

---

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

**Metallo-esacianometallati per la produzione  
elettrochimica di idrogeno**

Tesi di laurea sperimentale

**CANDIDATO**

Francesca Iannone

**RELATORE**

Prof. Mario Berrettoni

**CORRELATORE**

Dott.ssa Michela Ciabocco

**Sessione III**

---

**Anno Accademico 2014-2015**

---

---



*Alla mia fonte di ispirazione: la mia famiglia.*

*A mio Padre, mia Madre, Rachele e Paolo.*



---

## Sommario

ABSTRACT .....	7
<b>1 Introduzione</b> .....	<b>8</b>
<b>1.1 Idrogeno</b> .....	<b>8</b>
<b>1.2 Produzione di idrogeno</b> .....	<b>9</b>
<b>1.2.1 Water splitting</b> .....	<b>9</b>
<b>1.3 Metallo-Escianoferrati</b> .....	<b>11</b>
<b>1.3.1 InHCF</b> .....	<b>14</b>
<b>1.3.2 CoHCF</b> .....	<b>14</b>
<b>1.3.3 NiCoHCF</b> .....	<b>15</b>
<b>1.3.4 TiO<sub>2</sub> anatase e Fotocatalisi</b> .....	<b>16</b>
<b>1.4 Tecniche elettrochimiche</b> .....	<b>18</b>
<b>1.4.1 Voltammetria Ciclica</b> .....	<b>18</b>
<b>1.4.2 Cronopotenziometria</b> .....	<b>20</b>
<b>1.4.3 Tafel Plot</b> .....	<b>21</b>
<b>2 Parte sperimentale</b> .....	<b>23</b>
<b>2.1 Materiali e Metodi</b> .....	<b>23</b>
<b>2.2 Sintesi per via elettrochimica di InHCF, CoHCF e NiCoHCF</b> .....	<b>23</b>
<b>2.3 Sintesi per via elettrochimica di InHCF, CoHCF con TiO<sub>2</sub></b> .....	<b>25</b>
<b>2.4 Sintesi per via chimica di InHCF e CoHCF</b> .....	<b>28</b>
<b>2.5 Sintesi per via chimica di InHCF, CoHCF con TiO<sub>2</sub></b> .....	<b>31</b>
<b>2.6 Tecniche Analitiche utilizzate</b> .....	<b>32</b>
<b>2.6.1 IR</b> .....	<b>32</b>
<b>2.6.2 XRD</b> .....	<b>35</b>
<b>3 Risultati e discussione</b> .....	<b>37</b>
<b>3.1 Elettrodeposizione di metallo-esacianometallati e studio in KCl a diverse concentrazioni</b>	<b>37</b>

<b>3.1.1 InHCF</b> .....	37
<b>3.1.2 CoHCF</b> .....	41
<b>3.1.3 NiCoHCF</b> .....	48
<b>3.2 Studio a diverse velocità di scansione (0,5-0,2-0,1-0,05-0,02-0,01-<math>5.0 \times 10^{-3}</math>-<math>2.0 \times 10^{-3}</math>-<math>1.0 \times 10^{-3}</math> V/s)</b> .....	49
<b>3.2.1 InHCF</b> .....	49
<b>3.3 Studio degli elettrodi modificati in soluzioni a diversi pH</b> .....	52
<b>3.3.1 InHCF</b> .....	52
<b>3.3.2 CoHCF</b> .....	56
<b>3.3.3 NiCoHCF</b> .....	57
<b>3.4 “Performance study” attraverso voltammetria ciclica</b> .....	59
<b>3.5 “Performance study” attraverso cronopotenziometria e confronto tra MHCF puri e TiO<sub>2</sub>-MHCF esposti a radiazione UV come elettrocatalizzatori</b> .....	62
<b>3.6 “Tafel plot” e cinetica della reazione di evoluzione dell’idrogeno</b> .....	69
<b>Conclusioni</b> .....	73
<b>Bibliografia</b> .....	75

## ABSTRACT

In questo lavoro di tesi è stata investigata la possibilità di utilizzare particolari composti inorganici chiamati metallo-esacianometallati per la produzione elettrochimica di idrogeno. In particolare, elettrodi di glassy carbon (GC) sono stati modificati con  $\text{TiO}_2$ -esacianometallati, come il cobalto-esacianoferrato (CoHCF), indio-esacianoferrato (InHCF) e nichel-cobalto esacianoferrato (NiCoHCF) e le loro performance per la produzione elettrocatalitica di idrogeno sono state esaminate con e senza esposizione alla luce UV. La spettroscopia IR e diffrazione dei raggi X di polveri (XRD) sono stati utilizzati per studiare la morfologia e la struttura dei campioni di  $\text{TiO}_2$  modificata con metallo-esacianoferrati. La caratterizzazione elettrochimica è stata eseguita attraverso voltammetria ciclica (CV) e cronopotenziometria. Per ottimizzare le condizioni, l'influenza di alcuni parametri tra cui la quantità di catalizzatori nella composizione dell'elettrodo ed il pH dell'elettrolita di supporto sono stati esaminati nel processo di produzione di idrogeno. Gli studi effettuati utilizzando gli elettrodi modificati, evidenziano la migliore performance quando l'elettrodo è modificato con  $\text{TiO}_2$ -InHCF ed è esposto a luce UV. L'elettrodo proposto mostra diversi vantaggi tra cui un lungo ciclo di vita, basso costo, ottima performance e facilità di preparazione su larga scala, potrebbe quindi essere considerato un candidato ideale per la produzione elettrocatalitica di idrogeno.

This thesis deals with the deep investigation about the possibility to use metal-hexacyanometallates, for the electrocatalytic hydrogen production. In particular, glassy carbon (GC) electrodes were modified with  $\text{TiO}_2$ -metal hexacyanoferrates particles, such as cobalt hexacyanoferrate, indium hexacyanoferrate and nickel-cobalt hexacyanoferrate and their performance for electrocatalytic hydrogen production was examined both with and without exposure to UV light. IR spectroscopy and X-ray powder diffraction (XRD) were used to study the morphology and the structure of  $\text{TiO}_2$ -metal hexacyanoferrates. Electrochemical characterizations were performed using cyclic voltammetry (CV) and chronopotentiometry. To optimize conditions, the influence of some parameters including the amount of catalysts in the electrode composition and the pH of the supporting electrolyte were examined on the hydrogen production process. Comparison of the proposed modified electrodes showed that  $\text{TiO}_2$ -InHCF under UV light exposure has the best performance. The proposed electrode includes several advantages such as long lifecycle, low cost, very good performance and ease of preparation on a large scale; hence it could be a perfect candidate for high-purity electrocatalytic hydrogen production.

# 1 Introduzione

## 1.1 Idrogeno

A causa del cambiamento climatico sempre più evidente diventa indispensabile utilizzare energie rinnovabili, soprattutto per la produzione di carburanti. Ciò impone la necessità di aumentare l'efficienza della conversione dell'energia e ridurre i costi delle materie prime e relativi dispositivi. L'attuazione di questi programmi è urgente per proteggere l'ambiente attraverso lo sviluppo sostenibile. La crescente domanda di energia ha portato al rapido restringimento nella fornitura di combustibili fossili e i gas serra hanno un effetto negativo (già evidente) sul cambiamento climatico.

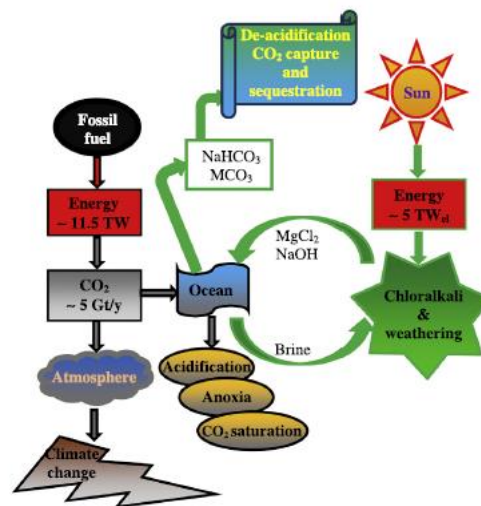


Fig. 1 Schema di un "House's proposal" per limitare l'acidificazione degli oceani

( $M$  = cationi bivalenti).

I gas serra principali sono vapore acqueo, anidride carbonica, ossido di diazoto, metano ed esafluoruro di zolfo, che sono di origine sia naturale che antropica. Ci sono però altri gas serra di natura antropica emessi in minor quantità come i CFC (clorofluorocarburi) e HCF (idrofluorocarburi) che provocano un surriscaldamento globale molto elevato poiché persistono in atmosfera molto a lungo.

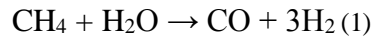
Questi inquinanti sono in gran parte provocati dall'uso di combustibili fossili, dunque abbiamo bisogno di un carburante alternativo che sia rispettoso dell'ambiente e ciò può essere trovato con l'economia dell'idrogeno, la direzione verso il quale il mondo si sta dirigendo. [1]



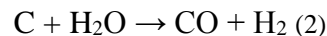
## 1.2 Produzione di idrogeno

L'idrogeno sarà il combustibile del futuro. Circa il 97% dell'idrogeno prodotto è ottenuto dai combustibili fossili, mentre soltanto un 3% si ottiene tramite l'elettrolisi dell'acqua.

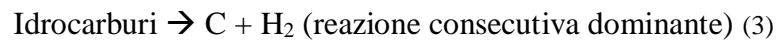
Steam Reforming del Metano (SRM):



Gassificazione del Carbone:



Cracking:



Questi processi riguardano il 97% della produzione dell'idrogeno (di cui gran parte riguarda la produzione tramite SRM), ma come è evidente dalle reazioni gran parte dell'idrogeno prodotto è accompagnato da produzione di CO<sub>2</sub> che comporterà danni all'ambiente.

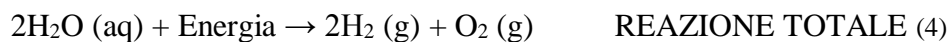
Questi processi, sfruttando combustibili fossili, portano all'emissione di elevate quantità di CO<sub>2</sub>, le quali finiscono per aumentare il bilancio termico della terra e l'effetto serra.

Bisogna quindi trovare un'alternativa di produzione dell'idrogeno attraverso metodiche green, a basso impatto ambientale, economiche e ad alta efficienza energetica.

### 1.2.1 Water splitting

Il 3% della produzione dell'idrogeno mondiale riguarda l'elettrolisi dell'acqua.

La reazione di "water splitting" (4) è endotermica e quindi richiede energia che può essere fornita dal flusso di una corrente elettrica attraverso una cella elettrochimica.

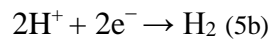
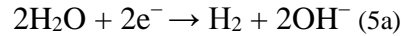


La scissione dell'acqua è un processo composto da due reazioni, la reazione di evoluzione dell'idrogeno (HER) e la reazione di evoluzione dell'ossigeno (OER) nel quale sono necessari due catalizzatori, uno per l'ossidazione di acqua in O<sub>2</sub>, e un altro per la riduzione dei protoni a H<sub>2</sub>. [2]

### 1.2.1.1 Reazione di evoluzione dell'idrogeno (HER)

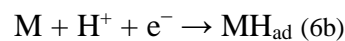
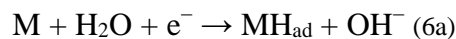
La produzione di idrogeno attraverso il water splitting può essere catalizzata da fotocatalizzatori-semiconduttori di Cr/Th, NiO, TiO<sub>2</sub> e Pt. [2] [3]

Nella parte catodica dell'Eq. (4) avviene la reazione di evoluzione dell'idrogeno (HER) che può essere scritta come:



in un elettrolita basico ed acido, rispettivamente. [4]

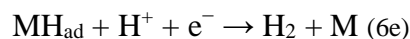
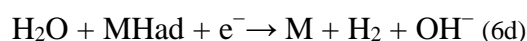
La reazione di evoluzione dell'idrogeno ha inizio con il Volmer step, che coinvolge il legame dell'idrogeno all'elettrodo ad un sito di assorbimento M:



ed è completata con uno step di desorbimento che avviene o tramite la reazione di Tafel:



o tramite la reazione di Heyrovsky:



La reazione di evoluzione dell'idrogeno è una reazione di riduzione (l'idrogeno passa da stato di ossidazione +1 a 0) quindi avverrà al catodo, mentre la reazione di evoluzione dell'ossigeno è una reazione di ossidazione (l'ossigeno passa da stato di ossidazione -2 a 0) quindi avverrà all'anodo.

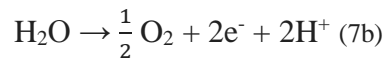
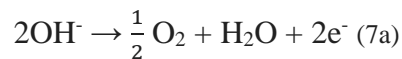
L'elettrolisi dell'acqua è un processo in cui, attraverso un passaggio di corrente, l'acqua viene scissa in ossigeno gassoso e idrogeno gassoso.

La sostenibilità ambientale dell'idrogeno è legata all'aspettativa che l'idrogeno come combustibile porti come sottoprodotto solo acqua invece di gas serra.

Naturalmente occorre tener conto di gas serra prodotti non solo nel processo di combustione dell'idrogeno ma anche nelle fasi precedenti alla produzione di idrogeno, quindi ai materiali ecc., e procedere analizzando anche quelle emissioni.

### 1.2.1.2 Reazione di evoluzione dell'ossigeno (OER)

In ambiente alcalino e acido, rispettivamente, la reazione di “water splitting” all'anodo può essere scritta come :

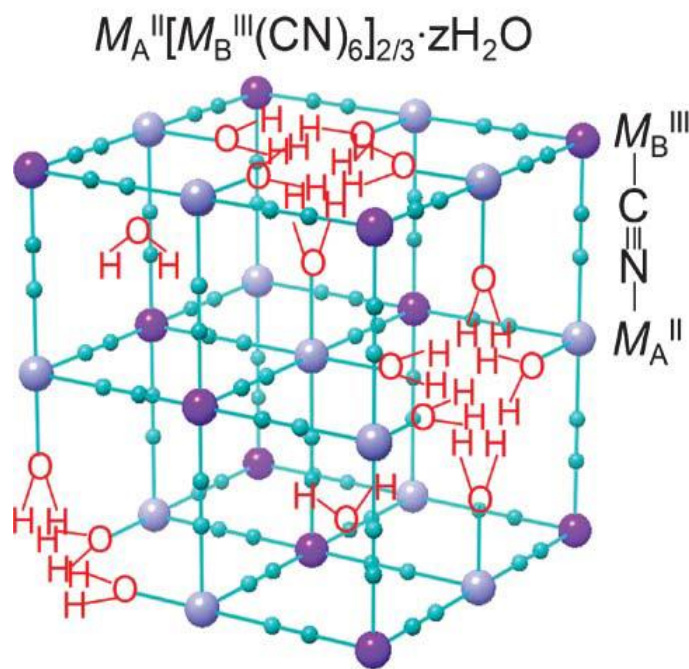


Queste reazioni portano all'evoluzione di ossigeno gassoso. [4]

## 1.3 Metallo-Escianoferrati

In questo lavoro di tesi vengono utilizzati particolari composti inorganici, chiamati metallo-esacianoferrati come elettrocatalizzatori per la produzione di idrogeno. Tra le loro proprietà, è di fondamentale importanza sottolineare la loro struttura porosa, l'elevata purezza chimica, la loro facilità di sintesi, l'elevata stabilità, il basso costo ed infine sono composti “environmentally friendly”.

I metallo-esacianoferrati sono composti solidi a valenza mista con formula generale  $A_h M_k [\text{Fe}(\text{CN})_6]_l \cdot m\text{H}_2\text{O}$  dove  $h$ ,  $k$  e  $l$  sono coefficienti stechiometrici,  $A$  è un metallo alcalino,  $M$  è un metallo di transizione e  $m$  indica il numero di molecole d'acqua intercalate nella struttura ( $m \leq 14$ ). Questi composti sono caratterizzati strutturalmente da un reticolo cubico a facce centrate (fcc) con una lunghezza di cella di circa 10Å. Il capostipite di questa classe di composti è il ferro(III) esacianoferrato(II),  $(\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3)$ , comunemente chiamato “blu di Prussia” (PB), sintetizzato e riconosciuto nel lontano 1788.

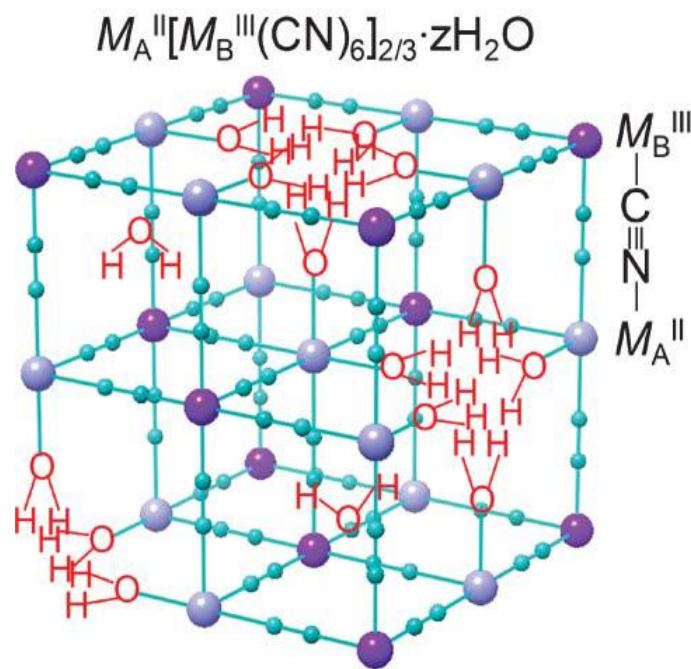


*Fig. 2* Cella elementare di un generico metallo-esacianometallato, tale struttura è definita “solubile”.

La struttura mostrata in **Fig. 2** rappresenta la forma “solubile”, in cui  $M_B$  rappresenta un metallo di transizione nello stato di ossidazione +3 che è coordinato ottaedricamente a sei atomi di carbonio dei gruppi  $-CN$ ,  $M_A$  indica un metallo di transizione nello stato di ossidazione +2 che è coordinato ottaedricamente agli atomi di azoto dei gruppi  $-CN$  ed il metallo alcalino  $A$  bilancia elettricamente il sistema.

La struttura in **Fig. 2** definita “solubile” da Keggin e Miles, rappresenta soltanto una delle due forme in cui il PB può esistere, infatti in termini di cristallografia, gli analoghi del PB hanno due tipi di strutture cristalline cubiche. [5]

La seconda struttura, definita “insolubile” da Ludi e Güdel è mostrata di seguito in **Fig. 3**.



*Fig. 3* Cella elementare di un generico metallo-esacianometallato, tale struttura è definita “insolubile”.

La sostanziale differenza tra le due strutture è data dal fatto che la struttura definita insolubile presenta delle lacune dovute alla mancanza di  $\frac{1}{4}$  dei gruppi  $[B(CN)_6]^{3-}$ , i quali vengono rimpiazzati da molecole d’acqua. Le due strutture vengono descritte come solubile ed insolubile non per la loro reale solubilità in acqua, bensì per la capacità di formare soluzioni colloidali.

Inoltre le loro proprietà chimico-fisiche differiscono notevolmente.

Questi composti possono essere facilmente preparati per via chimica e per via elettrochimica. La sintesi chimica permette di ottenere film più spessi rispetto a quelli ottenuti per via elettrochimica.

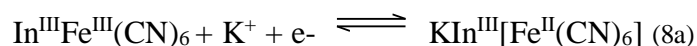
I principali metallo-esacianometallati investigati in questa tesi sono:

- Indio-esacianoferrato (InHCF)
- Cobalto-esacianoferrato (CoHCF)
- Nichel-cobalto-esacianoferrato (NiCoHCF)

Di seguito vengono riportate in dettaglio le loro principali caratteristiche.

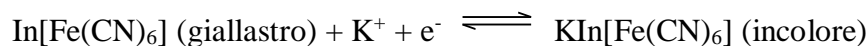
### 1.3.1 InHCF

Due forme di InHCF possono essere riconosciute studiando questo composto, la forma solubile,  $\text{KIn}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ , e la forma insolubile, con  $\text{K}^+$  liberi in soluzione,  $\text{In}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$ . Il comportamento elettrochimico della superficie di InHCF a contatto con KCl in soluzione acquosa è rappresentato dalla reazione redox:



la quale coinvolge l'inserzione di  $\text{K}^+$ , come controcatione, durante la riduzione, e la sua espulsione durante il processo di ossidazione. [6]

L'indio esacianoferrato subisce quindi una reazione redox reversibile in soluzioni contenenti  $\text{K}^+$ , ma anche con cationi di metalli alcalini bivalenti. La seguente reazione è accompagnata da elettrocromismo, passando dal colore giallastro ad incolore:



L'InHCF rappresenta un composto molto importante anche per la sua elevata stabilità in soluzioni a pH acidi.

Come la maggior parte dei MHCF, può essere sintetizzato per via elettrochimica e per via chimica.

### 1.3.2 CoHCF

L'esacianoferrato di cobalto (CoHCF) rientra nella classe dei metallo-esacianoferrati.

Nella sua struttura, i metalli, coordinati ottaedricamente, sono collegati tramite i gruppi –CN con catene –CN-Co-NC-Fe-CN-Co con uno spazio interstiziale di 1,80 Å, dove possono essere contenuti cationi alcalini.

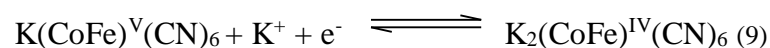
La dimensione di cella unitaria (distanza Fe-Fe o Co-Co) è pari a 10,25 Å, variando con la grandezza del contro ione; all'aumentare del numero atomico del catione, la dimensione della cella unitaria diminuisce. Questo fenomeno è ricollegabile alla decrescente affinità di questi cationi con le molecole d'acqua presenti nel reticolo.

La struttura rimane inalterata fino a raggiungere temperature di 250°C anche se già a 200°C la dimensione della cella unitaria si riduce a 9,92 Å, segno di perdita di molecole d'acqua.

A temperature maggiori si ha decomposizione dei gruppi –CN, fino a 600°C, dove il composto passa ad un reticolo cubico a corpo centrato. [7]

Il cobalto-esacianoferrato può essere sintetizzato sia per via chimica che per via elettrochimica e variando i rapporti di Fe e Co si può ottenere la struttura definita “insolubile”, dovuta alla mancanza di ¼ dei gruppi  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  garantendo una struttura meno rigida e più flessibile.

Il comportamento elettrochimico del CoHCF è di difficile interpretazione poiché è difficile stabilire quale sia il metallo attivo elettrochimicamente, infatti sia il Cobalto che il Ferro possono ossidarsi e ridursi in accordo con la seguente reazione:



indipendentemente da quale sia il metallo che subisce la reazione redox.

Quando il cobalto è elettroattivo la lunghezza del legame  $\text{Co}^{2+}\text{-M}$  passa da 2,07 Å per il  $\text{Co}^{2+}$  a 1,97 Å per il cobalto  $\text{Co}^{3+}$ . Questo fa sì che il cobalto possa essere elettroattivo solo nella specie insolubile in quanto le lacune di  $\text{Fe}(\text{CN})_6$  permettono l'accrescimento/elettrodeposizione del legame Co-M.

La precedente reazione è accompagnata da elettrocromismo, passando dal colore rosso magenta a verde.

### 1.3.3 NiCoHCF

Il Nickel-Cobalto esacianoferrato rientra nella famiglia dei MHCF. Questo materiale può avere vari rapporti di nichel e cobalto. In base a ciò infatti possiamo modificare le caratteristiche chimiche del materiale. Il Ni(II) e Co(II) hanno somiglianze fisiche importanti ed è importante notare come il NiHCF sia un modello di MHCM in termini di capacità di scambio cationico e intercalazione di cationi durante le reazioni di ossidazione, mentre il CoHCF ha caratteristiche uniche di elettrocromicità, termocromicità come visto nel paragrafo 1.3.2.

La reattività chimica di Ni(II) e Co(II) è praticamente identica nella struttura, ciò deriva anche dal fatto che entrambi i cationi sono localizzati nel sistema di reticolo piuttosto che in posizioni interstiziali. [8]

Il Co(II) e il Ni(II) formano un ponte strutturale e lineare con il gruppo  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ , ottenendo quindi la catena  $-\text{Fe}-\text{CN}-\text{Co}-\text{NC}-\text{Fe}-\text{CN}-\text{Ni}-$ . Nella struttura, come negli altri metallo-esacianometallati, è presente il coinvolgimento degli ioni  $\text{K}^+$ :



### 1.3.4 $\text{TiO}_2$ anatase e Fotocatalisi

La  $\text{TiO}_2$  è stato il primo materiale ad essere stato utilizzato come catalizzatore per il water splitting. Anche se può cristallizzare in tre diverse strutture (anatase, rutilo e brookite), le fasi anatase e rutilo sono state più spesso utilizzate come fotocatalizzatori per l'idrogeno. La fase rutilo è in grado di assorbire una gamma più ampia di luce e dovrebbe avere teoricamente una maggiore fotoattività per la generazione di idrogeno, ma nella maggior parte delle indagini l'anatase è stata vista più attiva di rutilo.

