

Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”

Corso di Laurea Magistrale in

Chimica Industriale

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

**Materiali ceramici a struttura Aurivillius per
la produzione di solar fuels**

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Simone Fabbri

RELATORE

Chiar.ma Prof.ssa Stefania Albonetti

CORRELATORI

Dott.ssa Alessandra Sanson

Dott.ssa Elisa Mercadelli

Anno Accademico 2018-2019

INDICE

ABSTRACT	I
SCOPO DELLA TESI	III
1. INTRODUZIONE	1
1.1 Combustibili solari	1
1.2 Meccanismo di riduzione della CO ₂	2
1.3 Fotoelettroni e vacanze elettroniche	4
1.4 Celle di conversione CO ₂	6
1.5 Materiali semiconduttori	8
1.6 Perovskiti	10
1.7 Perovskiti aurivillius	12
1.8 Sistema Bismuto-Ferro-Titanio	13
Bibliografia	16
2. PROCEDURE SPERIMENTALI	18
2.1 Sintesi delle polveri	18
2.1.1 Sintesi allo stato solido	18
2.1.2 Sintesi chimica sol-gel	20
2.1.2.1 Sol-gel in acido acetico	21
2.1.2.2 Sol-gel in acido acetico ed etilen glicole	22
2.1.2.3 Sol-gel con titanio chelato	22
2.3 Produzione inchiostri	23
2.4 Produzione elettrodi	26
2.5 Tecniche di caratterizzazione	28
2.5.1 Diffrazione di raggi X (XRD)	28
2.5.2 Attività di fotodegradazione	29
2.5.3 Analisi termica TG-DSC	31
2.5.4 Determinazione del band gap	31
2.5.5 Analisi superficiale al SEM	33
2.5.6 Analisi area superficiale (BET)	34
2.5.7 Analisi interferometrica	35
2.5.8 Proprietà ottiche	36
2.5.9 Costruzione cella	36
2.5.10 Voltammetria lineare	37

2.5.11 Voltammetria ciclica	38
2.5.12 Spettroscopia d'impedenza elettronica (EIS)	39
2.5.13 Analisi di Mott-Schottky	40
2.6 Test riduzione CO ₂ in cella fotoelettrochimica	42
2.6.1 Costruzione della cella foto-elettrochimica (PEC)	42
2.6.2 Determinazione dei prodotti di riduzione	43
Bibliografia	45
3. DISCUSSIONE DATI SPERIMENTALI	47
3.1 Sintesi dei sistemi Aurivillius	47
3.1.1 Influenza del crogiolo	47
3.1.2 Sintesi allo stato solido	49
3.1.3 Sintesi chimica via sol-gel	51
3.1.3.1 Sol-gel in acido acetico	52
3.1.3.2 Sol-gel in acido acetico ed etilenglicole	52
3.1.3.3 Sol-gel con titanio chelato	53
3.1.4 Meccanismo di formazione della fase	56
3.1.4.1 Formazione fase mediante sintesi sol-gel	56
3.1.4.2 Formazione fase mediante reazione allo stato solido	60
3.1.4.3 Scale-up processi di sintesi	63
3.1.5 Morfologia delle polveri (SEM)	66
3.1.6 Analisi superficie specifica polveri (BET)	69
3.2 Caratterizzazioni funzionali delle polveri	69
3.2.1 Misura del band gap	69
3.2.2 Attività di fotodegradazione	72
3.3 Caratterizzazione elettrodi	75
3.3.1 Analisi delle deposizioni	75
3.3.2 XRD elettrodi	77
3.3.3 Analisi SEM film depositati	78
3.3.4 Determinazione band gap elettrodi	83
3.3.5 Voltammetria ciclica (CV)	85
3.3.6 Spettroscopia d'impedenza elettronica (EIS)	89
3.3.7 Analisi di Mott-Schottky (MS)	96
3.3.8 Voltammetria lineare (LSV)	103

3.3.8.1 LSV in ossidazione	103
3.3.8.2 LSV in riduzione	106
3.4 Test riduzione CO ₂ in cella fotoelettrochimica	109
Bibliografia	111
4. CONCLUSIONI	113
RINGRAZIAMENTI	

ABSTRACT

Solar fuels from CO₂ is a topic of current large scientific and industrial interest. In particular, photo-electrochemical cells (PECs) represent today one of the most promising technology for storing sun energy as chemical bonds exploiting carbon dioxide as starting reagent. In this thesis, the possibility of using Aurivillius-type compounds for the production of solar fuels was deeply investigated. Aurivillius-type perovskites, with general formula $\text{Bi}_{(n+1)}\text{Fe}_{(n-3)}\text{Ti}_3\text{O}_{(3n+3)}$, were synthesized and fully characterized to study the influence of the number of perovskite layers as well as of the synthesis parameters onto their final properties. In particular, 8 different systems were considered increasing the amount of iron and, as a consequence, the number of perovskite layers. These compounds were synthesized through a standard solid-state reaction method as well as via a sol-gel technique and characterized by XRD, SEM and BET analyses. The band gap value and the photocatalytic activity towards Rhodamine B decomposition were assessed as well. For each system, a screen-printing ink was formulated to be deposited as photo-electrodes onto transparent conducting supports. The photo-electrodes were morphologically characterized by XRD and SEM analysis, and their electrochemical properties (cyclic and linear voltammetry, EIS, Mott-Schottky analysis) were determined. Finally, the most promising materials were tested as photo-cathode inside PEC cell under different illumination conditions, to quantify their ability to convert CO₂. The obtained results show the potentiality of Aurivillius-type compounds as innovative material for carbon dioxide photo-electrochemical reduction.

SCOPO DELLA TESI

La crescente domanda energetica ed il progressivo esaurimento di combustibili fossili ha spinto negli ultimi anni la comunità scientifica verso la ricerca di soluzioni alternative, in grado di accumulare una grande quantità di energia, facilmente reperibili e caratterizzati da un basso impatto ambientale. In questo contesto, i solar fuels, o combustibili solari, rappresentano l'alternativa più promettente ai comuni combustibili fossili. Questi composti chimici, generati mediante reazioni di riduzione della CO₂ stessa per mezzo della luce solare, permettono di immagazzinare quest'ultima sotto forma di legame chimico garantendo una generale *carbon neutrality* dopo combustione. Scopo di questo lavoro di tesi, svolto presso l'istituto CNR-ISTEC di Faenza, è stato la realizzazione e caratterizzazione di catodi fotoattivi a base di perovskiti stratificate della famiglia Aurivillius, aventi formula $\text{Bi}_{(n+1)}\text{Fe}_{(n-3)}\text{Ti}_3\text{O}_{(3n+3)}$, studiando la dipendenza delle proprietà di questi composti in relazione con l'aumento del numero di strati presenti in struttura ($3 \leq n \leq 9$). Le fasi d'interesse sono state prodotte per reazione allo stato solido, metodo comunemente utilizzato per l'ottenimento di questi composti, e per sintesi chimica via sol-gel. I prodotti ottenuti sono stati caratterizzati tramite analisi XRD, SEM, BET, ne è stato calcolato il valore di band gap e determinata l'attività fotocatalitica. Per tutti i sistemi considerati sono stati prodotti gli opportuni inchiostri necessari alla realizzazione di foto-elettrodi i mediante deposizione serigrafica su supporti conduttivi. I foto-elettrodi realizzati sono stati a loro volta caratterizzati morfologicamente mediante tecniche XRD e SEM, mentre le loro caratteristiche elettrochimiche sono state determinate tramite voltammetria ciclica e lineare, spettroscopia di impedenza elettronica ed analisi di Mott-Schottky. I sistemi risultanti più performanti, sono stati infine testati come foto-catodi in cella fotoelettrochimica (PEC) per verificare la loro attività di riduzione della CO₂ e produzione di solar fuels.

1. INTRODUZIONE

1.1 Combustibili solari [1][2][3]

Generalmente si considerano combustibili, o fuels, quei prodotti che possono essere trasportati, stoccati ed utilizzati quando necessario in una reazione di ossidazione per produrre energia. I combustibili fossili, che appunto posseggono queste caratteristiche, sono così definiti poiché generati attraverso processi biochimici durati centinaia di migliaia di anni. Dato che non è possibile attendere la rigenerazione di queste materie, esse sono destinate ad esaurirsi e ciò porta alla necessità di trovare combustibili alternativi. Una delle strade ad oggi più promettenti è la loro sintesi mediante l'utilizzo di luce solare. Questi composti sono noti come combustibili solari, o solar fuels, e sono molecole che immagazzinano l'energia solare sotto forma di legame chimico in modo da poterla stoccare ed utilizzare quando necessario. A differenza dei combustibili tradizionali, i solar fuels vengono prodotti a partire dalla CO_2 , scarto finale del processo di combustione, instaurando un ciclo virtuoso di consumo e produzione che garantisce la neutralità climatica (carbon neutrality). Il sole è la fonte energetica più disponibile e facilmente reperibile: la radiazione solare è abbondante, ben distribuita su tutto il globo terrestre ed ha una vita stimata di milioni di anni, risulta perciò la scelta più ovvia per una transizione energetica verso le energie rinnovabili. Nel caso dei combustibili solari il tentativo è di massimizzare l'attivazione della CO_2 , in soluzione, con la contestuale scissione dell'acqua in ossigeno ed idrogeno a formare composti utili per la combustione. Questi processi, sono sfavoriti sia dal punto di vista cinetico e che da quello termodinamico, e richiedono perciò l'apporto di una determinata quantità di energia per avvenire ed un accurato controllo delle condizioni e dell'ambiente di reazione. In base alle condizioni operative la reazione della CO_2 può dar luogo alla formazione di prodotti che hanno bisogno di un diverso apporto energetico, cioè l'energia necessaria a far avvenire la reazione: (i) a basso apporto energetico (urea, acido salicilico, carbonati) e (ii) ad alto apporto energetico. I principali prodotti appartenenti a quest'ultima classe sono:

- Acido formico (HCOOH): composto di particolare interesse poiché ampiamente utilizzato nell'industria farmaceutica, alimentare ed agricola. È un prodotto liquido, a temperatura ambiente, che ha attirato l'attenzione della comunità scientifica perché studiato per l'impiego in celle a combustibile (fuel cells) dedicate o come possibile materiale di stoccaggio per l'idrogeno.

- Metanolo (CH_3OH): generalmente prodotto a partire da fonte fossile, il metanolo ha una rilevanza particolare nell'industria chimica come precursore di chemicals quali formaldeide e acido acetico, oppure trova impiego nel settore dei polimeri. All'interno della comunità scientifica il metanolo ha un posto come possibile fonte di energia futura anche se affetto da uno basso rapporto di energia per volume (15.8MJ/L rispetto ai 32.2MJ/L della benzina).
- Monossido di carbonio (CO): è il prodotto della incompleta reazione di combustione della CO_2 , presente anche in natura nella troposfera o prodotto dai vulcani. La CO trova applicazione per la sintesi di prodotti farmaceutici, in metallurgia nella purificazione di metalli ed in rigenerazione di catalizzatori. Inoltre, miscele di CO ed H_2 , note come syngas, possono essere utilizzate per la sintesi di combustibili e prodotti chimici.
- Metano (CH_4): è l'alcano più semplice maggior componente del gas naturale. Il metano viene utilizzato come fonte di energia grazie alla sua reperibilità ed al suo basso costo, inoltre è un prodotto sintetizzabile da fonte rinnovabile.
- Etanolo ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$): è un prodotto d'interesse come fonte di energia carbon neutral sintetizzabile da fonte rinnovabile come le biomasse.

1.2 Meccanismo di riduzione della CO_2 [2][3][4][5]

Una molecola di CO_2 presenta una configurazione lineare in cui i due orbitali dell'atomo di carbonio ibridizzati sp formano due legami σ (sigma) con uno degli orbitali p dei due atomi di ossigeno; i due orbitali p non ibridizzati del carbonio formano, a loro volta, due legami π (pi-greco) con gli orbitali p rimanenti degli atomi di ossigeno. Il legame $\text{C}=\text{O}$ risulta perciò essere estremamente stabile con una energia di dissociazione di 750KJ/mol, che giustifica l'elevata energia necessaria per la sua attivazione. Il meccanismo della riduzione non è ancora stato identificato con certezza ma sono stati indicate due vie plausibili accettate dalla comunità scientifica: una attraverso la formazione di formaldeide; l'altra attraverso la formazione di carbene ($:\text{CH}_2$). In entrambi i casi il primo passaggio risulta essere la formazione di un radicale anione ($\text{CO}_2\cdot^-$), reazione generalmente identificata come step limitante poiché sfavorita termodinamicamente dal potenziale redox molto negativo (-1.9V vs NHE a $\text{pH}=7$) e che determina il limite di potenziale applicabile. I meccanismi proposti sono presentati in Figura 1:

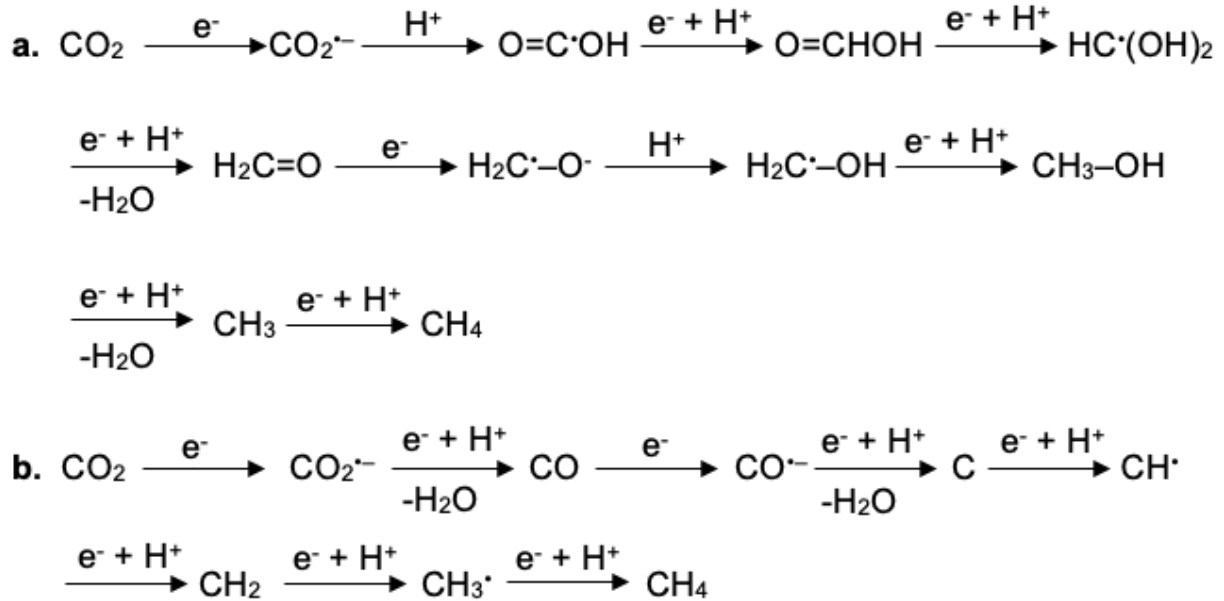


Figura 1. Meccanismo di reazione da CO_2 a CH_4 via formaldeide (a) e via carbene (b).

Esistono poi processi detti PCET (Proton-Coupled Electron Transfer), dai quali è possibile ottenere prodotti di riduzione della CO_2 attraverso trasferimenti multielettronici assistiti dalla presenza di protoni che, avendo potenziale standard comparabile a quello della generazione dell' H_2 , possono aggirare la formazione del radicale anione risultando processi termodinamicamente più favorevoli. I limiti dei processi PCET risiedono nella cinetica di reazione: poiché coinvolgendo contemporaneamente più elettroni e più protoni tendono ad essere reazioni più complesse. In Tabella 1 vengono riportate alcune reazioni di riduzione della CO_2 con relativi potenziali standard di riduzione.

Tabella 1. Reazioni di conversione della CO_2 e di water splitting con relativi potenziali standard di riduzione.

Reazione	E° (V) vs NHE a pH 7
$\text{CO}_2 + e^- \rightarrow \text{CO}_2^{\cdot-}$	-1.90
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-0.53
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{HCOOH}$	-0.61
$\text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	-0.48
$\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6e^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	-0.38
$\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8e^- \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.21
$2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$	-0.41
$\text{H}_2\text{O} + 2\text{h}^+ \rightarrow 1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+$	0.82

1.3 Fotoelettroni e vacanze elettroniche [2][5]

Sono detti semiconduttori quei materiali caratterizzati da una differenza di energia, chiamata band gap (E_g), tra la banda di valenza (VB) e la banda di conduzione (CB). Questa condizione conferisce loro la possibilità di assorbire una radiazione luminosa qualora questa possieda un'energia maggiore o uguale ad E_g . Se questa condizione è rispettata nel materiale si verificano due fenomeni correlati: la promozione di un elettrone (e^-) dalla VB alla CB e la conseguente formazione di una vacanza elettronica (h^+) nella VB; queste due specie possono essere impiegate rispettivamente in reazioni di riduzione e di ossidazione. Vanno fatte due doverose precisazioni: una reazione di riduzione per poter essere condotta con un e^- foto-prodotto deve trovarsi ad un livello energetico ad energia più positiva rispetto a quello della CB; parallelamente una reazione di ossidazione per poter sfruttare una h^+ deve trovarsi ad un livello energetico ad energia più negativa rispetto a quello della VB. In Figura 2 viene riportato uno schema esplicativo della posizione dei livelli energetici, della CB e della VB del semiconduttore in relazione alla possibilità di foto-ridurre la CO_2 e condurre l'ossidazione dell'acqua.

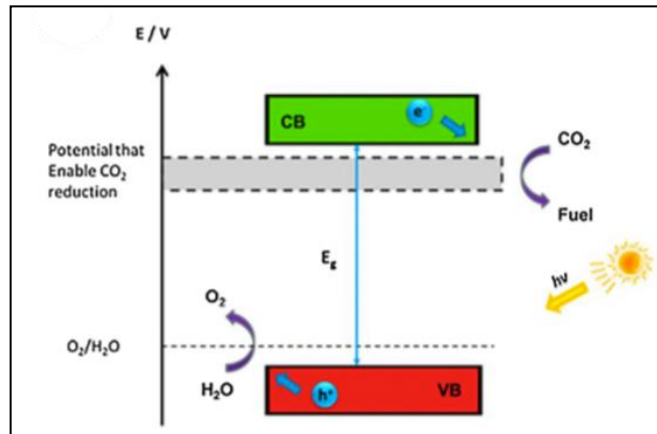


Figura 2. Reazione di ossidazione H_2O e riduzione CO_2 con relativo potenziale rispetto a VB e CB.

Considerando un singolo materiale semiconduttore, possono presentarsi ricombinazioni tra e^- ed h^+ prima che possano reagire (diminuendone l'efficienza), oppure situazioni in cui la reazione di riduzione si trova ad energie superiori alla CB o, viceversa, la reazione di ossidazione si trova ad energie inferiori alla VB. Per ovviare a questi problemi è possibile creare un sistema detto a multi-giunzione, dove due semiconduttori caratterizzati dalla vicinanza tra la CB di uno e la VB dell'altro rende possibili reazioni di ossidazione e riduzione che si trovano a distanze di

energie troppo grandi per essere gestite da un singolo semiconduttore. Contemporaneamente gli e⁻ generati dal primo semiconduttore possono combinarsi con le vacanze (h⁺) del secondo in modo da creare una più efficiente separazione di carica ed incrementare l'efficienza complessiva del sistema [Figura 3].

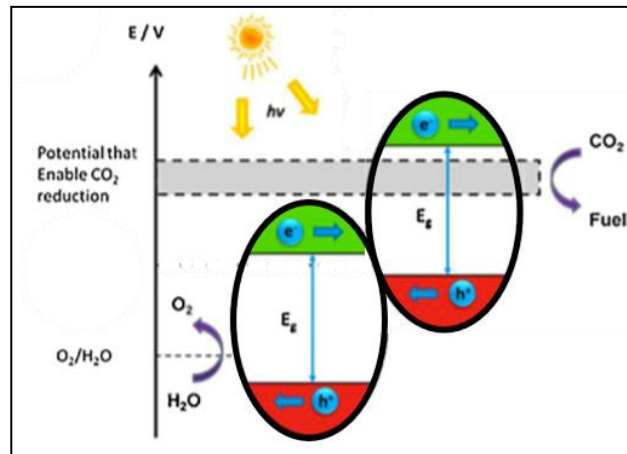


Figura 3. Schema dei livelli energetici nel caso di più semiconduttori accoppiati.

Sono stati studiati poi sistemi che, imitando il meccanismo di fotosintesi delle piante, sono in grado di promuovere il trasferimento di carica tra due semiconduttori tramite un mediatore redox (e.g. IO_3^-/I^-) che si interpone tra la CB di uno e la VB dell'altro; questa disposizione prende il nome di Z-scheme. Questa configurazione risulta essere più efficiente poiché permette un miglior controllo dei meccanismi di ricombinazione e modulazione del band gap [Figura 4].

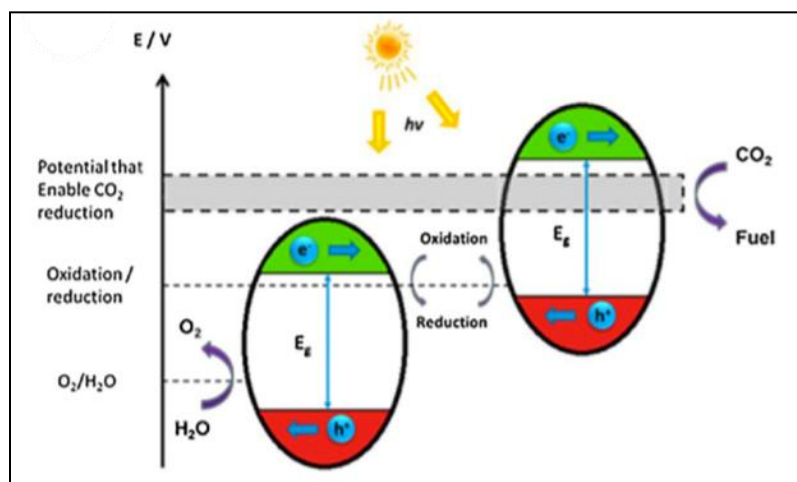


Figura 4. Schema dei livelli energetici nel caso di due semiconduttori accoppiati tramite un agente redox, Z-scheme.

1.4 Celle di conversione CO₂ [2][3][5][6][7]

La riduzione della CO₂ può essere condotta in maniera efficiente attraverso tecniche biologiche, termochimiche, elettrochimiche; tutti questi processi sono energeticamente sfavorevoli e complicati, per temperature o pressioni troppo elevate oppure per limitata disponibilità delle materie prime. Buoni risultati sono stati ottenuti attraverso sintesi assistita dall'irraggiamento con luce solare; sono stati identificate tecniche raccolte in tre categorie: riduzione fotochimica tramite fotocatalisi (PC), riduzione elettrochimica tramite cella elettrochimica alimentata con cella fotovoltaica (PV-EC), riduzione fotoelettrochimica tramite fotoelettrodi semiconduttori (PEC).

La conversione della CO₂ per via PC prevede la riduzione diretta mediante la reazione con un catalizzatore fotoattivo. Questo processo può essere condotto in sistemi sia omogenei che eterogenei: nel primo caso si hanno dei complessi metallici in soluzione che fungono simultaneamente da catalizzatore e da antenna per assorbire la luce incidente, con lo svantaggio che i centri metallici necessari sono composti da elementi assai costosi; nel secondo caso la reazione avviene all'interfaccia solido-liquido dove il foto-catalizzatore è un materiale sospeso in sospensione. L'approccio di riduzione della CO₂ assistito da fotovoltaico (PV-EC) ha inizialmente dato buoni risultati, ma ci sono ancora alcuni ostacoli tecnologici da dover superare per un suo effettivo utilizzo. Infine, la trasformazione diretta della CO₂ via PEC pare essere la più promettente: si tratta di un sistema eterogeneo dove la reazione avviene all'interfaccia tra un fotoelettrodo ed un elettrolita liquido. Una cella PEC è composta da due elettrodi dei quali almeno uno fotoattivo (con eventualmente un catalizzatore depositato), un elettrodo di riferimento, l'elettrolita ed una membrana ione-selettiva di separazione. I semiconduttori hanno la facoltà di assorbire i fotoni incidenti con energia pari o superiore al band gap del materiale con la conseguente promozione di un elettrone dalla banda di valenza alla banda di conduzione; questo processo produce un fotoelettrone (e⁻) ed una lacuna elettronica (h⁺), che costituiscono la forza motrice per le reazioni di riduzione e di ossidazione. Il semiconduttore deve possedere un band gap ampio abbastanza per poter cedere elettroni ma allo stesso tempo piccolo a sufficienza da avere un buon assorbimento. Bisogna tener presente inoltre che il potenziale della banda di conduzione deve essere più negativo del potenziale di riduzione della CO₂, mentre la banda di valenza dev'essere più positiva del potenziale di ossidazione dell'acqua. Queste considerazioni fanno sì che la scelta del materiale da utilizzare come semiconduttore

risultati cruciali per il funzionamento e l'efficienza del processo. In base alle proprietà dei materiali applicati si possono avere diverse configurazioni della cella PEC:

- Fotoanodo (e catodo non illuminato): composto da un semiconduttore di tipo p ovvero un materiale che drogato con elementi che accettano elettroni, portano alla formazione di un eccesso di vacanze elettroniche nel reticolo. Le buche h^+ che si vengono a formare nella banda di valenza sono poi interessate nelle reazioni di ossidazione dell'acqua per la produzione di ioni H^+ necessario alla riduzione della CO_2 [Figura 5].

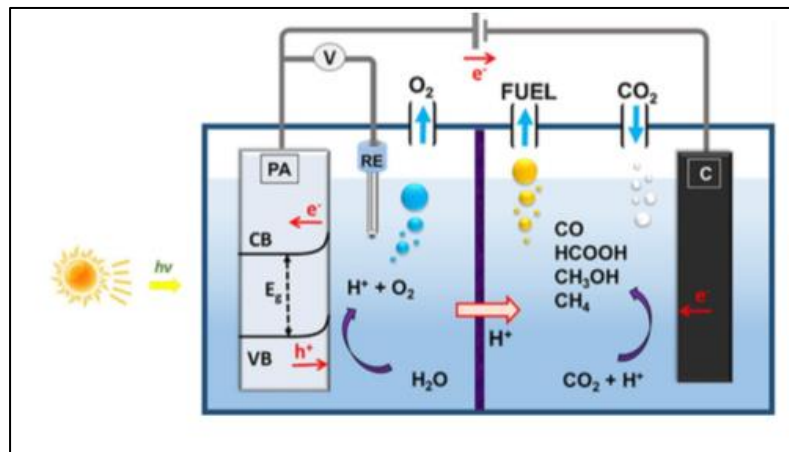


Figura 5. Cella PEC con foto-anodo e catodo non illuminato.

- Fotocatodo (e anodo non illuminato): composto da un semiconduttore di tipo n ovvero un materiale che drogato con elementi caratterizzati da un eccesso di elettroni, portano alla popolazione della banda di conduzione. Gli e^- verranno utilizzati nella reazione di riduzione della CO_2 [Figura 6].

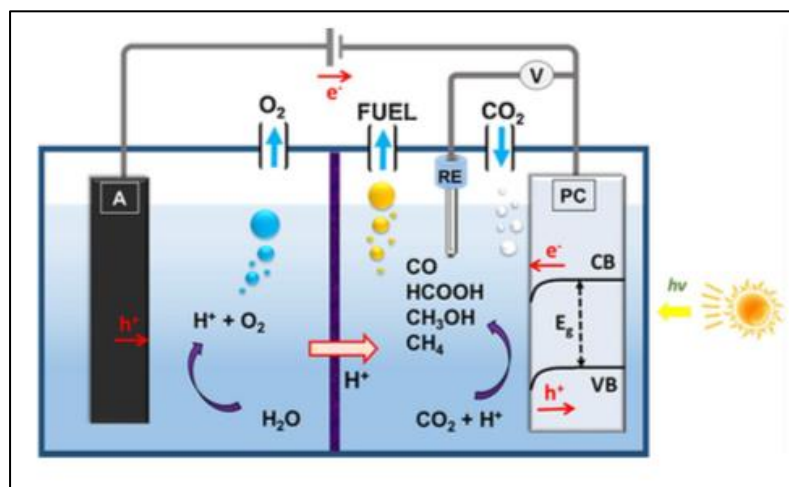


Figura 6. Cella PEC con foto-catodo e anodo non illuminato.

- Entrambi gli elettrodi fotoattivi (foto-anodo e foto-catodo): la combinazione di anodo e catodo entrambi fotoattivi in un unico sistema permette di ottenere efficienze maggiori rispetto alle configurazioni sopra citate. Queste celle, costruite in modo da simulare la fotosintesi delle piante, prendono il nome di celle a disposizione Z (Z-scheme cells) e sono ad oggi i dispositivi di maggior interesse per la comunità scientifica per la produzione di combustibili solari [Figura 7].

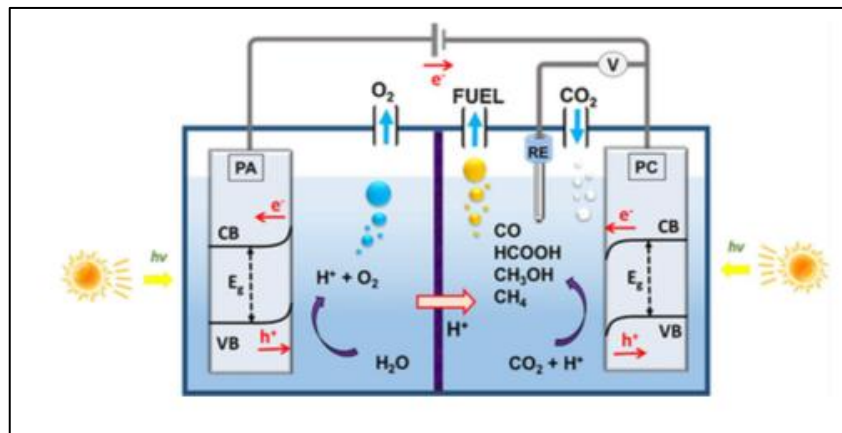


Figura 7. Cella PEC con sistema Z-scheme, ovvero entrambi gli anodi sono fotosensibili.

In conclusione, le celle PEC sono dispositivi in grado di convertire la CO₂ grazie alla combinazione di fotoelettrodi costruiti ad hoc e la possibilità di fornire un potenziale esterno, inoltre la membrana ionoselettiva consente la separazione tra reagenti e prodotti facilitandone la separazione ed evitando la loro riconversione. Le PEC non sono però esenti da svantaggi di fatto, poiché è necessario considerare attentamente i meccanismi di trasferimento di carica (charge transfer) tra semiconduttore ed elettrolita e di conseguenza è richiesta una maggior attenzione nella scelta dei componenti del sistema ed una maggiore attenzione nella costruzione della cella.

1.5 Materiali semiconduttori [3][4][8][9]

I semiconduttori più comuni per applicazione nella produzione di combustibili solari sono:

- Titanio ossido (TiO₂): è uno dei semiconduttori più utilizzati, trova applicazioni nella degradazione di inquinanti, come fotoanodo in celle solari e in dispositivi foto-elettrocromici. Il titanio ossido è caratterizzato da un band gap pari a ~3.0 eV con assorbimento nell'UV; è economico, non tossico e facilmente reperibile,

stabile alla fotodegradazione ed inoltre la posizione delle sue bande di valenza e conduzione gli permettono sia di ossidare che ridurre l'acqua. Essendo efficiente della zona UV dello spettro solare, la TiO_2 non è così efficiente quando viene considerato l'intero spettro solare.

- Solfuri: sono semiconduttori dal band gap stretto con assorbimento nel visibile e nell'IR. Soffrono però di bassa stabilità in sospensione acquosa poiché incorrono nell'ossidazione del reticolo di ioni S^{2-} a formare zolfo elementare. Per migliorarne la stabilità è comunque possibile utilizzare degli agenti che prevengono la fotocorrosione.
- Fosfuri: sono semiconduttori di tipo p, studiati per la riduzione di CO_2 per via foto- e fotoelettrochimica. Hanno un band gap stretto ($\sim 2.3\text{eV}$) ed una posizione della CB assai favorevole per le reazioni di riduzione. Questi composti favoriscono la riduzione selettiva della CO_2 a formiato.
- Ossidi e perovskiti: a differenza dei solfuri, gli ossidi non hanno la tendenza a foto-ossidarsi quando irraggiati ciò gli consente di essere impiegati in reazioni fotocatalizzate di ossidazione e riduzione. Vi sono due gruppi di metalli che sono stati studiati per applicazioni di riduzione della CO_2 : metalli di transizione d_0 in coordinazione ottaedrica (Ti^{4+} , Zr^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , V^{5+} , W^{6+}) i quali hanno un orbitale d vuoto, sia sotto forma di ossidi binari sia in strutture perovskitiche; metalli di transizione d_{10} in forma di ossidi binari (M_yO_z) o perovskiti ($\text{A}_x\text{M}_y\text{O}_z$) dove M sta per Ga, Ge, In, Sn o Sb; mentre A è un catione elettropositivo di metalli alcalini, alcalino-terrosi o un lantanide.

Le strutture perovskitiche presentano una più facile modulazione del band gap in per la facilità di drogaggio con diversi cationi. Nelle perovskiti la possibile presenza di un dipolo elettrico (materiali ferroelettrici) causa una significativa flessione della banda all'interfaccia causando una separazione delle cariche fotoindotte più efficiente ed è quindi favorevole alla separazione ed al trasferimento di carica, il che porta all'allontanamento dei siti di ossidazione e riduzione e sfavorendo di conseguenza reazioni di ricombinazione. Il problema di operare con questi sistemi sta nel fatto che dopando la perovskite si vanno ad indurre delle distorsioni del reticolo cristallino che possono portare ad un abbassamento delle bande di conduzione e valenza al disotto dei livelli energetici delle reazioni volute, rendendo di fatto impossibile condurre suddette reazioni.

1.6 Perovskiti [10]

Le perovskiti sono una vasta classe di composti indicati dalla formula generale ABX_3 dove: A rappresenta un catione di grandi dimensioni collocato in cavità a coordinazione 12; B rappresenta un catione di piccole dimensioni collocato in cavità ottaedrica; X generalmente rappresenta l'ossigeno ma può anche essere sostituito da altri anioni quali F- e Cl-. Le perovskiti hanno struttura cristallina cubica e sono costituiti da ottaedri di $[BX_6]$ che condividono i vertici come mostrato in Figura 8.

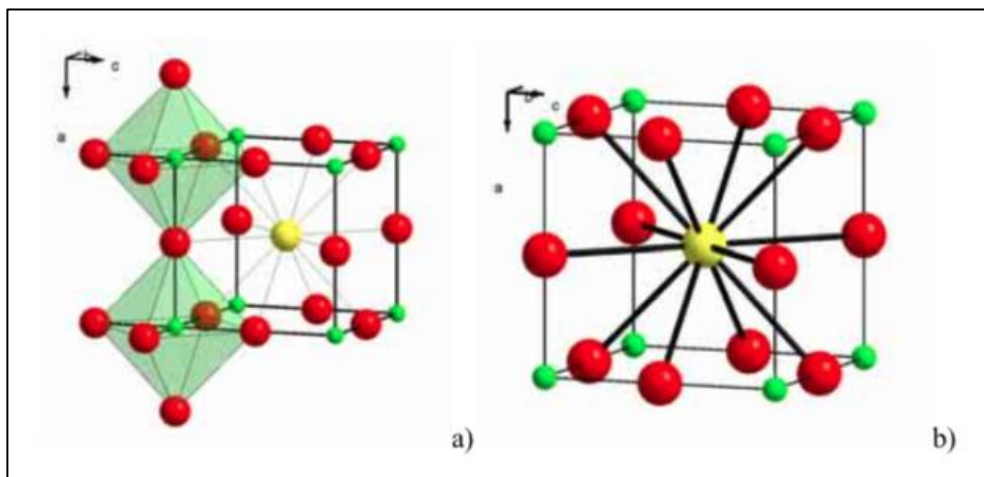


Figura 8. Struttura di una tipica cella perovskitica.

Le perovskiti sono studiate poiché in grado di accogliere al loro interno la maggior parte degli elementi della tavola periodica, e quindi particolarmente adatte al drogaggio. Questo generalmente provoca una distorsione del reticolo cristallino con una conseguente diminuzione della simmetria della struttura perovskitica e una modifica delle proprietà. Sono stati riconosciuti tre fattori responsabili della distorsione:

- Effetto delle dimensioni: nella cella cubica ideale l'asse della cella (a) è correlato al raggio ionico delle specie (r_A , r_B , r_O) secondo la seguente relazione: $a = \sqrt{2}(r_A + r_O) = 2(r_B + r_O)$. Il rapporto tra queste due equazioni fornisce il fattore di tolleranza utile per determinare l'entità della distorsione: $t = (r_A + r_O) / \sqrt{2}(r_B + r_O)$. La cella perovskitica ideale ha $t = 1$; se lo ione A diventa più piccolo allora $t < 1$ e come risultato gli ottaedri $[BO_6]$ si inclinano per occupare lo spazio vuoto. Diminuendo t si va a diminuire la simmetria della struttura cristallina; per esempio a $t = 0.81$ corrisponde ad una struttura ortorombica. Se d'altro canto si aumentano

le dimensioni dello ione A, o se le dimensioni di B si riducono, $t > 1$ e si promuove una struttura esagonale [Figura 9].

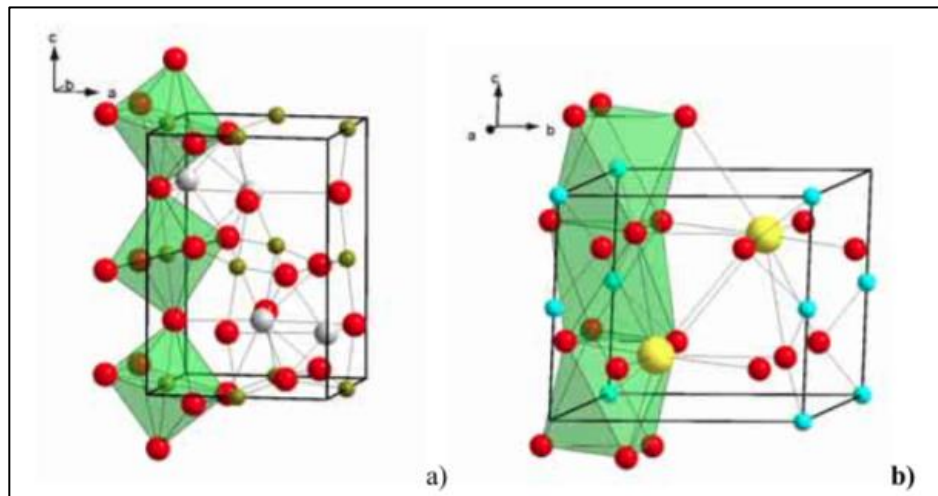


Figura 9. Struttura perovskitica distorta per $t < 1$ (sinistra) e per $t > 1$ (destra).

- Modifica della composizione da quella ideale ABO_3 : la valenza di molti ioni può cambiare a causa della temperatura o dell'ambiente ossidante o riducente. Come risultato si ha che il contenuto di ossigeno può variare, generando delle vacanze di O che portano alla formazione di strutture cristalline differenti.
- Effetto Jahn-Teller: cationi B, generalmente appartenenti alla serie di transizione, possono generare un'elongazione della struttura tetraedrica secondo la disposizione degli elettroni negli orbitali e_g e t_{2g} .

Perovskiti con ioni B appartenenti ai metalli di transizione presentano una grande varietà di proprietà elettroniche e magnetiche. Magnetismo e correlazioni elettroniche sono legate ad orbitali 3d non riempiti; mentre proprietà dielettriche sono legate ad orbitali 3d pieni. La coesistenza di un momento ferroelettrico ed uno ferromagnetico è un fenomeno raro che permette una polarizzazione spontanea; i fenomeni di polarizzazione possono essere particolarmente interessanti in fotoelettrocatalisi in quanto aiutano la separazione di carica. Le perovskiti risultano essere materiali ferroelettrici con alta permittività dielettrica (ϵ), in conseguenza dello spostamento polare degli ioni metallici rispetto al sub-reticolo di ossigeno. Magnetismo e fenomeni di ordinamento orbitalico (od elettronico) sono stati osservati in perovskiti con cationi B appartenenti a metalli di transizione con guscio elettronico 3d non pieni.

Le proprietà ed il diagramma di fase di una perovskite dipendono fortemente dal rapporto stechiometrico dei suoi costituenti ed ancor più dal grado di distorsione del reticolo cristallino.

La sintesi di questi composti è generalmente eseguita tramite reazione allo stato solido con ossidi dei costituenti voluti, la necessità di alte temperature di calcinazione può però portare all' evaporazione dei reagenti con problemi di stechiometria. La temperatura di reazione può essere abbassata tramite sintesi chimica, tecniche al microonde oppure sintesi idrotermale.

1.7 Perovskiti Aurivillius [4][6][9][11]

Le perovskiti Aurivillius sono una particolare tipologia di materiali a strato, indicate generalmente con la formula $(\text{Bi}_2\text{O}_2)_{2+}(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})_{2-}$ dove n rappresenta il numero di strati perovskitici compresi tra due layer di ossido di bismuto [Figura 10].

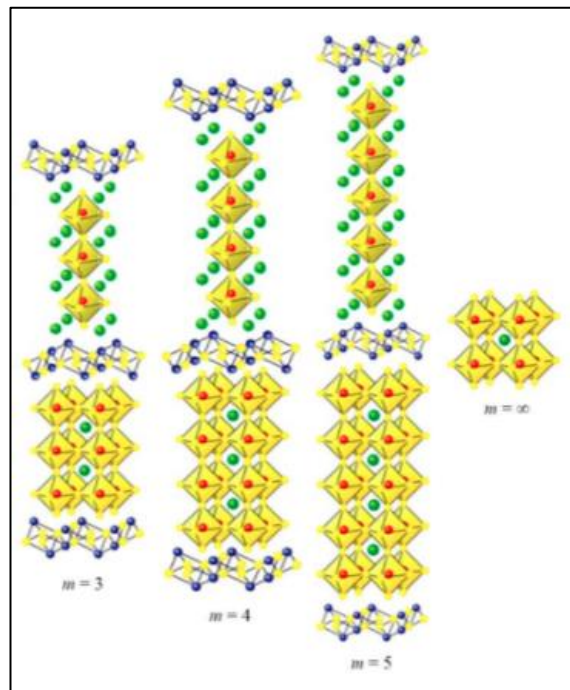


Figura 10. Struttura di perovskiti Aurivillius a numero di strati crescente.

