -\log_{10}(T/100) \quad (3.2)$$

I grafici di Tauc per il calcolo del band gap sono riportati in Figura 3.38, mentre i valori ottenuti (per $y=0$ nell'equazione) sono riportati in Tabella 3.13, dove sono anche stati confrontati con i valori ottenuti sulle rispettive polveri.

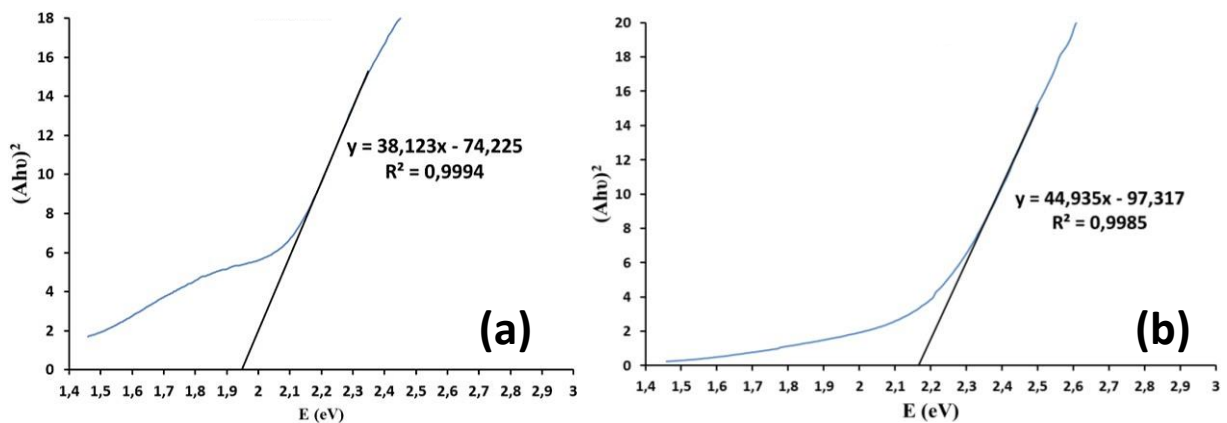


Figura 3.38: Tauc plot per il calcolo del band gap dei film serigrafici: (a) GM1100, (b) GM1100-7g.

Tabella 3.13: Valori di band gap dei film serigrafici a base di CCTO confrontati con quelli delle rispettive polveri.

CAMPIONE	E_g ink (eV)	E_g polvere (eV)
GM1100	1,94	2,28
GM1100-7g	2,17	2,33

I valori di band gap (E_g) ottenuti per i film risultano leggermente diversi da quelli delle rispettive polveri, in particolare per quanto riguarda il campione macinato per un tempo inferiore, in quanto da una valore iniziale per la polveri pari a 2.28 eV si ottiene un valore minore (1.94 eV). Il valore ottenuto per il campione GM1100-7g, invece, si discosta meno da quello ottenuto per la polvere. Tali differenze sono dovute al fatto che le proprietà ottiche di un film, come ad esempio il band gap, sono

influenzate anche dalle proprietà morfologiche del film stesso (considerando soprattutto l'interazione tra la superficie del film e la luce incidente su di essa), non solo dal tipo di materiale. In conclusione le differenze di E_g sono dovute alla forma con cui lo stesso materiale è analizzato (polvere o film).

3.4.5 Caratterizzazioni elettrochimiche

Gli elettrodi serigrafici sono stati successivamente caratterizzati tramite CV ed EIS per valutare le proprietà di conducibilità elettrica dei film. Le condizioni delle analisi sono analoghe a quelle precedenti.

3.4.5.1 Voltammetria ciclica (CV)

La voltammetria ciclica ha permesso di confrontare le correnti prodotte da entrambi i film serigrafici nelle medesime condizioni e di confrontare tali risultati con quelli ottenuti con il film da deposizione manuale più efficiente (G1100+Nafion+Carbon Black). I voltammogrammi ottenuti alle tre diverse velocità di scansione scelti sono riportati in Figura 3.39.

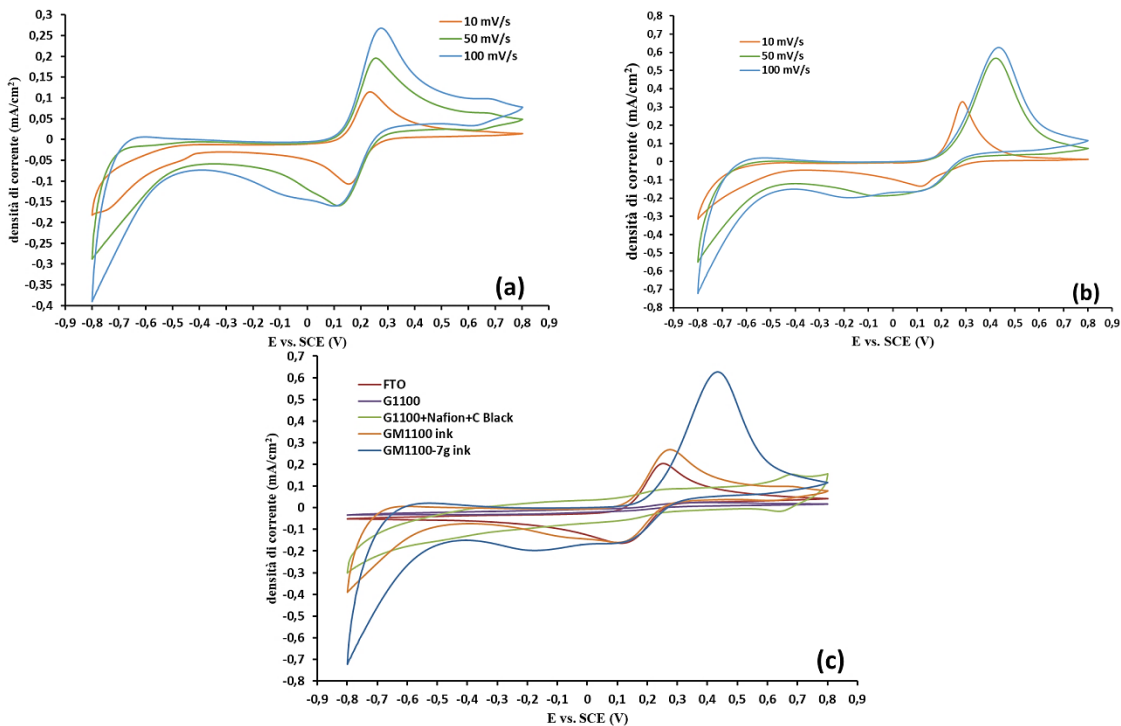


Figura 3.39: Voltammogrammi dei film serigrafici a base di CCTO: (a) GM1100, (b) GM1100-7g. (c) Voltammogrammi di confronto dei diversi campioni ottenuti con velocità di scansione pari a 100 mV/s.

Le forme dei voltammogrammi ottenuti sono simili a quelle del riferimento di solo FTO (vedi Figura 3.25) in ossidazione, mentre, in riduzione, risultano più simile agli elettrodi contenenti CCTO (FTO+G1100). Il campione GM1100 presenta picchi probabilmente relativi a processi di adsorbimento fra 0.6 e 0.7 V, simili a quelli presenti nel voltammogramma corrispondente al campione G1100+Nafion+Carbon Black. Entrambi i film depositati serigraficamente producono correnti maggiori rispetto al riferimento di solo FTO+G1100 e ai campioni da deposizione manuale; il campione GM1100-7g produce le correnti più elevate sia in ossidazione (soprattutto) che in riduzione. Da questo punto di vista i film serigrafici sembrano migliori rispetto a quelli ottenuti tramite deposizione manuale; tuttavia ciò può essere dovuto maggiormente al fatto che sul film serigrafico viene depositata una quantità più elevata di materiale capace di produrre corrente. Inoltre, ponendo l'attenzione sul campione GM1100-7g, il quale produce le correnti maggiori, si osserva uno spostamento dei picchi faradici verso potenziali più positivi indice di una maggiore difficoltà di trasferimento di cariche a causa delle sovratensioni prodotte.

3.4.5.2 Spettroscopia ad impedenza elettrochimica (EIS)

L'analisi EIS ha permesso di valutare con maggior precisione la conducibilità dei film serigrafici, tramite la costruzione dei relativi diagrammi di Nyquist, i cui punti sono stati nuovamente fittati basandosi sul circuito equivalente riportato in Figura 3.27. Tale diagramma è riportato in Figura 3.40, mentre i valori di R1 e R2 in Tabella 3.14.

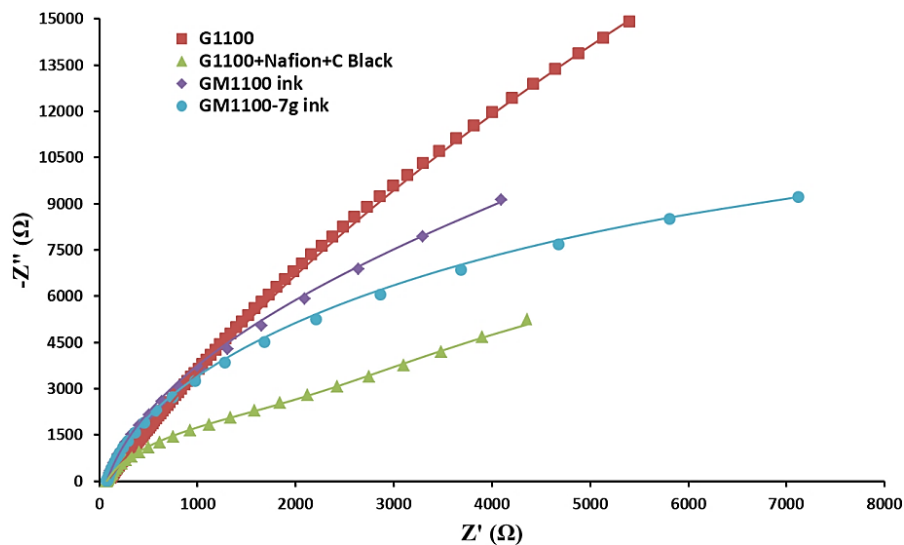


Figura 3.40: Diagrammi di Nyquist degli elettrodi preparati manualmente e quelli a base di film serigrafici.

