
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

Sintesi e caratterizzazione di $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) per applicazioni in fotoelettrocatalisi

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Andrea Bartoletti

RELATORE

Chiar.mo Prof. Stefania Albonetti

CORRELATORE

Dott.ssa. Angela Gondolini

Dott.ssa. Alessandra Sanson

Anno Accademico 2019-2020

Parole chiave:

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

Combustibili solari

Fotoelettrocatalisi

Utilizzo di CO_2

Serigrafia

INDICE

CAPITOLO 1 – INTRODUZIONE

- 1.1 Conversione dell'energia solare in energia elettrica
- 1.2 Conversione dell'energia solare in legami chimici: produzione di combustibili solari
 - 1.2.1 Tecnologie di produzione di combustibili solari
 - 1.2.2 Materiali per la produzione di combustibili solari
 - 1.2.3 Uso di perovskiti come fotocatalizzatori nella produzione di combustibili solari
- 1.3 Proprietà del calcio rame titanato $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO)
 - 1.3.1 Metodi di sintesi del CCTO
 - 1.3.2 Doping di CCTO

CAPITOLO 2 – PARTE SPERIMENTALE

- 2.1 Introduzione
- 2.2 Sintesi e preparazione di polveri
 - 2.2.1 Sintesi sol- gel
 - 2.2.2 Sintesi sol gel combustion
- 2.3 Produzione di elettrodi per deposizione serigrafica
- 2.4 Metodi di caratterizzazione
 - 2.4.1 Diffrazione a raggi X (XRD)
 - 2.4.2 Spettroscopia Raman
 - 2.4.3 Analisi BET
 - 2.4.4 Analisi SEM
 - 2.4.5 Analisi profilometrica
 - 2.4.6 Analisi ICP
 - 2.4.7 Calcolo del band gap
 - 2.4.8 Spettroscopia infrarossa
 - 2.4.9 Voltammetria ciclica
 - 2.4.10 Spettroscopia d'impedenza
 - 2.4.11 Analisi Mott-Schottky
- 2.5 Prove funzionali
 - 2.5.1 Test fotocatalitici

- 2.5.2 Voltammetria a scansione lineare (LSV)
- 2.5.3 Crono-amperometria
- 2.5.4 Cromatografia liquida ad alta prestazione (HPLC)

BIBLIOGRAFIA

CAPITOLO 3 – RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1 Polveri a base di CCTO

- 3.1.1 Caratterizzazione morfologica e strutturale
- 3.1.2 Misura delle proprietà ottiche
- 3.1.3 Test fotochimici

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

- 3.2.1 Caratterizzazione morfologica e strutturale
- 3.2.2 Misura delle proprietà ottiche
- 3.2.3 Test in fotochimici

3.3 Polvere a base di CCTO con struttura difettiva

- 3.3.1 Caratterizzazione morfologica e strutturale
- 3.3.2 Misura delle proprietà ottiche
- 3.3.3 Test fotochimici

3.4 Macinazione delle polveri prodotte tramite sintesi sol gel

- 3.4.1. Caratterizzazione morfologica e strutturale
- 3.4.2. Misura delle proprietà ottiche
- 3.4.3. Test fotochimici

3.5 Elettrodi prodotti per deposizione serigrafica

- 3.5.1 Caratterizzazione morfologica e strutturale
- 3.5.2 Misura delle proprietà ottiche
- 3.5.3 Caratterizzazione elettrochimica
- 3.5.4 Test in cella fotoelettrochimica (PEC)

CAPITOLO 4 – CONCLUSIONI

BIBLIOGRAFIA

ABSTRACT

A promising strategy to mitigate both the energy crisis and global warming is the development of solar fuels and chemicals using as feedstock CO₂ in combination with simple molecules such as water. This process stores the solar energy into chemical bonds, leading to a carbon-neutral approach of fuels and chemicals production. Aim of this thesis was the synthesis and characterization of CaCu₃Ti₄O₁₂ (CCTO)- based compounds to be used as visible light photocatalyst for CO₂ to chemical conversion. Different compositions were produced doping CCTO with increasing concentration of iron into the perovskite's A site in order to identify the materials with the highest photo- and photoelectrocatalytic properties. The most promising compositions were used to produce photoelectrodes by screen printing that were characterized by linear and cyclic voltammetry, impedance spectroscopy and Mott-Schottky analysis to evaluate the electrical conductivity and calculate the flat band potential and the number of charge carriers in the samples. The photoelectrodes were then tested in a photoelectrochemical (PEC) cell for the conversion of CO₂ into fuel and chemicals. The results obtained confirm that CCTO-based materials can be considered promising materials for carbon dioxide photo-electrochemical reduction.

SCOPO DELLA TESI

Nelle ultime decine di anni il consumo energetico è cresciuto incessantemente e al giorno d'oggi quasi la totalità dell'energia prodotta a livello globale deriva da combustibili fossili prodotti dall'industria petrolchimica. Questi composti risultano facilmente trasportabili e con elevata resa energetica, ma il loro utilizzo massiccio ha portato all'impoverimento delle maggiori riserve fossili esistenti sul pianeta. Inoltre, l'utilizzo di questi combustibili porta al rilascio in atmosfera di elevate quantità di gas serra (come la CO₂) che favoriscono il riscaldamento globale, e un livello di inquinamento mai raggiunto prima. Risulta quindi di fondamentale importanza trovare nuovi metodi per la produzione dell'energia da fonti rinnovabili e con un basso impatto ambientale. Una delle alternative più promettenti riguarda la produzione di combustibili solari, ovvero composti chimici prodotti dall'attivazione ad opera della luce solare di molecole come acqua e anidride carbonica presenti in atmosfera, che possono essere poi immagazzinati ed utilizzati al bisogno. È necessario però studiare materiali che siano in grado di convertire efficacemente l'energia solare e potenzialmente siano formati da elementi non critici. In questo lavoro di tesi sono state studiate le proprietà fotocatalitiche e foto-elettrocatalitiche della perovskite doppia CaCu₃Ti₄O₁₂ (CCTO), per valutare la possibilità di utilizzare questo materiale per la produzione di combustibili solari. Inizialmente sono stati presi in considerazione due metodi di sintesi per cercare di ottenere la fase pura alla più bassa temperatura possibile. Identificate le migliori condizioni di sintesi, sono stati prodotti composti drogati ferro (III) per valutare l'effetto della composizione sulle proprietà ottiche ed elettroniche dei campioni. Vista la bassa area superficiale dei campioni sintetizzati è stato effettuato un trattamento di macinazione ad alta energia in mulino planetario in modo da diminuire la dimensione delle polveri, e renderle più attive fotocataliticamente e più facilmente applicabili su substrati per la produzione di elettrodi. Tutti i campioni sono stati accuratamente caratterizzati in termini di XRD, Raman, BET, SEM, ICP-AES, calcolo del band gap e prove di degradazione fotocatalitica di un colorante modello, la rodamina B. Infine, sono stati prodotti inchiostri dei campioni più performanti che sono stati depositati tramite serigrafia su substrati di vetro conduttivo (FTO) per produrre foto-elettrodi di lavoro da

utilizzare in cella foto-elettrochimica. Gli elettrodi sono stati caratterizzati dal punto di vista elettrochimico e foto-elettrochimico ed anche testati nelle reazioni di ossidazione dell'acqua e di riduzione dell'anidride carbonica, reazioni chiave per l'applicazione d'interesse, e sono stati poi utilizzati in una cella PEC per la produzione di combustibili solari. I campioni testati sono risultati essere in grado di effettuare reazioni di ossidazione dell'acqua e di riduzione dell'anidride carbonica ad acido ossalico, seppur con una bassa resa.

CAPITOLO 1 – INTRODUZIONE

L'aumento della domanda energetica necessaria a far fronte alle esigenze dello sviluppo economico mondiale, la necessità di utilizzo di energia meno inquinante e l'esaurimento delle risorse energetiche non rinnovabili, hanno portato allo sviluppo di nuove tecnologie per la produzione di energia da fonti rinnovabili come la conversione di energia solare in elettricità o carburanti (combustibili solari). La luce solare è un'abbondante fonte di energia rinnovabile. Circa 10^5 TW di luce vengono irradiati ogni anno sulla superficie terrestre: solo 1,2 ore di luce solare potrebbero soddisfare il consumo globale di energia per un anno intero ^[1]. Tuttavia, l'energia solare così com'è non è utilizzabile ma per essere sfruttata deve essere convertita in forme di energia come calore, elettricità o carburanti. La conversione dell'energia solare in calore risulta semplice ma pone diversi problemi legati per esempio al trasporto e i costi elevati per le apparecchiature, mentre la trasformazione in energia elettrica o carburanti risulta più appetibile ma complessa o, come nel caso di carburanti, attualmente poco efficiente. I processi legati a queste conversioni non riescono infatti ad assorbire completamente lo spettro solare, ed è quindi necessario individuare o ingegnerizzare i materiali in grado di interagire con la radiazione solare con la massima efficienza possibile (nel caso della conversione fotovoltaica la massima efficienza teorica di conversione è del 33%). Inoltre, la luce solare ha una natura diffusa e discontinua, ed è diluita sulla superficie terrestre. Fino ad oggi le tecnologie più affermate prevedono la conversione dell'energia solare in energia elettrica (fotovoltaico), ma l'attenzione si sta spostando sempre più verso la conversione in combustibili solari in quanto immagazzinare energia sottoforma di legami chimici risulta essere la maniera più comoda per conservare, trasportare ed utilizzare l'energia. In questo ambito è di fondamentale importanza produrre combustibili solari da fonti rinnovabili e largamente disponibili in natura, come acqua e anidride carbonica, per avere un approvvigionamento energetico realmente sostenibile. In conclusione, la quantità di energia ottenibile dalla radiazione solare media che colpisce la terra dipende dalla capacità di costruire dispositivi efficienti, stabili, ecologici ed economicamente sostenibili per la conversione e lo stoccaggio dell'energia usando materiali abbondantemente presenti sulla terra ^[2].

1.1. Conversione dell'energia solare in energia elettrica

La prima tecnologia per la produzione di energia elettrica dall'energia solare messa a punto è quella fotovoltaica. La maggior parte dei dispositivi fotovoltaici presenti in commercio sono costituiti dal medesimo materiale basandosi sull'effetto fotoelettrico, quindi sulla separazione di carica foto-indotta alla giunzione p-n tra due lastre di silicio dopate appositamente in forma mono- o policristallina. Il successo dei pannelli di silicio cristallino è dovuto ad una serie di peculiari vantaggi, come l'elevata efficienza (15-22%), bassa tossicità, abbondanza dei materiali di partenza ed elevata produzione di energia su larga scala (circa 1TW). Inoltre, questa tecnologia presenta altri vantaggi, come il costo relativamente basso di manutenzione, l'elevato tempo di vita e la facilità di installazione anche in aree poco accessibili. Sistemi più efficienti sono stati sviluppati attraverso la tecnologia del film sottile che utilizza materiali come CdTe/CdS o CGIS(Cu,Ga,In,Se)/CdS. Accanto a queste tecnologie, caratterizzate da alta efficienza ma anche da processi di produzione ad alto impatto ambientale e presenza di elementi rari, sono state sviluppate altre tecnologie a minor impatto ambientale come le DSSC (Dye-sensitized solar cells). Il meccanismo di funzionamento di questi sistemi è simile a quello della fotosintesi clorofilliana condotta dalle piante ed è descritto in Figura 1.1. Un colorante viene depositato su di un semiconduttore (tipicamente TiO_2) collegato ad un anodo di platino, i due elettrodi sono messi in contatto da una soluzione elettrolitica: i fotoni della luce solare vengono assorbiti dal colorante della cella portandolo ad uno stato eccitato da cui un elettrone può fluire direttamente nella banda di conduzione del semiconduttore e da lì diffondere

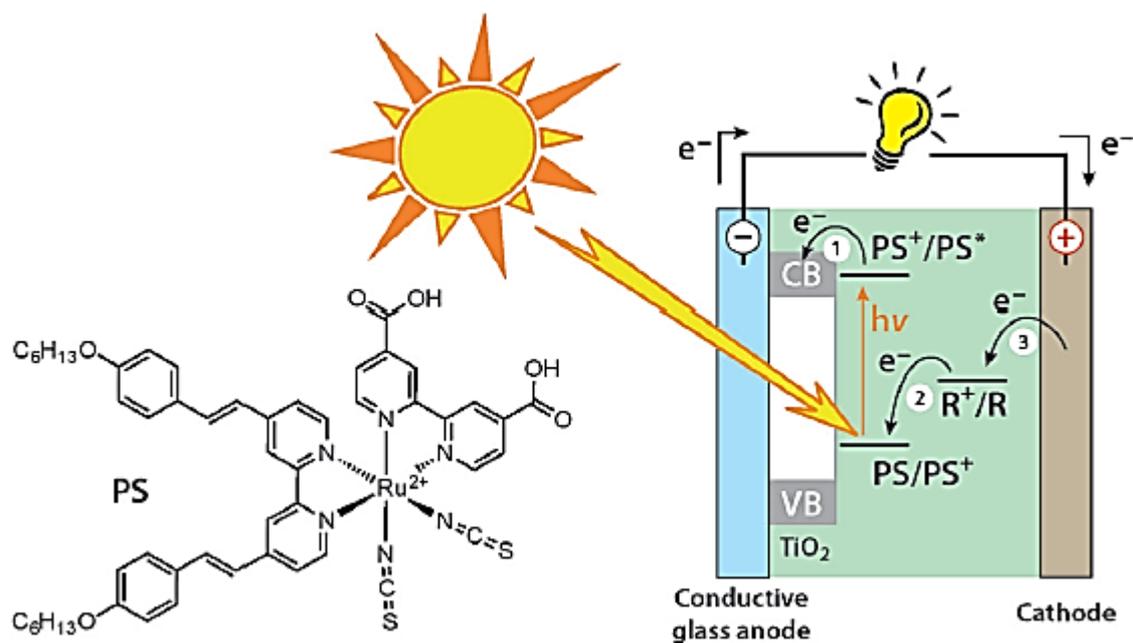
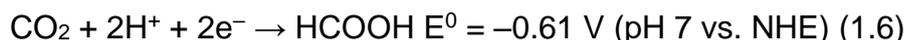
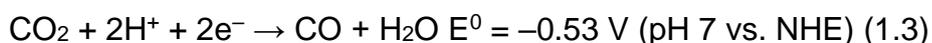
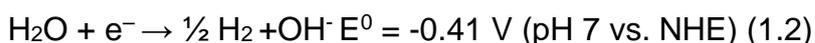
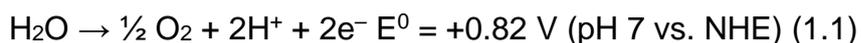


Figura 1.1: Principio di funzionamento di una DSSC (dye-sensitized solar cell); PS è un fotosensitizzatore (colorante a base di un complesso di Ru-oligopiridina) e R rappresenta la specie redox dell'elettrolita [2].

verso l'anodo, mentre il colorante torna allo stato fondamentale utilizzando un elettrone della soluzione elettrolitica. Questi sistemi rispetto ai tradizionali pannelli fotovoltaici, possono essere prodotti a partire da materiali e processi a basso costo, presentano un'elevata facilità di integrazione in edifici e buone performance anche senza un'illuminazione diretta, tuttavia la bassa efficienza ottenuta fin ora con questi sistemi ($11.9 \pm 0.4\%$ a 25°C con una cella di 1 cm^2 di superficie) e soprattutto la bassa stabilità dei componenti rende queste tecnologie ancora non competitive rispetto al tradizionale fotovoltaico. Negli ultimi anni sono state studiate anche altre tecnologie fotovoltaiche, che prevedono l'utilizzo di materiali perovskitici, estremamente efficienti, ma con grossi problemi di stabilità, o la fabbricazione di concentratori solari in posti come i deserti, in grado di convogliare elevate quantità di energia utilizzando appositi specchi (minor materiale richiesto per la conversione di energia) [2].

1.2. Conversione di energia solare in legami chimici: produzione di combustibili solari.

Generalmente parlando, un carburante è un riducente chimico che può essere trasportato, immagazzinato e usato al bisogno attraverso una reazione con l'ossigeno dell'aria con conseguente rilascio di energia. L'immagazzinamento di energia solare sottoforma di legami chimici è una soluzione più pratica rispetto alla conversione diretta in energia elettrica, ed è come la natura immagazzina l'energia da milioni di anni. Gli scienziati, da qualche decennio a questa parte stanno quindi studiando soluzioni per sfruttare la luce del sole a tale scopo, in particolare rivolte a combinare reazioni di scissione di molecole d'acqua per formare idrogeno e ossigeno molecolare (equazione 1.1 e 1.2) con riduzione di molecole di anidride carbonica in prodotti di maggiore interesse quali metano, metanolo, etanolo, ecc (equazioni 1.3,1.4,1.5,1.6).



Da un punto di vista termodinamico, le reazioni dirette di scissione dell'acqua e riduzione della CO₂ ad opera della luce del sole non sono possibili, in quanto gli spettri di assorbimento delle molecole non coincidono con lo spettro di assorbimento della luce solare, ed è quindi necessario catalizzare queste reazioni con opportuni materiali fotosensibili. Al giorno d'oggi l'interesse è quello di riuscire a trovare materiali in grado di effettuare reazioni di ossidazione dell'acqua (equazione 1.1) per fotogenerare protoni che possano ridurre molecole di anidride carbonica e formare combustibili solari.

1.2.1. Tecnologie di produzione di combustibili solari.

La produzione di combustibili solari può avvenire principalmente in tre modi:

- 1) Sfruttando la sola radiazione solare in opportuni sistemi fotochimici;
- 2) Utilizzando la radiazione solare e applicando un potenziale esterno in opportune celle foto-elettrochimiche (PEC);
- 3) Sfruttando una cella elettrochimica alimentata da un sistema fotovoltaico (PV-assistito).

I sistemi fotochimici sono i dispositivi più semplici in quanto costituiti da una sospensione di particelle di foto-catalizzatore in una soluzione acquosa saturata di anidride carbonica, che viene irradiata dalla luce solare (Figura 1.2.).

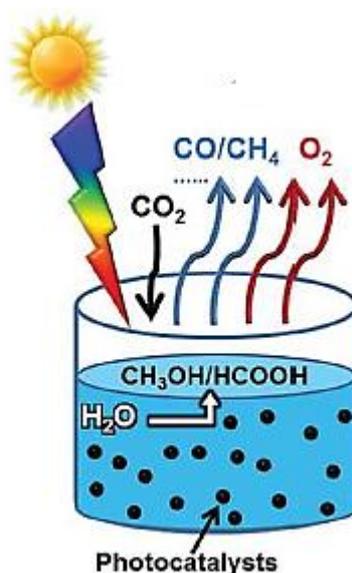


Figura 1.2: Rappresentazione di una cella fotochimica per la contemporanea riduzione dell'anidride carbonica e ossidazione dell'acqua ^[3].

Entrambe le reazioni di ossidazione dell'acqua e riduzione dell'anidride carbonica avvengono sulla superficie delle particelle (a seconda dei materiali, quindi del band gap, si utilizza uno o più catalizzatori per effettuare le reazioni d'interesse) portando ad una miscela dei prodotti finali. Per evitare che questi vengano ri-ossidati dalle lacune elettroniche fotogenerate è necessario inserire una sostanza sacrificale che viene ossidata preferenzialmente al posto dei prodotti d'interesse. Questa tecnologia risulta utile in studi di laboratorio ma poco applicabile a livello industriale.