La struttura perovskitica presenta la tipica geometria ottaedrica che alloggia il catione B, mentre il catione A è collocato in cavità a coordinazione 12; lo strato di bismuto ossido ha invece geometria tetraedrica. Particolare importanza è attribuita ai sistemi Aurivillius grazie alle loro proprietà magnetiche, elettriche, di conduzione e piezoelettriche che sono influenzate dal numero di layer perovskitici. Bi_2MO_6 ($M = \text{W};$

Mo) è la struttura più semplice della famiglia Aurivillius ed è stato il primo composto studiato per la scissione fotocatalitica dell'acqua. Grazie all'adeguata energia di band gap (2.8-3.0eV) e agli ottimi risultati in attività e stabilità all'irraggiamento si è iniziato a studiare questa classe di perovskiti nel campo della fotocatalisi. Altri composti Aurivillius presi in esame per le loro caratteristiche sono stati: $ABi_2Nb_2O_9$ (A = Ca; Sr; Ba; Pb) presenta un band gap di $\sim 3.8\text{eV}$ e risulta avere una buona efficienza nello sviluppo di O_2 ; $Ag/ALa_4Ti_4O_{15}$ risulta avere una buona efficienza nella riduzione della CO_2 a CO e HCOOH sotto irraggiamento UV; $Ag/BaLa_4Ti_4O_{15}$ risulta essere il composto fotocatalitico più attivo. Il composto $Bi_5FeTi_3O_{15}$ con band gap di $\sim 2.1\text{eV}$ risulta avere una buona attività fotocatalitica nel range del visibile con la possibilità di essere drogato, con La ad esempio, per modularne il band gap.

1.8 Sistema Bismuto-Ferro-Titanio [13][14][15][16][17]

Il sistema bismuto-ferro-titanio (BFT), facente parte della famiglia delle perovskiti Aurivillius, comprende diverse fasi costituite da un quantitativo crescente di ferro. Il sistema stratificato ha come capostipite il bismuto titanato ($Bi_4Ti_3O_{12}$) avente numero di strati pari a 3; l'aggiunta di ferro, porta ad un aumento del numero di strati (n), secondo la stechiometria $Bi_{(n+1)}Fe_{(n-3)}Ti_3O_{(3n+3)}$. Questa famiglia di composti grazie alle sue proprietà elettriche persistenti in ambienti critici (ferroelettrico fino a 675°C), alla bassa perdita dielettrica e resistività elettrica, è stata identificata come ottimo candidato sia come ferroelettrico privo di piombo sia come piezoelettrico ad alta temperatura. Il sistema BFT è stato recentemente impiegato come semiconduttore per fotocatalisi e fotoelettrocatalisi. La sintesi di questi composti può essere condotta tramite diverse tecniche, tra le quali:

- Sintesi allo stato solido
- Sintesi sol-gel in soluzione
- Sintesi con sali fusi
- Sintesi per co-precipitazione
- Sintesi idrotermale

Per ottenere la fase perovskitica aurivillius con numero richiesto di strati, è necessario controllare adeguatamente la stechiometria dei reagenti e sottoporre i precursori ad un corretto trattamento termico.

La formazione della fase prevede step multipli nei quali si ha la formazione iniziale di un composto a basso numero di strati e contemporaneamente della BiFeO_3 , nello step successivo questo viene inglobato nella fase aurivillius aumentando il numero di strati fino a quello voluto dalla stechiometria. La scelta della temperatura per il trattamento termico è un passo cruciale nel processo di sintesi, anche perché questi composti tendono a decomporsi e formare fasi secondarie a temperature troppo elevate. La stabilità termica delle perovskiti di tipo aurivillius è strettamente correlata al numero di strati presenti in struttura; si è osservata infatti una diminuzione della stabilità ad alta temperatura all'aumentare del numero di strati, a causa di un cambiamento della distribuzione dei componenti all'interno della struttura. In letteratura è stato studiato il comportamento ad alta temperatura per una reazione di sintesi allo stato solido della sola perovskite, ovvero utilizzando come precursori bismuto ossido (Bi_2O_3) e ferro ossido (Fe_2O_3). BiFeO_3 , si forma nell'intervallo 600 - 800°C; superando i 900°C si ha tuttavia la decomposizione del BiFeO_3 a $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ [Figura 11].

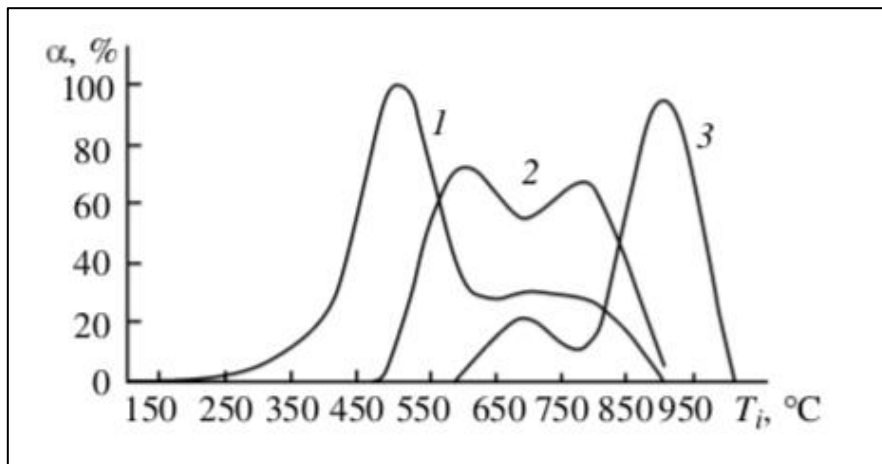


Figura 11. Diagramma α vs T (α indica la porzione di fase formata). (1) $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$, (2) BiFeO_3 , (3) $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$

Uno studio più approfondito sulla cinetica di formazione della bismuto ferrite ha rivelato che la fase raggiunge la massima velocità di formazione intorno a 850°C. Lo stadio limitante del processo è il trasporto di materia, questo è promosso dalla presenza di una fase liquida. Il Bi_2O_3 ha un punto di fusione pari a 817°C e quindi risulta liquido durante la sintesi migliorando la diffusione degli elementi e facilitando la formazione della fase desiderata. Nel caso di bismuto titanato, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$,

sintetizzato partendo da TiO_2 e Bi_2O_3 , a temperature inferiori a $500^\circ C$ si osservano α - Bi_2O_3 e TiO_2 – rutilo; superati i $500^\circ C$ si ha la formazione di una fase intermedia di $Bi_{12}TiO_{20}$; aumentando ulteriormente la temperatura si ha la progressiva scomparsa della fase intermedia con la comparsa del bismuto titanato, raggiunti i $900^\circ C$ si ha la presenza esclusiva della fase $Bi_4Ti_3O_{12}$. L'attivazione della reazione allo stato solido a questa temperatura è imputata all'accelerazione del trasporto di materia in seguito alla fusione superficiale della fase contenente bismuto. La reazione allo stato solido prevede quindi tre fasi: il trasporto dei reagenti, la nucleazione e la crescita della nuova fase; il $Bi_{12}TiO_{20}$; questo è chimicamente correlato al γ - Bi_2O_3 per similitudine della struttura cristallina, per questo la formazione del bismuto titanato può essere considerato come la transizione di fase da α - Bi_2O_3 a γ - Bi_2O_3 ; ciò procede inizialmente con il TiO_2 che viene incorporato all'interno della struttura del Bi_2O_3 . Poiché la formazione del $Bi_{12}TiO_{20}$ non prevede un trasferimento di massa significativo lo stadio limitante della reazione non è il trasporto dei reagenti, ciò è confermato dal fatto che la formazione del bismuto titanato inizia a temperature inferiori al punto di fusione. La formazione invece del $Bi_4Ti_3O_{12}$ necessita di temperature tali da raggiungere la fusione della superficie della fase, questo perché sono previsti sia il trasporto di massa che una serie di riarrangiamenti ($\alpha Bi_2O_3 \rightarrow Bi_{12}TiO_{20} \rightarrow Bi_4Ti_3O_{12}$).

BIBLIOGRAFIA

- [1]. N. Armaroli, V. Balzani, “Solar electricity and solar fuels: status and perspectives in the context of the energy transition”, *Chem. Eur. J.* 2016, 22, 32-57
- [2]. E. Kalamaras, M. Mercedes Maroto-Valer, Minhua Shao, Jin Xuan, Huizhi Wang, “Solar carbon fuel via photoelectrochemistry”, *Catalysis today* 317 (2018) 56-75
- [3]. Y. Wang, et al., “Catalysts in electro-, photo- and photoelectrocatalytic CO₂ reduction reactions”, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* (2019), <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2019.02.002>
- [4]. S. Zeng, P. Kar, U.K. Thakur, K. Shankar, “A review on photocatalytic CO₂ reduction using perovskite oxide nanomaterials”, *Nanotechnology* 29 (2018) 052011 (22pp)
- [5]. N. Zhang, R. Long, C. Gao, Y. Xiong, “Recent progress on advanced design for photoelectrochemical reduction of CO₂ to fuels”, *Sci China Mater* 2018, 61(6): 771-805
- [6]. W. Yin, B. Weng, J. Ge, Q. Sun, Z. Li, Y. Yan, “Oxide perovskites, double perovskites and derivatives for electrocatalysis, photocatalysis and photovoltaics”, *Energy Environ. Sci.*, 2019, 12, 442
- [7]. P. R. Yaashikaa, P. S. Kumar, S. J. Varjani, A. Saravanan, “A review on photochemical, biochemical and electrochemical transformation of CO₂ into value-added products”, *Journal of CO₂ utilization* 33 (2019) 131-147
- [8]. S.N. Habistreutinger, L. Schmidt-Mende, J.K. Stolarczyk, “Photocatalytic reduction of CO₂ on TiO₂ and other semiconductors”, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 7372-7408
- [9]. J. Kim, E. E. Kwon, “Photconversion of carbon dioxide into fuels using semiconductors”, *Journal of CO₂ utilization* 33 (2019) 72-82
- [10]. M. Johnsson, P. Lemmens, “Crystallography and chemistry of perovskites”
- [11]. J. Kong, T. Yang, Z. Rui, H. Ji, “Perovskite-based photocatalysts for organic contaminants removal: current status and future perspectives”, *Catalysis today* 327 (2019) 47-63
- [12]. L. Theofylaktos, K. O. Kosmatos, E. Giannakaki, H. Kourti, D. Deligiannis, M. Konstantakou, T. Stergiopoulos, “Perovskites with d-block metals for solar energy application”, *Dalton Trans*, 2019, 48, 9516-9537

- [13]. T. Jardiell, A. C. Caballero, M. Villagas, "Aurivillius ceramics: $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ -based piezoelectrics", *Journal of the ceramics society of Japan* 116 [4] 511-518 2008
- [14]. J. Hao, W. Li, J. Zhai, H. Chen, "Progress in high-strain perovskite piezoelectric ceramics", *Materials science & engineering R* 135 (2019) 1-57
- [15]. N. A. Lomanova, V. V. Gusarov, "Phase states in the $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ - BiFeO_3 section in the Bi_2O_3 - TiO_2 - Fe_2O_3 system", *Russian journal of inorganic chemistry*, 2011, vol. 56, no. 4, pp. 616-620
- [16]. M. I. Morozov, N. A. Lamanova, V. V. Gusarov, "Specific Features of BiFeO_3 formation in mixture of Bismuth (III) and Iron (III) oxides", *Russian journal of general chemistry*, vol. 73, no. 11, 2003, pp. 1676-1680
- [17]. M. I. Morozov, L. P. Mezentseva, V. V. Gusarov, "Mechanism of formation of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ", *Russian journal of general chemistry*, vol. 72, no. 7, 2002, pp.1038-1040

2. PROCEDURE SPERIMENTALI

Lo scopo di questo progetto di tesi è stato quello di sintetizzare materiali ceramici a strati di natura perovskitica facente parte della famiglia Aurivillius e valutare come le proprietà necessarie alla produzione fotoelettrochimica di combustibili variano all'aumentare del numero di strati. In questo capitolo verranno introdotte e spiegate le procedure sperimentali necessari alla sintesi di tali composti ed alla loro caratterizzazione. Le polveri sintetizzate sono state caratterizzate a livello morfologico, microstrutturale e termico attraverso analisi XRD, TG-DSC, SEM, BET. Sono state inoltre effettuate caratterizzazioni funzionali sulle polveri quali determinazione del band gap e studio dell'attività fotocatalitica. Una volta verificato l'ottenimento di fasi pure è stato necessario produrre e caratterizzare i corrispettivi elettrodi impiegati in cella mediante analisi interferometriche, SEM, XRD, voltammetria lineare e ciclica, EIS ed analisi di Mott-Schottky.

2.1 Sintesi delle polveri

Passo fondamentale del progetto è stato la scelta del metodo più appropriato per sintetizzare il sistema perovskitico Bismuto - Ferro - Titanio. Dopo un'attenta ricerca dei metodi di sintesi presenti in letteratura sono risultate più idonee le tecniche di sintesi allo stato solido e di sintesi chimica sol-gel.

2.1.1 Sintesi allo stato solido

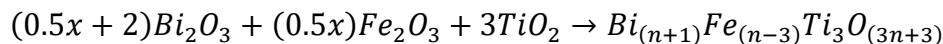
Nella sintesi allo stato solido la reazione di formazione della fase viene condotta miscelando le polveri dei precursori in assenza di solvente. Come precursori per la sintesi sono stati considerati ossido di Bismuto (Bi_2O_3), ossido di Ferro (Fe_2O_3) e Titanio ossido (TiO_2), quest'ultima costituita da una miscela 20:80 rutilo-anatase^[1].

Le caratteristiche degli ossidi precursori utilizzati nella sintesi allo stato solido sono riportati in Tabella 1.

Tabella 1. Elenco reagenti sintesi allo stato solido.

Nome	Formula	Purezza	PM (g/mol)	CAS	Produttore
Bismuto ossido	Bi_2O_3	99.999%	465.96	1304-76-3	Sigma Aldrich
Ferro ossido	Fe_2O_3	>96%	159.69	1309-37-1	Sigma Aldrich
Titanio ossido	TiO_2	99.9%	79.87	13463-67-7	Evonik

Le quantità di precursori necessarie per ottenere le fasi desiderate sono state calcolate secondo il rapporto stechiometrico tra gli elementi, seguendo la seguente reazione^{[1][2][3]}:



Il calcolo dei coefficienti stechiometrici è correlato al numero di strati presenti nella perovskite Aurivillius, la relazione che lega il numero di strati (n) al coefficiente stechiometrico risulta essere: $n = x + 3$. I sistemi studiati in questo lavoro di tesi ed i relativi rapporti stechiometrici sono elencati in Tabella 2.

Tabella 2. Elenco delle fasi prodotte con formula chimica, numero di strati (n) e coefficienti stechiometrici (x).

Formula	n	x Bi	x Fe	x Ti
Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂	3	2	0	3
Bi ₅ FeTi ₃ O ₁₅	4	2.5	0.5	3
Bi ₆ Fe ₂ Ti ₃ O ₁₈	5	3	1	3
Bi ₇ Fe ₃ Ti ₃ O ₂₁	6	3.5	1.5	3
Bi ₈ Fe ₄ Ti ₃ O ₂₄	7	4	2	3
Bi ₉ Fe ₅ Ti ₃ O ₂₇	8	4.5	2.5	3
Bi ₁₀ Fe ₆ Ti ₃ O ₃₀	9	5	3	3
BiFeO ₃	--	0.5	0.5	0

Calcolata la quantità di polveri necessaria per ciascun sistema, i reagenti sono stati posti in una bottiglia di plastica da 100mL con un'opportuna quantità di sfere di zirconia come corpi macinanti. È stato aggiunto alcol etilico assoluto (CAS 64-17-5, purezza >99.8%, Sigma Aldrich) a formare una sospensione adatta alla macinazione. La miscela di precursori viene lasciata 24 ore in macinazione su rulli per raggiungere un opportuno grado di omogeneizzazione. Terminata la macinazione sono stati rimossi i corpi macinanti e la miscela etanolo – polvere è stata essiccata in stufa a 100°C. I precursori così trattati sono stati poi macinati con mortaio e pestello e successivamente setacciati a 150µm. La miscela di precursori è stata poi calcinata in crogiolo di Zirconia; posto su di un supporto di refrattario e, coperto con una cappa

anch'essa di Zirconia. I trattamenti di calcinazione sono stati effettuati in presenza di polvere di pack^[4], come mostrato in Figura 1.

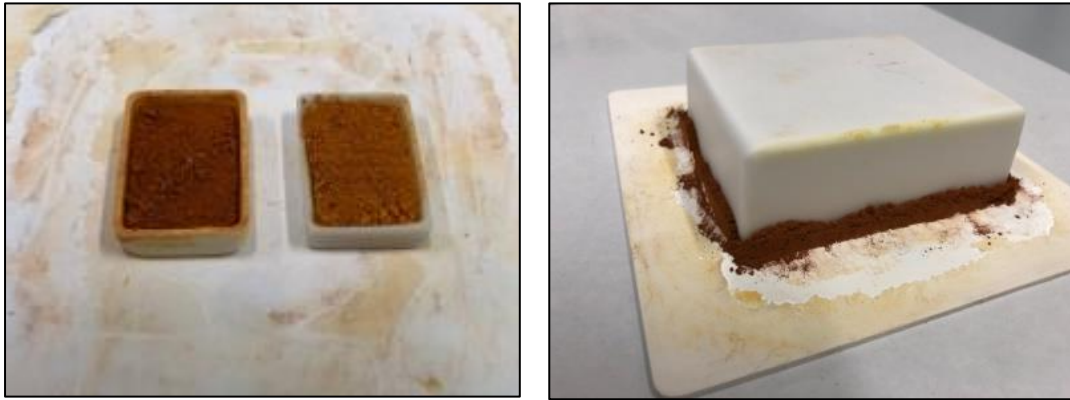
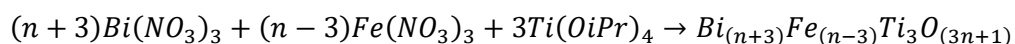


Figura 1. Esempio di preparazione dei precursori con pack. Crogioli di zirconia con miscela reagenti [sinistra]. Cappa di ZrO₂ con pack [destra].

Per “pack” si intende una polvere sacrificale, a base della stessa perovskite studiata, che ha la funzione di limitare quanto più possibile la perdita di componenti volatili, in questo caso Bismuto, che durante la calcinazione ad alta temperatura può evaporare alterando la composizione della miscela reagente. Seguendo gli studi riportati in letteratura^{[5][6]} il trattamento di calcinazione è stato impostato come segue: riscaldamento da 25°C a 900°C rampa termica pari a 100°C/h, seguito da una permanenza a 900°C per 12 ore (per il campione di Bismuto ferrite la temperatura finale è ridotta a 850°C per un fattore di stabilità della fase discusso nel capitolo 1.8). Al termine del trattamento termico tutti i campioni sono stati caratterizzati tramite XRD, SEM, BET, analisi in riflettanza per determinare il band gap e test dell'attività fotocatalitica di degradazione.

2.1.2 Sintesi chimica sol-gel

La sintesi chimica prevede l'utilizzo di precursori di Bismuto, Ferro e Titanio sotto forma di sali o composti solubili, nello specifico: Bismuto Nitrato (Bi(NO₃)₃•5H₂O), Ferro Nitrato (Fe(NO₃)₃•9H₂O) e Titanio Isopropossido (Ti(OCH(CH₃)₂)₄). Le quantità di precursori necessarie per ottenere le diverse fasi perovskitiche, tenendo presente che n rappresenta il numero di strati presenti nella fase (OiPr = OCH(CH₃)₂) sono state calcolate secondo la reazione:



La sintesi è stata condotta in un becher da 600mL posto in bagnomaria di olio di silicone su di un agitatore magnetico con piastra riscaldante e sonda per il controllo della temperatura [Figura 2].



Figura 2. Configurazione sperimentale per la sintesi chimica sol-gel dei precursori.

L'elenco e le caratteristiche di tutti i reagenti e componenti utilizzati in questa tipologia di sintesi sono riportate in Tabella 3.

2.1.2.1 Sol-gel in acido acetico

In un becher da 600mL viene dapprima posto l'acido acetico glaciale e successivamente vengono aggiunti i precursori di Bismuto e Ferro mantenendo agitato il sistema e operando un blando riscaldamento (circa 50°C) fino a completo discioglimento. Ottenuta una soluzione limpida è possibile aggiungere goccia a goccia il precursore di Titanio. Mantenendo l'agitazione si porta il sistema alla temperatura di 90°C, evaporando il solvente fino a che non si ottiene un prodotto viscoso. Questo viene poi essiccato in stufa a 100°C per circa 2 ore e successivamente calcinato in forno in crogiolo e cappa di zirconia impostando il seguente ciclo di trattamento termico: riscaldamento 100°C/h da 25°C a 800°C poi permanenza a 800°C per 2 ore^[7]. I campioni prodotti sono stati poi analizzati all'XRD.

2.1.2.2 Sol-gel in acido acetico ed etilen glicole

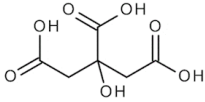
Un secondo metodo reperito in letteratura^[8] suggerisce di utilizzare come solvente una miscela di acido acetico glaciale e glicole etilenico in proporzioni 3:1. La procedura sperimentale resta invariata: vengono aggiunti i precursori alla miscela di solventi e, sotto agitazione, vengono lasciati a 90°C fino ad ottenere un prodotto viscoso. Questo viene dapprima essiccato in stufa a 100°C per 2 ore e successivamente calcinato in forno in crogiolo di zirconia con cappa e ciclo di calcinazione invariato: riscaldamento 100°C/h da 25°C a 800°C poi permanenza a 800°C per 2 ore. Anche su questo prodotto è stata eseguita un'analisi XRD per verificare l'ottenimento della fase desiderata.

2.1.2.3 Sol-gel con Titanio chelato

Questa sintesi permette di chelare il Titanio con acido citrico per evitare segregazioni di Titania durante la sintesi ^[9]. Sperimentalmente, come nelle metodiche precedenti, si predispone un bagnomaria in olio di silicone dove immergere il becher che conterrà la miscela di reagenti. Vengono preparate separatamente una soluzione dove disciogliere i sali di Bismuto e Ferro ed una soluzione dove complessare il Titanio. In un becher da 600mL, contenente una miscela 1:3 di glicole etilenico e acido acetico glaciale, vengono poste le opportune quantità di $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, sotto agitazione e blando riscaldamento (50°C) fino a completo discioglimento. In un secondo becher da 250mL, contenente 100mL di glicole etilenico, viene posta la quantità di $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ richiesta dalla stechiometria della fase e una quantità di acido citrico in proporzione pari a 2.5:1 acido citrico:Ti. Questa soluzione viene portata a 70°C e lasciata in agitazione fino a completo discioglimento. Ottenute delle soluzioni limpide è possibile unire il contenuto dei due becher per dare inizio allo step di evaporazione; il sistema reagente viene mantenuto in agitazione a 70°C per 10 minuti circa, per poi portare la soluzione a 130°C fino ad ottenere un gel viscoso. A questo punto è possibile rimuovere l'ancoretta magnetica e procedere all'essiccamento a 100°C in stufa per una notte, ottenendo un gel sodo e compatto. Il gel prodotto viene posto in forno direttamente in becher al fine di rimuovere l'organico presente, utilizzando il seguente ciclo termico: 100°C/h da 25°C a 500°C ed una permanenza a 500°C di 2 ore. Al termine del trattamento termico si ottiene la polvere dei precursori la quale viene posta in crogiolo in zirconia coperto da una cappa e posto nuovamente in forno impostando il seguente trattamento di

calcinazione: riscaldamento 100°C/h da 25°C a 800°C poi permanenza a 800°C per 2 ore. Il prodotto finale viene analizzato mediante XRD al fine di verificare la formazione della fase desiderata.

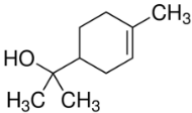
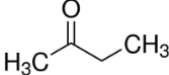
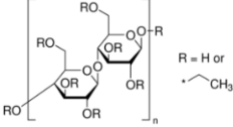
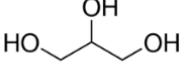
Tabella 3. Elenco reagenti utilizzati per condurre la sintesi chimica in sol-gel.

Nome	Formula	Purezza	PM (g/mol)	CAS	Produttore
Bismuto nitrato	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	99.999%	485.07	10035-06-0	Sigma Aldrich
Ferro nitrato	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	>99.95%	404.00	7782-61-8	Sigma Aldrich
Titanio isopropossido	$\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$	99.999%	284.22	546-68-9	Sigma Aldrich
Acido citrico		>99.5%	192.12	77-92-9	Sigma Aldrich
Glicole etilenico	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	99.8%	62.07	107-21-1	Sigma Aldrich
Acido acetico glaciale	CH_3COOH	99.99%	60.05	64-19-7	Titolchimica

2.3 Produzione inchiostri

Una volta ottenute le fasi desiderate è stato necessario produrre gli inchiostri per la successiva realizzazione degli elettrodi. Per inchiostro si intende una sospensione di polvere ceramica dispersa in un opportuno solvente e contenente diversi componenti quali: legante, deflocculante o disperdente, plastificante e co-solvente. Questi hanno la funzione di conferire le proprietà reologiche necessarie al successivo processo di deposizione. Le caratteristiche utilizzate per la produzione degli inchiostri serigrafici sono riportate in Tabella 4.

Tabella 4. Componenti utilizzati per la produzione degli inchiostri serigrafici.

Nome	Formula	Purezza	PM (g/mol)	CAS	Produttore
Terpineolo		>96%	154.25	8000-41-7	Sigma Aldrich
Metil etil chetone		>99%	72.11	78-93-3	CarloErba reagents
Etil cellulosa 46cP		--	--	9004-57-3	Sigma Aldrich
Glicerolo		>99.5%	92.09	56-81-5	Sigma Aldrich
Acido laurico (AL)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	>98%	200.32	143-07-7	Sigma Aldrich
Phospholan (PE65)	--	--	--	865764-15-4	Specialities s.r.l.

Per i campioni ottenuti via reazione allo stato solido sono state utilizzate due formulazioni differenti tenendo in considerazione la diversa natura delle fasi utilizzate: inchiostri per i campioni BTO ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$), BFTO4 ($\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$) e BFTO5 ($\text{Bi}_6\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_{18}$), aventi un contenuto di Titanio superiore a quello di Ferro, sono stati prodotti con formulazione riportata in Tabella 5.

Tabella 5. Formulazione inchiostri a base di BTO, BFTO4 e BFTO5 ottenuti per reazione allo stato solido.

Componenti	Funzione	ρ [g/mL]	Wt%	V%
Fase Aurivillius	Ceramico	8.05 *	26.04%	3.98%
Terpineolo	Solvente	0.933	68.18%	89.90%
AL	Deflocculante	0.883	0.01%	0.01%
EC46	Legante	1.14	4.06%	4.40%
Glicerolo	Plastificante	1.230	1.71%	1.71%

* il valore di densità fa riferimento al sistema BTO_SOLID.

Gli inchiostri a base di BFTO6 ($\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$), BFTO7 ($\text{Bi}_8\text{Fe}_4\text{Ti}_3\text{O}_{24}$), BFTO8 ($\text{Bi}_9\text{Fe}_5\text{Ti}_3\text{O}_{27}$), BFTO9 ($\text{Bi}_{10}\text{Fe}_6\text{Ti}_3\text{O}_{30}$) e BFO (BiFeO_3), aventi contenuto di Ferro in eccesso a quello del Titanio, sono stati invece prodotti con formulazione riportata in Tabella 6.

Tabella 6. Formulazione inchiostri a base di BFTO6, BFTO7, BFTO8, BFTO9 e BFO ottenute per reazione allo stato solido.

Componenti	Funzione	ρ [g/mL]	Wt%	V%
Fase Aurivillius	Ceramico	8.37 *	43.04%	7.93%
Terpineolo	Solvente	0.933	49.93%	82.51%
PE65	Deflocculante	1.018	0.30%	0.45%
EC46	Legante	1.14	6.74%	9.11%

* il valore di densità fa riferimento al sistema BFO_SOLID.

Le formulazioni degli inchiostri utilizzate sono derivate da conoscenze pregresse sviluppate in ISTEK nell'ambito di materiali a base di titanati e ferriti. Anche per i campioni ottenuti per sintesi chimica sono state utilizzate due formulazioni differenti. In particolare per i campioni BFTO6, BFTO7, BFTO8, BFTO9, BFO della serie SOLGEL è stata utilizzata la formulazione riportata in Tabella 5, mentre per i campioni BTO, BFTO4 e BFTO5 è stata utilizzata una formulazione modificata, riportata in Tabella 7, nella quale è stato aumentato il contenuto di legante.

Tabella 7. Formulazione inchiostri a base di BTO, BFTO4 e BFTO5 ottenuti per sintesi sol-gel.

Componenti	Scopo	ρ [g/mL]	Wt%	V%
Campione	--	8.05 *	41.98%	7.97%
Terpineolo	Solvente	0.933	48.70%	79.78%
AL	Deflocculante	0.883	0.01%	0.02%
EC46	Legante	1.14	6.55%	8.81%
Glicerolo	Plastificante	1.230	2.75%	3.42%

* il valore di densità fa riferimento al sistema BTO_SOLGEL.

Dal punto di vista operativo la procedura per ottenere gli inchiostri è stata la seguente: in una bottiglia di plastica da 100mL sono poste circa 60g di corpi macinanti di ZrO_2 , 10g della polvere del campione voluto, il deflocculante PE65 od AL a seconda della formulazione, il quantitativo necessario di terpineolo ed etil cellulosa (EC46) ed infine una congrua quantità (20-30mL) di metil etil chetone (MEK) come co-solvente. Il contenitore è stato poi chiuso e sigillato col parafilm e posto sul miscelatore a rulli per un ciclo di ball milling di circa 24 ore. Alla fine di questo step il prodotto ottenuto viene posto in un cristallizzatore e lasciato a riposo 24/48 ore al fine di far evaporare il co-solvente a temperatura ambiente. Eliminato il MEK, si procede con lo step di miscelazione dell'inchiostro al fine di omogeneizzare il prodotto e conferirgli le proprietà reologiche finali. Questo processo è realizzato al miscelatore a tre rulli, macchinario composto da tre rulli in zirconia [Figura 3] sui quali l'operatore ha il controllo sulla distanza tra i rulli (gap mode) o sullo sforzo di taglio che essi imprimono sul composto (force mode), nonché sulla velocità di rotazione (v).



Figura 3. Miscelatore a tre rulli utilizzato per l'omogeneizzazione di inchiostri ceramici.

2.4 Produzione elettrodi

La realizzazione degli elettrodi prevede l'iniziale pulizia e taglio dei vetrini FTO (Fluorine-doped Tin Oxide). Sono stati utilizzati supporti conduttivi della Sigma Aldrich ($7\Omega/sq$, 5cm x 5cm) che sono stati dapprima tagliati al fine di ottenere substrati di lato 2.5cm. I quattro substrati ottenuti sono posti in bagno di isopropanolo e sottoposti a trattamento in bagno ultrasuoni per 15 minuti, successivamente i vetrini sono stati sciacquati con acqua milliQ e poi lavati nuovamente con etanolo assoluto. Una volta

puliti i supporti sono stati posti in stufa a 100°C per 1 ora al fine di rimuovere l'umidità residua e portati a peso costante prima di numerarli e registrarne il peso alla bilancia analitica. Concluse le operazioni preliminari per ottenere i substrati è stato possibile depositare gli inchiostri prodotti. La tecnica utilizzata è quella della stampa serigrafica, o screen printing, metodo che prevede la deposizione di un inchiostro grazie l'azione di due coltelli, detti racle, che trasportando il materiale ed imprimendo un'adeguata pressione forzano l'inchiostro attraverso un opportuno retino, lasciando la deposizione di geometria desiderata direttamente sul substrato conduttivo. La macchina utilizzata è stata la stampante serigrafica semiautomatica Aurel 900, mostrata in dettaglio in Figura 4.

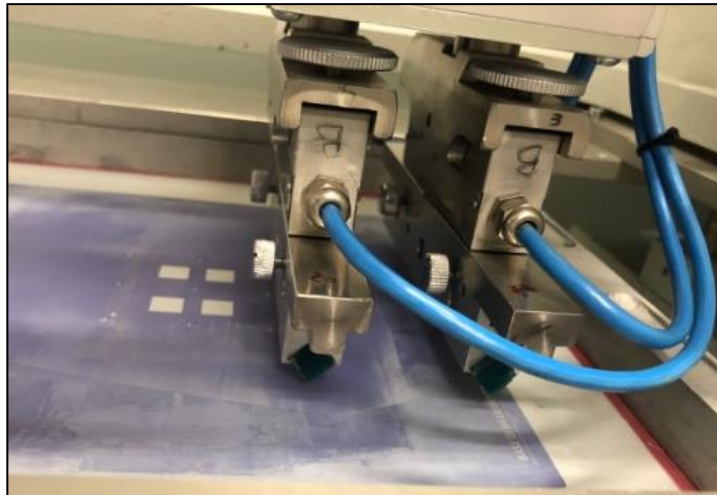


Figura 4. Dettaglio della macchina serigrafica con le due racle, il retino e le quattro aree di stampa.

In macchina è stato montato un retino con area di stampa di 1cm x 1cm, mentre il programma utilizzato è stato quello di “print + print” ovvero per un singolo ciclo si ha un passaggio sul retino per entrambe le racle, uno all'andata ed uno al ritorno. Dopo ogni ciclo di stampa si pongono i vetrini in forno IR a 80°C per 20min per l'opportuno essiccamento delle deposizioni. Per ogni inchiostro è stata prodotta una coppia di substrati che dopo essere stata depositata è stata sottoposta ad un trattamento termico per eliminare i componenti organici costituenti l'inchiostro. È stato impostato il seguente ciclo termico: riscaldamento 120°C/h (i) da 25°C a 325°C con permanenza di 5 minuti, (ii) da 325°C a 375°C con permanenza di 5 minuti, (iii) da 375°C a 550°C con permanenza di 60 minuti. Al fine di ottenere delle deposizioni quanto più uniformi possibile per ogni campione, dopo trattamento termico, vengono

portati a peso costante e pesati per determinare la massa di materiale depositato e successivamente eseguita un'analisi all'interferometro ottico per determinare lo spessore di ogni stampa. Una volta ottenuti degli elettrodi che presentano lo stesso spessore e la stessa massa di materiale depositato è stato possibile proseguire con le caratterizzazioni elettrochimiche quali voltammetria ciclica e lineare, spettroscopia di impedenza ed interpolazione di Mott-Schottky. Inoltre è stata eseguita un'analisi morfologica al microscopio elettronico SEM ed una caratterizzazione delle fasi mediante XRD.

2.5 Tecniche di caratterizzazione

2.5.1 Diffrazione a raggi X (XRD)

La diffrazione a raggi X (XRD) è un'analisi strutturale che permette di studiare la fase cristallina di un materiale sfruttando l'interazione che questo ha con una radiazione elettromagnetica avente lunghezza d'onda compresa tra 10^{-9} - 10^{-12} m. Grazie a questa tecnica è possibile ottenere sia informazioni qualitative, come il riconoscimento della fase cristallografica, i parametri di cella, la composizione chimica; sia informazioni quantitative, come la posizione e l'occupazione degli atomi, e la dimensione dei cristalliti. Queste informazioni sono ricavate dall'interpretazione della posizione e dell'intensità dei picchi ottenuti nel diffrattogramma. La generazione dei raggi X è ad opera degli elettroni liberati da un filamento di tungsteno incandescente (catodo) che, in condizioni di vuoto, vengono accelerati da un campo elettrico verso un bersaglio (anodo). Gli elettroni incidenti inducono due effetti che portano alla produzione di raggi X: il primo dovuto alla rimozione di un e- dagli orbitali interni, o di core, del atomo con il conseguente decadimento degli elettroni dei livelli superiori ed emissione di un fotone avente energia caratteristica in relazione al materiale ed alla differenza tra gli orbitali; il secondo effetto è dovuto alla perdita di velocità dell'elettrone in prossimità dell'anodo che causa l'emissione di fotoni con uno spettro continuo di lunghezza d'onda, questa viene detta radiazione di frenamento o bremsstrahlung. Generalmente nella tecnica XRD viene utilizzata solo la radiazione più intensa detta $K\alpha$, tale radiazione è caratteristica ed univoca per ogni elemento. Quando una radiazione di raggi X raggiunge la materia possono avvenire diversi fenomeni di assorbimento e dispersione. Nella tecnica XRD si sfrutta uno scattering elastico dove l'energia della radiazione incidente rimane invariata prima e dopo l'interazione con il campione; sfruttando fenomeni costruttivi e distruttivi tra le

radiazioni e, grazie alla natura periodica e all'ordine costituzionale a lungo raggio del reticolo cristallino, è possibile studiare la struttura di un materiale. In Figura 5 è possibile osservare una schematizzazione del fenomeno della diffrazione.

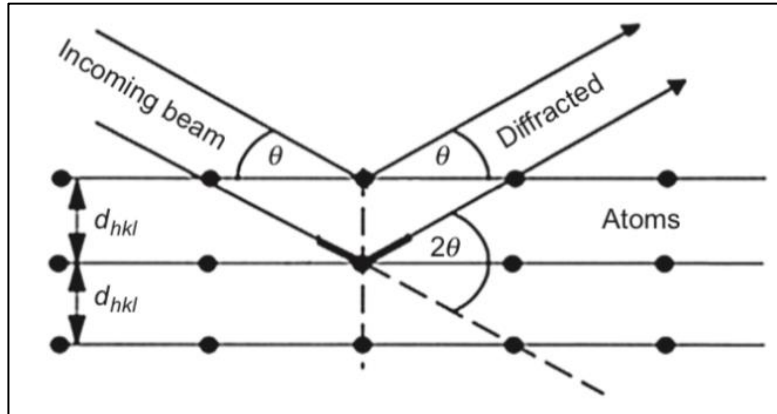


Figura 5. Rappresentazione schematica della diffrazione di raggi X in relazione al reticolo cristallino

L'interpretazione geometrica dei fenomeni di diffrazione di raggi X è stata sviluppata da W.L. Bragg correlando ordine di diffrazione (n), lunghezza d'onda della radiazione incidente (λ), distanza tra i piani del reticolo cristallino (d_{hkl}) e angolo di incidenza della radiazione (θ); questi fattori sono riportati nella legge di Bragg: $n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$. Nel caso in cui l'uguaglianza sia verificata si ha un'interazione costruttiva, viceversa si ha un'interazione distruttiva^[10]. Le analisi condotte sui campioni prodotti sono state eseguite su di un diffrattometro BRUKER D8 ADVANCE con lampada al rame ($K\alpha=0.154$) con un intervallo di angoli di incidenza 2θ pari a $5^\circ - 80^\circ$, velocità di scansione pari a 0.020° e tempo di scansione di 92.5s.

2.5.2 Attività di fotodegradazione

Al fine di valutare l'attività fotocatalitica dei campioni prodotti sono state condotte delle prove di fotodegradazione di un inquinante. La tecnica prevede un'analisi di assorbimento della luce con la quale è possibile osservare e quantificare l'entità della scomparsa della molecola target; per fare ciò suddetta molecola deve avere un assorbimento apprezzabile nel range del visibile. È stato scelto di utilizzare la Rodamina B (Sigma - Aldrich; CAS 81-88-9) [Figura 6] in quanto colorante organico comunemente utilizzato per queste analisi, solubile in acqua (non-solvente per i campioni prodotti) e dallo spettro di assorbimento caratteristico con lunghezza d'onda di assorbimento $\lambda_{abs}=554\text{nm}$.

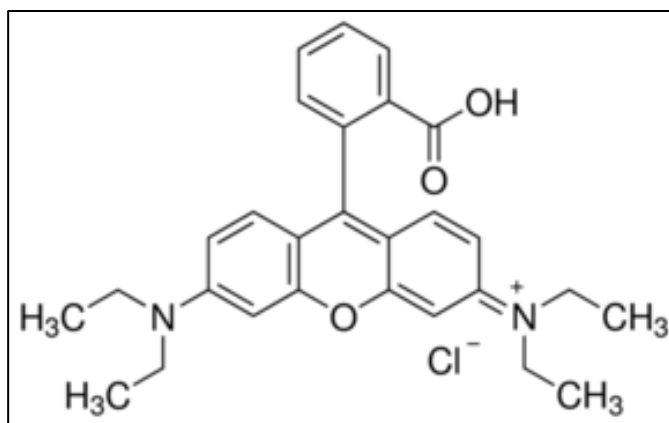


Figura 6. Formula di struttura della Rodamina B.

La procedura sperimentale prevede l'utilizzo di una soluzione acquosa di Rodamina B (RhB) alla concentrazione di 5mg/L. In un becher con camicia vengono posti 50 mL di RhB in soluzione acquosa e 50mg di campione in polvere_[11]; il sistema viene lasciato 30 minuti in agitazione al riparo dalla luce, o in dark, in modo da permettere un efficace assorbimento della RhB sulla superficie del solido ed allo stesso tempo impedire eventuali processi di degradazione dovuti all'irraggiamento da parte della luce naturale. La lampada solare utilizzata poi per l'irraggiamento viene preventivamente calibrata utilizzando una cella di riferimento al silicio al fine di ottenere una potenza di 1000W/m², il simulatore utilizzato è il "SUN 2000" classe A della ABET Technologies. Durante lo step in dark vengono effettuati prelievi a 0, 10, 20 e 30 minuti; il tempo 0 è rappresentato dalla soluzione di RhB tal quale ovvero prima di aver subito l'agitazione in dark, questo perché così facendo è possibile tener conto dell'assorbimento o di eventuali processi di degradazione. Il sistema viene poi sottoposto all'irraggiamento della lampada del simulatore solare mantenendo la soluzione in agitazione e refrigerando la cella con acqua. Vengono eseguiti prelievi successivi della soluzione a 40, 50, 60, 70, 90 e 110 minuti. Le aliquote prelevate vengono poste in cuvetta di plastica ed analizzate in modo da ottenere lo spettro di assorbimento nell'intervallo di lunghezza d'onda (λ) 650-450nm; lo strumento utilizzato è lo spettrofotometro UV-Vis "Lambda 35" della PerkinElmer. Ottenute tutte le letture si procede alla costruzione di un grafico avente in ordinata l'assorbimento normalizzato all'assorbimento iniziale ed in ascissa il tempo (A/A_0 vs t); così facendo è possibile rappresentare e quantificare la degradazione di RhB mostrando

l'influenza dell'aumento di Ferro, e di conseguenza dei layer di perovskite, sulle proprietà fotocatalitiche.

2.5.3 Analisi termica TG-DSC

L'analisi termogravimetrica (TG) è una tecnica analitica che studia la variazione di massa di un campione in atmosfera controllata durante un processo di riscaldamento con variazione di temperatura programmato. Lo strumento utilizzato per quest'analisi è una termobilancia che misura il peso del campione durante la sua degradazione termica. La calorimetria a scansione differenziale (DSC) è un'analisi con la quale è possibile identificare e misurare gli effetti termici delle variazioni chimiche o fisiche che il campione subisce durante un riscaldamento programmato, come per la TG anche in questo caso è possibile controllare l'atmosfera di reazione. L'analisi prevede l'utilizzo di una particolare cella che presenta due piatti porta campione, uno per il campione in analisi l'altro per il riferimento; ogni piatto è dotato di una termocoppia a sé stante in modo da registrarne separatamente le temperature. La tecnica si basa sulla misura dell'energia necessaria per mantenere nulla la differenza di temperatura tra campione e riferimento durante il medesimo programma di riscaldamento, di fatto lo strumento misura la quantità di calore scambiata dal campione in funzione della temperatura e del tempo, registrando il segnale analitico d'interesse come differenza di energia. Le analisi sono state condotte tra 25°C e 900°C, con rampa di riscaldamento pari a 5°C/min, in crogioli di Pt e flusso d'aria. Lo strumento utilizzato per effettuare queste analisi è stato il termoanalizzatore simultaneo TG-DSC NETZSCH Jupiter STA 449C.