La struttura di questi ossidi può essere descritta facendo riferimento ad una struttura ottaedrica ( $\text{TiO}_2^{6-}$ ) dove le tre forme cristalline differiscono tra di loro per la distorsione e l'assemblaggio delle varie catene di ottaedri.

Il rutilo è la forma più stabile termodinamicamente, l'Anatase è metastabile e fotoattivo, è quindi utilizzato per lo sviluppo di nuove tecnologie ed ha una struttura tetragonale più allungata rispetto al rutilo, mentre la brookite ha struttura ortorombica.

Il biossido di titanio ha un band gap di circa 3.0 eV a seconda della sua forma allotropica (in particolare 3.0 eV per il rutilo e 3.2 eV per l'anatase), ne consegue che la radiazione assorbita è nel campo dell'UV. [9]

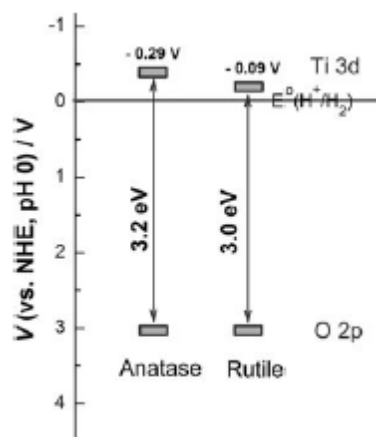


Fig. 4 Differenze fra  $\text{TiO}_2$  Anatase e Rutile.



Pertanto, è fondamentale il controllo delle condizioni di fabbricazione in modo tale che queste portino alla fase di anatase, senza formazione di fase rutilo. Questo può essere realizzato controllando la temperatura di calcinazione del processo sol-gel e le condizioni di reazione come la temperatura di reazione ed il pH della soluzione. Inoltre, molti studi hanno indicato che  $\text{TiO}_2$ -anatase con una cristallinità più elevata, con particelle di dimensioni più piccole e maggiore superficie è favorevole per la produzione di idrogeno. Nel complesso, l'attività fotocatalitica di  $\text{TiO}_2$  per sviluppo di idrogeno può essere sostanzialmente migliorata mediante appropriata selezione della struttura, della cristallinità, della dimensione delle particelle e della superficie di  $\text{TiO}_2$ .

In particolare, la fotocatalisi è definita come l'accelerazione della velocità di una fotoreazione per la presenza di un catalizzatore.

Un fotocatalizzatore diminuisce l'energia di attivazione di una data reazione. Un sistema fotocatalitico eterogeneo consiste di particelle di semiconduttore (fotocatalizzatore), che è in stretto contatto con un mezzo della reazione liquida o gassosa.

Dall'esposizione del catalizzatore alla luce, vengono generati degli stati eccitati capaci di iniziare processi a catena come le reazioni redox e le trasformazioni molecolari.

La meccanica quantistica descrive la struttura elettronica dei semiconduttori attraverso la teoria delle bande: le bande interessate al processo catalitico sono l'ultima occupata (o livello di Fermi) e la prima vuota (o di conduzione); in condizioni normali, gli elettroni non sono in grado di saltare dal livello di Fermi a quello di conduzione. In seguito ad un opportuno stimolo però (quale ad esempio uno stimolo luminoso) tale barriera energetica può essere superata: se un fotone di opportuna lunghezza d'onda colpisce la particella del semiconduttore, cedendo la propria energia ad un elettrone nella banda di valenza, quest'ultimo potrà saltare nella banda vuota di conduzione. Questo insieme di eventi porta alla generazione di una lacuna elettronica nel livello di Fermi che può dare inizio, di concerto con l'elettrone passato nel livello di conduzione, ai seguenti processi:

- L'elettrone può tornare nel livello di partenza dal quale è stato eccitato, cedendo all'ambiente il proprio surplus energetico sotto forma di calore.
- L'elettrone può realizzare un processo di riduzione, venendo ceduto ad una specie riducibile presente in soluzione.
- La lacuna elettronica può realizzare un processo ossidativo strappando un elettrone ad una specie ossidabile presente in soluzione.

Questi processi avvengono all'interfaccia liquido/semiconduttore ossia quando le coppie elettrone/lacuna positiva formatesi nell'ossido per interazione con la radiazione si sono diffuse sulla superficie del semiconduttore. Affinchè il processo catalitico sia attivo è importante che i meccanismi di cattura di elettroni e lacune positive avvengano in un intervallo di tempo minore rispetto a quello richiesto per la ricombinazione, nell'ossido semiconduttore, della coppia elettrone/lacuna positiva. Nel caso dell'ossido di titanio (in forma cristallina anatasio più attiva del rutilo e della brookite) la letteratura esistente fornisce, per il processo fotocatalitico in soluzione acquosa un possibile meccanismo di tipo radicalico.

È di fondamentale importanza sottolineare che la conducibilità del biossido di titanio può essere aumentata attraverso l'aggiunta di atomi estranei nel reticolo cristallino (drogaggio).

La  $\text{TiO}_2$  drogata con metallo-esacianometallati misti comporta una minore band gap e di conseguenza la generazione di un numero maggiore di coppie elettrone-buca quando viene sottoposta a radiazione UV.

Con una band gap più bassa, è più facile che gli elettroni siano eccitati dalla banda di valenza alla banda di conduzione della  $\text{TiO}_2$ .

Gli esacianometallati si combinano con l'ossido di titanio formando un sistema  $(\text{CN})_5\text{-B-CN-Ti}$  attraverso un legame CN a ponte e nello spettro UV-Vis si può osservare uno spostamento della banda di assorbimento verso lunghezze d'onde maggiori e la comparsa di nuove transizioni nella regione del visibile, che corrispondono tutte ad interazioni che avvengono tra il centro metallico e la banda di conduzione del cluster.<sup>[7]</sup>

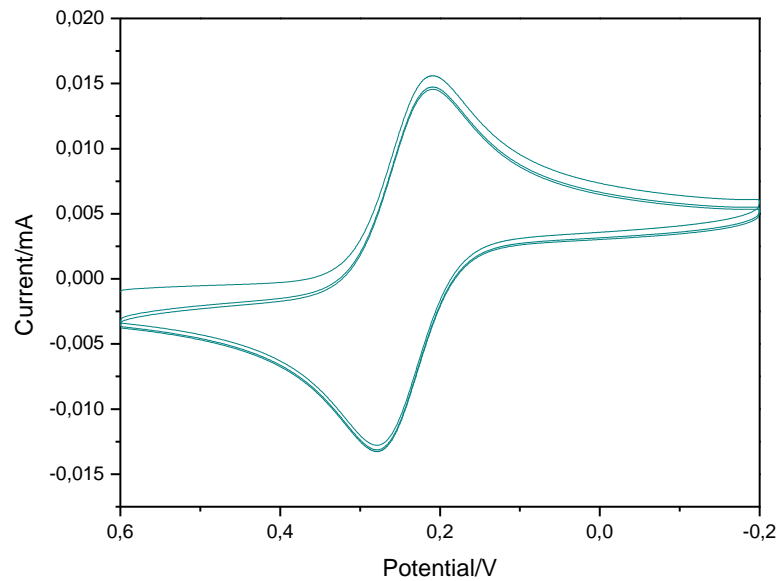
## **1.4 Tecniche elettrochimiche**

### **1.4.1 Voltammetria Ciclica**

La voltammetria ciclica è una tecnica ampiamente utilizzata nello studio teorico del comportamento di coppie redox. Grazie a questa tecnica è possibile ricavare rapidamente un grande numero di informazioni sulla termodinamica e sulla cinetica dei processi di ossido-riduzione e delle reazioni eterogenee di trasferimento elettronico. Inoltre è possibile un'individuazione veloce dei potenziali ossido-riduttivi delle specie elettroattive ed anche una valutazione degli effetti del mezzo e delle condizioni sperimentali sullo svolgimento del processo.

Viene quindi misurata la corrente che attraversa un elettrodo immerso nella soluzione contenente le specie elettroattive, in grado cioè di ridursi o ossidarsi, quando viene applicato un potenziale elettrico esterno, variandolo in modo opportuno. In questo modo una coppia redox in soluzione è sottoposta prima ad una riduzione e successivamente ad un'ossidazione o viceversa. L'elettrodo viene detto elettrodo di lavoro e ha una superficie attiva molto piccola: ciò gli permette di assumere esattamente il potenziale imposto dall'esterno; in altre parole si tratta di un elettrodo altamente polarizzabile. La reazione redox avviene all'interno del range di potenziale definito da due valori di potenziale scelto ( $E_i$  ed  $E_f$ ) ed il potenziale a cui la riduzione o l'ossidazione prendono luogo, dà informazioni quali-quantitative circa l'analita di interesse.

La cella elettrochimica contiene la soluzione analitica ed al suo interno sono presenti di norma 3 elettrodi: l'elettrodo di lavoro, un contro elettrodo per la chiusura del circuito ed un elettrodo di riferimento, collegati da un potenziostato che può controllare con estrema precisione il potenziale assunto dall'elettrodo di lavoro. La sollecitazione elettrica proveniente dal circuito esterno (il potenziale,  $E$ ) fornisce come risposta un segnale elettrico proveniente dalla soluzione (la corrente,  $i$ ). La scansione (cioè la variazione nel tempo) del potenziale  $E$  applicato fa in modo che vengano successivamente raggiunti i potenziali di scarica delle varie specie elettroattive presenti nella soluzione e quindi una variazione corrispondente della corrente  $i$  che attraversa il circuito. Il voltammogramma ciclico ottenuto riporta la corrente elettrica in ordinata ed il potenziale in ascissa. In **Fig. 6** viene riportato un esempio di voltammogramma ciclico di  $K_3[Fe(CN)_6]$ .



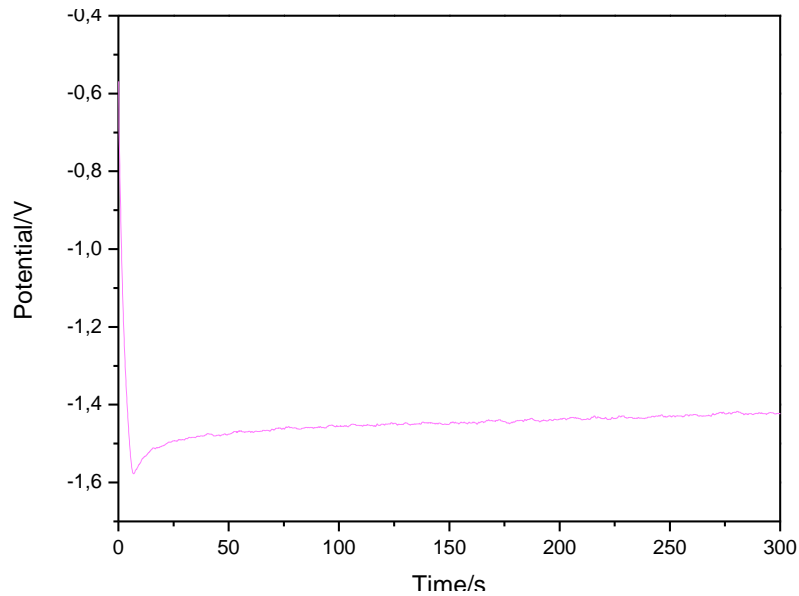
*Fig. 5 Voltammeteria Ciclica di  $K_3[Fe(CN)_6]$  0,001 M e velocità di scansione 0,1 V/s.*

### 1.4.2 Cronopotenziometria

La cronopotenziometria è la determinazione della variazione del potenziale con il tempo risultante dall'applicazione di una corrente costante sull'elettrodo.

Avremo così un valore di corrente controllato e la variazione di potenziale rispetto al tempo.

Uno step di corrente applicato a un elettrodo provoca uno scambio nel suo potenziale. Il flusso di elettroni è usato prima per caricare il doppio strato e poi per la reazione. Questa tecnica elettrochimica riporta in grafico il potenziale (ordinata) sul tempo (ascissa). Gli elettrodi utilizzati sono due: elettrodo di lavoro (glassy carbon) e l'elettrodo di riferimento (Ag/AgCl saturo).



**Fig. 6** Cronopotenziometria di CoHCF “insolubile” a pH 12 con corrente 0,025 mA per produzione di idrogeno.

### 1.4.3 Tafel Plot

In elettrochimica, la legge di Tafel (8a-b) mette in relazione l'intensità di corrente elettrica che circola in una cella elettrochimica con la sovratensione.

Siccome la corrente elettrica che circola in una cella è correlata alla velocità della reazione elettrochimica che avviene nella cella e la sovratensione è pari alla differenza tra il potenziale di cella all'equilibrio (cioè in assenza di corrente)  $E_{eq}$  ed il potenziale di cella nelle condizioni di lavoro  $E$ , si può dire che la legge di Tafel mette in relazione la velocità della reazione elettrochimica con la differenza di potenziale elettrico esistente tra i morsetti della cella (corrispondenti all'anodo e al catodo).

Dunque è presente un intervallo di potenziale per la reazione irreversibile dove la costante cinetica, correlata fortemente alla densità di corrente, dipende esponenzialmente dal potenziale. Questa è la “Tafel region”.

In riduzione:

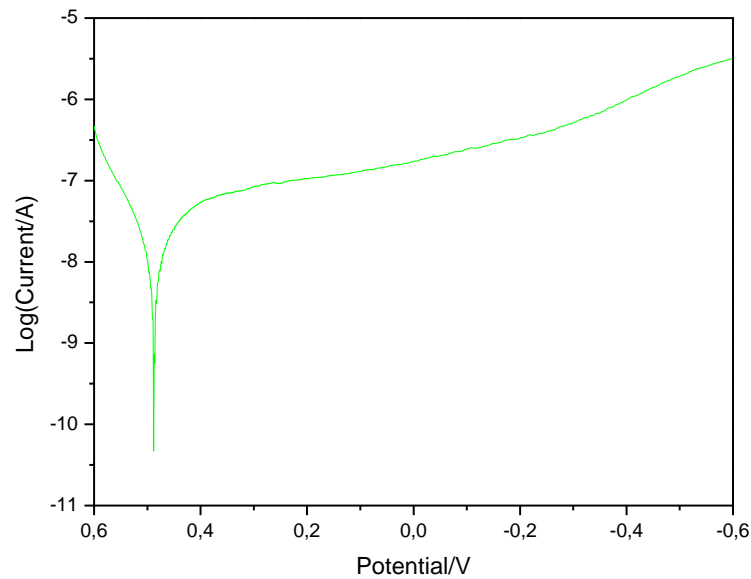
$$\ln j_c = \text{constant}_1 - \frac{\alpha_c n F E}{RT} \quad [8a]$$

In ossidazione:

$$\ln j_c = \text{constant}_2 + \frac{\alpha_c n F E}{RT} \quad [8b]$$

Queste sono le due espressioni della “Tafel law”.

In **Fig. 8** è mostrato il Tafel plot, che riporta il valore di  $\text{Log}(i)$  in funzione di  $E$  ottenuto utilizzando un elettrodo modificato con InHCF e studiato in soluzione di HCl a pH 0.



*Fig. 7 Tafel plot di InHCF in soluzione di HCl a pH 0.*

Il diagramma è formato inizialmente da due curve di pendenza opposta (ossidazione e riduzione) cui la pendenza delle curve nella regione di potenziale del flesso finale è la costante cinetica della reazione.

Dunque utilizzando la “Tafel Plot” possiamo ricavare informazioni sulla cinetica della reazione che avviene nella cella elettrochimica.

## 2 Parte sperimentale

### 2.1 Materiali e Metodi

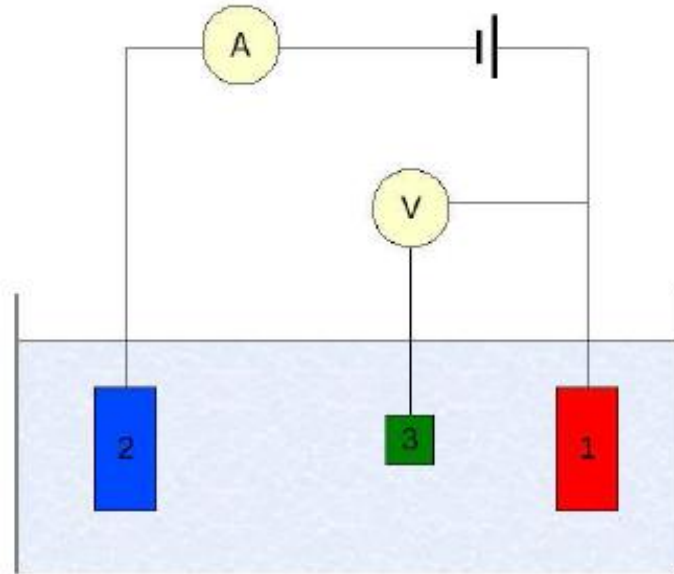
Per la preparazione dei campioni di metallo-esacianoferrati e per lo studio di questi ultimi per la produzione di idrogeno, sono stati utilizzati i seguenti reagenti con le rispettive specifiche (**Tabella 1**).

*Tabella 1 Materiali utilizzati.*

REAGENTI	FORNITORE	CAS NUMBER	PESO MOLECOLARE
InCl <sub>3</sub>	Sigma Aldrich	10025-82-8	221,18 g/mol
CoCl <sub>2</sub>	Sigma Aldrich	7791-13-1	237,93 g/mol
NiCl <sub>2</sub>	Sigma Aldrich	223387	237,71 g/mol
K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	Sigma Aldrich	13746-66-2	329,23 g/mol
TiO <sub>2</sub> (Anatase)	Sigma Aldrich	1317-70-0	79,87 g/mol
KCl	Alfa Aesar	7447-40-7	74,55 g/mol
NaCl	Carlo Erba	7647-14-5	58,443 g/mol
MgCl <sub>2</sub>	Carlo Erba	7791-18-6	203,31 g/mol
KNO <sub>3</sub>	MercK	7757-79-1	101,10 g/mol

### 2.2 Sintesi per via elettrochimica di InHCF, CoHCF e NiCoHCF

La sintesi per via elettrochimica di InHCF avviene attraverso una miscela di 5 ml di soluzione di K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> ( $5.0 \times 10^{-4}$  M) e 5 ml di soluzione di InCl<sub>3</sub> ( $5.0 \times 10^{-4}$  M) in ambiente acido (pH 2) posta nella cella elettrolitica. In questa cella poniamo l'elettrodo di lavoro, nel nostro caso Glassy Carbon (GC, elettrodo 1 in **Fig. 9**), l'elettrodo di riferimento AgCl (elettrodo 2 in **Fig. 9**) e un filo di platino (controelettrodo, elettrodo 3 in **Fig. 9**).



*Fig. 8 Cella elettrochimica a tre elettrodi.*

Facciamo passare corrente in un intervallo di potenziale fra 1 V e 0 V e inizia così la Voltammetria Ciclica. La voltammetria ciclica è una metodica elettrochimica potenziodinamica basata sull'applicazione di un potenziale a forma di onda triangolare a un elettrodo stazionario immerso in una soluzione non agitata.

In un normale esperimento il potenziale dell'elettrodo di lavoro è variato linearmente nel tempo come nel caso della voltammetria a scansione lineare. Contrariamente da quest'ultima, nella voltammetria ciclica, la variazione del potenziale non termina quando questo raggiunge un dato valore, ma l'andamento è invertito.

Le soluzioni utilizzate per le sintesi e le relative concentrazioni sono riportate nella seguente **Tabella 2**.



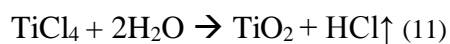
**Tabella 2** Soluzioni utilizzate nella sintesi per via elettrochimica e relative condizioni.

InHCF	InCl <sub>3</sub>	5.0×10 <sup>-4</sup> M	pH 2
	K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	5.0×10 <sup>-4</sup> M	
CoHCF	CoCl <sub>2</sub>	3.0×10 <sup>-4</sup> M (forma “solubile”) 6.0×10 <sup>-4</sup> M (forma “insolubile”)	pH 7
	K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	3.0×10 <sup>-4</sup> M	
NiCoHCF	NiCl <sub>2</sub>	3.0×10 <sup>-4</sup> M	pH 7
	CoCl <sub>2</sub>	3.0×10 <sup>-4</sup> M	
	K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	3.0×10 <sup>-4</sup> M	

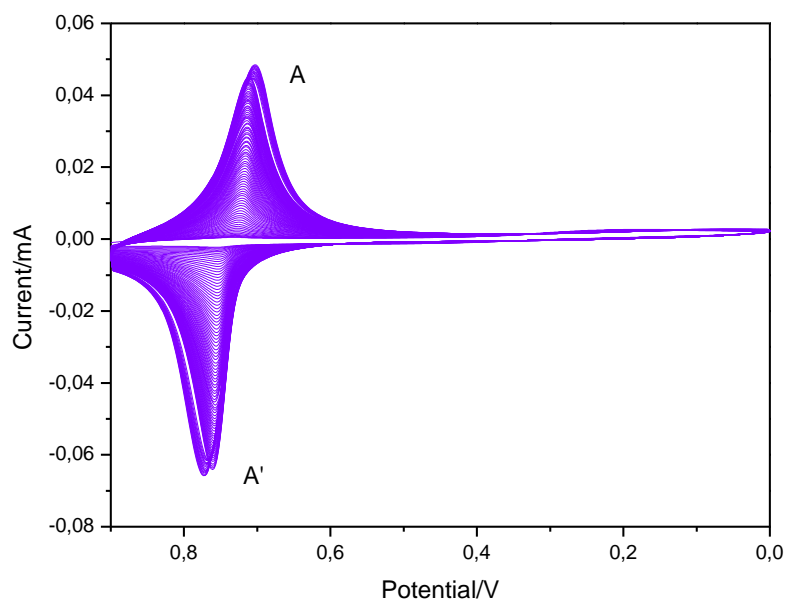
Tutte le soluzioni sono portate a volume con KCl 1.0 M.

### 2.3 Sintesi per via elettrochimica di InHCF, CoHCF con TiO<sub>2</sub>

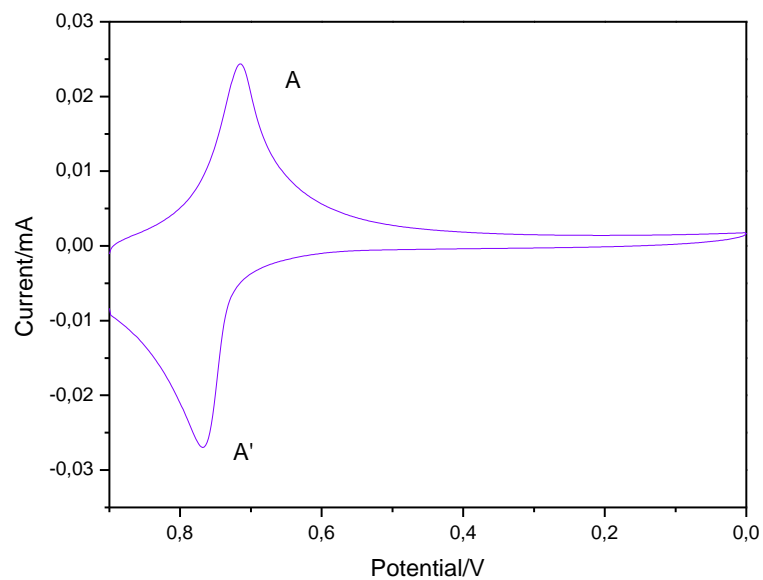
La sintesi di HCF con TiO<sub>2</sub> per via elettrochimica avviene come le precedenti descritte, la differenza risiede principalmente nel fatto che in questo caso l'elettrodo viene precedentemente modificato con TiCl<sub>4</sub>, il quale viene utilizzato come precursore per ottenere il film di TiO<sub>2</sub>. La formazione del film avviene in accordo con la seguente reazione:



Dopo 15 minuti si procede con l'elettrodeposizione dei composti elettroattivi, come descritto precedentemente.