Una soluzione più promettente risulta quella di utilizzare celle PEC per la produzione di combustibili solari. In questo caso il materiale foto attivo viene depositato su un substrato conduttore ed utilizzato come elettrodo di lavoro in una cella a tre elettrodi insieme ad un contro elettrodo (un semplice elettrodo metallico o costituito da un materiale foto sensibile) e un elettrodo di riferimento. È possibile quindi realizzare una cella PEC in cui un solo foto-elettrodo (anodo o catodo) sia attivo oppure entrambi (per aumentare l'efficienza del sistema). La cella è costituita da due comparti contenenti una soluzione elettrolitica di acqua saturata di anidride carbonica, separati da una membrana di scambio protonico, in cui avvengono le due semi reazioni separatamente. È possibile applicare un potenziale esterno in grado di aumentare l'efficienza del processo (aumenta la separazione di carica). In Figura 1.3 è possibile osservare una rappresentazione schematica di una cella PEC con singolo foto-elettrodo attivo (catodo).

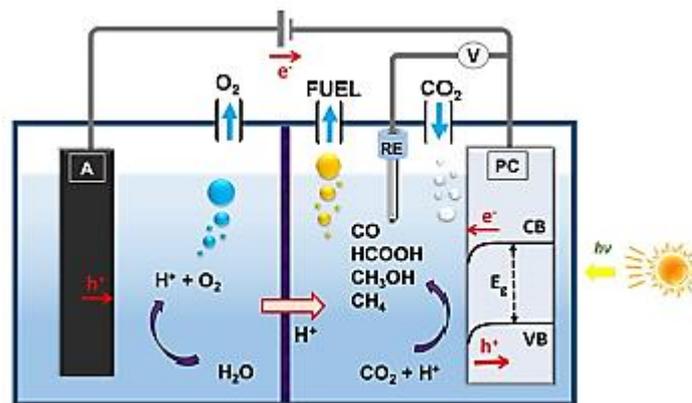


Figura 1.3: Rappresentazione di una cella foto-elettrochimica per la produzione di solar fuel costituita da un fotocatodo come materiale foto sensibile [3].

Un' altro metodo per produrre combustibili solari è quello che prevede l'utilizzo di una cella elettrochimica assistita da un carico esterno prodotto da rinnovabili (PV-assistita) per fornire l'energia necessaria alla conduzione delle reazioni d'interesse. Questa tecnologia risulta al momento essere la più efficiente, ma l'elevato numero di componenti e connessioni elettriche necessarie al corretto funzionamento del dispositivo, oltre alla difficoltà di assemblare i vari componenti, rendono questa soluzione poco vantaggiosa economicamente.

1.2.2. Materiali per la produzione di combustibili solari.

I materiali utilizzati per la produzione di combustibili solari devono essere in grado di interagire con la radiazione solare, e quindi si tratta di semiconduttori aventi un band gap tale per cui la luce del sole, promuove un elettrone dalla banda di valenza a quella di conduzione con conseguente formazione di una lacuna elettronica nella banda di valenza. Le cariche foto generate possono quindi ricombinarsi, generando calore, o migrare sulla superficie del materiale ed effettuare reazioni redox. In generale il processo produzione di combustibili solari prevede tre passaggi fondamentali:

- I fotoni incidono sulla superficie del foto-catalizzatore generando coppie di elettroni e lacune elettroniche;
- Le cariche migrano separatamente sulla superficie del semiconduttore (meccanismo in competizione con la ricombinazione delle cariche);
- Gli elettroni foto generati effettuano reazioni di riduzione dell'anidride carbonica mentre le lacune elettroniche ossidano le molecole d'acqua (la reazione di evoluzione di idrogeno compete con la riduzione della CO₂ essendo più favorita termodinamicamente).

L'efficienza complessiva del processo è data dalla somma delle efficienze dei singoli passaggi, anche se lo step più problematico risulta essere il secondo. Per tanto per aumentare le performance del processo è fondamentale diminuire al massimo la ricombinazione delle cariche foto generate. Da notare che un semiconduttore può effettuare tutte le reazioni di ossidazione che avvengono a potenziali inferiori rispetto alla sua banda di valenza e reazioni di riduzione a potenziali meno negativi rispetto la sua banda di conduzione. È possibile quindi prevedere a priori quali reazioni verranno svolte dal foto-catalizzatore che si intende utilizzare, tenendo a mente che le reazioni di riduzione dell'anidride carbonica coinvolgono meccanismi multielettronici (4 o più elettroni) e quindi potrebbero risultare più difficili di quanto prevede la termodinamica. In Figura 1.4 è riportata una rappresentazione dello schema di reazione per la produzione di combustibili solari.

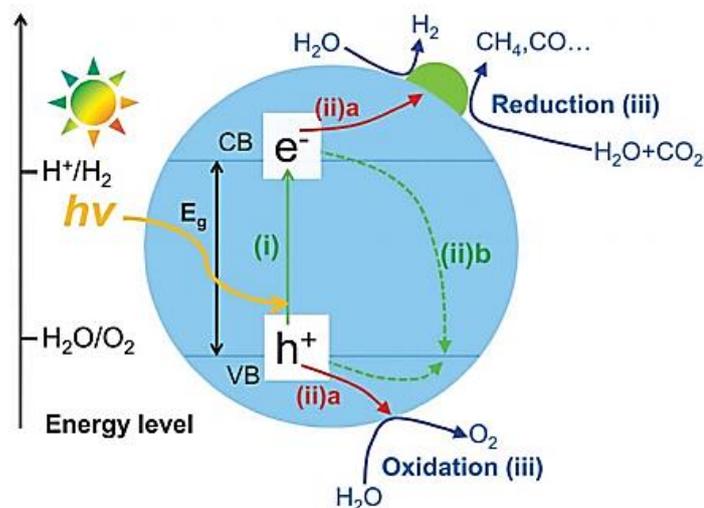


Figura 1.4: Schema della reazione di riduzione dell'anidride carbonica e ossidazione dell'acqua per la produzione di combustibili solari ^[4].

I materiali per la produzione di combustibili solari, oltre ad avere le giuste proprietà elettroniche devono essere facilmente disponibili e sintetizzabili con processi a basso impatto ambientale ed essere stabili nel tempo. Il primo materiale ad essere utilizzato per questi scopi è stato il biossido di titanio o titania (TiO_2), testato per reazioni di produzione di idrogeno. La titania risulta un catalizzatore molto stabile, a basso costo e bassa tossicità, tuttavia presenta un valore di band gap tale da assorbire solo una piccola parte della radiazione solare, nel vicino UV (3-5%). Viste le potenzialità del processo, sono stati studiati molti altri sistemi omogenei ed eterogenei basati su semiconduttori inorganici in grado di assorbire una parte di radiazione maggiore dello spettro solare rispetto alla TiO_2 , come GaAs ^[5] e WO_3 ^[6] che risultano essere più performanti. Oltre a sistemi inorganici sono stati studiati anche sistemi metallorganici, principalmente a base di rutenio e renio, i quali sono facilmente modificabili in modo da ottenere le proprietà desiderate, tuttavia sono soggetti a fotodegradazione ed è quindi necessario accoppiarli con materiali sacrificali in modo da aumentarne la stabilità, a discapito del costo, già alto per via delle materie prime utilizzate. In Figura 1.5 è possibile osservare l'evoluzione temporale dei sistemi più efficienti sviluppati fino al 2015, in termini di efficienza di conversione luce-carburante.

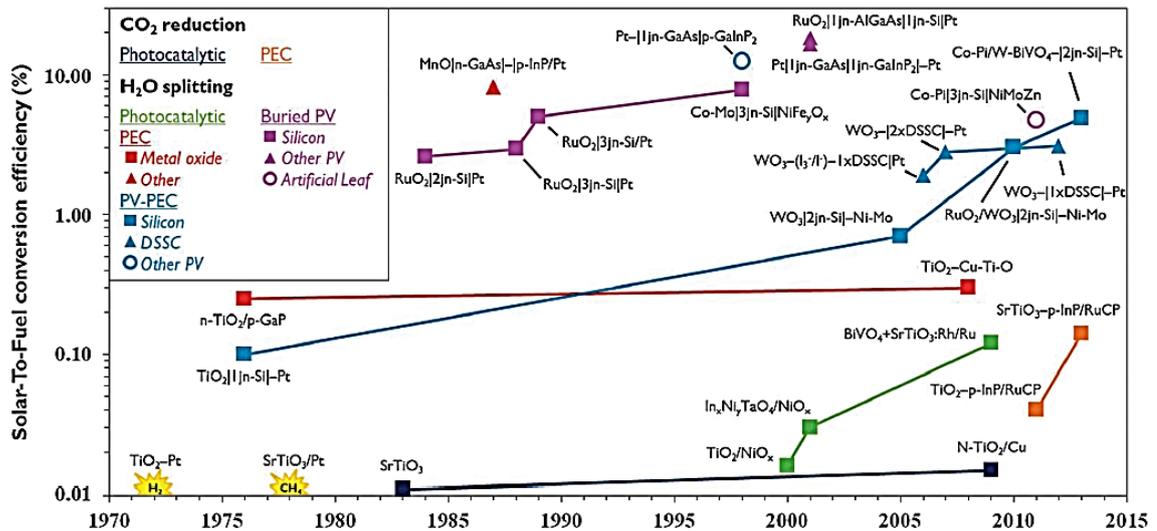


Figura 1.5: Evoluzione nel tempo dei materiali più attivi nella produzione di combustibili solari [1].

Recentemente sono stati anche utilizzati sistemi bio ibridi, accoppiando enzimi a particelle inorganiche, che si sono dimostrati notevolmente efficienti e selettivi ma presentano problemi di instabilità e difficoltà nella separazione dei prodotti.

1.2.3. Uso di perovskiti come foto-catalizzatori per la produzione di combustibili solari.

Le perovskiti sono una classe di composti con formula generale ABX_3 , in cui il sito A è generalmente occupato dal catione più grande, tipicamente un metallo alcalino, alcalino terroso o una terra rara, il sito B è occupato dal catione più piccolo, in genere un metallo di transizione e X rappresenta l'anione, tipicamente ossigeno o alogenuri. Le perovskiti sono una famiglia di materiali con numerose proprietà sfruttabili per applicazioni tecnologiche quali termoelettricità, piezoelettricità, superconducibilità e attività fotocatalitica [7]. L'origine di queste proprietà deriva dalla particolare struttura cristallina di questa classe di composti, che è formata da angoli di ottaedri di BX_6 e cationi A coordinati a 12 anioni, situati tra gli otto ottaedri di BX_6 presenti (Figura 1.6). La struttura cristallina perfetta risulta essere un reticolo cubico, ma a seconda della dimensione ed elettronegatività dei cationi può verificarsi la rotazione più o meno marcata degli ottaedri che provoca una diminuzione della simmetria del sistema (il catione nel sito B stringe legami più forti con gli anioni rispetto ai cationi dei siti A.

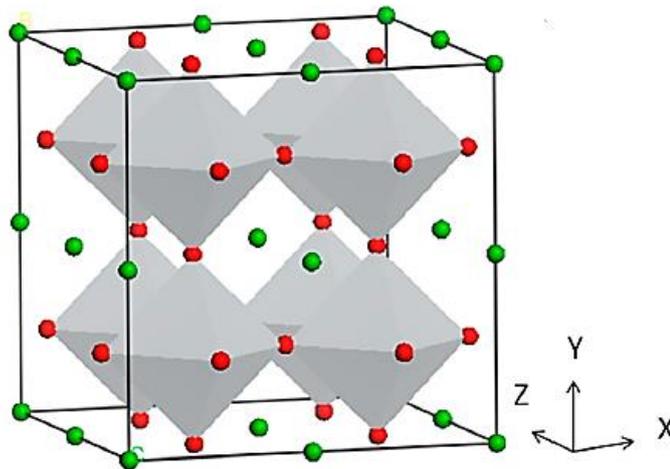


Figura 1.6: Struttura cristallina di una perovskite semplice del tipo ABX_3 ; il colore rosso rappresenta gli anioni, il verde il catione nel sito A e il grigio gli ottaedri di BO_6 ^[7].

In certi casi è possibile formare perovskiti doppie, aventi formula generale $A_2B_2O_6$. La struttura cristallina è simile a quella delle perovskiti semplici, con ottaedri di BO_6 e atomi A racchiusi all'interno, tuttavia a seconda della connettività tra gli ottaedri si possono formare strutture cristalline di geometria varia e composti stratificati^[7]. Queste perovskiti possono accogliere cationi diversi nei siti A e B modificando significativamente le proprietà fotofisiche di partenza. A seconda della tipologia di cationi e anioni si verificano interazioni diverse, provocando distorsioni nella struttura cristallina e modifiche delle proprietà ottiche ed elettroniche. Per quanto riguarda le proprietà fotocatalitiche, giocano un ruolo fondamentale gli stati di valenza degli elementi presenti, poiché determinano la capacità di risposta alla luce e il tempo di vita dei portatori di carica fotogenerati. Paragonate agli ossidi binari, le strutture perovskitiche offrono diversi vantaggi da un punto di vista fotocatalitico, come il band gap più favorevole alla conduzione di reazioni fotoinducibili (molte perovskiti possono condurre reazioni di evoluzione di idrogeno) che può essere facilmente modificato alterando la composizione dei siti A e B^[7]. Inoltre, è possibile aumentare le proprietà fotocatalitiche combinandole con le proprietà piezoelettriche o ferroelettriche della struttura perovskitica stessa. Negli ultimi anni le proprietà fotocatalitiche di questi composti sono state ampiamente studiate, alcuni esempi sono la perovskite ortorombica $CaTiO_3$ o $SrTiO_3$ che si sono dimostrate molto attive nell'UV, e al giorno d'oggi sono ampiamente utilizzate in processi di scissione dell'acqua o degradazione fotocatalitica di inquinanti ambientali, ma relativamente pochi studi sono in corso

per l'applicazione di questi materiali nella produzione di combustibili solari a base di carbonio [8].

1.3. Proprietà del calcio rame titanato, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO).

Il calcio rame titanato è una perovskite doppia del tipo $\text{AA}'_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ in cui il sito A è condiviso da atomi di calcio e rame. La struttura cristallina è riportata in Figura 1.7 e risulta essere simile a quella delle perovskiti semplici, essendo cubica a corpo centrato, ma vista la differenza di raggio ionico tra i cationi nel sito A si verifica una rotazione degli ottaedri di titanio. Questo provoca una distorsione del reticolo tale per cui gli atomi di rame si trovano in coordinazione quadrato planare (elevata distorsione Jahn-Teller).

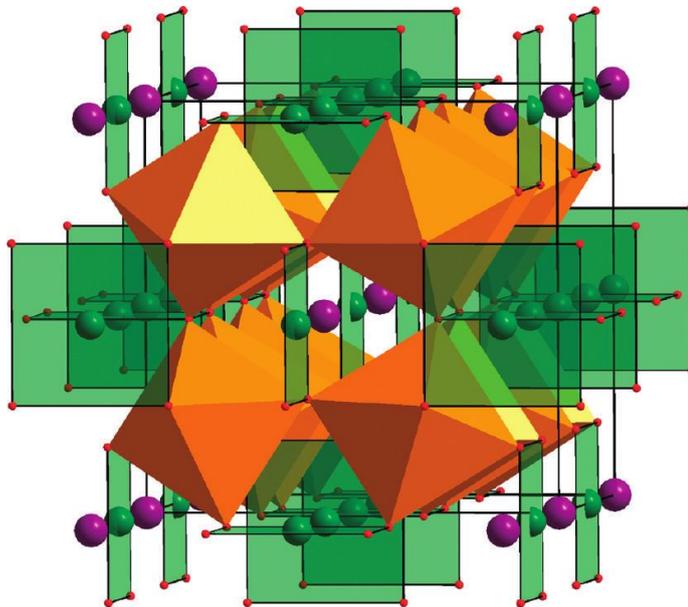


Figura 1.7: Struttura cristallina del calcio rame titanato, gli ottaedri di titanio sono rappresentati dal colore arancione, in viola vi sono gli atomi di calcio, in verde le strutture quadrato planare degli atomi di rame e in rosso gli atomi di ossigeno [9].

Il CCTO è stato scoperto negli anni 2000 e a lungo studiato per le sue proprietà dielettriche per l'applicazione in sistemi di accumulo, dispositivi di memoria, sensori di gas, ecc... Il CCTO presenta una costante dielettrica di circa 10^4 - 10^5 F/m a temperatura ambiente, considerata praticamente stabile in un ampio range di frequenze ($10^2 - 10^6$ Hz) e di temperature (da -250 a -300°C) [10] ma è purtroppo caratterizzata da una elevata dissipazione di energia elettrica ($\tan \delta$). La natura della elevatissima costante dielettrica rimane ancora sconosciuta e negli anni sono state proposte diverse teorie per spiegare questo fenomeno. La teoria più

acclamata sembra essere quella dell'effetto IBLC (Internal Barrier Layer Capacitance) derivante dalla polarizzazione estrinseca dei bordi grano, in quanto è stato dimostrato che il CCTO presenta grani semiconduttivi separati da bordi grano isolanti ^[11]. Osservando i singoli ossidi che compongono la perovskite, è possibile individuare due materiali ben noti per le loro proprietà ottiche e quindi fotocatalitiche, TiO₂ e CuO, che presentano rispettivamente foto-attività nella regione dell'UV e del visibile. È stato individuato che il band gap di questi composti è > 1,5 eV, quindi un fotone di luce visibile può interagire con il CCTO inducendo un trasferimento di carica del Cu²⁺ e Ti⁴⁺ dallo stato fondamentale a uno stato eccitato, ottenendo rispettivamente Cu³⁺ e Ti³⁺, quindi separazione di carica. Negli ultimi anni, gli studi sulle proprietà fotocatalitiche ed elettrocatalitiche del CCTO sono in aumento e recentemente è stato applicato in reazioni di fotodegradazione di inquinanti nelle acque ^[12-13] e la scissione elettrochimica dell'acqua ^[14], e risulta quindi interessante lo studio di questo materiale per applicazioni in cella PEC come elettrodo di lavoro per la produzione di solar fuels.