2.5.4 Determinazione del band gap

Il termine band gap si riferisce alla differenza di energia presente tra la banda di conduzione e la banda di valenza di un semiconduttore. Questo parametro influisce fortemente le caratteristiche del materiale e ne denota la possibile applicazione, di fatto l'ampiezza del band gap è direttamente correlata alla minima energia necessaria per far avvenire una transizione elettronica. Il calcolo del band gap delle polveri campione è stato eseguito per via spettrofotometrica con analisi in riflettanza diffusa, utilizzando uno spettrofotometro UV-Vis PerkinElmer "Lambda 35" con sfera integratrice. Il principio di questa tecnica si basa sull'interazione di una radiazione elettromagnetica con una polvere, da cui si possono generare due effetti: riflessione

speculare e riflessione diffusa. Per riflessione speculare si intende un fenomeno in cui l'angolo di incidenza della radiazione è uguale all'angolo di riflessione; in accordo con la legge di Snell: $n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2$, dove n indice di rifrazione del mezzo e θ angolo di incidenza della radiazione. Nella riflessione diffusa invece si ha una radiazione che penetra nella polvere campione e, interagendo con le particelle, da origine ad uno scattering in ogni direzione. Grazie ad analisi in riflettanza diffusa è possibile determinare le proprietà ottiche di una polvere, nel caso di materiali semiconduttori queste sono il valore di band gap (E_g), il coefficiente di assorbimento (K) e di scattering (S); come enunciato nella teoria di Kubelka-Munk:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{R_\infty} = F(R_\infty)$$

dove R_∞ è la riflettanza diffusa e $F(R_\infty)$ viene identificata come funzione di Kubelka-Munk. È possibile mettere in relazione E_g con K attraverso la relazione di Tauc di seguito riportata:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/n}$$

dove α rappresenta il coefficiente lineare di assorbimento, ν è la frequenza della radiazione luminosa, h è la costante di Planck, A è la costante di proporzionalità ed il termine esponenziale $1/n$ è un coefficiente scelto in base al tipo di transizione elettronica diretta o indiretta; nel caso specifico è stato utilizzato un esponenziale $n = 1/2$ associato ad una transizione diretta, come riportato in letteratura^{[11][12][13]}. Considerando una diffusione perfetta della radiazione luminosa è possibile considerare R_∞ proporzionale ad α , applicando ciò nell'equazione di Tauc si ottiene:

$$[F(R_\infty) \cdot h\nu]^{1/n} = A(h\nu - E_g)$$

Costruendo il grafico $(\alpha h\nu)^{1/n}$ vs $h\nu$ è possibile ricavare graficamente il band gap del campione, ciò è possibile identificando il tratto lineare della funzione e prolungando la retta fino ad intersecare l'asse delle ascisse (matematicamente portando la funzione a $y=0$ ^[14]).

2.5.5 Analisi superficiale al SEM

Il microscopio a scansione elettronica (SEM) è stato utilizzato per osservare le morfologie dei campioni sotto forma di polveri e film; le analisi sono state condotte con microscopio Zeiss ΣIGMA SEM-FEG. Questo strumento è generalmente composto da un generatore che produce un fascio di elettroni, i quali vengono accelerati da un campo elettrico attraverso un anodo e successivamente collimati ed inviati sulla superficie del campione [Figura 7].

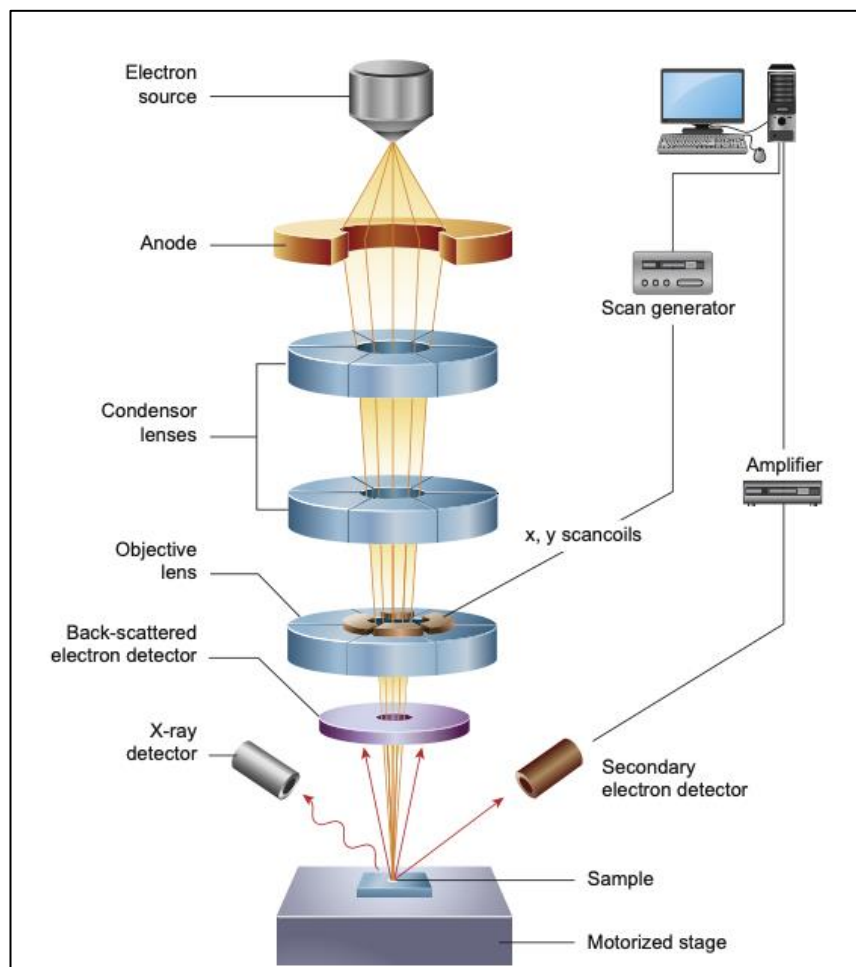


Figura 7. Rappresentazione schematica delle apparecchiature che compongono un SEM.

Quando il fascio di elettroni primari va a colpire il campione possono verificarsi due fenomeni:

1. Scattering elastico: gli elettroni primari, in seguito alla collisione con il campione, cambiano la loro traiettoria senza perdita di energia. Questi prendono il nome di elettroni retrodiffusi, o backscattered.

2. Scattering anelastico: l'interazione tra gli elettroni primari ed il campione porta ad una perdita di energia cinetica con la conseguente generazione di diversi segnali quali elettroni secondari, elettroni Auger e raggi X.

Per ogni segnale prodotto da entrambi i fenomeni è presente un rilevatore che acquisisce il segnale. I vantaggi di questa tecnica sono l'alta risoluzione e il grande intervallo di ingrandimenti possibili. Gli svantaggi legati all'utilizzo di questa tecnica sono: la necessità di lavorare sottovuoto ($0.1-10^{-4}$ Pa per il SEM) e la necessità che il campione analizzato sia conduttivo per poter interagire con il fascio di elettroni^[15]. A tal proposito per rendere conduttivi anche materiale che per loro natura non lo sono, viene depositato un sottile strato di oro mediante la tecnica dello sputtering; nel caso specifico è stato eseguito un ciclo di doratura di 90s ad un'intensità di corrente di 20mA. La doratura è stata eseguita con sputter Quorum Q150T ES.

2.5.6 Area superficiale BET

L'area superficiale, espressa in unità di superficie per unità di massa (m^2/g), è un importante parametro che influenza diverse proprietà di un materiale. La determinazione dell'area superficiale può essere eseguita tramite diverse tecniche, quella scelta è stata la Brunauer – Emmett – Teller (BET). L'analisi BET si basa su di una misurazione diretta dell'area superficiale o delle dimensioni dei pori di un campione polverizzato mediante adsorbimento di azoto (N_2) in condizioni di alto vuoto; in queste condizioni le molecole di gas si dispongono in strati impilati i quali non hanno interazioni interstrato. È possibile calcolare l'area superficiale BET applicando la legge di Langmuir:

$$S_{BET} = (V_0 \cdot N_A \cdot s) / M_v$$

Dove V_0 rappresenta il volume del singolo strato di azoto adsorbito, N_A è il numero di Avogadro ($6.022 \cdot 10^{23}$), M_v è il volume molare del gas adsorbito ed s rappresenta l'area superficiale di una singola molecola di gas adsorbito sul solido. L'area superficiale specifica (SSA) di un campione di massa nota (M) può essere calcolata come segue:

$$SSA = S_{BET} / M$$

Per determinare l'area superficiale tramite BET è necessario conoscere la densità del materiale preso in esame; inoltre è necessario impostare un trattamento per essiccare il materiale^[16], nel caso specifico i campioni analizzati hanno subito un essiccamento a 100°C per un ora. Per le analisi BET è stato utilizzato uno Sorpty 1750 Carlo Erba Strumentazioni.

2.5.7. Analisi interferometrica

Al fine di ottenere deposizioni confrontabili è stato necessario misurare lo spessore dei film ottenuti. Il metodo utilizzato sfrutta il principio dell'interferometria a luce bianca ovvero l'effetto di interferenza, costruttivo o distruttivo, che la radiazione luminosa riflessa dalla superficie analizzata ha con la radiazione riflessa da uno specchio di riferimento. Il fascio di luce generato dalla sorgente luminosa viene inviato ad un beam splitter che invia parte della luce al campione analizzato e parte al riferimento; la radiazione riflessa da entrambi i corpi viene poi collezionata dal rilevatore che in base alle interazioni dovute alle diverse combinazioni capta un segnale più o meno intenso in corrispondenza di difetti superficiali. In Figura 8 è possibile osservare una rappresentazione schematica di un interferometro^[17].

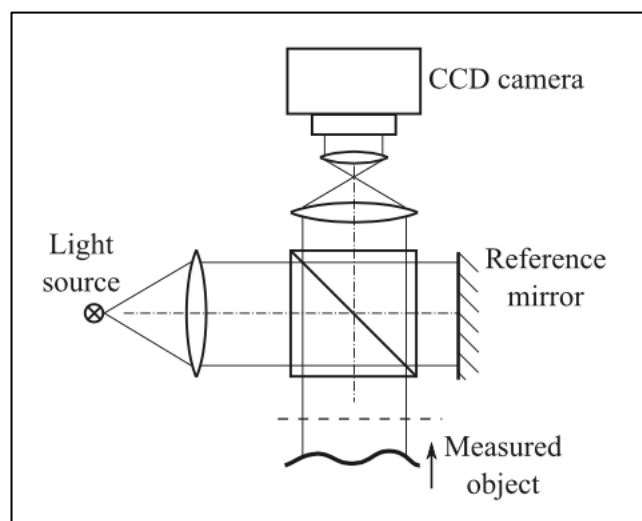


Figura 8. Schematizzazione delle apparecchiature che compongono un interferometro a luce bianca.

Operativamente è stato ricavato lo spessore medio di ogni deposizione, per fare ciò è stata analizzata la superficie della deposizione registrando lo spessore in cinque diverse regioni, nello specifico: una misura per margine, due letture intermedie ed una nel centro della deposizione. Questa tecnica ha il vantaggio di poter eseguire

mappature della superficie e rilevazioni dello spessore di film senza diretto contatto con la superficie del campione. Le misurazioni sono state eseguite utilizzando l'interferometro ottico BRUKER Contour GT-K 3D.

2.5.8 Proprietà ottiche

Al fine di valutare se i materiali prodotti mantengono le loro proprietà anche dopo i diversi trattamenti che li hanno portati ad essere depositati sui supporti conduttivi vengono determinati i band gap dei campioni ottenuti. Mediante analisi in trasmittanza dei film prodotto viene registrata la trasmittanza percentuale ($T\%$) e, analogamente allo studio fatto per le polveri ed enunciato nel capitolo 2.5.4, viene ricavato graficamente il valore di band gap applicando l'equazione di Tauc, sostituendo ad α il valore di assorbanza calcolato: $A = -\log(T\%/100)$.

2.5.9 Costruzione cella

La cella utilizzata per le analisi elettrochimiche e fotoelettrochimiche è composta da tre elettrodi: elettrodo di lavoro (WE), elettrodo di riferimento (RE) e controelettrodo (CE). Il WE è rappresentato dai supporti conduttivi FTO con deposizione dei materiali prodotti, come RE è stato utilizzato un elettrodo ad Ag/AgCl in KCl 3M e come CE è stato utilizzato un filo di platino [Figura 9].

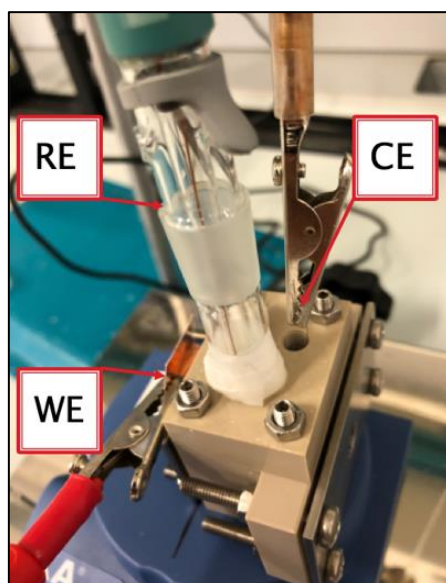


Figura 9. Cella a tre elettrodi utilizzata per le misure elettrochimiche.

La cella così costruita viene utilizzata per tutte le analisi elettrochimiche condotte, viene variata solo la soluzione elettrolitica. Tutte le analisi elettrochimiche sono state

condotte con la stazione elettrochimica AUTOLAB 362N+FRA32M gestita da software Nova 2.1.

Tabella 8. Reagenti utilizzati per le soluzioni di elettroliti.

Nome	Formula	Purezza	PM (g/mol)	CAS	Produttore
Sodio solfato	Na ₂ SO ₄	>99%	142.04	7757-82-6	Riedel-DeHaën
Potassio cloruro	KCl	99.0%	74.55	7447-40-7	Merck
Potassio esacianoferrato	K ₃ Fe(CN) ₆	>99%	329.24	13746-66-2	Sigma Aldrich
Potassio bicarbonato	KHCO ₃	99.7%	100.12	298-14-6	Sigma Aldrich

2.5.10 Voltammetria lineare

La voltammetria lineare (LSV) è una tecnica di analisi elettrochimica per cui un elettrodo stazionario, immerso in una soluzione in quiete, viene polarizzato tramite un potenziale che cresce linearmente nel tempo. Il risultato dell'analisi è un grafico corrente contro potenziale (i vs E). Questa tecnica è stata utilizzata per quantificare la quantità di corrente prodotta in tre diverse condizioni: (i) dark, ovvero in assenza di illuminazione da parte del simulatore solare; (ii) light back, ovvero con illuminazione della sorgente luminosa con il fascio di luce che colpisce l'area della deposizione attraverso il supporto vetroso; (iii) light front, ovvero con illuminazione della sorgente con fascio che colpisce l'area attiva attraverso la soluzione, come schematizzato in figura 10.

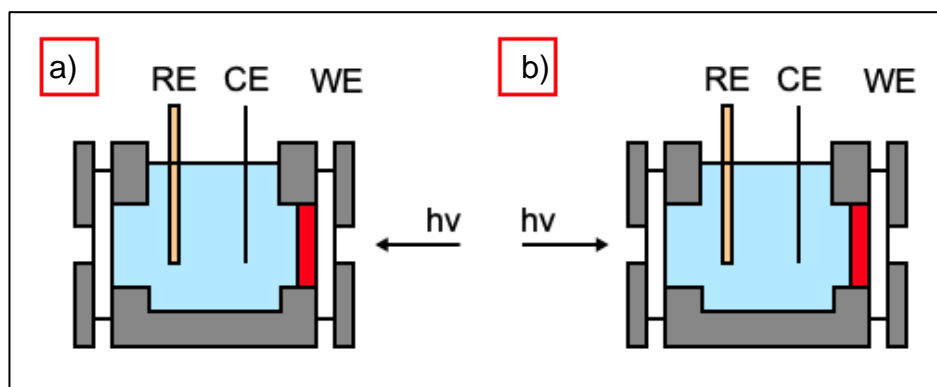


Figura 10. Configurazione cella foto-elettrochimica con dettaglio sull'orientazione della luce diretta. FTO (bianco), materiale depositato (rosso), elettrolita (celeste). (a) light back; (b) light front.

Sono state condotte due analisi di LSV: una in ossidazione utilizzando una finestra di potenziale da -0.2V fino a +1.5V, con una velocità di scansione di 10mV/s; utilizzando una soluzione elettrolita 0.1M di Na₂SO₄ degassata con Argon per 10 minuti. Nel secondo caso si opera in riduzione, utilizzando una finestra di potenziale da +0.2V a -1.5V, con velocità di scansione 10mV/s, utilizzando una soluzione elettrolita 0.1M di KHCO₃ satura di CO₂ dopo gorgogliamento per 10 minuti.

2.5.11 Voltammetria ciclica

La voltammetria ciclica è una tecnica di caratterizzazione elettrochimica nella quale un elettrodo stazionario, immerso in una soluzione quiescente, subisce una polarizzazione la cui funzione $E(t)$ sia di tipo triangolo isoscele, ovvero il potenziale applicato cresce linearmente nel tempo fino ad un massimo per poi invertirsi fino a tornare alle condizioni di partenza [figura 11].

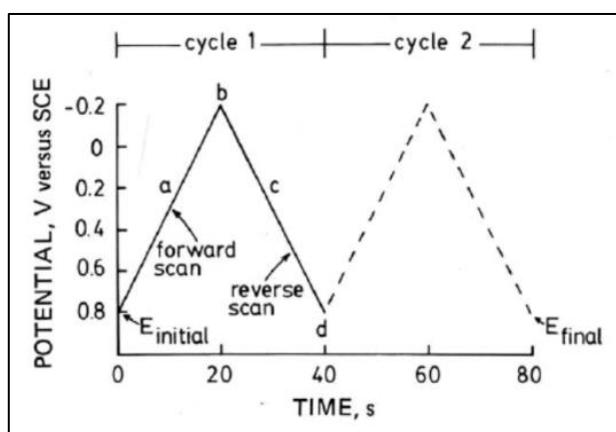


Figura 11. Andamento del potenziale in funzione del tempo in una voltammetria ciclica.

Il risultato di un'analisi di voltammetria ciclica è un grafico i vs E che presenta un picco relativo alla scansione di potenziale catodico al quale è associata la relativa corrente (i_{pc}); ed un picco relativo alla scansione del potenziale anodico al quale è associata la relativa corrente (i_{pa}). Questa tecnica è stata utilizzata per indagare i meccanismi di reazione e fare considerazioni sulla reversibilità di un processo redox. Operativamente sono state eseguite 5 scansioni in una finestra di potenziale da +0.8V a -0.8V con una velocità di scansione di 50mV/s, viene utilizzata una soluzione della coppia redox 1mM di K₃Fe(CN)₆ in KCl 0.1M come elettrolita di supporto; la soluzione viene degassata con Argon per 10 minuti prima dell'analisi.

2.5.12 Spettroscopia d'impedenza elettronica (EIS)

La spettroscopia d'impedenza elettronica (EIS) è una tecnica elettrochimica con la quale è possibile avere importanti informazioni sugli eventi che ostacolano il passaggio di una corrente, ovvero la resistività, al suo interno ed all'interfaccia. Sperimentalmente al sistema elettrochimico analizzato viene imposto un potenziale con andamento sinusoidale avente frequenza nota (ω); si ottengono valori di potenziale (E) e corrente (i) in funzione della frequenza grazie ai quali è possibile calcolare l'impedenza (Z) applicando la legge di Ohm:

$$Z(\omega) = E(\omega)/i(\omega) [\Omega]$$

L'impedenza può essere espressa come numero complesso composto da una parte reale (Z') ed una parte immaginaria (Z''), mettendo a grafico queste grandezze è possibile costruire il cosiddetto diagramma di Nyquist ($-Z''$ vs Z') come in figura 12^[18].

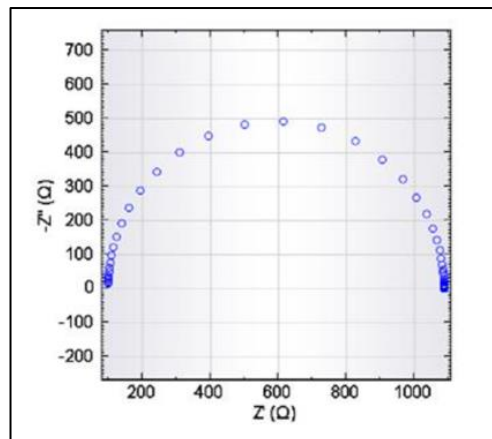


Figura 12. Esempio di diagramma di Nyquist ottenuto mediante analisi EIS.

La forma del diagramma di Nyquist è uno dei parametri caratteristici di un materiale, dove ogni punto presente in grafico rappresenta l'impedenza del sistema per una delle frequenze esplorate. Per ricavare le informazioni quantitative sulla resistività del sistema è necessaria la costruzione di un circuito equivalente, ovvero un diagramma dove viene composto un circuito elettronico immaginario che possa rappresentare il sistema studiato [Figura13].

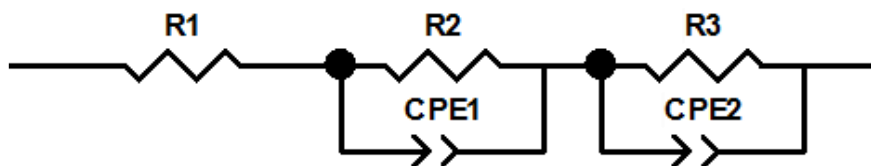


Figura 13. Circuito equivalente utilizzato per il fitting delle curve di impedenza.
Resistenza (R), Capacitore (CPE).

Gli elementi del circuito equivalente così schematizzato vanno a rappresentare:

- R1 la resistenza al trasporto di carica interna al materiale;
- R2 ed R3 la resistenza al trasferimento di carica all'interfaccia campione – elettrolita e campione – FTO;
- CPE1 e CPE2 (Constant Phase Element) i contributi capacitivi di accumulo di carica presenti all'interfaccia dovuti alla formazione del doppio strato elettrico.

Sperimentalmente è stata investigata una finestra di potenziale da +0.8V a -0.8V con ampiezza di 0.01V in un intervallo di frequenze che va da 10000Hz a 0.5Hz. Come elettrolita è stata utilizzata una soluzione 1mM di $K_3Fe(CN)_6$ in KCl 0.1M degassata 10 minuti con Argon.

2.5.13 Analisi di Mott-Schottky

L'analisi di Mott-Schottky è una tecnica d'indagine con la quale è possibile calcolare il potenziale di flat band (E_{fb}), determinare la natura del semiconduttore ed il numero di cariche condotte (N_D). Questi parametri sono fondamentali per la caratterizzazione di un materiale semiconduttore da applicare sia in fotocatalisi sia in foto-elettrocatalisi. A seconda della pendenza della retta nel grafico che riporta il reciproco della capacità al quadrato in funzione del potenziale, $1/C_2(1/F_2)$ vs $E(V)$ è possibile definire la natura del semiconduttore analizzato: con pendenza negativa semiconduttore di tipo p (cariche principali lacune); con pendenza positiva semiconduttore di tipo n (cariche principali elettroni). Inoltre dal medesimo grafico è possibile determinare il potenziale di flat band (E_{fb}) che secondo la teoria dei semiconduttori è prossimo alla banda di conduzione per semiconduttori di tipo n e prossimo alla banda di valenza per semiconduttori di tipo p. Sperimentalmente la tecnica prevede di effettuare più analisi di impedenza elettronica (EIS) variando il potenziale applicato; i risultati ottenuti vengono graficati riportando il reciproco della capacità elettrica al quadrato contro il potenziale applicato ($1/C_2[1/F_2]$ vs $E [V]$). Per

ricavare il potenziale di flat band (E_{fb}) ed il numero di cariche condotte (N_D) viene applicata l'equazione di Mott-Schottky:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 A^2 e N_D} \left(E - E_{fb} - \frac{k_B T}{e} \right)$$

Dove C è la capacità elettrica all'interfaccia tra elettrodo ed elettrolita espressa in Faraday (F), ϵ è la permittività del materiale ($\epsilon_{BTO}=115C_2/J\cdot m$ [20]; $\epsilon_{BFO}=80C_2/J\cdot m$ [21]), ϵ_0 è la permittività nel vuoto ($8.85419\cdot 10^{-12} C_2/J\cdot m$), A è l'area dell'elettrodo (nel caso specifico $1.96\cdot 10^{-5} m^2$), e è la carica elementare ($1.602176\cdot 10^{-19} C$), N_D è il numero di portatori di carica vacanze elettroniche (h^+) od elettroni (e^-), E è il potenziale applicato durante l'analisi espresso in volt (V), E_{fb} è il potenziale di flat band anch'esso espresso in volt (V), k_B è la costante di Boltzmann ($1.38065\cdot 10^{-23} J/K$) e T è la temperatura alla quale è svolta l'analisi espressa in kelvin (K). L'equazione appena descritta viene rappresentata graficamente come interpolazione lineare dei punti ottenuti sperimentalmente, come riportato in Figura 14, dove la pendenza della retta corrisponde al termine $\frac{2}{\epsilon\epsilon_0 A^2 e N_D}$, mentre l'intercetta con l'asse delle ascisse rappresenta il valore del potenziale di flat band (E_{fb})[19].

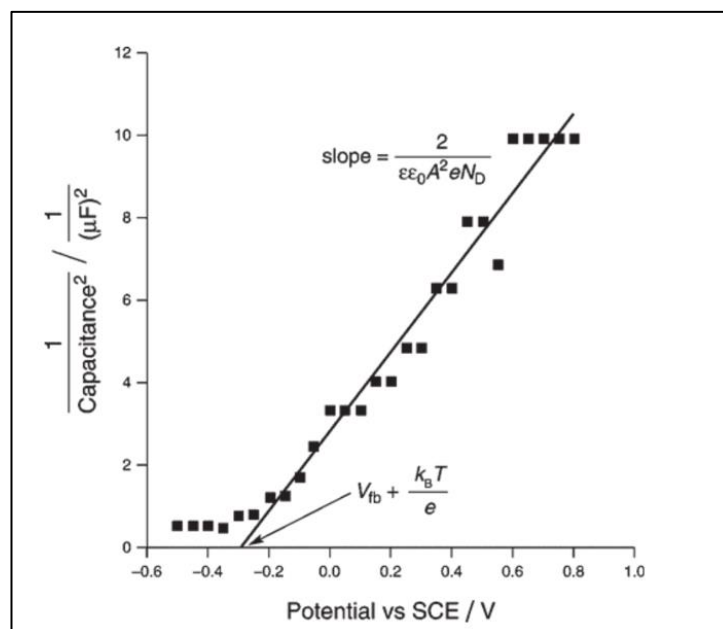


Figura 14. Grafico di Mott-Schottky per la determinazione del potenziale di flat band (E_{fb}) ed il numero di cariche (N_D).

Grazie a questa tecnica è possibile quantificare il valore di VB e noto l'ampiezza del band gap è possibile calcolare il livello energetico della CB e viceversa. In questo modo è possibile costruire diagrammi termodinamici per osservare la spontaneità di una reazione noto il potenziale al quale decorre. Sperimentalmente è stato indagato un intervallo di potenziale da +0.8V a -0.8V considerando una suddivisione in 10 punti ai quali potenziali viene eseguita un'analisi EIS con le condizioni riportate precedentemente. Come elettrolita è stata utilizzata una soluzione di KCl 0.1M degassata per 10 minuti con Argon.

2.6 Test riduzione CO₂ in cella fotoelettrochimica

Al fine di osservare l'effettiva possibilità di ridurre la CO₂ i film con le migliori proprietà foto-elettrochimiche in condizioni di riduzione sono stati utilizzati come foto-elettrodi in celle foto-elettrochimiche (PEC) per la produzione di combustibili solari. La PEC utilizzata è formata da due compartimenti, anodo e catodo, in cui avvengono separatamente le reazioni di ossidazione e riduzione. La configurazione utilizzata per lo studio dei materiali in questa tesi è quella in cui il comparto anodico viene lasciato al buio mentre il comparto catodico, in cui è inserito il materiale studiato, viene posto sotto illuminazione (foto-catodo). In questo modo si potrà valutare la capacità di convertire anidride carbonica (attraverso l'utilizzo della luce) da parte dei sistemi oggetto di questa tesi.

2.6.1 Costruzione della cella foto-elettrochimica (PEC)

Nel comparto anodico, è stato utilizzato come elettrodo una maglia di Platino di area 1cm², come elettrolita una soluzione acida di H₂SO₄ 0.1M (Sigma - Aldrich, 96% CAS 7664-93-9) degassata con Argon per 30 minuti prima dell'analisi. Come membrana per lo scambio di ioni H⁺ tra i due compartimenti è stato utilizzato Nafion[®] 211 dello spessore di 25µm opportunamente attivato prima della sua applicazione. Nel comparto catodico, è stato utilizzato l'elettrodo a base dei materiali studiati con la funzione di foto-catodo, area attiva pari a 0.196cm², ed immerso in una soluzione elettrolitica di KHCO₃ 0.1M in acqua milliQ; tale soluzione viene saturata con un flusso di CO₂ 1nL/min alla pressione di 0.2bar. In Figura 15 è possibile osservare la PEC completa utilizzata per le prove di riduzione.

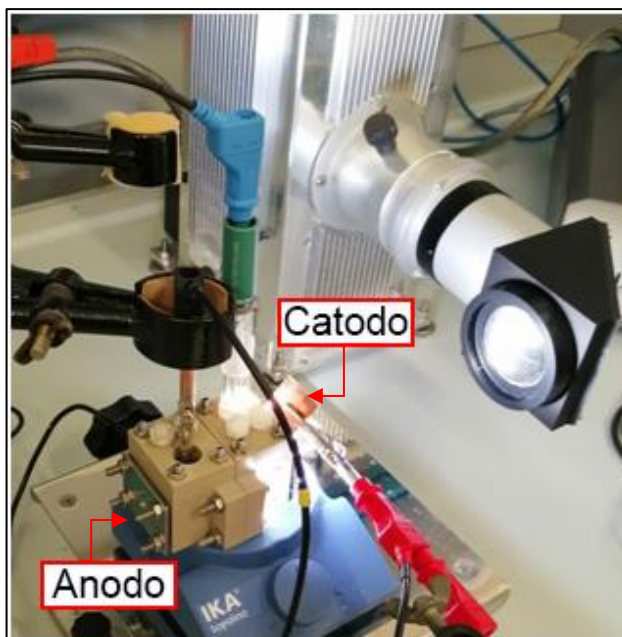


Figura 15. Cella foto-elettrochimica utilizzata per la riduzione della CO₂.

Durante la reazione entrambi i comparti sono mantenuti sotto agitazione. Come sorgente luminosa è stato utilizzato un simulatore solare calibrato con cella di riferimento al Silicio in modo da ottenere una potenza irradiante di 1000 W/m² AM 1.5. Entrambi gli elettrodi sono stati connessi ad una stazione elettrochimica AUTOLAB 362N+FRA32M e come elettrodo di riferimento (inserito nel comparto catodico) è stato utilizzato un elettrodo Ag/AgCl saturo di KCl. La tecnica utilizzata per condurre le reazioni è una cronoamperometria a potenziale costante (-1.1V vs Ag/AgCl) per una durata di 3 ore. Trascorso tale tempo, i prodotti in fase liquida al comparto catodico sono stati analizzati tramite HPLC.

2.6.2 Determinazione dei prodotti di riduzione

L'analisi dei prodotti liquidi formati durante la reazione di riduzione della CO₂ viene condotta tramite cromatografia liquida ad alta pressione (HPLC, Shimadzu USA MFG INC.), utilizzando due colonne differenti per la determinazione degli acidi organici (Sigma Aldrich, Supelcogel C-610H 30cmx7.8mm) e per quella dei composti carbonilici come aldeidi e chetoni (Sigma Aldrich, Supelcosil LC-18 5µm 25cmx4.6mm). Per la determinazione di questi ultimi è stato necessario effettuare un processo di derivatizzazione prima dell'iniezione al fine di rendere i composti rivelabili al detector dello strumento (UV-Vis SPD-20A). In seguito vengono riportati i reagenti utilizzati per condurre le analisi:

- Acqua per HPLC (Sigma Aldrich)
- Acetonitrile per HPLC gradient grade $\geq 99.9\%$ (Sigma Aldrich)
- Acido fosforico 0.1% (Sigma Aldrich)
- Acido citrico (Sigma Aldrich, 99.5+% ACS reagent)
- Citrato di sodio diidrato (Sigma Aldrich, $\geq 99\%$ FG)
- 2,4-dinitrofenilidrazina in soluzione acido fosforico 0.2M (Sigma Aldrich)
- 2,4-dinitrofenil idrazina 0.02 M: si preleva 1 mL di soluzione di DNPH 0.2M in acido fosforico e si porta a volume con 10 mL di acido fosforico in un matraccio tarato da 10 mL.
- Tampone citrato: miscelare 80 mL di soluzione di acido citrico 1 M e 20 mL di una soluzione di citrato di sodio 1 M. Aggiustare il pH a 3.

L'iniezione per la determinazione degli acidi organici è stata condotta mediante l'utilizzo di acido fosforico (H_3PO_4) 0.1% come fase mobile eluente. Il flusso utilizzato è stato impostato a 0.5 mL/min ed il tempo di analisi è stato di 30 minuti, è stato iniettato un volume corrisponde a 20 μL . La procedura di derivatizzazione ha previsto il prelievo di 3mL di campione i quali sono stati posti in un becher da 50mL insieme a 200 μL di tampone citrato a pH 3, aggiustando il pH a tale valore. In seguito sono stati aggiunti 300 μL di DNPH 0.02M in acido fosforico. Il sistema viene mantenuto in agitazione su di una piastra riscaldante a 40 °C per 1 ora. Al termine dell'agitazione è stato possibile procedere con l'iniezione del campione per la determinazione dei composti carbonili, quali aldeidi o chetoni. Le analisi sono state condotte utilizzando come fase eluente una miscela in rapporto 80:20 di acetonitrile ed acqua, una velocità di flusso pari a 1.5 mL/min per un tempo di 15 minuti. Il volume di campione analizzato è stato pari a 20 μL .

BIBLIOGRAFIA

- [1]. M. Krzhzhanovskaya, S. Filatov, V. Gusarov, P. Paufler, R. Bubnovam M. Morozov, D.C. Meyer, "Aurivillius phases in the $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{BiFeO}_3$ system: thermal behavior and crystal structure", *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2005, 631, 1603-1608
- [2]. G. Wang, Y. Huang, S. Sun, J. Wang, R. Peng, Y. Lu, "Layer effects on the magnetic behaviors of Aurivillius compounds $\text{Bi}_{n+1}\text{Fe}_{n-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3n+1}$ ($n=6,7,8,9$)", *J. Am. Ceram. Soc.*, 99 [4] 1318-1323 (2016)
- [3]. N.A. Lomanova, I.V. Pleshakov, M.P. Volkov, V.V. Gusarov, "Magnetic properties of Aurivillius phases $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ with $m = 5.5, 7, 8$ ", *Material science and engineering B* 214 (2016) 51-56
- [4]. A. Sanson, "Modified bismuth titanate piezoelectric ceramics", PhD thesis, Cranfield University - School of industrial and manufacturing science
- [5]. N.A. Lamanova, M.I. Morozov, V.L. Ugolkov, V.V. Gusarov, "Properties of Aurivillius phases in the $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} - \text{BiFeO}_3$ system" ISSN 0020-1685, *Inorganic materials*, 2006, Vol. 42, No. 2, pp. 189-195
- [6]. A.V. Knyazev, O.V. Krashennnikov, E.V. Syrov, "Phase transition in mixed-layer Aurivillius phases", ISSN 1070-3632, *Russian journal of general chemistry*, 2017, Vol.82, No. 2, pp. 175-182
- [7]. S. Yan, Z. Feng, Z. Ma, Y. Zhang, W. Ye, "Multiferroic properties of $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ ceramics prepared by hot-pressing methods", *materials letters* 227 (2018) 247-249
- [8]. H. Zhang, H. Ke, P. Ying, H. Luo, L. Zhang, W. Wang, D. Jia, Y. Zhou, "Crystallization process of $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ multiferroic nanoparticles synthesized by a sol-gel method", *J sol-gel sci technol* (2018) 85:132-139
- [9]. P.H. Borse, S.S. Yoon, J.S. Jang, J.S. Lee, T.E. Hong, E.D. Jeong, M.S. Won, O.S. Jung, Y.B. Shim, H.G. Kim, "Formation of layered $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ perovskite in $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ containing system", *Bull. Korean chem. Soc.* 2009, Vol. 30, No. 12 3011
- [10]. J. Epp, "4 – X-ray diffraction techniques for materials characterization", *Materials characterization using nondestructive evaluation (NDE) methods*, Elsevier Ltd, 2016, pp. 81-124

- [11]. X. Li, Z. Ju, F. Li, Y. Huang, Y. Xie, Z. Fu, R.J. Knize, Y. Lu, "Visible light responsive $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ nanoshelf photocatalysts with ferroelectricity and ferromagnetism", *J. mater. Chem. A*, 2014, 2, 13366-13372
- [12]. C. Jia, Y. Chen, W.F. Zhang, "Optical properties of aluminium-, gallium-, and indium-doped $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films", *J. Appl. Phys.* 105, 113108 (2009)
- [13]. X. Zuo, S. Zhu, J. Bai, E. He, Z. Hui, P. Zhang, D. Song, W. Song, J. Yang, X. Zhu, J. Dai, "Enhanced multiferroicity and narrow band gap in B-site Co-doped aurivillius $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ ", *Ceramics international* 45 (2019) 137-143
- [14]. S.S. Abdullahi, S. Güner, Y. Koseoglu, I.M. Musa, B.I. Adamu, M. I Abdulhamid, "Simple method for the determination of band gap of a nanopowdered sample using Kubelka-Munk Theory", *J. of NAMP*, Vol. 35, (May, 2016), pp 241-246
- [15]. B.J. Inkson, "2 – Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization", *Materials characterization using nondestructive evaluation (NDE) methods*, Elsevier Ltd, 2016, pp 17-43
- [16]. S. Palchoudhury, M. Baalousha, J.R. Lead, "Chapter 5 – Methods for measuring concentration (mass, surface area and number) of nanomaterials", *Frontiers of nanoscience*, vol. 8, Elsevier, 2015, pp 153-181
- [17]. P. Pavlicek, E. Mikeska, "White-light interferometer without mechanical scanning", *Optics and lasers in engineering* 124 (2020) 105800
- [18]. Autolab application note EIS01, "Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) part 1 – Basic principles" p.1-3
- [19]. K. Gelderman, L. Lee, S.W. Donne, "Flat-band potential of a semiconductor using the Mott-Schottky equation", *J. Chem. Educ.*, vol. 84, no. 4, p. 685, 2009
- [20]. J.A. Dias, J.A. Oliveira, C.G. Renda, M.R. Morelli, "Production of nanometric $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ powders: from synthesis to optical and dielectric properties", *Materials research*. 2018; 21(5): e20180118
- [21]. E. Markiewicz, B. Hilczer, M. Blaszyk, A. Pietraszko, E. Talik, "Dielectric properties of BiFeO_3 ceramics obtained from mechanochemically synthesized nanopowders" *J. Electroceram* (2011), 27:154-161

3. RISULTATI E DISCUSSIONI

L'attività di tesi ha previsto lo studio preliminare delle condizioni operative alle quali ottenere i sistemi Aurivillius riportati in Tabella 1: nella prima parte di questo capitolo verranno discusse le variabili prese in considerazione e l'influenza che hanno avuto sulla formazione della fase. Lo studio si è poi focalizzato sulla scelta e messa a punto della metodologia di sintesi più idonea ad ottenere i sistemi sopracitati con opportuna purezza fasica. In particolare, verranno confrontati due processi di sintesi: quello convenzionale basato sulla reazione allo stato solido degli ossidi precursori e quello mediante sintesi chimica. I risultati ottenuti dalle caratterizzazioni strutturali/morfologiche e funzionali delle polveri verranno accuratamente confrontati e discussi. Infine, i materiali ottenuti dalle due diverse vie di sintesi sono stati depositati mediante serigrafia per la produzione degli opportuni foto-elettrodi. Nell'ultima parte di questo capitolo verranno riportati e discussi i risultati ottenuti dalle caratterizzazioni morfologiche, elettrochimiche e foto-elettrochimiche degli elettrodi costituiti da sistemi a struttura Aurivillius. Le correlazioni struttura-proprietà verranno evidenziate ed accuratamente discusse.

Tabella 1. Sistemi Aurivillius oggetto di studio.

Sigla	Formula chimica
BTO	$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$
BFTO4	$\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$
BFTO5	$\text{Bi}_6\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_{18}$
BFTO6	$\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$
BFTO7	$\text{Bi}_8\text{Fe}_4\text{Ti}_3\text{O}_{24}$
BFTO8	$\text{Bi}_9\text{Fe}_5\text{Ti}_3\text{O}_{27}$
BFTO9	$\text{Bi}_{10}\text{Fe}_6\text{Ti}_3\text{O}_{30}$
BFO*	BiFeO_3

* struttura perovskite non Aurivillius

3.1 Sintesi dei sistemi Aurivillius

3.1.1 Influenza della natura del crogiolo

La compatibilità termochimica tra il materiale costituente il crogiolo e il sistema ceramico da sintetizzare risulta di fondamentale importanza in quei processi che coinvolgono alte temperature di calcinazione e sistemi volatili o basso fondenti (ad esempio Bismuto Ossido $T_f=817^\circ\text{C}$ utilizzato in questo lavoro di tesi). La natura del

crogiolo, ovvero il materiale del quale esso è composto, può condizionare infatti la formazione della fase d'interesse mediante interazioni polvere – crogiolo, attraverso fenomeni di mutua interdiffusione degli elementi della miscela reagente all'interno della struttura di quest'ultimo e viceversa. Per questa ragione, sono state effettuate prove di calcinazione a 900°C, in due diversi crogioli (Platino e Zirconia stabilizzata con Ittria), della miscela a base di ossidi precursori per la sintesi di Bismuto titanato (BTO), preso come riferimento, mediante reazione allo stato solido. Questi due materiali sono stati scelti per le caratteristiche che li contraddistinguono: il platino ha natura metallica, non presenta porosità ed è chimicamente inerte, è stabile alle alte temperature ma affetto da un alto costo del materiale; la zirconia ha natura ceramica, è un materiale economico e largamente utilizzato nell'abito ceramico, chimicamente stabile alle alte temperature ma presenta microporosità residua. L'influenza della natura del crogiolo è stata valutata analizzando mediante XRD [Figura 1] i prodotti ottenuti dopo processo di calcinazione, verificando l'avvenuta formazione della fase e la presenza di eventuali fasi secondarie od impurità.