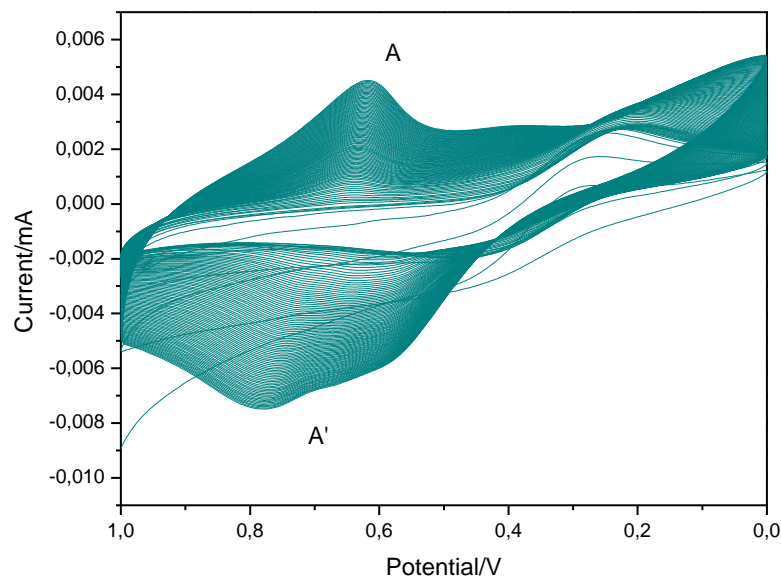


**Fig. 9** Elettrodeposizione di InHCF su un elettrodo di glassy carbon modificato con  $\text{TiO}_2$  in 100 cicli con scan rate =  $0.1 \text{ V s}^{-1}$ .

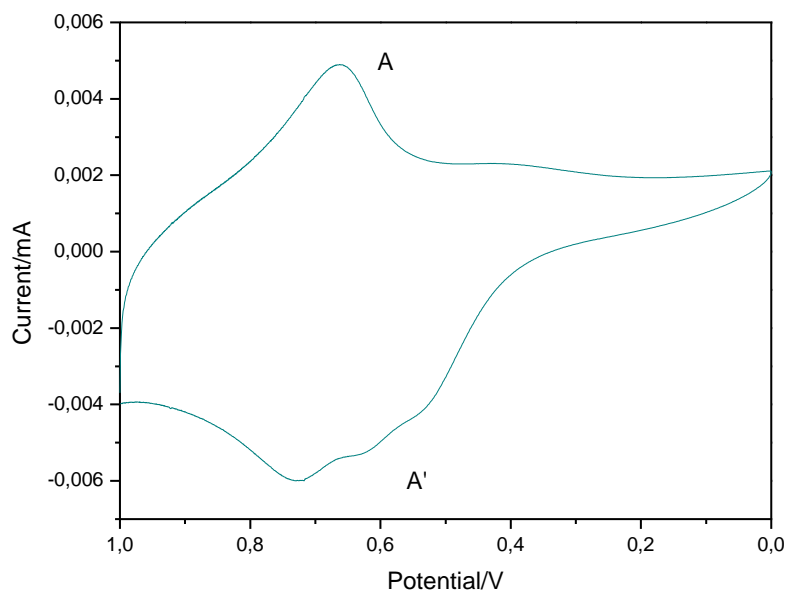


**Fig. 10** CV del InHCF in soluzione di KCl 1.0 M (scan rate =  $0.1 \text{ V s}^{-1}$ ).

In queste CV di InHCF con  $\text{TiO}_2$  si nota come il  $\Delta E$  caratteristico dei picchi A e A' aumenti rispetto al  $\Delta E$  di InHCF senza  $\text{TiO}_2$  (paragrafo 3.1.1). Ciò è causato dalla presenza del film di  $\text{TiO}_2$  sulla superficie dell'elettrodo.



**Fig. 11** Elettrodeposizione di CoHCF su un elettrodo di glassy carbon modificato con  $\text{TiO}_2$  (Co:Fe 1:1) in 100 cicli con scan rate =  $0.1 \text{ V s}^{-1}$ .



**Fig. 12** CV del CoHCF (Co:Fe 1:1) in soluzione di KCl 1.0 M (scan rate =  $0.1 \text{ V s}^{-1}$ ).

## 2.4 Sintesi per via chimica di InHCF e CoHCF

La sintesi per via chimica dei composti avviene con l'utilizzo delle soluzioni in **Tabella 3**.

*Tabella 3 Soluzioni utilizzate nella sintesi per via chimica e relative condizioni.*

InHCF	InCl <sub>3</sub>	0,1 M	pH 7
	K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	0,1 M	
CoHCF	CoCl <sub>2</sub>	0,05 M (forma solubile)	pH 7
		0,1 M (forma insolubile)	
	K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	0,05 M	

Il NiCoHCF non è stato sintetizzato per via chimica poiché si è deciso di focalizzare lo studio su composti che mostravano più elevate performance per la produzione elettrocatalitica di idrogeno.

La sintesi di InHCF e CoHCF avviene per reazione tra una soluzione di un sale di In(III) o Co(II) ed uno di Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup> ed è effettuata aggiungendo goccia a goccia la soluzione di InCl<sub>3</sub> o CoCl<sub>2</sub> ad una quantità equivalente di soluzione di K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] sotto continua agitazione ed a temperatura ambiente.

Le reazioni che avvengono per l'InHCF e NiHCF rispettivamente sono le seguenti:



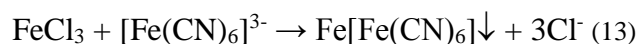
Le sintesi sono state effettuate nel seguente modo: inizialmente sono state preparate le soluzioni dei due sali (le rispettive concentrazioni vengono riportate in **Tabella 3**, poi la soluzione di InCl<sub>3</sub> o CoCl<sub>2</sub> è stata fatta gocciolare (utilizzando una pipetta Pasteur) in un becher contenente la soluzione di K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>, sotto continua agitazione.

La sospensione ottenuta è stata lasciata riposare per una notte per permettere al prodotto di decantare.

Il precipitato ottenuto è stato poi sottoposto a lavaggi con acqua distillata, venivano riempite le provette di vetro da 10 ml e poste in una centrifuga *Hettich-EBA20* a 4000 rpm per 10 minuti per facilitare la separazione del precipitato e del surnatante.

Per verificare la completa rimozione di sali che non avevano reagito si aggiungeva al surnatante poche gocce di una soluzione di  $\text{FeCl}_3$  0.1 M.

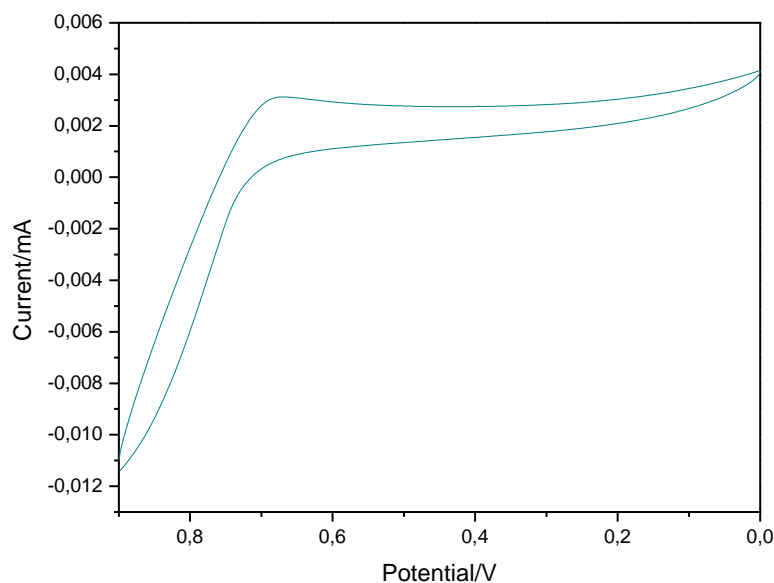
La reazione che avviene in presenza di  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  è:



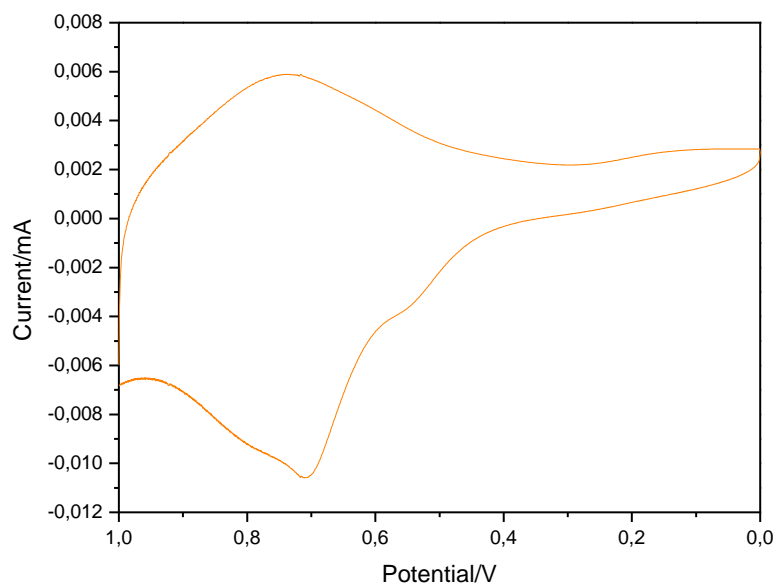
Visivamente si nota la formazione del precipitato blu (blu di Prussia) ed in questo caso è necessario ripetere i lavaggi. Dopodiché le provette contenenti il precipitato erano poste in stufa a  $70^\circ\text{C}$  per ottenere l'essiccazione del campione. Veniva poi effettuata una dispersione della polvere risultante ed alcune gocce erano poste sulla superficie del glassy carbon e lasciate essiccare, procedendo poi con la caratterizzazione elettrochimica dei composti ottenuti chimicamente.

Questa procedura viene eseguita per la preparazione di tutti i MHCF per via chimica.

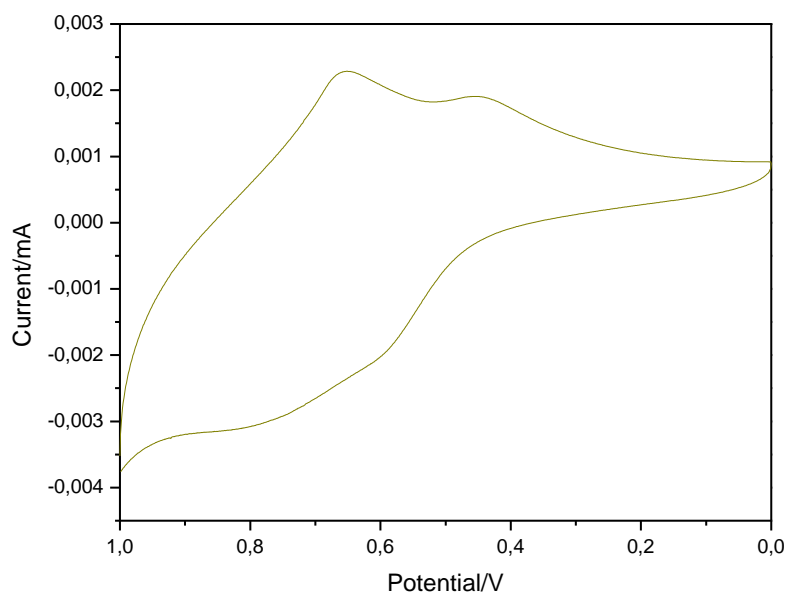
Tutte le soluzioni sono portate a volume con acqua.



**Fig. 13** CV di InHCF in soluzione di KCl 1.0 M (scan rate =  $0,1 \text{ V s}^{-1}$ )



**Fig. 14** CV del CoHCF(1:1) in soluzione di KCl 1.0 M (scan rate = 0,1 V s<sup>-1</sup>)



**Fig. 15** CV del CoHCF (Co : Fe = 2 : 1) in soluzione di KCl 1.0 M (scan rate = 0,1 V s<sup>-1</sup>)

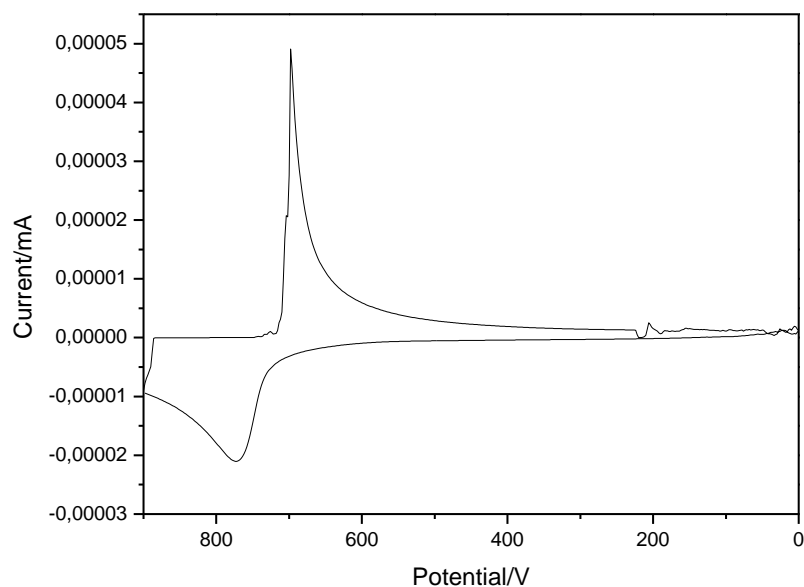
## 2.5 Sintesi per via chimica di InHCF, CoHCF con TiO<sub>2</sub>

In seguito sono stati sintetizzati i campioni contenenti TiO<sub>2</sub> anatase modificata con InHCF o CoHCF. La preparazione avviene in più stadi con una prima aggiunta di K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> alla sospensione di TiO<sub>2</sub> ed una successiva aggiunta nella sospensione di un sale di Co(II) o In(III) goccia a goccia e sotto continua agitazione.

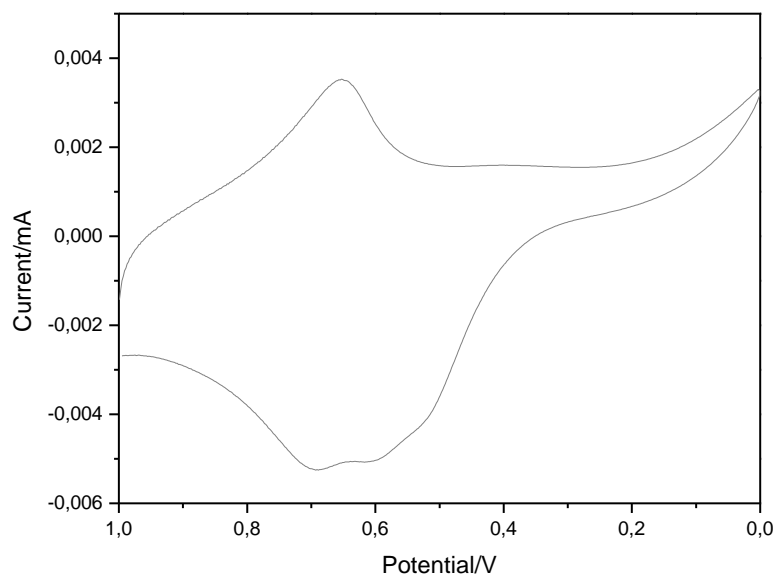
Le differenti concentrazioni di TiO<sub>2</sub> da aggiungere sono riportate in **Tabella 4**.

*Tabella 4* Soluzioni di TiO<sub>2</sub> per sintesi per via chimica.

InHCF	TiO <sub>2</sub>	1 M
CoHCF(sol e ins)		0,5 M



*Fig. 16* CV del InHCF-TiO<sub>2</sub> in soluzione di KCl 1.0 M (scan rate = 0,1 V s<sup>-1</sup>)



*Fig. 17 CV del CoHCF(1:1)-TiO<sub>2</sub> in soluzione di KCl 1.0 M (scan rate = 0,1 V s<sup>-1</sup>)*

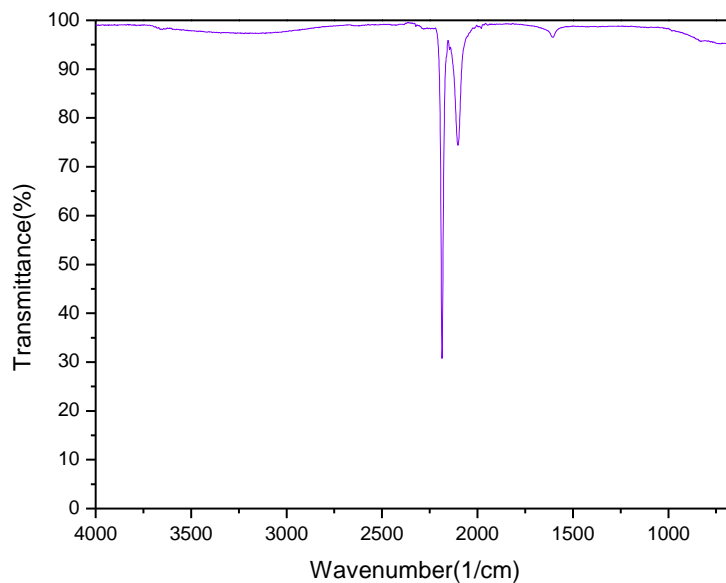
## 2.6 Tecniche Analitiche utilizzate

### 2.6.1 IR

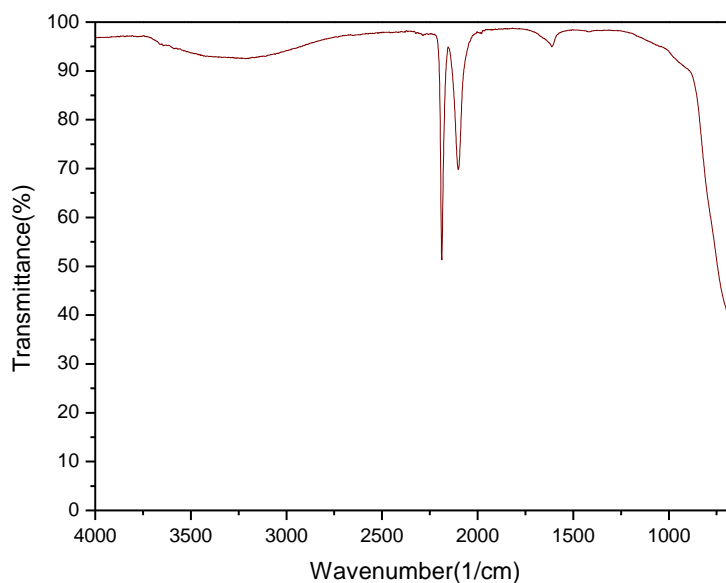
In **Fig. 18** è riportato lo spettro IR di InHCF. Lo spettro è caratterizzato da due bande a 2187 e 2103 cm<sup>-1</sup> dovute al legame C≡N.

In **Fig. 19** è riportato lo spettro IR di InHCF-TiO<sub>2</sub>, caratterizzato sempre dalle due bande caratteristiche del cianuro e in più a 50 cm<sup>-1</sup> è presente la banda caratterista del legame Ti-O-Ti.



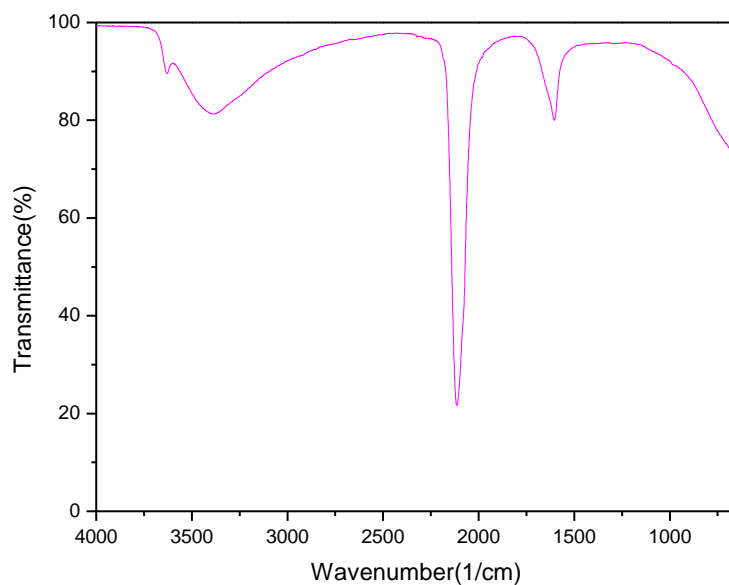


*Fig. 18 Spettro di IR di InHCF.*

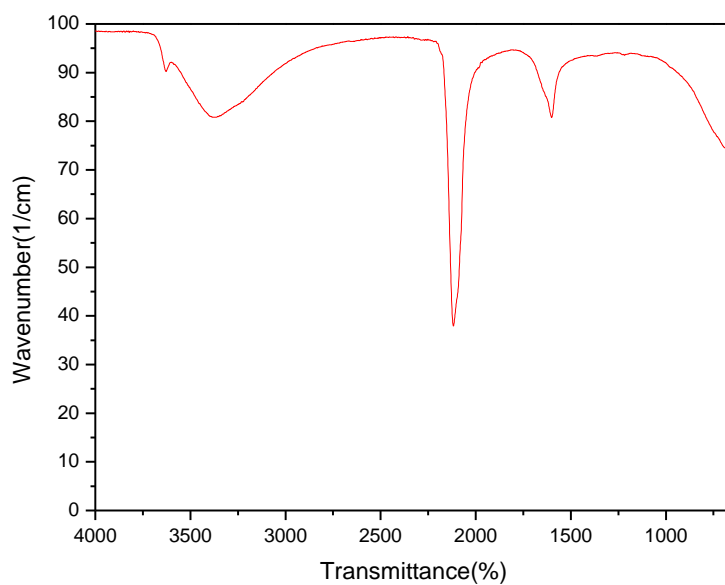


*Fig. 19 Spettro IR di InHCF-TiO<sub>2</sub>.*

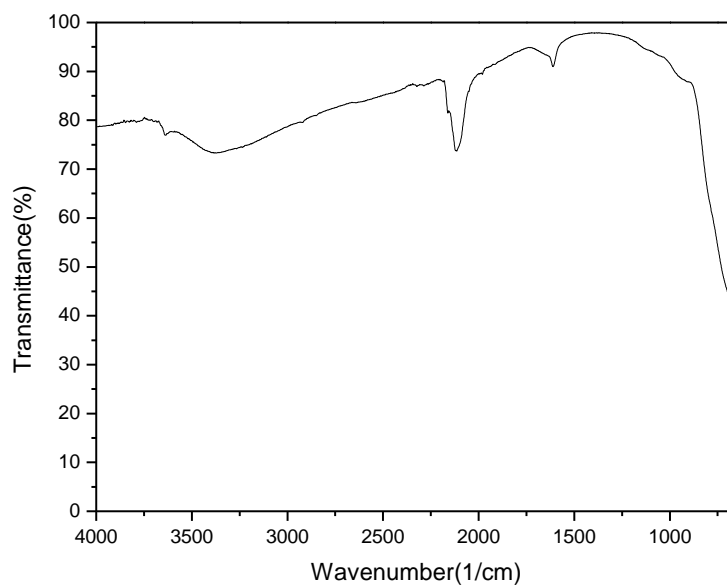
In **Fig. 20-21** sono riportati gli spettri IR di CoHCF sintetizzati rispettivamente in rapporto Co:Fe 1:1 e 2:1. Questi spettri mostrano una sola banda nella regione del cianuro ( $C\equiv N$ ) a  $2076\text{ cm}^{-1}$  caratteristica del legame di  $Fe^{II}-CN-Co^{II}$ . In **Fig. 22** è riportato invece lo spettro IR di CoHCF-TiO<sub>2</sub>. In questo spettro è presente sia la banda a  $2076\text{ cm}^{-1}$  del cianuro sia una banda a  $50\text{ cm}^{-1}$  caratterista del legame Ti-O-Ti.