1.3.1. Metodi di sintesi del CCTO

Dalla sua scoperta ad oggi, sono state proposti diversi metodi di sintesi per la produzione di CCTO in modo da modificarne le proprietà elettroniche, ottiche e magnetiche a seconda dell'applicazione d'interesse. È importante qui ricordare che la maggior parte delle sintesi presenti in letteratura sono studiate per ottenere materiali ceramici densi adatti a sfruttare le ottime caratteristiche dielettriche del materiale. La prima sintesi utilizzata^[15] è stata la sintesi allo stato solido, ampiamente studiata ed utilizzata per ottenere ossidi ceramici densi. La tecnica prevede di miscelare meccanicamente i precursori, tipicamente CaO o CaCO₃, CuO e TiO₂, attraverso la tecnica del ball milling (a secco o a umido) per un'elevata quantità di tempo (8-24h) in modo da ottenere un intimo contatto tra i precursori. Successivamente seguono diversi step di calcinazione ad alta temperatura (> 1000°C), macinazione, pellettizzazione e sinterizzazione in modo da ottenere una fase pura omogenea e densa, ideale per applicazioni come dielettrico. La tecnica si presenta semplice ma richiede elevati tempi di reazione e temperature estremamente elevate, oltre ad avere problematiche legate alla formazione di

seconde fasi indesiderate. Per aumentare le proprietà dielettriche del materiale, sono stati studiati anche diversi metodi di sinterizzazione come l'utilizzo delle microonde o di una fiamma al plasma, e trattamenti post sinterizzazione, come il trattamento termobarimetrico, per ottenere una struttura densa e a grani grossi [15]. Al fine di ottenere la fase pura a più bassa temperatura, diminuire i tempi di reazione e ottenere particelle di piccole dimensioni, sono stati studiati diversi metodi di sintesi chimica in umido [16]. Tra questi il più comune risulta essere il processo sol-gel, che prevede l'utilizzo di precursori più costosi, in genere sali nitrati di calcio e rame e l'alcoossido del titanio, disciolti in un solvente organico (ed eventualmente stabilizzati). Questi subiscono processi di idrolisi, condensazione ed essiccamento, e dopo calcinazione permettono di ottenere la fase di interesse sottoforma di particelle di piccole dimensioni (nanometriche o micrometriche a seconda delle condizioni) in relativamente poco tempo rispetto alla sintesi allo stato solido. La Figura 1.8 rappresenta uno tipico schema di reazione sol gel per la produzione di CCTO.

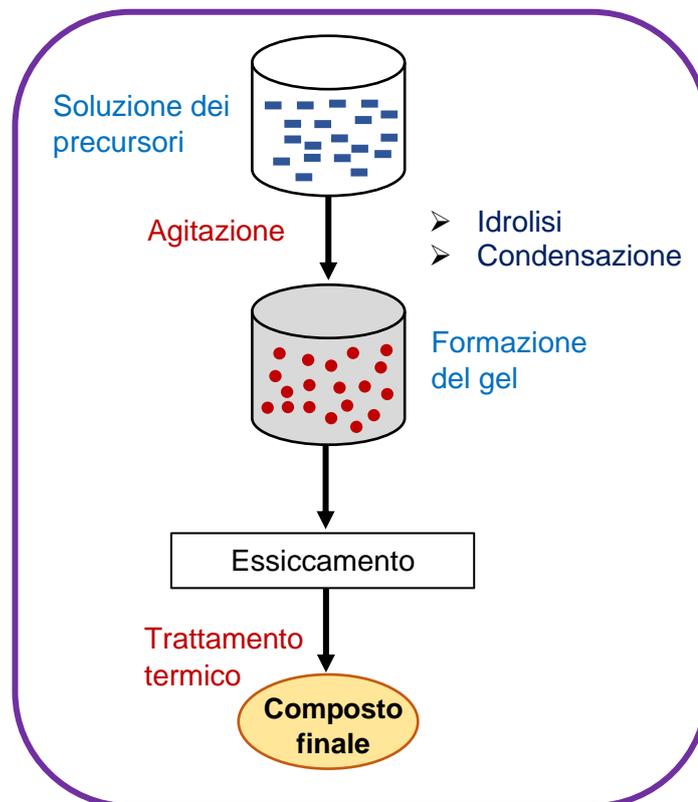


Figura 1.8: schema di reazione per la produzione di ossidi metallici nanostrutturati attraverso il metodo sol gel.

In questo tipo di sintesi, il controllo della cinetica di idrolisi e condensazione degli ioni di titanio risulta essere fondamentale. Nello specifico, è necessario il rallentamento nella formazione di sequenze di Ti-O-Ti per favorire la formazione di sequenze del tipo Ti-O-Ca e Ti-O-Cu che possano portare alla formazione della struttura cristallina del CCTO invece di quella della titania. Questo rallentamento è favorito dalla mancanza di molecole d'acqua nell'ambiente di reazione, dall'utilizzo di agenti chelanti che fissano gli ioni di titanio o semplicemente dall'abbassamento della temperatura ^[15]. Il metodo sol-gel, rispetto alla sintesi allo stato solido, permette di ottenere polveri più omogenee e con granulometria più fine, richiede condizioni di lavoro più blande, temperature inferiori e tempi più brevi, sebbene ciò comporti una produzione minore, un costo maggiore dei materiali di partenza e una preparativa più complessa. Un altro metodo di sintesi chimica in umido molto utilizzato nella preparazione di ceramici avanzati, catalizzatori e nanomateriali è quello denominato sol gel combustion, che prevede una reazione di combustione tra un carburante e un combustibile presenti nell'ambiente di reazione ^[16]. Le sostanze ossidanti sono in genere i nitrati dei precursori mentre i combustibili utilizzati sono generalmente acido citrico, urea, glicole etilenico o agenti chelanti che formano complessi con i metalli presenti nell'ambiente di reazione. La disidratazione di questo complesso produce un gel viscoso che si auto riscalda, producendo una reazione fortemente esotermica in grado di raggiungere altissime temperature per pochi minuti/secondi e quindi formare la fase d'interesse in breve tempo e con struttura porosa (si sviluppa un'elevata quantità di gas); segue la calcinazione della polvere per ottenere la fase d'interesse. Attraverso questa tecnica è possibile produrre particelle di CCTO di dimensioni inferiori, in breve tempo e con un elevato controllo della stechiometria, a discapito della purezza, che può essere inficiata da speci carboniose formatesi durante la combustione, e del controllo della morfologia del prodotto finale ^[15-16]. Un altro metodo di sintesi chimica molto studiato per la produzione di nanomateriali è la sintesi per co-precipitazione, basata sulla miscelazione della quantità stechiometrica dei precursori (in genere sali altamente solubili) in un solvente, in modo da creare una soluzione satura e quindi un precipitato di idrossidi, ossalati o citrati (a seconda delle condizioni di sintesi) che viene poi filtrato, asciugato e calcinato in modo da ottenere la fase d'interesse. Ottimi risultati sono stati raggiunti da Thomas e il suo gruppo di ricerca ^[17], che sono

stati in grado di produrre particelle di CCTO di dimensioni nanometriche da precursori ossalati, a bassa temperatura (700°C). In letteratura sono presenti anche studi su sintesi idrotermali ^[18] o con sali fusi ^[19], interessanti per via dell'estremo controllo sulla morfologia delle particelle prodotte, che influenza notevolmente le proprietà ottiche ed elettroniche del CCTO.

1.3.2. Doping di CCTO.

Uno dei metodi più efficaci per modificare le proprietà di un composto perovskitico è quello di inserire in struttura piccole quantità di uno o più elementi, aventi raggio ionico, carica e massa comparabili all'atomo con cui si sostituiscono. Nel CCTO è possibile sostituire fino a tre cationi diversi (calcio, rame e titanio), in questo modo è possibile modificare proprietà come la permittività dielettrica relativa, la temperatura di Curie e il band gap, aumentando la gamma di applicazioni possibili per questo materiale. Molti studi sono stati condotti sul doping del CCTO con vari elementi e, più recentemente il co-doping di CCTO da parte di due diversi elementi contemporaneamente ^[16]. La maggior parte degli studi presenti in letteratura è volta alla modifica delle sue proprietà dielettriche, come è possibile osservare dalla tabella 1.1, e pochi studi sono stati effettuati sull'effetto del doping sulle proprietà ottiche e fotocatalitiche del CCTO. Un elemento dopante molto studiato in composti di TiO₂, in quanto ne incrementa le proprietà fotocatalitiche, è il ferro. In letteratura sono presenti diversi studi sull'influenza del dopaggio di ferro sulle proprietà elettriche e magnetiche del CCTO ma non ne vengono discusse le proprietà fotocatalitiche. Pansara ed il suo gruppo di ricerca ^[19] hanno osservato come la presenza di ferro in elevata concentrazione all'interno della struttura provochi un cambiamento drastico nelle proprietà magnetiche del CCTO, che passa da materiale antiferromagnetico a ferroelettrico. Inoltre, come è possibile osservare dalla Tabella 1.1 l'inserimento di ferro in bassa concentrazione provoca una diminuzione considerevole della costante dielettrica del calcio rame titanato, aumentandone la conducibilità elettrica, parametro fondamentale per

Tabella 1.1: raccolta degli elementi dopanti utilizzati in letteratura per la modifica delle proprietà dielettriche e la dimensione dei grani del CCTO [16].

Material	Concentration	ϵ_r (10^3 Hz)	$\tan \delta$ (10^2 - 10^4 Hz)	Grain size
Al ³⁺	0.3	16,000	~0.1	~5 μm
	0.06	70,000	<0.06	47 μm
Nb ⁵⁺	0.1	400,000	<0.2	7 μm
	0.2	420,000	$2 \leq x \leq 0.4$	7 μm
Sb ⁵⁺	0.05	24,000	$1.5 \leq x \leq 0.2$	20 μm
	0.025	20,000	$1 \leq x \leq 0.2$	30 μm
Zn ²⁺	0.2	$12,500 \leq x \leq 2500$	$1.27 \leq x \leq 0.1$	1 μm
	0.05	15,000	0.029	~1 μm
Pr ³⁺ /Pr ⁴⁺	0.2	4500	$0.4 \leq x \leq 0.1$	5 μm
	0.05	3500	$0.15 \leq x \leq 0.1$	4 μm
Sr ²⁺	0.2	14,348	$0.7 \leq x \leq 0.08$	-
	0.1	14,369	$0.08 \leq x \leq 0.04$	-
Fe ³⁺	0.2	100	$9.6 \leq x \leq 1$	~120 μm
	0.03	433	$5 \leq x \leq 1$	-
Ni ²⁺	0.02	2500	0.15	4 μm
	0.2	10,000	~0.6	-
Y ³⁺	0.02	2700	0.06	200 nm
	0.1	75,000	<0.2	93 μm
B ³⁺	0.03	50,000	<0.1	12 μm
	0.01	~50,000	$0.16 \leq x \leq 0.09$	10 μm
Te ²⁺	0.02	20,000	$0.1 \leq x \leq 0.05$	3.23 μm
	0.01	25,500	$0.12 \leq x \leq 0.05$	2.51 μm
Co ²⁺ /Co ³⁺	0.4	9500	$1.3 \leq x \leq 0.5$	5 μm
	0.2	70,000	≤ 0.6	~5 μm
Zr ⁴⁺	0.1	33,000	$1.6 \leq x \leq 0.2$	~10 μm
	0.05	15,000	$2.4 \leq x \leq 0.2$	5 μm
Ga ³⁺	0.05	38,011	~0.1	136 μm
	0.1	66,736	$0.15 \leq x \leq 0.1$	199 μm
La ³⁺	0.05	8000	$0.6 \leq x \leq 0.3$	-
	0.2	11,000	~0.2	2 μm
Mg ²⁺	0.05	10,000	~0.2	10.5 μm
	0.1	5000	~0.2	~6 μm
Sm ³⁺	0.005	10,000	$0.5 \leq x \leq 0.03$	-
	0.01	1200	$0.1 \leq x \leq 0.05$	-
Mn ³⁺ /Mn ⁴⁺	0.06	45	-	-
	0.01	22,500	~0.5	-
Sc ³⁺	0.08	80,000	$1.1 \leq x \leq 0.1$	30 μm
	0.2	30,000	$3 \leq x \leq 0.3$	10 μm
Ba ²⁺	0.05	8000	~0.2	5.79 μm
	0.2	1500	$0.27 \leq x \leq 0.23$	~1 μm

l'applicazione di questo materiale come elettrodo. In più il ferro (o meglio gli ossidi di ferro come Fe₂O₃) è un semiconduttore di tipo n in grado di assorbire luce nello spettro del visibile e attivo in molte reazioni foto-inducibili [21-22]. Per questo motivo risulta essere interessante lo studio di composti di CCTO drogati ferro, per valutarne l'utilizzo come foto-catalizzatore o foto-elettrodo in celle PEC.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Tom Bosserez, David Martel, Carlo Nervi, Luca Boarino, Francis Taulelle, Gero Decher, Silvia Bordiga and Johan A. Martens “Monolithic cells for solar fuels” *Jan Ronge’ Chem. Soc. Rev.*, 2014, vol. 43, 7963.
- [2] N. Armaroli and V. Balzani, “Solar Electricity and Solar Fuels: Status and Perspectives in the Context of the Energy Transition,” *Chem. - A Eur. J.*, vol. 22, no. 1, pp. 32–57, 2016.
- [3] X. Chang, T. Wang, and J. Gong, “CO₂ photo-reduction: Insights into CO₂ activation and reaction on surfaces of photocatalysts,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, no. 7, pp. 2177–2196, 2016.
- [4] S. Xie, Q. Zhang, G. Liu, and Y. Wang, “Photocatalytic and photoelectrocatalytic reduction of CO₂ using heterogeneous catalysts with controlled nanostructures,” *Chem. Commun.*, vol. 52, no. 1, pp. 35–59, 2016.
- [5] L. H. Sloof, E. E. Bende, A. R. Burgers, T. Budel, M. Pravettoni, R. P. Kenny, E. D. Dunlop, and A. Büchtemann “A luminescent solar concentrator with 7.1% power conversion efficiency” *Phys. Stat. Sol. (RRL)* 2, No. 6, 257–259 (2008).
- [6] Ying Peng Xie, Gang Liu, Lichang Yin and Hui-Ming Cheng “Crystal facet-dependent photocatalytic oxidation and reduction reactivity of monoclinic WO₃ for solar energy conversion” *J. Mater. Chem.*, 2012, 22, 6746.
- [7] P. Kanhere and Z. Chen, “A review on visible light active perovskite-based photocatalysts,” *Molecules*, vol. 19, no. 12, pp. 19995–20022, 2014.
- [8] Guan Zhang, Gang Liu, Lianzhou Wang and John T. S. Irvine “Inorganic perovskite photocatalysts for solar energy utilization” *Chem. Soc. Rev.*, 2016, vol.45, 5951.
- [9] Joanna H. Clark, Matthew S. Dyer, Robert G. Palgrave, Christopher P. Ireland, James R. Darwent, John B. Claridge, and Matthew J. Rosseinsky “Visible Light Photo-oxidation of Model Pollutants Using CaCu₃Ti₄O₁₂: An Experimental and Theoretical Study of Optical Properties, Electronic Structure, and Selectivity” *J. Am. Chem. Soc.* 2011, vol. 133, 1016–1032.

- [10] M. A. Subramanian, Dong Li, N. Duan, B. A. Reisner, and A. W. Sleight "High Dielectric Constant in $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and $\text{ACu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$ Phases" *Journal of Solid State Chemistry* 151, 323-325 (2000).
- [11] Derek C. Sinclair, Timothy B. Adams, Finlay D. Morrison, and Anthony R. West "CaCu₃Ti₄O₁₂: One-step internal barrier layer capacitor" *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 80, No. 12, 25 March 2002.
- [12] Reshalaiti Hailili, Zhi-Qiang Wang, Xue-Qing Gong, Chuanyi Wanga "Octahedral-shaped perovskite $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ with dual defects and coexposed $\{(001), (111)\}$ facets for visible-light photocatalysis" *Applied Catalysis B: Environmental* 254 (2019) 86-97.
- [13] H. S. Kushwaha, Niyaz A Madhar, B. Ilahi, P. Thomas, Aditi Halder & Rahul Vaish "Efficient Solar Energy Conversion Using $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Photoanode for Photocatalysis and Photoelectrocatalysis" *Scientific Reports* vol. 6:18557.
- [14] H.S. Kushwaha, Aditi Halder, P. Thomas, Rahul Vaish "CaCu₃Ti₄O₁₂: A Bifunctional Perovskite Electrocatalyst for Oxygen Evolution and Reduction Reaction in Alkaline Medium" *Electrochimica Acta* vol. 252 (2017) 532-540.
- [15] M. A. Subramanian, Dong Li, N. Duan, B. A. Reisner, and A. W. Sleight "High Dielectric Constant in $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and $\text{ACu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$ Phases" *Journal of Solid State Chemistry* vol. 151, 323-325 (2000).
- [16] Sara Kawrani, Madona Boulos, David Cornu, and Mikhael Bechelany "From Synthesis to Applications: Copper Calcium Titanate (CCTO) and its Magnetic and Photocatalytic Properties" *ChemistryOpen* 2019, vol. 8, 922-950.
- [17] Mohsen Ahmadipour, Mohd Fadzil Ain, Zainal Arifin Ahmad "A Short Review on Copper Calcium Titanate (CCTO) Electroceramic: Synthesis, Dielectric Properties, Film Deposition, and Sensing Application" *Nano-Micro Lett.* (2016) 8(4):291-311.
- [18] Nirupam Banerjee, S.B. Krupanidhi "An aqueous-solution based low-temperature pathway to synthesize giant dielectric $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ —Highly porous ceramic matrix and submicron sized powder" *Journal of Alloys and Compounds* vol. 509 (2011) 4381-4385.

- [19] P. Thomas, K. Dwarakanath, K.B.R. Varma, T.R.N. Kutty "Nanoparticles of the giant dielectric material, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ from a precursor route" *Journal of Physics and Chemistry of Solids* vol. 69 (2008) 2594- 2604.
- [20] Haixiong Tang, ZhiZhou, Christopher C.Bowland, Henry A.Sodanob "Synthesis of calcium copper titanate ($\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$) nanowires with insulating SiO_2 barrier for low loss high dielectric constant nanocomposites" *Nano Energy*(2015) vol. 17, 302–307.
- [21] Reshalaiti Haililia, Zhi-Qiang Wang, Yingxuan Li, Yuanhao Wang, Virender K. Sharma, Xue-Qing Gong, Chuanyi Wang "Oxygen vacancies induced visible-light photocatalytic activities of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ with controllable morphologies for antibiotic degradation" *Applied Catalysis B: Environmental* vol. 221 (2018) 422-432.
- [22] P. R. Pansara, P. Y. Raval N. H. Vasoy S. N. Dolia and K. B. Modi "Intriguing structural and magnetic properties correlation study on Fe^{3+} -substituted calcium-copper-titanate" *Phys.Chem.Chem.Phys.*, 2018, vol. 20, 1914.
- [23] Yeonwoo Kim, Sena Yang, Eun Hee Jeon, Jaeyoon Baik, Namdong Kim, Hyun Sung Kim and Hangil Lee "Enhancement of Photo-Oxidation Activities Depending on Structural Distortion of Fe-Doped TiO_2 Nanoparticles" *Kim et al. Nanoscale Research Letters* (2016) 11:41.
- [24] Rong Li, Yuefa Jia, Naijing Bu, Jun Wu, Qiang Zhen "Photocatalytic degradation of methyl blue using $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ composite Ceramics" *Journal of Alloys and Compounds* vol. 643 (2015) 88–93.

CAPITOLO 2 – PARTE SPERIMENTALE

2.1 Introduzione

Lo scopo di questo lavoro di tesi è la sintesi e la caratterizzazione di polveri di $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, una doppia perovskite cubica, al fine di utilizzarlo come materiale per la produzione di combustibili solari in cella foto-elettrochimica (PEC).