I diagrammi di Nyquist mostra come gli elettrodi da deposizione serigrafica risultino meno resistivi rispetto al riferimento e al campione contenente solo CCTO da deposizione manuale; in particolare, in accordo con i risultati della CV, il campione GM1100-7g risulta meno resistivo di GM1100 al passaggio di elettroni. L'elettrodo meno resistivo rimane essere quello composto da G1100, Nafion e Carbon Black, ottenuto per deposizione manuale, nonostante in CV produca correnti minori, per la presenza di una fase conduttiva e di un agente che promuove l'adesione del film al supporto. E' importante tuttavia sottolineare come solo gli elettrodi prodotti per serigrafia presentano le proprietà ottiche adeguate all'applicazione in celle fotoelettrochimiche, ovvero risultano in grado di assorbire radiazione elettromagnetica, proprietà non presentata dagli elettrodi compositi contenenti CCTO e Carbon Black da deposizione manuale.

Tabella 4: Valori di resistività degli elettrodi a base di CCTO ottenuti per deposizione manuale e serigrafica.

Campione	R1 (Ω)	R2 (Ω)
FTO+EtOH+G1100	80	228'700
FTO+EtOH+G1100+Nafion+C Black	58	35'347
FTO+GM1100 ink	77	85'634
FTO+GM1100 ink 7g	76	46'151

La minore resistenza all'interno del film si ha per il campione da deposizione manuale contenente il Carbon Black, mentre le resistenze tra film e substrato risultano pressoché paragonabili per tutti i campioni. Ciò è dovuto al fatto che è presente un elemento molto conduttivo, ovvero il Carbon Black. Per quanto riguarda i film serigrafici, si ha la minore resistenza R2 per il campione GM1100-7g rispetto al GM1100 confermando i risultati ottenuti in precedenza nelle analisi CV. Alla luce dei risultati ottenuti dall'analisi EIS e CV, si è deciso di continuare a lavorare su elettrodi costruiti per deposizione serigrafica in quanto sono le uniche tipologie di elettrodi in grado di assorbire luce e quindi utilizzabili in una cella foto-elettrochimica. Inoltre si tratta di una tecnica semplice e riproducibile, tramite la quale si ottengono film omogenei a con buone proprietà meccaniche. Tramite serigrafia infatti si ha maggior controllo sulla quantità, sulla morfologia e sullo spessore del film depositato. Pertanto gli elettrodi ottenuti dalle polveri drogate Fe(III) precedentemente selezionate per continuare lo studio, sono stati costruiti tramite serigrafia.

3.5 Elettrodi base di CCTO dopato Fe(III) per deposizione serigrafica

Avendo verificato che la serigrafia permette di ottenere elettrodi con le proprietà adeguate per applicazioni foto-elettrochimiche, si è deciso di utilizzare la stessa tecnica per ottenere elettrodi a base di CCTO dopato Fe(III) sia sul sito A' sia sul sito B. In base ai risultati ottenuti sulle polveri sono stati scelti i campioni contenenti, rispettivamente, concentrazioni molari di Fe pari a 0.1 per il sito A' e 0.015 per il sito B. Dopo la sintesi le polveri sono state macinate 7 giorni, dato che i migliori risultati sui film serigrafici sono stati ottenuti sul film derivante da polvere macinata per tale tempo. Per l'ottimizzazione e la comprensione delle proprietà degli inchiostri, le polveri utilizzate sono state precedentemente caratterizzate tramite XRD, SEM, BET e sfera integratrice per il calcolo del band gap. Di seguito si riportano i risultati di tali analisi. In Figura 3.41 si riportano gli spettri XRD relativi alle polveri drogate Fe e macinate, confrontandole con il campione di solo CCTO macinato nelle stesse condizioni.

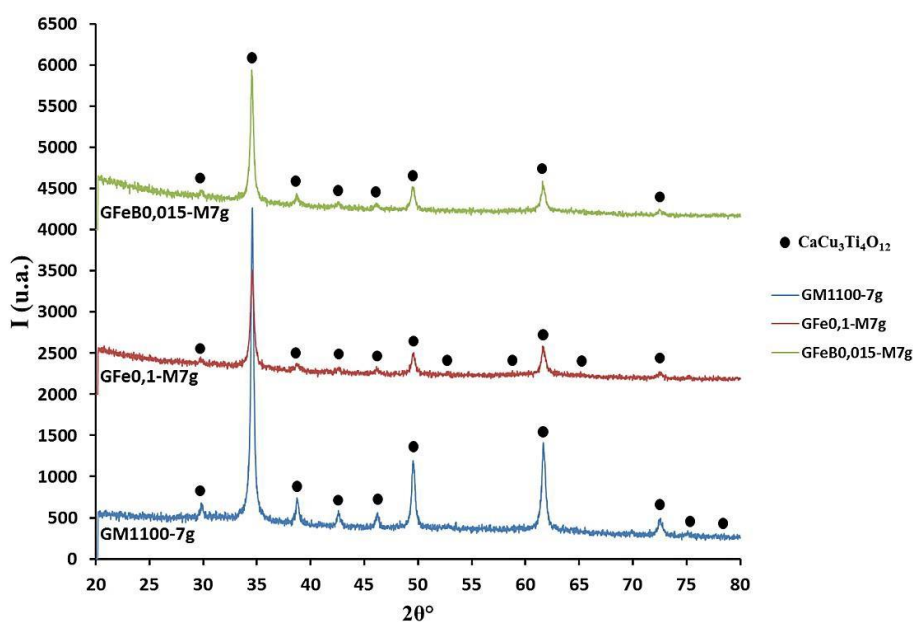


Figura 3.41: Spettri XRD dei campioni dopati Fe(III) sul sito A' e sul sito B e macinati 7 giorni.

Gli spettri XRD dei campioni macinati mostrano la presenza di un'unica fase di CCTO, analogamente al campione non dopato e macinato nelle stesse condizioni (GM1100-7g). Si osserva inoltre, analogamente alle polveri non macinate, sovrapposibilità dei tre spettri, ovvero non è presente spostamento di picchi dovuto all'incorporazione del Fe nella struttura del CCTO. Gli spettri risultano, infine, più

rumorosi e con picchi allargati rispetto agli analoghi non macinati, ma ciò è dovuto solo alla presenza di particelle di dimensioni inferiori, non ad una perdita di cristallinità, analogamente a quanto già affermato per i campioni puri.

L'analisi BET ha evidenziato valori di superficie specifica maggiori rispetto ai campioni non drogati a causa del trattamento di macinazione a cui sono stati sottoposti (Tabella 3.15).

Tabella 3.15: Valori di superficie specifica delle polveri dopate Fe(III) e macinate 7 giorni.

CAMPIONE	A _{sup} (m ² /g)
GFe0,1-M7g	85,86
GFeB0,015-M7g	79,70

Per il calcolo del band gap delle polveri, per poterlo poi confrontare con quello dei film, sono stati costruiti i relativi Tauc plot (Figura 3.42). I valori di tale parametro sono riportati in Tabella 3.16 .

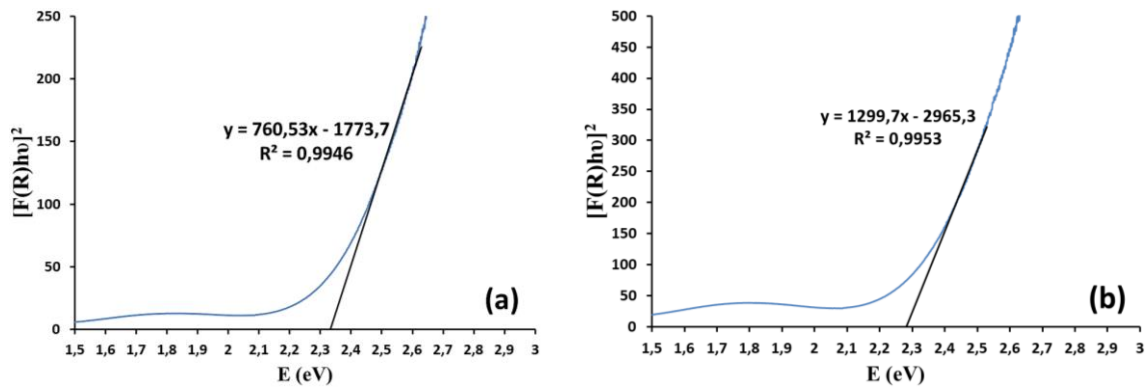


Figura 3.42: Tauc plot per il calcolo del band gap delle polveri dopate Fe(III) e macinate 7 giorni. (a) GFe0.1-M7g; (b) GFeB0.015-M7g.

Tabella 3.16: Valori di band gap dei campioni dopati Fe(III) e macinati 7 giorni.

CAMPIONE	E _g (eV)
GFe0,1-M7g	2,33
GFeB0,015-M7g	2,28

I valori di band gap dei due campioni risultano simili fra loro, mentre si discostano un po' da quello ottenuto sul campione analogo non drogato (GM1100-7g, E_g = 2.78 eV).

Gli inchiostri serigrafici sono stati formulati basandosi sulle composizioni precedenti. Le formulazioni relative agli inchiostri serigrafici a base di CCTO dopato Fe sono riportate nelle Tabelle 3.17 e 3.18. Da questo momento in poi si farà riferimento al campione puro come a CCTO, mentre i campioni dopati sul sito A' e sul sito B verranno nominati semplicemente CCTO-A' e CCTO-B.

Tabella 3.17: Formulazione inchiostro serigrafico a base di CCTO-A'.