*Fig. 20 Spettro IR di COHCF(1:1).*



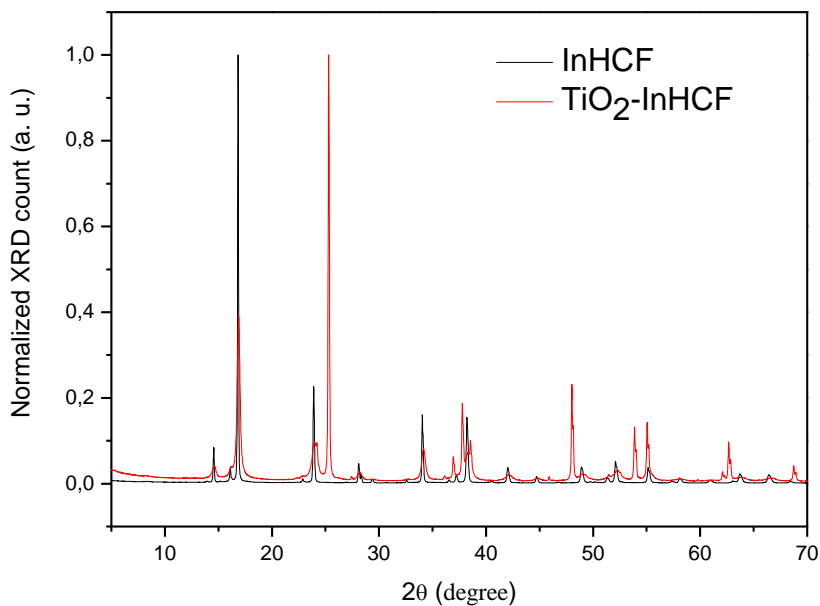
*Fig. 20 Spettro IR di CoHCF(2:1).*



*Fig. 21 Spettro IR di CoHCF-TiO<sub>2</sub>*

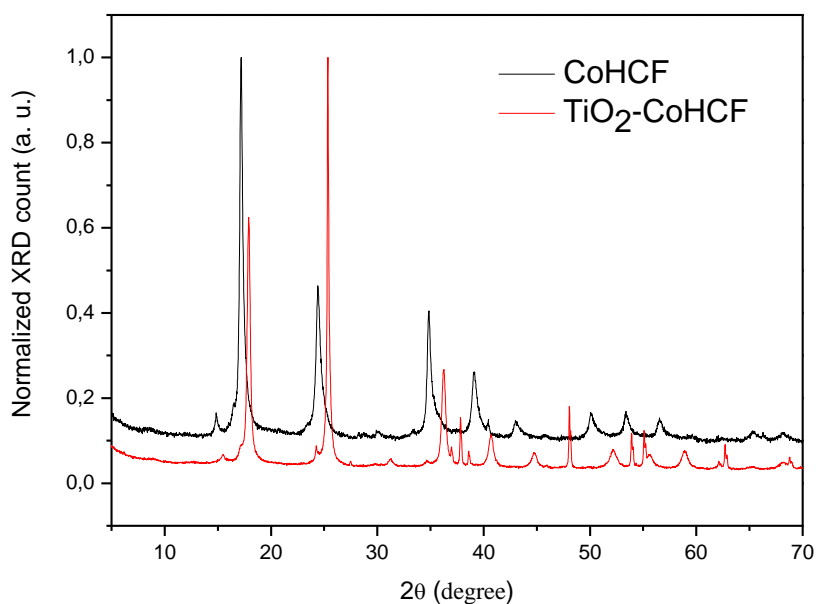
## 2.6.2 XRD

Il diffrattogramma riportato in **Fig. 23** mostra la sovrapposizione del pattern XRD relativo all'InHCF e TiO<sub>2</sub> modificata con InHCF. Il parametro di cella,  $a$ , riferito alla struttura cubica di InHCF, che corrisponde alla lunghezza della catena In-NC-Fe-CN-In, è di 10.42 Å. Inoltre dai diffrattogrammi si nota un'elevata cristallinità e nessuna presenza di altre specie cristalline.



**Fig. 22** XRD di InHCF e TiO<sub>2</sub>-InHCF con start angle ( $^{\circ}2\theta$ ) = 4 , end angle ( $^{\circ}2\theta$ ) = 70, step size ( $^{\circ}2\theta$ ) = 0.017, total time: 17 ore.

In **Fig. 24** è riportato lo spettro XRD di CoHCF e CoHCF-TiO<sub>2</sub>. Questi spettri mostrano la struttura tipica del blu di prussia. I picchi di diffrazione sono ampi a causa delle particelle di piccole dimensioni. Il parametro di cella,  $a$ , riferito alla struttura cubica a facce centrate di CoHCF, che corrisponde alla lunghezza della catena Co-NC-Fe-CN-Co, è di 10.08 Å.



**Fig. 24** XRD di CoHCF e TiO<sub>2</sub>-CoHCF con start angle ( $^{\circ}2\theta$ ) = 4 , end angle ( $^{\circ}2\theta$ ) = 70, step size ( $^{\circ}2\theta$ ) = 0.017, total time: 17 ore.

### 3 Risultati e discussione

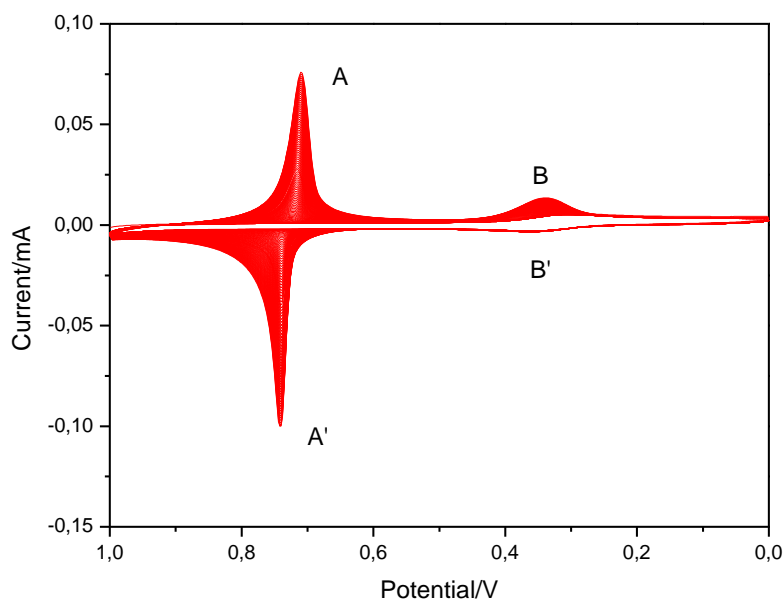
#### 3.1 Elettrodeposizione di metallo-esacianometallati e studio in KCl a diverse concentrazioni

##### 3.1.1 InHCF

La **Fig. 25** mostra il voltammogramma ciclico relativo alla deposizione elettrochimica di indio-esacianoferrato (InHCF) a pH=2.0 su un elettrodo di glassy carbon (100 cicli e scan rate=0.1 V/s).

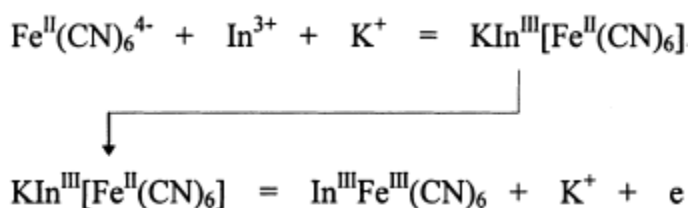
La coppia redox A/A' è dovuta alla specie InHCF mentre la coppia redox B/B' è dovuto alla coppia  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ .

Aumentando il numero di cicli, l'intensità e la carica associata della prima coppia aumenta, mentre quella della seconda diminuisce.



**Fig. 23** Elettrodeposizione di InHCF su un elettrodo di glassy carbon in 100 cicli con scan rate 0,1 V s<sup>-1</sup>.

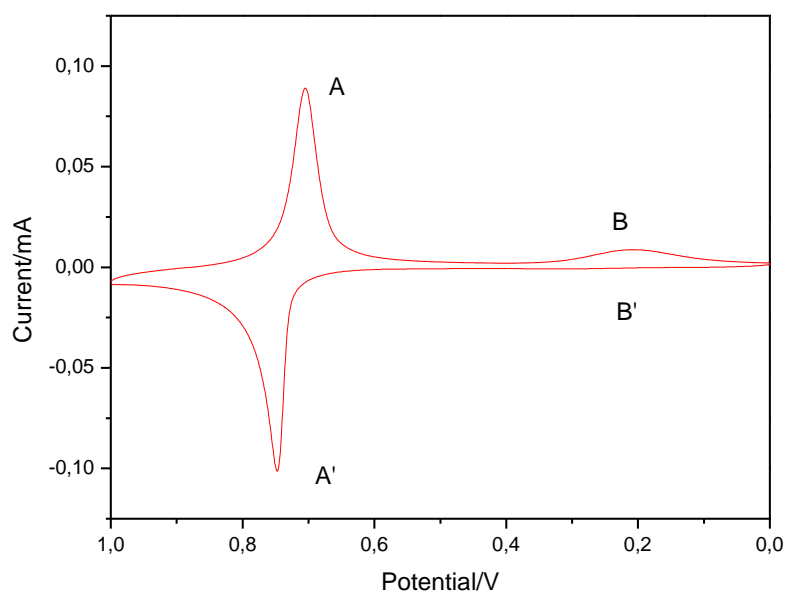
La reazione di elettrodeposizione dell'InHCF procede come mostrato di seguito:



La differenza in ampiezza dei picchi di ossidazione e riduzione è riferita alle dinamiche del flusso del catione, infatti nella formazione del film di InHCF,  $K^+$  deve entrare nel reticolo per formare  $KIn^{III}[Fe^{II}(CN)_6]$  e provvedere al bilancio di carica durante la riduzione. Durante l'ossidazione,  $K^+$  lascia il film per dare  $In^{III}[Fe^{III}(CN)_6]$ . Da ciò ne deriva che la forma allargata del picco di riduzione può essere spiegata dal fatto che l'inserzione del catione in  $In^{III}[Fe^{III}(CN)_6]$  è più difficile della reazione opposta.

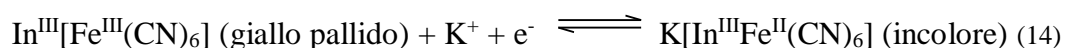
Dopo la deposizione, l'elettrodo modificato è caratterizzato in KCl 1.0 M come mostrato nella seguente **Fig. 26**.

Si può notare immediatamente la scomparsa dei picchi dovuti al ferricianuro:



**Fig. 26** CV del InHCF in soluzione di KCl 1.0 M (scan rate = 0,1 V s<sup>-1</sup>).

La coppia redox A/A' è attribuita al seguente processo:



Il valore del rapporto  $I_{p_a}/I_{p_c}$  è:

$$\frac{-0,09923 \text{ mA}}{0,08838 \text{ mA}} = -1,123$$

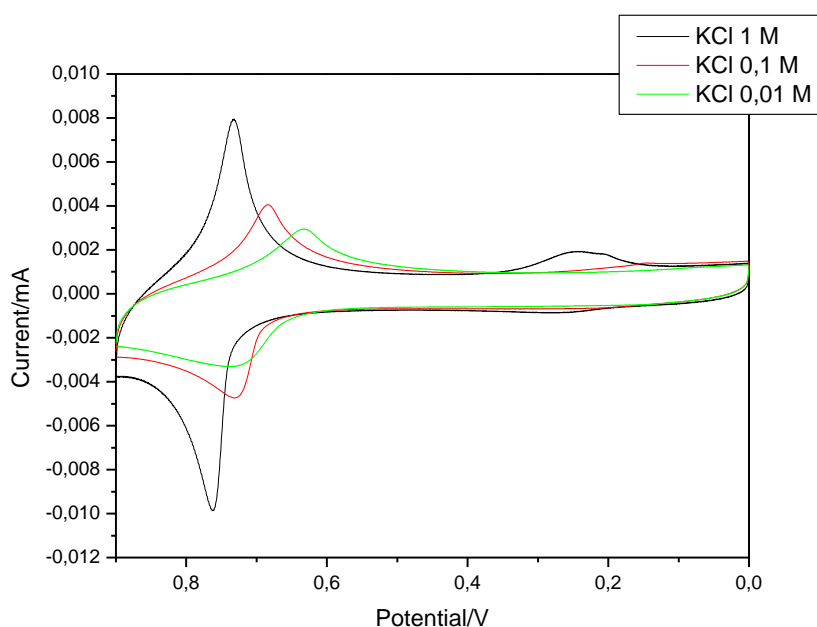
ed il valore del rapporto  $Q_a/Q_c$  :

$$\frac{0,74768 \text{ V}}{0,70349 \text{ V}} = 1,063$$

La separazione del potenziale di picco di 44 mV denota un'eccellente reversibilità termodinamica.

L'elettrodo modificato con InHCF risulta particolarmente stabile, la morfologia del processo è mantenuta per un grande numero di cicli.

Nella seguente **Fig. 27** sono riportate le voltammetrie cicliche registrate in soluzione a differenti concentrazioni di elettrolita di supporto (1.0,  $1.0 \cdot 10^{-1}$ ,  $1.0 \cdot 10^{-2}$  M) per il film di InHCF depositato per via elettrochimica.



**Fig. 24** CV del InHCF in soluzione di KCl 1.0 0.1 e 0.01 M (scan rate =  $V s^{-1}$ ).

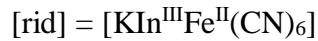
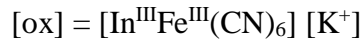
Nel grafico vediamo come oltre a diminuire la corrente (ordinata) varia anche il potenziale (ascissa). Diminuendo la concentrazione di elettrolita (KCl), il picco di InHCF si sposta a potenziali minori per quanto riguarda sia la riduzione che l'ossidazione.

Questo studio è stato effettuato per verificare se il  $K^+$  è coinvolto nella reazione redox sopra riportata.

In particolare viene riportata di seguito la legge di Nernst:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \log \frac{[ox]}{[rid]}$$

Nel nostro caso:

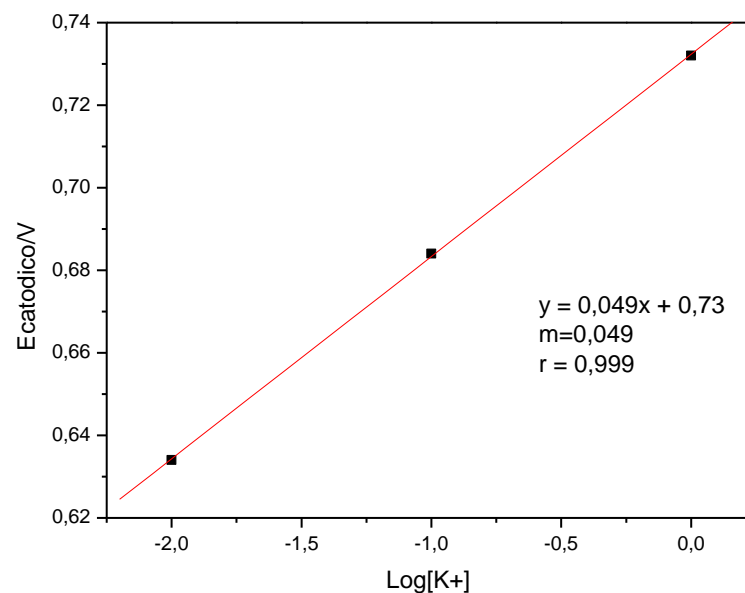


Poiché l'InHCF è un solido, l'equazione di Nernst diventa:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \log[K^+]$$

che in scala logaritmica dà una variazione di parametri di picco uguale a 59 mV (valore teorico per un processo monoelettronico) per decade di concentrazione di ione  $K^+$ .

Inoltre, lavorando con soluzioni molto diluite, in cui la forza ionica è minima, il coefficiente di attività è considerato uguale ad 1, quindi l'attività e la concentrazione molare sono identiche.



**Fig. 28** Plot di  $\text{Log}[K^+]$  vs  $E_{pc}$ .

Mettendo in grafico il  $\text{Log}[K^+]$  in ordinata e il potenziale catodico (di riduzione) rispettivo in ascissa si ottiene una retta con pendenza uguale a 0,049.



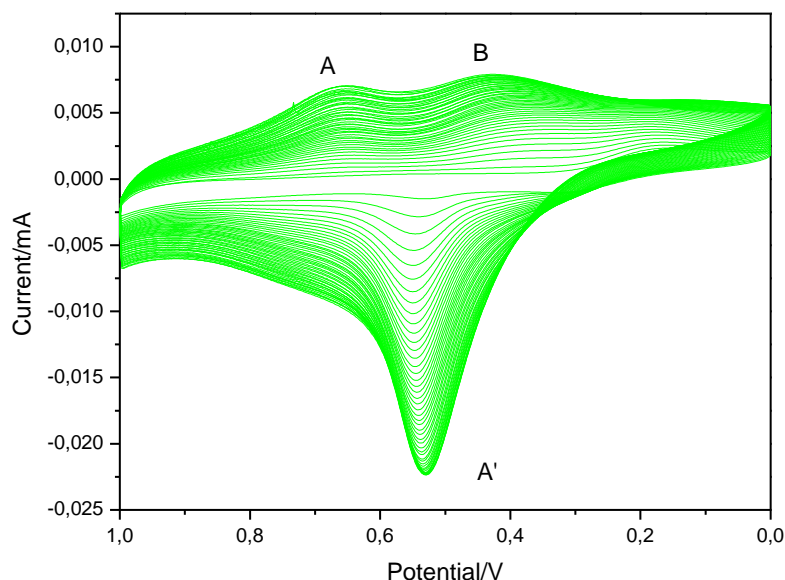
### 3.1.2 CoHCF

Il CoHCF, come gli altri analoghi del PB, può avere due tipi di strutture cristalline cubiche, denominate “solubile” e “insolubile”.

Il CoHCF solubile è la forma ottenuta usando la stessa quantità di moli dei reagenti, cioè di  $\text{CoCl}_2$  e  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  mentre la forma insolubile è ottenuta utilizzando le moli dei reagenti in rapporto 2:1 ( $\text{CoCl}_2:\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ).

In **Fig. 29** è riportato il voltammogramma ciclico relativo all'elettrodeposizione di cobalto esacianoferrato (CoHCF).

La deposizione potenziodinamica consiste in 100 cicli a 0.1 V/s nel range 1.0-0.0 V vs l'elettrodo di riferimento Ag/AgCl saturo.

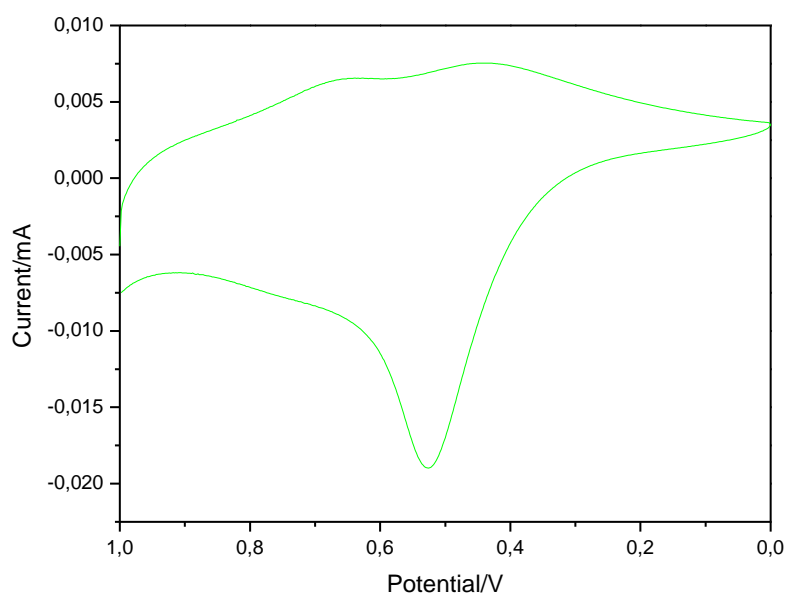


**Fig. 29** Elettrodeposizione di CoHCF (Co:Fe = 1:1) su un elettrodo di glassy carbon in 100 cicli con scan rate 0,1 V s<sup>-1</sup>.

Il voltammogramma ciclico mostra la crescita dinamica del CoHCF sull'elettrodo di GC, si possono notare due onde in riduzione: A a 0.65 V e B a 0.45 V. Il picco A è attribuito alla riduzione di  $\text{Fe}^{\text{III}}$  a  $\text{Fe}^{\text{II}}$  mentre il picco B alla riduzione di  $\text{Co}^{\text{III}}$  a  $\text{Co}^{\text{II}}$ , lo shift del potenziale con l'aumentare dei cicli è dovuto all'entrata del  $\text{K}^+$  nel reticolo per formare  $\text{K}(\text{CoFe})^{\text{V}}(\text{CN})_6$  e per provvedere al bilancio di carica durante la riduzione.

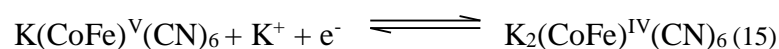
Nel processo di ossidazione si nota un solo picco  $A^I$  a 0.53 V, il quale non denota una reazione irreversibile, infatti esso è composto probabilmente da due picchi che cadono a potenziali molto vicini. Si può inoltre notare lo shift del potenziale verso valori più alti con l'aumentare dei cicli in quanto l'ossidazione risente dello spessore del film. Infatti durante l'ossidazione i cationi  $K^+$  penetrano dal film alla soluzione, ed aumentando lo spessore del film, l'uscita dei cationi viene resa più difficoltosa, ciò si traduce in un aumento del potenziale di ossidazione.

L'elettrodo modificato è caratterizzato in una soluzione di KCl 1.0 M come mostrato in **Fig. 30**. La morfologia del processo è mantenuta per un gran numero di cicli, il deposito è stabile e non si nota alcuna diminuzione di corrente di picco.

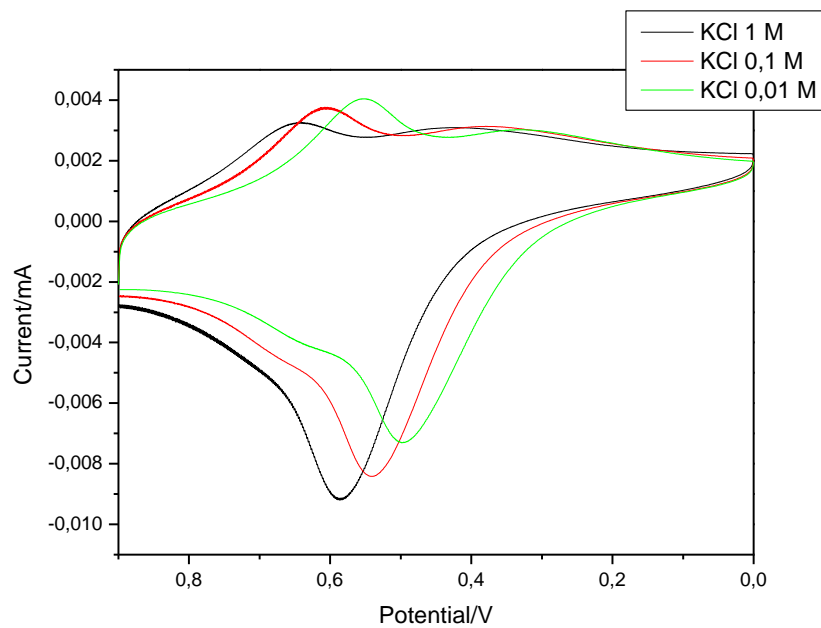


**Fig. 25** CV del CoHCF (1:1) in soluzione di KCl 1.0 M con scan rate = 0,1 V s<sup>-1</sup>.

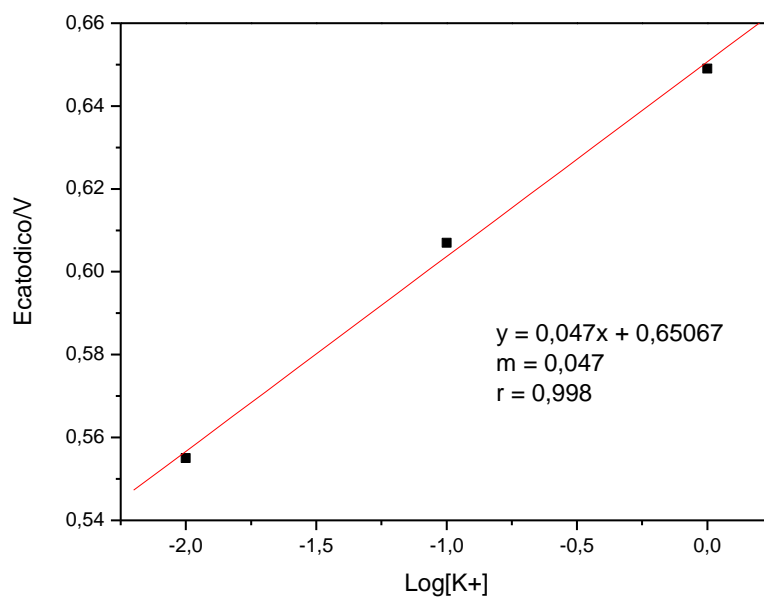
Il comportamento elettrochimico del CoHCF è di difficile interpretazione poiché è difficile stabilire quale sia il metallo attivo elettrochimicamente, infatti sia il Cobalto che il Ferro possono ossidarsi e ridursi in accordo con la seguente reazione:



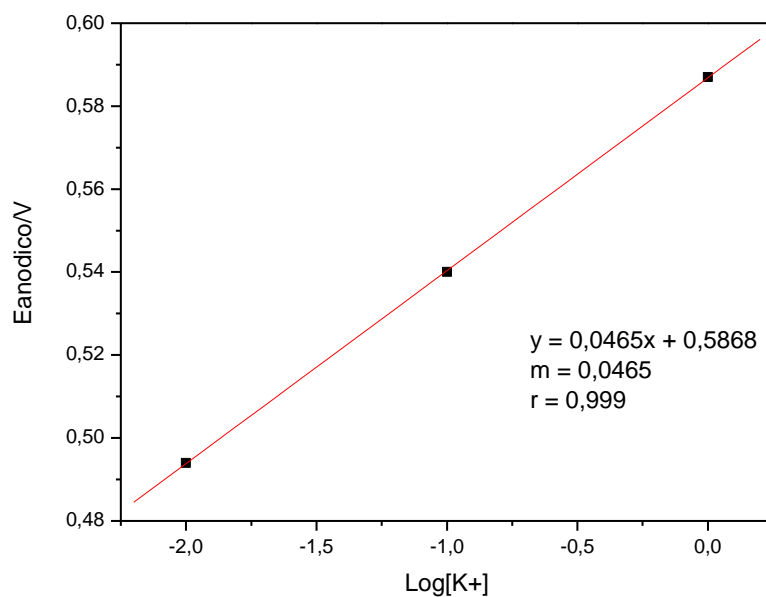
indipendentemente da quale sia il metallo che subisce la reazione redox.