Sono stati applicati e confrontati due metodi di sintesi chimica differenti reperiti in letteratura, la prima con metodo sol-gel e la seconda con metodo sol-gel combustion, entrambe a partire dai sali nitrati e un'alcoossido di titanio. Attraverso la sintesi sol gel sono stati prodotti due campioni di CCTO, uno con formula generale $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ e l'altro con formula $\text{CaCu}_{2.8}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ mentre con la seconda modalità di sintesi solo una polvere di $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Entrambe le sintesi hanno portato, dopo calcinazione dei precursori, all'ottenimento della fase d'interesse. Le polveri sono state caratterizzate tramite diffrazione a raggi X (XRD) e spettroscopia Raman per verificare l'ottenimento della fase e la relativa purezza, analisi ICP-OES per verificare la stechiometria ottenuta, analisi di Brunauer-Emmet-Teller (BET) per il calcolo della superficie specifica (A_{sup} , [m^2/g]), microscopio elettronico a scansione (SEM) per osservare la morfologia e la dimensione delle particelle e spettroscopia UV-Vis in riflettanza diffusa per determinare l'assorbimento e il valore di band gap (E_g , [eV]) del materiale. Infine, sono stati effettuati test fotocatalitici basati sulla degradazione del colorante commerciale Rodamina B in acqua, studiati attraverso spettroscopia UV-Vis e FT-IR.

Sono state poi prodotte polveri di CCTO drogate ferro (III) sul sito A' del Cu(II) aventi formula generale $\text{CaCu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, con $x=0.2, 0.5, 0.8$. Le polveri così ottenute sono state caratterizzate analogamente alle stesse polveri non drogate e sottoposte ai medesimi test fotocatalitici.

Al fine di comprendere meglio l'effetto dei difetti strutturali indotti dall'inserimento del ferro e di come influisce la quantità di rame sulle proprietà ottiche, elettroniche e fotocatalitiche del CCTO, è stata prodotta una polvere con composizione sub-stechiometrica avente la stessa quantità di rame in struttura di uno dei composti

prodotti in precedenza ma senza dopaggio di ferro. È stato quindi sintetizzato un campione con formula bruta $\text{CaCu}_{2.8}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO -0.2 Tq) e caratterizzato analogamente agli altri campioni.

Sulla base dei risultati ottenuti, i campioni preparati da sintesi sol gel dopati e non sono stati macinati in un mulino planetario ad alta energia per sette giorni in modo da ottenere una polvere ad elevata area superficiale, ideale per l'applicazione del materiale come elettrodo all'interno di una cella foto-elettrochimica. Dopo macinazione le polveri sono state caratterizzate analogamente alle corrispettive tal quali.

Sono stati quindi selezionati i campioni migliori dal punto di vista fotocatalitico, con i quali sono stati preparati inchiostri da utilizzare per la costruzione di foto-elettrodi per l'applicazione in cella PEC. I film sono stati depositati su substrati di vetro conduttivo a base di ossido di stagno drogato con fluoro (FTO) attraverso una macchina serigrafica, i quali sono stati caratterizzati dal punto di vista fisico-strutturale ed elettrochimico. Sono state impiegate le tecniche di analisi XRD per verificare la purezza della fase di CCTO depositata, SEM e analisi profilometrica per studiare la morfologia e calcolare lo spessore dei film ottenuti, spettrometria UV-Vis con sfera integratrice per valutare la trasparenza e calcolare il band gap (E_g , [eV]) delle deposizioni. Per quanto riguarda le caratterizzazioni elettrochimiche, sono state effettuate analisi di voltammetria ciclica (CV) per valutare le correnti faradiche scambiate con una specie redox in soluzione e l'accumulo di cariche nel materiale, spettroscopia d'impedenza elettrochimica (EIS) per studiare la conducibilità dei film depositati e analisi di Mott – Schottky (MS) per la determinazione del potenziale di flat band (V_{fb} , [V]), la tipologia e il numero delle cariche che il materiale è in grado di condurre. I foto-elettrodi preparati sono stati successivamente posti in una cella PEC per valutare le correnti prodotte dai materiali nelle reazioni di ossidazione dell'acqua e riduzione dell'anidride carbonica, tramite esperimenti di voltammetria a scansione lineare (LSV), sia in assenza di luce (condizioni di dark), che sotto irraggiamento di una lampada solare (potenza 1000 W/m^2 AM 1.5). Infine, sono state condotte prove preliminari di produzione di combustibili solari in cella PEC attraverso tecniche cronoamperometriche e i prodotti di reazione sono stati identificati attraverso HPLC.

2.2 Sintesi e preparazione di polveri di CCTO

Le polveri di CCTO dopate e non sono state sintetizzate attraverso due differenti metodologie, scelte sulla base di un lavoro precedentemente svolto in ISTE^C [1] su polveri di CCTO, e della letteratura: sintesi sol gel e sintesi sol gel combustion. I precursori utilizzati nelle due sintesi sono elencati in Tabella 2.1.

Tabella 2.1: Precursori utilizzati in entrambe le sintesi (blu), solo nella sintesi sol gel combustion (rosso) e precursore del ferro utilizzato in entrambe le sintesi (verde).

Camposto	Formula	Stato fisico	MM (g/mol)	Purezza	Marca
Calcio nitrato	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	Solido bianco	236.15	99 %	Carlo erba
Rame nitrato (II)	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$	Solido blu	232.59	98 %	Sigma Aldrich
Titanio (IV) isopropossido	$\text{Ti}(\text{OiPr})_4$	Liquido, $\rho(\text{RT})$ 0,96 g/ml	284.22	97 %	Sigma Aldrich
Urea	H_2NCONH_2	Solido bianco	60.06	99 %	Sigma Aldrich
Acido nitrico	HNO_3	Liquido, $\rho(\text{RT})$ 1,51 g/ml	63.01	65 %	Sigma Aldrich
Ferro nitrato (III)	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Solido giallastro	404,00	98 %	Sigma Aldrich

2.2.1. Sintesi chimica con metodo sol gel

Le condizioni di sintesi sono state desunte da un precedentemente studio effettuato su polveri di CCTO effettuato in ISTE^C, sulla base della procedura proposta da J. Zhao et al. [2] e schematizzato in Figura 2.1. Sono stati prodotti due campioni che si differenziano per la quantità di rame presente in struttura, con formula bruta $\text{CaCu}_3\text{T}_{i4}\text{O}_{12}$ e $\text{CaCu}_{2.8}\text{T}_{i4}\text{O}_{12}$.

Il metodo prevede la preparazione di due soluzioni: in un primo becher è stata fatta una soluzione 2.0M di $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, disciogliendo i sali in una miscela 3:1 vol% di EtOH/ H_2O , mentre in un secondo becher è stata preparata una soluzione 0.5M di $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ in EtOH.

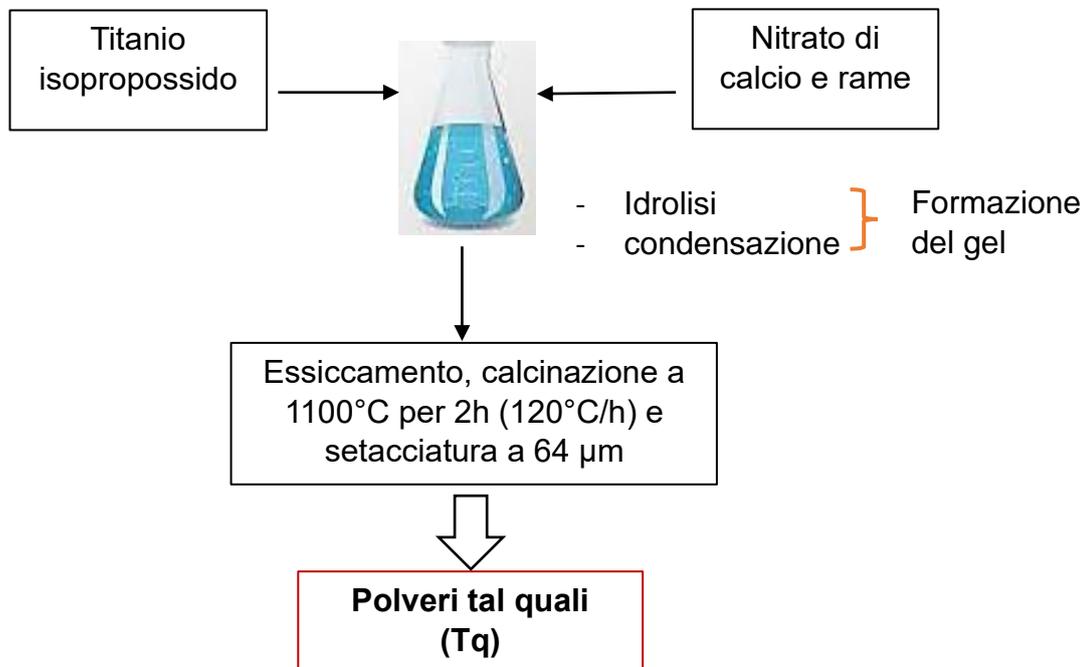


Figura 2.1: Rappresentazione schematica della sintesi sol gel utilizzata.

Le due soluzioni sono state messe sotto agitazione fino a completa dissoluzione dei precursori nei solventi, per poi aggiungere la soluzione dei nitrati a quella contenente il precursore del titanio, sempre sotto agitazione. Dopo pochi minuti, si osserva la formazione di un gel di colore azzurro (Figura. 2.2.a);



Figura 2.2: a) Gel di colore azzurro ottenuto durante la sintesi ; b) polvere verde che costituisce la miscela grezza dei precursori

l'agitazione è stata interrotta e il becher è stato posto in un bagno d'acqua a 60 °C su piastra "Heindorf" munita di Velt per 4h. Dopo circa 1.5h sulla superficie del gel sono comparse delle crepe, conferma del processo di idrolisi e networking in corso. Trascorse le 4h il gel è stato posto ad essiccare in stufa ventilata a 100 °C per 24h, ottenendo, alla fine del processo, una polvere di colore verde (figura 2.2.b) che è stata macinata con un pestello in un mortaio d'agata, andando a costituire la miscela grezza dei precursori. Dopo calcinazione a 1100°C per 2 ore i campioni sono stati macinati con un vibrovaglio con sfera di zirconia per 30 minuti, macinati a mano in un mortaio d'agata per 30 minuti e setacciati a 64 µm. Le polveri così ottenute sono state denominate "tal quali" (Tq), e sono state infine caratterizzati tramite analisi XRD, Raman, ICP, BET, SEM, UV-Vis DRS e attività fotocatalitica nella riduzione della Rodamina B.

La stessa sintesi è stata eseguita anche per ottenere polveri di CCTO drogate con ferro (III) sul sito A' al posto del rame, al fine di formare composti con formula generale $\text{CaCu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x= 0.2, 0.5, 0.8$), che sono stati analogamente caratterizzati. È risaputo che l'inserimento del ferro all'interno della struttura del CCTO in concentrazioni superiori all' 1% atomico, porta ad una diminuzione sostanziale della costante dielettrica del materiale ^[3-4] rendendolo più adatto alle applicazioni desiderate, ovvero come foto elettrodo in cella foto elettrochimica. Tutti campioni sintetizzati attraverso metodo chimico sol gel sono riportati in Tabella 2.2.

Tabella 2.2: Lista dei campioni sintetizzati per sintesi chimica sol gel; percentuali in peso (wt) e atomica (at) del ferro inserito nei campioni dopati

CAMPIONE	COMPOSIZIONE	%wt Fe	%at Fe
CCTO -0.2 Tq	$\text{CaCu}_{2.8}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$		/
CCTO Tq	$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$		
CCFTO 0.2 Tq	$\text{CaCu}_{2.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	1,8	1,0
CCFTO 0.5 Tq	$\text{CaCu}_{2.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	4,6	2,5
CCFTO 0.8 Tq	$\text{CaCu}_{2.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	7,3	4.0

Al fine di ottenere polveri ad elevata area superficiale, i campioni così ottenuti sono stati macinati in un mulino planetario ad alta energia Fritsch Pulverisette 6. Il metodo utilizzato prevede di inserire la polvere in una giara di zirconia (250 ml) assieme alla giusta quantità di corpi macinanti (ZrO_2 , $\phi = 3$ mm Tosoh) ed etanolo assoluto per disperdere il calore generato dall'attrito fra particelle e sfere. È stato impostato un ciclo di 30 min di ball milling, seguito da 10 min di pausa, il tutto a velocità di 400 rpm e ripetuto 252 volte. I campioni così ottenuti sono stati denominati con la sigla GM, caratterizzati analogamente alle polveri tal quali e le formule brute sono riportate in Tabella 2.3.

Tabella 2.3: Lista dei campioni sintetizzati per sintesi chimica sol gel e macinati in mulino planetario ad alta energia

CAMPIONE	COMPOSIZIONE
CCTO -0.2 GM	$CaCu_{2.8}Ti_4O_{12}$
CCTO GM	$CaCu_3Ti_4O_{12}$
CCFTO 0.2 GM	$CaCu_{2.8}Fe_{0.2}Ti_4O_{12}$
CCFTO 0.5 GM	$CaCu_{2.5}Fe_{0.5}Ti_4O_{12}$
CCFTO 0.8 GM	$CaCu_{2.2}Fe_{0.8}Ti_4O_{12}$

2.2.2. Sintesi chimica con metodo sol gel combustion

Per diminuire la temperatura di calcinazione e utilizzare un solvente ancora più ecosostenibile dell'etanolo, è stata presa in considerazione la sintesi proposta da N. Baneerje et al. ^[5] e schematizzata in Figura 2.3. Il metodo prevede di aggiungere il titanio isopropossido goccia a goccia, sotto agitazione e a $0^\circ C$, ad un becker contenente acqua in modo da formare una soluzione 0.1 M di idrossido di titanio che precipita sottoforma di un gel biancastro. Successivamente è stato aggiunto lentamente HNO_3 concentrato (15.5 M) per trasformare tutto il $Ti(OH)_4$ in $TiO(NO_3)_2$ (la soluzione passa da bianca a quasi trasparente). Trascorsa un ora sono stati aggiunti in quantità stechiometrica i nitrati dei sali di calcio e rame e l'urea, mantenendo la soluzione sotto agitazione e in bagno di ghiaccio. L'urea è

importante in quanto riduce i nitrati ad azoto nativo non tossico che altrimenti sarebbero trasformati in ossidi di azoto, dannosi per l'ambiente. Successivamente è stata evaporata l'acqua ponendo la soluzione su piastra Heindorf dotata di Velt impostata a 120°C, quindi il residuo (figura 2.4.a) è stato posto in stufa a 350 °C per 2h per decomporre i nitrati nel vero precursore della polvere di CCTO.

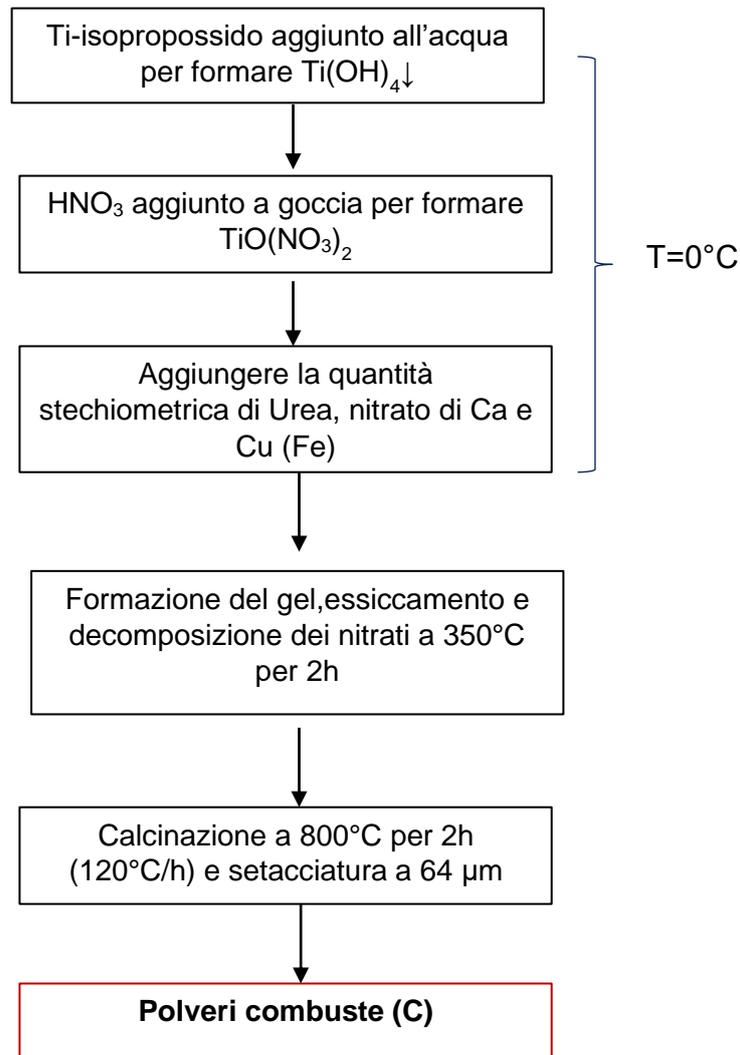


Figura 2.3: Rappresentazione schematica della sintesi sol gel combustion utilizzata.

La polvere ottenuta dopo trattamento termico (Figura 2.4.b) è stata macinata in mortaio d'agata, setacciata a 64 µm e aliquote di 2-3 grammi sono state calcinate a due diverse temperature, 700 e 800 °C per 2h a 120 °C/h in modo da ottenere la fase pura, e infine setacciate nuovamente a 64 µm.

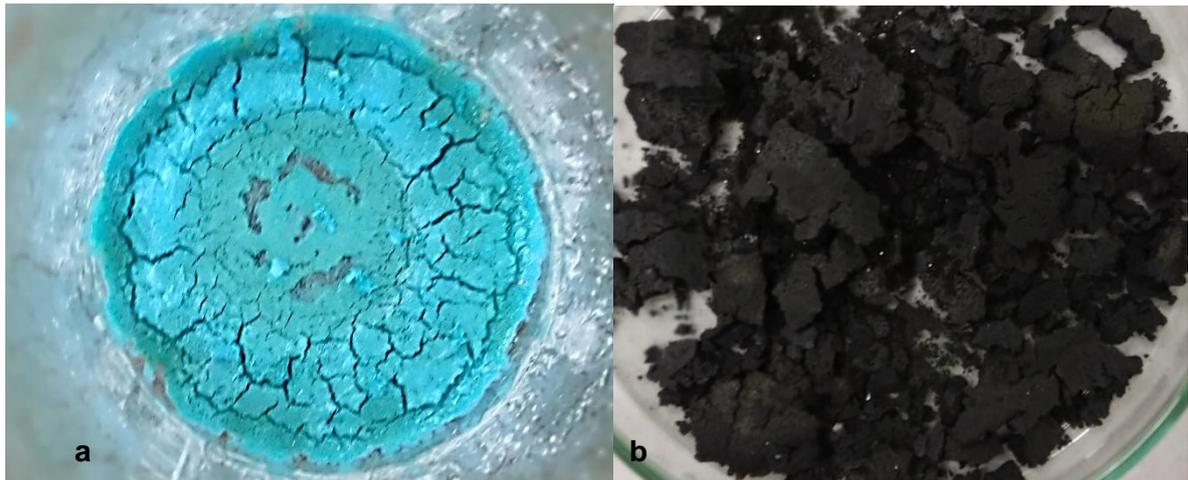


Figura 2.4: a) Residuo di colore azzurro ottenuto a fine sintesi b) polvere combusta che costituisce la miscela grezza dei precursori

I campioni ottenuti attraverso questa sintesi sono stati denominati con la lettera "C". La sintesi è stata eseguita per ottenere una polvere di CCTO ed una polvere drogata ferro (III) sul sito A' del rame, le cui formule sono riportate in Tabella 2.4., e sono state infine caratterizzate attraverso analisi XRD, Raman, ICP, BET, SEM, UV-Vis DRS e attività fotocatalitica nella riduzione della Rodamina B.