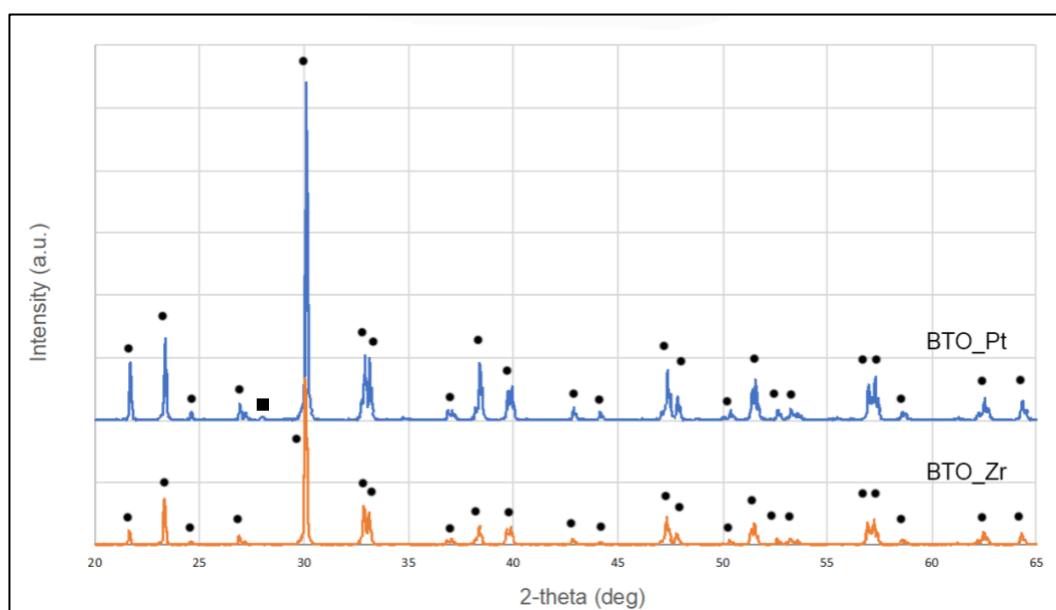


Figura 1. XRD delle polveri a base di Bismuto titanato (BTO), ottenute per calcinazione a 900°C x 12h in crogiolo di platino (BTO_Pt) ed in crogiolo di zirconia (BTO_Zr).

(●) $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ PDF 00-035-0795; (■) Fase ignota.

Come si può evincere dai diffrattogrammi riportati in Figura 1, vi è influenza della natura del crogiolo sulla formazione della fase; nel caso di crogiolo di Platino si osserva la presenza di un picco relativo ad una fase secondaria. È stato perciò

deciso di procedere alla sintesi dei campioni successivi utilizzando crogioli a base di ossido di zirconio visto che il loro impiego portano all'ottenimento di una fase pura.

3.1.2 Sintesi allo stato solido

L'ottenimento delle fasi Aurivillius d'interesse è stato il primo obiettivo dell'attività, per fare ciò è stata necessaria un'attenta ricerca di letteratura per identificare le condizioni migliori di sintesi per questi composti. La sintesi allo stato solido è la via più comunemente intrapresa per ottenere le perovskiti Aurivillius indagate, dove viene posta particolare attenzione alle temperature utilizzate per lo step di trattamento termico, passaggio cruciale per la sintesi di questi composti. In letteratura sono stati identificati diversi cicli termici che variano a seconda della fase studiata e della via di sintesi utilizzata, il lavoro di tesi prevede però la produzione di diversi sistemi; per questa ragione è stato necessario un approfondito studio sulla formazione delle fasi al fine di identificare un ciclo termico che potesse essere sfruttato per tutte le fasi d'interesse. Come riportato nel capitolo 1.8, l'attivazione dei precursori e la stabilità delle fasi studiate è stata stimata intorno ai 900°C per i sistemi Aurivillius, ed intorno ai 850°C per la perovskite semplice; la durata della permanenza è stata scelta seguendo quanto riportato in letteratura^[1]. Le condizioni di calcinazione sono state quindi fissate in 900°C per 12 ore per i sistemi Aurivillius e 850°C per 12 ore per la perovskite semplice. I sistemi così prodotti sono stati analizzati mediante analisi XRD per determinare la formazione della fase desiderata ed identificare la presenza di eventuali impurità. I diffrattogrammi raccolti per ciascun sistema sono riportati in Figura 2. Per verificare l'ottenimento della fase desiderata è stato fatto un confronto tra i diffrattogrammi ottenuti con quelli presenti in letteratura facendo riferimento ai cartellini riportati in Tabella 2. Per i composti BFTO7, 8 e 9, per i quali non è stato possibile reperire i cartellini di riferimento nel database utilizzato, sono stati confrontati col BFTO6 e poi identificate eventuali impurità.

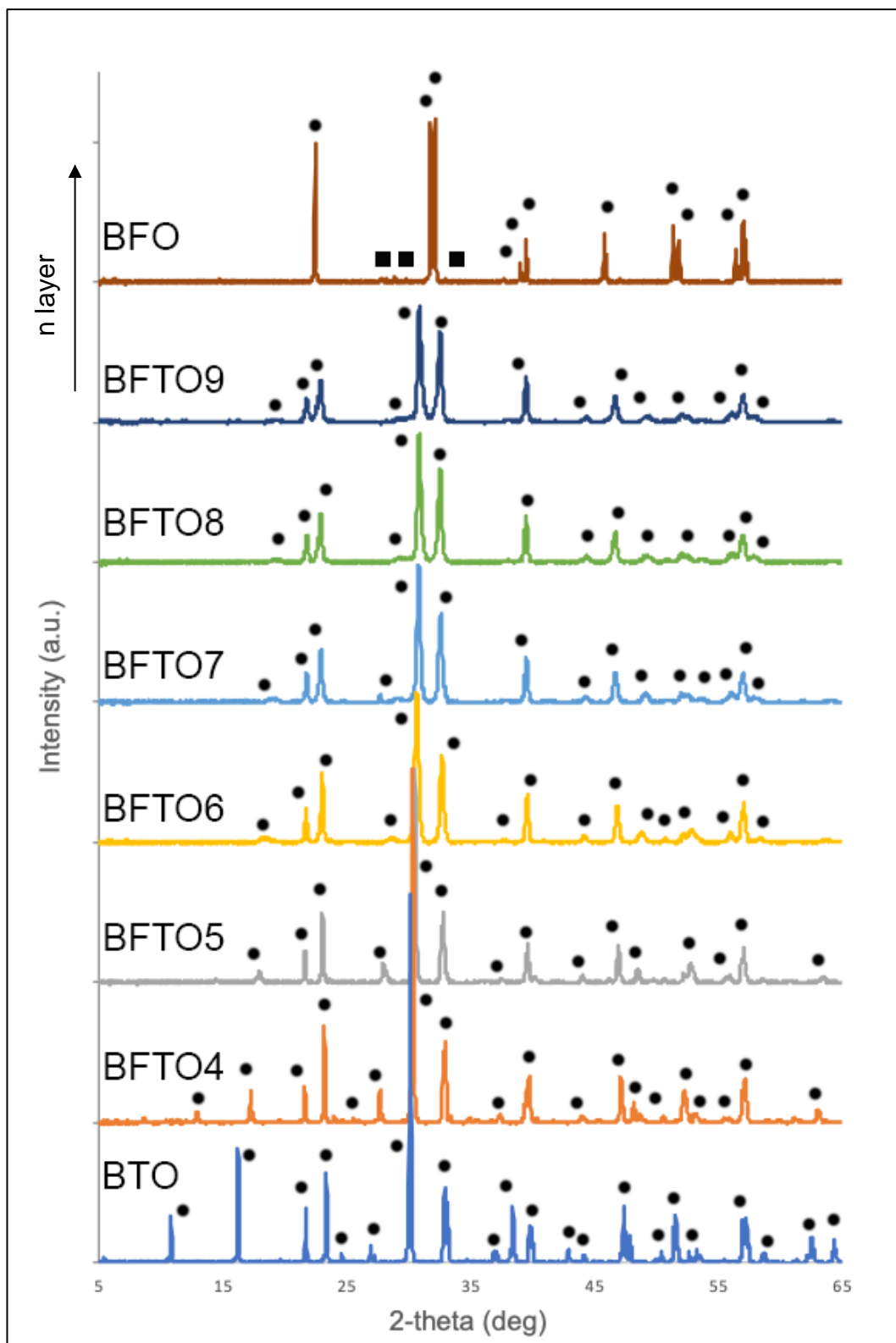


Figura 2. Confronto spettri XRD delle fasi prodotte per sintesi allo stato solido.
 (●) fase Aurivillius d'interesse; (■) $\text{BiFe}_2\text{O}_{4.63}$ PDF 01-081-9629.

Tabella 2. Cartellini utilizzati per l'identificazione delle fasi cristallografiche.

Campione	Fase	Cartellino
BTO	$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	PDF 00-035-0795
BFTO4	$\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$	PDF 01-082-0063
BFTO5	$\text{Bi}_6\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_{18}$	PDF 01-075-8378
BFTO6	$\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$	PDF 00-054-1044
BFTO7	$\text{Bi}_8\text{Fe}_4\text{Ti}_3\text{O}_{24}$	--
BFTO8	$\text{Bi}_9\text{Fe}_5\text{Ti}_3\text{O}_{27}$	--
BFTO9	$\text{Bi}_{10}\text{Fe}_6\text{Ti}_3\text{O}_{30}$	--
BFO	BiFeO_3	PDF 00-066-0439

Dall'analisi dei diffrattogrammi è possibile affermare che le fasi prodotte per reazione allo stato solido mediante ciclo termico a 900°C per 12 ore, sono pure ed esenti da fasi secondarie. Fa eccezione la fase di BFO che presenta tracce di impurità derivanti da una fase secondaria. È noto infatti dalla letteratura che questo composto soffre di bassa stabilità termica per cui diventa cruciale la scelta della temperatura di calcinazione, come introdotto nel paragrafo 1.8 e riscontrato da N. Asefi et. al.[2], F.C. Monteiro et.al.[3].

3.1.3 Sintesi chimica via sol-gel

Al fine di ridurre il tempo e la temperatura necessari per il trattamento termico richiesti dalla sintesi allo stato solido e migliorare l'omogeneità della miscela reagente, sono stati valutati processi di sintesi alternativi per l'ottenimento delle fasi Aurivillius desiderate. È stato individuato nel metodo di sintesi chimica via sol-gel, la tecnica più promettente e facilmente riproducibile in laboratorio. Da letteratura è stato indicato l'acido acetico glaciale come solvente ideale per i precursori utilizzati (Bismuto nitrato, Ferro nitrato, Titanio isopropossido), in quanto il Bismuto nitrato soffre di bassa solubilità in acqua, mentre il Titanio isopropossido ($\text{Ti}(\text{OiPr})_4$) tende a formare molto velocemente il relativo ossido in ambiente acquoso[4].

3.1.3.1 Sol-gel in acido acetico

La nuova via di sintesi è stata investigata mediante la produzione di un batch di Bismuto titanato (BTO) con processo di calcinazione finale a 800°C per 2 ore, seguendo il lavoro riportato da H. Zhang et. al.[5]. I dettagli della procedura sperimentale seguita sono riportati nel precedente capitolo. Il prodotto ottenuto è stato analizzato mediante XRD e confrontato con la fase pura ottenuta per reazione allo stato solido.

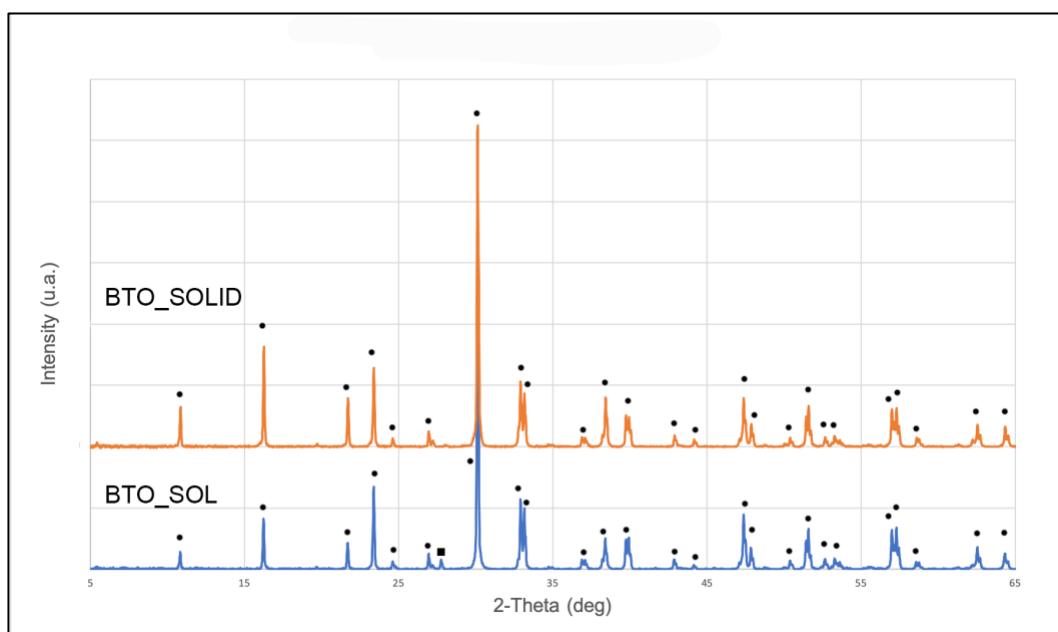


Figura 3. XRD del sistema BTO ottenuto tramite sintesi allo stato solido (BTO_SOLID) e sintesi in soluzione (BTO_SOL). (●) $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ PDF 00-035-0795, (■) Bi_2O_3 PDF 01-075-4627.

Come si può osservare dai diffrattogrammi riportati in Figura 3, la fase prevalente è quella di interesse ma con tracce di Bismuto Ossido non reagito. Inoltre, si osserva la deposizione di un composto bianco sulle pareti del becher, fenomeno attribuito all'instabilità del Titanio isopropossido ($\text{Ti}(\text{OiPr})_4$) che in fase di evaporazione si deposita come Titanio ossido.

3.1.3.2 Sol-gel in acido acetico ed etilen glicole

Per risolvere questo problema è stato fatto uno studio aggiuntivo in modo da prevenire l'ossidazione del precursore di Titanio ed ottenere una fase pura. Tramite metodiche reperite in letteratura si è proceduto a predisciogliere a parte il precursore di Titanio in etilen glicole anidro invece di aggiungerlo direttamente nell'ambiente di

reazione^[5]. Il prodotto è stato analizzato tramite XRD e confrontato con la fase pura ottenuta per reazione allo stato solido.

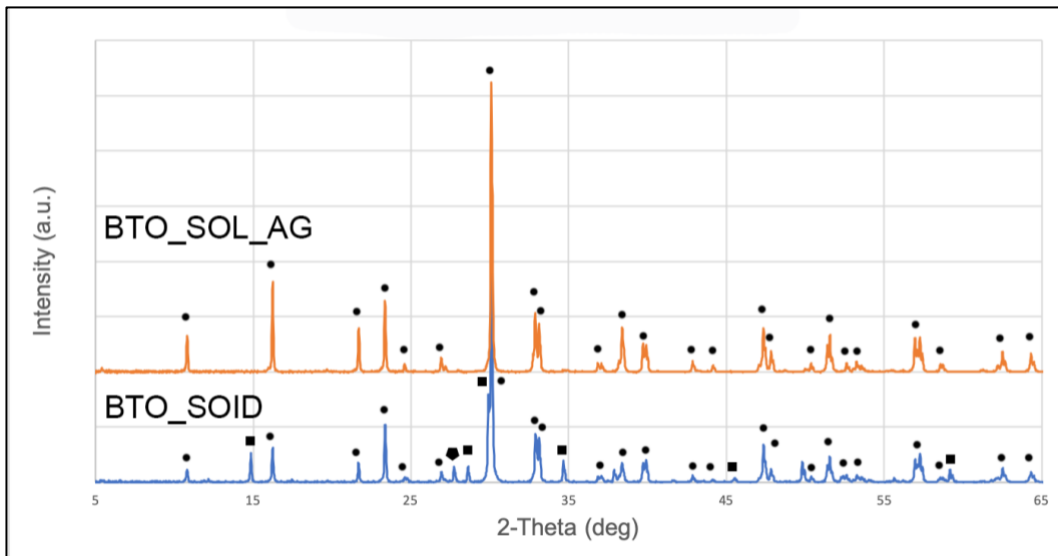


Figura 4. Confronto XRD tra la fase BTO ottenuta per sintesi allo stato solido (BTO_SOLID) e quella ottenuta tramite sintesi chimica in acido acetico e glicole etilenico (BTO_SOL_AG).

(●) $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ PDF 00-035-0795, (◆) Bi_2O_3 PDF 01-075-4627, (■) $\text{Bi}_{1.74}\text{Ti}_2\text{O}_{6.624}$ PDF 01-089-4732

Come si può osservare dai diffrattogrammi riportati in Figura 4, anche il prodotto ottenuto con questa via di sintesi risulta non puro, presentando dei picchi relativi ad impurità di Bismuto Ossido non reagito e ad una fase secondaria a base di Bismuto Titanato a diversa stechiometria. L'ottenimento di una fase non pura è stato ancora una volta attribuito alla scarsa stabilità del precursore di Titanio. Anche in questo caso infatti, pur utilizzando etilen glicole come co-solvente, si osserva sperimentalmente un deposito bianco, Titanio ossido, sulle pareti del becher durante l'evaporazione della soluzione per la formazione del gel.

3.1.3.3 Sol-gel con Titanio chelato

Al fine di ottenere una fase pura mediante sintesi chimica ed evitare la deposizione di materiale durante la procedura, è stato quindi deciso di utilizzare un agente chelante per il Titanio che ne evitasse la separazione durante sintesi. Tramite un'attenta analisi della letteratura è stato individuato l'acido citrico come miglior agente complessante per il Titanio^[6]. L'aggiunta dell'agente chelante ha permesso la completa dissoluzione del Titanio ottenendo una soluzione di Titanio stabile. Il

prodotto ottenuto è stato analizzato tramite XRD e confrontato con la fase pura ottenuta per sintesi allo stato solido.

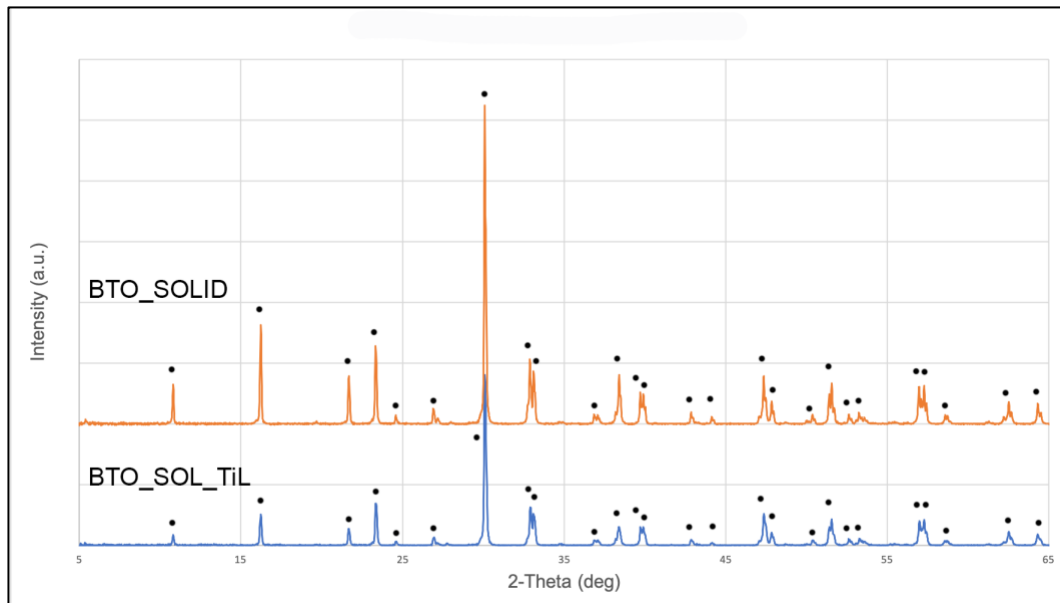


Figura 5. Grafico XRD di confronto tra la fase di BTO ottenuta tramite sintesi allo stato solido (BTO_SOLID) e quella ottenuta tramite sintesi in soluzione complessando il Titanio (BTO_SOL_TiL).
(●) $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ PDF 00-035-0795.

Come si può osservare dai diffrattogrammi riportati in Figura 5, la fase ottenuta mediante sintesi sol-gel con Titanio complessato risulta essere completamente confrontabile a quella ottenuta per sintesi allo stato solido senza evidenziare la presenza di fasi secondarie o impurità. Per queste ragioni, la procedura di sintesi così ottimizzata è stata applicata a tutti i sistemi Aurivillius oggetti di questo studio. I diffrattogrammi registrati su tutti i prodotti sintetizzati mediante sintesi chimica sono riportati in Figura 6. I risultati mostrano come la metodologia di sintesi condotta porti alla formazione di fasi pure esenti da sottoprodotti, fatta eccezione per la fase BFO che mostra la presenza di tracce di una fase secondaria come già osservato nel paragrafo 3.1.2. Analogamente ai campioni ottenuti per sintesi allo stato solido l'interpretazione dei picchi è stata fatta mediante confronto con gli spettri presenti in letteratura facendo riferimento ai cartellini indicati in Tabella 1. Si può perciò affermare che grazie a questo processo di sintesi alternativo è stato possibile ottenere le fasi desiderate riducendo drasticamente la durata e la temperatura del trattamento termico passando da un ciclo termico con permanenza a 900°C per 12 ore ad uno di 800°C per 2 ore. Analogamente a quanto riscontrato nella sintesi allo

stato solido la fase perovskitica di BFO risulta essere affetta da tracce di impurità di una fase secondaria.

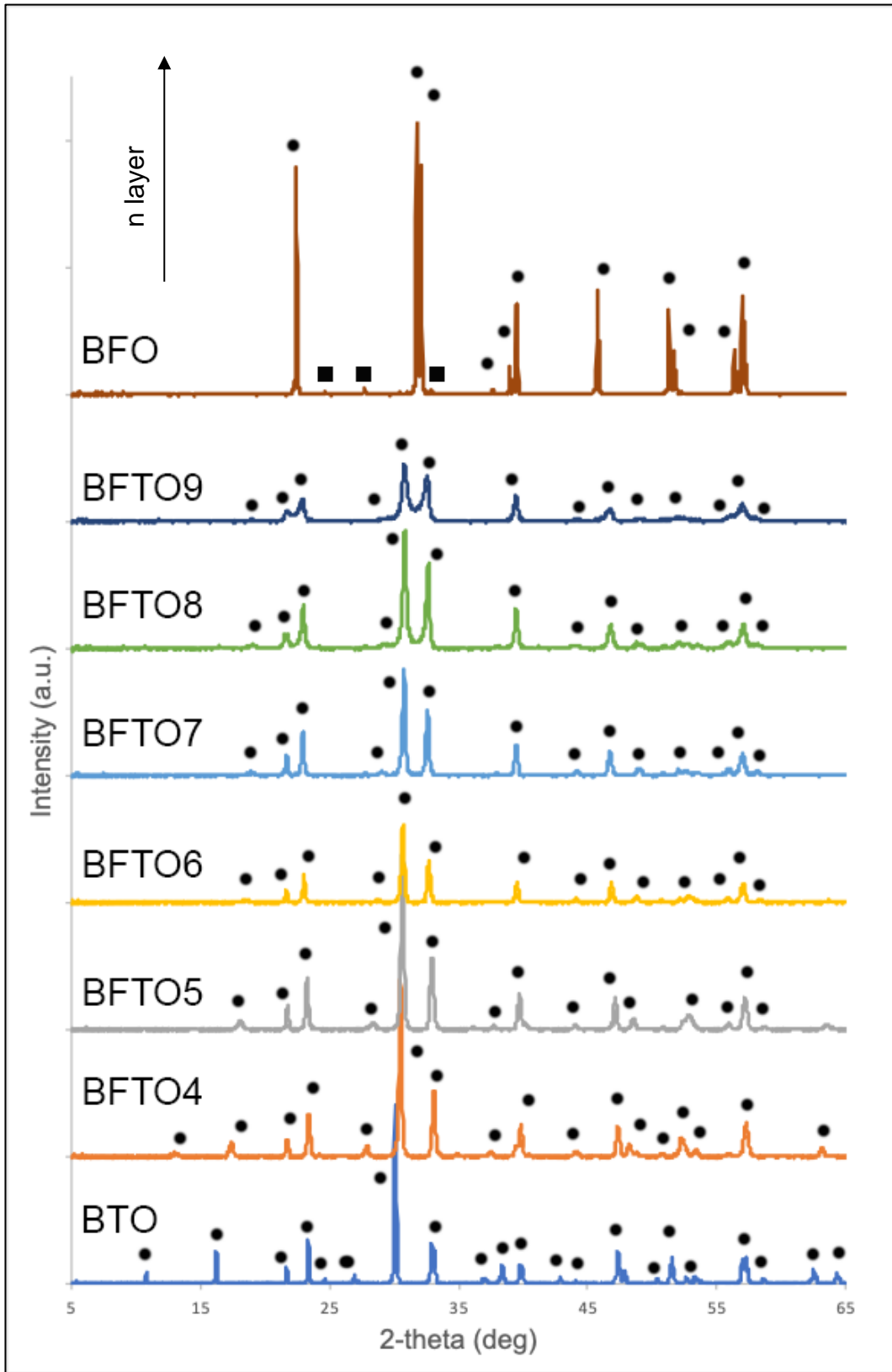


Figura 6. Diffratogrammi sistemi prodotti per sintesi chimica via sol-gel Ti-chelato.
 (●) fase Aurivillius d'interesse; (■) $\text{Bi}_{24}(\text{Bi}_{0.22}\text{Fe}_{1.78})\text{O}_{39}$ PDF 01-084-2562.

3.1.4 Meccanismo di formazione della fase

3.1.4.1 Formazione fase mediante sintesi sol-gel

È stato condotto uno studio approfondito sulla formazione e sulla composizione e reattività del gel ottenuto durante la sintesi chimica al fine di comprendere il meccanismo di formazione della fase e spiegare il motivo per cui si riduce così drasticamente il tempo e la temperatura del trattamento termico. Il processo di sintesi riportato in letteratura prevede due trattamenti termici: il primo a 500°C che ha l'obiettivo di eliminare la parte organica del gel, il secondo a 800°C per indurre la formazione della fase. Per meglio comprendere il comportamento termico del gel ottenuto dopo evaporazione del solvente, è stata effettuata un'analisi termica TG-DSC sul campione di gel BFTO6_SOLGEL, preso come riferimento poiché presenta un numero intermedio di layer perovskitici.

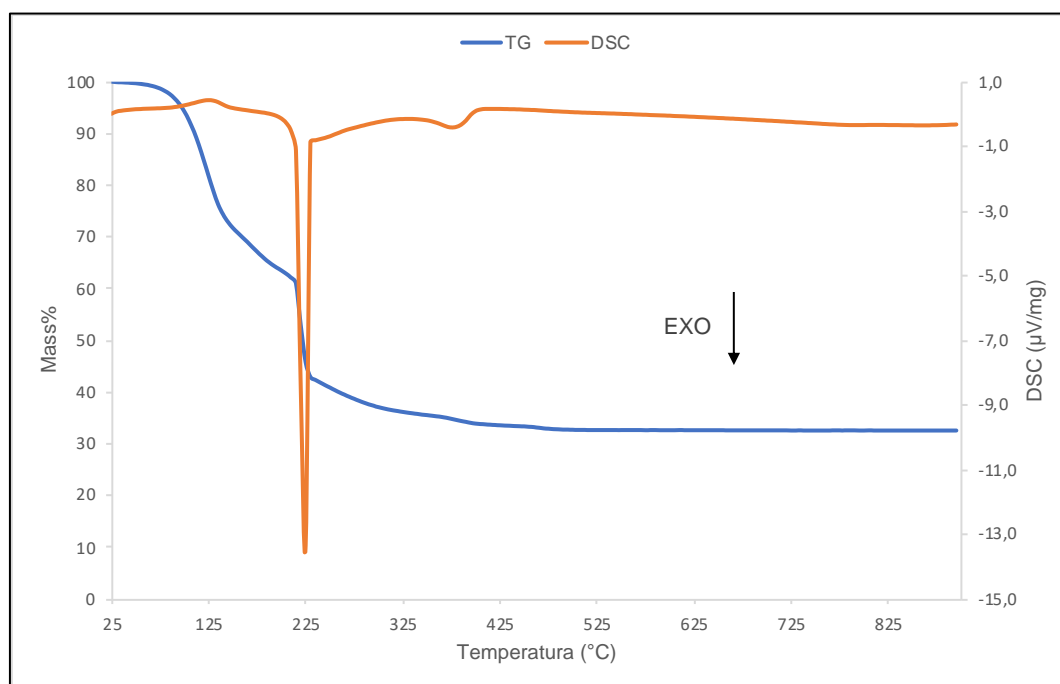


Figura 7. Analisi TG-DSC del gel BFTO6_SOLGEL preso come riferimento.

Come si può osservare dal termogramma riportato in Figura 7, il comportamento termico del gel in funzione della temperatura può essere suddiviso in 3 stadi successivi:

1. Evaporazione del solvente residuo (acido acetico) a cui è associato un picco endotermico a 125°C ed una perdita di peso pari al 36% fino a 200°C.
2. Reazione di combustione del gel a seguito di reazioni di ossido – riduzione tra gli NO_3^- (ossidanti) e i citrati/glicole (riducenti). In questo stadio si può infatti

osservare una brusca variazione di peso di circa il 20%, in uno stretto intervallo di temperature (220 - 240°C) a cui è associato un forte picco esotermico a 225°C.

3. Combustione di composti organici residui, associabile al picco esotermico centrato a 375°C, ed una perdita di peso di circa il 3% tra i 320 e i 450°C.

Dall'analisi termogravimetrica del gel, si registra una perdita di peso complessiva del 67.3% a 500°C. Dopo tale temperatura non si osservano più variazioni di peso, confermando che un pretrattamento a 500°C sia efficace ad eliminare completamente tutto l'organico presente. Non si osservano infine dalla curva DSC per temperature superiori ai 500°C, picchi ascrivibili alla formazione della fase desiderata. Sono state inoltre effettuate analisi FT-IR del campione BFTO6_SOL_TiL, preso come riferimento, sia del gel appena sintetizzato che dello stesso dopo trattamento a 500°C e della fase ottenuta dopo calcinazione a 800°C, al fine di osservare ed identificare la presenza di eventuali modifiche strutturali avvenute durante la sintesi.

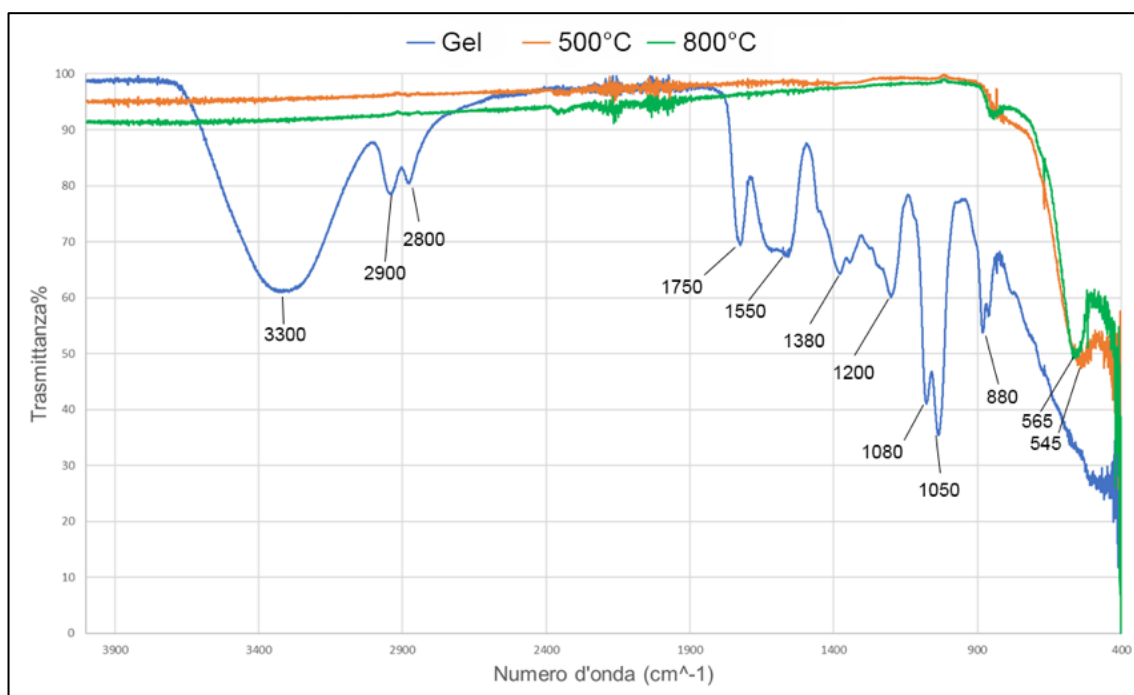


Figura 8. Spettri IR del campione BFTO6_SOL_TiL: gel tal quale, gel pretrattato a 500°C, il campione trattato a 800°C.

Dagli spettri FT-IR riportati in Figura 8 si può notare la presenza di numerose bande di assorbimento tra i 900 e i 3900 cm^{-1} per il gel appena sintetizzato e la loro

scomparsa dopo i trattamenti termici considerati. Un'assegnazione qualitativa delle bande registrate per il campione sotto forma di gel, è riportata in Tabella 3.

Tabella 3. Interpretazione qualitativa dei moti vibrazionali dei legami per BFTO6_SOL_TiL gel.

$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	Moto vibrazionale	Composto
550	Stretching M-O	Ossido
880	Bending C-H	Alcano
1050-1085	Stretching C-O	Alcol primario
1200	Stretching C-O	Alcol - estere
1380	Bending C-O	Alcol
1550	Stretching N-O	Nitrocomposto
1750	Stretching C=O	Estere
2800	Stretching C-H	Alcano
2900	Stretching C-H	Alcano
3300	Stretching O-H	Ac. Carbossilico

Coerentemente con i reagenti impiegati per la sintesi chimica, è possibile osservare moti vibrazionali tipici di nitrocomposti, alcani, alcol, esteri ed acidi carbossilici. Per gli spettri dei precursori dopo trattamento a 500°C ed 800°C si osserva la scomparsa delle bande sopracitate a conferma che la frazione organica presente nel gel viene già del tutto eliminata durante il primo trattamento termico a 500°C. Tuttavia, per gli spettri a 500°C ed 800°C si osserva la presenza di una banda a 545cm⁻¹ e 565cm⁻¹ generalmente imputabile alla formazione del legame M-O tipica degli ossidi. Per meglio studiare l'effetto del trattamento termico sulla formazione della fase, i precursori ottenuti da sol-gel dopo trattamento a 500°C sono stati analizzati mediante XRD. I diffrattogrammi riportati in Figura 9, mostrano come dopo trattamento termico a 500°C si osserva l'iniziale formazione delle rispettive fasi Aurivillius ma sono ancora presenti precursori non reagiti e picchi relativi a fasi intermedie [Tabella 4].

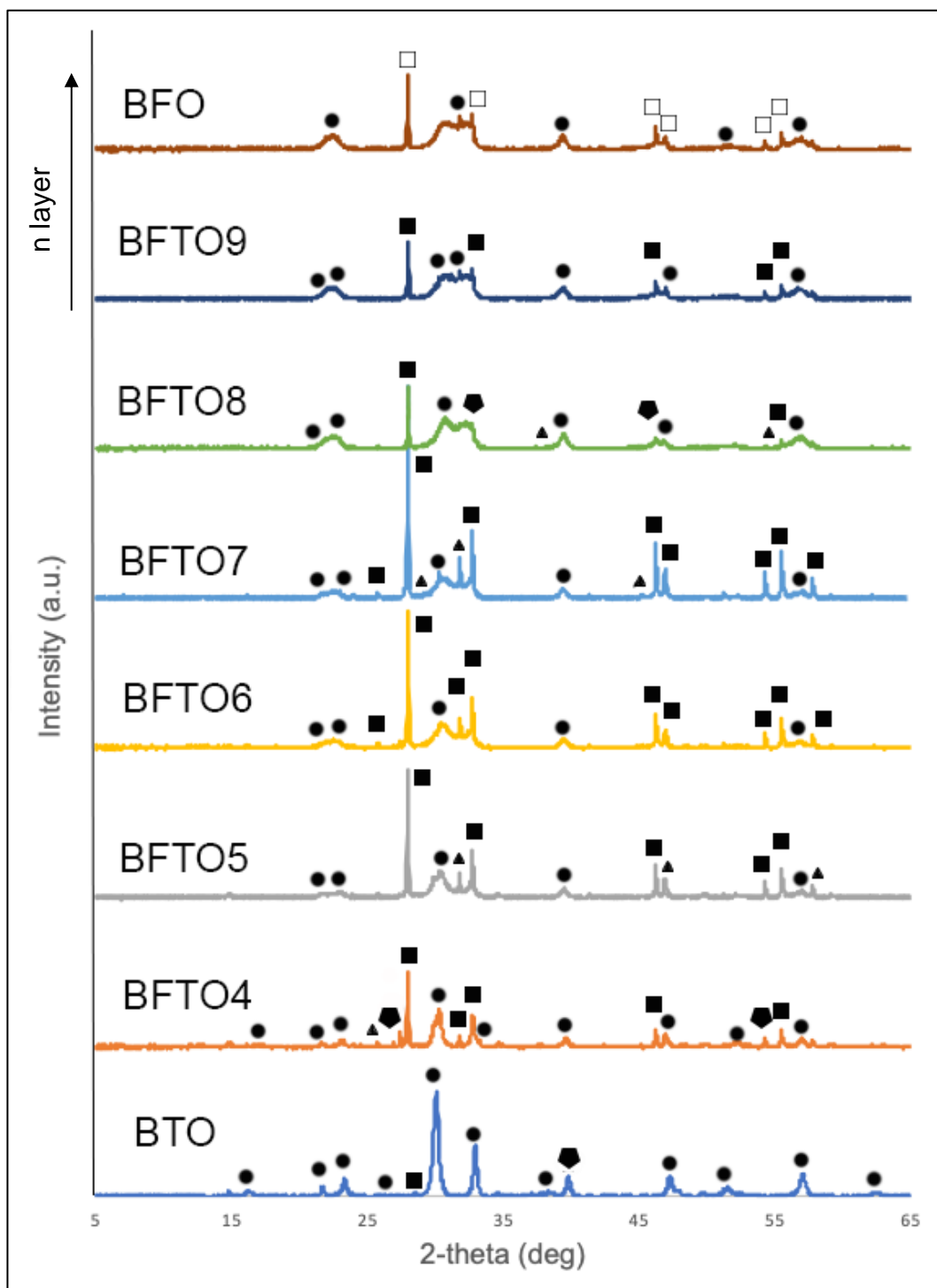


Figura 9. Diffratogrammi dei precursori ottenuti da sol-gel dopo trattamento termico a 500°C. (•) perovskite Aurivillius; (■) impurità di Bi; (◆) impurità di Ti; (▲) impurità di Fe; (□) fase Bi-Fe.

Tabella 4. Lista cartellini impurità relative alle analisi XRD dei gel trattati a 500°C x 2h.

Simbolo	Fase	Cartellino*
□	Bi ₂₄ Fe ₂ O ₃₉₂ +Bi ₂ O ₃	PDF 00-042-0210
■	Bi ₂ O ₃	PDF 01-074-1374 PDF 00-018-0244 PDF 01-077-5341 PDF 00-027-0050
◆	TiO ₂	PDF 01-080-5175 PDF 01-070-7347 PDF 00-018-0244
▲	Fe ₂ O ₃	PDF 01-083-8470 PDF 01-076-4113 PDF 00-054-0489 PDF 01-085-3772

*Al fine di facilitare la lettura degli spettri XRD composti aventi catione in comune sono state indicate con lo stesso simbolo.

Osservando la natura delle fasi presenti in Tabella 4 è possibile affermare che la via di sintesi chimica per sol-gel prevede la formazione di precursori sotto forma di ossidi dopo la combustione della frazione organica. Inoltre, è stato possibile confermare che il meccanismo di formazione delle fasi Aurivillius procede per step con l'iniziale comparsa di strutture a basso numero di strati seguito da un progressivo accrescimento della fase perovskitica ed un conseguente aumento dei layer presenti in struttura, come spiegato nel capitolo 1.8.

3.1.4.2 Formazione fase mediante reazione allo stato solido

Nel paragrafo precedente è stato dimostrato come mediante sintesi chimica, la formazione delle fasi passi attraverso la formazione degli ossidi precursori. Per meglio capire la differenza con la sintesi allo stato solido quindi è stato investigato il meccanismo di formazione della fase coinvolto in quest'ultima sintesi. A questo scopo sono state effettuate analisi DSC delle diverse miscele di ossidi per ciascuna delle composizioni desiderate, per individuare gli eventi termici attribuibili alla formazione della fase. In Figura 10 sono riportate le curve DSC relative a ciascun sistema considerato ad eccezione del BTO, per il quale la curva registrata è risultata non attendibile a causa di una probabile differenza di capacità termica tra campione e riferimento che ha portato ad una non trascurabile deriva termica del segnale. I

profili DSC registrati, mostrano per tutti i sistemi un picco endotermico centrato tra gli 800 e i 900°C attribuibili alla formazione della fase. Una temperatura quindi compatibile con quanto osservato per la sintesi chimica.