**Fig. 26** CV del CoHCF (1:1) in soluzioni di KCl 1.0, 0.1 e 0.01 M.

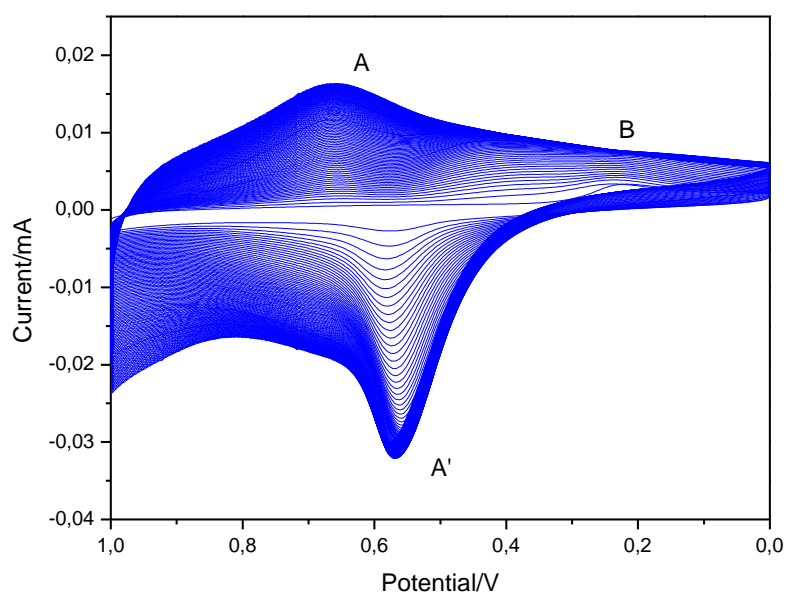


**Fig. 27** Retta di pendenza di Log[K<sub>+</sub>] vs E<sub>pc</sub>



**Fig. 28** Retta di pendenza di  $\text{Log}[K_+]$  vs  $E_{pa}$

In **Fig. 34** è riportato il voltammogramma ciclico relativo all'elettrodeposizione di cobalto esacianoferrato (CoHCF) ottenuto utilizzando concentrazioni dei reagenti in rapporto 1:1. La deposizione potenziodinamica consiste in 100 cicli a 10 V/s nel range 1.0-0.0 V vs l'elettrodo di riferimento Ag/AgCl saturo.



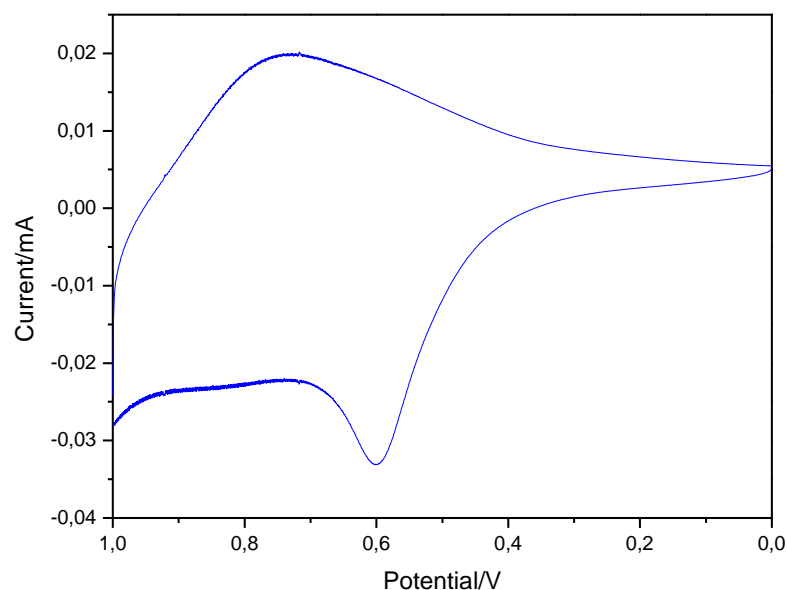
**Fig. 29** Elettrodeposizione di CoHCF su GC utilizzando  $K_3Fe(CN)_6$  e  $CoCl_2$  in rapporto 2:1.

La formazione elettrochimica del film di cobalto(II) esacianoferrato all'elettrodo di GC in una soluzione di KCl 1.0 M ha inizio ad un potenziale iniziale di 0.25 V, in cui ha luogo la riduzione di  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$  a  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$  (I segmento), poi il  $\text{Co}^{2+}$  reagisce istantaneamente con il  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$  per dare un deposito di cobalto(II) esacianoferrato(III) alla superficie dell'elettrodo. Il secondo segmento ed i seguenti, mostrano un'ovvia differenza nei loro potenziali di picco delle onde redox rispetto al primo segmento.

In particolare si possono notare due onde in riduzione: A a 0.70 V e B a 0.25 V. Le caratteristiche redox possono essere attribuite alla riduzione di  $[\text{Co}(\text{II})\text{Fe}(\text{III})(\text{CN})_6]/[\text{Co}(\text{II})\text{Fe}(\text{II})(\text{CN})_6]$  (picco A), inoltre si può notare un progressivo aumento di  $I_p$  (che è proporzionale all'aumento dello spessore del film che si deposita all'elettrodo).

Il picco B è invece da ascrivere alla riduzione dell'esacianoferrato(III) e l' $I_p$  corrispondente diminuisce con il proseguire dei cicli. Come visto e spiegato precedentemente, un solo picco in ossidazione  $A^I$  a 0.58 V non denota una reazione irreversibile, infatti esso è composto probabilmente da due picchi che cadono a potenziali molto vicini, inoltre si può notare lo spostamento del potenziale verso valori più alti con l'aumentare dei cicli poiché l'ossidazione risente dello spessore del film.

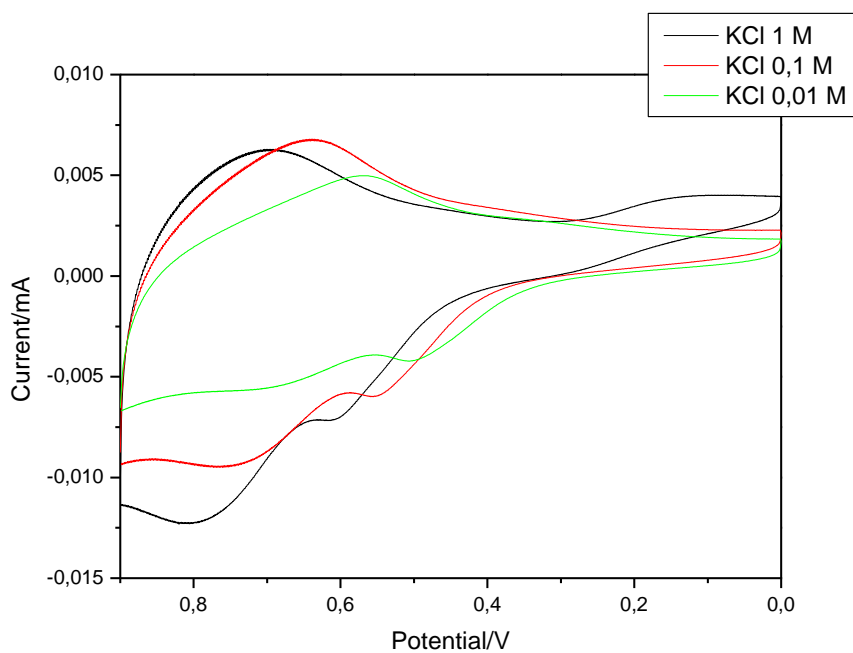
L'elettrodo modificato è caratterizzato in una soluzione di KCl 1.0 M come mostrato in **Fig. 35**.



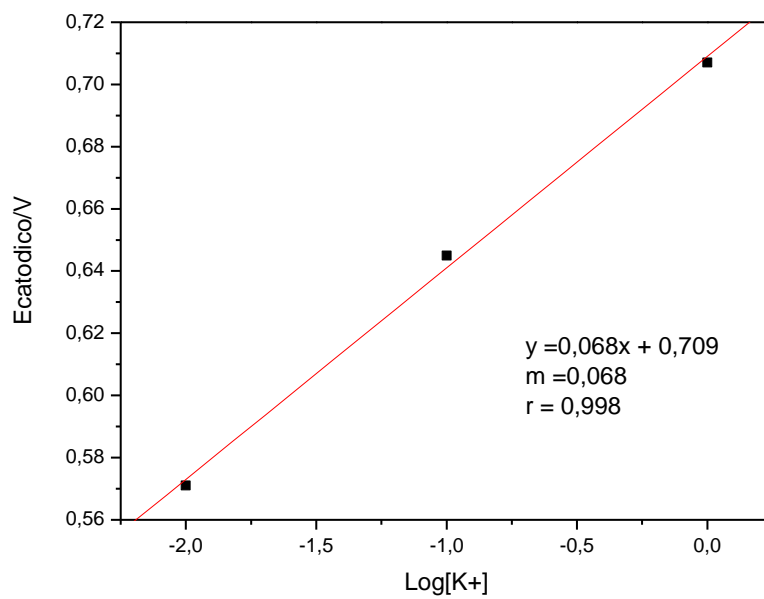
**Fig. 30** CV del CoHCF(2:1) in soluzione di KCl 1 M (scan rate 0,1 V s<sup>-1</sup>).

Nella voltammetria ciclica si può notare immediatamente la scomparsa dei picchi dovuti al ferricianuro.

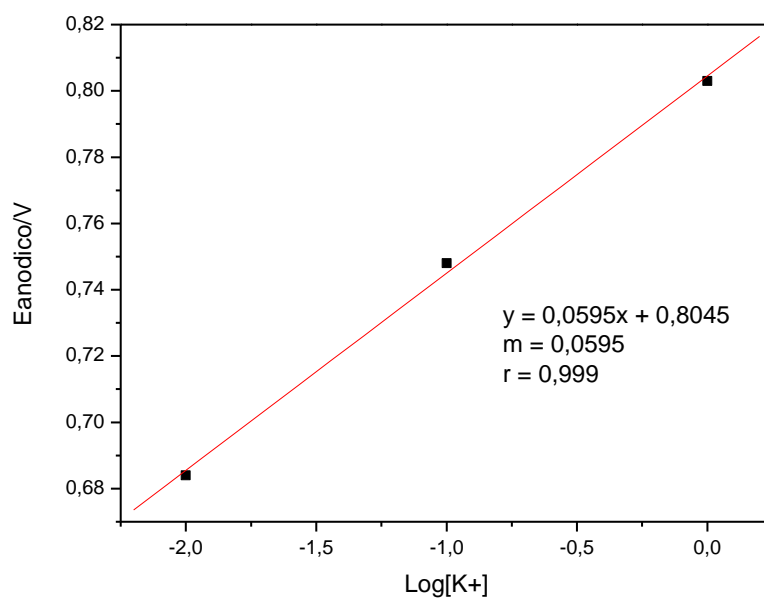
Anche questa volta, la morfologia del processo è mantenuta per un gran numero di cicli e non si notano diminuzioni di  $I_p$  dovute alla perdita del materiale elettroattivo dalla superficie dell'elettrodo.



**Fig. 31** CV del CoHCF (2:1) in soluzioni di KCl 1.0, 0.1 e 0.01 M.



**Fig. 32** Retta di pendenza di  $\text{Log}[K_+]$  vs  $E_{pc}$ .

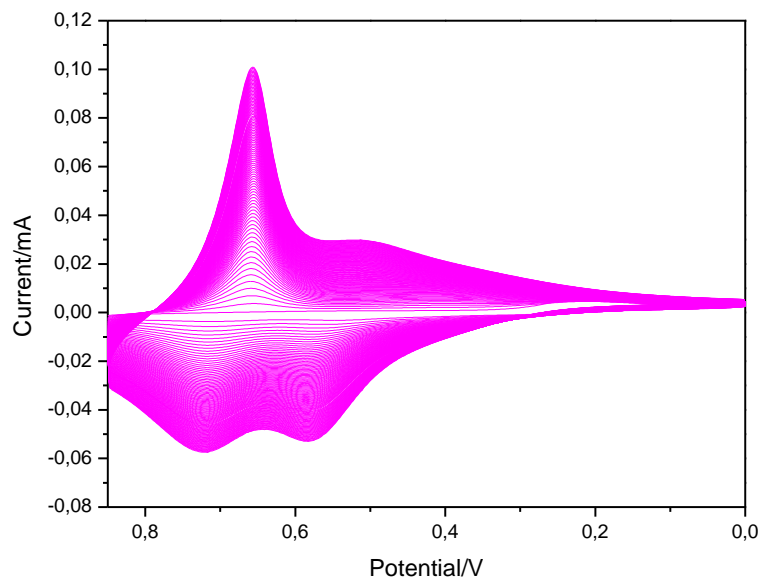


**Fig. 38** Retta di pendenza di  $\text{Log}[K_+]$  vs  $E_{pa}$ .

### 3.1.3 NiCoHCF

Il NiCoHCF è un MHCF ottenuto con  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$  e  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  nello stesso rapporto stechiometrico.

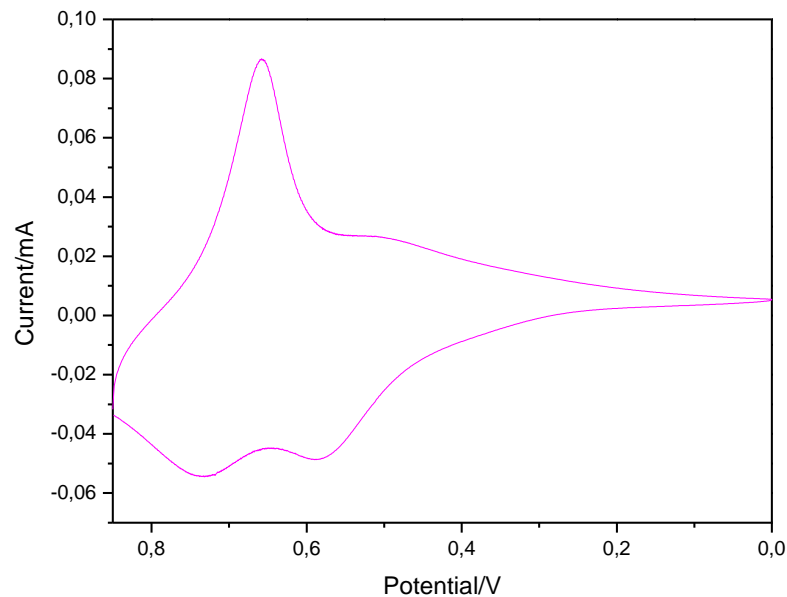
La **Fig. 39** mostra il voltammogramma ciclico relativo alla deposizione elettrochimica di nichel-cobalto esacianoferrato (NiCoHCF) su un elettrodo di glassy carbon (100 cicli e scan rate=0.1 V/s).



**Fig. 39** Elettrodeposizione di NiCoHCF su un elettrodo di glassy carbon in 100 cicli (scan rate 0,1 V s<sup>-1</sup>).

L'elettrodo modificato è caratterizzato in una soluzione di KCl 1.0 M come mostrato in **Fig. 40**.





*Fig. 33 CV del NiCoHCF in soluzione di KCl 1.0 M.*

Il voltammogramma ciclico di NiCoHCF ibrido mostra due set di picchi redox, i quali possono essere assegnati al processo redox del complesso NiCoHCF  $K^+$ -free ed a quello ricco in  $K^+$ . Paragonando la voltammetria ciclica di NiCoHCF con quella del CoHCF o NiHCF elettrodepositati singolarmente, si nota immediatamente come l'intensità della corrente di picco sia notevolmente maggiore. Questi composti vengono quindi utilizzati per materiali elettrodici in supercapacitori in quanto presentano migliori performance dei composti ottenuti singolarmente.

### 3.2 Studio a diverse velocità di scansione ( $0,5-0,2-0,1-0,05-0,02-0,01-5 \times 10^{-3}-2 \times 10^{-3}-1 \times 10^{-3}$ V/s)

#### 3.2.1 InHCF

Oltre ad aver verificato la legge di Nernst, occorre verificare anche l'equazione di Randles-Sevcik, la quale esprime la corrente di picco  $I_{dp}$  in funzione della velocità di scansione nella voltammetria ciclica:

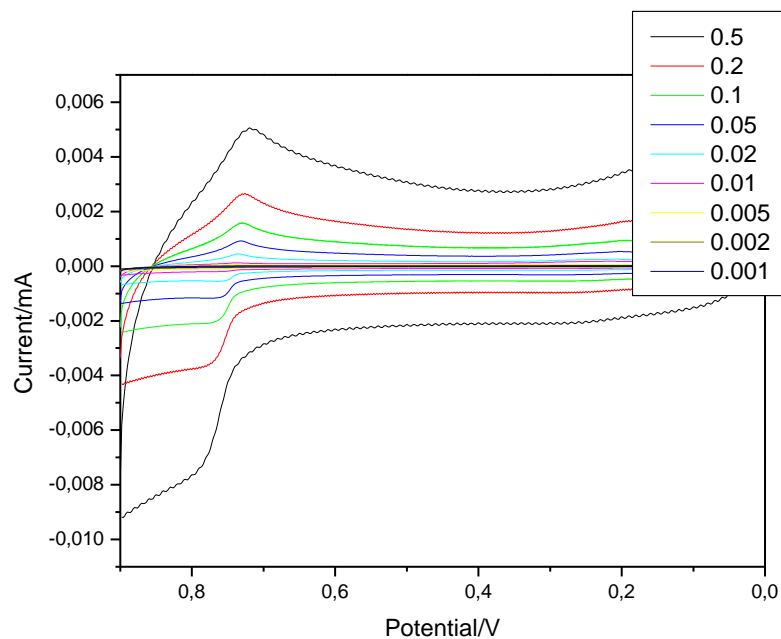
$$I_{dp} = 2,69 \cdot 10^5 \cdot N^{\frac{3}{2}} \cdot V_{scan}^{\frac{1}{2}} \cdot D \cdot S \cdot [C]$$

In particolare, l'intensità della corrente di picco è direttamente proporzionale a:

- Una costante, 0,0000295
- La radice quadrata del cubo del numero di elettroni scambiati
- La radice quadrata della velocità di scansione
- Coefficiente di diffusione della specie
- Superficie dell'elettrodo
- Concentrazione della specie elettroattiva.

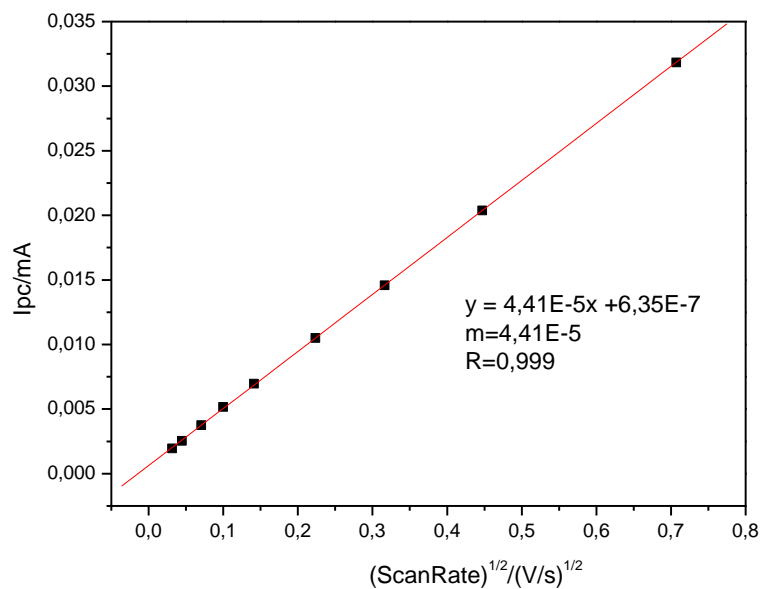
Dunque verifichiamo la dipendenza di  $I_{dp}$  (corrente catodica, riduzione, e anodica, ossidazione) dalla velocità di scansione.

Effettuiamo nove voltammetrie cicliche variando la velocità di scansione nel range compreso tra 0,5 V/s a  $1,0 \times 10^{-3}$  V/s.

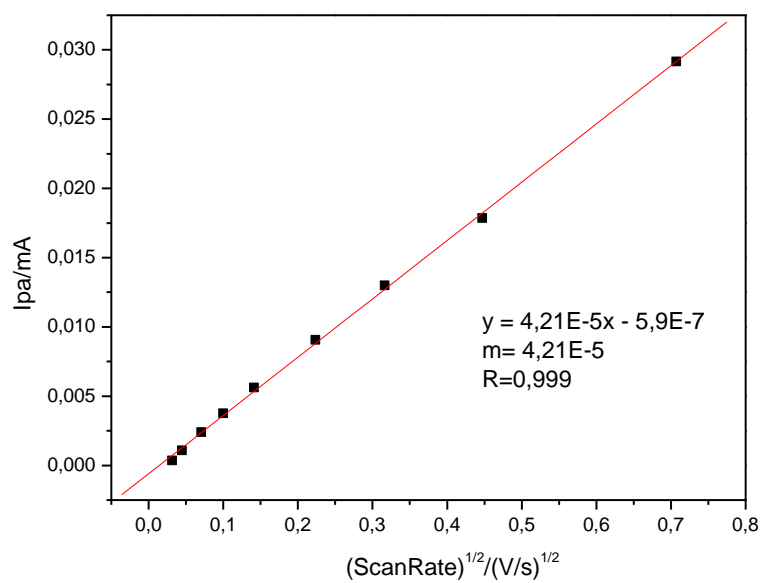


**Fig. 34** CV di InHCF in soluzioni di KCl 1 M a diverse velocità di scansione.

Prendendo i potenziali di picco e mettendoli in un grafico otteniamo la seguente retta.



**Fig. 35** Studio della dipendenza del  $I_{pc}$  con le velocità di scansione per InHCF.



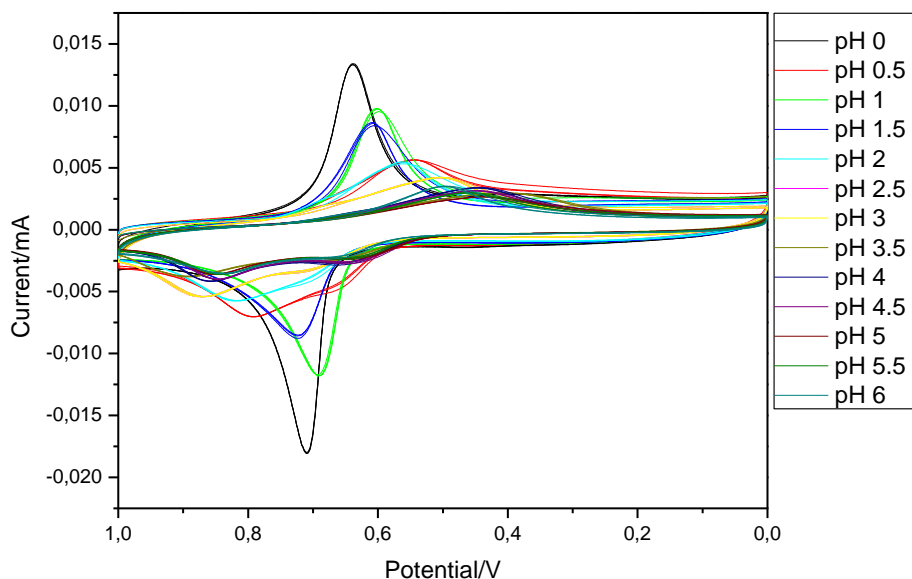
**Fig. 36** Studio della dipendenza del  $I_{pa}$  con le velocità di scansione per InHCF.