Tabella 2.4: Lista dei campioni sintetizzati per sintesi chimica sol gel combustion; percentuali in peso (wt) e atomica (at) del ferro inserito nel campione dopato

CAMPIONE	COMPOSIZIONE	%wt Fe	%at Fe
CCTO C	$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	/	/
CCFTO C 0.2	$\text{CaCu}_{2.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	1,8	1,0

2.3. Produzione di elettrodi per deposizione serigrafica

Gli elettrodi per le prove in cella PEC sono stati preparati depositando le polveri a base di CCTO su di un substrato conduttivo in vetro a base di ossido di stagno drogato fluoro chiamato FTO (Sigma Aldrich, $7 \Omega/\text{sq}$). I substrati sono stati ricavati per incisione da un vetrino FTO commerciale più grande (5 cm x 5 cm), ottenendo quattro vetrini quadrati di lato 2.5 cm. Su ogni vetrino è stata depositata un'area attiva quadrata di lato 0.5 cm a base di CCTO attraverso una macchina serigrafica.

Gli inchiostri di CCTO -0.2 GM, CCTO GM e CCFTO 0.2 GM sono stati prodotti seguendo una formulazione già ottimizzata in ISTEK, di inchiostri serigrafici a base di TiO₂-P25 per celle solari a base di particelle ad elevata area superficiale (circa 50 m²/g). In Tabella 2.5 e Figura 2.5 sono elencati i principali materiali utilizzati (solventi e additivi) per la produzione degli inchiostri, mentre nelle Tabelle 2.6, 2.7, 2.8, 2.9 si riportano le formulazioni degli inchiostri a base di TiO₂ di riferimento e dei 3 campioni prodotti, CCTO -0.2 GM, CCTO GM, CCFTO 0.2 GM, che tra loro differiscono solo per la quantità di acido laurico, inserita sulla base dell'area superficiale delle polveri.

Tabella 2.5: Materiali utilizzati (solventi e additivi) per la formulazione degli inchiostri serigrafici considerati.

Materiale	Funzione	Stato fisico	MW (g/mol)	Produttore
Terpineolo	Solvente	Liquido	154.25	Sigma Aldrich
Metiletilchetone (MEK)	Cosolvente	Liquido	72.11	VWR Chemicals
Acido Laurico (AL)	Disperdente	Solido bianco in scaglie	200.32	Sigma Aldrich
Etil-cellulosa (EC46)	Legante	Solido bianco ($\eta=46$ cP)	/	Sigma Aldrich
Glicerolo	Plasticante	Liquido	92.10	Merck

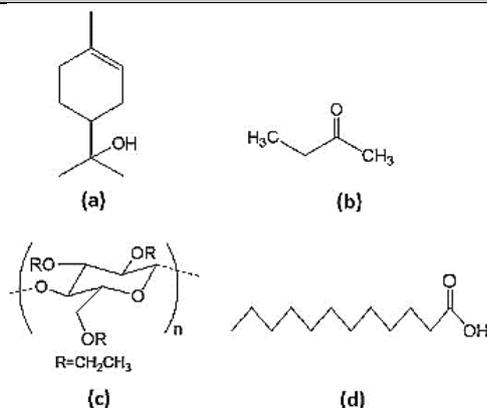


Figura 2.5: Formule di struttura di terpineolo (a), Metil-etil-chetone (MEK) (b), etil-cellulosa (c), acido laurico (d).

Tabella 2.6: Formulazione di un inchiostro serigrafico ottimizzato in ISTEK a base di TiO₂ per celle solari.

Materiali	Densità (g/cm ³)	Peso (g)	Wt %	V (cm ³)	V%	Asup (m ² /g)
TiO2 (P25)	4.801	27.70	26.7	5.56	6.67	50.00
Terpineolo	0.934	69.90	69.9	74.84	89.75	
Disp. AL	0.883	0.45	0.45	0.51	0.61	
EC 46	1.136	1.20	1.20	1.06	1.27	
Glicerolo	1.23	1.75	1.75	1.42	1.71	
Tot.		100.00	100.00	83.39	100.00	

Tabella 2.7: Formulazione dell'inchiostro serigrafico a base di CCTO -0.2 GM.

Materiali	Densità (g/cm ³)	Peso (g)	Wt %	V (cm ³)	V%	Asup (m ² /g)
CCTO -0.2 GM	4.97	10.00	26.64	2.01	6.43	75.75
Terpineolo	0.934	26.18	69.73	28.03	89.68	
Disp. AL	0.883	0.256	0.68	0.290	0.92	
EC 46	1.136	0.449	1.20	0.40	1.28	
Glicerolo	1.230	0.655	1.74	0.53	1.70	
Tot.		37.54	100.00	31.26	100.00	

Tabella 2.8: Formulazione dell'inchiostro serigrafico a base di CCTO GM.

Materiali	Densità (g/cm ³)	Peso (g)	Wt %	V (cm ³)	V%	Asup (m ² /g)
CCTO GM	4.97	10.00	26.53	2.01	6.43	80.00
Terpineolo	0.934	26.18	69.48	28.03	89.61	
Disp. AL	0.883	0.270	0.72	0.31	0.98	
EC 46	1.136	0.449	1.19	0.40	1.28	
Glicerolo	1.230	0.655	1.74	0.53	1.69	
Tot.		37.68	100.00	31.28	100.00	

Tabella 2.9: Formulazione dell'inchiostro serigrafico a base di CCFTO 0.2 GM.

Materiali	Densità (g/cm ³)	Peso (g)	Wt %	V (cm ³)	V%	Asup (m ² /g)
CCFTO 0.2 GM	4.97	10.00	26.43	2.01	6.42	84.37
Terpineolo	0.934	26.18	69.20	28.03	89.58	
Disp. AL	0.883	0.285	0.75	0.32	1.02	
EC 46	1.136	0.449	1.19	0.40	1.28	
Glicerolo	1.230	0.655	1.73	0.53	1.69	
Tot.		37.83	100.00	31.29	100.00	

Gli inchiostri sono stati preparati inserendo la polvere, il disperdente e il solvente in una bottiglia di plastica da 250 ml insieme ad un'opportuna quantità di corpi macinanti di zirconia (sfere $\phi= 10\text{mm}$ Tosoh), ponendo il tutto su rulli per ball milling per una notte (schema in Figura 2.6). Successivamente è stato aggiunto il legante e il sistema è stato posto sui rulli nuovamente per due ore, dopo le quali è stato inserito il plastificante, ed è stata effettuata un'ultima miscelazione di 12 ore per favorire l'omogeneizzazione tutti i componenti. La sospensione è stata quindi filtrata per eliminare i corpi macinanti, raccolta in un cristallizzatore ed evaporata all'aria per una notte per eliminare il cosolvente (MEK), utilizzato per raccogliere quantitativamente ogni reagente inserito in ogni passaggio.

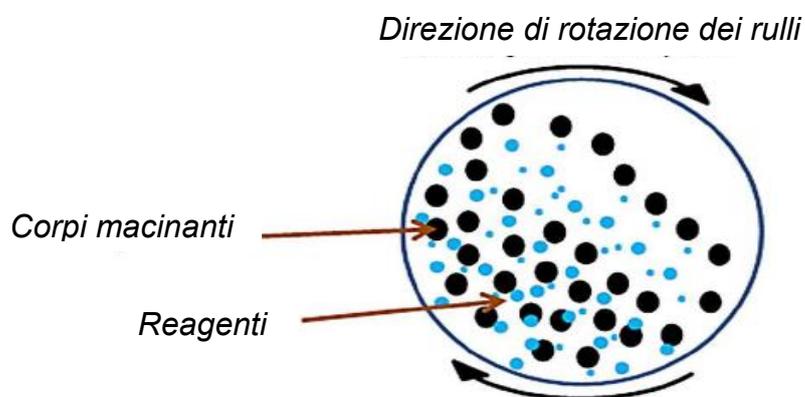


Figura 2.6: Rappresentazione schematica del processo di ball milling ^[6].

La sospensione è stata infine sottoposta ad un processo di macinazione in un miscelatore a 3 rulli di volume 5.5 (Exakt) per favorire l'omogeneizzazione e ridurre la dimensione delle particelle di polvere. L'inchiostro è stato depositato tramite una macchina serigrafica semiautomatica Aurel 900E su substrati di FTO quadrati di lato 2.5 cm, utilizzando un apposito retino per ottenere una deposizione quadrata di lato 0.5 cm. I film sono stati poi asciugati in un forno IR (Nannetti) a 80°C per 30 min per eliminare le ultime tracce di solvente e sottoposti ad una sinterizzazione in aria per favorire l'adesione dei film al substrato, il cui ciclo termico è riportato in Tabella 2.10.

Tabella 2.10: Ciclo termico di sinterizzazione dei film serigrafici prodotti.

Step	T iniziale (°C)	T finale (°C)	v_{risc.} (°C/h)	Permanenza (min)
I	25	325	120	5
II	325	375	120	5
III	375	550	120	60

Conclusa la sinterizzazione, in prossimità della deposizione, è stato applicato manualmente un sottile strato di vernice d'argento (ottenendo un'area di deposizione di dimensioni 0.5 cm ca. x 2.5 cm) per incrementare la conducibilità del substrato.

2.4. Metodi di caratterizzazione

Le polveri sono state caratterizzate in termini di proprietà morfologiche, strutturali, ottiche e sottoposti a prove funzionali per verificare la loro attività fotocatalitica, mentre i film sono stati caratterizzati anche dal punto di vista elettrochimico e foto-elettrochimico.

Sono state utilizzate le tecniche di diffrazione a raggi X (XRD) e spettroscopia Raman per valutare la purezza e la cristallinità della fase desiderata, spettroscopia ad emissione atomica in plasma ad accoppiamento induttivo (ICP-AES) per valutare la composizione delle polveri prodotte, analisi BET per determinare l'area superficiale delle polveri, microscopia elettronica a scansione (SEM) per valutare la morfologia e l'omogeneità sia delle polveri che dei film, analisi profilometrica per determinare lo spessore dei film e spettroscopia UV-vis con sfera integratrice per il calcolo del band gap delle polveri e dei film depositati. I film inoltre, sono stati caratterizzati anche in termini di proprietà elettrochimiche, quali conducibilità elettrica, correnti prodotte in ossidazione e in riduzione e accumulo di cariche tramite voltammetria ciclica (CV), spettroscopia ad impedenza elettrochimica (EIS) e analisi di Mott-Schottky (MS). Per quanto riguarda le prove funzionali, è stata testata l'attività fotocatalitica delle polveri nella degradazione di un inquinante (Rodamina B) in acqua, calcolandone la concentrazione in funzione del tempo di irraggiamento tramite misure di assorbanza in soluzione, ed osservando la

superficie delle polveri attraverso spettroscopia FT-IR; mentre i film sono stati testati in cella fotoelettrochimica (PEC) tramite voltammetria a scansione lineare (LSV) nella reazione di scissione dell'acqua e riduzione dell'anidride carbonica.

2.4.1. Diffrazione a raggi X (XRD)

La diffrazione di raggi X permette di ottenere informazioni sulla struttura, la composizione e le dimensioni dei cristalliti nei materiali [7]. Gli spettri di diffrazione dei raggi X di tutti i campioni prodotti, polveri e film, sono stati raccolti attraverso il diffrattometro D8 ADVANCE, LynkEye detector-Bruker AXS che utilizza la radiazione $K\alpha$ del rame (0,154 nm) [7].

Un fascio di raggi catodici (elettroni) viene prodotto dalla sorgente (un filamento caldo posto tra due elettrodi metallici), fra i quali viene mantenuta un'elevata differenza di potenziale. Questa è in grado di accelerare gli elettroni dirigendoli verso l'anodo, in questo caso di rame. L'anodo emette i raggi X in un intervallo di lunghezza d'onda ed uno spettro strettamente dipendenti dalla tensione applicata e dal tipo di metallo. Poiché solo lo 0,1% della potenza erogata viene effettivamente utilizzata per la produzione di raggi X, mentre il restante 99.9% viene trasformata in calore, tutto il sistema viene mantenuto refrigerato. Per isolare una radiazione monocromatica dallo spettro ottenuto, occorre introdurre un filtro, solitamente delle sottilissime lastre piane dette finestre, in grado di assorbire particolari $\Delta\lambda$ e lasciare quindi passare solo la lunghezza d'onda di interesse (λ). Nel diffrattometro in esame viene utilizzato un filtro di Ni in grado di assorbire tutte le lunghezze d'onda tranne la radiazione $K\alpha$ del rame. La radiazione viene quindi collimata sul campione utilizzando una serie di fenditure. Se il campione è un materiale cristallino si comporta come un reticolo di diffrazione nei confronti della radiazione incidente. Avendo i raggi X una lunghezza d'onda dello stesso ordine di grandezza delle distanze fra gli atomi nel reticolo cristallino (0,001÷10 nm), quando incidono sulla superficie del campione, interferiscono con il reticolo venendone diffratti (Figura 2.7).

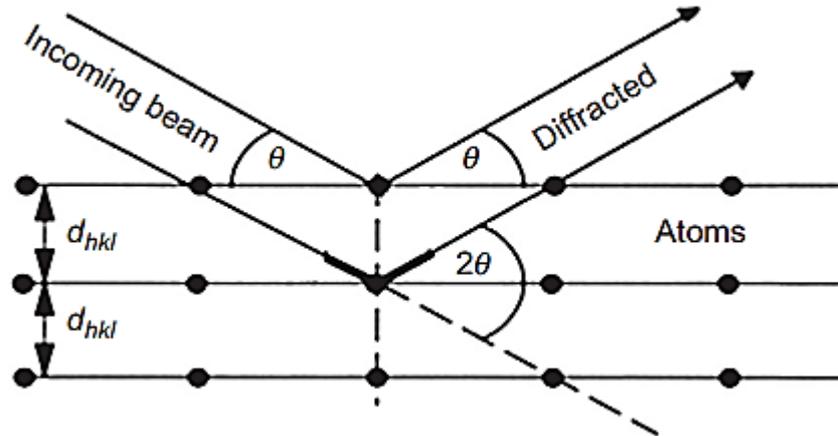


Figura 2.7: Rappresentazione schematica della diffrazione di raggi X da parte dei piani cristallini [7].

Si ha un'interferenza positiva, e quindi un segnale nello spettro, quando viene soddisfatta la relazione di Bragg (equazione 2.1):

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

dove θ è l'angolo di incidenza, uguale all'angolo di emissione della radiazione X sul piano reticolare, d è la distanza tra due piani cristallografici adiacenti, λ è la lunghezza d'onda della radiazione monocromatica incidente e n è un numero intero e rappresenta l'ordine di diffrazione. Dall'equazione di Bragg è possibile calcolare le distanze interplanari d che sono in stretta relazione con la geometria e le dimensioni della cella elementare. Le intensità delle radiazioni diffratte dipendono invece dalla localizzazione degli atomi nella cella elementare: tanto più il materiale è cristallino più intensi sono i picchi di diffrazione registrati. Il porta-campione si trova all'interno di un goniometro motorizzato a due cerchi concentrici, dei quali quello interno è solidale con il porta-campione e quello esterno con il rivelatore. Il goniometro ruota fra due angoli prefissati: mantenendo quindi fissa la direzione del fascio, questa rotazione permette di far ruotare l'angolo di incidenza dei raggi X sul campione, mentre il rivelatore resta contemporaneamente collimato sull'eventuale fascio diffratto. Il rivelatore legge l'intensità del fascio diffratto, che il registratore riporta in funzione dell'angolo θ di emergenza o 2θ di diffrazione, pari cioè alla somma dell'angolo di incidenza e di quello di emergenza, costruendo così un diffrattogramma o spettro dei raggi X. I diffrattogrammi sono stati acquisiti per valori di 2θ compresi tra 20° e 80° , tipici per la diffrazione di sistemi perovskitici, e con una velocità di 0.02° al minuto a temperatura ambiente utilizzando come

sorgente di raggi X la radiazione $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$). Gli spettri sono stati confrontati con quelli riportati in letteratura e per l'interpretazione sono stati considerati i cartellini relativi alle fasi di $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (PDF 01-075-2188), TiO_2 rutilo (PDF 21-1276), CaTiO_3 perovskite ortorombica (PDF 42-423), CuO tenorite (PDF 00-001-1117), Fe_2TiO_3 pseudobrookite (PDF 00-019-0635), $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ pseudo rutilo (PDF 00-009-0182).

2.4.2. Spettroscopia Raman

La spettroscopia Raman è una tecnica di spettroscopia molecolare che utilizza l'interazione della luce con la materia per ottenere informazioni sulla composizione o sulle caratteristiche di un materiale, derivanti da un processo di diffusione della luce che provoca vibrazioni intra e inter-molecolari. Questa tecnica fornisce uno spettro caratteristico delle vibrazioni specifiche di una molecola ("impronta molecolare") utile per identificare una sostanza e sulle modalità di vibrazione a bassa frequenza, che forniscono informazioni sul reticolo cristallino e sulla struttura molecolare dei composti analizzati.

Quando la luce interagisce con le molecole di un gas, liquido o solido, la stragrande maggioranza dei fotoni viene scatterata o dispersa alla stessa energia dei fotoni incidenti. Questo fenomeno è descritto come scattering elastico o di Rayleigh. Un piccolo numero di questi fotoni però, circa 1 fotone su 10 milioni, si disperde a una frequenza diversa rispetto al fotone incidente. Questo processo è chiamato scattering anelastico o di Raman shift. Dopo lo scattering anelastico la molecola rimane in un differente stato vibrazionale o rotazionale (detto stato rovibronico) il cui schema è rappresentato in Figura 2.8. Affinché l'energia del sistema rimanga costante dopo lo spostamento di stato, il fotone viene scatterato con un'energia e frequenza diversa. Questa differenza di energia è direttamente proporzionale alla differenza di energia tra lo stato rovibronico iniziale e finale della molecola: se lo stato finale è energeticamente più elevato rispetto allo stato iniziale, il fotone verrà scatterato con una frequenza inferiore (quindi energia inferiore) per mantenere l'energia del sistema costante; questo spostamento di frequenze viene chiamato di Debye-Stokes. In caso contrario, se l'energia dello stato finale è inferiore a quella dello stato iniziale, verrà scatterato un fotone a più elevata frequenza, provocando uno spostamento detto di Anti-Stokes.