Materiali	Wt%	V%	Asup [m²/g]
CCTO-A'	26,61	6,43	85,86
Terpineolo	69,67	89,56	
Disp. AL	0,77	1,05	
EC 46	1,194	1,26	
Glycerol	1,74	1,70	
Tot.	100	100	

Tabella 3.18: Formulazione inchiostro serigrafico a base di CCTO-B.

Materiali	Wt%	V%	Asup [m²/g]
CCTO-B	26,63	6,43	79,70
Terpineolo	69,72	89,63	
Disp. AL	0,716	0,97	
EC 46	1,20	1,26	
Glycerol	1,74	1,70	
Tot.	100,00	100,00	

I film depositati tramite serigrafia su FTO sono stati poi sottoposti allo stesso ciclo di sinterizzazione degli elettrodi precedenti (550 °C x 1h). Gli elettrodi sono stati quindi caratterizzati tramite analisi XRD, morfologicamente tramite micrografie SEM e analisi profilometrica, in termini di proprietà ottiche ed elettrochimiche (voltammetria ciclica (CV), spettroscopia ad impedenza elettrochimica (EIS)). Infine è stato eseguito un confronto tra il riferimento CCTO ed i campioni “dopati” con Ferro attraverso analisi di Mott-Schottky ed anche analisi foto-elettrochimiche tramite voltammetria a scansione lineare (LSV), sia in condizioni di ossidazione, sia in riduzione, in condizioni di buio e di illuminazione tramite simulatore solare.

3.5.1 Analisi XRD

L'analisi XRD ha permesso di valutare la purezza della fase dei due inchiostri applicati tramite serigrafia e di confrontarla con quanto ottenuto con il campione non dopato. Gli spettri ottenuti sono riportati in Figura 3.43.

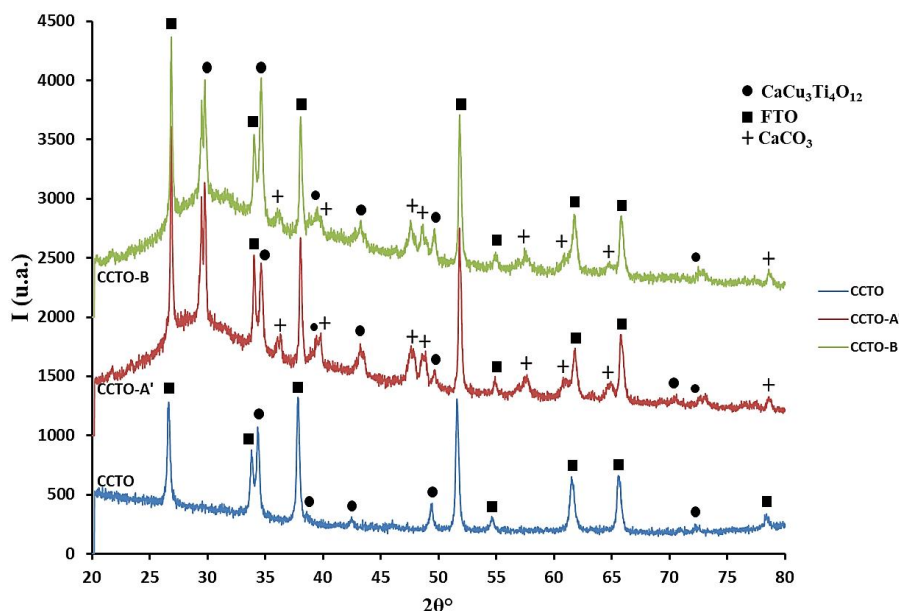


Figura 3.43: Spettri XRD dei film serigrafici a base di CCTO, CCTO dopato Fe(III) sul sito A' e B.

Sovrapponendo gli spettri come in Figura 3.43 sono stati individuati, per sottrazione da quelli già noti attribuibili al substrato di FTO e al CCTO, picchi assegnati alla fase CaCO_3 assenti nello spettro del campione non dopato come evidente da Figura 3.44.

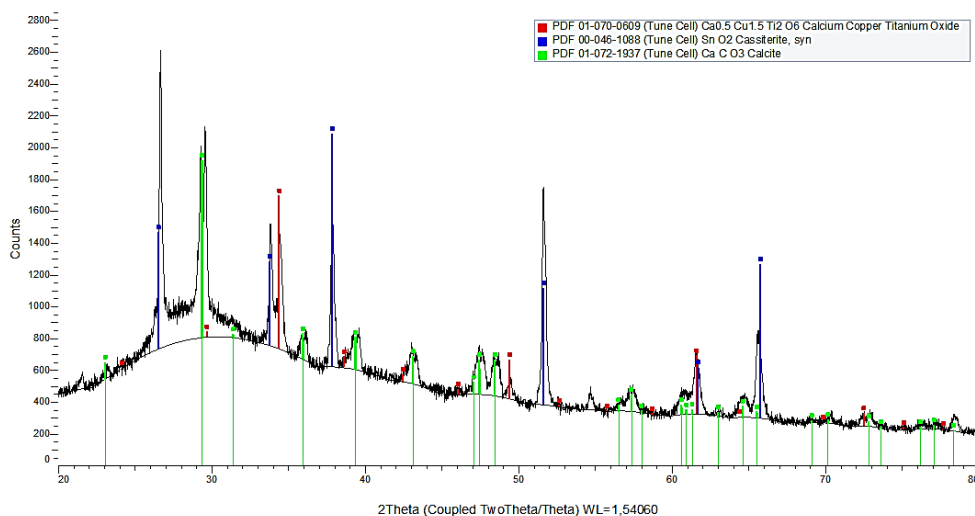


Figura 3.44: Spettro del film a base di CCTO-A' con interpretazione del software che individua la presenza di CaCO_3 oltre alla fase di CCTO ($\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$). Le linee blu corrispondono allo spettro dell'ossido di stagno (SnO_2), ovvero del substrato di FTO; le linee rosse la fase di CCTO e le linee verdi il CaCO_3 .

La presenza di CaCO_3 potrebbe essere dovuta al fatto che nella formulazione degli inchiostri sono presenti composti organici, i quali decompongono ed evaporano durante il trattamento di sinterizzazione dei film a $550\text{ }^\circ\text{C}$, creando un ambiente ricco di anidride carbonica (CO_2). Pertanto si potrebbe ipotizzare che, dato che ciò non avviene per l'inchiostro a base di CCTO, le fasi drogate siano meno stabili e, in tal modo, il calcio presente nella struttura del CCTO sia in grado di reagire con la CO_2 formando il CaCO_3 .

3.5.2 Analisi SEM

L'analisi SEM è stata utilizzata per valutare la morfologia e l'omogeneità dei film. Le micrografie sono riportate in Figura 3.45.

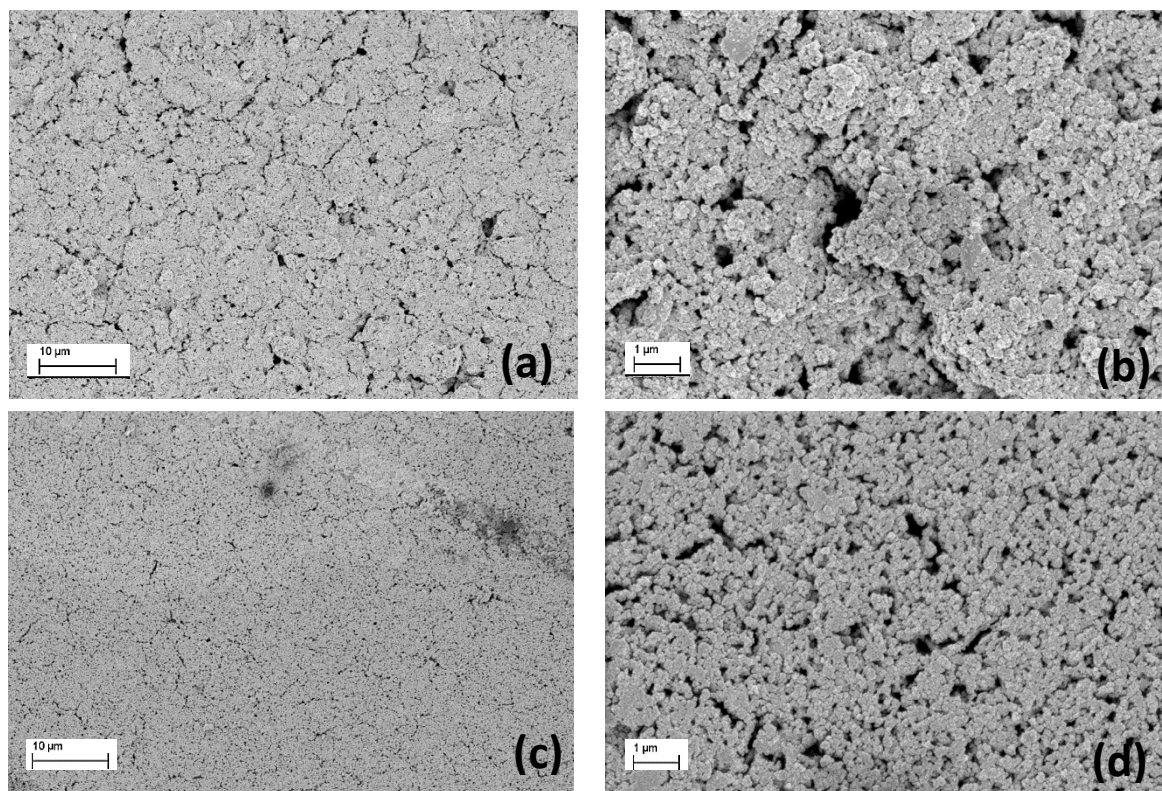


Figura 3.45: Micrografie SEM dei film a base di CCTO dopato sul sito A' (a-b) e sul sito B (c-d).