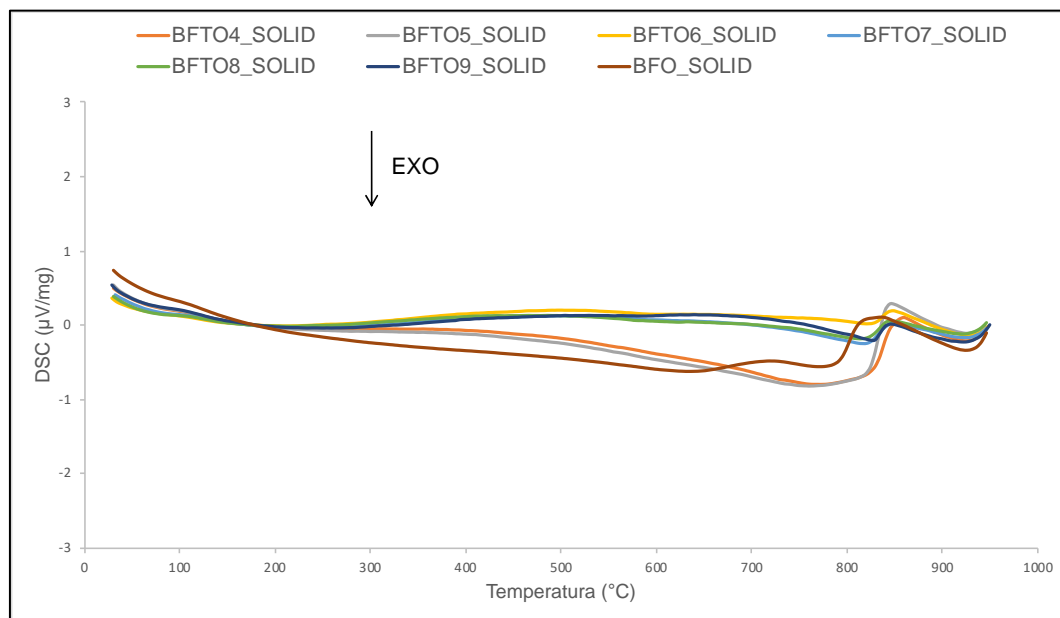


Figura 10. Grafico DSC relativo ai campioni ottenuti per sintesi allo stato solido.

È stato quindi applicato lo stesso trattamento termico (calcinazione ad 800°C x 2h) utilizzato per la sintesi chimica, alla miscela di ossidi utilizzati per la sintesi allo stato solido, e i prodotti ottenuti sono stati caratterizzati mediante XRD (i cartellini di riferimento per l'identificazione delle fasi sono riportati in Tabella 5). Come si può osservare dai diffrattogrammi riportati in Figura 11, i campioni così prodotti mostrano la formazione delle fasi di interesse ma con la presenza non trascurabile di impurità dovute a precursori non reagiti. Il trattamento termico ad 800°C nel caso della sintesi allo stato solido non è quindi sufficientemente efficace per la formazione delle fasi d'interesse. Questo va a confermare l'effettivo vantaggio portato dal processo di sintesi chimica sol-gel che, pur non portando alla formazione diretta della fase d'interesse, porta alla formazione di un network omogeneo costituito da intermedi di reazione (ossidi metallici) altamente reattivi. Questo è probabilmente dovuto al fatto che partendo da precursori in soluzione si vengono a generare ossidi nanometrici più reattivi della loro controparte commerciale caratterizzata da dimensione delle polveri micrometriche.

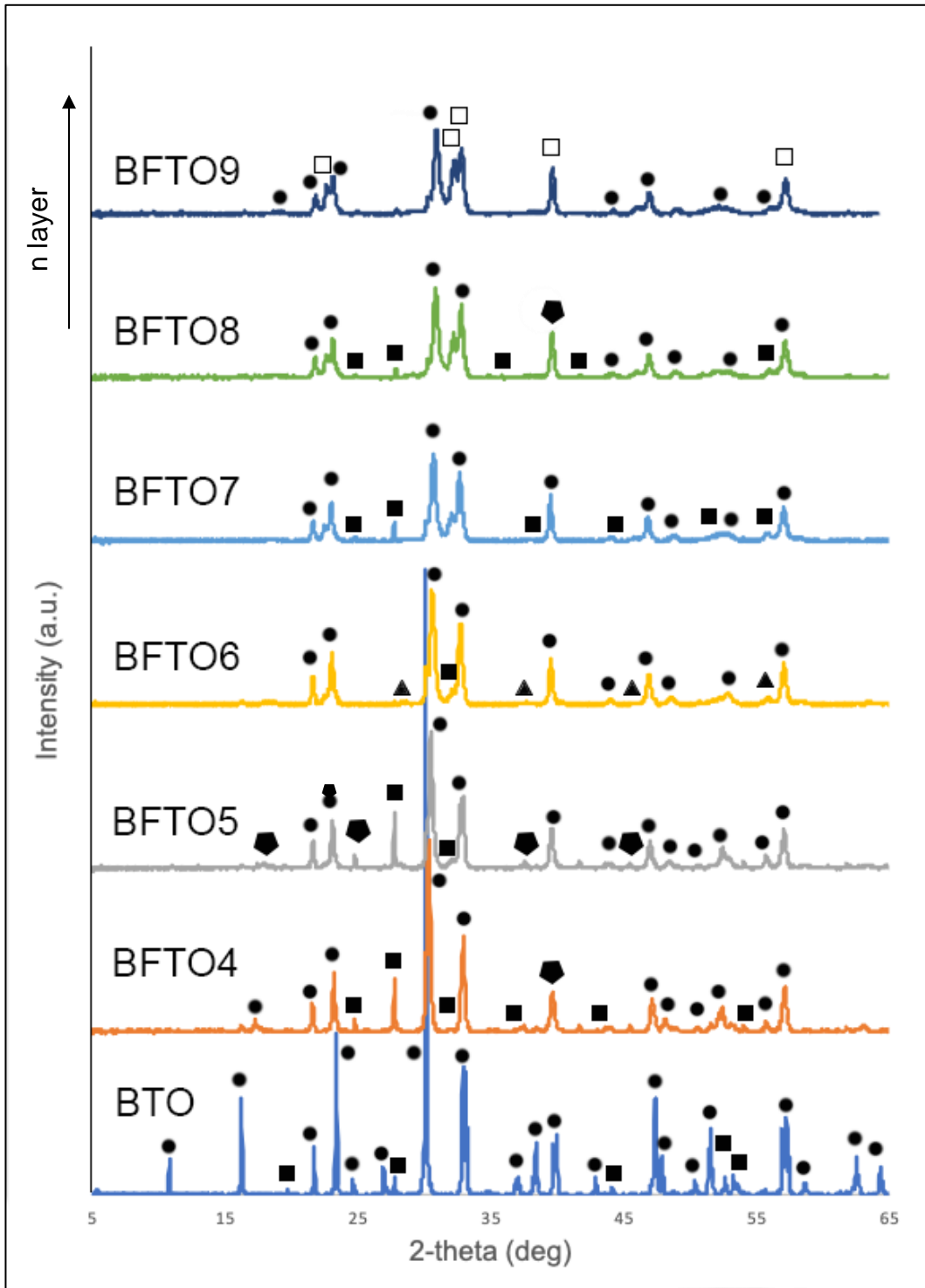


Figura 11. Diffratogrammi delle polveri ottenute per reazione allo stato solido a 800°C per 2 ore. (•) perovskite Aurivillius; (■) impurità di Bi; (◆) impurità di Ti; (▲) impurità di Fe; (□) fase secondaria.

Tabella 5. Elenco cartellini impurità relativi ai campioni SOLID trattati a 800°C x 2h.

Simbolo	Formula	Cartellino
□	Bi ₂ (FeTiO ₆)	PDF 01-077-8325
■	Bi ₂ O ₃	PDF 01-075-4627 PDF 00-047-1056 PDF 00-006-0312
◆	TiO ₂	PDF 01-089-3074 PDF 00-023-0606 PDF 01-073-1116 PDF 01-070-8501
▲	Fe ₂ O ₃	PDF 01-076-4578 PDF 01-078-6438 PDF 01-076-4578

**Al fine di facilitare la lettura dei grafici impurità aventi lo stesso catione comune sono state indicate con lo stesso simbolo.*

3.1.4.3 Scale-up processi di sintesi

Al fine di produrre degli inchiostri serigrafici necessari alla realizzazione dei foto-elettrodi, è stato necessario prevedere una produzione di polvere a base perovskitica sufficiente al processo. Per fare ciò, è stato necessario uno scale-up delle sintesi condotte. Per quanto riguarda la reazione allo stato solido, lo scale-up di processo è stato effettuato con successo andando a scalare le quantità di ossidi necessarie a produrre da 3g fino a 10g del sistema Aurivillius desiderato seguendo le relative formulazioni. I prodotti ottenuti da questo processo sono stati validati mediante caratterizzazione XRD, verificando che lo scale-up della sintesi per reazione allo stato solido è stato eseguito con successo ottenendo fasi pure per i sistemi desiderati. Anche per lo scale-up della sintesi sol-gel, è stato in prima battuta modificato il processo andando a scalare opportunamente le quantità di reagenti per la produzione da 3g fino a 15g di prodotto finale secondo le formulazioni utilizzate. Le polveri così ottenute sono state caratterizzate mediante XRD [Figura 12].

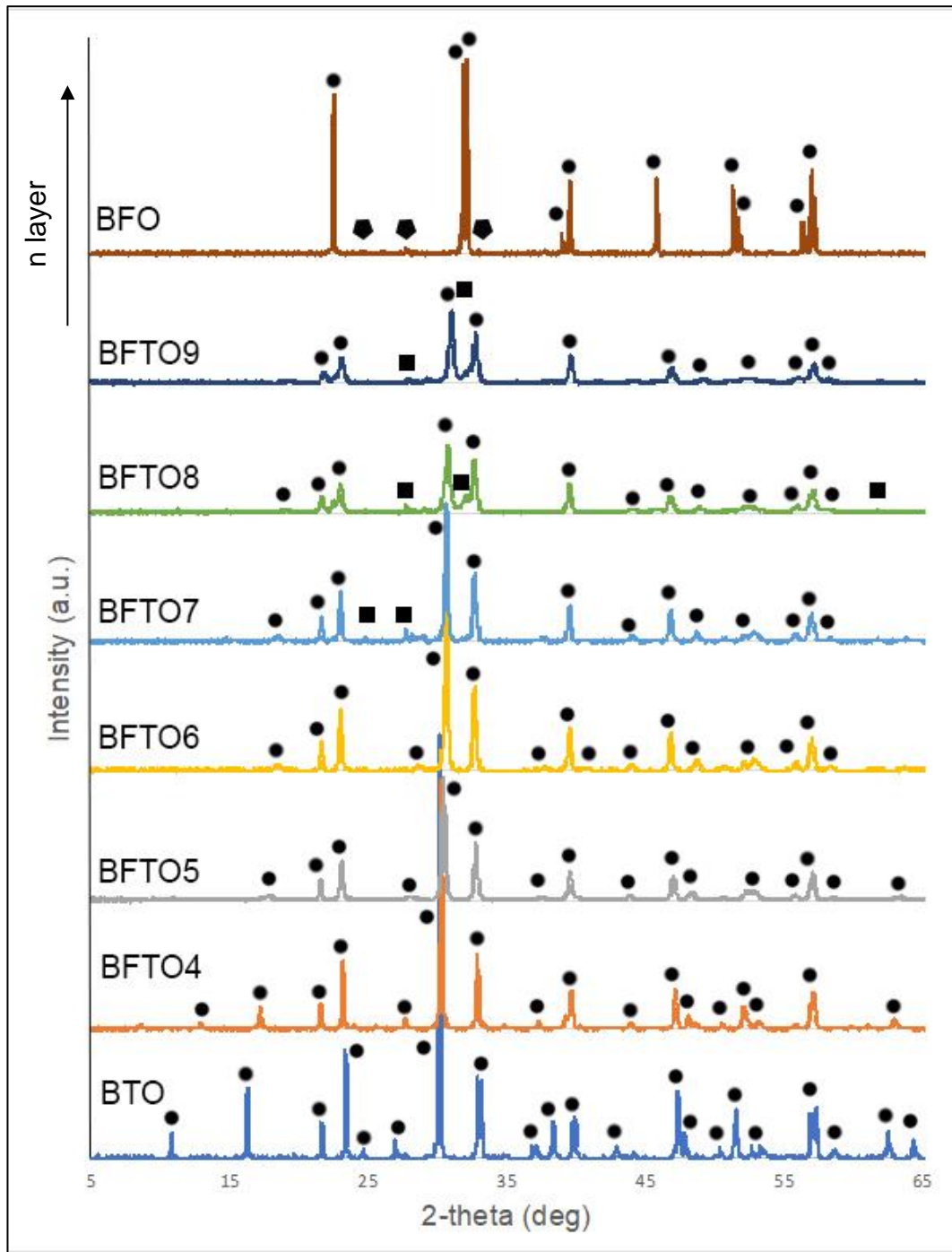


Figura 12. Diffattogrammi delle polveri ottenute per scale-up della sintesi sol-gel. (•) perovskite Aurivillius; (■) Bi₂O₃ PDF 01-075-4627; (◆) Bi₂₄(Bi_{0.22}Fe_{1.78})O₃₉ PDF 01-084-2562 .

I diffattogrammi riportati in Figura 12 confermano l'ottenimento di fasi prive di impurità per i sistemi BTO, BFTO4, BFTO5, BFTO6 e BFO, validando il processo di scale up. Non è possibile affermare lo stesso per i sistemi ad alto numero di strati BFTO7, BFTO8 e BFTO9 che mostrano picchi relativi alla presenza di fasi secondarie. Questo fenomeno è stato attribuito ad un'inefficace distribuzione del

calore/atmosfera ossidante durante il trattamento termico di un quantitativo maggiore di gel nel singolo crogiolo e/o alla breve permanenza ad alta temperatura. È noto infatti dalla letteratura come la formazione di sistemi Aurivillius ad alto numero di strati sia termodinamicamente più sfavorita rispetto quelli a minor numero di strati^{[7][8]}. Per questa ragione il processo di sintesi dei sistemi ad alto numero di strati (BFTO7, BFTO8 e BFTO9) è stato modificato suddividendo il prodotto ottenuto dopo combustione dell'organico in più porzioni, e quindi in più crogioli, delle stesse dimensioni del batch precedentemente ottimizzato (Paragrafo 2.1.2.3) ed applicando il ciclo termico di 800°C per 2 ore.

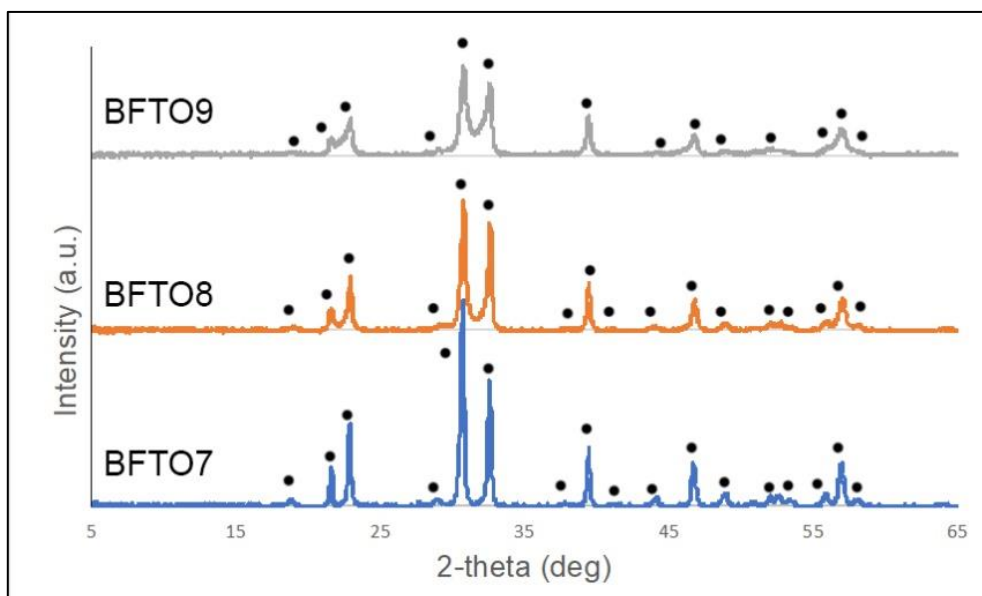


Figura 13. Diffratogrammi delle polveri ad alto numero di layer ottenute dallo scale-up della sintesi sol-gel. (•) perovskite Aurivillius.

L'analisi diffrattometrica riportata in Figura 13 dimostra come migliorando lo scambio termico subito dai precursori durante il trattamento termico porti alla formazione delle fasi desiderate prive di impurità per un quantitativo scalato di prodotto anche per i sistemi ad alto numero di strati. Questo fenomeno mette quindi in risalto come l'attivazione termica dei precursori sia fondamentale per la formazione delle fasi Aurivillius, in particolare per quelle ad alto numero di strati, confermando ancora una volta il meccanismo multistep di formazione della fase per la quale si ha l'iniziale comparsa di fasi a basso numero di strati con il progressivo accrescimento dei layer perovskitici.

3.1.5 Morfologia delle polveri (SEM)

Tramite l'utilizzo del microscopio elettronico a scansione è stato possibile caratterizzare le polveri sintetizzate dal punto di vista morfologico. Le immagini SEM relative alla serie di campioni ottenuti per sintesi allo stato solido sono riportate in Figura 14.

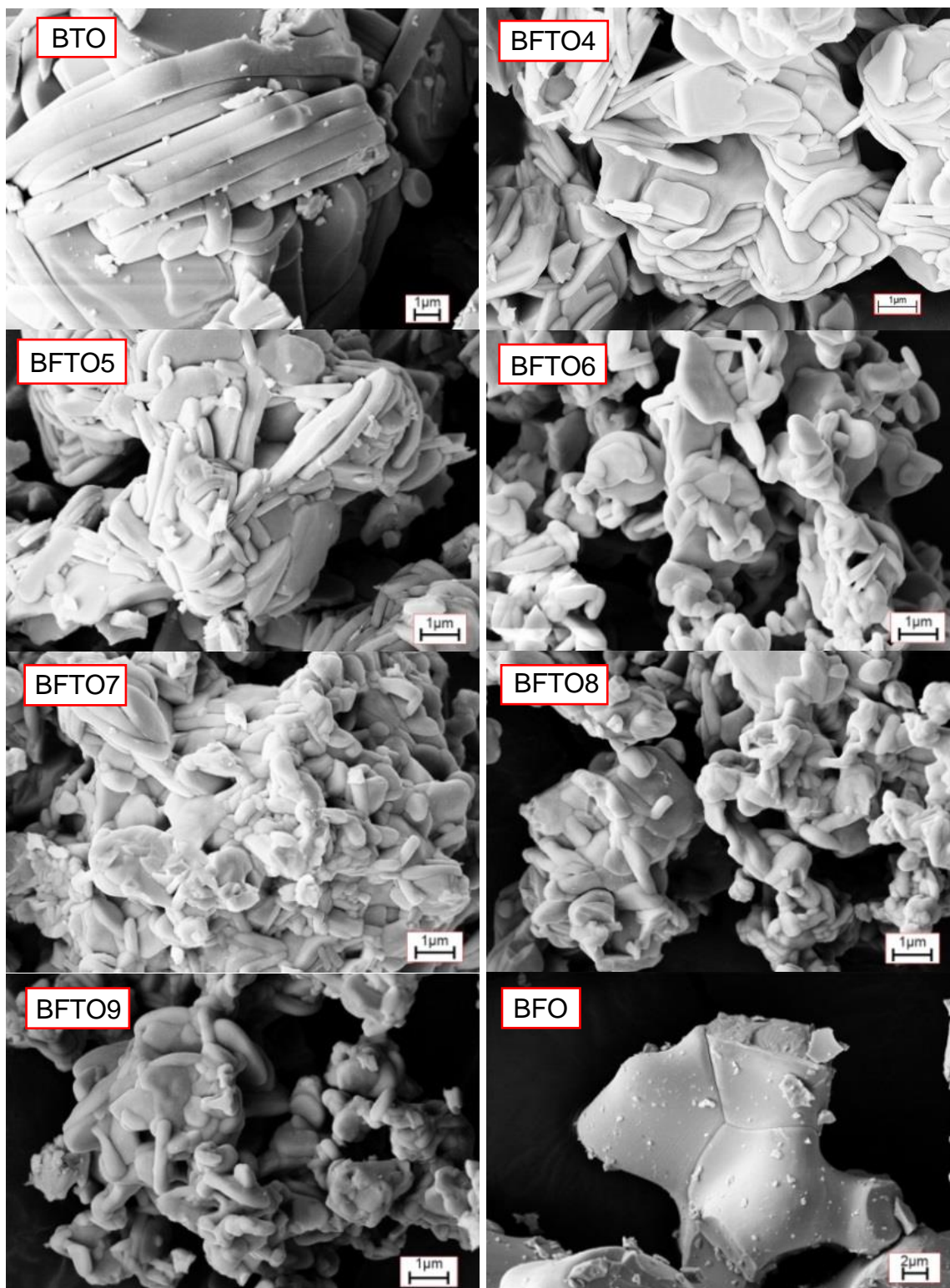


Figura 14. Immagini SEM dei campioni sintetizzati mediante reazione allo stato solido.

Le micrografie mettono in evidenza come partendo dal sistema BTO, la polvere sia costituita da una morfologia con lamelle regolari dai bordi definiti e dove più strati sono impilati l'uno sull'altro. Proseguendo con la serie, ovvero osservando campioni a contenuto di Ferro crescente (da BFTO4 a BFTO9), la struttura di queste lamelle va ad assumere una conformazione via via sempre più globulare indice del fatto che l'aumento del numero di layer perovskitici all'interno della struttura cristallina porta ad un progressivo allontanamento degli strati di Bi_2O_2 portando ad una conseguente struttura che tende sempre più a quella perovskitica. Per quanto riguarda invece il campione BFO, la polvere mostra la presenza di colli di sinterizzazione ed una struttura già parzialmente sinterizzata, causa probabilmente le non ottimali condizioni di calcinazione. Le immagini SEM relative ai campioni ottenuti per sintesi chimica via sol-gel sono invece riportate in Figura 15.

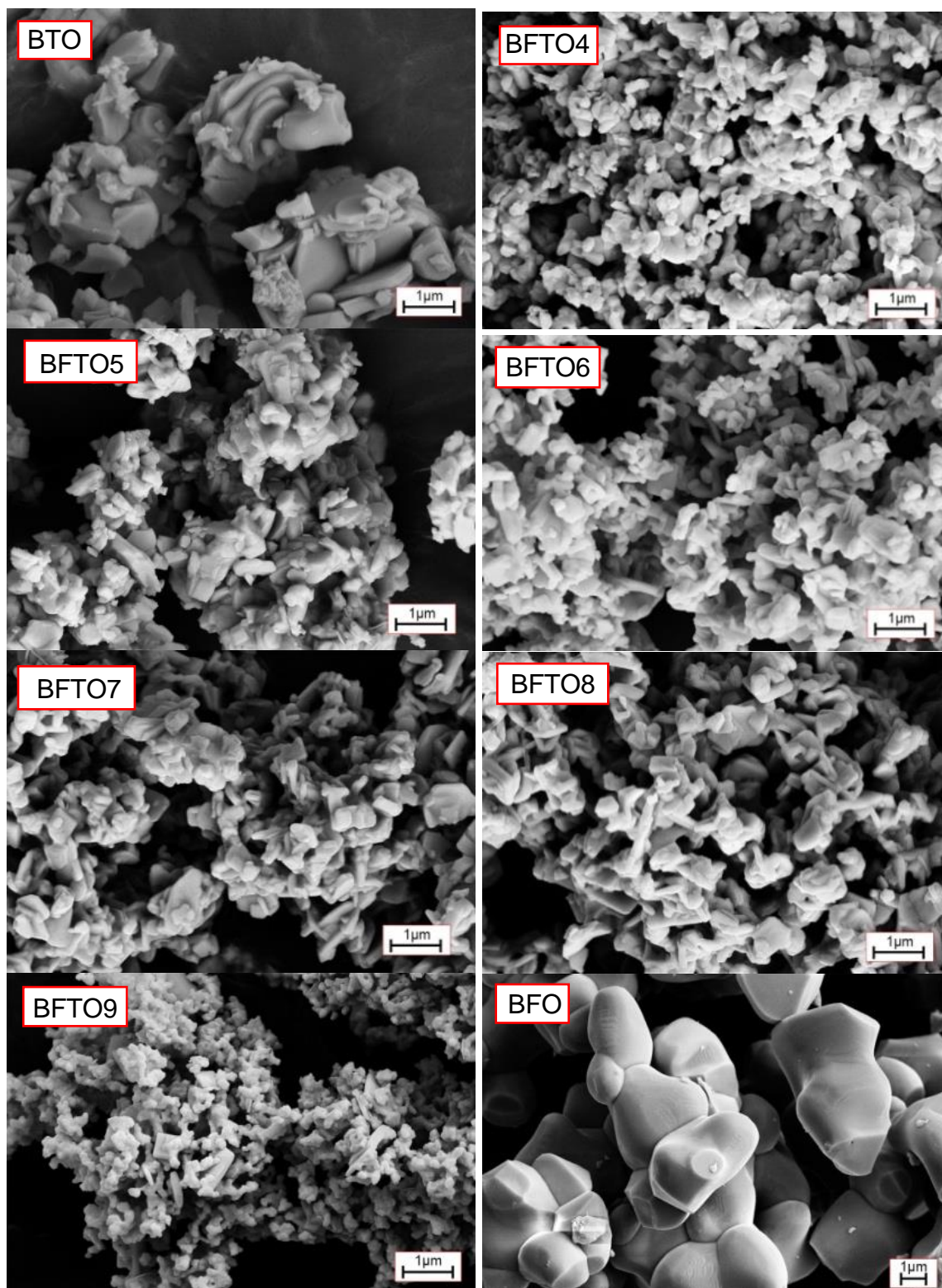


Figura 15. Immagini SEM dei campioni sintetizzati per via chimica con sintesi sol-gel con Ti-chelato.

Anche i campioni sintetizzati mediante sol-gel presentano una morfologia a strati impilati regolari con una progressiva modifica verso strutture globulari, a partire dal sistema BTO al BFTO9. Tuttavia, è da mettere in evidenza come i sistemi sintetizzati via sol-gel siano costituite da particelle di dimensioni sub-micrometriche, a differenza

delle polveri realizzate mediante reazione allo stato solido a più alta temperatura, costituite da particelle di dimensioni su scala micrometrica. Come visto per la sintesi via reazione allo stato solido, per il sistema BFO si osservano particelle di morfologia poliedrica, anche in questo caso costituite da una struttura parzialmente sinterizzata, seppur di dimensioni inferiori. Dai risultati raccolti è possibile concludere che la morfologia dei campioni sia la medesima per entrambi i metodi di sintesi utilizzati, a conferma del simile meccanismo di formazione della fase. La sostanziale differenza riscontrata sta nelle dimensioni delle particelle costituenti le polveri, che si riduce notevolmente per i campioni sintetizzati mediante sol-gel. Questo fenomeno è ascrivibile al fatto che i campioni sintetizzati per via chimica richiedono, per la formazione della fase d'interesse, un trattamento termico a più bassa temperatura limitando così accrescimento ed aggregazione delle particelle. In aggiunta, essendo la tecnica sol-gel un metodo di sintesi chimico, può generalmente garantire, come tutte le tecniche che prevedendo la dissoluzione dei precursori in soluzione la produzione di particelle più fini rispetto a quelle ottenute per reazione allo stato solido degli ossidi precursori.

3.1.6 Analisi superficie specifica polveri (BET)

Le polveri prodotte coi due metodi di sintesi sono state analizzate mediante misure di adsorbimento di gas per la determinazione della superficie specifica. Indipendentemente dalla metodologia di sintesi utilizzata tutte le polveri sintetizzate hanno mostrato valori di superficie specifica inferiori ad $1 \text{ m}^2/\text{g}$.

3.2 Caratterizzazioni funzionali delle polveri

3.2.1 Misura del band gap

Eseguendo analisi in riflettanza diffusa e successiva elaborazione grafico-matematica mediante l'equazione di Tauc è stato possibile determinare il band gap (E_g) delle fasi prodotte. In Figura 16 è riportato come esempio la determinazione di E_g per via grafica tramite equazione di Tauc per il campione BTO prodotto mediante reazione allo stato solido.

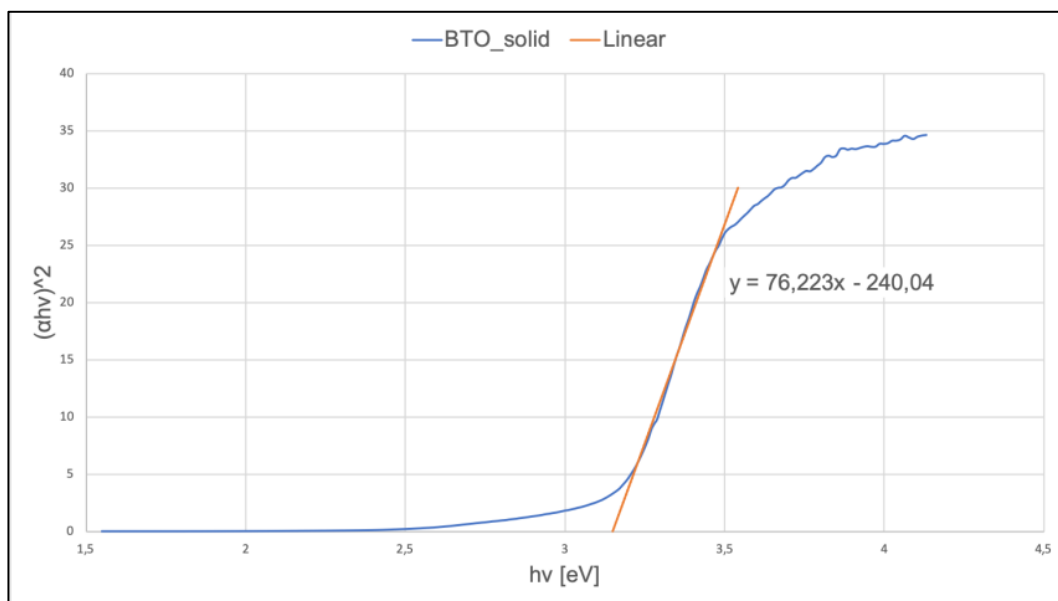


Figura 16. Esempio di determinazione grafica del band gap tramite equazione di Tauc.

In Tabella 6 sono riportati i valori di band gap determinati sui sistemi ottenuti per reazione allo stato solido e i valori di riferimento di letteratura.

Tabella 6. Valore di band gap relativi ai campioni prodotti per sintesi allo stato solido (SOLID).

Campione	Band gap (eV)	E _g Letteratura (eV)
BTO_SOLID	3.12±0.02	3,64*; 2,80**
BFTO4_SOLID	2.9±0.6	3,08***; 2,39°
BFTO5_SOLID	2.06±0.02	3,75°°
BFTO6_SOLID	2.22±0.03	2,22°°°
BFTO7_SOLID	2.19±0.01	--
BFTO8_SOLID	2.19±0.01	--
BFTO9_SOLID	2.16±0.02	--
BFO_SOLID	1.81±0.02	0,3-1,9; 2,28°*

*Sintesi chimica in ac. Acetico_[9]; **Sintesi chimica_[10]; ***Sintesi allo stato solido_[11]; °sintesi allo stato solido_[12]; °°Chemical solution deposition_[13]; °°°sintesi idrotermale_[14]; °*intervallo teorico, risultato sperimentale_[15].

La tabella riporta come la letteratura non fornisca valori univoci di band gap in funzione della natura del materiale considerato, ma che essi dipendano fortemente anche dal processo di sintesi utilizzato per produrre la relativa polvere. I risultati

ottenuti sono in comunque in linea con quanto riportato in letteratura. Il valore di band gap viene influenzato dall'aumento del quantitativo di Ferro e di conseguenza dall'aumento del numero di strati perovskitici in struttura. L'effetto maggiore dell'aggiunta del Ferro è apprezzabile tra il sistema BFTO4_SOLID e BFTO5_SOLID dove si osserva una brusca diminuzione di band gap da 2.9eV a 2.1eV. Questo fenomeno non si osserva per le fasi successive ed è perciò possibile affermare che il band gap sia influenzato dall'aggiunta di Ferro solo per fasi a basso numero di strati perovskitici. I valori di E_g più elevati (e quindi in grado di assorbire luce a minori lunghezze d'onda) sono stati registrati per i campioni BTO_SOLID e BFTO4_SOLID, in quanto queste fasi presentano un quantitativo superiore di Titanio in struttura (TiO_2 in fase anatasio presenta un valore tipico di E_g pari a 3,2 eV). In Tabella 7 sono riportati invece i valori di band gap relativi ai campioni prodotti per sintesi chimica via sol-gel.

Tabella 7. Valori di band gap per i campioni ottenuti per sintesi chimica via sol-gel (SOLGEL).

Campione	Band gap (eV)	E_g Letteratura (eV)
BTO_SOLGEL	3.31±0.03	3,64*; 2,80**
BFTO4_SOLGEL	2.8±0.3	3,08***; 2,39°
BFTO5_SOLGEL	2.49±0.07	3,75°°
BFTO6_SOLGEL	2.4±0.1	2,22°°°
BFTO7_SOLGEL	2.35±0.02	--
BFTO8_SOLGEL	2.30±0.04	--
BFTO9_SOLGEL	2.4±0.1	--
BFO_SOLGEL	2.07±0.04	0,3-1,9; 2,28°*

*Sintesi chimica in ac. Acetico_[9]; **Sintesi chimica_[10]; ***Sintesi allo stato solido_[11]; °sintesi allo stato solido_[12]; °°Chemical solution deposition_[13]; °°°sintesi idrotermale_[14]; °*intervallo teorico, risultato sperimentale_[15].

Anche per i campioni sintetizzati mediante sol-gel vi è un andamento simile ai campioni della serie SOLID. I sistemi a basso numero di strati e maggior quantitativo di Titanio, nello specifico BTO_ e BFTO4_SOLGEL, presentano infatti valori di band gap maggiori rispetto alle fasi aventi maggior numero di layer perovskitici e contenuto in Ferro superiore. In aggiunta, similmente alla serie precedentemente discussa, vi è

lo stesso andamento dei valori di band gap tra BFTO4_SOLGEL e BFTO5_SOLGEL con un salto da 2.8eV a 2.4eV, valore che successivamente viene mantenuto per i campioni a crescente numero di strati.

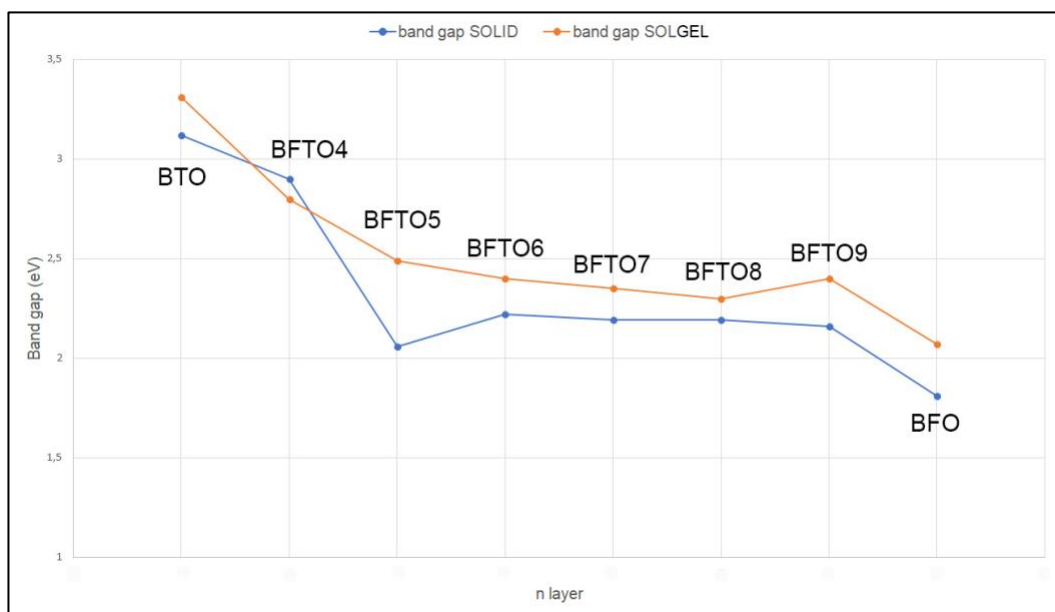


Figura 17. Confronto andamenti E_g tra polveri sintetizzate per sintesi allo stato solido e sintesi sol-gel.

È quindi possibile affermare che anche i valori di band gap relativi ai campioni ottenuti per sintesi chimica siano influenzati dal numero di layer perovskitici e dal quantitativo di Ferro presente in struttura, avendo un effetto più incisivo sui sistemi a basso numero di layer e sulla perovskite pura rispetto ai sistemi ad alto numero di strati. Infine, viene riportato in Figura 17 l'effetto del metodo di sintesi sui valori di E_g per ciascun sistema considerato. Confrontando i valori di band gap ottenuti per i campioni da sintesi allo stato solido e quelli ottenuti per via sol-gel è possibile osservare un leggero aumento del valore di band gap per gli appartenenti a quest'ultima serie. Questo comportamento è probabilmente dovuto alle diverse metodologie di produzione che forniscono morfologie delle polveri differenti come osservato nelle precedenti analisi SEM.

3.2.2 Attività di fotodegradazione

Analisi di attività di fotodegradazione utilizzando rodamina B (RhB) come molecola modello, sono state eseguite per osservare la presenza di attività fotocatalitica e per valutarne l'entità al fine di decretare se i campioni sono idonei all'utilizzo in cella fotoelettrochimica. Sono stati fatti prelievi a diversi tempi sotto agitazione ed

illuminazione (light) ed anche durante l’agitazione al buio (dark). Questo secondo aspetto, è importante per valutare la capacità del campione analizzato di sequestrare la molecola campione.

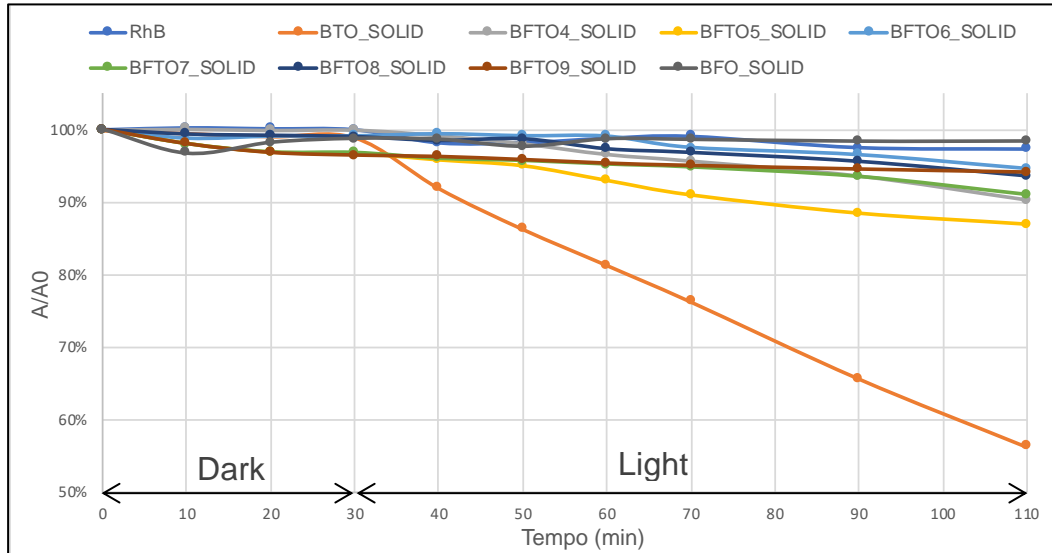


Figura 18. Attività di fotodegradazione di RhB per i campioni ottenuti per sintesi stato solido (SOLID).

Come si può osservare in Figura 18, per i campioni della serie SOLID in condizioni di buio non si osserva nessuna variazione nella concentrazione di Rodamina B in soluzione a causa della poca capacità del materiale di adsorbire sulla sua superficie tale molecole (area superficiale < 1 m²/g). Anche l’attività di fotodegradazione sotto illuminazione (light) è modesta; fa eccezione BTO_SOLID che raggiunge la degradazione percentuale più elevata della serie. È noto infatti in letteratura come tale sistema sia attivo foto-cataliticamente [8].

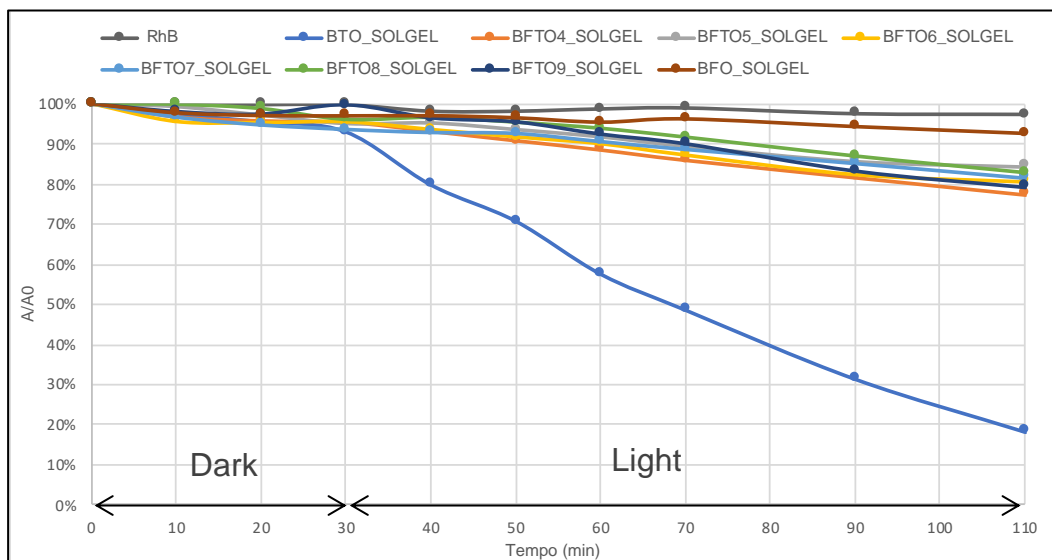


Figura 19. Attività di fotodegradazione di RhB per i campioni sintetizzati per via chimica (SOLGEL).

Come si può evincere dal grafico in Figura 19 anche i campioni della serie SOLGEL presentano un basso assorbimento di colorante durante il periodo in buio per le medesime ragioni dei campioni precedenti. Differentemente dalla serie SOLID, gli appartenenti alla serie SOLGEL mostrano una degradazione percentuale più alta, identificando in BTO_SOLGEL il campione che presenta la degradazione maggiore.

Tabella 8. Degradazione percentuale per i campioni della serie SOLID e della serie SOLGEL.

Campione	Fotodeg% SOLID	Fotodeg% SOLGEL
RhB	2.7±0.1	2.7±0.1
BTO	45±2	82±4
BFTO4	9.7±0.5	22.5±1
BFTO5	14.0±0.7	15.5±0.8
BFTO6	6.3±0.3	19±1
BFTO7	9.0±0.5	18.4±0.9
BFTO8	7.2±0.4	17.3±0.9
BFTO9	5.8±0.3	21±1
BFO	3.3±0.2	7.4±0.4

L' errore strumentale associato alle misure tiene in considerazione la bassa riproducibilità di questa analisi dovuta alla carente stabilità della sospensione che viene analizzata. Confrontando i valori di degradazione percentuale per tutti i campioni analizzati, riportanti in Tabella 8, è possibile apprezzare un notevole incremento dell'attività fotocatalitica dei campioni sintetizzati mediante sol-gel, confermando che il metodo di sintesi dei sistemi presi in esame va ad influenzare fortemente le proprietà fotocatalitiche dei composti. Uno tra i parametri che si vanno a modificare variando il processo di sintesi è la dimensione delle particelle costituenti le polveri, come riscontrato dalle analisi al microscopio elettronico SEM, proprietà fondamentale per implementare le proprietà funzionali. Per quanto riguarda la fase BTO, sia per la serie SOLID che per la serie SOLGEL, si registra la maggiore attività fotocatalitica associata al fatto che contenendo una più alta quantità di Titanio ossido, noto composto fotoattivo, questo ne migliora enormemente l'azione di fotodegradazione. Alla luce delle considerazioni fatte i campioni prodotti risultano

avere un certo grado di attività dovuto all'irraggiamento e perciò è possibile considerarli adatti all'applicazione in cella foto-elettrochimica.