Nella **Fig. 42** vediamo come la radice quadrata della velocità sia direttamente proporzionale all'intensità di corrente del picco catodico, mentre nella **Fig. 43** vediamo la stessa proporzionalità ma per quanto riguarda il picco anodico.

### 3.3 Studio degli elettrodi modificati in soluzioni a diversi pH

#### 3.3.1 InHCF

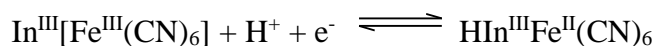
In **Fig. 44** viene mostrato lo studio dell'elettrodo modificato con InHCF per via elettrochimica in soluzioni di HCl a diversi pH nominali: 6.0 – 5.5 – 5.0 - 4.5 - 4.0 - 3.5 – 3.0 - 2.5 – 2.0 - 1.5 – 1.0 - 0.5 - 0.0 (le prove sono state eseguite in questo ordine) nel range di potenziale da 1.0 a -0.0 V, al fine di studiare le proprietà di intercalazione di  $H^+$  all'interno del reticolo cristallino.



*Fig. 37 CV di InHCF in soluzioni HCl a pH differente.*

I valori di potenziale sono stati successivamente posti in grafico in funzione del pH, come si può notare nella seguente **Fig. 45**.

Dal grafico si può osservare chiaramente una doppia pendenza, per spiegare questo andamento è opportuno sottolineare che nel voltammogramma ciclico, la coppia redox  $A/A^I$  è attribuita al seguente processo

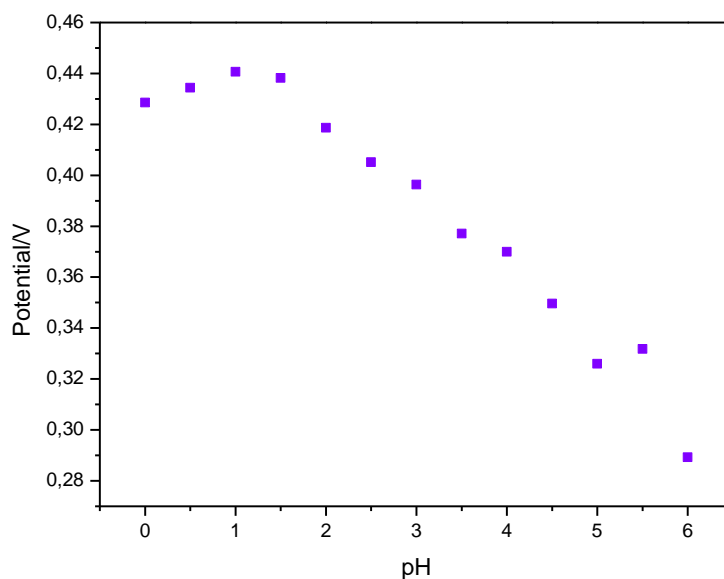


La relativa equazione di Nernst può quindi essere scritta come:

$$E = k + 0.059 \text{Log}[\text{H}^+]$$

che in scala logaritmica dà una variazione dei parametri di picco uguale a 59 mV (per un processo monoelettronico) per decade di concentrazione di ioni  $\text{K}^+$ .

In base al valore relativo alla pendenza della retta, si può quindi stabilire il numero di elettroni che vengono scambiati nel processo; perciò una doppia pendenza indica una possibile variazione del numero di elettroni scambiati.

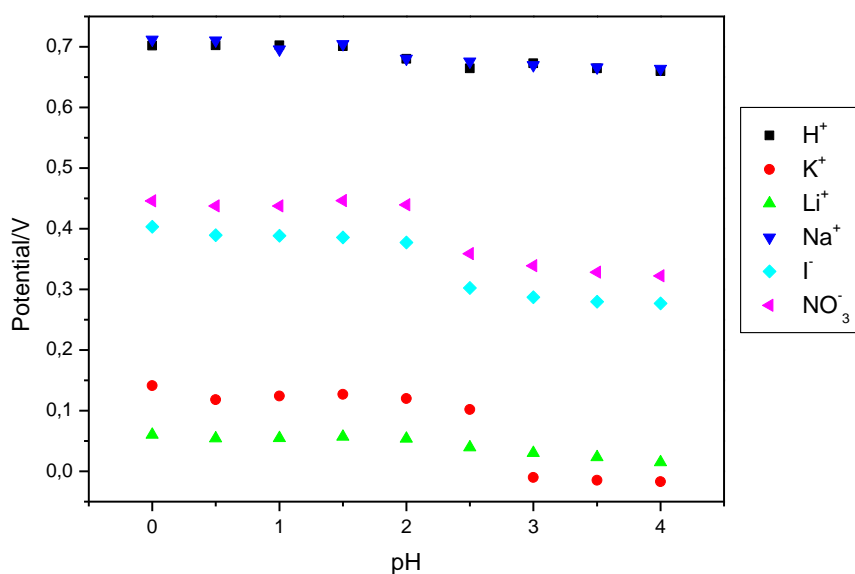


*Fig. 38* Andamento dei potenziali di picco in funzione dei diversi valori di pH acidi.

Ulteriori analisi sono state fatte per quanto riguarda l'interferenza di altri cationi/anioni. Abbiamo testato quindi l'interferenza di:

$\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ .

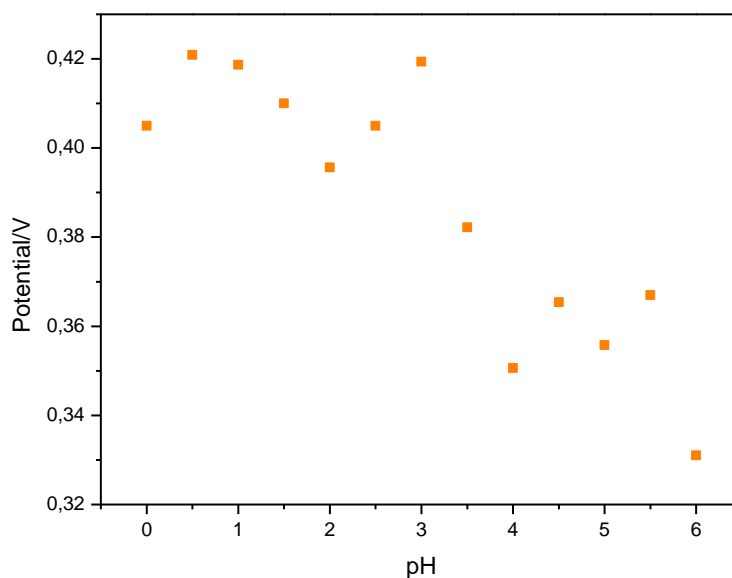
Nella seguente **Fig. 46** vengono mostrati i risultati ottenuti misurando l'OCV (open circuit potential, che in letteratura elettrochimica è anche chiamato “zero-current potential” o “rest potential”, cioè il potenziale che viene misurato quando un voltmetro, la cui resistenza interna è così alta che nessuna corrente rilevante fluisce attraverso di esso durante la misura, è posto nella cella) in funzione del pH, in soluzioni a pH acido contenenti gli interferenti sopra riportati.



**Fig. 39** Andamento potenziale di picco vs diversi valori di pH con presenza di ioni interferenti in soluzione.

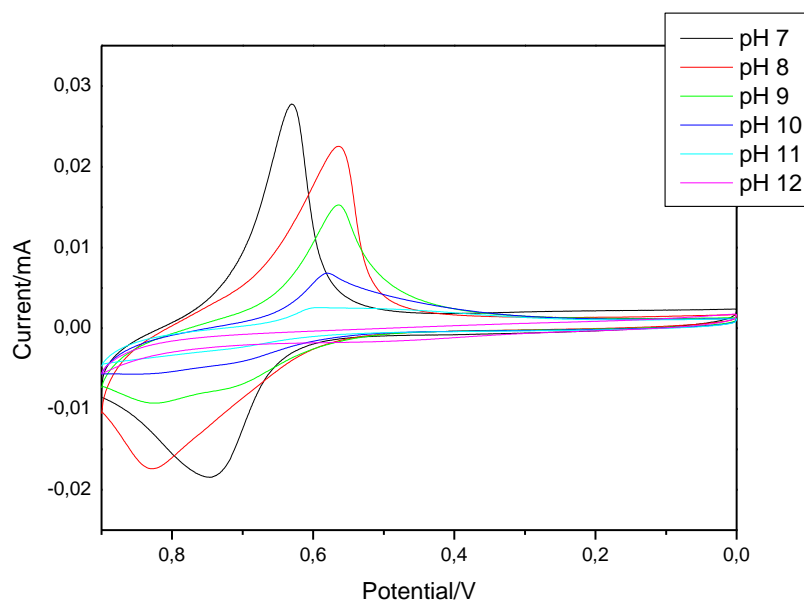
Dal grafico si osserva come i valori di potenziale di picco siano strettamente correlati al diverso valore di pH della soluzione, tuttavia gli interferenti causano uno shift del valore di potenziale di picco, ad eccezione del sodio.

In seguito sono state fatte prove sempre con l'elettrodo drogato con InHCF mettendo però nelle soluzioni a pH differente un tampone di attività. Sono stati fatti i vari grafici OCV e abbiamo ottenuto la seguente retta in **Fig. 47**.



*Fig. 40 Andamento potenziale vs pH con tampone.*

In **Fig. 48** viene mostrato lo studio dell'elettrodo modificato con InHCF per via elettrochimica in soluzioni di NaOH a diversi pH nominali: 7.0 - 8.0 - 9.0 - 10 - 11 - 12 nel range di potenziale da 0.9 a 0.0 V, al fine di studiare la stabilità del film di InHCF in soluzioni basiche.

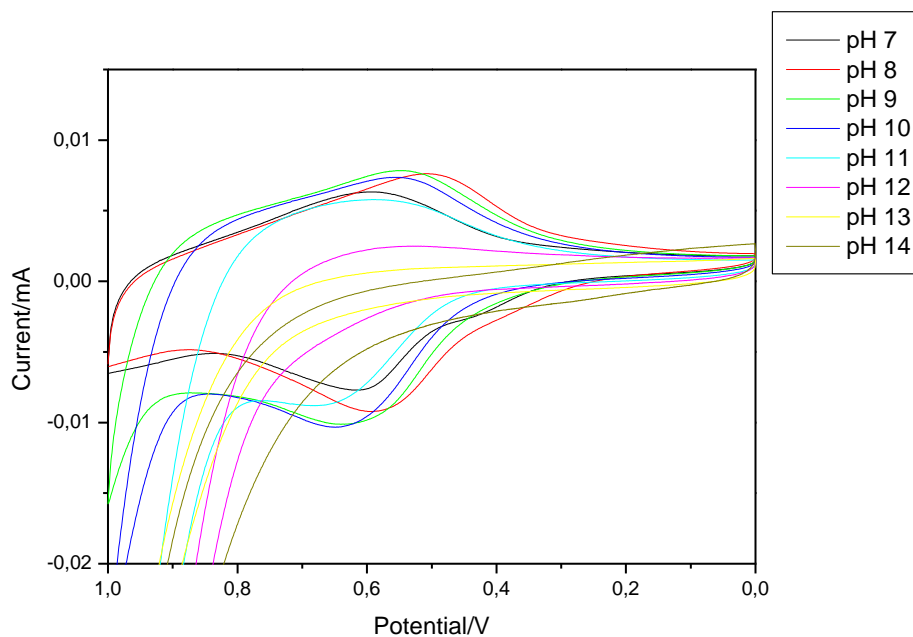


*Fig. 48 CV di InHCF in soluzioni di NaOH a diversi valori di pH.*

Come si osserva in **Fig. 48**, il film di InHCF risulta stabile nel range di pH compreso tra pH 7 e pH 11.

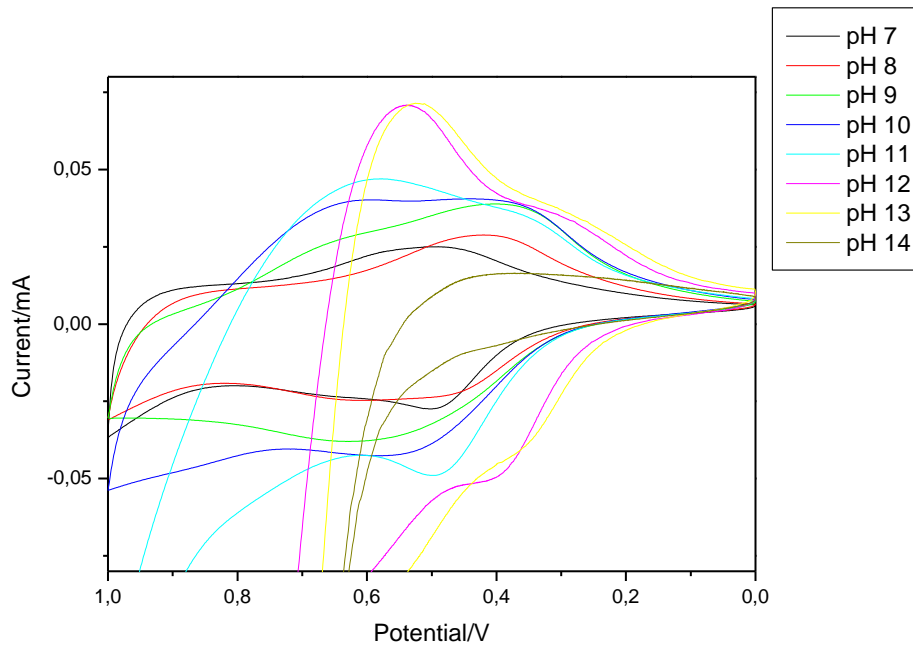
### 3.3.2 CoHCF

In **Fig. 49-50** è possibile notare come il CoHCF risulti stabile in ambiente basico fino a pH nominale 11, quando viene sintetizzato in rapporto Fe:Co 1:1, e fino a pH 13, quando viene sintetizzato in rapporto Fe:Co 2:1, ma non risulta stabile in ambiente acido.



**Fig. 49** CV di CoHCF (1:1) in soluzioni HCl a diversi valori di pH.



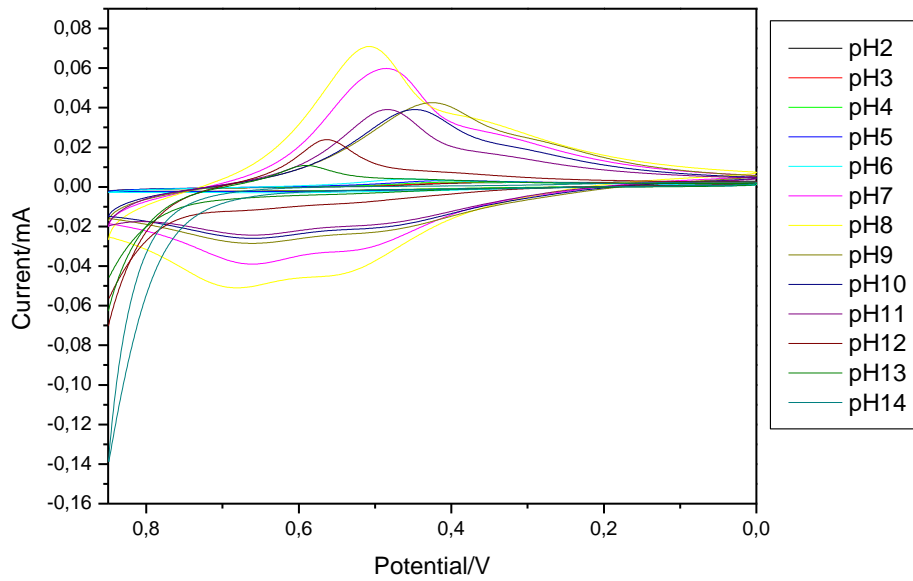


*Fig. 41 CV di CoHCF(2:1) in soluzioni HCl a diversi valori di pH.*

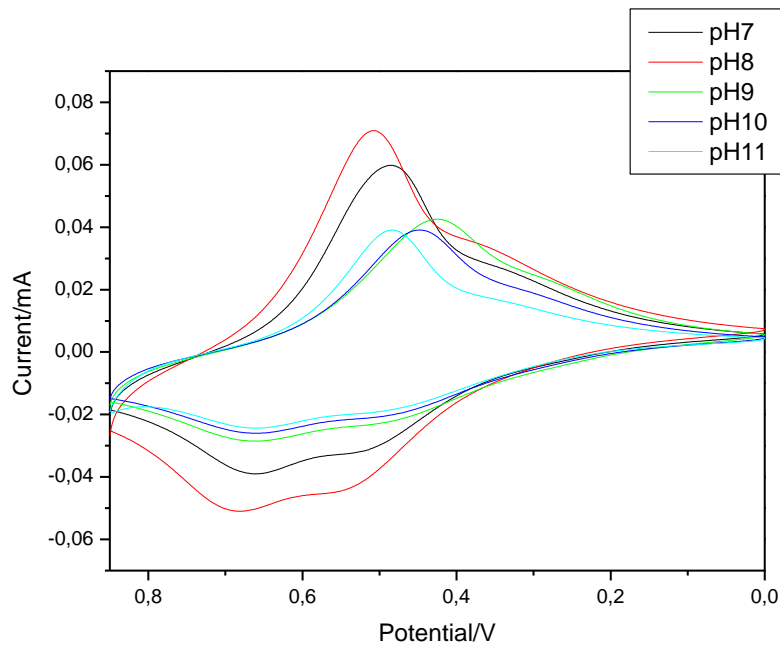
Il CoHCF insolubile è più stabile a pH 14. Da pH 12 in poi il valore dell'intensità di corrente diminuisce notevolmente e si ottengono picchi più allargati ed il valore del potenziale di picco non risulta ben definito. Per quando riguarda la forma "solubile", il valore dell'intensità di corrente diminuisce notevolmente da pH 10.

### 3.3.3 NiCoHCF

Il NiCoHCF è stabile anche a pH acidi, a differenza del CoHCF.



**Fig. 42** CV di NiCoHCF in soluzioni HCl a pH differente.



**Fig. 43** CV di NiCoHCF in soluzioni HCl a pH 7-14.

L'elettrodo modificato con NiCoHCF risulta essere stabile nel range di pH compreso tra 7 e 11, è di fondamentale importanza sottolineare questa elevata stabilità a pH basici.

### 3.4 “Performance study” attraverso voltammetria ciclica

Nel paragrafo 3.3.1 e 3.3.2 viene mostrato lo studio dell'elettrodo di GC modificato con InHCF, CoHCF, TiO<sub>2</sub>-InHCF e TiO<sub>2</sub>-CoHCF sia per via chimica che per via elettrochimica in soluzioni a pH nominali acidi (soluzioni di HCl a pH 0) e basici (soluzioni di HCl a pH 9-10-11-12) nel range di potenziale compreso tra 1.0 e -2.0 V, al fine di testare le performance degli elettrodi modificati con MHCM verso la reazione di evoluzione dell'idrogeno. In questi esperimenti, applicando cicli di potenziale successivi nella direzione negativa, la densità di corrente della reazione di evoluzione di idrogeno aumenta. Nella successiva **Tabella 5** viene quindi mostrato l'ultimo ciclo della voltammetria ciclica ottenuto per ciascun elettrodo investigato. Inoltre in questo studio, tutti i voltammogrammi ciclici sono ottenuti ponendo la soluzione sotto agitazione magnetica per eliminare le bolle di idrogeno dalla superficie dell'elettrodo, che possono causare importanti interferenze nel segnale. Inoltre lo studio è stato effettuato nelle stesse condizioni utilizzando anche un elettrodo di glassy carbon pulito in modo da confrontare i risultati con gli esperimenti ottenuti utilizzando elettrodi modificati, tuttavia le performance di questi ultimi risultano notevolmente più elevate.

L'InHCF risulta avere un'elevata stabilità nel range di pH 0.0-10, come mostrato dalle CV in **Fig. 44-48** mentre il CoHCF nel range di pH compreso tra 7.0 e 12 (**Fig. 49-50**), quindi gli esperimenti sono stati effettuati sulla base di queste importanti osservazioni.

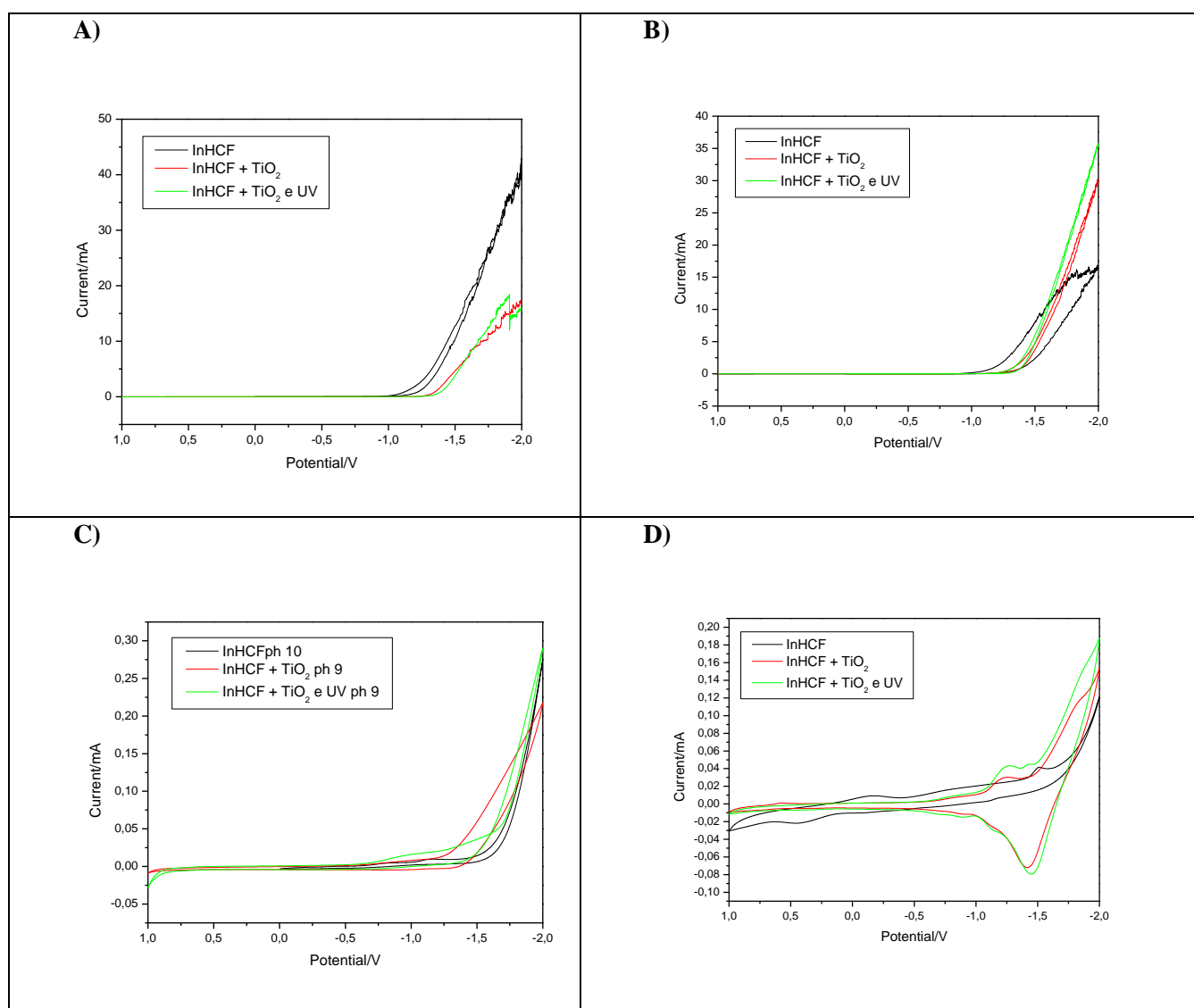
I migliori risultati, ovvero valori di densità di corrente più elevati, si ottengono quando gli elettrodi sono testati in soluzioni di HCl a pH nominale uguale a zero. Questa osservazione è probabilmente dovuta alla più alta concentrazione di ioni idronio presente in soluzione di HCl, che promuove la reazione di riduzione degli ioni idronio.

Come è illustrato nella seguente figura, tra gli elettrodi modificati attraverso deposizione elettrochimica, la performance dell'InHCF verso la reazione di evoluzione dell'idrogeno, HER, risulta essere la migliore poiché la sua densità di corrente è molto elevata rispetto alle altre ottenute.