Le micrografie SEM mostrano film composti da particelle di dimensioni inferiori rispetto al film di solo CCTO, con la presenza, tuttavia, di difetti e cricche. L'osservazione sulle dimensioni delle particelle è in accordo con quanto precedentemente verificato sperimentalmente, in quanto le polveri drogate macinate per 7 giorni possedevano valori di superficie specifica maggiori. Analogamente ai film non dopati sono state eseguite analisi più precise di tipo profilometrico allo scopo di andare ad analizzare più in dettaglio le proprietà superficiali.

3.5.3 Analisi profilometrica

L'analisi profilometrica dei film ha permesso di valutare ulteriormente l'omogeneità dei film e di calcolare lo spessore medio. I risultati di tale analisi sono riportati in Figura 3.46.

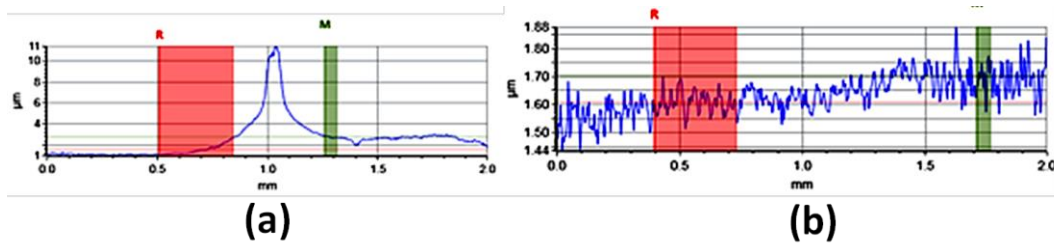


Figura 3.46: Analisi profilometrica dei film a base di CCTO-A' (a) e CCTO-B (b).

Dall'analisi profilometrica si può affermare di aver ottenuto film omogenei, in particolare per il sito A', nonostante la presenza di alcuni difetti. Per entrambi i film è stato calcolato uno spessore medio di circa 5.5 μm confrontabile con quello ottenuto nelle medesime condizioni con solo CCTO (5 μm).

3.5.4 Misura delle proprietà ottiche dei film

Anche in questo caso sono state valutate le proprietà ottiche di trasmissione/assorbimento della luce visibile per verificarne l'applicabilità in foto-elettrocatalisi. Sono stati quindi acquisiti gli spettri T% in funzione della lunghezza d'onda (Figura 3.47) e, tramite essi, è stato calcolato il valori di E_g tramite equazione di Tauc (Figura 3.48).

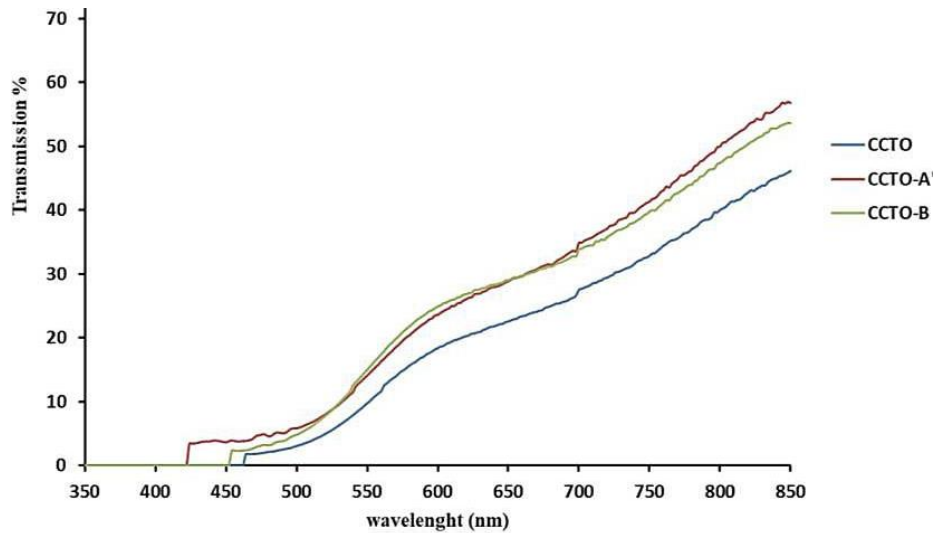


Figura 3.47: Spettri in trasmittanza dei film a base di CCTO, CCTO dopato Fe sul sito A' e sul sito B.

Gli spettri in trasmittanza mostrano la presenza di flessi di assorbimento per entrambi i campioni, pertanto anche questi film sono adatti per applicazioni che richiedano l'assorbimento di luce visibile. Inoltre si può affermare che i film a base di CCTO-A' e CCTO-B siano più trasparenti del film a base di CCTO non dopato, in quanto possiedono Trasmittanze maggiori. Per il calcolo del band gap ci si è avvalsi dei grafici di Tauc riportati in Figura 3.48 e successiva elaborazione matematica (ponendo $y=0$ nell'equazione) riportando i valori ottenuti in Tabella 3.19.

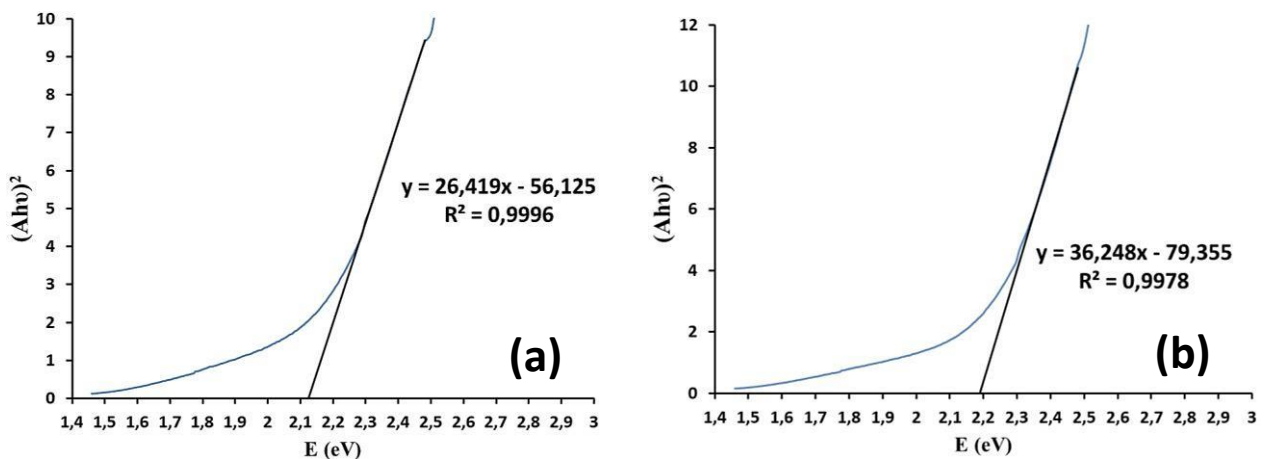


Figura 3.48: Tauc plot dei film a base di CCTO-A' (a) e CCTO-B (b).

Tabella 3.19: Valori di band gap (E_g) dei film a basi di CCTO, CCTO dopato Fe(III) sul sito A' e sul sito B, confrontati con quelli ottenuti con le rispettive polveri.

CAMPIONE	E_g ink (eV)	E_g polvere (eV)
CCTO	2,17	2,78
CCTO-A'	2,12	2,33
CCTO-B	2,19	2,28

I valori di band gap ottenuti sul film a base di CCTO dopato Fe risultano in accordo fra di loro, mentre si discostano leggermente da quelli ottenuti sulle polveri, a causa delle proprietà superficiali dei film le quali influenzano anche le proprietà ottiche del materiale, come già accennato.

3.5.5 Caratterizzazioni elettrochimiche

I film serigrafici ottenuti da polveri CCTO-A' e CCTO-B sono stati caratterizzati elettrochimicamente (tramite CV e EIS) in condizioni analoghe ai film di solo CCTO. Successivamente sono state poi effettuate altre due analisi, anche sul film di CCTO tenuto come riferimento: l'analisi Mott-Schottky (MS) per determinare parametri quali il potenziale di flat band (V_{fb}) e il numero e il tipo di cariche che esso è in grado di condurre; infine, sono state effettuate prove di voltammetria a scansione lineare (LSV), in condizioni di buio e di illuminazione, per valutare le correnti prodotte in ossidazione e in riduzione da parte del CCTO in ambiente di azoto (N_2) e di anidride carbonica (CO_2) rispettivamente.

3.5.5.1 Voltammetria ciclica (CV)

I voltammogrammi del CCTO-A' e del CCTO-B acquisiti alle tre diverse velocità di scansione scelte sono riportate in Figura 3.49.