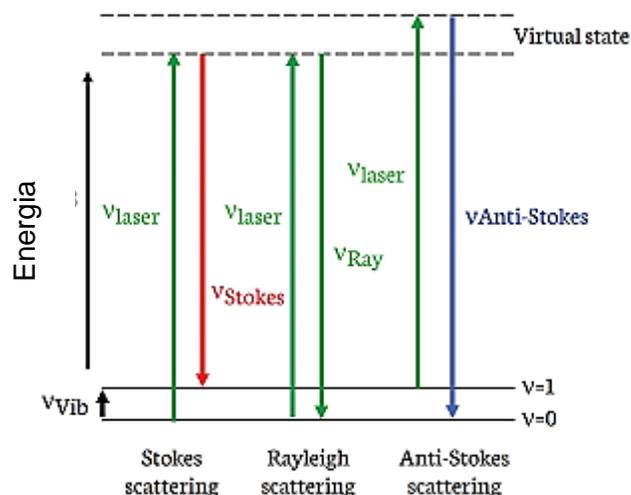


Figura 2.8: Illustrazione dello spostamento di energia subito dai fotoni scatterati anelasticamente, nel momento in cui un fotone incidente eccita il materiale.

L'intensità dello scattering Raman, è strettamente correlato alla polarizzabilità della molecola in esame, in quanto si basa sull'interazione tra la nuvola elettronica del campione e il campo elettrico esterno della luce monocromatica, che può creare un momento di dipolo indotto nella molecola sulla base della sua polarizzabilità. I legami molecolari hanno transizioni energetiche specifiche in cui si verifica un cambiamento di polarizzabilità, dando origine a modalità attive Raman, quindi a segnali nello spettro. Poiché la luce laser non eccita la molecola, non può esserci una vera e propria transizione tra i livelli energetici. La tecnica prevede di illuminare il campione con un fascio di elettroni, in questo caso viene utilizzato un laser verde ($\lambda = 514 \text{ nm}$), e di raccogliere la radiazione elettromagnetica dallo spot illuminato attraverso un sistema di lenti e convogliarle ad un monocromatore. Qui la radiazione viene filtrata attraverso appositi filtri, che sono in grado di tagliare solo le radiazioni derivanti da scattering elastico (filtri Notch) o come nello strumento utilizzato, sia lo scattering di Rayleigh che di anti-Stokes (filtro passa-bordo), inviando solo la radiazione d'interesse (Debye-Stokes) al detector che tipicamente è un CCD. Gli spettri Raman dei campioni CCTO -0.2 Tq e GM, CCTO Tq e GM, CCFTO Tq e GM, sono stati rilevati attraverso un Microscopio-Raman Invia Reinshaw utilizzando un laser ad Argon (514 nm) eccitato a 0.3 mW (1% di potenza) e registrati dopo 8 accumuli (20 secondi a scansione).

2.4.3. Analisi BET

Tramite analisi Brunauer Emmett and Teller (BET) è stato possibile determinare il valore di area superficiale (A_{sup} , [m^2/g]) delle polveri di CCTO ottenute con entrambe le sintesi, drogate e/o macinate, valutando l'effetto della sintesi, dell'aggiunta del ferro e dell'eventuale macinazione sulla superficie specifica delle polveri prodotte. L'area superficiale è una misura indiretta della dimensione delle particelle, quindi della loro reattività, parametro fondamentale in applicazioni catalitiche. Le analisi sono state condotte con uno strumento Sorpty 1750 (Carlo Erba Strumentazione), pretrattando termicamente i campioni a $100\text{ °C} \times 1\text{ h}$ per eliminare l'umidità presente. Il metodo è stato progettato per misurare direttamente la superficie specifica e la dimensione dei pori della polvere in condizioni di vuoto spinto. La tecnica consiste nel far fluire azoto all'interno di una camera contenente il campione, di modo che venga adsorbito sulla superficie delle particelle e dentro gli eventuali pori, assumendo che il gas abbia accesso all'intera superficie del materiale. Le misurazioni di superficie specifica si basano sull'adsorbimento di molecole di gas in strati infiniti, con nessuna interazione di interstrato. In queste condizioni è possibile applicare la teoria di Langmuir su ogni strato per derivare la superficie specifica dei campioni analizzati (equazione 2.2^[8]).

$$S_{BET} = \frac{V_0 \cdot N_a \cdot s}{M_v} [m^2] \quad (2.2)$$

Dove V_0 è il volume del singolo monostato azoto adsorbito, N_a il numero di Avogadro, M_v il volume molare di gas adsorbito e s la superficie di una singola molecola di gas adsorbito. Nota la massa del campione secco (M , g) è possibile calcolare l'area superficiale tramite l'equazione 2.3^[8].

$$A_{sup} = \frac{S_{BET}}{M} \left[\frac{m^2}{g} \right] \quad (2.3)$$

2.4.4. Analisi SEM

La microscopia elettronica a scansione fornisce informazioni morfologiche e superficiali di campioni solidi con un'elevata risoluzione, ed è stata utilizzata per studiare prima le differenze tra i campioni ottenuti con sintesi diverse, il drogaggio

di ferro e l'effetto della macinazione sulla morfologia delle polveri, poi come il processo di deposizione (produzione dell'inchiostro, passaggio ai rulli e trattamento termico) influisse sulle proprietà superficiali del materiale. Il microscopio elettronico è essenzialmente composto da una sorgente di conveniente intensità e da un dispositivo che imprime forti accelerazioni al fascio di elettroni emesso, sottoponendoli ad un'elevata tensione in un range compreso fra 20 e 100.000 V. Il fascio di elettroni, accelerato e debitamente collimato, incide sul campione e viene raccolto su un particolare obiettivo, formando dopo amplificazione l'immagine; il tutto operando ad un livello elevato di vuoto. La sorgente più comune è un filamento di tungsteno, tipicamente riscaldato per emettere elettroni per effetto termoionico. Il SEM permette di ottenere un'ampia gamma d'ingrandimenti compresi fra 15x e 500.000x, con una profondità di campo (differenza tra la massima e la minima distanza di focalizzazione) adeguata alla messa a fuoco di superfici con elevate variazioni topografiche. Gli elettroni che colpiscono la superficie del campione vengono definiti elettroni primari e comportano l'emissione di particelle e onde da profondità diverse del campione stesso; è possibile distinguere tre regioni: in ordine di profondità crescente si hanno elettroni secondari (SE), elettroni retrodiffusi (*backscattered electrons*, BSE) e raggi X. Le tre regioni formano il cosiddetto volume di interazione e vengono rappresentate in Figura 2.9^[9].

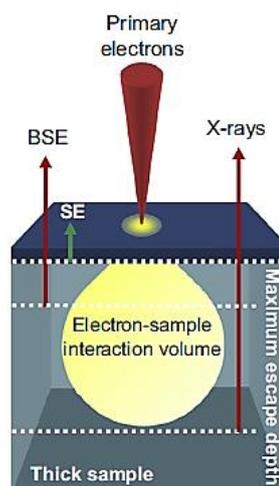


Figura 2.9: Rappresentazione del volume di interazione delle radiazioni, causate dall'interazione del fascio elettronico con il campione ^[9].

Gli elettroni secondari (SE) sono quelli a più bassa energia (per definizione energia pari a 50 eV) pertanto interagiscono con la parte superficiale dei campioni fornendo informazioni sulla topografia delle superfici e sulla presenza e distribuzione di campi elettrici e/o magnetici. Gli elettroni retrodiffusi (BSE) sono a più alta energia (per definizione energia maggiore di 50 eV) che derivano dalle interazioni del fascio primario con i nuclei e forniscono informazioni sulla composizione e struttura sotto la superficie del campione ^[10]. La terza emissione è costituita dai raggi X, i quali si generano quando un elettrone primario colpisce un elettrone attorno al nucleo di un atomo del materiale, scalzandolo dalla sua posizione. La conseguente transizione di un secondo elettrone fra gli stati energetici dell'atomo genera raggi X di energia specifica pari alla differenza di energia fra gli stati di transizione. L'energia dei raggi X varia a seconda degli atomi e quindi degli elementi presenti, pertanto essi vengono utilizzati per l'analisi chimica del campione, rilevandoli con una sonda apposita (EDX) ^[10]. Per campioni ceramici non conduttivi (come il CCTO) è necessario rivestire la superficie del campione di un sottile film metallico, prodotto per sputtering o per evaporazione sottovuoto, per evitare accumuli di carica che impediscono l'acquisizione di immagini. In questo lavoro di tesi è stato utilizzato un microscopio elettronico a scansione ad alta risoluzione Zeiss SIGMA SEM-FEG e i campioni sono stati preparati in funzione della loro forma (polvere o film) e area superficiale. Le polveri derivanti dalla sintesi sol gel tal quali (dopate e non) insieme al campione CCTO C sono stati preparati depositando manualmente un'aliquota di polvere su un nastro di grafite applicato su un substrato di alluminio (stub), e dorati attraverso uno sputter Quorum Q150T ES (2M strumenti) per tre minuti. I campioni macinati, vista l'elevata area superficiale sono stati preparati spruzzando su un wafer di silicio una sospensione della polvere in etanolo attraverso una apposita pompa, ed essiccati all'aria. I wafer sono stati poi posti su stub di alluminio attraverso lo scotch di grafite e ricoperti con 20 nm di una lega di Pt/Pd (attraverso lo stesso sputter) per aumentare la risoluzione delle immagini ad alti ingrandimenti. I film sono stati preparati tagliando i vetrini in modo da isolare l'area depositata, che è stata incollata allo stub di alluminio attraverso scotch di grafite, contattata attraverso delle piste di scotch conduttivo e infine dorata per un minuto.

2.4.5. Analisi profilometrica

Le analisi profilometriche sono state effettuate sui film prodotti per osservarne l'omogeneità e calcolarne lo spessore, attraverso un interferometro a luce bianca BRUKER ContourGT-K 3D. La microscopia ad interferenza sfrutta il fatto che, se due o più onde sono sovrapposte, lo spostamento risultante in qualsiasi punto risulta essere la somma algebrica degli spostamenti a causa delle singole onde. Questo è il fenomeno noto come interferenza. Con due onde di uguale ampiezza è possibile che i loro effetti si annullino in alcuni punti in modo che l'ampiezza risultante in questi punti sia zero ^[11]. L'interferometro ottico (schematizzato in Figura 2.10) divide un fascio di luce, in questo caso bianca, in due o più parti che effettuano percorsi separati prima di ricombinarsi sul detector. La luce proveniente dalla sorgente del microscopio arriva prima su uno specchio semitrasparente che divide i fasci trasmessi, arrivando sulla superficie del campione da analizzare, e i fasci riflessi, che incidono su una superficie di riferimento. Successivamente i raggi vengono ricombinati sullo stesso specchio semitrasparente e ritornano attraverso il campione.

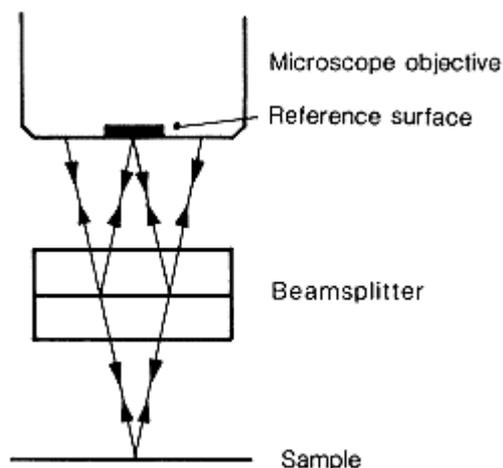


Figura 2.10: Rappresentazione del funzionamento di un interferometro ottico ^[11].

Il pattern di interferenza che si crea nel piano dell'immagine della superficie si dispone attorno alla stessa evidenziando i difetti o le differenze del campione con la superficie di riferimento, in modo da ottenere un profilo e informazioni sulla rugosità della superficie. La tecnica risulta essere molto interessante in quanto non è necessario il contatto con la superficie da analizzare e quindi è possibile ottenere informazioni superficiali anche da film molto morbidi e sensibili. Attraverso elaborazione dei dati con il software dello strumento è possibile

ricavare una mappa 3D della superficie analizzata, attraverso la quale osservarne l'omogeneità e calcolarne lo spessore. Quest'ultimo è stato effettuato considerando una porzione di superficie su cui sono state ricavate cinque misure di spessore in vari punti (parte alta, centrale e bassa del campione), che sono state infine mediate algebricamente.

2.4.6. Analisi ICP-AES

Il controllo della stechiometria del sistema è stato effettuato con l'analisi quantitativa dei cationi allo spettrometro di emissione atomica in plasma ad accoppiamento induttivo (ICP-AES) (Liberty 200; Varian, Clayton South, Australia). Le soluzioni contenenti gli elementi del sistema analizzato vengono prima aspirate nella camera di nebulizzazione e poi convogliate all'interno del plasma grazie al flusso di argon. Gli elementi passano quindi ad un livello elettronico eccitato grazie all'energia termica fornita dal plasma che raggiunge temperature molto elevate, fino a 10000 K. Gli atomi ionizzati emettono uno spettro caratteristico costituito da più lunghezze d'onda che possono essere singolarmente rilevate e amplificate da un tubo fotomoltiplicatore. Prima di effettuare l'analisi si calibra lo strumento con la lunghezza d'onda nota dello spettro di emissione di una lampada a mercurio, che è il riferimento necessario all'acquisizione di una lunghezza d'onda particolare. Inoltre, è fondamentale la scelta della corretta lunghezza d'onda d'indagine per ogni elemento considerato sulla base dei seguenti criteri:

- linea più intensa dell'atomo o dello ione
- presenza di eventuali interferenze
- limite di determinazione, che si calcola come la concentrazione di analita espressa in intensità del segnale data da due volte la deviazione standard dell'intensità del rumore alla lunghezza d'onda misurata, e si intende anche come la concentrazione di analita corrispondente al più piccolo segnale che possa essere distinto dalle fluttuazioni casuali del rumore di fondo secondo una misura statistica significativa

L'analisi ha permesso di identificare la concentrazione di ogni catione presente nei campioni, e nelle polveri macinate è stata indagata anche la presenza di zirconia

derivante dall'erosione dei corpi macinanti ^[12]. Sono state scelte due lunghezze d'onda per ogni elemento analizzato, descritte in Tabella 2.11.

Tabella 2.11: lunghezze d'onda utilizzate per l'analisi di ogni elemento nell'analisi ICP-AES

Elemento	Ca	Cu	Fe	Ti	Zr					
λ (nm)	373, 690	422, 673	213, 598	327, 395	238, 204	259, 940	308, 804	336, 122	327, 307	343, 823

La procedura d'analisi usata prevede la preparazione di una curva di taratura con una serie di soluzioni di taratura (soluzioni standard) per ogni elemento; tali soluzioni dovrebbero riprodurre la composizione globale del campione (effetto matrice) coprendo un intervallo ragionevole di concentrazione dell'analita. La preparativa dei campioni prevede il discioglimento delle polveri al fine di analizzare una soluzione limpida, contenente quantitativamente tutti gli elementi desiderati. Per via dell'elevata refrattarietà dei materiali e la bassa area superficiale, non è stato possibile solubilizzare i campioni ottenuti attraverso sintesi sol gel tal quali (Tq) dopati e non. Le polveri sintetizzate attraverso metodo sol gel macinate (GM), dopate e non, sono state disciolte in una miscela costituita da 3 ml di HCl 37% (v/v) e 3 ml di H₂SO₄ 96% (v/v) sottoposta ad un ciclo di mineralizzazione al microonde descritto in Tabella 2.12. Le polveri ottenute tramite sintesi sol gel combustion invece, sono state solubilizzate in una miscela costituita da 5 ml di HCl 37% (v/v) e 5 ml di H₂SO₄ 96% (v/v), sottoposta a due cicli di mineralizzazione al microonde (ciclo descritto in Tabella 2.12).

Tabella 2.12: Ciclo di digestione al microonde effettuato per il discioglimento dei campioni macinati ottenuti tramite sintesi sol gel e dei campioni ottenuti tramite sintesi sol gel combustion.

t (min)	Potenza (W)
5	150
2	0
5	250
2	0
10	400
2	0
5	250
2	0
5	150

2.4.7. Calcolo del band gap

Il band gap (E_g) di un semiconduttore, ovvero la differenza di energia fra la banda di valenza e di conduzione del materiale, rappresenta un parametro importante per le applicazioni foto catalitiche, poiché da esso dipendono le proprietà elettroniche e ottiche del materiale. La determinazione di E_g è stata effettuata sui campioni solidi attraverso misure in riflessione con una sfera integratrice ^[16], in cui è possibile raccogliere tutti i raggi riflessi dal materiale essendo ricoperta di materiale altamente riflettente. Lo schema di funzionamento di una sfera integratrice è riportato in Figura 2.11.

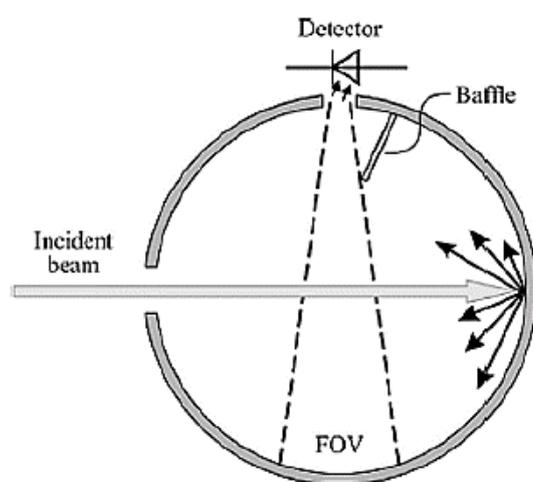


Figura 2.11: Schematizzazione del funzionamento di una sfera integratrice e della riflessione diffusa dal raggio incidente.

La sfera è dotata di due fessure, una per il passaggio del raggio incidente e l'altra per raccogliere il segnale al detector, e all'interno sono presenti uno più deflettori per isolare il detector dall'illuminazione diretta della sorgente e dall'area della sfera direttamente illuminata da essa. Quando un raggio entra nella sfera viene riflesso in tutte le direzioni e poi inviato al detector in maniera uniforme, ovvero la sfera è in grado di uniformare gli effetti di diffusione e scattering della luce in modo da mandarli uniformemente al detector e ottenere un segnale chiaramente interpretabile. La determinazione di E_g per le polveri è stata effettuata attraverso l'utilizzo di uno spettrofotometro UV-vis a doppio raggio "Lambda 35" (PerkinElmer) munito di sfera integratrice, con il quale sono stati ricavati spettri in riflessione, mentre per i film è stato utilizzato un analizzatore di risposta spettrale fotovoltaica PVE300 (Bentham) munito di sfera integratrice, con il quale è stato

possibile effettuare misure in trasmissione. Nel primo caso è stato utilizzato un riferimento bianco (100% R) di solfato di bario, mentre per i film, è stato utilizzato un riferimento di vetro conduttivo FTO. Gli spettri in riflessione sono stati collezionati nel range di lunghezze d'onda tra 250-800 nm per le polveri e 350-1000 nm per i film, e sono stati poi modificati attraverso l'elaborazione di Kubelka-Munk applicando l'equazione 2.4. [16] ipotizzando uno spessore infinitesimo nel campione analizzato:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2 \cdot R_{\infty}} \quad (2.4)$$

dove $R_{\infty} = R_{campione}/R_{standard}$ ed $F(R_{\infty})$ la funzione di Kubelka-Munk. Questa è connessa al band gap dei materiali secondo l'equazione di Tauc [17] (equazione 2.5.):

$$(\alpha \cdot h \cdot \nu)^{\frac{1}{n}} = A \cdot (h \cdot \nu - E_g) \quad (2.5)$$

Dove α è il coefficiente di assorbimento del materiale e paragonabile al valore di Kubelka-Munk $F(R_{\infty})$ ricavato, A una costante di proporzionalità, h la costante di Planck ($6.626 \cdot 10^{-34}$ J/s), ν la frequenza (s^{-1}) ottenuta come c/λ con c velocità della luce ($3 \cdot 10^8$ m/s) e λ lunghezza d'onda (nm) assorbita dal materiale, E_g il band gap incognito del materiale (eV). L'esponente n dipende dalla natura della transizione e dal tipo di materiale. Esso può assumere i valori $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{2}$, 2, 3, corrispondenti, rispettivamente ad una transizione elettronica diretta permessa, indiretta permessa, diretta proibita ed indiretta proibita [17]. Il band gap è stato determinato graficamente, riportando sull'asse x i valori di energia in eV e sull'asse y i valori di $(F(R_{\infty}) \cdot h \cdot \nu)^{\frac{1}{n}}$ con $n=1/2$ e ricavando E_g dall'intersezione del fitting dell'ultima parte lineare della curva con l'asse x.