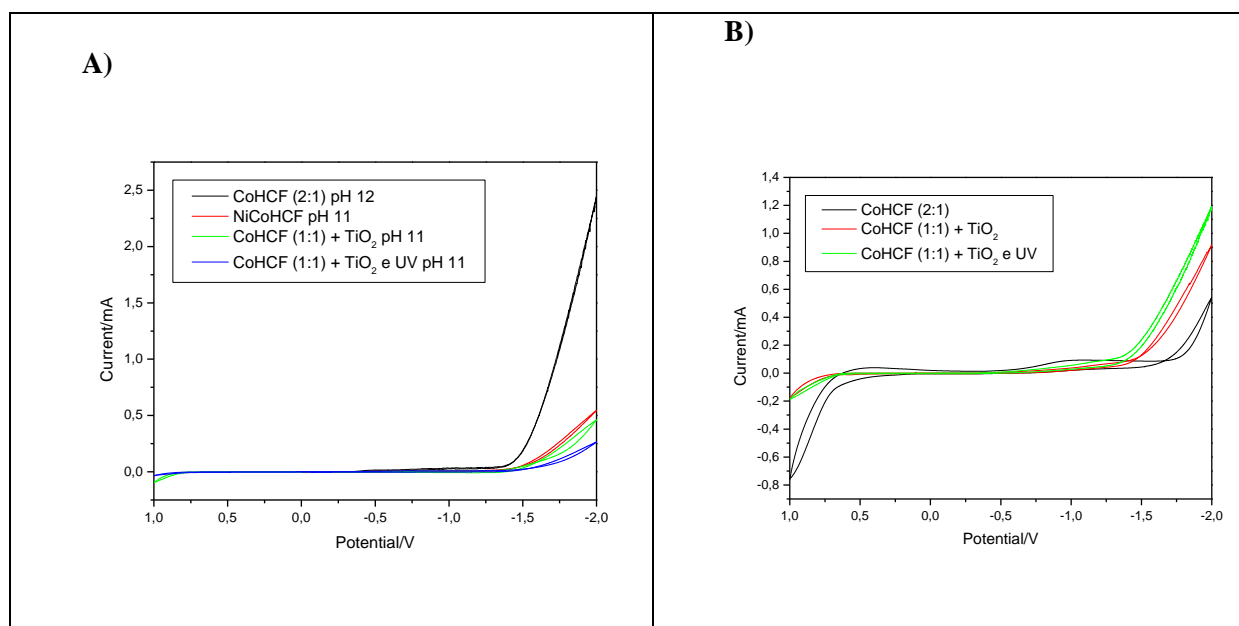
Per quanto riguarda invece gli elettrodi modificati attraverso deposizione chimica, la performance della TiO<sub>2</sub> modificata con InHCF sotto esposizione di luce UV, risulta essere la migliore poiché in questo caso si ottiene la densità di corrente più elevata.

Nel primo caso, l'InHCF viene elettrodepositato sopra lo strato di TiO<sub>2</sub> e nell'evenienza in cui lo spessore risulti troppo elevato, il biossido di titanio potrebbe occupare volumi troppo interni, rischiando di non ricevere la radiazione UV. Nel secondo caso invece la TiO<sub>2</sub> è "immobilizzata" nel film di InHCF, il quale esposto alla radiazione UV, è in grado di catalizzare la reazione di evoluzione dell'idrogeno agendo in modo sinergico con l'InHCF.

**Tabella 5** Studio di InHCF e TiO<sub>2</sub>-InHCF (sintetizzati per via elettrochimica) in soluzioni di HCl a pH 0 A), pH 10 C) e studio di InHCF e TiO<sub>2</sub>-InHCF (sintetizzati per via chimica) in soluzioni di HCl a pH 0 B), pH 10 D).



**Tabella 6** Studio di NiCoHCF, CoHCF e TiO<sub>2</sub>-CoHCF (sintetizzati per via elettrochimica) in soluzioni di HCl a pH 11-12 **A)** e studio di CoHCF e TiO<sub>2</sub>-CoHCF (sintetizzati per via chimica) in soluzioni di HCl a pH 12 **B)**.



**Fig. 53** Sviluppo di idrogeno nella cella elettrochimica durante cronopotenziometria su un elettrodo modificato di glassy carbon.

### **3.5 “Performance study” attraverso cronopotenziometria e confronto tra MHCF puri e TiO<sub>2</sub>-MHCF esposti a radiazione UV come elettrocatalizzatori**

In **Tabella 7 e 8** vengono mostrati i risultati ottenuti misurando la variazione del potenziale in funzione del tempo (applicando un valore di corrente controllato) attraverso cronopotenziometria ed utilizzando elettrodi modificati con InHCF, CoHCF, TiO<sub>2</sub>-InHCF e TiO<sub>2</sub>-CoHCF sia per via chimica che per via elettrochimica in soluzioni a pH nominali acidi (soluzioni di HCl a pH 0) e basici (soluzioni di HCl a pH 9-10-11-12). Questo studio è stato effettuato al fine di testare le performance degli elettrodi modificati con MHCM verso la reazione di evoluzione dell'idrogeno. Il sistema è stato quindi sottoposto ad agitazione magnetica applicando:

- $I = 1.0 \times 10^{-5}$  A
- $I = 2.5 \times 10^{-5}$  A
- $I = 5.0 \times 10^{-5}$  A
- $I = 1.0 \times 10^{-4}$  A
- $I = 2.5 \times 10^{-4}$  A

Dopo ogni prova è stato misurato il pH, il quale rimane costante in entrambi i casi.

Inoltre dopo aver applicato una corrente pari a 0,1 mA nel sistema sottoposto ad agitazione magnetica, si osserva chiaramente la formazione di bollicine all'elettrodo, dovute allo sviluppo di idrogeno.

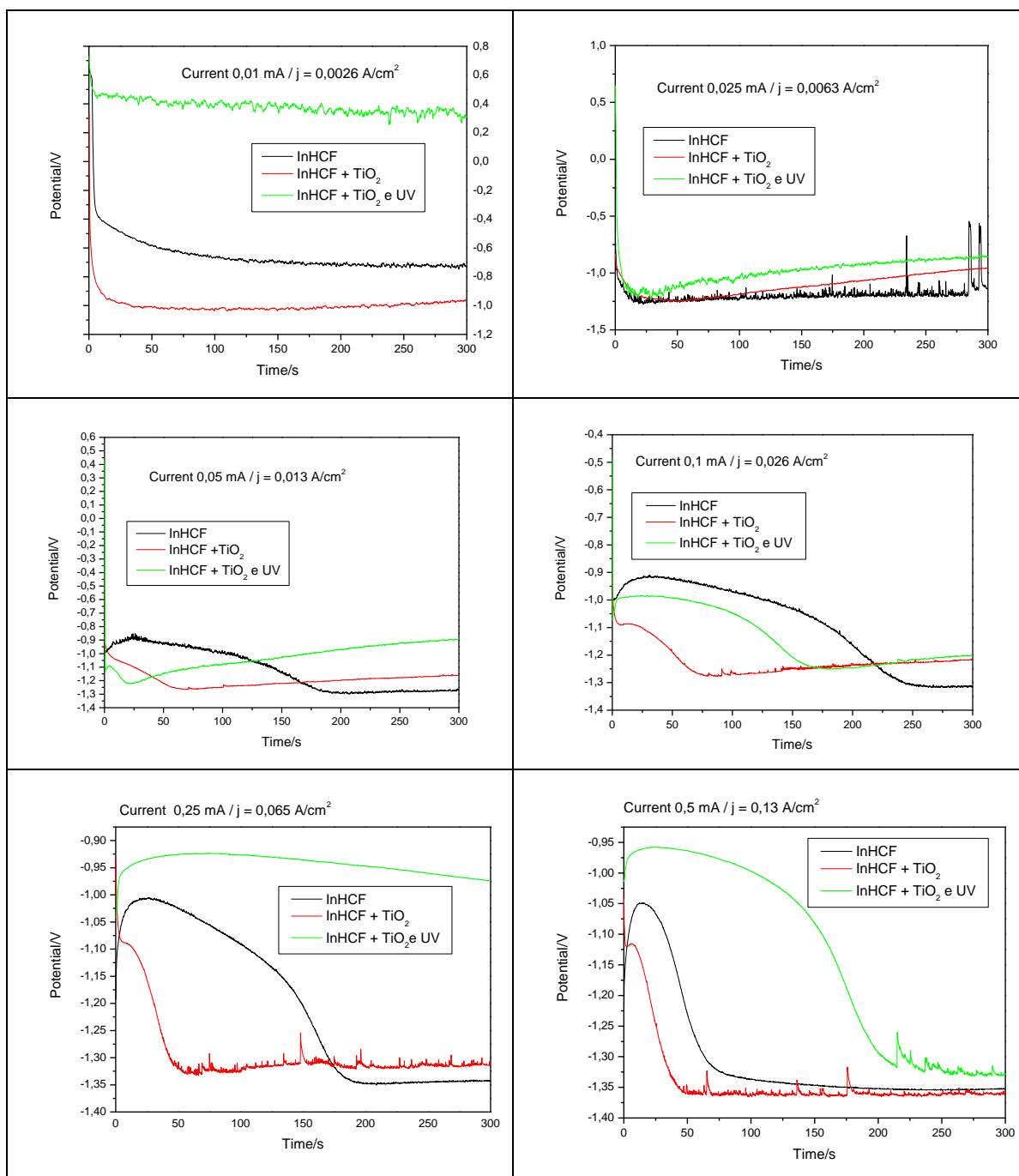
Nella maggior parte dei casi, il potenziale evolve con il tempo verso valori negativi. La presenza di TiO<sub>2</sub> e della radiazione UV sembrano aumentare il valore del potenziale stazionario. [10]

Il potenziale di “onset” per la reazione di evoluzione dell'idrogeno varia notevolmente per gli elettrodi investigati. Tra questi, l'elettrodo modificato con TiO<sub>2</sub>-InHCF esposto a luce UV mostra il minimo “overpotential” affinché la reazione di evoluzione dell'idrogeno abbia luogo. Quindi è di fondamentale importanza sottolineare come l'esposizione ai raggi UV abbia un effetto molto importante nell'attività elettrocatalitica shiftando il potenziale di “onset” rispetto agli altri elettrodi testati, questo fenomeno risulta evidente soprattutto per i composti sintetizzati elettrochimicamente e studiati in soluzioni a pH acidi.

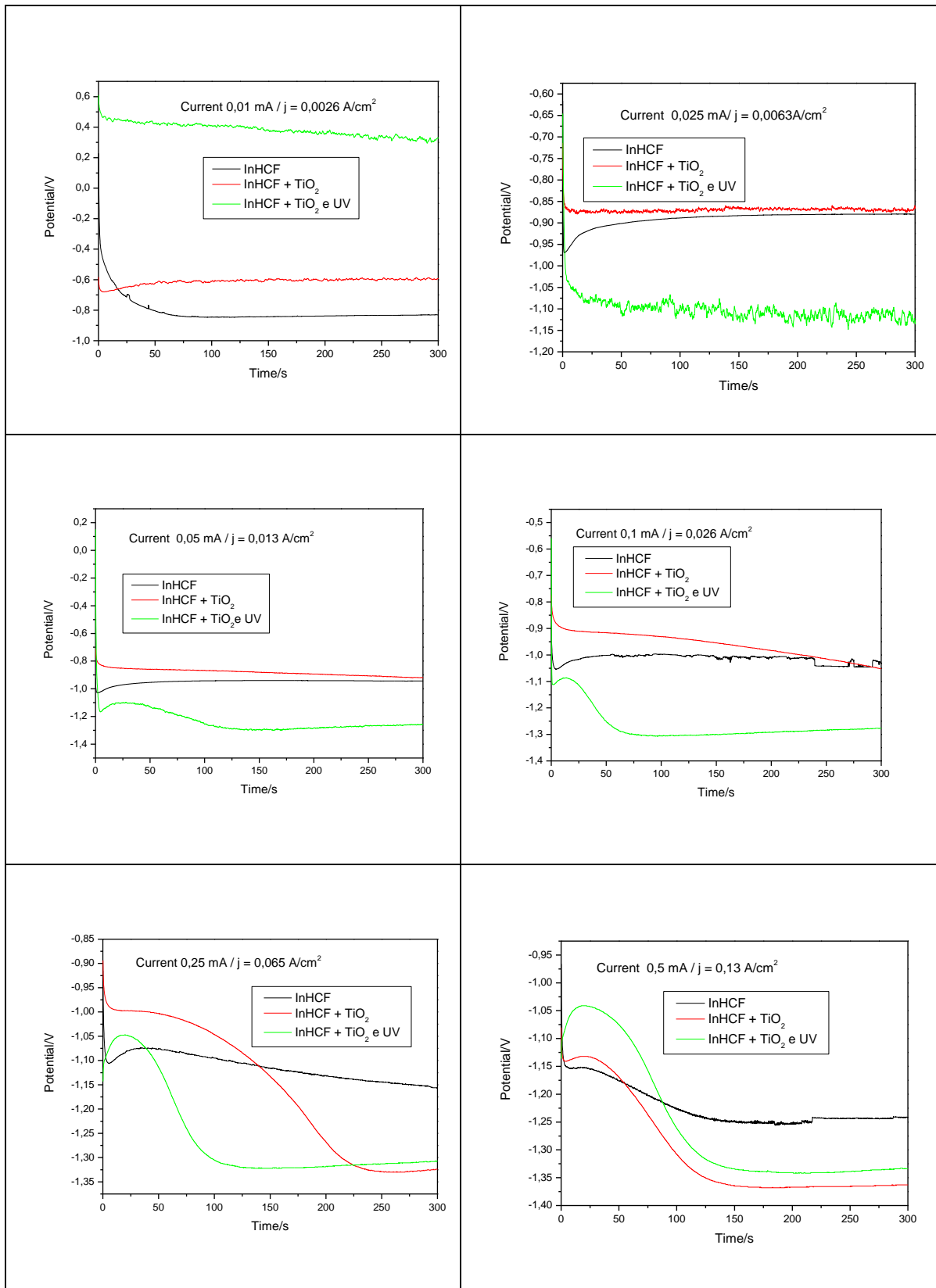
Per quanto riguarda lo studio in soluzioni a pH basici, le migliori performance sono attribuibili all'InHCF, sia sintetizzato per via chimica sia per via elettrochimica, in quanto l'elettrodo di TiO<sub>2</sub> modificato con InHCF non risulta stabile fino a pH 10.

Il CoHCF risulta essere penalizzato dalla sua scarsa stabilità in ambiente acido, la quale presenta una più alta concentrazione di ioni idronio come detto precedentemente.

**Tabella 7** Cronoponteziometrie di InHCF, InHCF+TiO<sub>2</sub> e InHCF+TiO<sub>2</sub> con UV (sintetizzati per via elettrochimica) in soluzione di HCl a pH 0 (current da 0,01 mA a 0,5 mA).

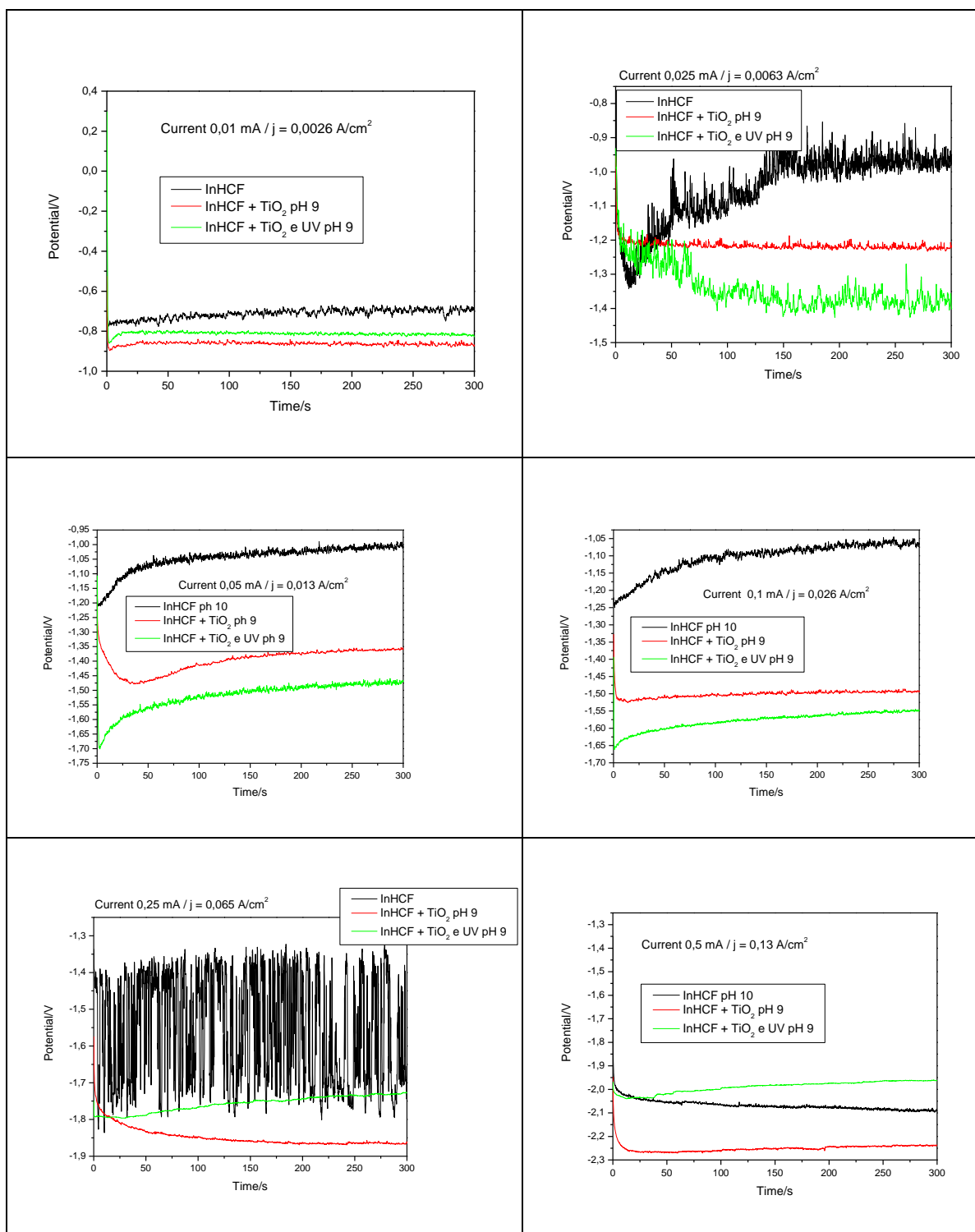


**Tabella 8** Cronoponteziometrie di *InHCF*, *InHCF+TiO<sub>2</sub>* e *InHCF+TiO<sub>2</sub>* con UV (sintetizzati per via chimica) in soluzione di *HCl* a pH 0 (current da 0,01 mA a 0,5 mA).

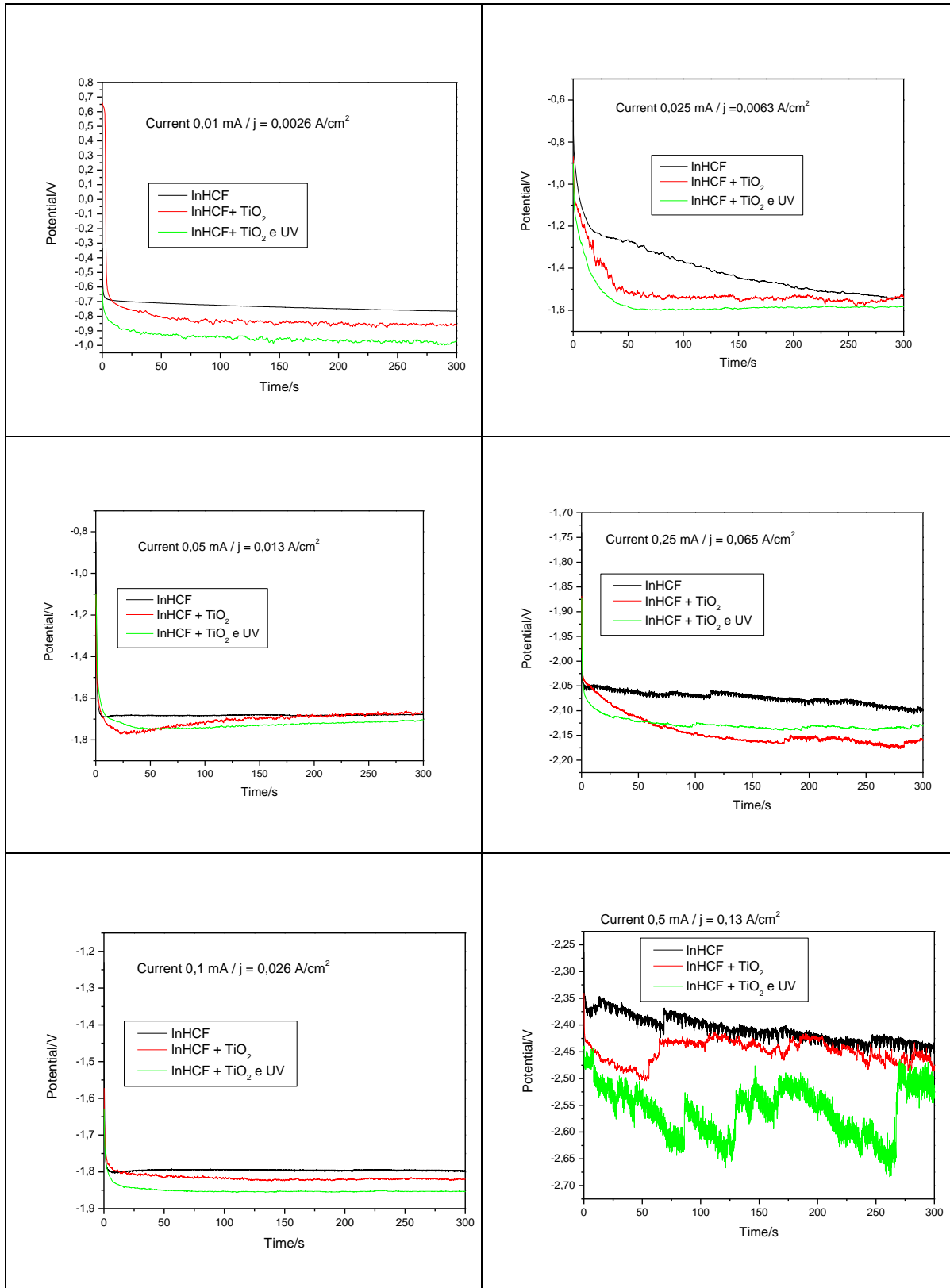




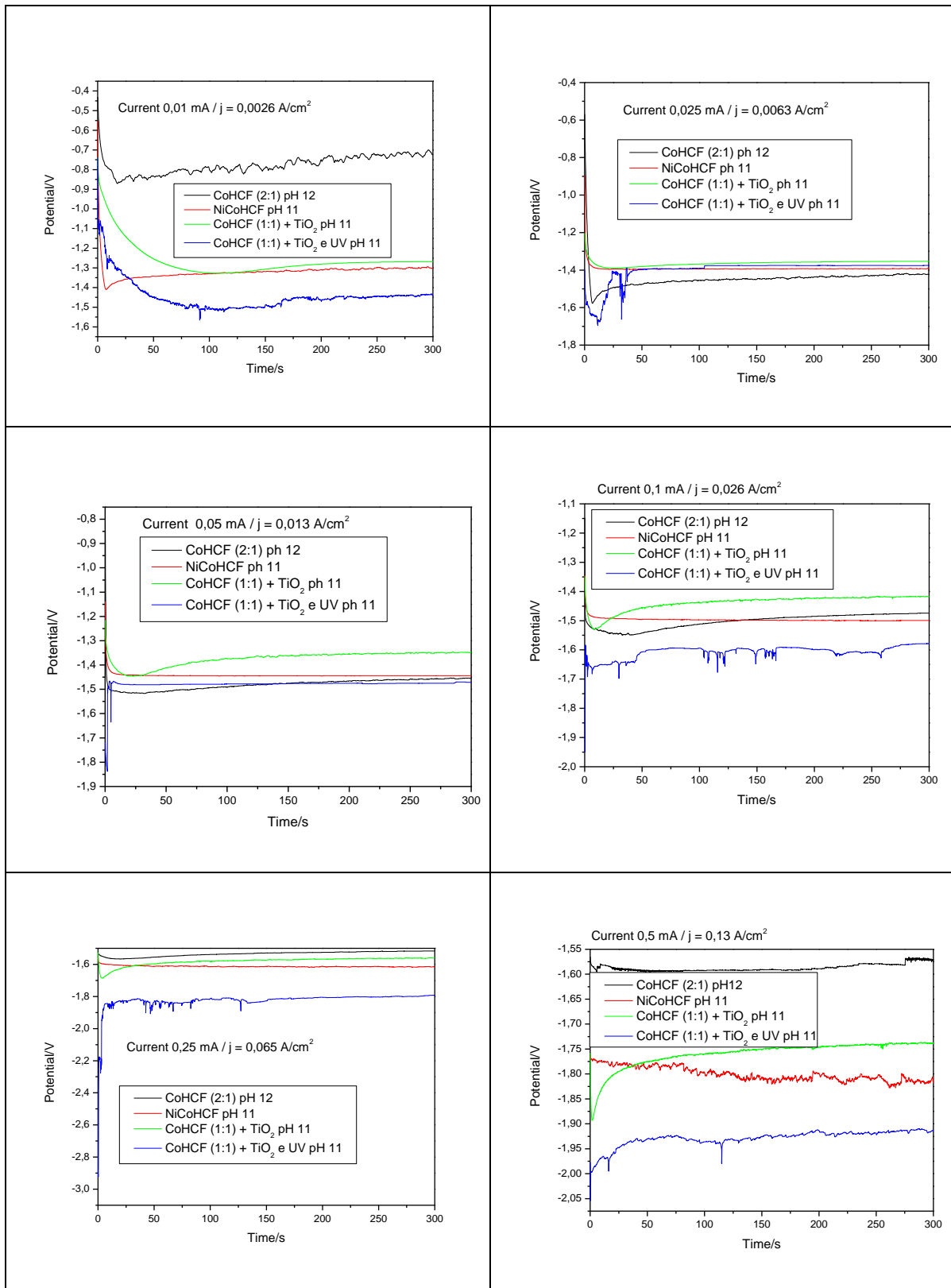
**Tabella 9** Cronoponteziometrie di InHCF, InHCF+TiO<sub>2</sub> e InHCF+TiO<sub>2</sub> con UV (sintetizzati per via elettrochimica) in soluzione di HCl a pH 10 (current da 0,01 mA a 0,5 mA).