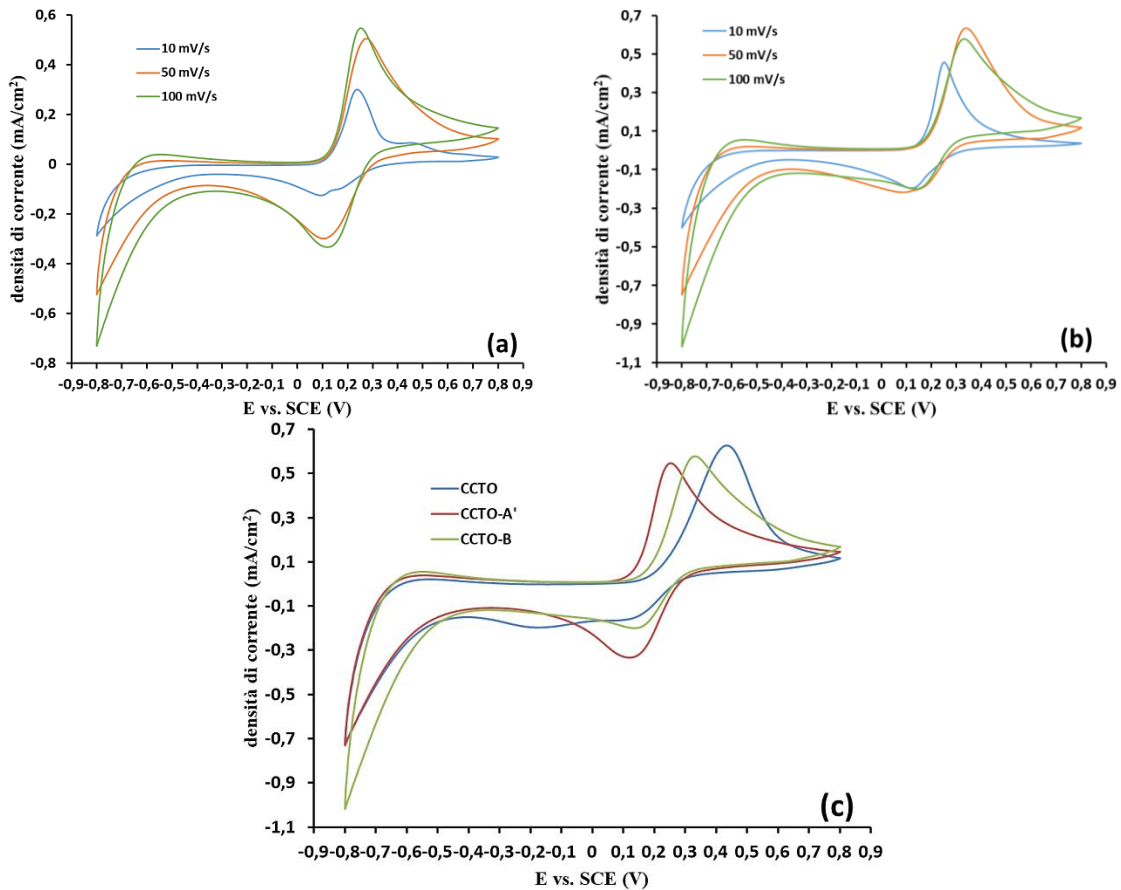


Figura 3.49: Voltammogrammi dei film a base di CCTO A' CCTO-B acquisiti a diverse velocità di scansione (a-b) e voltammogrammi di confronto dei campioni dopati con il riferimento CCTO a 100 mV/s (c).

Osservando la Figura 3.49a e b si osserva come i voltammogrammi dei campioni dopati siano molto simili fra loro. Gli aspetti più interessanti, tuttavia, si riscontrano confrontando i diversi campioni fra loro (Figura 3.49c). In tali voltammogrammi, infatti, si osserva uno spostamento dei picchi faradici, verso potenziali minori anche se ancora elevati. In particolare, entrambi i campioni dopati riescono a condurre la reazione di riduzione a potenziali minori rispetto al riferimento CCTO, mentre per quanto riguarda la reazione di ossidazione il campione CCTO-A' è quello in grado di produrre lo spostamento (diminuzione) di potenziale maggiore. Questi aspetti risultano molto importanti per materiali da applicare in celle foto-elettrochimiche in quanto dimostrano che gli elettrodi preparati sono in grado di produrre reazioni di ossidazione e riduzione.

3.5.5.2 Spettroscopia ad impedenza elettrochimica (EIS)

I punti dei diagrammi di Nyquist ricavati sperimentalmente per i materiali studiati (Figura 3.50) sono stati fittati facendo nuovamente riferimento al circuito

equivalente in Fig.3.27. In Tabella 3.20 si riportano i valori di R1 e R2 ricavati da tali analisi.

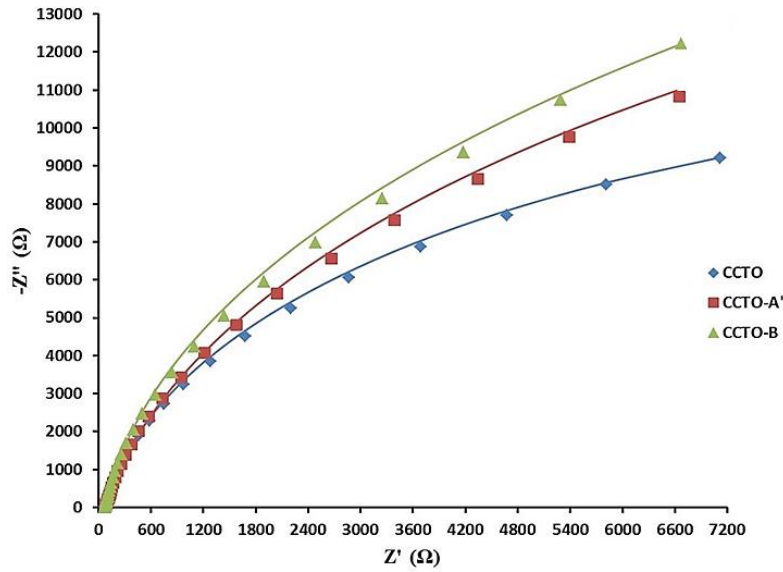


Figura 3.50: Diagrammi di Nyquist dei film a base di CCTO-A' (quadrati rossi), CCTO-B (triangoli verdi), e solo CCTO (rombi blu).

Tabella 3.20: Valori di R1 e R2 per i film di CCTO, CCTO-A' e CCTO-B.

Campione	R1 (Ω)	R2 (Ω)
CCTO	76	46'151
CCTO-A'	73	51'596
CCTO-B	76	59'231

I valori di R1 risultano paragonabili per tutti e tre i campioni, mentre i valori di R2 indicano come l'elettrodo più conduttivo sia quello di riferimento (CCTO), poiché presenta la resistenza minore; infatti il raggio della semicirconfenza corrispondente nel diagramma di Nyquist è minore rispetto ai campioni drogati. Tra i campioni dopati il valore di R2 minore si osserva per il CCTO-A' a causa probabilmente del positivo effetto su tale proprietà dovuto alla sostituzione di Ferro sul sito del Rame.

3.5.5.3 Analisi di Mott-Schottky (MS)

Tramite l'analisi di Mott-Schottky (MS) viene misurata la capacità di accumulo di cariche sul doppio strato elettrico che si forma all'interfaccia elettrodo-elettrolita in una cella elettrochimica. L'analisi viene eseguita tramite misure di impedenza elettrochimica, condotte applicando frequenze diverse ad ogni analisi. A differenza delle analisi EIS, si effettua una scansione di potenziali, andando ad osservare la capacità di accumulo dell'elettrodo ai diversi potenziali applicati. Il metodo MS ha

permesso di determinare il potenziale di flat band (V_{fb} , [V]) del materiale e il tipo ed il numero di portatori di carica (N_D) che il materiale è in grado di condurre. Inoltre, tramite la costruzione dei grafici di Mott-Schottky, che riportano $1/C^2$ in funzione del potenziale applicato (E), è stata determinata la classe di semiconduttori (p o n) alla quale appartiene il CCTO. La definizione del V_{fb} è di particolare importanza nel campo dei semiconduttori, poiché, in determinate condizioni, può essere considerato prossimo al potenziale della banda di valenza (VB) o della banda di conduzione (CB), permettendo di proporre ipotesi sul tipo di reazioni che il materiale è in grado di attivare. Se V_{fb} è prossimo alla VB il materiale è in grado di condurre buche (h^+), mentre se è prossimo alla CB si ha conduzione di elettroni (e^-). Nel primo caso si parla di semiconduttori di tipo p, mentre nel secondo si tratta di semiconduttori di tipo n. Per la determinazione dei parametri V_{fb} e N_D è stata applicata l'equazione di Mott-Schottky (3.3)^[13]:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 A^2 e N_D} \left(V - V_{fb} - \frac{k_B T}{e} \right) \quad (3.3)$$

Dove C è la capacità elettrica all'interfaccia fra elettrolita ed elettrodo (F), ϵ la permittività del materiale analizzato, pari a $75 \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1}$ per il CCTO^[14], ϵ_0 la permittività del vuoto ($8.85419 \cdot 10^{-12} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1}$)^[12], A l'area dell'elettrodo (gli elettrodi utilizzati hanno area attiva, ottenuta da deposizione serigrafica, pari a $0.25 \text{ cm}^2 = 0.0025 \text{ m}^2$), e la carica elementare ($1.602176 \cdot 10^{-19} \text{ C}$)^[12], N_D il numero di portatori di carica (e^- o h^+), V il potenziale applicato durante l'analisi (V), V_{fb} il potenziale di flat band (V), k_B la costante di Boltzmann ($1.38065 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$)^[12] e T (K) la temperatura alla quale viene svolta l'analisi. Tale equazione viene rappresentata graficamente come interpolazione lineare dei punti sperimentali, come nell'esempio riportato in Figura 5.47, in quanto la pendenza della retta ottenuta è pari a $\frac{2}{\epsilon\epsilon_0 A^2 e N_D}$, dalla quale si determina il parametro N_D , mentre l'intercetta con l'asse x rappresenta il valore di V_{fb} . Durante l'analisi condotta sul CCTO è stata utilizzata la stessa configurazione di cella elettrochimica delle CV ed EIS, impiegando però una soluzione acquosa 0.1 M di KHCO_3 , poiché non era necessaria la presenza di specie redox in soluzione. Per la costruzione dei grafici e il calcolo dei parametri desiderati sono stati considerati i dati ottenuti alla frequenza di 50 Hz.

In Figura 3.51 si ha un confronto delle performance del CCTO di riferimento e dei campioni drogati, mentre in Figura 3.52 vengono riportati i grafici di MS agli stessi campioni per il calcolo dei rispettivi V_{fb} e N_D . I valori calcolati per i parametri ricercati sono riportati in Tabella 3.21.