Per quanto riguarda i film, il band gap è stato ricavato dalle misure in trasmissione, registrando la lunghezza d'onda a cui i materiali iniziano a trasmettere la luce e applicando la seguente relazione (equazione 2.6):

$$E_g = h \cdot \nu = \frac{1239,47}{\lambda_T} \text{ [eV]} \quad (2.6)$$

dove λ_T è la lunghezza d'onda a cui i campioni iniziano a trasmettere luce e 1239.47 (J·m) è una costante di correlazione dimensionale.

2.4.8. Spettroscopia IR-ATR

La spettroscopia IR è una tecnica di caratterizzazione non distruttiva che si basa sull'interazione fra la radiazione infrarossa e la materia, per l'identificazione di sostanze chimiche. La luce IR, vista la posizione nello spettro, risulta essere meno energetica rispetto alla luce visibile, e possiede quindi un'energia che può innescare vibrazioni molecolari. Le radiazioni infrarosse agiscono istigando oscillazioni ricorrenti delle posizioni degli atomi attorno i loro legami, mentre l'intera molecola è in continua traslazione e rotazione. Quando una molecola viene colpita da una radiazione IR con energia pari alla frequenza di vibrazione della molecola, essa passa dal suo stato vibrazionale fondamentale ad uno eccitato e quindi può aumentare la sua vibrazione naturale, se questo porta ad un cambiamento del momento di dipolo del composto, producendo un segnale nello spettro. Sono comunemente note due principali modalità di vibrazione, descritte in Figura 2.12 [15]: lo stretching (dove la distanza tra i due atomi e quindi la lunghezza del legame è influenzata) e il bending o flessione (dove l'alterazione tra i due legami viene modificata). Ulteriore classificazione dei tipi di moti vibrazionali include due modalità di stiramento, una simmetrica (dove i due atomi si muovono verso e lontano dall'atomo centrale) e una antisimmetrica (dove uno

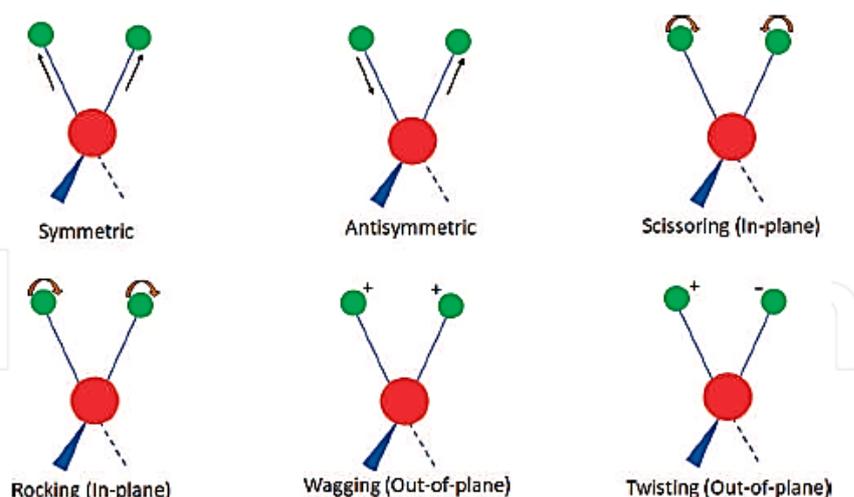


Figura 2.12: Moti vibrazionali possibili per una molecola [15].

degli atomi si sposta verso l'atomo centrale, mentre il secondo si allontana dall'atomo centrale simultaneamente). Le vibrazioni di bending includono invece, quattro tipi di movimenti: il "rocking" (i due atomi si muovono nel piano in senso orario o in senso antiorario), il "scissoring" (anche sul piano, entrambi gli atomi si

muovono contemporaneamente l'uno verso l'altro o lontano l'uno dall'altro), il “wagging” (fuori dal piano, dove entrambi gli atomi si muovono simultaneamente come una “V” avanti e indietro) e il “twisting” (fuori dal piano, dove un atomo si sposta in avanti mentre l'altro si sposta all'indietro). In generale la vibrazione di bending risulta essere più flessibile e richiede meno energia. La radiazione IR viene quindi assorbita e l'energia associata viene convertita in questi tipi di deformazione. L'energia di vibrazione dipende solo dalla forza del legame (per esempio un legame singolo richiede meno energia per vibrare rispetto a un legame doppio, con un segnale che cade a basse frequenze) e della massa degli atomi (atomi pesanti vibrano più lentamente di atomi leggeri) e questo consente l'identificazione dei gruppi funzionali di molecole anche molto complesse. Nella regione del medio infrarosso ($400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$), quella d'interesse per lo studio della struttura di composti chimici, è possibile identificare due zone:

- La zona dei gruppi funzionali, che si estende nella finestra di frequenze tra 4000 e 1300 cm^{-1} , e comprende bande dovute a stiramenti e piegamenti di gruppi funzionali come C=O, N-H, ecc..
- La zona delle impronte digitali, compresa fra 1300 e 400 cm^{-1} che comprende bande caratteristiche di ciascuna molecola nel suo complesso, risultanti dalla combinazione di vari modi vibrazionali.

Lo spettro è tipicamente formato dall'assorbanza (%) o la trasmittanza (%), con le quali si esprime l'intensità delle bande in ordinata, e dalla frequenza (cm^{-1}) o dalla lunghezza d'onda (nm) in ascissa. Lo strumento utilizzato è uno spettrometro FTIR Nicolet™ iS™ 5 (Thermo Fischer instrument) dotato di un elemento di riflessione interna, o cristallo ATR, formato da un cristallo di diamante. Il raggio infrarosso emesso dalla sorgente passa, prima di arrivare al campione, attraverso il diamante e viene riflesso più volte sulla superficie interna dello stesso quando l'angolo di incidenza è maggiore dell'angolo critico, in modo tale da avvenire il fenomeno della riflessione totale. Così, parte dell'energia è assorbita dal campione che è posto a stretto contatto con il cristallo, e la radiazione riflessa è restituita al rilevatore originando un segnale. Gli spettri sono stati raccolti con una risoluzione di 4 cm^{-1} con 16 scansioni e collezionando il background prima di ogni analisi. In questo lavoro di tesi la tecnica è stata applicata nello studio della reazione di degradazione della rodamina B, acquisendo spettri dei campioni in polvere pre-

degradazione, dopo un'ora di agitazione al buio con la soluzione di colorante e dopo 80 minuti di irraggiamento sotto la luce di un simulatore solare.

2.4.9. Voltammetria ciclica

La voltammetria ciclica è una tecnica elettrochimica a potenziale controllato nella quale si misura una corrente faradica, ovvero generata da una reazione di ossidoriduzione in soluzione. Durante tale analisi viene applicato un potenziale a onda triangolare in funzione del tempo (Figura 2.13), ovvero viene applicato un potenziale linearmente crescente dal tempo iniziale t_0 al tempo t_1 , che viene poi invertito in modo da riportare il potenziale al suo valore iniziale al tempo t_2 ^[16].

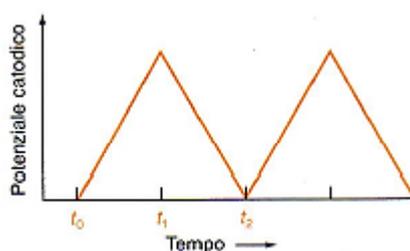


Figura 2.13: Forma d'onda utilizzata in voltammetria ciclica ^[16].

La variazione del potenziale è molto veloce in genere e da luogo a onde non stazionarie. Si ottengono grafici detti voltammogrammi rappresentati come corrente (i , [A]) in funzione del potenziale (E , [V] riferito ad un elettrodo di riferimento), dai quali è possibile ricavare informazioni sia qualitative che quantitative riguardanti il comportamento redox di determinati composti, il coefficiente di diffusione degli stessi in soluzione e la cinetica delle reazioni che avvengono agli elettrodi ^[16]. L'analisi è stata condotta attraverso un potenziostato galvanostato Autolab PGSTAT302N+FRA32M (Metrohm), utilizzando una cella a tre elettrodi in cui l'elettrodo di lavoro è costituito dall'FTO su cui è stato depositato serigraficamente la polvere di CCTO, un elettrodo al calomelano saturo (SCE) come elettrodo di riferimento e un foglio di platino come contro elettrodo. Sono state utilizzate due soluzioni elettrolitiche, la prima di $K_3Fe(CN)_6$ 0.1 mM in KCl 0.1M per studiare le proprietà redox, quindi le correnti prodotte in ossidazione e riduzione, e una soluzione di KCl 0.1M per studiare la capacità di accumulo di cariche degli elettrodi prodotti. Sono state condotte analisi nel range di potenziale da -0.8V a +0.8V (ampiezza 0.1 V), applicando tre velocità di scansione diverse

(10, 50, 100 mV/s) e degassando la soluzione prima di ogni analisi con un azoto per 15 min, per eliminare l'ossigeno disciolto al suo interno.

2.4.10. Spettroscopia ad impedenza elettrochimica (EIS)

La tecnica si basa sulla misura della risposta del sistema, di solito corrente o potenziale, all'applicazione di un'eccitazione costituita da un segnale sinusoidale di lieve intensità, avente frequenza nota (ω). Essendo di bassa intensità, la risposta sarà lineare o pseudo-lineare. Il segnale viene quindi analizzato come somma di funzioni sinusoidali, che avranno la stessa frequenza del potenziale applicato ma spostato di fase (Figura 2.14).

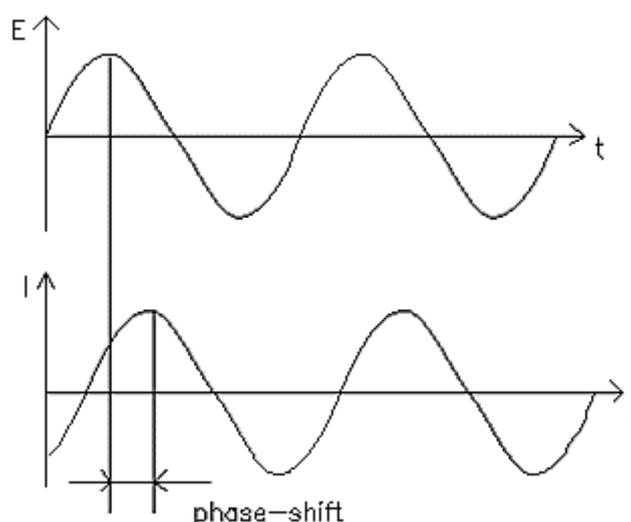


Figura 2.14: Corrente sinusoidale di risposta in un sistema lineare.

Si ottengono quindi valori di potenziale (E) e di corrente (i) in funzione della frequenza stessa, tramite i quali è possibile calcolare il valore della quantità detta impedenza $Z(\omega)$ applicando la legge di Ohm (equazione 2.7) ^[17], che rappresenta lo sfasamento di fase:

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

dove Z è una quantità complessa formata da una parte reale e una immaginaria. In genere vengono costruiti diagrammi di Nyquist (Figura 2.15), diagrammando

sull'asse X la parte reale dell'impedenza (Z') e in ordinata la parte immaginaria ($-Z''$). Ogni punto nel grafico rappresenta l'impedenza misurata ad una certa frequenza.

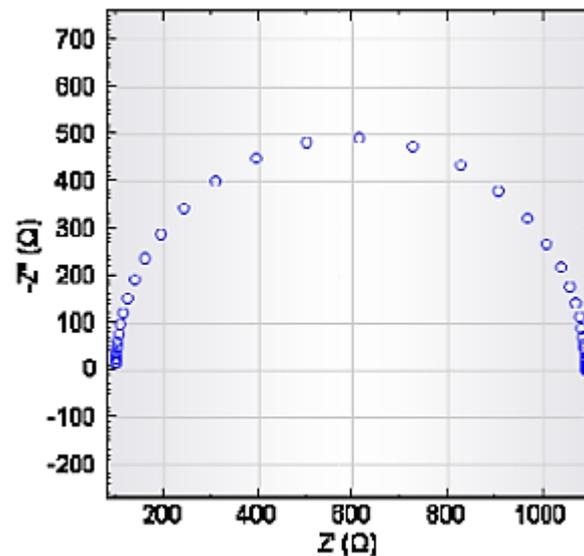


Figura 2.15: Diagramma di Nyquist ottenuto da un'analisi EIS [17].

I dati sperimentali vengono fittati attraverso un software dedicato con un circuito equivalente che descrive il comportamento del materiale attraverso elementi reali. L'analisi è stata condotta attraverso un potenziostato galvanostato Autolab PGSTAT302N+FRA32M (Metrohm), utilizzando una cella a tre elettrodi in cui l'elettrodo di lavoro è costituito dall'FTO su cui è stato depositato serigraficamente la polvere di CCTO, un elettrodo al calomelano saturo (SCE) come elettrodo di riferimento e un foglio di platino come contro elettrodo. Sono state utilizzate due soluzioni elettrolitiche, una di $K_3Fe(CN)_6$ 0.1 mM in KCl 0.1M e una soluzione di KCl 0.1M, per valutare la resistività degli elettrodi in termini di resistenza tra film e substrato e all'interno del film stesso. Le prove sono state condotte a potenziale costante di 0V, in un range di frequenze compreso fra 10000 e 0.5 Hz, acquisendo 50 punti e degassando per 15 min la soluzione prima di ogni analisi. I circuiti sono stati fittati attraverso il circuito equivalente presente in Figura 2.16, in modo da determinare la resistività degli elettrodi.

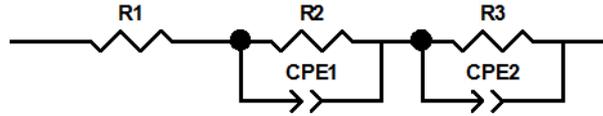


Figura 2.16: Circuito equivalente utilizzato per fittare i diagrammi di Nyquist degli elettrodi a base di CCTO.

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

2.4.11. Analisi di Mott-Schottky (MS)

L'analisi MS si basa sull'effettuare più analisi di impedenza sullo stesso campione, variando ogni volta il potenziale applicato, in modo da valutare la capacità di accumulo di cariche sul doppio strato elettrico che si forma all'interfaccia tra elettrodo ed elettrolita, in funzione del potenziale applicato. Dall'analisi dei dati è possibile ricavare informazioni importanti sulle proprietà elettroniche del materiale come il potenziale di flat band (V_{fb}), il numero (N_D) e il tipo di portatori di carica condotti nel materiale. La determinazione del potenziale di flat band risulta molto importante in quanto permette di identificare la tipologia di semiconduttore del materiale stesso (p o n), e in certe condizioni risulta essere prossimo alla banda di valenza, nel caso di semiconduttori di tipo p (conduttori di lacune elettroniche h^+) o prossimo alla banda di conduzione nel caso di semiconduttori di tipo n (conduttori di elettroni e^-). La risposta del sistema è analizzata attraverso l'equazione di Mott-Schottky ^[18] (equazione 2.8):

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot A^2 \cdot e \cdot N_D} \cdot \left(V - V_{fb} - \frac{k_B \cdot T}{e} \right) \quad (2.8)$$

dove C è la capacità elettrica all'interfaccia fra elettrolita ed elettrodo (F), ε la permittività del materiale analizzato, pari a $75 \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1}$ per il CCTO ^[19], ε_0 la permittività del vuoto ($8.85419 \cdot 10^{-12} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1}$), A l'area dell'elettrodo (gli elettrodi utilizzati hanno area attiva pari a $0.25 \text{ cm}^2 = 0.0025 \text{ m}^2$), e la carica elementare

($1.602176 \cdot 10^{-19}$ C), N_D il numero di portatori di carica (e^- o h^+), V il potenziale applicato durante l'analisi (V), V_{fb} il potenziale di flat band (V), k_B la costante di Boltzmann ($1.38065 \cdot 10^{-23}$ J/K) e T (K) la temperatura alla quale viene svolta l'analisi. Tale equazione viene rappresentata graficamente come interpolazione lineare dei punti sperimentali (Figura 2.17) dove la pendenza della retta ottenuta è pari a $\frac{2}{\epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot A^2 \cdot e \cdot N_D}$, da cui si ricava il numero dei portatori di carica, mentre l'intercetta con l'asse x rappresenta il valore di V_{fb} .

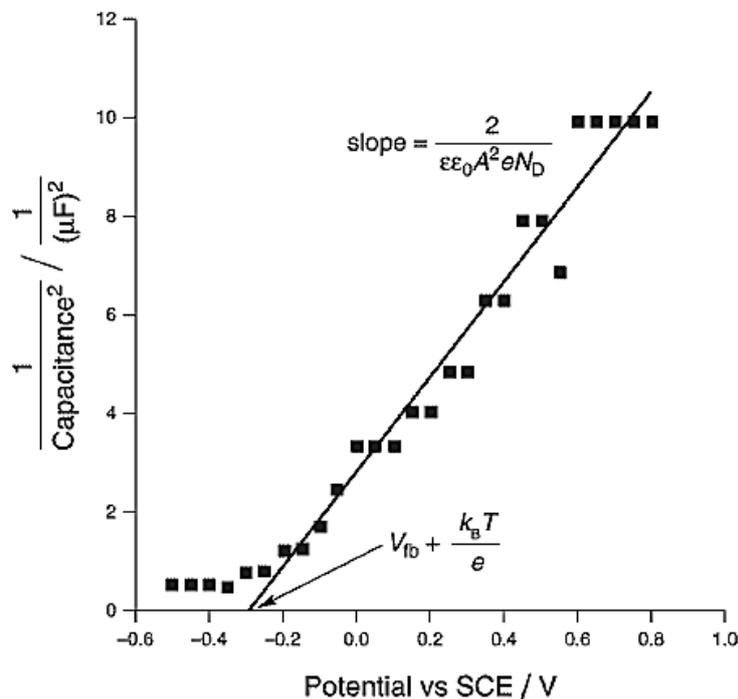


Figura 2.17: Grafico di Mott-Schottky per la determinazione di V_{fb} e N_D [18].