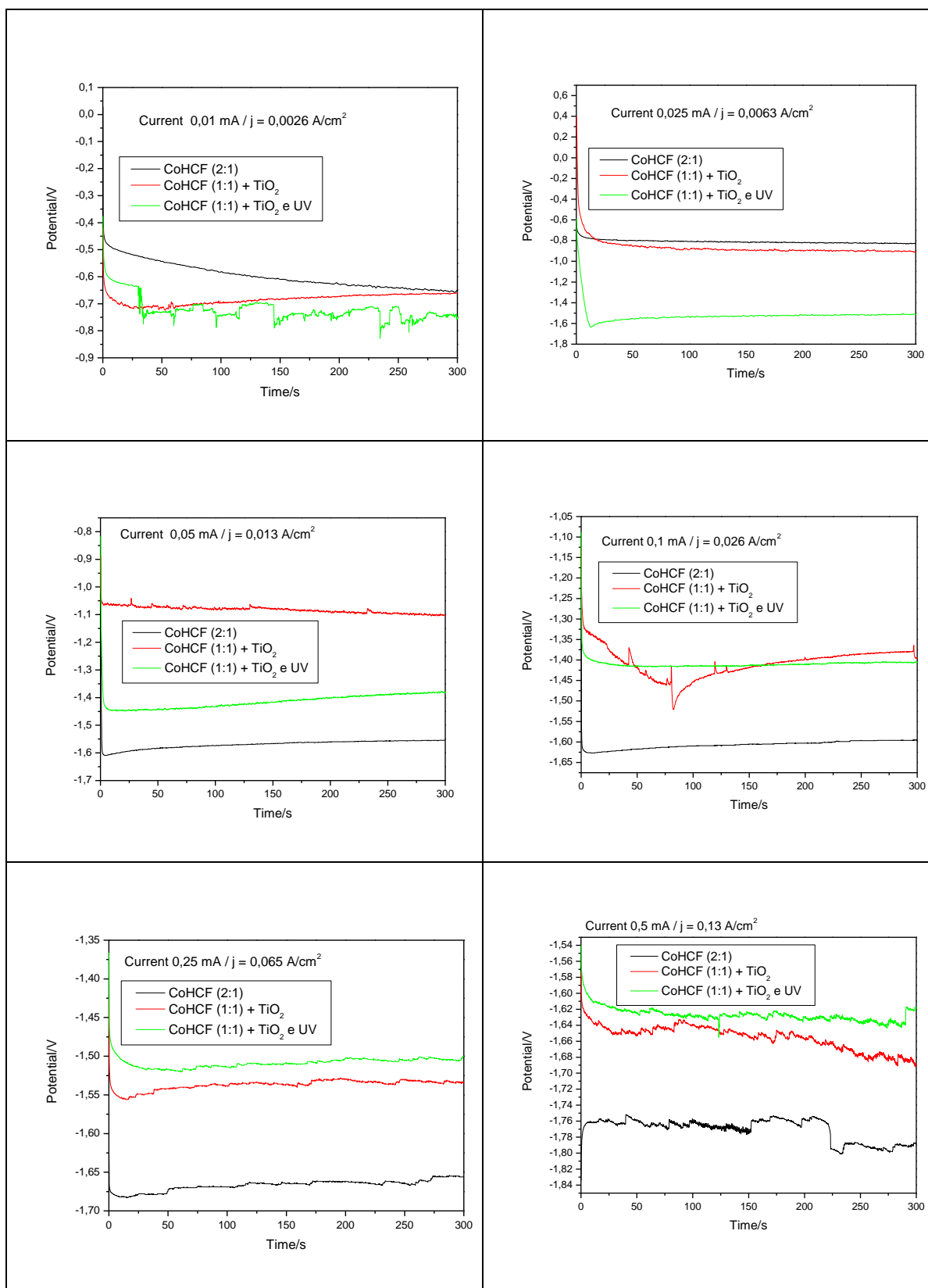
**Tabella 10** Cronoponteziometrie di InHCF, InHCF+TiO<sub>2</sub> e InHCF+TiO<sub>2</sub> con UV (sintetizzati per via chimica) in soluzione di HCl a pH 10 (current da 0,01 mA a 0,5 mA).



**Tabella 11** Cronoponteziometrie di CoHCF, NiCoHCF, CoHCF + TiO<sub>2</sub> con e senza UV (sintetizzati per via elettrochimica) in soluzione di HCl a pH 11-12 (current da 0,01 mA a 0,5 mA).



**Tabella 12** Cronopotenziometrie di CoHCF, CoHCF + TiO<sub>2</sub> con e senza UV (sintetizzati per via chimica) in soluzione di HCl a pH 12 (current da 0,01 mA a 0,5 mA).

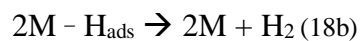
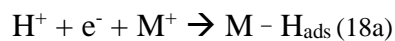


### 3.6 “Tafel plots” e cinetiche della reazione di evoluzione dell'idrogeno

La “Tafel plot” è una tecnica elettrochimica che permette ottenere informazioni di tipo cinetico riguardo la reazione che sta avvenendo nella cella elettrochimica. Nel range di potenziale iniziale è presente una parte simmetrica la cui pendenza è proporzionale alla costante cinetica della reazione (come visto nel paragrafo **1.4.3**).

Le analisi sono state effettuate utilizzando gli elettrodi modificati e studiati in soluzioni di HCl e NaOH a pH differente.

In **Tabella 14-15** sono riportati i “Tafel plot” ottenuti in un range di potenziale compreso tra 0,6 e -0,6 V. Il valore della pendenza di Tafel nella regione relativa ai bassi “overpotentials”, compreso nel range tra 0.3 ed 1.8, indica che la reazione di evoluzione dell'idrogeno, HER segue la sequenza di reazioni:



È quindi verificato che la reazione di evoluzione dell'idrogeno ha inizio con il Volmer step, che coinvolge il legame dell'idrogeno all'elettrodo ad un sito di assorbimento M, ed è completata con uno step di desorbimento che avviene tramite la reazione di Tafel. Quest'ultima rappresenta lo step che determina la velocità.

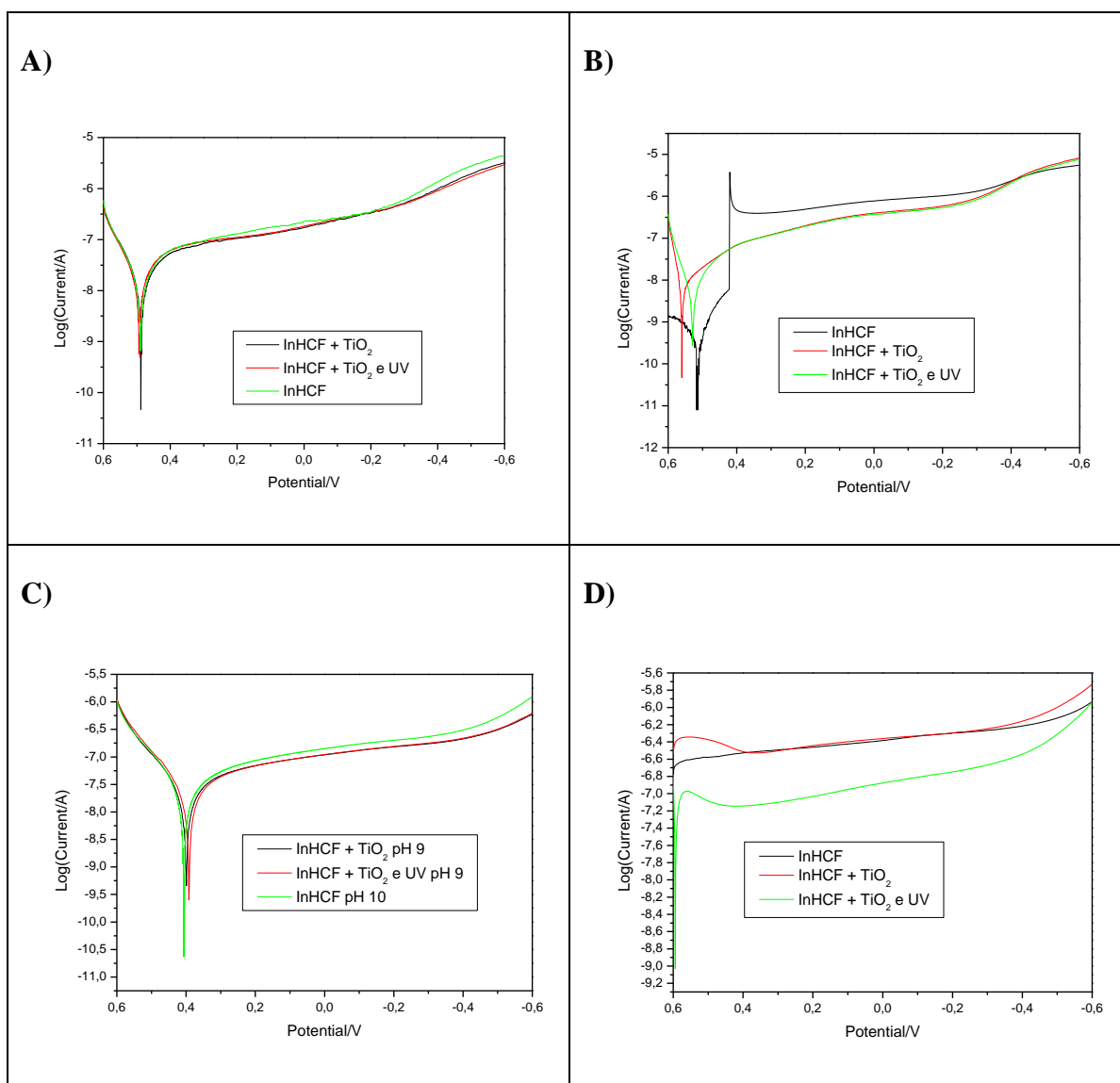
A bassi “overpotentials” la velocità di reazione della HER è controllata dalla diffusione di H<sub>2</sub> dalla superficie.

Solo a più negativi “overpotentials”, la velocità di reazione è controllata dalla ricombinazione di atomi di idrogeno adsorbiti sulla superficie dell'elettrodo, ed il valore della pendenza di Tafel nella regione relativa agli alti “overpotentials”, è compreso nel range tra 2.3 e 5.3. [10]

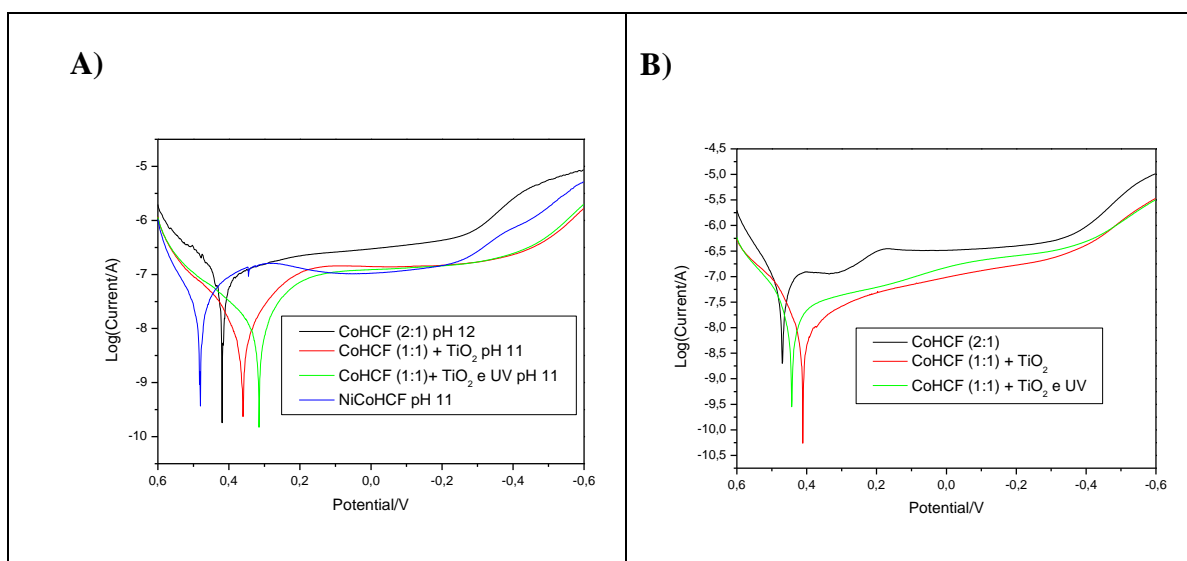
**Tabella 13** Pendenze di Tafel plot.

			(-0,2/-0,4 V)	(-0,45/0,6)
pH 0	InHCF	Sintesi per via elettrochimica	-1,30457	-2,30872
	InHCF -TiO <sub>2</sub>		-1,86281	-2,39547
	InHCF -TiO <sub>2</sub> e UV		-1,61587	-2,45883
	InHCF	Sintesi per via chimica	-1,03514	-2,50576
	InHCF-TiO <sub>2</sub>		-1,82927	-2,35122
	InHCF-TiO <sub>2</sub> e UV		-1,80071	-2,36374
pH 10	InHCF	Sintesi per via elettrochimica	-0,66101	-3,40697
	InHCF-TiO <sub>2</sub>		-0,55722	-2,5287
	InHCF-TiO <sub>2</sub> e UV		-0,60594	-2,65035
	InHCF	Sintesi per via chimica	-0,30735	-2,56539
	InHCF-TiO <sub>2</sub>		-0,45917	-2,3796
	InHCF-TiO <sub>2</sub> e UV		-0,80192	-3,00537
pH 12	CoHCF(2:1)	Sintesi per via elettrochimica	-1,1163	-2,36061
	NiCoHCF		-1,58704	-4,89368
	CoHCF(1:1)-TiO <sub>2</sub>		-0,6029	-5,0108
	CoHCF(1:1)-TiO <sub>2</sub> e UV		-0,71377	-5,35181
	CoHCF(1:1)	Sintesi per via chimica	-0,91289	-5,18081
	CoHCF(1:1)-TiO <sub>2</sub>		-1,30246	-4,8377
	CoHCF(1:1)-TiO <sub>2</sub> e UV		-0,88607	-4,48608

**Tabella 14** Tafel plot di InHCF e TiO<sub>2</sub>-InHCF (sintetizzati per via elettrochimica) in soluzioni di HCl a pH 0 A), pH 10 C) e studio di InHCF e TiO<sub>2</sub>-InHCF (sintetizzati per via chimica) in soluzioni di HCl a pH 0 B), pH 10 D).



**Tabella 15** Tafel plot di NiCoHCF, CoHCF e TiO<sub>2</sub>-CoHCF (sintetizzati per via elettrochimica) in soluzioni di HCl a pH 11-12 **A**) e studio di CoHCF e TiO<sub>2</sub>-CoHCF (sintetizzati per via chimica) in soluzioni di HCl a pH 12 **B**).





## Conclusioni

In questo lavoro di tesi è stata investigata la possibilità di utilizzare composti inorganici a valenza mista, chiamati metallo-esacianoferrati, in particolare cobalto-esacianoferrato (CoHCF) ed indio-esacianoferrato (InHCF), per la produzione elettrochimica di idrogeno.

Elettrodi di glassy carbon (GC) sono stati modificati con metalli esacianoferrati, sia puri che modificati con TiO<sub>2</sub> anatase, e successivamente le loro performance per la produzione elettrocatalitica di idrogeno sono state esaminate con e senza esposizione alla radiazione UV.

La spettroscopia IR e diffrazione di raggi X (XRD) sono tecniche fondamentali per il riconoscimento e l'analisi dei composti sintetizzati e si sono rivelate di fondamentale importanza per confermare l'avvenuta sintesi dei composti desiderati e per studiare la morfologia e la struttura dei campioni di metallo-esacianoferrati sia puri che modificati con TiO<sub>2</sub> anatase. La caratterizzazione elettrochimica è stata eseguita attraverso voltammetria ciclica (CV), cronopotenziometria e "Tafel plot". L'influenza di alcuni parametri, in particolare il pH dell'elettrolita di supporto, sono stati esaminati nel processo di produzione di idrogeno. Gli studi effettuati utilizzando gli elettrodi modificati, evidenziano una elevata stabilità del CoHCF a pH basici e dell'InHCF sia a pH basici che acidi. Inoltre, dalle voltammetrie cicliche effettuate utilizzando l'elettrodo modificato con InHCF, si nota chiaramente come i valori di potenziale di picco siano strettamente correlati al diverso valore di pH della soluzione. Ulteriori studi saranno quindi necessari per determinare un suo possibile utilizzo come elettrodo indicatore di pH.

Per quanto riguarda invece la reazione di evoluzione dell'idrogeno, la migliore performance si ottiene quando l'elettrodo è modificato con TiO<sub>2</sub>-InHCF ed è esposto a luce UV. Valori di densità di corrente elevati, si ottengono quando gli elettrodi sono testati in soluzioni di HCl a pH nominale uguale a zero. Questa osservazione è probabilmente dovuta alla più alta concentrazione di ioni idronio presente in soluzione di HCl, promuovendo la reazione di riduzione degli ioni idronio. L'elettrodo modificato con TiO<sub>2</sub>-InHCF esposto a luce UV mostra anche il minimo "overpotential" affinché la reazione di evoluzione dell'idrogeno abbia luogo. Quindi è di fondamentale importanza sottolineare come l'esposizione ai raggi UV abbia un effetto molto importante nell'attività elettrocatalitica shiftando il potenziale di "onset" rispetto agli altri elettrodi testati, questo fenomeno risulta evidente soprattutto per i composti sintetizzati elettrochimicamente e studiati in soluzioni a pH acidi. Il CoHCF risulta invece essere penalizzato dalla sua scarsa stabilità in ambiente acido.

L'elettrodo proposto mostra diversi vantaggi tra cui un lungo ciclo di vita, basso costo, ottima performance dovuta anche alla struttura estremamente porosa di questi materiali e facilità di preparazione su larga scala, potrebbe quindi essere considerato un candidato ideale per la produzione elettrocatalitica di idrogeno.

Ulteriori studi saranno mirati ad aumentare la superficie dell'elettrodo, utilizzando per esempio elettrodi RVC (reticulated vitreous carbon) in modo da ottenere performance più elevate per la reazione di evoluzione dell'idrogeno, HER, e quindi un conseguente incremento della sua produzione. Inoltre sarà di fondamentale importanza lo sviluppo e l'ottimizzazione dell'aspetto più strettamente applicativo ed ingegneristico legato alla produzione elettrocatalitica di idrogeno attraverso sistemi fotocatalitici eterogenei.

## Bibliografia

### Articoli:

- [1] “How solar energy and electrochemical technologies may help developing countries and the environment” (S. Marini, C. Strada, M. Villa, M. Berrettoni, T. Zerlia)
- [2] “Advanced alkaline water electrolysis”(Stefania Marini, Paolo Salvi, Paolo Nelli, Rachele Pesenti, Marco Villa, Mario Berrettoni, Giovanni Zingari, Yohannes Kiros)
- [3] “Hydrogen Production over Titania-Based Photocatalysts” (Dennis Y. C. Leung, Xianliang Fu, Cuifang Wang, Meng Ni, Michael K. H. Leung, Xuxu Wang and Xianzhi Fu)
- [4] “Sustainable practices: Solar hydrogen fuel and education program on sustainable energy systems”(Janusz Nowotny, Tadeusz Bak, Dewei Chu, Sebastian Fiechter, Graeme E. Murch, T. Nejat Veziroglu)
- [5] “Study of charge transport processes in Prussian-blue film modified electrodes”(V.V. Kondratiev, A.V. Tikhomirova, V.V. Malev)
- [6] “Electrochemical behavior of Inhcf in alkali metal electrolytes” (Michela Ciabocco, Mario Berrettoni, Silvia Zamponi, James A. Cox, Stefania Marini)
- [7] “Fast and Persistent Electrocatalytic Water Oxidation by Co–Fe Prussian Blue Coordination Polymers”(Sara Pintado, Sara Goberna-Ferron, Eduardo C. Escudero-Adàn, Jose Ramon Galà n-Mascaròs)
- [8] “Hybrid Metal Cyanometallates: Electrochemical Charging and Spectrochemical Identity of Heteronuclear Nickel/Cobalt Hexacyanoferrate “ (Pawel J. Kulesza, Marcin A. Malik, Jolanta Skorek, Krzysztof Miecznikowski, Silvia Zamponi, Mario Berrettoni, Marco Giorgetti, Roberto Marassi)
- [9] “Physicochemical characterization of metal hexacyanometallate–TiO<sub>2</sub> composite materials”(Mario Berrettoni, Michela Ciabocco, Marzia Fantauzzi, Marco Giorgetti, Antonella Rosside, Eugenio Caponetti)
- [10] “Electrochemical preparation of a novel, effective and low cost catalytic surface for hydrogen evolution reaction”(B. Habibia, M.H. Pournaghi-Azar, H. Razmia, H. Abdolmohammad-Zadeh)

**Libri:**

- “Electrochemistry. Principles, methods and application” (Christopher M. A. Brett and Ana Maria Oliveira Brett)
- “Chimica analitica quantitativa” (Daniel C. Harris)
- “ELECTROCHEMICAL METHODS Fundamentals and Applications” (Allen J. Bard Larry R. Faulkner).

## Ringraziamenti

Questa tesi è il prodotto di una collaborazione profonda fra me, il prof. Mario Berrettoni e la dott.ssa Michela Ciabocco. Prof Berrettoni e Michela vi ringrazio per la fiducia e l'aiuto. Vi ringrazio per questo bellissimo progetto che mi avete affidato. Grazie prof. Berrettoni per il tempo dedicatomi e per la pazienza. Grazie Michela per la tua conoscenza, per la tua generosità e per la tua gran dote di porgere sempre una mano.

Ringrazio i miei amici che mi hanno aiutato ad andare avanti e a superare gli ostacoli che la vita mi ha posto durante il cammino. Grazie Elena e Elio per aver condiviso con me questo percorso difficile, grazie per avermi aiutata con sorrisi e abbracci a rialzarmi e a superare gli "esami" della vita. La cosa davvero meravigliosa di questa laurea magistrale siete stati voi.

Grazie a Lorenza, Camilla e Nicole per avermi ascoltata e capita anche quando la mia testardaggine non se lo meritava.

Grazie alla mia famiglia, che mi dà la gioia di vivere di cui ogni persona avrebbe bisogno.

Grazie papà per i tuoi sorrisi, i tuoi baci e il tuo spronarmi a migliorare sempre.

Grazie mamma per i tuoi consigli e la tua premura.

Grazie Rachele per la nostra complicità e per la tua protezione.

Grazie Paolo per le risate e gli scherzi.

Grazie a tutti coloro che mi sono stati vicino, nel bene e nel male.