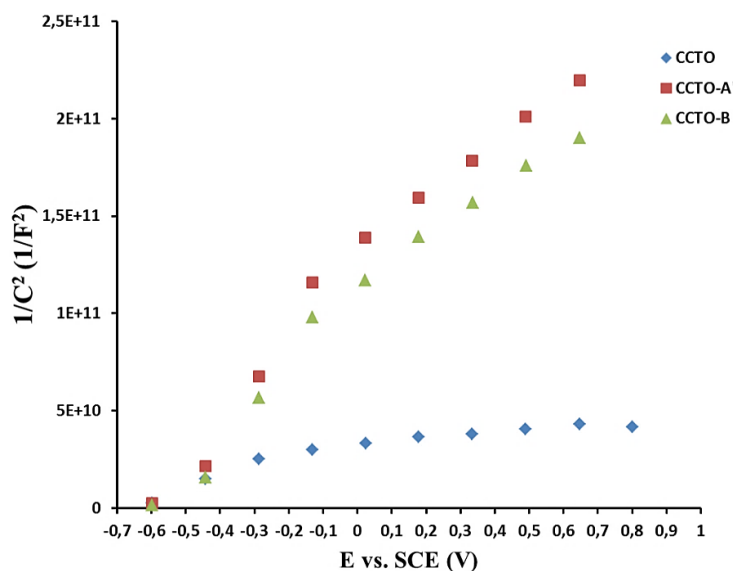


Figura 3.51: Grafici di Mott-Schottky per confrontare i tre elettrodi analizzati.

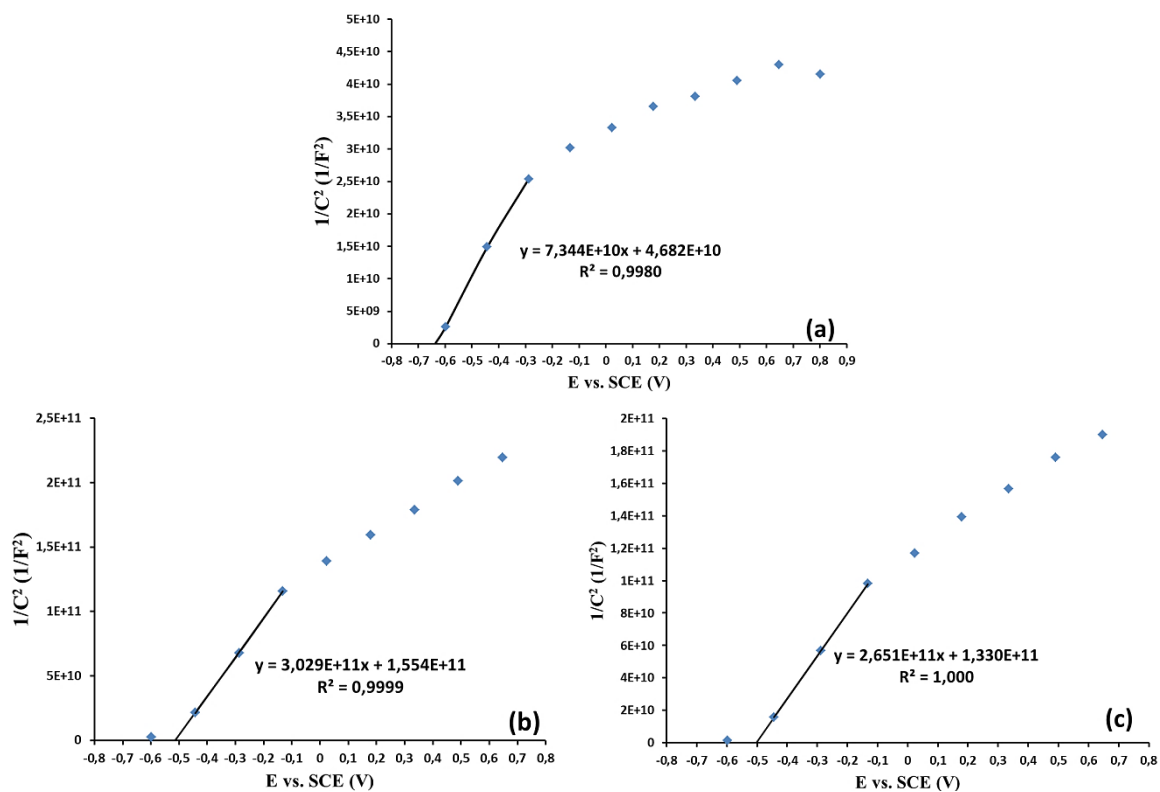


Figura 3.52: Grafici di Mott-Schottky per il calcolo di V_{fb} e N_D dei campioni (a) CCTO, (b) CCTO-A', (c) CCTO-B.

Tabella 3.21: Valori sperimentali di V_{fb} e N_D ricavati tramite equazione 3.

Campione	V_{fb} (V)	N_D
CCTO	-0,64	4,1E+22
CCTO-A'	-0,51	9,9E+21
CCTO-B	-0,50	1,1E+22

Dalle Figure 3.51 e 3.52 si può dedurre, innanzitutto, come il CCTO sia un semiconduttore di tipo n, ovvero è in grado di condurre e^- , in quanto le curve presentano l'andamento caratteristico di tale classe di materiali; pertanto il potenziale di flat band è prossimo alla banda di conduzione. Dai dati riportati in Tabella 3.21, inoltre, si osserva come il drogaggio con Fe influenzi il valore di tale parametro, quindi la posizione della banda di conduzione, mentre non vi sono rilevanti differenze considerando sito A' e B in cui il Ferro viene inserito.

Si può inoltre dedurre che il materiale avente la conducibilità maggiore sia CCTO puro, in quanto presenta un numero di portatori di carica maggiore, individuata anche dalla minore pendenza della curva, mentre, analogamente alle considerazioni precedenti sul valore di V_{fb} , non si hanno particolari differenze fra i due drogaggi.

3.5.5.4 Voltammetria a scansione lineare (LSV)

Allo scopo di determinare le proprietà in cella foto-elettrochimica del solo CCTO ed anche quelle dei due sistemi CCTO-A' e CCTO-B sono state condotte delle analisi di voltammetria a scansione lineare (LSV). Tale analisi ha permesso di valutare le correnti elettriche prodotte dai diversi materiali in condizioni di buio (dark) e le foto-correnti in caso di illuminazione (light) tramite simulatore solare (1000 W/m^2). Le analisi sono state condotte sia in condizioni di ossidazione, sia di riduzione in presenza di due differenti elettroliti e gas rispettivamente.

Per tale analisi è stata quindi assemblata una cella foto-elettrochimica a tre elettrodi, con una soluzione acquosa 0.1 M di Na_2SO_4 (pH 7.1) per le analisi in ossidazione (in cui è stato fatto fluire azoto in modo che l'unica specie ossidante nei confronti dell'acqua fosse il CCTO) e una seconda soluzione acquosa 0.1 M di KHCO_3 (pH 8.6) per le analisi in riduzione (in cui è stata fatta fluire CO_2 , ovvero la specie da ridurre). Le analisi sono state condotte alla velocità di scansione di 10 mV/sec tra -0.2 e +1V vs Ag/AgCl in ossidazione e +0.2 e -1V vs Ag/AgCl in riduzione.

Gli elettrodi sono stati illuminati secondo due differenti modalità, denominate come “light front” e “light rear”. Nel primo caso la radiazione colpisce direttamente la superficie del film di CCTO a contatto con l’elettrolita, mentre nel secondo, attraversa prima il substrato, poi l’FTO, per poi arrivare all’interfaccia CCTO/FTO.. Lo schema che descrive tali condizioni sperimentali è riportato in Figura 3.53.

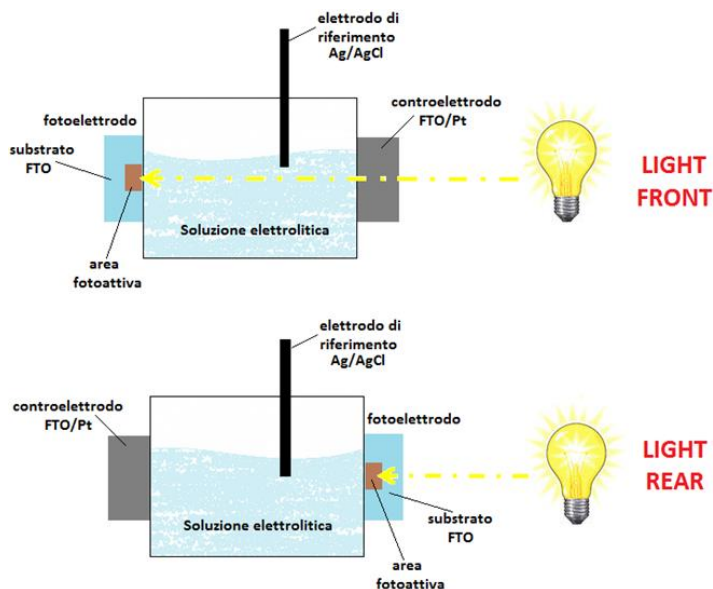


Figura 3.53: Schema delle modalità di illuminazione “light front” e “light rear”.

Le Figure 3.54 e 3.55 mostrano, rispettivamente, le curve di LSV ottenute in ossidazione e in riduzione per tutte e tre le tipologie di elettrodi, mettendo a confronto le correnti prodotte da ciascuno nelle tre configurazioni di illuminazione analizzate: dark, “light front” e “light rear”.