3.3 Caratterizzazione elettrodi

Una volta ottenute e caratterizzate le polveri dei sistemi desiderati sono stati prodotti i relativi inchiostri ceramici al fine di rendere possibile la produzione dei foto-elettrodi mediante stampa serigrafica dei campioni su supporto conduttivo. Una volta realizzati i prototipi essi sono stati caratterizzati allo scopo di definire le loro proprietà morfologiche e funzionali. In questo capitolo verranno riportati e commentati nel dettaglio i dati ottenuti dalla caratterizzazione degli elettrodi prodotti.

3.3.1 Analisi delle deposizioni

Per poter confrontare le proprietà di differenti materiali utilizzati come foto-elettrodi, questi ultimi devono possedere spessori e massa di materiale depositato in entità confrontabile. A tale scopo gli elettrodi sono stati analizzati mediante interferometria ottica per determinare lo spessore del film depositato e pesati mediante bilancia analitica prima e dopo la deposizione per determinare la quantità di materiale attivo applicato sul supporto conduttivo. Sono stati prodotti una coppia di elettrodi per ciascuno degli 8 sistemi di interesse sintetizzati coi due diversi metodi di sintesi, per un totale di 32 elettrodi complessivi.

Tabella 9. Confronto massa di materiale depositato (m_{DEP}) e spessore dei film (S) ottenuti sul supporto conduttivo.

Fase	$m_{DEP_{SOLID}}$ (mg)	$m_{DEP_{SOLGEL}}$ (mg)	S_{SOLID} (μm)	S_{SOLGEL} (μm)
BTO	2.89	2.64	5.10	5.03
BTO	2.64	2.65		
BFTO4	2.75	2.66	5.39	5.60
BFTO4	2.88	2.35		
BFTO5	3.06	2.11	5.54	5.28
BFTO5	2.96	2.44		
BFTO6	2.81	2.86	6.25	5.77
BFTO6	2.76	2.49		
BFTO7	3.49	2.09	6.95	5.06
BFTO7	3.71	2.20		
BFTO8	2.55	1.94	6.30	4.39
BFTO8	2.52	1.64		
BFTO9	2.60	2.62	5.50	6.01
BFTO9	2.58	2.61		
BFO	2.47	2.30	5.63	4.56
BFO	2.05	2.43		

Come si può osservare dai dati riportati in Tabella 9, la messa a punto del processo di deposizione serigrafica ha permesso di ottenere film comparabili in termini di massa di materiale depositato e relativo spessore sia per i campioni derivanti da sintesi allo stato solido che per quelli ottenuti per sintesi sol-gel. Tutti i prototipi realizzati [Figura 20] risultano inoltre perfettamente integri ed adesi al supporto rendendo possibile la loro caratterizzazione elettrochimica e foto-elettrochimica.

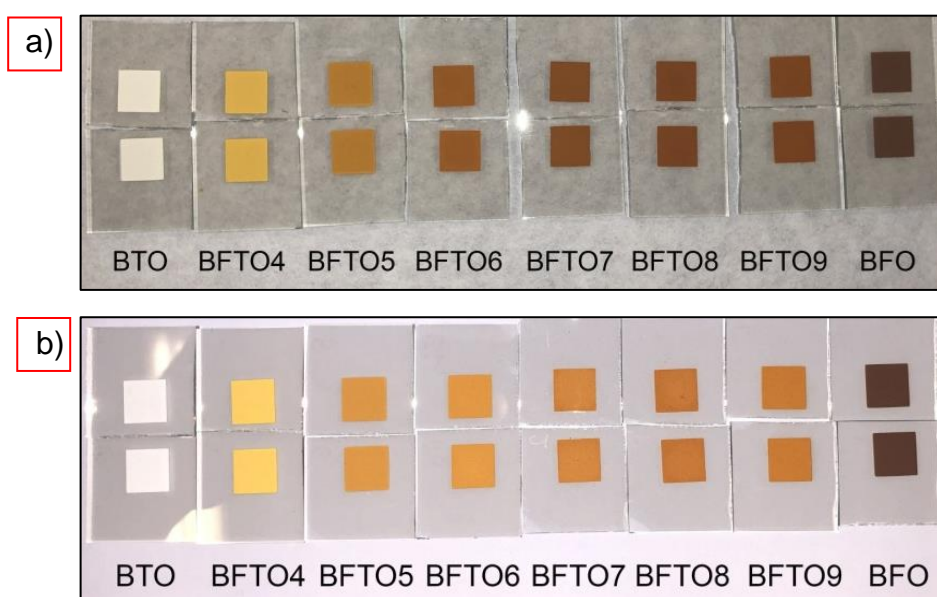


Figura 20. Elettrodi prodotti con deposizioni derivanti da sintesi allo stato solido (a) e sintesi chimica via sol-gel (b).

3.3.2 XRD elettrodi

Al fine di escludere eventuali modifiche strutturali dei sistemi ottenuti durante il processo di produzione degli elettrodi mediante deposizione serigrafica e successivo trattamento termico a 550°C per 1 ora, è stata eseguita un'analisi XRD sui film realizzati. Avendo già confermato che le diverse sintesi dei differenti sistemi portano all'ottenimento delle medesime fasi, è stato deciso di investigare solo la serie di elettrodi derivanti da polveri ottenute da reazione allo stato solido.

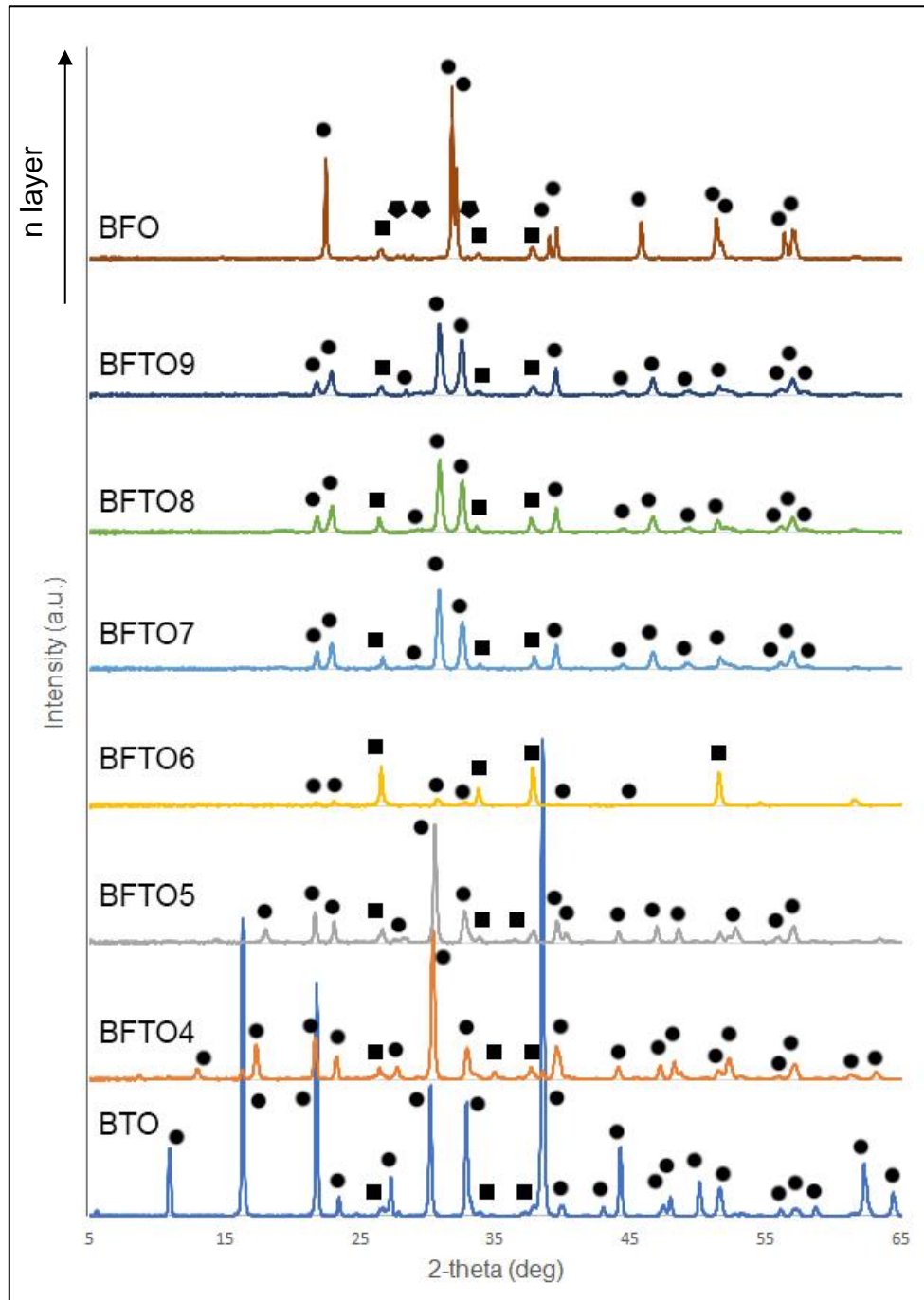
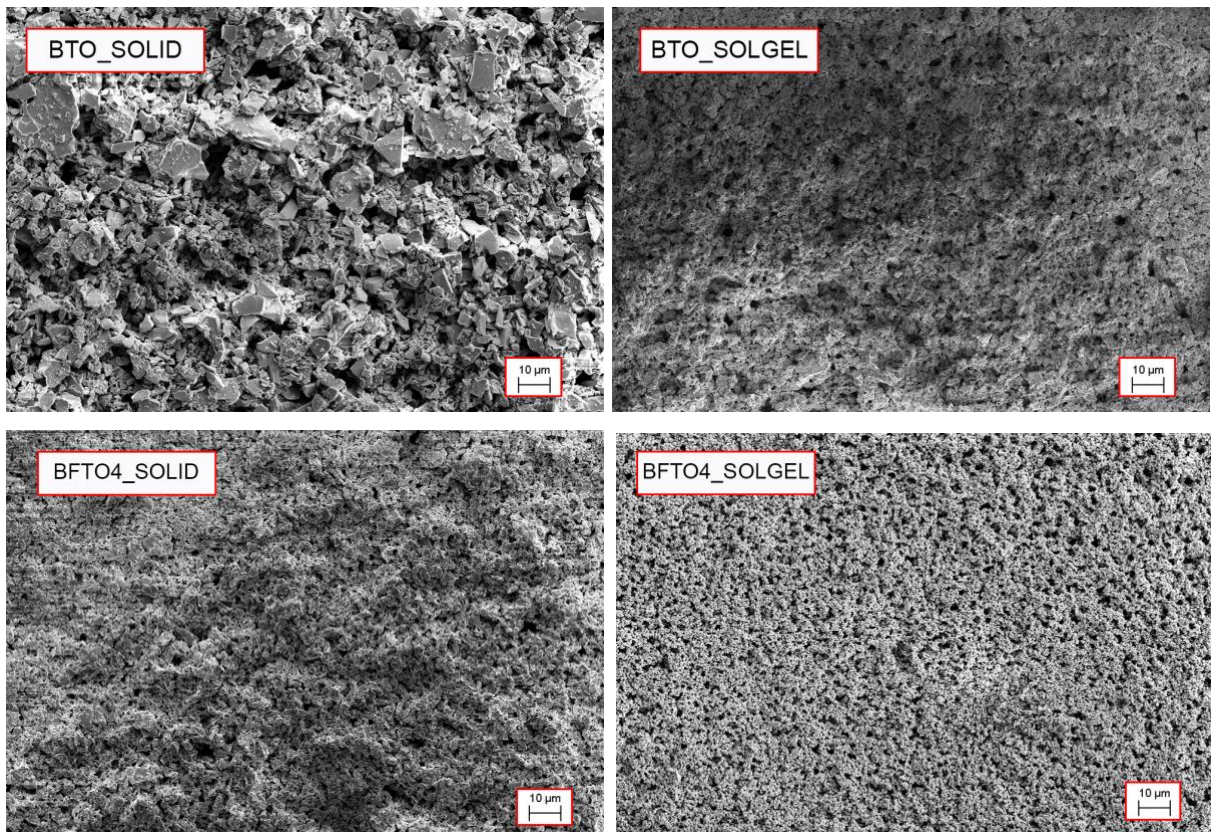


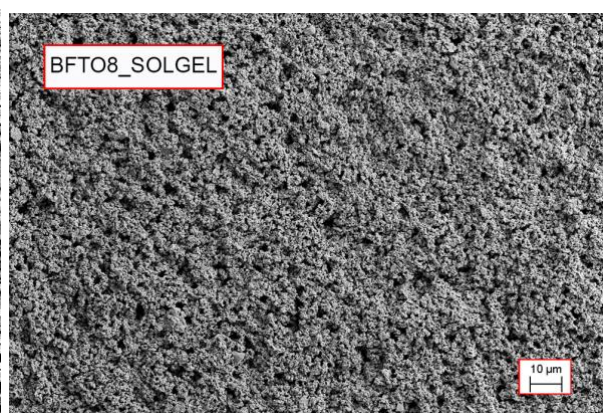
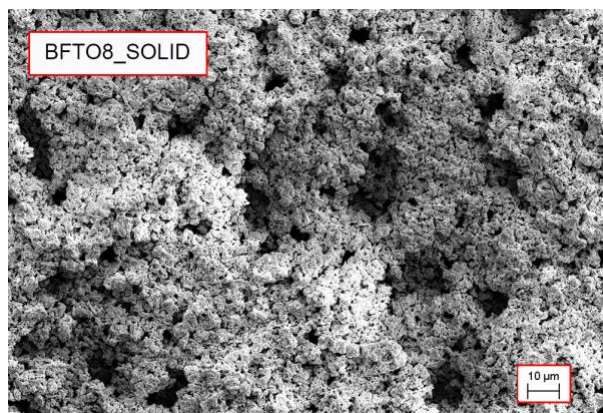
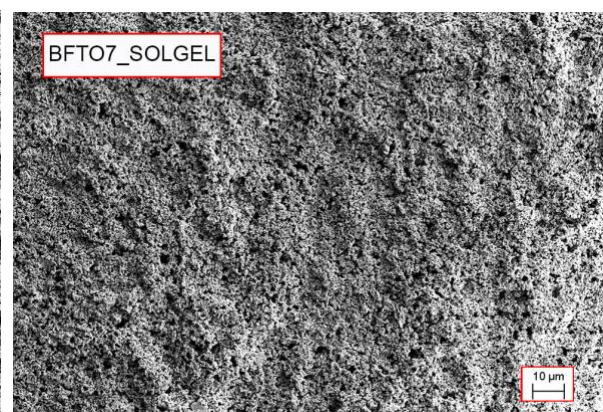
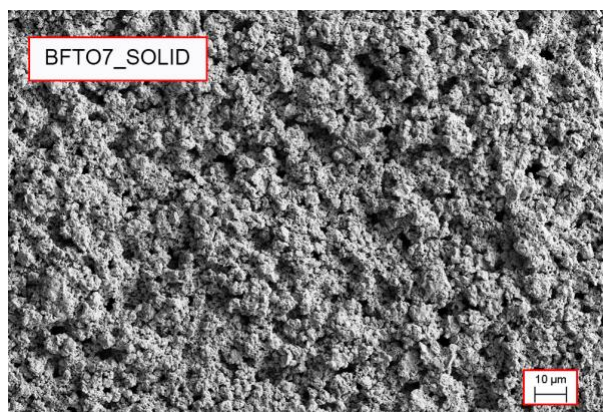
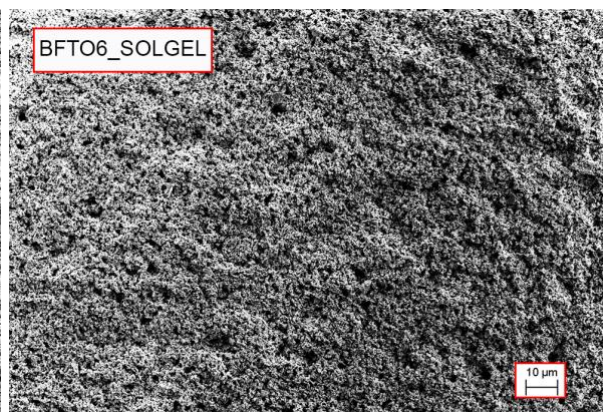
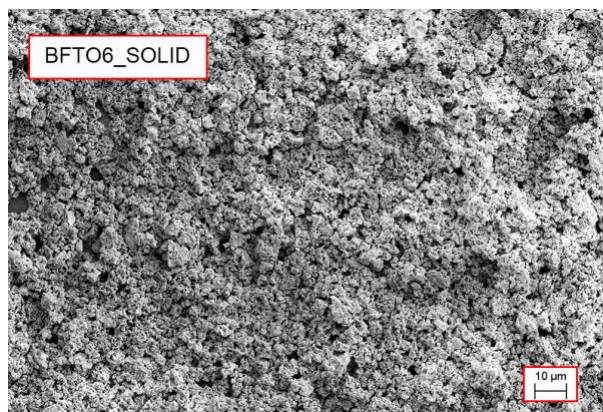
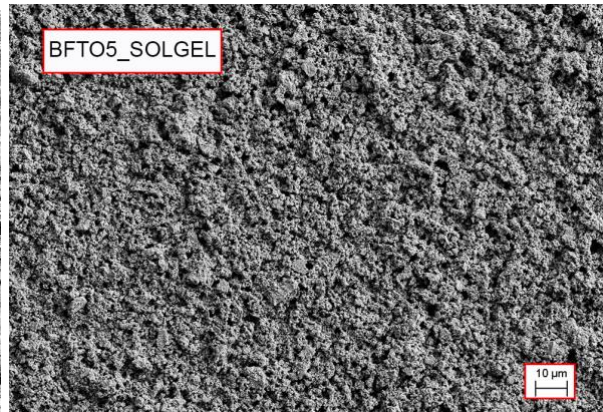
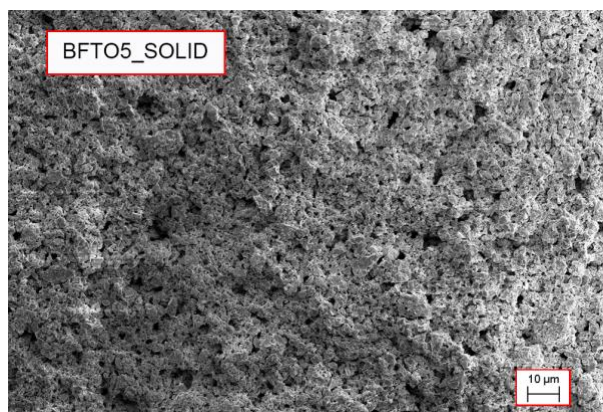
Figura 21. Diffratogrammi eseguiti sui film depositati su supporto conduttivo. (●) perovskite Aurivillius; (◆) BiFe₂O_{4.63} PDF 01-081-9629; (■) FTO glass

Come è possibile notare in Figura 21, la purezza fasica dei campioni sintetizzati è rimasta invariata anche dopo aver subito stress meccanici e termici dovuti al processo di produzione degli inchiostri e di stampa serigrafica. Nei diffrattogrammi presentati è possibile osservare la presenza di picchi relativi al supporto conduttivo FTO, in quanto le analisi XRD sono state eseguite direttamente sugli elettrodi prodotti.

3.3.3 Analisi SEM film depositati

È stata condotta un'analisi morfologica al SEM della superficie degli elettrodi, al fine di valutare la bontà delle deposizioni fatte, ricercando la presenza o meno di cricche e difetti superficiali, ed osservare le eventuali modifiche morfologiche dovute ai processi di produzione degli inchiostri e deposizione serigrafica.





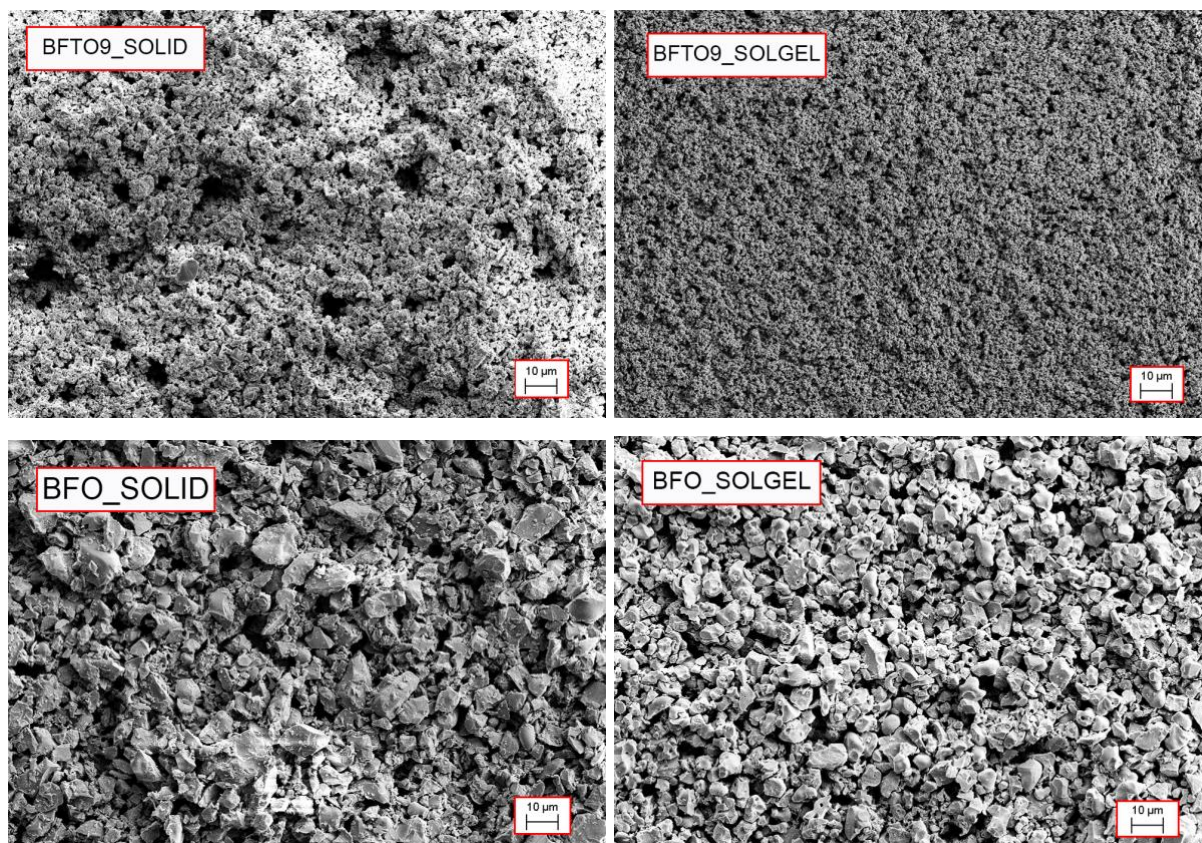
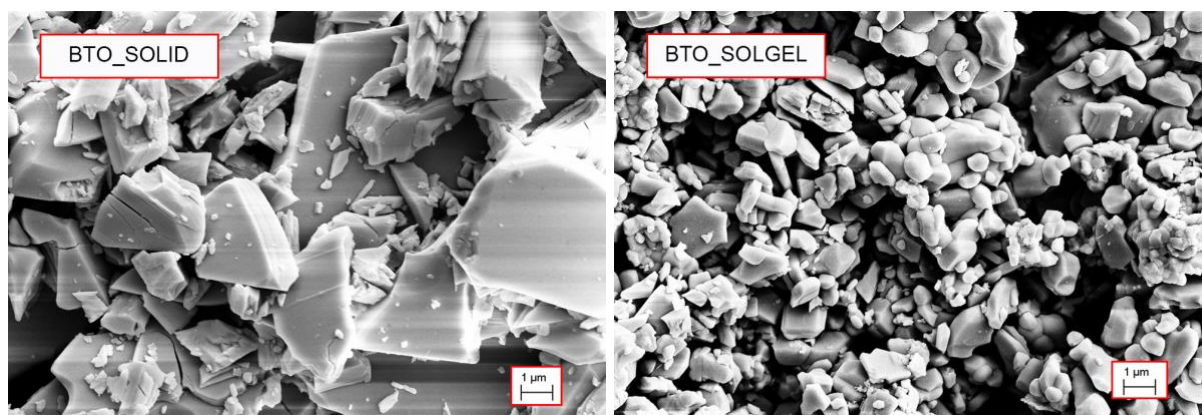
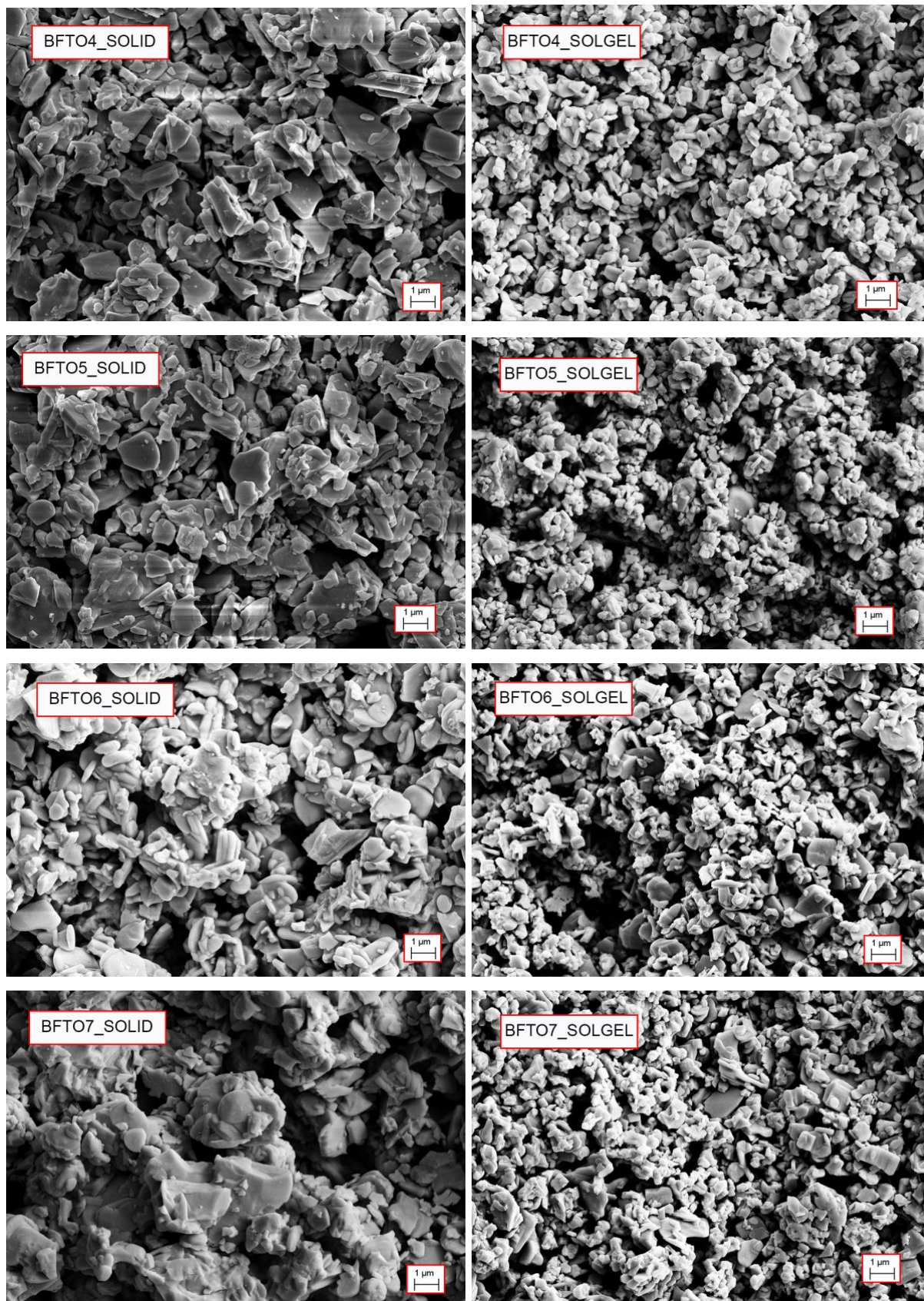


Figura 22. Confronto micrografie SEM a bassi ingrandimenti delle superfici dei film prodotti.

Come è possibile osservare in Figura 22, i film prodotti risultano perfettamente integri e non presentano difetti evidenti o cricche dovute al trattamento termico. La superficie dei film prodotti a partire da polveri ottenute mediante reazione allo stato solido, risulta tuttavia avere una morfologia più disomogenea con la presenza di pori di dimensioni fino a 10 µm. D'altra parte, l'utilizzo di una polvere ottenuta mediante sintesi chimica, ha permesso la produzione di film con porosità più fine e omogenea grazie a più controllate caratteristiche morfologiche delle polveri di partenza.





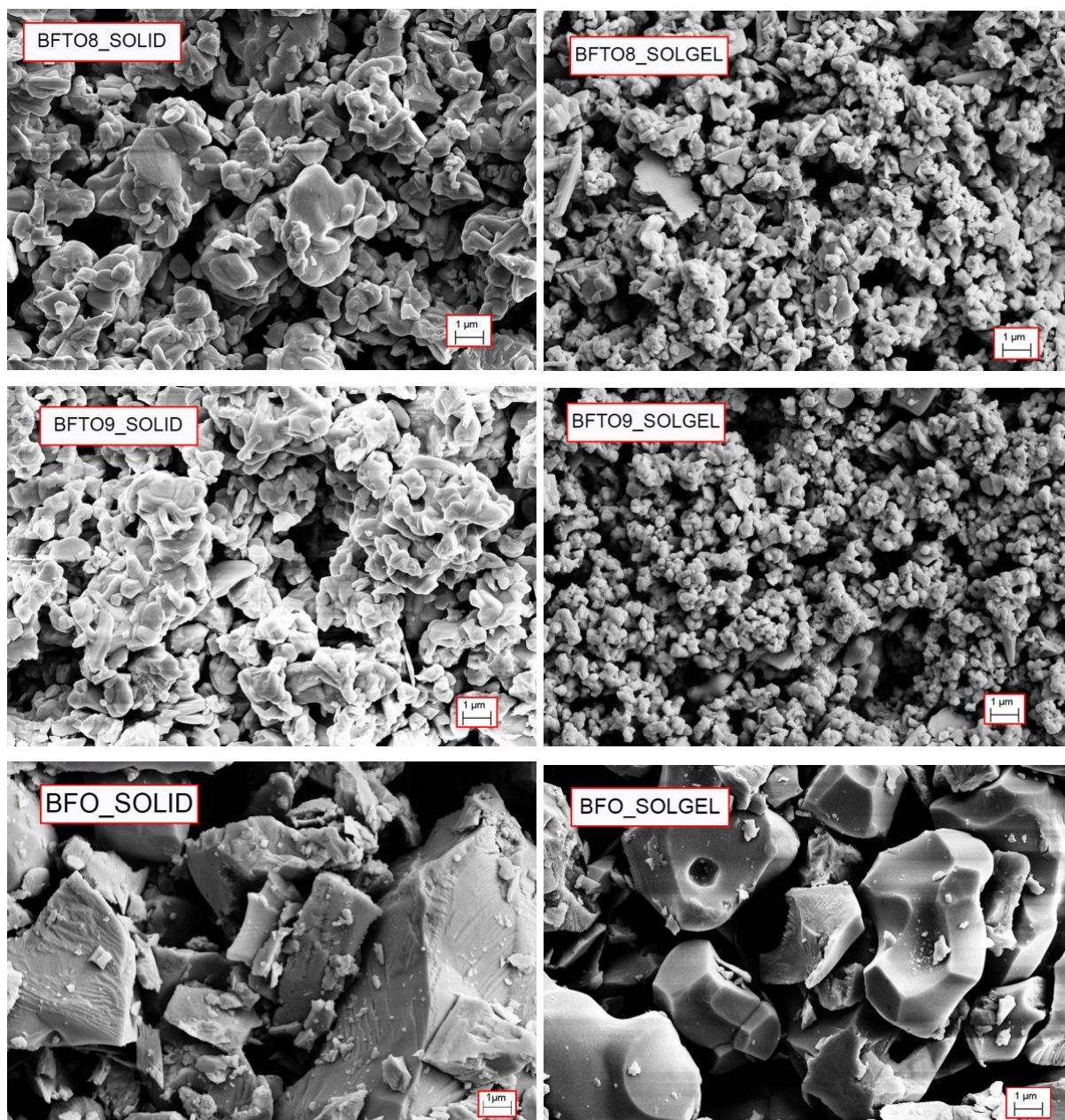


Figura 23. Confronto micrografie SEM ad alti ingrandimenti delle morfologie dei film.

Confrontando le micrografie mostrate in Figura 23, si può notare come le morfologie osservate per le polveri di partenza [Figura 14] [Figura 15] non siano state influenzate dai processi necessari alla realizzazione dei film elettrofici. Si ritrovano infatti le medesime strutture regolari a lamelle mostrate dai campioni in polvere con una progressiva tendenza ad assumere conformazione globulare all'aumento del contenuto in Ferro e del numero di layer in struttura. Anche per il campione costituito da BFO, perovskite semplice, si osservano le stesse strutture poliedriche determinate sulle polveri opportunamente sintetizzate. Il confronto tra le morfologie

delle polveri [Figura 14] [Figura 15] e quelle dei film prodotti [Figura 23] mostra una disaggregazione degli agglomerati di particelle primarie presenti nei film ottenuti, con conseguente eliminazione di aggregati nel film depositato e una più uniforme distribuzione granulometrica delle particelle. Questo comportamento è imputabile al processo di produzione degli inchiostri serigrafici, che prevede l'utilizzo di un miscelatore a tre rulli in zirconia con finitura nanometrica in grado di macinare/disaggregare le polveri ceramiche durante la preparazione degli stessi. Confrontando le micrografie dei film ottenuti da polveri derivanti da diversa via di sintesi, è possibile confermare ancora una volta che i sistemi prodotti da sintesi sol-gel siano costituiti da particelle più fini di quelle ottenute per reazione allo stato solido. Come precedentemente discusso, ciò è imputabile al fatto che più alte temperature di calcinazione portano alla formazione non solo di agglomerati ma anche di lamelle di più grandi dimensioni che persistono anche dopo il processo di miscelazione/macinazione degli inchiostri necessari per la realizzazione degli elettrodi. Per le considerazioni fatte è possibile affermare come il processo serigrafico per la produzione di film elettrodici che prevede la realizzazione di opportuni inchiostri, la loro deposizione e successivi trattamenti termici, non ha determinato modifiche delle morfologie dei diversi sistemi. Inoltre, le formulazioni degli inchiostri serigrafici e la messa a punto del loro processo di deposizione hanno permesso di ottenere film sufficientemente omogenei, porosi e privi di cricche o difetti superficiali.

3.3.4 Determinazione band gap elettrodi

Al fine di verificare la conservazione delle proprietà dei campioni trattati e depositati come film su FTO, sono state eseguite delle analisi in trasmittanza sui campioni sotto forma di elettrodi per determinarne il valore di band gap. Anche in questo caso il valore di E_g è stato determinato per via grafica secondo il plot di Tauc come spiegato in precedenza.

Tabella 10. Confronto valori E_g delle polveri e dei film derivanti da deposizione dei campioni prodotti per sintesi allo stato solido (SOLID) e per sintesi chimica via sol-gel (SOLGEL).

Fase	E_g SOLID film (eV)	E_g SOLGEL film (eV)	E_g SOLID polvere (eV)	E_g SOLGEL polvere (eV)
BTO	2.97±0.02	2.99±0.03	3.12±0.02	3.31±0.03
BFTO4	2.2±0.6	2.2±0.3	2.9±0.6	2.8±0.3
BFTO5	2.09±0.02	2.11±0.07	2.06±0.02	2.49±0.07
BFTO6	2.06±0.03	2.1±0.1	2.22±0.03	2.4±0.1
BFTO7	1.99±0.01	2.08±0.02	2.19±0.01	2.35±0.02
BFTO8	2.00±0.01	2.11±0.04	2.19±0.01	2.30±0.04
BFTO9	1.99±0.02	2.0±0.1	2.16±0.02	2.4±0.1
BFO	1.87±0.02	1.62±0.04	1.81±0.02	2.07±0.04

In Tabella 11 vengono riportati i valori calcolati di band gap per i campioni ottenuti sia per sintesi allo stato solido che per sintesi chimica. Come è possibile notare dai dati presentati i valori di E_g per la serie SOLID e per la serie SOLGEL sono paragonabili tra loro. Confrontando inoltre i dati per ogni serie, è possibile notare lo stesso andamento decrescente all'aumentare del quantitativo di Ferro, come è possibile osservare nel grafico in Figura 24.

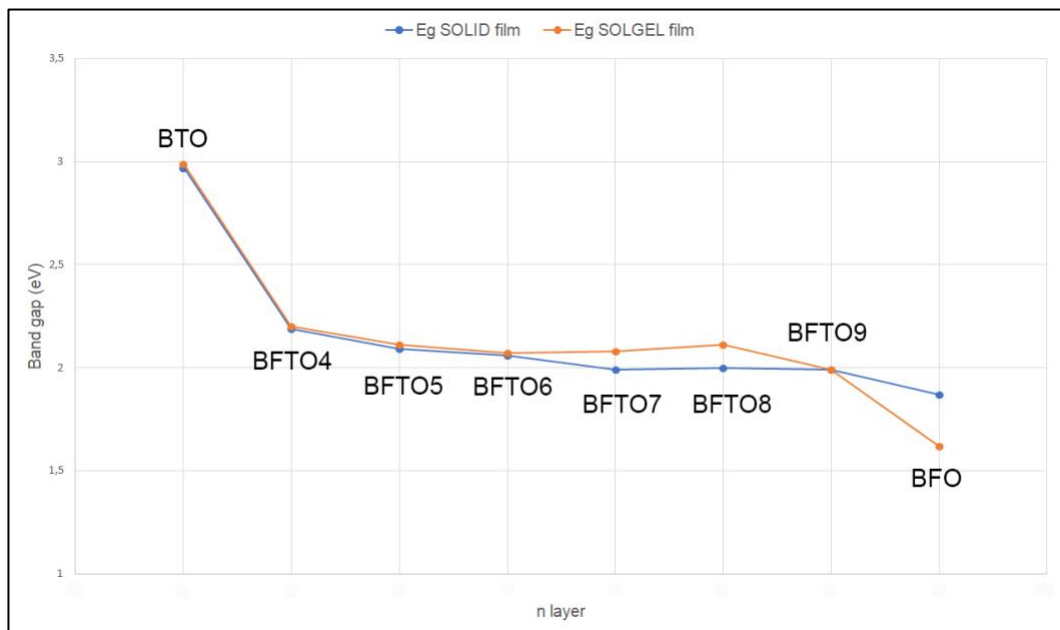


Figura 24. Andamento dei valori di band gap per i film derivanti da campioni ottenuti da sintesi allo stato solido (SOLID) e sintesi chimica (SOLGEL).

Paragonando i risultati ottenuti dalla determinazione del band gap dei film [Tabella 10] e quelli ottenuti dall'analisi delle polveri [Tabella 6] [Tabella 7] è possibile osservare una generale diminuzione dei valori di E_g che rimangono comunque paragonabili. Fanno eccezione i campioni BFTO4_SOLID e BFTO4_SOLGEL sotto forma di film che presentano uno crollo significativo del valore di band gap. Questi risultati sono riconducibili al fatto che le polveri prodotte subiscono intensi stress meccanici e termici durante i processi di produzione degli inchiostri e stampa serigrafica che non sono sufficienti a alterare la struttura delle fasi, come spiegato nel paragrafo precedente, ma sono invece in grado di implementare l'omogeneità dimensionale delle particelle andando a disaggregare gli agglomerati di polveri. Come noto, questa caratteristica incide sulla distanza di band gap, motivo per cui i valori che presentano i film sono paragonabili quando si consideri la stessa fase appartenente a serie diverse.

3.3.5 Voltammetria ciclica (CV)

Al fine di valutare le capacità conduttive e di ossido-riduzione dei materiali studiati, sono state condotte una serie di analisi di voltammetria ciclica (CV) utilizzando gli elettrodi prodotti come elettrodo di lavoro (WE), un elettrodo Ag/AgCl come riferimento (RE), un filo di platino come contro elettrodo (CE) e sfruttando come specie redox $K_3Fe(CN)_6$ (soluzione 0.1mM) in KCl 0.1M come elettrolita di supporto. I voltammogrammi ottenuti sono riportati in Figura 25 e 26 (il solo substrato di FTO-glass è inserito come riferimento).

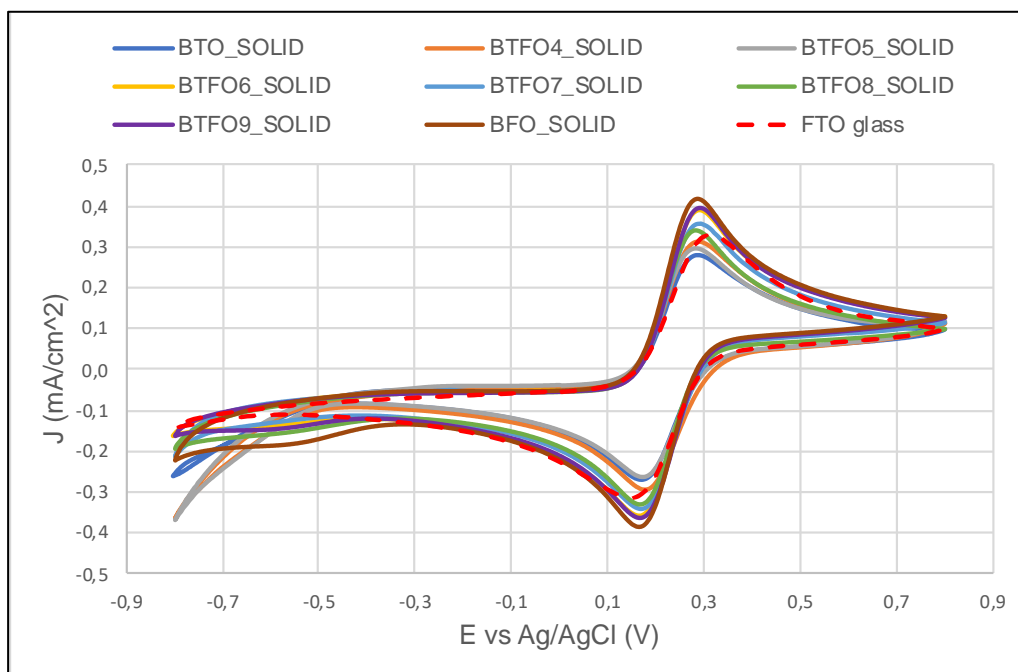


Figura 25. Grafici ottenuti da voltammetria ciclica per i film prodotti da sintesi allo stato solido.