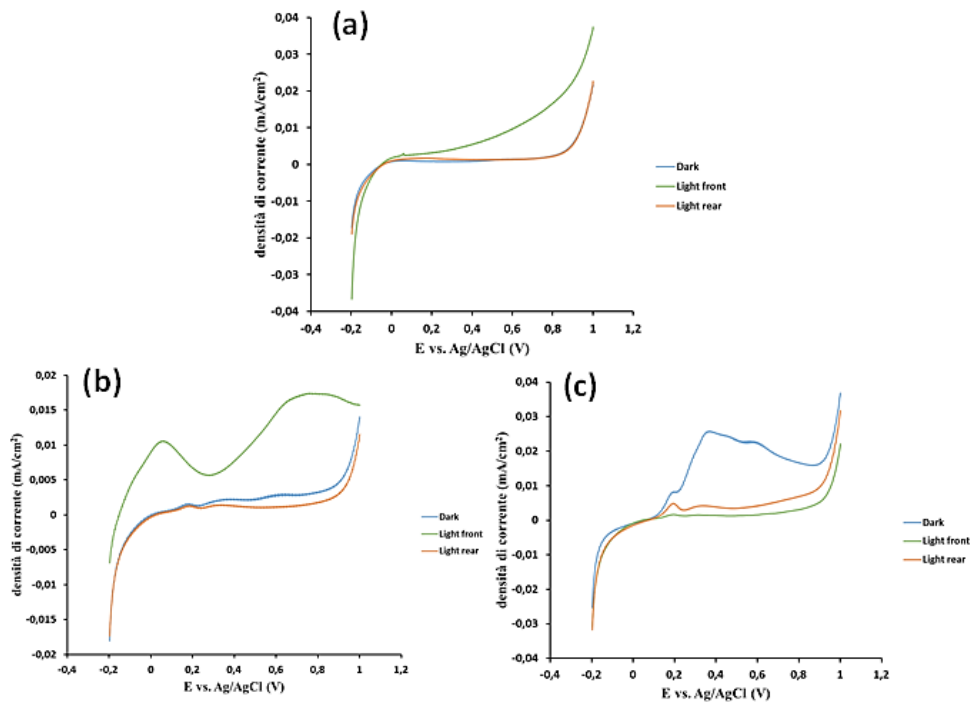


Figura 3.54: Curve LSV in ossidazione dei campioni (a) CCTO, (b), CCTO-A', (c) CCTO-B.

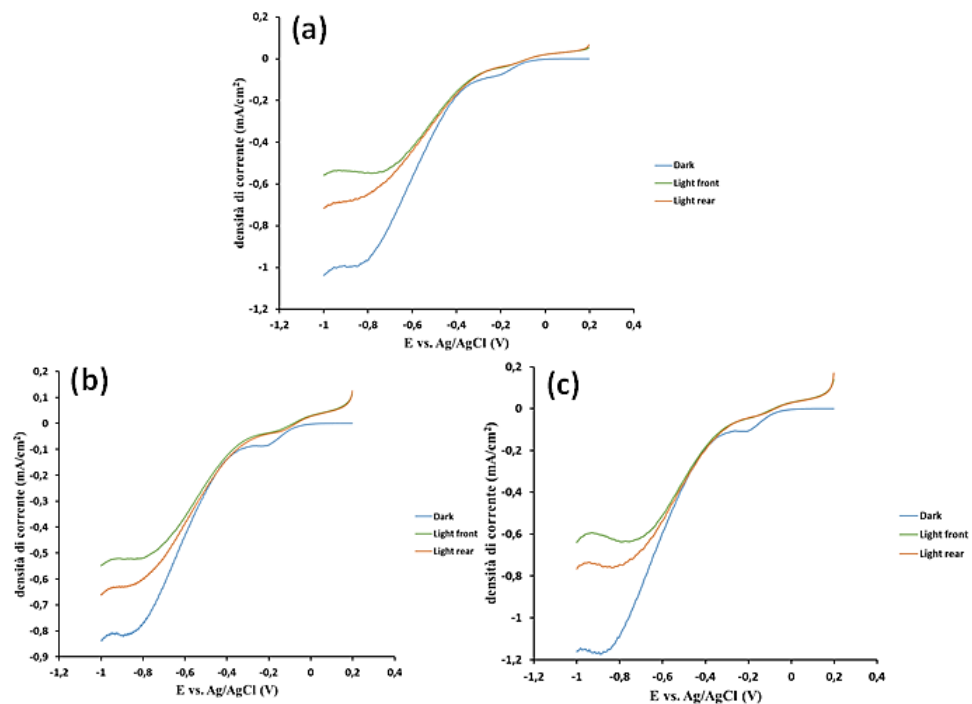


Figura 3.55: Curve LSV in riduzione dei campioni (a) CCTO, (b), CCTO-A', (c) CCTO-B.

Per quanto riguarda le curve acquisite in ossidazione e atmosfera di N₂ (Figura 3.54) si osserva che i campioni CCTO e CCTO-A' sono in grado di produrre un quantitativo di foto-corrente maggiore (0.035 e 0.015 mA/cm²) rispetto alle correnti prodotte condizioni di dark. Inoltre, si può notare che queste foto-correnti siano prodotte in condizioni di

“light front” ovvero quando le cariche elettriche vengono foto-generate sull’interfaccia elettrodo/elettrolita e quindi siano immediatamente disponibili per reagire. Nel caso di illuminazione “light rear” le foto-correnti prodotte sono paragonabili a quelle ottenute in dark. Ciò è in accordo con quanto osservato dalle analisi MS, che mostrano come il CCTO sia un semiconduttore di tipo n (conduttore di elettroni) e quindi che nel caso in cui le cariche fossero generate sulla sua superficie, gli elettroni potrebbero muoversi al suo interno (fino al substrato) ma le lacune sarebbero disponibili più velocemente per potere essere usate per reazioni di ossidazione dell’acqua. Comportamento diverso si osserva invece per il campione CCTO-B, in cui le correnti maggiori si registrano in condizioni di buio invece che durante illuminazione probabilmente a causa di eccessive ricombinazioni elettroniche. Tale andamento potrebbe essere dovuto all’effetto della sostituzione di Ferro sui siti del Titanio. Osservando i risultati ottenuti in riduzione (Figura 3.55), invece, si osserva come per tutti gli elettrodi analizzati le condizioni sperimentali che producono le maggiori correnti elettriche sono al buio. In questo caso il CCTO-B è l’elettrodo in grado di fornire la maggiore densità di corrente in riduzione (circa 1.2 mA/cm^2) rispetto agli altri campioni testati. Anche in queste condizioni, la Figura 5.52 a-c mostra come le foto-correnti prodotte siano influenzate dall’origine della sorgente luminosa. Caso contrario a quello di prima, le maggiori foto-correnti si ottengono in condizioni di “light rear” dove le cariche vengono foto-generate all’interfaccia elettrodo/substrato. In questo caso le lacune possono combinarsi con il substrato conduttivo mentre gli elettroni possono muoversi attraverso il materiale (semiconduttore di tipo n) e reagire sulla superficie per ridurre la CO_2 . Per questo motivo, i risultati ottenuti (minore foto-corrente rispetto alle condizioni di buio) potrebbero essere legati alle eccessive ricombinazioni delle cariche foto-generate prima che siano in grado di ridurre la CO_2 oppure anche alla bassa conducibilità del materiale con relativa difficoltà degli elettroni di muoversi al suo interno. Quindi i risultati mostrano come sia possibile usare elettrodi a base di CCTO in celle fotoelettrochimiche e come il drogaggio con Ferro vada a influenzare le proprietà di tali elettrodi nelle differenti condizioni operative.

BIBLIOGRAFIA

- [1] M. F. Ab Rahman, S. D. Hutagalung, Z. A. Ahmad, M. F. Ain, and J. J. Mohamed, “Characterization of microstructures evolution on electrical responses of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics,” *J. King Saud Univ. - Eng. Sci.*, vol. 28, no. 2, pp. 240–245, 2016.
- [2] S. Jesurani, S. Kanagesan, R. Velmurugan, C. Thirupathi, M. Sivakumar, and T. Kalaivani, “Nanoparticles of the giant dielectric material, calcium copper titanate from a sol-gel technique,” *Mater. Lett.*, vol. 65, no. 21–22, pp. 3305–3308, 2011.
- [3] J. Zhao, J. Liu, and G. Ma, “Preparation, characterization and dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics,” *Ceram. Int.*, vol. 38, no. 2, pp. 1221–1225, 2012.
- [4] T. Li et al., “Effect of synthesizing temperatures on the microstructure and electrical property of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics prepared by sol-gel process,” *J. Alloys Compd.*, vol. 684, pp. 315–321, 2016.
- [5] M. Ahmadipour, M. F. Ain, and Z. A. Ahmad, “A Short Review on Copper Calcium Titanate (CCTO) Electroceramic: Synthesis, Dielectric Properties, Film Deposition, and Sensing Application,” *Nano-Micro Lett.*, vol. 8, no. 4, pp. 291–311, 2016.
- [6] B. D. Viezbicke, S. Patel, B. E. Davis, and D. P. Birnie, “Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system,” *Phys. Status Solidi Basic Res.*, vol. 252, no. 8, pp. 1700–1710, 2015.
- [7] J. H. Clark et al., “Visible light photo-oxidation of model pollutants using $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: An experimental and theoretical study of optical properties, electronic structure, and selectivity,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, no. 4, pp. 1016–1032, 2011.
- [8] R. Hailili et al., “Oxygen vacancies induced visible-light photocatalytic activities of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ with controllable morphologies for antibiotic degradation,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 221, 2017, pp. 422–432, 2018.
- [9] A. A. Felix, M. Spreitzer, D. Vengust, D. Suvorov, and M. O. Orlandi, “Probing the effects of oxygen-related defects on the optical and luminescence properties in

- CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 38, no. 15, pp. 5002–5006, 2018.
- [10] A. Martínez-de la Cruz and U. M. G. Pérez, “Photocatalytic properties of BiVO₄ prepared by the co-precipitation method: Degradation of rhodamine B and possible reaction mechanisms under visible irradiation,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 45, no. 2, pp. 135–141, 2010.
- [11] H. S. Kushwaha, N. A. Madhar, B. Ilahi, P. Thomas, A. Halder, and R. Vaish, “Efficient Solar Energy Conversion Using CaCu₃Ti₄O₁₂ Photoanode for Photocatalysis and Photoelectrocatalysis,” *Sci. Rep.*, vol. 6, no. June 2015, pp. 1–10, 2016.
- [12] D. C. Harris, *Quantitative Chemical Analysis*, vol. 5, no. C. 2007.
- [13] K. Gelderman, L. Lee, and S. W. Donne, “Flat-Band Potential of a Semiconductor: Using the Mott–Schottky Equation,” *J. Chem. Educ.*, vol. 84, no. 4, p. 685, 2009.
- [14] G. Deng and P. Murali, “Annealing effects on electrical properties and defects of CaCu₃Ti₄O₁₂ thin films deposited by pulsed laser deposition,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 81, no. 22, pp. 1–9, 2010.

CAPITOLO 4 – CONCLUSIONI E PROSPETTIVE FUTURE

In questo lavoro di Tesi sono stati prodotti polveri e film della perovskite doppia $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) e ne sono state determinate le proprietà foto-catalitiche e foto-elettrochimiche confrontando poi i risultati con quelli ottenuti drogandone con ferro il sito A' (occupato dal rame) o sito B (occupato dal titanio) .

Sono stati considerati due differenti approcci sintetici per la produzione delle diverse polveri: sol-gel oppure stato solido. I composti ottenuti sono stati esaminati tramite XRD in termini di purezza della fase per identificare le migliori condizioni di sintesi. È stato osservato come il metodo sol-gel permetta di ottenere la fase di interesse più pura rispetto alla sintesi allo stato solido, permettendo anche di ottenere una minore dimensione delle particelle (verificato tramite analisi BET). L'analisi XRD ha inoltre permesso di scegliere la temperatura ottimale di sintesi, ovvero $1100\text{ }^\circ\text{C}$ x 2h. Questa temperatura, necessaria ad ottenere una buona purezza fasica, ha portato anche a una parziale sinterizzazione delle polveri e conseguentemente a bassi valori di area superficiale, e quindi performance non ottimali.

Per aumentare quindi l'area superficiale, parametro fondamentale in foto-catalisi, le polveri sono state macinate meccanicamente prima da 6h fino 7 giorni. Le analisi BET e SEM hanno confermato l'ottenimento di valori maggiori di superficie specifica e la variazione di morfologia delle polveri.

Per tutti i campioni preparati e stata poi verificata l'influenza del metodo di sintesi e della macinazione sulle proprietà ottiche ed elettroniche. Sono stati infatti ottenuti valori di band gap (E_g) diversi a seconda della sintesi e anche in base all'eventuale trattamento di macinazione. I risultati ottenuti hanno evidenziato come le differenti sintesi non influenzino molto tale parametro, mentre per tempi di macinazione lunghi si è osservato un incremento del valore di E_g . Gli effetti della macinazione potrebbero essere dovuti a difetti creati all'interno della struttura. Le analisi delle proprietà ottiche hanno permesso anche di classificare il CCTO come un semiconduttore di tipo diretto.

L'attività fotocatalitica dei campioni prodotti è stata verificata seguendo la degradazione fotocatalitica della Rodamina B, utilizzata come reazione modello. I campioni di CCTO preparati tramite sol gel si sono rivelati più efficienti rispetto agli altri, mentre non è stato riscontrato un particolare miglioramento nelle performance fotocatalitiche dei campioni macinati nonostante l'aumento di area superficiale. I risultati di E_g e delle prove foto-

catalitiche mostrano come tali proprietà siano influenzate profondamente oltre che dall'area superficiale e dalle dimensioni delle polveri, anche da altre caratteristiche come ad esempio difetti strutturali o nuovi livelli energetici creati all'interno della struttura del CCTO ottenuto in differenti condizioni.

Alla luce dei risultati i successivi campioni di CCTO drogati con Fe(III) sul sito A' ($\text{CaCu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ con $x = 0.015, 0.03, 0.06, 0.1$) o sul sito B ($\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$, con $x = 0.015, 0.03, 0.06, 0.1$) sono stati prodotti tramite sintesi sol-gel.

Per questi sistemi l'analisi XRD non ha evidenziato differenze cristallografiche di rilievo rispetto al CCTO puro, di cui presentano la struttura, mentre risultano più presenti le impurezze di TiO_2 e CaTiO_3 . Non sono invece identificabili impurezze ascrivibili a composti del ferro. Sostanziali differenze sono state invece ottenute nei valori di E_g : il drogaggio sul sito A' porta a valori di band gap superiori al riferimento CCTO mentre il dopaggio sul sito B riduce drasticamente questo valore. Tali effetti sono dovuti alla forte influenza sul valore di E_g determinato dal sito B (TiO_2) e quindi dalla relativa influenza del processo di inserimento di Ferro sul medesimo sito. Dal punto di vista foto-catalitico non sono stati registrati particolari variazioni sulla degradazione della Rodamina anche se i risultati ottenuti mostrano un'influenza del quantitativo di Ferro utilizzato per il dopaggio.

I materiali con le migliori proprietà foto-catalitiche (sia CCTO che sistemi dopati) sono stati utilizzati per produrre film su substrati conduttivi e trasparenti di ossido di stagno drogato con fluoro (FTO) da utilizzarsi come elettrodi per la produzione di solar fuels.

È stato quindi eseguito un confronto su due differenti metodi di deposizione del film: manuale a serigrafica. Nel primo caso sono stati creati elettrodi compositi aggiungendo alla polvere di CCTO anche Nafion e Carbon Black per aumentare, rispettivamente, adesione al substrato e conducibilità. I due metodi di deposizione sono stati confrontati in termini di resistività (voltammetria ciclica ed EIS) e proprietà ottiche del film (determinazione E_g). Per quanto riguarda la conducibilità elettrica, i migliori risultati si sono ottenuti per elettrodi preparati tramite deposizione manuale, grazie alla presenza del carbon black, fase altamente conduttiva, mentre, riguardo alle proprietà ottiche di trasmissione/assorbimento della luce, si sono rivelati più efficienti gli elettrodi da deposizione serigrafica che ha garantito anche un maggior controllo e riproducibilità dei film ottenuti. Infatti, la presenza del carbon black, crea un ostacolo fisico al passaggio della luce, ricoprendo, come osservato al SEM, le particelle di CCTO ed evitando così l'assorbimento di fotoni. Considerando questi risultati e che l'assorbimento della luce è

una proprietà fondamentale per le applicazioni oggetto di questa tesi, le successive prove sono state condotte solo su elettrodi serigrafici.

Le analisi elettrochimiche (Mott-Schottky e voltammetria a scansione lineare) hanno permesso di determinare come il CCTO sia un semiconduttore di tipo n, ovvero in grado di condurre elettroni (e^-), e che il doping con Ferro su entrambi i siti A' e B porti ad una diminuzione del numero di cariche in grado di muoversi (con conseguente diminuzione della conducibilità).

L'analisi di voltammetria a scansione lineare ha permesso di valutare le correnti prodotte dai tre elettrodi all'interno di celle foto-elettrochimiche (PEC) sia in condizioni di buio che sotto illuminazione (1000 W/m^2 AM 1.5) considerando rispettivamente sia la reazione di ossidazione dell'acqua sia quella di riduzione della CO_2 . In condizioni di ossidazione i campioni a base di CCTO e con doping sul sito A' sono quelli in grado di produrre le foto-correnti maggiori anche se di bassa intensità, in accordo con le caratteristiche di semiconduttore del CCTO, cioè di un semiconduttore in grado di condurre e^- , non buche (h^+) cioè i portatori di carica utili nelle reazioni di ossidazione. In tali condizioni è stata anche verificata la migliore condizione di illuminazione dell'elettrodo: sono state infatti ottenute correnti maggiori quando la luce arriva direttamente sull'area attiva, senza dover attraversare lo spessore del substrato prima di raggiungerla (back illumination).

In condizioni di riduzione i risultati ottenuti sono differenti e gli elettrodi a base di CCTO e con doping sul sito B sono stati quelli in grado di produrre le correnti maggiori però in condizioni di buio (con intensità di circa $1\text{-}1.2 \text{ mA/cm}^2$). In queste condizioni quindi, il CCTO sembrerebbe più efficiente come semplice elettrodo che non come fotoelettrodo.. Sono attualmente in corso le analisi per la corretta determinazione dei prodotti ottenuti attraverso queste reazioni.

I risultati ottenuti mostrano come il CCTO sia un materiale adatto alla costruzione di elettrodi per la produzione di solar fuels attraverso PEC. Tuttavia, per migliorare le prestazioni degli elettrodi potrebbe essere opportuno ottimizzare la formulazione dell'inchiostro serigrafico in modo da ottenere un film più omogeneo e più adeso al substrato ed incrementarne la conducibilità elettrica così come applicare un opportuno catalizzatore per le reazioni scelte. Inoltre allo scopo di incrementare le proprietà foto-elettrochimiche si considererà di dopare il CCTO con altri cationi a differenti concentrazioni, basandosi sempre sulle proprietà catalitiche e fotocatalitiche degli elementi scelti. Infine, dal punto di vista della sintesi del materiale sotto forma di

polvere, i risultati ottenuti mostrano che per ottenere una fase pura non è stato possibile calcinare a temperature inferiori a 1200°C. Sarebbe quindi interessante applicare differenti metodi di sintesi e riscaldamento non convenzionali, come l'utilizzo delle microonde o dei raggi infrarossi allo scopo anche di diminuire le dimensioni delle particelle ottenute. Allo stesso modo sarà necessario eseguire uno studio più approfondito dei difetti creati all'interno della struttura del CCTO sia tramite dopaggio sia tramite macinazione attraverso spettroscopia di foto-luminescenza allo scopo di correlare tali proprietà con quelle foto-catalitiche osservate.

RINGRAZIAMENTI

Ringrazio il Dottor Nicola Sangiorgi e la Dottoressa Alessandra Sanson dell'Istituto CNR-ISTEC di Faenza per avermi guidato in questo percorso ed essere stati sempre disponibili e pazienti, in particolare a ridosso della consegna della Tesi.

Ringrazio i miei genitori che mi hanno sempre sostenuto, così come le mie amiche di sempre, Federica, Giulia, Giulia, Barbara e Camilla, che mi hanno sempre supportato e (soprattutto) sopportato.

Grazie anche Simone e Irene che hanno reso quest'esperienza ancora più bella, strappandomi sempre un sorriso.