La presenza dei picchi di corrente anodica e catodica è indice del fatto che la specie redox viene ossidata e ridotta nella finestra di potenziale applicato. Come è possibile osservare nei voltammogrammi relativi ai film ottenuti per sintesi allo stato solido riportato in Figura 25, i sistemi indagati permettono la conduzione di cariche in grado di interagire superficialmente con il sistema redox (reazione di ossidazione e riduzione). I sistemi ottenuti per reazione allo stato solido danno origine a densità di correnti per alcuni sistemi maggiori e per altri minori del supporto conduttivo preso come riferimento, come è possibile osservare in Tabella 11.

Tabella 11. Densità di corrente di picco anodico (J_{pa}) e catodico (J_{pc}) dei campioni SOLID.

Fase	J_{pa} (mA/cm ²)	J_{pc} (mA/cm ²)
BTO	0.28	-0.27
BFTO4	0.31	-0.36
BFTO5	0.29	-0.37
BFTO6	0.39	-0.36
BFTO7	0.34	-0.36
BFTO8	0.34	-0.33
BFTO9	0.39	-0.37
BFO	0.42	-0.39
FTO-glass	0.33	-0.31

Osservando i dati tabulati in Tabella 11 è possibile osservare come il sistema che presenta la più alta corrente prodotta risulta essere BFO_SOLID, mentre BTO_SOLID è il sistema che presenta la più bassa corrente. È possibile inoltre notare come all'aumentare del numero di layer perovskitici si presenta un progressivo aumento della corrente prodotta. Questo può essere dovuto al fatto che questi sistemi riescono a condurre più facilmente le cariche grazie al contributo dato dall'aumento del numero layer perovskitici (componente conduttiva) e dal progressivo allontanamento degli strati di Bi_2O_3 (componente isolante). In Figura 25 è possibile anche osservare che tutti i picchi voltammetrici subiscono un leggero shift rispettivamente verso potenziali anodici minori e potenziali catodici maggiori a confronto con il riferimento di FTO-glass. Questo fenomeno è indice del fatto che i processi redox risultano favoriti dalla presenza del materiale depositato che diminuisce il potenziale necessario al quale avviene l'ossidazione, o la riduzione, della coppia redox. Questi comportamenti possono essere imputati sia a caratteristiche morfologiche/superficiali del film, sia a caratteristiche elettroniche del materiale stesso come l'aumento dei layer perovskitici porzione conduttiva della struttura.

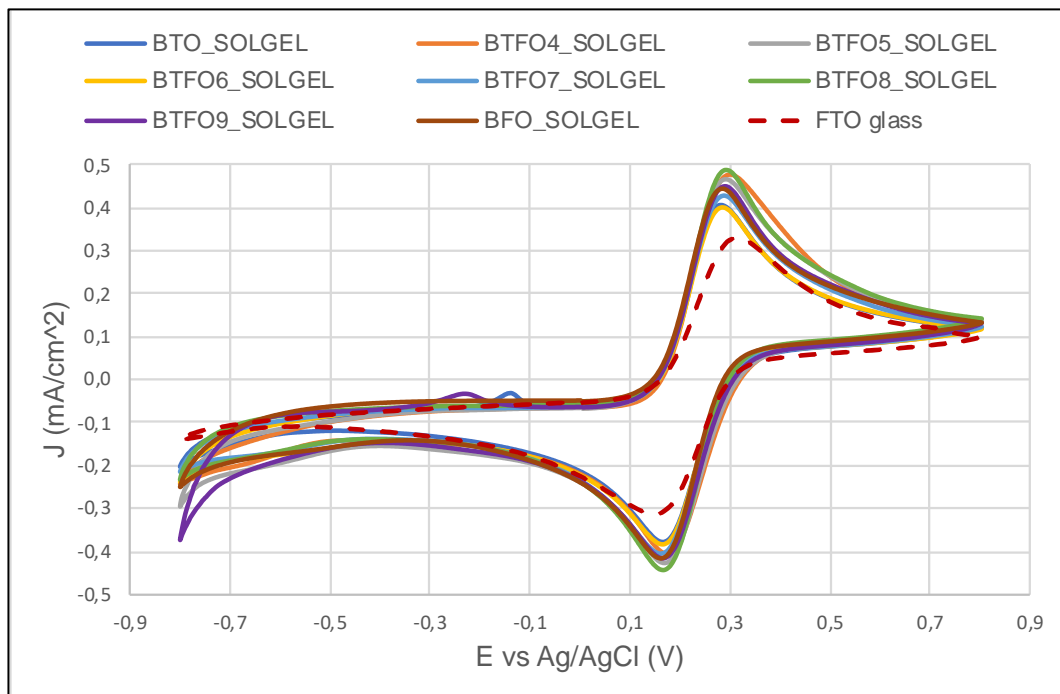


Figura 26. Grafici ottenuti da voltammetria ciclica dei sistemi prodotti per sintesi chimica via sol-gel.

Come è possibile osservare in Figura 26, anche i voltammogrammi ottenuti per i campioni prodotti per sintesi chimica presentano picchi di corrente sia anodica che catodica, indice del fatto che l'ossidazione e la riduzione della coppia redox avviene sulla superficie elettrodica. Confrontando l'intensità della corrente generata dal riferimento di FTO glass (rosso tratteggiato) con quella prodotta dai sistemi studiati è possibile osservare come tutti i campioni producano una corrente maggiore del solo supporto conduttivo. Questo potrebbe essere dovuto alla capacità del materiale analizzato di ossidare e ridurre una maggior quantità di specie elettroattiva a causa della sua maggiore facilità di muovere cariche e condurre reazioni redox.

Tabella 12. Densità di corrente di picco anodico (J_{pa}) e catodico (J_{pc}) dei campioni SOLGEL.

Fase	J_{pa} (mA/cm²)	J_{pc} (mA/cm²)
BTO	0.40	-0.38
BFTO4	0.47	-0.41
BFTO5	0.47	-0.43
BFTO6	0.40	-0.39
BFTO7	0.43	-0.41
BFTO8	0.49	-0.44
BFTO9	0.45	-0.42
BFO	0.45	-0.42
FTO-glass	0.33	-0.31

Come è possibile osservare in Tabella 12, il sistema che produce la maggior intensità di corrente risulta essere BFTO8_SOLGEL mentre i sistemi che producono la minor quantità della stessa risultano essere BTO e BFTO6_SOLGEL. Si osserva anche per questi sistemi la tendenza generale ad aumentare la densità di corrente prodotta in relazione all'aumento di layer perovskitici in struttura. Il fatto che BFTO8 e BFTO6_SOLGEL risultino fuori tendenza può essere dovuto ad effetti di adesione non ottimale dei film al supporto conduttivo oppure ad un possibile danneggiamento del film durante l'analisi. Analogamente a quanto osservato per i sistemi ottenuti per sintesi allo stato solido, si osserva anche per i sistemi ottenuti per via sol-gel uno shift dei potenziali anodici e catodici verso rispettivamente valori minori e maggiori in confronto al riferimento di FTO-glass. Questo fenomeno conferma che la presenza

del materiale depositato favorisce i processi redox abbassando il potenziale alla quale essi avvengono. In linea con quanto precedentemente discusso, si può osservare una possibile correlazione dell'aumento della corrente prodotta e l'incremento di layer perovskitici, componente conduttiva delle strutture Aurivillius studiate. Inoltre le caratteristiche morfologiche superficiali delle deposizioni possono influire sulla conduzione delle cariche al suo interno, nello specifico la presenza di cricche e difetti superficiali, le dimensioni delle particelle e il grado di porosità sono le caratteristiche che influenzano la conduzione e l'interazione elettrodo – elettrolita. Come osservato dalle micrografie SEM dei film, tutti gli elettrodi realizzati sono caratterizzati da deposizioni porose, e prive di evidenti difetti superficiali. È stata tuttavia riscontrata una diversa dimensione delle particelle che compongono i film, osservando strutture più fini ed omogenee per i campioni prodotti per sintesi sol-gel. Dalle considerazioni fatte è possibile affermare che l'aumento di layer perovskitici all'interno delle strutture sia meno influente sulle caratteristiche elettrochimiche del materiale rispetto al metodo di sintesi utilizzato, il quale porta ad osservare variazioni più incisive sulle proprietà dei sistemi ottenuti. Tutti i campioni prodotti per sintesi chimica generano un'intensità di corrente maggiore del solo riferimento FTO-glass, ottenendo valori di corrente nettamente maggiori rispetto ai campioni ottenuti per reazione allo stato solido. Questo fenomeno è stato attribuito a fattori morfologici delle polveri come le diverse dimensioni delle particelle che costituiscono i diversi campioni, fattore che può favorire i meccanismi redox superficiali ed il trasporto di carica. In conclusione, è possibile affermare che la conduzione sia influenzata dalle caratteristiche superficiali dei film, andando a giustificare l'aumento delle prestazioni dei foto-elettrodi realizzati a partire da polveri ottenute per sintesi sol-gel rispetto a quelli ottenuti per reazione allo stato solido.

3.3.6 Spettroscopia d'impedenza elettronica (EIS)

Al fine di valutare la mobilità degli elettroni all'interno del materiale e lo scambio elettronico all'interfaccia, sono state condotte analisi di impedenza (EIS) sugli elettrodi prodotti. È stato inoltre costruito un circuito equivalente [Figura 27] che possa rappresentare i sistemi studiati e per mezzo del quale sia poi possibile interpolare i dati sperimentali ottenuti per ottenere le proprietà elettriche degli elettrodi studiati.

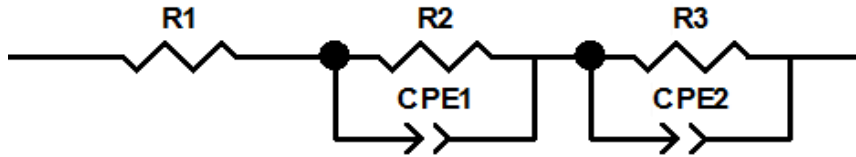


Figura 27. Circuito equivalente utilizzato per il fitting delle curve d'impedenza.

Nel circuito, R1 rappresenta la resistenza alla movimentazione di cariche nel materiale (collegata alla conducibilità sia del substrato FTO sia del materiale) mentre i due elementi R2/CPE1 e R3/CPE2 rappresentano le proprietà dell'elettrodo all'interfaccia elettrodo/elettrolita. Per il proseguimento della discussione sarà considerata la somma di R2+R3 per spiegare le proprietà elettrochimiche superficiali dei film analizzati. Costruendo il diagramma di Nyquist, $-Z''(\Omega)$ vs $Z'(\Omega)$, per i campioni analizzati e sovrappoendo la relativa curva di fitting è possibile valutare la bontà della correlazione fatta tra il sistema studiato ed il circuito equivalente utilizzato.

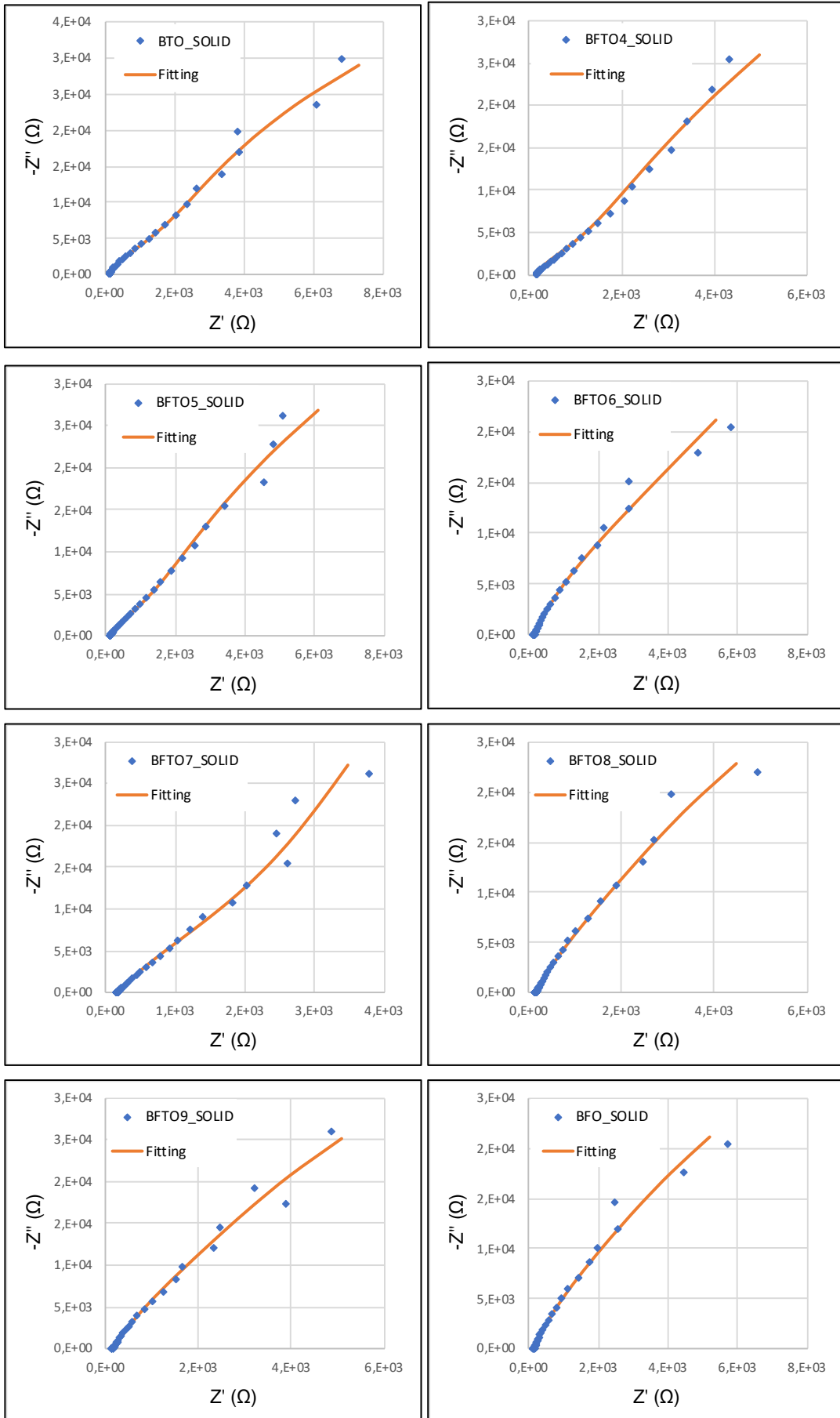


Figura 28. Diagrammi di Nyquist relativi ai campioni ottenuti per reazione allo stato solido.

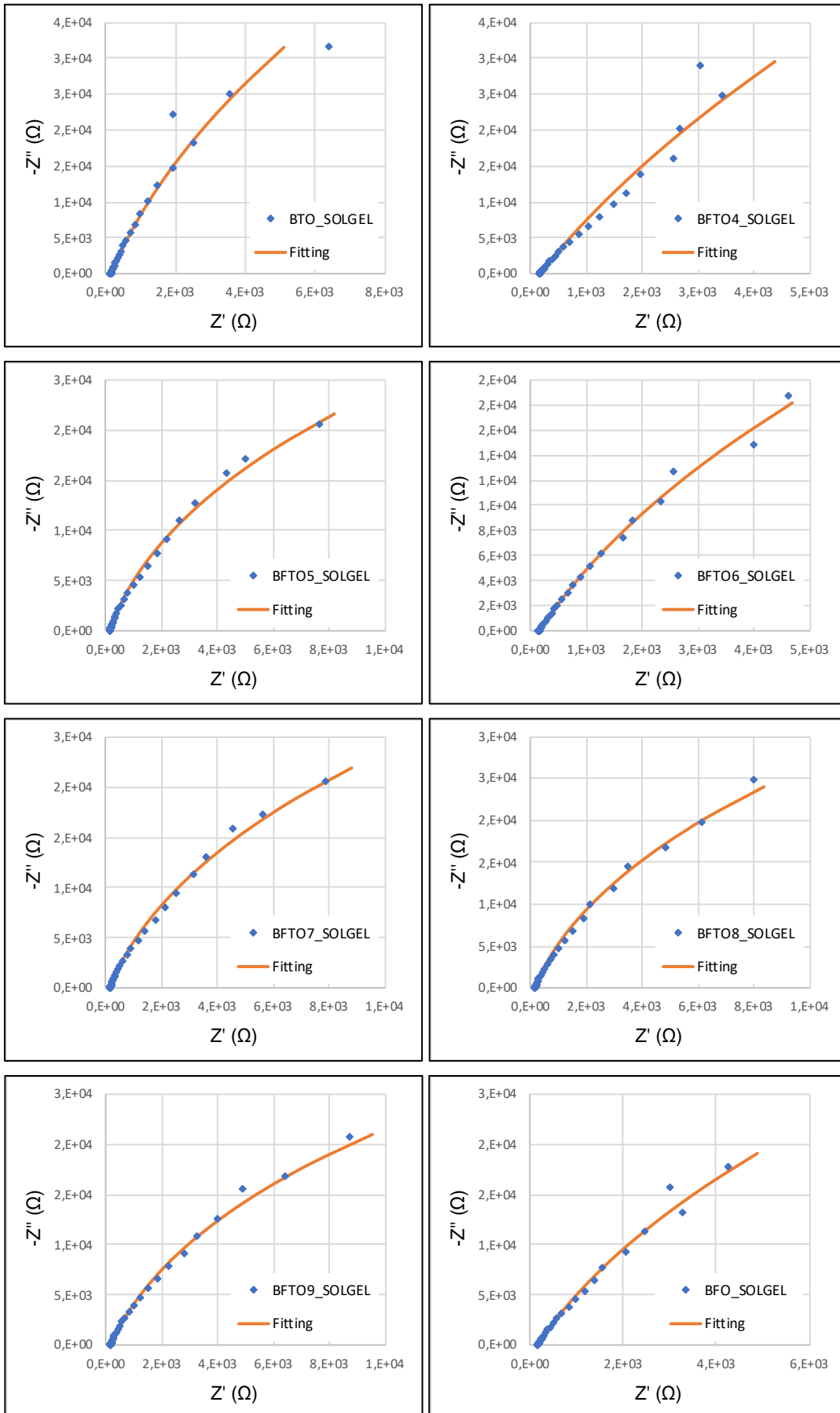


Figura 29. Diagrammi di Nyquist relativi ai campioni ottenuti per sintesi chimica.

Come è possibile osservare in Figura 28 ed in Figura 29, la curva di fitting relativa al circuito equivalente costruito risulta essere adatto per interpolare i punti sperimentali. I valori di resistenza del materiale (R1) e di resistenza al trasferimento di carica (Rct) ottenuti vengono raggruppati in Tabella 13. Il parametro di resistenza R1 sarà poi impiegato per il calcolo della conducibilità del materiale stesso in modo da valutare la sua attitudine alla conduzione di carica.

Tabella 13. Valori di resistenza calcolati mediante circuito equivalente. Resistenza interna al materiale (R1); resistenza al trasporto di carica superficiale (Rct).

Sistema	R1_SOLID (Ω)	Rct_SOLID (Ω)	R1_SOLGEL (Ω)	Rct_SOLGEL (Ω)
BTO	149	1,71E+05	130	4,36E+05
BFTO4	140	4,76E+05	145	3,68E+05
BFTO5	131	1,88E+05	140	9,64E+04
BFTO6	145	1,52E+05	142	1,81E+05
BFTO7	160	4,66E+05	151	9,76E+04
BFTO8	143	1,02E+05	152	1,18E+05
BFTO9	134	1,18E+05	160	8,34E+04
BFO	142	9,95E+04	151	1,87E+05

La conducibilità elettrica (σ) dei materiali è stata calcolata considerando lo spessore dei film mediante la relazione:

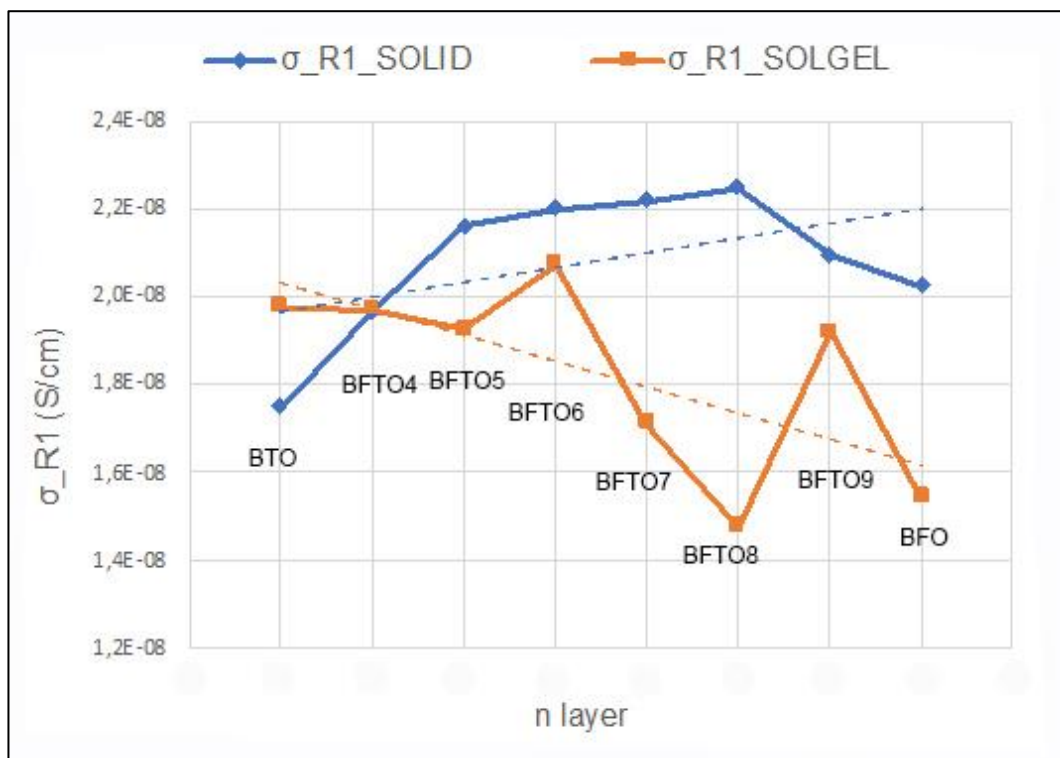
$$\sigma = \frac{h}{A \cdot R_s} [S/cm]$$

Dove h (cm) rappresenta lo spessore delle deposizioni, A (cm²) rappresenta l'area utile dell'elettrodo e R_s (Ω) rappresenta la resistenza del sistema e coincide con R1. In Tabella 14 sono riportati i valori di conducibilità calcolati utilizzando l'equazione sopra enunciata.

Tabella 14. Valori di conducibilità elettrica (σ) calcolati utilizzando i valori di R1.

Sistema	σ_{R1_SOLID} (S/cm)	σ_{R1_SOLGEL} (S/cm)
BTO	1.75E-08	1.98E-08
BFTO4	1.97E-08	1.97E-08
BFTO5	2.16E-08	1.92E-08
BFTO6	2.20E-08	2.07E-08
BFTO7	2.22E-08	1.71E-08
BFTO8	2.25E-08	1.47E-08
BFTO9	2.09E-08	1.92E-08
BFO	2.02E-08	1.54E-08

Mettendo a grafico i risultati di conducibilità (σ) ottenuti con il numero di strati perovskite è possibile osservare come tale grandezza varia all'aumentare del numero di strati perovskitici presenti in struttura.

Figura 30. Andamento della conducibilità elettrica (σ_{R1}) in funzione del numero di layer perovskitici.

Osservando il grafico in Figura 30 è possibile notare come mediamente i valori di conducibilità (σ) per i campioni ottenuti per sintesi allo stato solido tendano ad aumentare all'aumento del numero di strati, mentre per i campioni ottenuti per sintesi chimica il trend è opposto e la conducibilità del materiale diminuisce all'aumento del numero di layer. I differenti andamenti sulla conducibilità elettrica possono essere associati ai diversi metodi di sintesi e proprietà morfologiche dei rispettivi film preparati. In questo senso le minori dimensioni delle particelle che si ottengono dalla sintesi sol-gel portano ad una diminuzione della conducibilità poiché si stanno trattando materiali che presentano bordi grano resistivi e grani conduttivi, ed al diminuire delle dimensioni di questi ultimi si vanno ad inibire le proprietà conduttive. Dal punto di vista morfologico l'effetto predominante è dato dalla porosità dei film che va a limitare la conduzione di cariche all'interno del materiale.

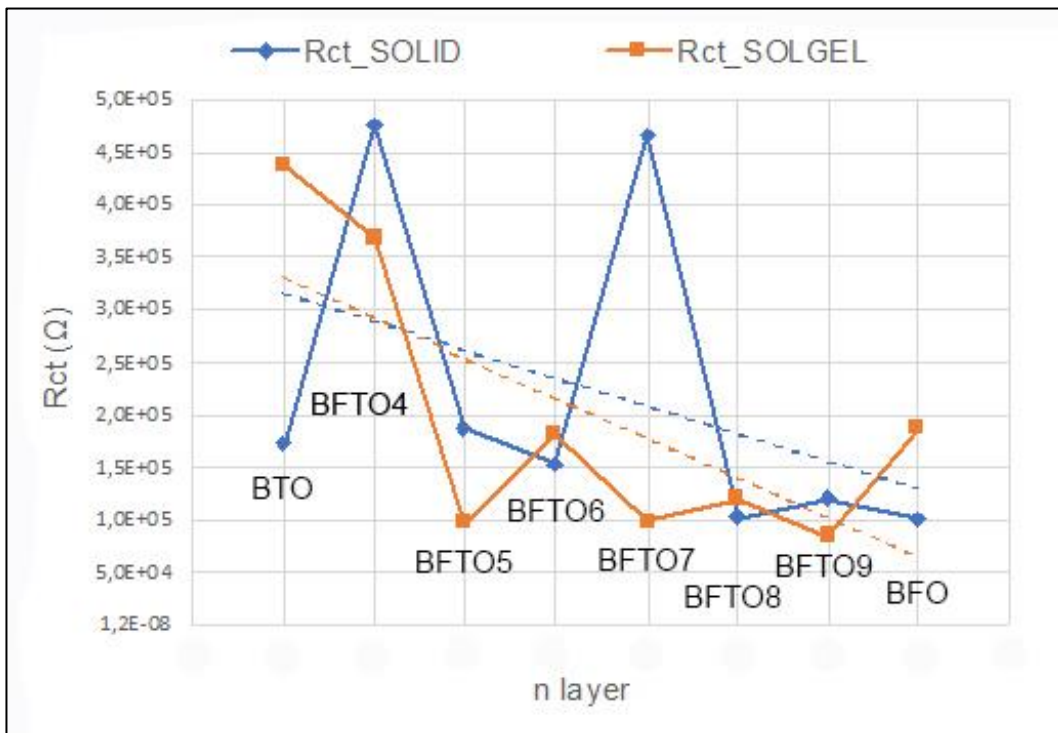


Figura 31. Andamento della resistenza al trasporto di carica (R_{ct}) in funzione del numero di layer.

Osservando il grafico in Figura 31 è possibile notare come sia per i campioni ottenuti per reazione allo stato solido sia per i campioni ottenuti per sintesi chimica l'andamento generale relativo alla resistenza al trasferimento di carica tende a diminuire all'aumentare del numero di strati perovskite. È comunque possibile che la resistenza al trasporto di carica sia influenzata anche dalle proprietà morfologiche

delle deposizioni, di fatto operando con film porosi il miglior contatto film – elettrolita può condurre ad una diminuzione di R_{ct} favorendo il trasferimento di carica all'interfaccia. È tuttavia possibile affermare come valori minori di R_{ct} si ottengono tendenzialmente per i campioni preparati tramite sintesi sol-gel rispetto a quelli preparati per stato solido indice dell'influenza delle diverse metodologie di sintesi sulle proprietà superficiali dei materiali preparati.

I risultati ottenuti tramite EIS mostrano come le proprietà redox osservate in precedenza mediante CV siano influenzate dai parametri elettronici/elettrochimici dei diversi materiali. In particolare, le proprietà osservate in CV sembrano dipendere sia dalla conducibilità elettrica dei materiali che in larga parte dalla loro resistenza al trasferimento di carica superficiale. In generale, i campioni preparati tramite sol-gel mostrano valori di R_{ct} inferiori rispetto a quelli preparati per stato solido e per questo in CV mostrano maggiori valori di correnti prodotte in ossidazione e riduzione.

3.3.7 Analisi di Mott-Schottky

L'analisi di Mott-Schottky è stata condotta sugli elettrodi prodotti per determinarne le caratteristiche elettroniche identificandone il tipo di meccanismo di semiconduzione, il numero di portatori di carica (N_D) e quantificare il potenziale di flat band (E_{fb}). Da quest'ultimo in particolare è possibile determinare l'energia alla quale si trova la banda di conduzione (CB) (e tenendo conto del valore di band gap anche della posizione della banda di valenza (VB)). Operativamente è stato costruito un grafico che mette in relazione il reciproco della capacità elettrica al quadrato contro potenziale, $1/C_2$ ($1/F_2$) vs $E(V)$, confrontando la lettura per ogni campione a frequenza (ω) pari a 1kHz. Del tratto lineare finale delle curve ottenute per tutti i campioni è stata interpolata la pendenza e l'intercetta, grandezze necessarie per i calcoli successivi di E_{fb} e N_D .

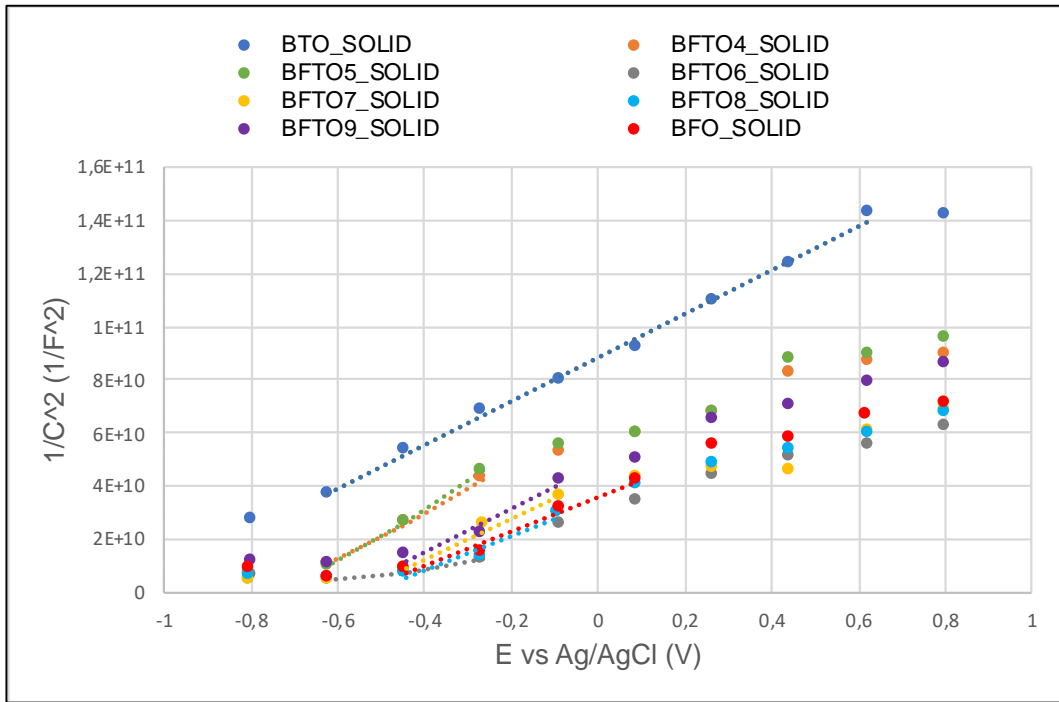


Figura 32. Grafico di Mott-Schottky relativo ai campioni ottenuti per reazione allo stato solido.

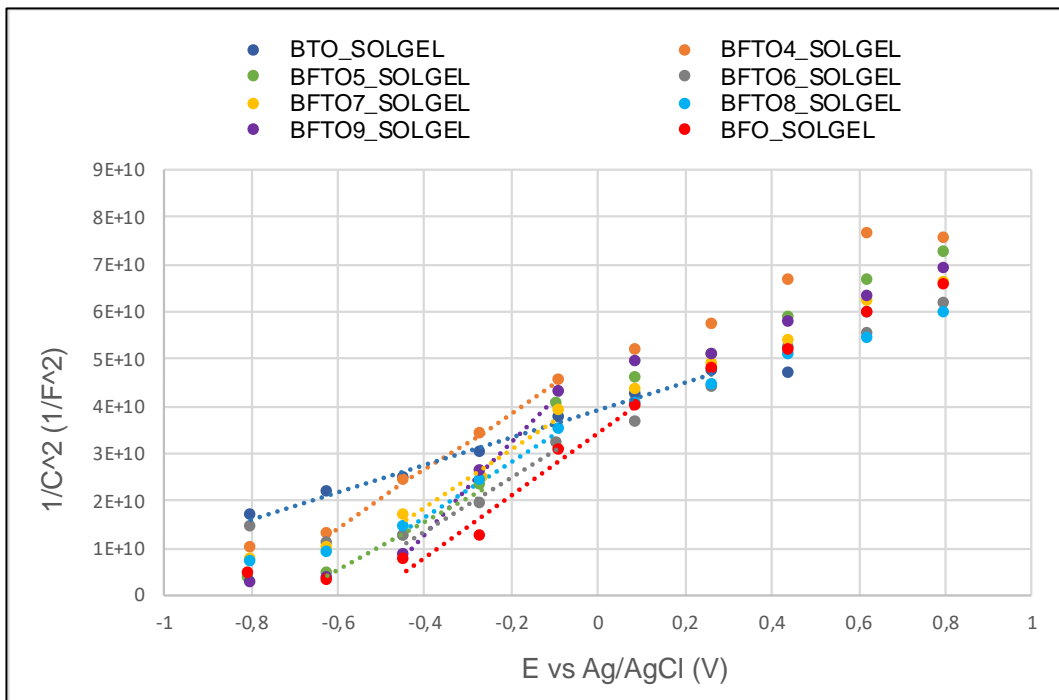


Figura 33. Grafico di Mott-Schottky relativo ai sistemi ottenuti per sintesi chimica via sol-gel.

Tutti i campioni analizzati [Figura 32 e Figura 33] presentano pendenza positiva, caratteristica propria dei semiconduttori di tipo n, ovvero che utilizzano come portatori di carica elettroni (e^-). Per questo tipo di materiali, il valore di potenziale di flat band, calcolato in seguito, è corrispondente al minimo della banda di conduzione (CB). Da questo valore può essere quindi possibile sommare il valore di band gap

(E_g) per determinare il livello energetico della banda di valenza (VB) e quindi ottenere lo schema energetico complessivo del materiale e metterlo in relazione con reazioni di interesse. Identificata l'equazione della retta del tratto lineare, e di conseguenza la sua pendenza, è stato possibile calcolare il numero di portatori di carica (N_D) utilizzando la seguente formula:

$$N_D = \frac{2}{\epsilon \epsilon_0 A^2 e \cdot slope}$$

Dove ϵ è la permittività del materiale ($\epsilon_{BTO}=115C_2/J \cdot m_{[16]}$; $\epsilon_{BFO}=80C_2/J \cdot m_{[17]}$), ϵ_0 è la permittività nel vuoto ($8.85419 \cdot 10^{-12} C_2/J \cdot m$), A è l'area dell'elettrodo (nel caso specifico $1.96 \cdot 10^{-5} m^2$), e è la carica elementare ($1.602176 \cdot 10^{-19} C$). I risultati ottenuti sono stati raccolti in Tabella 15.

Tabella 15. Numero di portatori di carica (N_D) calcolato per i sistemi SOLID e SOLGEL.

Sistema	N_D SOLID	N_D SOLGEL
BTO	3,99E+26	1,06E+27
BFTO4	3,55E+26	5,32E+26
BFTO5	3,19E+26	6,38E+26
BFTO6	5,32E+26	5,32E+26
BFTO7	3,99E+26	5,32E+26
BFTO8	4,56E+26	5,32E+26
BFTO9	3,99E+26	3,19E+26
BFO	6,32E+26	7,37E+26

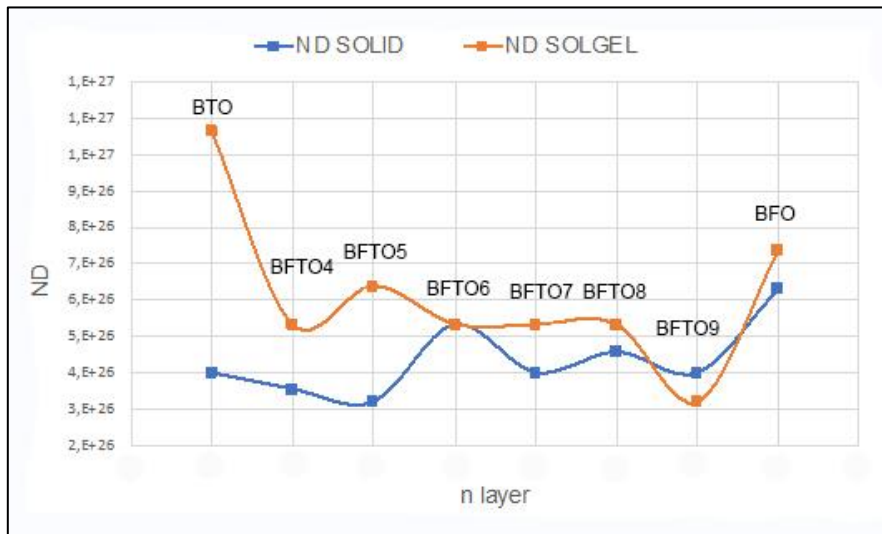


Figura 34. Andamento del numero di portatori di carica (ND) in funzione del numero di layer perovskitici presenti in struttura.

Come è possibile osservare in Figura 34, i valori di N_D determinati variano in funzione del numero di strati perovskitici e della quantità di Ferro introdotto in struttura. Inoltre, la serie di campioni ottenuti per sintesi chimica presenta mediamente un numero di portatori di carica maggiore rispetto ai sistemi ottenuti per reazione allo stato solido, confermando come il differente metodo di sintesi possa influenzare questa proprietà. Questo andamento può essere inoltre correlato con il trend mostrato dalle analisi di voltammetria ciclica dove si osserva una maggiore efficienza di ossidazione e riduzione per i sistemi ottenuti per sintesi chimica. Nota l'equazione della retta associata al tratto lineare della curva è stato possibile calcolare il potenziale di flat band (E_{fb}) ponendo $y=0$ e calcolando l'intercetta con l'asse delle ascisse. Il potenziale di flat band che viene ricavato è stato ottenuto in relazione ad un elettrodo di riferimento Ag/AgCl, per questo motivo è stato necessario convertire i risultati ottenuti ad un elettrodo di riferimento NHE (Normal Hydrogen Electrode) in modo da poterli poi confrontare con i potenziali standard delle reazioni di riduzione della CO_2 . I risultati ottenuti dall'elaborazione dei dati dei sistemi prodotti per reazione allo stato solido sono raccolti in Tabella 16; questi poi sono stati messi a confronto con i potenziali standard di riduzione delle specie più comunemente osservate dalla riduzione della CO_2 [Figura 35].

Tabella 16. Valori di potenziale di flat band (E_{fb}), banda di conduzione (CB) e banda di valenza (VB) con conversione da riferimento Ag/AgCl ad NHE per i sistemi ottenuti per reazione allo stato solido.

Sistema	Efb vs Ag/AgCl (V)	CB vs NHE (V)	VB vs NHE (V)
BTO_SOLID	-1,13	-0,92	2,05
BFTO4_SOLID	-0,78	-0,57	1,62
BFTO5_SOLID	-0,64	-0,43	1,66
BFTO6_SOLID	-0,50	-0,30	1,77
BFTO7_SOLID	-0,50	-0,30	1,70
BFTO8_SOLID	-0,43	-0,22	1,78
BFTO9_SOLID	-0,63	-0,42	1,57
BFO_SOLID	-0,57	-0,37	1,50

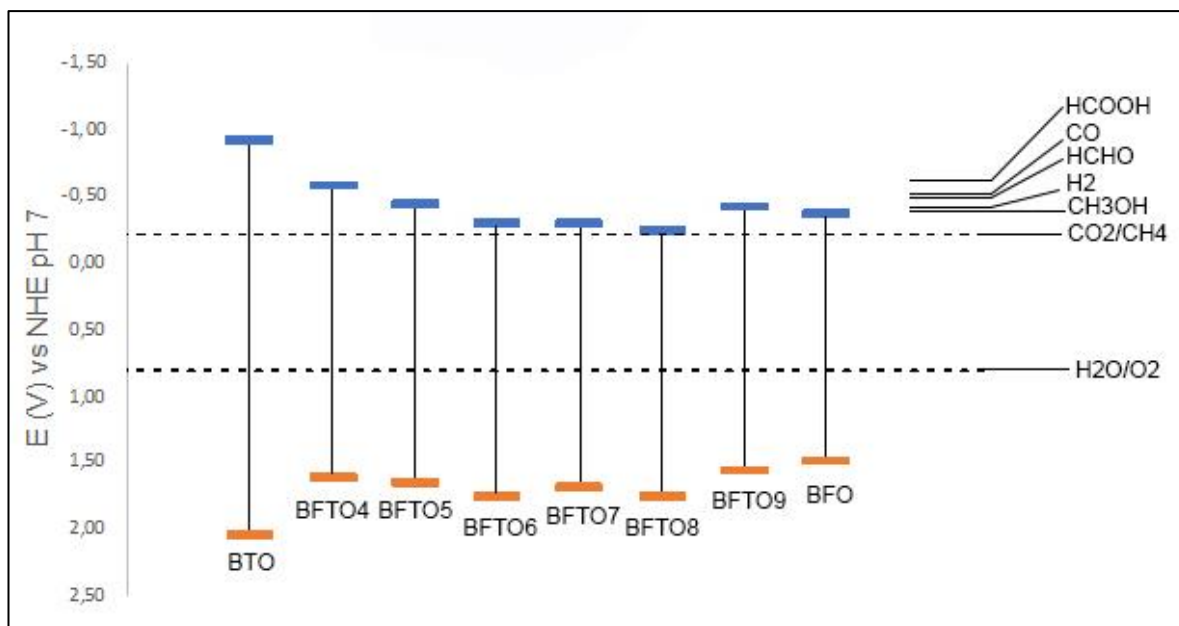


Figura 35. Posizione della banda di conduzione (celeste) e della banda di valenza (arancio) dei sistemi prodotti per reazione allo stato solido messi in relazione ai potenziali standard dei più comuni processi di riduzione della CO_2 e dello splitting dell'acqua vs NHE a pH 7.

Come si osserva in Figura 35, la disposizione della banda di valenza per tutti i sistemi prodotti per reazione allo stato solido studiati, risulta essere a potenziali più positivi rispetto al potenziale standard della reazione di ossidazione dell'acqua, confermando come la reazione di splitting di questa possa avvenire in maniera spontanea. L'accentuata distanza però che vi è tra la VB ed $E^\circ_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2}$ può essere causa di un minor grado di spontaneità del processo dovuto al fatto che, seppur termodinamicamente favorita, la reazione richiede maggior energia per avvenire. Per quanto riguarda la posizione della banda di conduzione, essa viene modificata passando dal sistema BTO al sistema BFO presentando uno spostamento a potenziali meno negativi. Confrontando i potenziali standard delle più comuni reazioni di riduzione della CO_2 [Tabella 17] è possibile osservare come tutti i sistemi studiati siano in grado di far avvenire spontaneamente la reazione di riduzione CO_2/CH_4 . Il sistema BTO_SOLID è l'unico ad essere in grado di poter condurre spontaneamente tutte le reazioni prese in considerazione.

Tabella 17. Reazioni di riduzione della CO₂ e water splitting con relativi potenziali standard.

Reazione	E° (V) vs NHE a pH 7
CO ₂ + 2H ₊ + 2e ⁻ → CO + H ₂ O	-0.53
CO ₂ + 2H ₊ + 2e ⁻ → HCOOH	-0.61
CO ₂ + 4H ₊ + 4e ⁻ → HCHO + H ₂ O	-0.48
CO ₂ + 6H ₊ + 6e ⁻ → CH ₃ OH + H ₂ O	-0.38
CO ₂ + 8H ₊ + 8e ⁻ → CH ₄ + 2H ₂ O	-0.21
2H ₊ + 2e ⁻ → H ₂	-0.41
H ₂ O + 2h ₊ → 1/2O ₂ + 2H ₊	0.82

I valori di potenziale di flat band ottenuti per i sistemi prodotti per sintesi chimica e relativa conversione per il calcolo della CB e della VB vengono raccolti in Tabella 18.

Tabella 18. Valori di potenziale di flat band (E_{fb}), banda di conduzione (CB) e banda di valenza (VB) con conversione da riferimento Ag/AgCl ad NHE per i sistemi ottenuti per sintesi chimica via sol-gel.

Sistema	E _{fb} vs Ag/AgCl (V)	CB vs NHE (V)	VB vs NHE (V)
BTO_SOLGEL	-1,33	-1,13	1,86
BFTO4_SOLGEL	-0,83	-0,63	1,57
BFTO5_SOLGEL	-0,80	-0,60	1,52
BFTO6_SOLGEL	-0,67	-0,46	1,61
BFTO7_SOLGEL	-0,67	-0,46	1,62
BFTO8_SOLGEL	-0,67	-0,46	1,65
BFTO9_SOLGEL	-0,50	-0,30	1,70
BFO_SOLGEL	-0,50	-0,30	1,33

Anche in questo caso, al fine di valutare la spontaneità delle reazioni di riduzione della CO₂ e di water splitting in presenza dei sistemi prodotti, vengono confrontati i livelli energetici calcolati con i potenziali standard raccolti in Tabella 17.

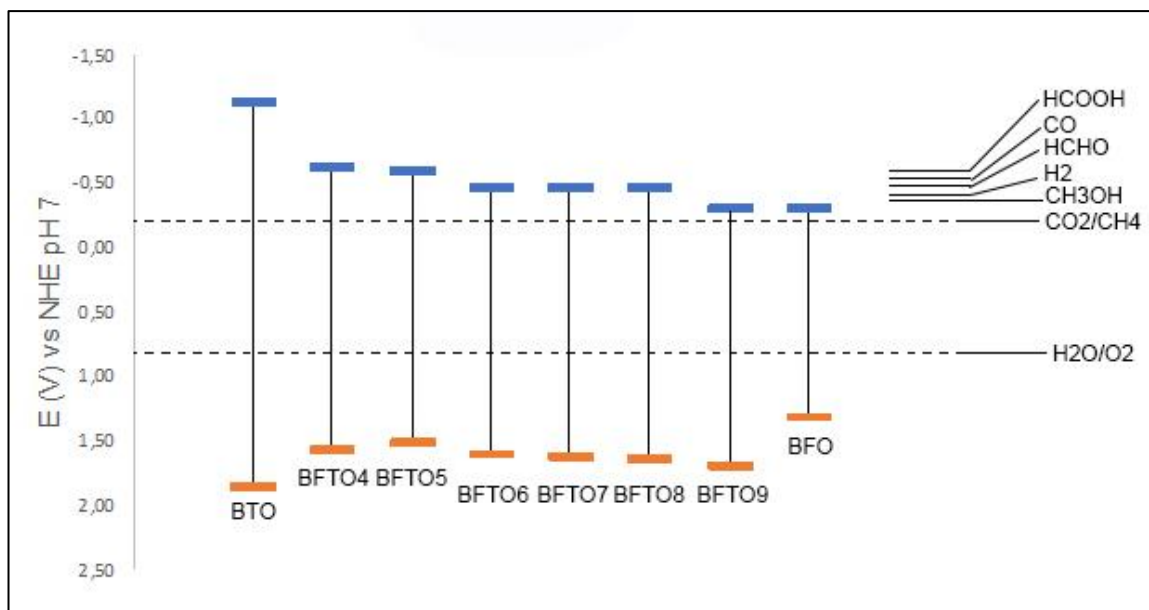


Figura 36. Posizione della banda di conduzione (celeste) e della banda di valenza (arancio) dei sistemi prodotti sintesi chimica via sol-gel messi in relazione ai potenziali standard dei più comuni processi di riduzione della CO_2 e dello splitting dell'acqua vs NHE pH 7.

Come si può osservare in Figura 36, la banda di valenza di tutti i sistemi ottenuti per sintesi chimica giace a potenziali maggiori rispetto al potenziale standard di riduzione della reazione di ossidazione dell'acqua, confermando anche in questo caso la possibilità di utilizzare i materiali studiati per reazioni di water splitting. Come precedentemente discusso, anche per i prodotti ottenuti per sintesi chimica vi è una distanza pronunciata tra il potenziale standard della reazione di ossidazione dell'acqua con la VB del materiale, portando probabilmente ad un più basso grado di spontaneità del processo. Analogamente ai campioni prodotti mediante sintesi allo stato solido, i livelli energetici della banda di conduzione variano lungo tutta la serie dei sistemi dal BTO al BFO, rendendo comunque possibile termodinamicamente le differenti reazioni di riduzione dell'anidride carbonica e produzione di idrogeno per la maggior parte dei materiali testati. Per le considerazioni fatte è possibile concludere che tutti i sistemi studiati sono in grado di far avvenire spontaneamente reazioni di riduzione della CO_2 , non presentando differenze significative tra i campioni prodotti per diversa via di sintesi.

3.3.8 Voltammetria lineare (LSV)

Al fine di osservare e quantificare la foto-corrente prodotta dai prototipi realizzati, sono state condotte analisi di voltammetria lineare (LSV) sia in ossidazione (reazione di ossidazione dell'acqua) che in riduzione ovvero osservando la foto-corrente prodotta dalla reazione di riduzione della CO_2 . In questo paragrafo verranno raccolti e commentati i risultati ottenuti da questa tecnica.

3.3.8.1 LSV in ossidazione

Le misure di LSV in ossidazione sono state condotte in soluzione di Na_2SO_3 0.1M degassato con Argon, applicando un potenziale da -0.2V a +1.5V; sono state registrate le correnti prodotte in tre condizioni: dark; light front, ovvero illuminazione diretta della deposizione, e light back, ovvero illuminando il retro della deposizione. Una volta registrate le correnti prodotte sono state messe a confronto costruendo un grafico che mette in relazione la densità di corrente ed il potenziale applicato, $J(\text{mA}/\text{cm}^2)$ vs $E(\text{V})$, utilizzando come riferimento un elettrodo Ag/AgCl .

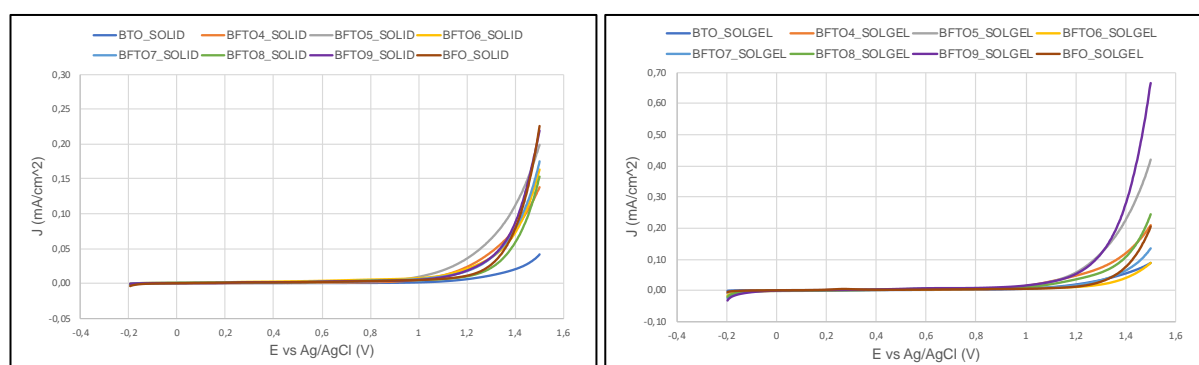


Figura 37. Grafico J vs E della corrente generata in ossidazione in condizioni di dark per i sistemi ottenuti per reazione allo stato solido (sinistra) e per sintesi chimica (destra).

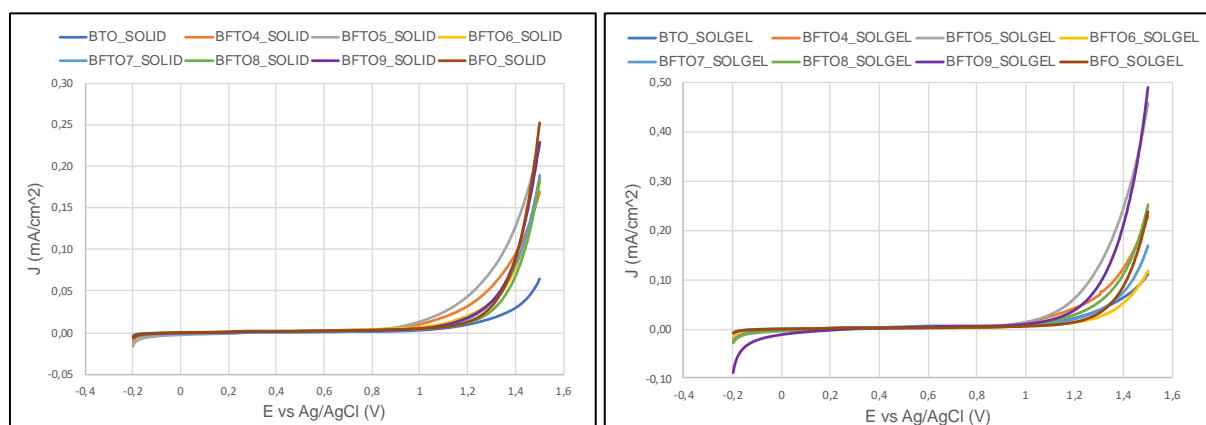


Figura 38. Grafico J vs E relativo alla foto-corrente generata in ossidazione in condizioni di light back dai sistemi ottenuti per reazione allo stato solido (sinistra) e per sintesi chimica (destra).

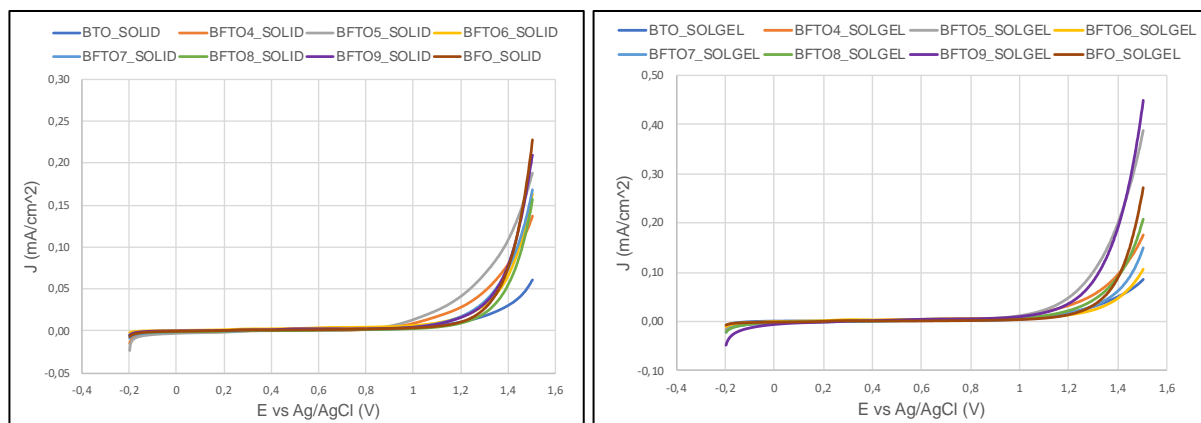


Figura 39. Grafico J vs E relativo alla foto-corrente generata in ossidazione in condizioni di light front dai sistemi ottenuti per reazione allo stato solido (sinistra) e sintesi chimica (destra).

Nei grafici in Figura 37- 39 si osserva la generazione di una corrente o foto-corrente per tutti i sistemi testati ed in tutte e tre le configurazioni di illuminazione: dark, light back e light front. Questo conferma come i materiali studiati possano condurre la reazione di ossidazione dell'acqua come già affermato nel paragrafo 3.3.7. Graficamente sono state ricavate le intensità di corrente (J) prodotte al potenziale di fine analisi ($E = 1.5V$) in modo da poter valutare la corrente, o foto-corrente, prodotta. I risultati ottenuti sono stati riassunti in Tabella 19 e 20.

Tabella 19. Quantità di corrente e foto-corrente (J) prodotta dai sistemi ottenuti per reazione allo stato solido nelle condizioni di dark, light back e light front.

E = 1.5V	J (mA/cm ²)			
	Condizione analisi	Dark	Light back	Light front
Campione				
BTO_SOLID	0,04	0,07	0,06	
BFTO4_SOLID	0,14	0,17	0,14	
BFTO5_SOLID	0,20	0,23	0,19	
BFTO6_SOLID	0,16	0,18	0,16	
BFTO7_SOLID	0,17	0,19	0,17	
BFTO8_SOLID	0,15	0,18	0,16	
BFTO9_SOLID	0,22	0,23	0,21	
BFO_SOLID	0,23	0,25	0,23	

Tabella 20. Quantità di corrente e foto-corrente (J) prodotta dai sistemi ottenuti per reazione sol-gel nelle condizioni di dark, light back e light front.

E = 1.5V	J (mA/cm ²)		
	Condizione analisi	Dark	Light back
Campione			
BTO_SOLGEL	0,09	0,11	0,09
BFTO4_SOLGEL	0,21	0,23	0,18
BFTO5_SOLGEL	0,42	0,46	0,39
BFTO6_SOLGEL	0,09	0,12	0,11
BFTO7_SOLGEL	0,13	0,17	0,15
BFTO8_SOLGEL	0,24	0,25	0,21
BFTO9_SOLGEL	0,66	0,49	0,45
BFO_SOLGEL	0,20	0,24	0,27

Come si osserva in Tabella 19, il BFO_SOLID risulta essere tra i sistemi ottenuti per reazione allo stato solido quello che produce la maggior quantità di foto-corrente in ossidazione. Confrontando i risultati ottenuti per le tre configurazioni di illuminazione è possibile osservare come nella modalità light back, ovvero illuminazione dell'elettrodo da dietro la deposizione, si ottengono i valori di foto-corrente più elevati. Ciò significa che i materiali studiati sono in grado di condurre le foto-cariche generate sull'interfaccia film-FTO rendendole disponibili con più alta efficienza rispetto alla configurazione di illuminazione light front. Quest'ultima può essere meno efficace come configurazione poiché le foto-cariche generate sulla superficie del film, all'interfaccia film-elettrolita, non subiscono un'efficiente separazione di carica portando ad una loro più facile ricombinazione. Osservando invece i dati raccolti in Tabella 20 è possibile notare come per i sistemi ottenuti per sintesi chimica via sol-gel, il BFTO9_SOLGEL risulta essere quello che produce la maggior foto-corrente in ossidazione. Confrontando i risultati ottenuti per le tre configurazioni di illuminazione è possibile osservare come anche per questi sistemi la configurazione light back risulta essere la più efficace nella generazione di foto-corrente; fanno eccezione BFTO9_SOLGEL che risulta produrre la più alta corrente in condizioni di dark e BFO_SOLGEL che risulta produrre la maggior foto-corrente in condizioni di light front. Dai risultato ottenuti è possibile osservare come tutti i sistemi studiati sono in grado di generare una foto-corrente e quindi condurre la reazione di ossidazione

dell'acqua. È comunque evidente come l'incremento delle prestazioni dovute all'irraggiamento della luce solare risulti modesto, per questo si può concludere che i materiali studiati posseggano caratteristiche da elettro-catalizzatori, ma possono anche essere utilizzati come foto-elettrocatalizzatori in grado di poter condurre reazioni di ossidazione dell'acqua tramite luce solare.

3.3.8.2 LSV in riduzione

Le misure di LSV in riduzione sono state condotte in soluzione di KHCO_3 0.1M saturato con CO_2 , applicando un potenziale da +0.2V a -1.5V. Come per le precedenti analisi, sono state registrate le correnti prodotte in tre condizioni: dark; light front, ovvero illuminazione diretta della deposizione, e light back, ovvero illuminando il retro della deposizione. Una volta registrate le correnti prodotte sono state messe a confronto costruendo un grafico $J(\text{mA}/\text{cm}^2)$ vs $E(\text{V})$, utilizzando come riferimento un elettrodo Ag/AgCl.

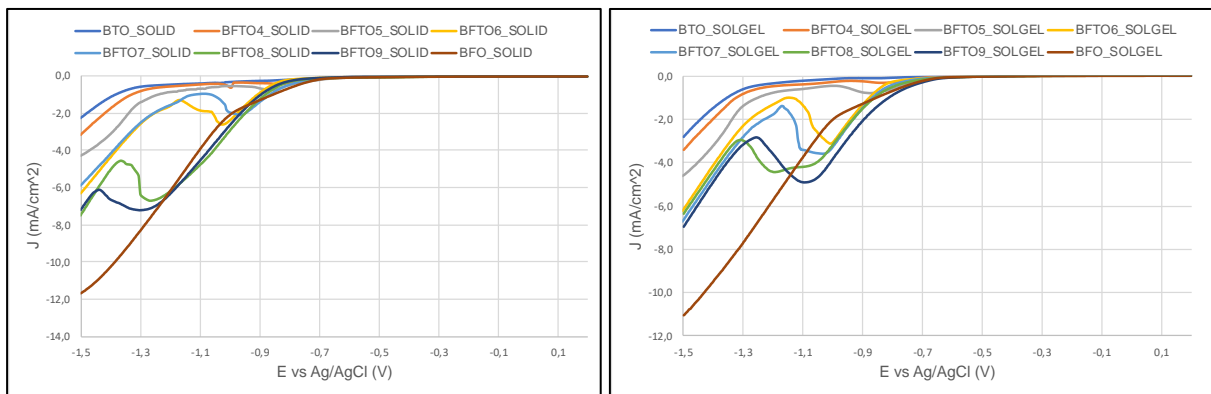


Figura 40. Grafico J vs E della corrente generata in riduzione in condizioni di dark per i sistemi ottenuti per reazione allo stato solido (sinistra) e per sintesi chimica (destra).

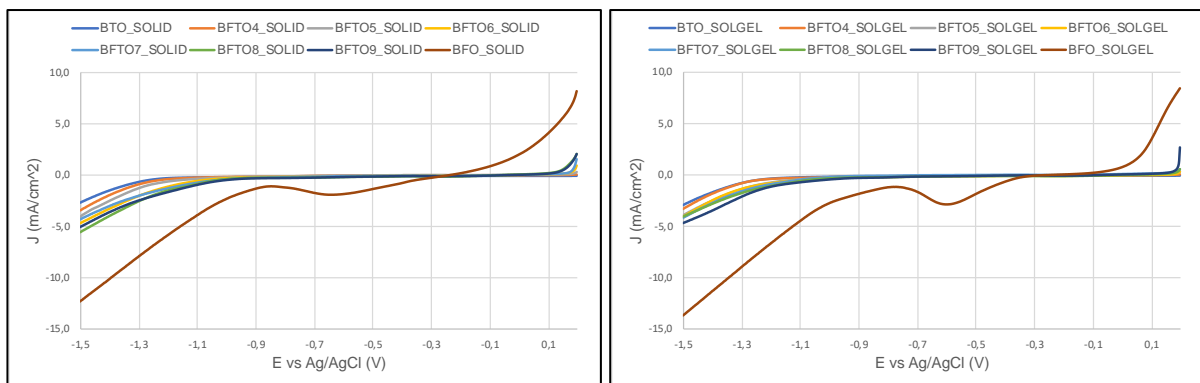


Figura 41. Grafico J vs E della corrente generata in riduzione in condizioni di light back per i sistemi ottenuti per reazione allo stato solido (sinistra) e per sintesi chimica (destra).

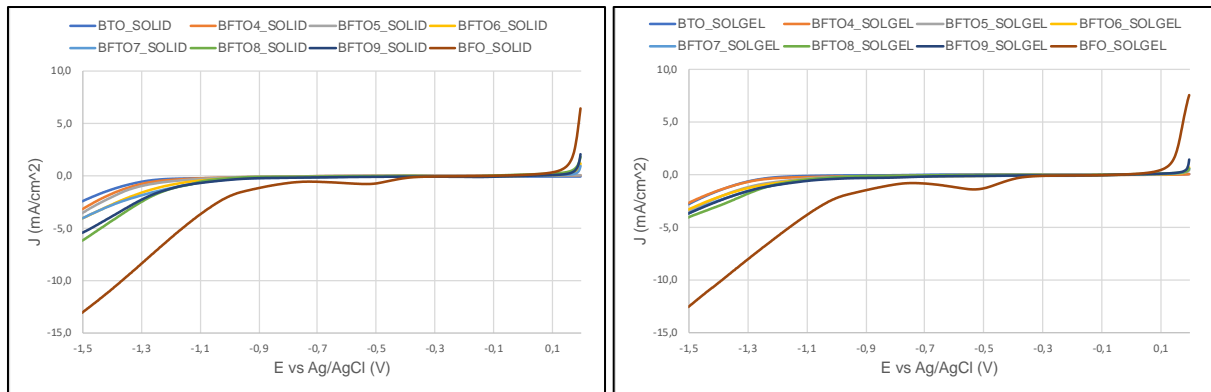


Figura 42. Grafico J vs E della corrente generata in riduzione in condizioni di light front per i sistemi ottenuti per reazione allo stato solido (sinistra) e per sintesi chimica (destra).

Nei grafici in Figura 40-42 si osserva la generazione di una corrente o foto-corrente per tutti i sistemi testati ed in tutte e tre le configurazioni di illuminazione: dark, light back e light front, confermando come i materiali studiati possono condurre la reazione di riduzione della CO₂. Graficamente sono state ricavate le intensità di corrente (J) prodotte al potenziale di fine analisi (E = -1.5V) in modo da poter valutare la corrente, o foto-corrente, prodotta. I risultati ottenuti sono stati riassunti in Tabella 21 e 22.

Tabella 21. Quantità di corrente e foto-corrente (J) prodotta dai sistemi ottenuti per reazione allo stato solido nelle condizioni di dark, light back e light front.

E = -1.5V	J (mA/cm ²)		
	Dark	Light back	Light front
Campione			
BTO_SOLID	-2,24	-2,73	-2,43
BFTO4_SOLID	-3,18	-3,46	-3,17
BFTO5_SOLID	-4,31	-4,07	-3,55
BFTO6_SOLID	-6,29	-4,62	-4,03
BFTO7_SOLID	-5,88	-4,25	-4,01
BFTO8_SOLID	-7,50	-5,49	-6,19
BFTO9_SOLID	-7,24	-5,08	-5,39
BFO_SOLID	-11,69	-12,33	-13,02

Tabella 22. *Quantità di corrente e foto-corrente (J) prodotta dai sistemi ottenuti per sintesi chimica nelle condizioni di dark, light back e light front.*

E = -1.5V	J (mA/cm²)		
	Dark	Light back	Light front
Campione			
BTO_SOLGEL	-2,83	-2,98	-2,74
BFTO4_SOLGEL	-3,44	-3,32	-2,70
BFTO5_SOLGEL	-4,59	-3,97	-3,50
BFTO6_SOLGEL	-6,23	-4,00	-3,36
BFTO7_SOLGEL	-6,71	-4,23	-3,70
BFTO8_SOLGEL	-6,33	-4,00	-4,08
BFTO9_SOLGEL	-6,96	-4,68	-3,62
BFO_SOLGEL	-11,02	-13,73	-12,51

Come si osserva in Tabella 21, tra i sistemi ottenuti per reazione allo stato solido, il BFO_SOLID risulta essere quello che produce la maggior quantità di foto-corrente in riduzione nelle condizioni di illuminazione front. Confrontando i risultati ottenuti per le tre configurazioni di illuminazione è possibile osservare come mediamente la condizione di dark porti ad ottenere le correnti maggiori, ad eccezione di BTO_SOLID, BFTO4_SOLID e BFO_SOLID che presentano valori di foto-corrente maggiore in illuminazione back. Probabilmente il progressivo aumento di strati perovskitici nei diversi sistemi porta ad un incrementano del numero di ricombinazioni di cariche foto-prodotte durante illuminazione riducendo di conseguenza la foto-corrente generata e portando a valori di intensità di corrente minori. Osservando invece i dati raccolti in Tabella 22 è possibile notare come anche per i sistemi ottenuti per sintesi chimica via sol-gel, il BFO_SOLGEL risulta essere quello che produce la maggior foto-corrente in riduzione sotto illuminazione back. Confrontando i risultati ottenuti per le tre configurazioni di illuminazione è possibile osservare come, analogamente alla serie SOLID, anche per questi sistemi la condizione di dark risulta essere la più efficace nella generazione di corrente; fa eccezione BTO_SOLGEL e BFO_SOLGEL che risultano produrre la più alte correnti in condizioni light back. Dai risultati ottenuti è possibile notare come tutti i sistemi studiati sono in grado di generare una foto-corrente e quindi condurre la reazione di riduzione della CO₂ fornendo un potenziale in riduzione; è comunque possibile

osservare come generalmente i più alti valori di corrente sono ottenuti in condizioni di non illuminazione (dark). Dalle considerazioni fatte è possibile affermare che il che i materiali studiati abbiano buone caratteristiche da elettro-catalizzatori ottenendo elevati valori di corrente capaci di consentire il decorso di reazioni di riduzione della CO₂, possono inoltre essere impiegati come foto-elettrocatalizzatori con al produzione di discreti valori di foto-corrente.

3.4 Test riduzione CO₂ in cella fotoelettrochimica

In base ai risultati precedenti, per i test di riduzione in cella foto-elettrochimica (PEC) sono stati considerati come foto-catodi i sistemi BFO_SOLID e BFO_SOLGEL che hanno mostrato la maggior attività di produzione di foto-corrente. È stato inoltre selezionato anche il campione BTO_SOLGEL in quanto, ha mostrato la più alta attività di fotodegradazione. Come spiegato nel paragrafo 2.7.1, la PEC è costituita da due comparti: uno catodico, costruito utilizzando gli elettrodi realizzati con i sistemi sopra selezionati, ed uno anodico. Trascorso il tempo di reazione, la fase liquida al comparto catodico è stata analizzata mediante HPLC per la ricerca di aldeidi o chetoni oppure composti acidi. Dalle analisi effettuate non si è osservata la presenza di aldeidi o chetoni come prodotti di reazione, mentre è stata determinata la presenza di acido ossalico. I quantitativi di acido ossalico prodotto utilizzando i diversi materiali sono riportati in Tabella 23.

Tabella 23. Quantità di acido ossalico prodotto determinato mediante HPLC.

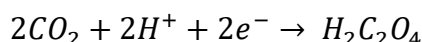
Campione	Acido ossalico (mmoli)
BFO_SOLID	6.64E-6
BFO_SOLGEL	7.83E-6
BTO_SOLGEL	7.92E-6

Le differenti quantità di acido prodotto sono probabilmente dovute alla capacità dei diversi materiali di catalizzare tale reazione. In particolare, il sistema BTO sembra essere quello in grado di produrre una maggiore quantità di acido ossalico. Queste proprietà sono legate principalmente alla composizione chimica superficiale dei foto-elettrodi testati oppure alle loro strutture cristalline. Considerando le moli di acido ossalico prodotto e la quantità di carica che passa sull'elettrodo durante le 3 ore della

reazione al potenziale applicato di -1.1V vs Ag/AgCl, è possibile calcolare la resa faradica per l'acido ossalico utilizzando la seguente equazione:

$$\text{Efficienza Faradica (FE)} = \frac{Q_{\text{sperimentale}}}{Q_{\text{teorica}}} = \frac{z \times n \times F}{Q} \times 100$$

dove z rappresenta il numero di elettroni scambiati (2), n è il numero di moli di prodotto ottenute, F indica la costante di Faraday (96485 C/mol) e Q indica la quantità di carica che passa sull'elettrodo durante la reazione (espressa in C). La reazione chimica considerata è la seguente:



In Tabella 24 sono riportati i valori di FE ottenuti per i diversi materiali.

Tabella 24. Risultati ottenuti dal calcolo della FE per i materiali testati.

Campione	FE (%)
BFO_SOLID	0.05
BFO_SOLGEL	0.06
BTO_SOLGEL	0.16

Il valore maggiore di FE si osserva anche in questo caso per il sistema BTO probabilmente a causa della sua composizione superficiale. I bassi valori di FE sono probabilmente dovuti alle reazioni competitive relative alla reazione di produzione di idrogeno oppure ad altre reazioni di riduzione dell'anidride carbonica. Per questo scopo, future attività saranno focalizzate all'analisi dei prodotti in fase gas tramite gascromatografia. Per cercare di incrementare tali valori sarebbe utile utilizzare un catalizzatore per la produzione di acido ossalico. I risultati ottenuti mostrano come sia possibile produrre combustibili solari tramite i materiali considerati in questa tesi.

BIBLIOGRAFIA

- [1]. A.V. Knyazev, O.V. Krashennnikov, E.V. Syrov, "Phase transition in mixed-layer Aurivillius phases", ISSN 1070-3632, Russian journal of general chemistry, 2017, Vol.82, No. 2, pp. 175-182
- [2]. N. Asefi, S.M. Masoudpanah, M. Hasheminasari, "Photocatalytic performances of BiFeO₃ powders synthesized by solution combustion method: the role of mixed fuels", Materials Chemistry and physics, 228, 2019, pp 168-174
- [3]. F.C. Monteiro, P. de Jesus Cubas, V.S. Koseira, J.F.H.L. Monteiro, S. T. Fujiwara, "Photocatalytic activity of BiFeO₃ in pellet form synthesized using solid state reaction and modified Pechini method", Journal of photochemistry & photobiology A: chemistry, 367, 2018, pp 390-396
- [4]. S. Yan, Z. Feng, Z. Ma, Y. Zhang, W. Ye, "Multiferroic properties of Bi₅Ti₃FeO₁₅ ceramics prepared by hot-pressing methods", materials letters 227 (2018) 247-249
- [5]. H. Zhang, H. Ke, P. Ying, H. Luo, L. Zhang, W. Wang, D. Jia, Y. Zhou, "Crystallization process of Bi₅Ti₃FeO₁₅ multiferroic nanoparticles synthesized by a sol-gel method", J sol-gel sci technol (2018) 85:132-139
- [6]. P.H. Borse, S.S. Yoon, J.S. Jang, J.S. Lee, T.E. Hong, E.D. Jeong, M.S. Won, O.S. Jung, Y.B. Shim, H.G. Kim, "Formation of layered Bi₅Ti₃FeO₁₅ perovskite in Bi₂O₃-TiO₂-Fe₂O₃ containing system", Bull. Korean chem. Soc. 2009, Vol. 30, No. 12 3011
- [7]. M. I. Morozov, N. A. Lamanova, V. V. Gusarov, "Specific Features of BiFeO₃ formation in mixture of Bismuth (III) and Iron (III) oxides", Russian journal of general chemistry, vol. 73, no. 11, 2003, pp. 1676-1680
- [8]. M. I. Morozov, L. P. Mezentseva, V. V. Gusarov, "Mechanism of formation of Bi₄Ti₃O₁₂", Russian journal of general chemistry, vol. 72, no. 7, 2002, pp.1038-1040
- [9]. C. Jia, Y. Chen, W.F. Zhang, "Optical properties of aluminum-, gallium-, and indium-doped Bi₄Ti₃O₁₂ thin films", J. Appl. Phys, 105, 113108 (2009)
- [10]. K. Qian, L. Xia, W. Wei, L. Chen, Z. Jiang, J. Jing, J. Xie, "Construction of Bi₂Ti₂O₇/Bi₄Ti₃O₁₂ composites with enhanced visible light photocatalytic activity", Materials letters, vol 206, 2017, p. 245-248

- [11]. G. Chen, W. Bai, L. Sun, J. Wu, Q. Ren, W. Xu, J. Yang, X. Meng, X. Tang, C. Duan, J. Chu, "Processing optimization and sintering time dependent magnetic and optical behaviors of Aurivillius $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ ceramics", *J. Appl. Phys.* 113, 034901 (2013)
- [12]. X. Zuo, S. Zhu, J. Bai, E. He, Z. Hui, P. Zhang, D. Song, W. Song, J. Yang, X. Zhu, J. Dai, "Enhanced multiferroicity and narrow band gap in B-site Co-doped Aurivillius $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ ", *Ceramics international*, vol 45, 2019, p. 137-143
- [13]. W. Bai, W.F. Xu, J. Wu, J.Y. Zhu, G. Chen, J. Yang, T. Lin, X.J. Meng, X.D. Tang, J.H. Chu, "Investigations on electrical, magnetic and optical behaviors of five-layered Aurivillius $\text{Bi}_6\text{Ti}_3\text{Fe}_2\text{O}_{18}$ polycrystalline films", *Thin solid films*, vol 525, 2012, p. 195-199
- [14]. X. Li, Z. Ju, F. Li, Y. Huang, Y. Xie, Z. Fu, R.J. Knize, Y. Lu, "Visible light responsive $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ nanoshelf photocatalysts with ferroelectricity and ferromagnetism", *J. Mater. Chem. A.*, 2014, 2, 13366
- [15]. S.J. Clark, J. Robertson, "Band gap and Schottky barrier heights of multiferroic BiFeO_3 ", *Appl. Phys. Lett.* 90, 132903 (2007)
- [16]. J.A. Dias, J.A. Oliveira, C.G. Renda, M.R. Morelli, "Production of nanometric $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ powders: from synthesis to optical and dielectric properties", *Materials research*. 2018; 21(5): e20180118
- [17]. E. Markiewicz, B. Hilczer, M. Blaszyk, A. Pietraszko, E. Talik, "Dielectric properties of BiFeO_3 ceramics obtained from mechanochemically synthesized nanopowders" *J. Electroceram* (2011), 27:154-161

4. CONCLUSIONI

Lo studio e la messa a punto dell'intero processo di produzione, dalla sintesi delle polveri alla loro deposizione e finale trattamento termico, ha permesso la realizzazione di elettrodi a base di perovskiti Aurivillius con crescente numero di strati, da impiegare come foto-catodi in celle foto-elettrochimiche per la riduzione della CO₂.

I risultati conseguiti in questo lavoro di tesi possono essere così riassunti:

- Un attento studio del processo di produzione delle polveri ha permesso di identificare due valide vie di sintesi per i composti Aurivillius d'interesse: sintesi per reazione allo stato solido e sintesi chimica via sol-gel. Entrambe le metodologie di sintesi hanno permesso la produzione dei sistemi desiderati con un'elevata purezza fasica, ed una drastica riduzione delle condizioni di calcinazione passando dalla sintesi allo stato solido (900°Cx12h) alla sintesi chimica via sol-gel (800°Cx2h). Un approfondito studio del processo di formazione delle fasi per le due strategie di sintesi scelte ha permesso di comprendere appieno lo sviluppo delle reazioni e dei rispettivi meccanismi. I risultati hanno messo in evidenza come in entrambe le vie, venga sfruttato un sistema reagente a base di ossidi, che per la sintesi chimica viene a formarsi durante il ciclo di combustione del gel. Questo fenomeno, in concomitanza con la diminuzione di temperatura per l'effettiva formazione della fase Aurivillius, va a confermare che il meccanismo di reazione è fortemente influenzato dal trasporto di materia all'interno del sistema reagente e di conseguenza una migliore distribuzione ed omogeneità nonché maggiore reattività dei precursori va a favorire la formazione della fase, come dimostrato durante la sintesi sol-gel.
- La via di sintesi influenza fortemente le dimensioni delle particelle delle polveri, senza avere effetti sostanziali né sulla morfologia né sull'area superficiale delle stesse.
- Dallo studio delle proprietà ottiche delle polveri è stato possibile confermare come il band gap delle fasi ottenute risulti essere influenzato in modo non lineare dal progressivo aumento del numero di strati perovskitici e di conseguenza del contenuto in ferro. Di fatto è stata registrata un'iniziale diminuzione del band gap per i sistemi a basso numero di layer e della perovskite pura, diminuzione non osservata per i campioni ad alto numero di layer i quali presentano valori comparabili. È stato inoltre registrato un generale aumento del band gap per i

sistemi prodotti da sintesi sol-gel rispetto a quelli ottenuti da sintesi allo stato solido, confermando che le proprietà ottiche sono influenzate anche dalla dimensione/morfologia delle polveri sintetizzate e, di conseguenza, dalla metodologia di produzione del materiale.

- Mediante analisi di fotodegradazione di una molecola modello (Rodamina B) è stato possibile valutare l'attività delle fasi prodotte sotto irraggiamento della luce solare. I campioni testati sono risultati debolmente attivi nella fotodegradazione, fatta eccezione per la fase di bismuto titanato (BTO) che mostra una degradazione percentuale del 45% e dell'82% quando ottenuto rispettivamente per reazione allo stato solido e per via chimica. Anche in questo caso è stata osservata una differenza tra i campioni ottenuti con le due metodologie di sintesi.
- La messa a punto del processo di deposizione, dall'ottimizzazione degli opportuni inchiostri serigrafici alla successiva stampa su substrati conduttivi e loro finale trattamento termico, ha permesso di realizzare film elettrodi interi ed omogenei a base dei sistemi Aurivillius sintetizzati coi due diversi metodi di sintesi, idonei alla successiva caratterizzazione elettro- e fotoelettrochimica. Un'approfondita analisi morfologica-strutturale sui film prodotti ha confermato la ritenzione della fase presente nelle polveri di partenza nonché l'ottenimento di film più omogenei e costituiti da particelle più fini per i sistemi ottenuti da sintesi sol-gel.
- L'analisi delle proprietà ottiche ha confermato che i valori di band gap vengono debolmente modificati dalle procedure di produzione degli elettrodi rimanendo però in linea con i risultati ottenuti sulle polveri. Questo comportamento è imputato a modifiche morfologiche, quali omogeneità e dimensioni delle particelle causate dal processo di produzione degli inchiostri serigrafici, che prevede l'utilizzo di un miscelatore a tre rulli in zirconia con finitura nanometrica in grado di macinare/disaggregare le polveri ceramiche durante la preparazione degli stessi.
- Grazie alle analisi elettrochimiche condotte quali: voltammetria ciclica, analisi di spettroscopia d'impedenza elettronica, analisi di Mott-Schotky e voltammetria lineare, è stato possibile determinare e quantificare le proprietà elettroniche ed elettrochimiche dei foto-elettrodi prodotti. Queste analisi hanno permesso di osservare come sia l'aumento del numero di layer perovskitici sia le caratteristiche morfologiche dovute al metodo di sintesi utilizzato, siano correlate

alle proprietà elettriche e di conducibilità dei sistemi studiati. Lo studio elettrochimico delle fasi prodotte ha permesso di identificare quali fossero i sistemi migliori per i successivi test di riduzione in cella fotoelettrochimica, nello specifico BFO_SOLID, BFO_SOLGEL e BTO_SOLGEL.

- Dai test preliminari di riduzione di CO₂ è stato possibile osservare la produzione di acido ossalico per i tre prototipi indagati, confermando la potenzialità di questi sistemi di produrre solar fuel.

L'attività svolta ha inoltre permesso l'individuazione degli aspetti che potranno essere ulteriormente considerati ed approfonditi per migliorare le prestazioni dei foto-elettrodi quali:

- Ottimizzazione di formulazioni e studio reologico di inchiostri serigrafici al fine di ottenere film stabili e resistenti nelle condizioni di esercizio. Le formulazioni potranno prevedere l'utilizzo, per tutti i sistemi considerati, di un agente plastificante, componente risultato chiave per l'adesione del film al supporto, ed eventualmente di additivi fondenti per aumentare la stabilità/adesione del film al supporto conduttivo.
- Implementazione delle prestazioni dei materiali ottimizzando spessore e morfologia dei film elettrodici, in termini di porosità, area superficiale, ecc. ed attraverso l'utilizzo di opportuni catalizzatori per le reazioni di interesse.
- Studio e correlazione del grado di porosità dei film prodotti e la conducibilità elettrica del materiale.
- Determinazione della costante dielettrica per tutti i sistemi d'interesse e correlazione con le proprietà elettrochimiche.
- Studio ed analisi dei prodotti gassosi derivanti dalla reazione di riduzione della CO₂.
- Determinazione delle proprietà piezoelettriche delle fasi Aurivillius in relazione all'aumento di strati perovskitici e studio approfondito sulla possibilità di accoppiare tali proprietà con quelle fotoelettrochimiche per implementare la capacità di riduzione della CO₂.

RINGRAZIAMENTI

La realizzazione di questo progetto è stata possibile grazie alla partecipazione di diverse parti che cercherò di presentare e ringraziare con queste brevi parole. Come prima cosa vorrei ringraziare l'istituto CNR-ISTEC di Faenza per avermi concesso di lavorare all'interno dei suoi laboratori. Di seguito vorrei ringraziare la Dott.ssa Alessandra Sanson per i preziosi consigli ricevuti e per avermi accolto nuovamente nel suo gruppo di ricerca. Vorrei inoltre ringraziare Elisa in qualità di mia responsabile, Linda, Angela, Nicola ed Alex per il fondamentale aiuto che mi hanno dato durante tutto il periodo di tirocinio. I miei più sentiti ringraziamenti vanno soprattutto agli attori che non hanno partecipato in prima persona al lavoro ma senza i quali tutto questo non sarebbe stato possibile: parlo dei miei genitori, Tiziana e Fausto, e di tutta la mia famiglia che mi hanno sempre sostenuto e spronato in questo mio percorso. Un ringraziamento speciale va a Giulia, la mia fidanzata, e a tutti gli amici e le amiche che nonostante gli anni che passano sono sempre presenti e rendono la mia quotidianità sempre meno monotona.

Simone