L'analisi è stata condotta attraverso un potenziostato galvanostato Autolab PGSTAT302N+FRA32M (Metrohm), utilizzando una cella a tre elettrodi in cui l'elettrodo di lavoro è costituito dall'FTO su cui è stato depositato serigraficamente la polvere di CCTO, un elettrodo al calomelano saturo (SCE) come elettrodo di riferimento e un foglio di platino come contro-elettrodo. È stata utilizzata una soluzione elettrolitica 0.1 M di $LiOCl_4$ a pH 6,8, effettuando una scansione di potenziale nel range da -0.6 V a +0.8 V (ampiezza 0.01V) in un range di frequenze compreso fra 10000 e 0.5 Hz. Ottenute le curve di Mott-Schottky è stata fittata la parte lineare, ricavando N_D dalla pendenza della retta e V_{fb} come intercetta della stessa con l'asse x. Per il calcolo di quest'ultimo è stata trascurata la quantità $k_B T/e$ e sono stati considerati i grafici ottenuti alla frequenza di 50 Hz.

2.5. Prove funzionali

Le polveri e gli elettrodi prodotti sono stati sottoposti a prove funzionali per valutare le proprietà dei materiali di effettuare reazioni modello: le polveri sono state testate in cella foto chimica nella degradazione del colorante commerciale Rodamina B, mentre gli elettrodi sono stati testati in cella foto-elettrochimica, prima nelle reazioni di ossidazione dell'acqua e riduzione della CO₂ attraverso prove di voltammetria a scansione lineare (LSV) e poi testate per la produzione di combustibili solari attraverso cronoamperometrie.

2.5.1. Test fotocatalitici

L'inquinante selezionato per la reazione di fotodegradazione ad opera delle polveri di CCTO è un colorante chiamato Rodamina B (Figura 2.18), un solido rosso inodore utilizzato da diversi anni dall'industria tessile come colorante fucsia. La degradazione fotocatalitica di questa molecola è stata a lungo studiata soprattutto in sistemi a base di titania (TiO₂) [20], e per via della sua elevata stabilità risulta essere una molecola difficile da decomporre.

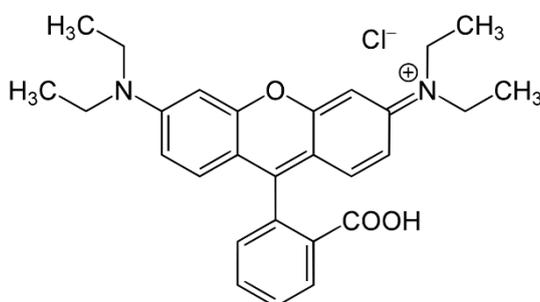


Figura 2.18: Formula di struttura del colorante Rodamina B.

La cella fotochimica è stata preparata inserendo 100 mg di polvere in 50 ml di soluzione 2.5 mg/L ($5.2 \cdot 10^{-7}$ M) di Rodamina B (purezza $\geq 95\%$, MW = 479.01 g/mol, "Sigma Aldrich") e posti in agitazione al buio per un'ora. Successivamente la cella è stata refrigerata con acqua (temperatura ambiente) e posta sotto l'illuminazione di una lampada di un simulatore solare di classe A "SUN 2000" (ABET Technologies), calibrata con un opportuno riferimento al Silicio al fine di ottenere una potenza di 1000 W/m² AM 1.5 sopra la superficie della soluzione. Durante l'analisi sono stati effettuati prelievi di 3-4 mL di sospensione a diversi

tempi di irraggiamento, 0 (soluzione non ancora irraggiata), 10, 20, 30, 40, 60 e 80 min, che sono stati analizzati tramite uno spettrofotometro UV-vis "Lamba 35" (PerkinElmer), nel range di lunghezze d'onda 650-450 nm al fine di determinarne l'assorbanza, quindi la concentrazione di Rodamina B presente in soluzione, basandosi sulla legge di Lambert-Beer (equazione 2.9)

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot c \quad (2.9)$$

dove A è l'assorbanza, ε il coefficiente di estinzione molare (L/mol·cm), b il cammino ottico (pari 1 cm) e c la concentrazione dell'analita in soluzione (mol/L). Nota la concentrazione iniziale di rodamina è stata calcolata la concentrazione incognita delle soluzioni irraggiate attraverso la seguente proporzione (equazione 2.10):

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

dove A_0 e C_0 sono l'assorbanza e la concentrazione della soluzione iniziali di Rod B (non ancora irraggiata), A_n l'assorbanza trovata sperimentalmente e C_n la concentrazione incognita della soluzione di Rod B per ogni tempo di irraggiamento. In questo modo è stato possibile osservare la capacità fotodegradativa dei campioni testati in funzione del metodo di sintesi, dopaggio di ferro e del trattamento di macinazione, riportando in grafico per ogni sistema l'efficienza di degradazione o decolorazione (E.D.) (equazione 2.11) in funzione del tempo.

$$E. D. = \frac{A_0}{A_n} = \frac{[RodB]}{[RodB_0]} \quad (2.11)$$

Per verificare che la soluzione di rodamina non degradasse spontaneamente, è stata effettuata un'analisi in assenza di polvere chiamata "bianco", e nei campioni macinati (GM), è stata investigata anche la capacità di sequestro dei campioni nei confronti della rodamina B in assenza di luce, effettuando gli stessi test senza l'ausilio del simulatore solare.

L'errore strumentale dello spettrofotometro risulta essere dell'1% ma è stato considerato nelle prove un errore del 5% sulla base dei dati sperimentali, per via del fatto che la sospensione in esame non è stabile e non può essere stabilizzata, e questo influenza notevolmente l'analisi.

2.5.2. Voltammetria a scansione lineare (LSV)

La voltammetria a scansione lineare è una tecnica elettrochimica a potenziale controllato, del tutto simile alla voltammetria ciclica (vedi paragrafo 2.4.9) se non per l'applicazione di un potenziale lineare e non triangolare. Viene quindi applicato un potenziale linearmente crescente o decrescente in funzione del tempo, valutando la singola reazione di ossidazione o riduzione e non la reversibilità della stessa. In questo caso è stata valutata l'attività elettrocatalitica nella reazione di ossidazione dell'acqua e di riduzione dell'anidride carbonica, in condizioni di buio, e foto elettrocatalitica in condizione di luce, attraverso l'utilizzo di un simulatore solare calibrato con una cella al silicio in modo da avere una potenza sull'elettrodo di lavoro pari a 1000 W/m^2 AM 1.5. In questo modo è stato possibile determinare le correnti e le foto correnti prodotte dai campioni sottoposti alle reazioni redox sopra citate. L'analisi è stata condotta attraverso un potenziostato galvanostato Autolab PGSTAT302N+FRA32M (Metrohm), utilizzando una cella foto elettrochimica a singolo compartimento, in cui l'elettrodo di lavoro è costituito dall'FTO su cui è stato depositato serigraficamente la polvere di CCTO, un elettrodo ad Ag/AgCl saturo con KCl 3M come elettrodo di riferimento e un filamento di platino come contro-elettrodo. Le analisi in condizione di luce sono state effettuate in due diverse configurazioni, descritte in Figura 2.19.

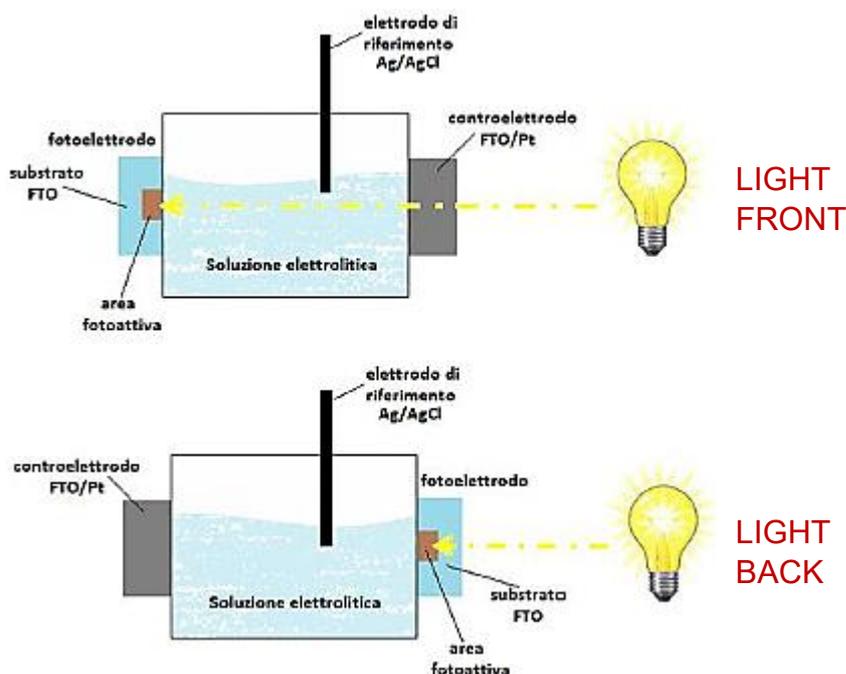


Figura 2.19.: Rappresentazione delle modalità di illuminazione in una cella foto elettrochimica

Nella configurazione di light front, la luce colpisce direttamente la superficie attiva dell'elettrodo mentre nella configurazione light back la luce passa prima per lo spessore del vetro FTO, per poi raggiungere il film di CCTO. Le reazioni di ossidazione sono state effettuate utilizzando una soluzione elettrolitica 0.1 M di Na_2SO_4 (pH=7.1), degassandola per 15 min con un flusso di N_2 per eliminare l'ossigeno presente nell'ambiente di reazione. In riduzione invece, è stata utilizzata una soluzione 0.1 M di KHCO_3 (pH=8.6) preparata di fresco, in cui è stata flussata CO_2 (1 L/min, 1 bar) in modo da saturare l'ambiente di reazione. Il sistema è stato mantenuto sotto agitazione durante tutte le scansioni, operate alla velocità di 10 mV/s in un range di potenziale compreso tra -0.2 e $+1.5$ V per la reazione di ossidazione e fra $+0.2$ e -1.5 V per la reazione di riduzione. In queste analisi l'area attiva dell'elettrodo di lavoro colpita dalla luce è di dimensione inferiore per via della conformazione della cella (cerchio di diametro 0.5 cm) ed è di 0.196 cm^2 . L'analisi è stata svolta per valutare l'applicabilità di questi materiali come foto elettrodi da utilizzare in cella PEC per la produzione di combustibili solari, confrontando le correnti prodotte in ossidazione e in riduzione in funzione della diminuzione di rame in struttura e del dopaggio di ferro.

2.5.3. Cronoamperometrie

I film precedentemente preparati e testati sono stati utilizzati come foto-elettrodi in celle foto-elettrochimiche (PEC) per eseguire prove preliminari per la produzione di combustibili solari. In particolare, la PEC utilizzata è formata da due compartimenti chiamati anodo e catodo in cui avvengono rispettivamente 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 da studiare) viene posto sotto illuminazione (foto-catodo). In questo modo è possibile valutare la capacità di convertire anidride carbonica (attraverso l'utilizzo della luce) da parte dei materiali oggetto di questa tesi. Lo schema finale della PEC ed una fotografia del sistema reale sono riportate di seguito in Figura 2.20. La tecnica utilizzata per condurre le reazioni è una cronoamperometria, una tecnica elettroanalitica in cui viene applicato un potenziale controllato all'elettrodo di lavoro per un tempo

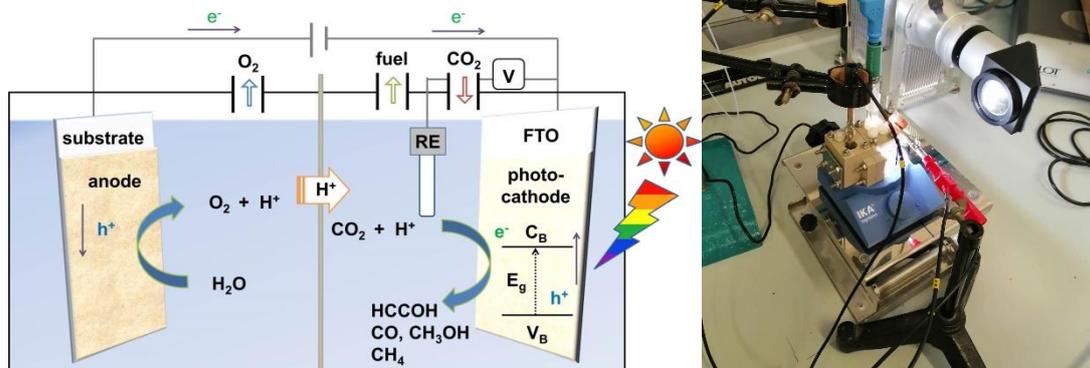


Figura 2.20: Rappresentazione della cella foto elettrochimica a due comparti utilizzata (sinistra); fotografia della cella PEC utilizzata durante gli esperimenti (destra).

sufficientemente lungo da far avvenire completamente una reazione d'interesse, e viene registrata la corrente prodotta nel tempo. Partendo dal comparto anodico, come elettrodo è stato utilizzato una maglia di Platino di area 1 cm^2 , come elettrolita una soluzione acida di H_2SO_4 0.1 M che è stata degassata con Argon per 30 minuti prima dell'analisi. Come membrana per lo scambio di ioni H^+ tra i due comparti è stato utilizzato Nafion[®] 211 dello spessore di $25 \text{ }\mu\text{m}$ opportunamente attivato prima della sua applicazione. Infine, nel comparto del foto-catodo è stato utilizzato l'elettrodo a base dei materiali in oggetto con area attiva pari a 0.196 cm^2 immerso in una soluzione elettrolitica di KHCO_3 0.1 M in acqua MQ. Tale soluzione è stata saturata con un flusso di CO_2 1 mL/minuto alla pressione di 0.2 bar . Durante la reazione entrambi i comparti sono stati 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/m^2 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 . È stato applicato un potenziale costante e uguale a -1.1 V 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.

2.5.4. Cromatografia ad alta prestazione (HPLC)

Si tratta di una tecnica cromatografica che permette di separare due o più composti presenti in una miscela sfruttando l'equilibrio di affinità tra una "fase stazionaria" posta all'interno della colonna cromatografica e una "fase mobile" che fluisce attraverso essa. Una sostanza più affine alla fase stazionaria rispetto alla fase mobile impiega un tempo maggiore a percorrere la colonna cromatografica (tempo di ritenzione), rispetto ad una sostanza con bassa affinità per la fase stazionaria ed alta per la fase mobile. Quando la fase stazionaria è composta da particelle porose impaccate in un tubo chiamato colonna, la fase mobile, o eluente, fluisce negli spazi tra particelle. Il campione da analizzare è iniettato all'inizio della colonna cromatografica dove è "spinto" attraverso la fase stazionaria dalla fase mobile. L'alta prestazione si ottiene impiegando come fase stazionaria particelle di diametro molto piccolo, dell'ordine delle decine di μm o inferiori, impaccate in colonne di acciaio, vetro o materiale plastico. Minore è il diametro delle particelle impaccate, minore è l'ampiezza delle bande di soluto e quindi l'ampiezza dei picchi risultanti. L'uso di piccole particelle impaccate spesso richiede l'impiego di alte pressioni per spingere la fase mobile attraverso la colonna (anche centinaia di atmosfere). Alla fine della colonna è presente un rilevatore che permette di collezionare segnali in continuo in un cromatogramma.

L'analisi dei prodotti liquidi formati durante la reazione di riduzione della CO_2 è stata effettuata tramite questa tecnica con un 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 5 μm 25cmx4.6mm). Per la determinazione di quest'ultimi è stato necessario effettuare un processo di derivatizzazione prima dell'iniezione per rendere i composti rivelabili al detector dello strumento (UV-Vis SPD-20A): sono stati prelevati 3 mL di campione e posizionati in un becker da 50 mL insieme a 200 μL di tampone citrato in modo da mantenere un pH pari a tre, quindi sono stati aggiunti 300 μL di 2,4-dinitrofenil idrazina (DNPH) 0.02M in acido fosforico e il becker posizionato su una piastra a 40 °C in agitazione per 1 ora.

Per la determinazione degli acidi organici è stato utilizzato come fase mobile eluente acido fosforico (H_3PO_4) 0.1%, impostando un flusso di 0.5 mL/min per 30 min e iniettando un volume di campione pari a 20 μL . Per l'analisi di aldeidi e chetoni, le condizioni vedono come fase eluente una miscela in rapporto 80:20 di acetonitrile e acqua, una velocità di flusso pari a 1.5 mL/min per un tempo di 15 minuti, iniettando un volume di campione pari a 20 μL .

BIBLIOGRAFIA

- [1] Cavini Federica “Studio e realizzazione di materiali ceramici per la produzione di solar fuels” Tesi di laurea sperimentale classe LM-71- 2018 scienze e tecnologie della chimica industriale.
- [2] Jingchang Zhao, Jia Liu, Guang Ma “Preparation, characterization and dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Ceramics” *Ceramics International* vol 38 (2012) 1221–1225.
- [3] Zhi Yang, Yue Zhang, Guang You, Kun Zhang, Rui Xiong e Jing Shi “Dielectric and Electrical Transport Properties of the Fe^{3+} -doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ” *J. Mater. Sci. Technol.*, 2012, vol. 28(12), 1145–1150.
- [4] Chunhong Mua, HuaiwuZhang, YingHe , PengLiu “Influence of temperature on dielectric properties of Fe -doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics” *Physica B* vol. 405 (2010) 386–389.
- [5] Nirupam Banerjee, S.B. Krupanidhi “An aqueous-solution based low-temperature pathway to synthesize giant dielectric $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ —Highly porous ceramic matrix and submicron sized powder” *Journal of Alloys and Compounds* vol. 509 (2011) 4381–4385.
- [6] Sara Kawrani, Madona Boulos, David Cornu and Mikhael Bechelany “From Synthesis to Applications: Copper Calcium Titanate (CCTO) and its Magnetic and Photocatalytic Properties” *ChemistryOpen* 2019, vol. 8, 922-950.
- [7] J. Epp, “4 - X-ray diffraction techniques for materials characterization,” in *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*, Elsevier Ltd, 2016, pp. 81–124.
- [8] S. Palchoudhury, M. Baalousha, and J. R. Lead, “Methods for Measuring Concentration (Mass, Surface Area and Number) of Nanomaterials,” in *Frontiers of Nanoscience*, vol. 8, Elsevier, 2015, pp. 153–181.
- [9] B. J. Inkson, “2 - Scanning electron microscopy and transmission electron microscopy for materials characterization,” in *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*, Elsevier Ltd, 2016, pp. 17–43.

- [10] M. A. Mutalib, M. A. Rahman, M. H. D. Othman, A. F. Ismail, and J. Jaafar, "Chapter 9 - Scanning Electron Microscopy and Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy," in *Membrane Characterization*, Elsevier B.V., 2017, pp. 161–179.
- [11] P. Hariharan, "Optical Interferometry," in *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, 2003, pp. 371–379.
- [12] P.Y. Raval, P.R. Pansara, N.H. Vasoab, K.B. Modi, P.M.G. Nambissan "Positron annihilation spectroscopic investigation of high energy ball -milling engendered defects in CaCu₃Ti₄O₁₂" *Ceramics International* vol. 44 (2018) 15887-15895.
- [13] A. E. Morales, E. S. Mora, and U. Pal, "Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures," *Rev. Mex. Fis. S*, vol. 53, no. 5, pp. 18–22, 2007.
- [14] B. D. Viezbicke, S. Patel, B. E. Davis, and D. P. Birnie, "Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system," *Phys. Status Solidi Basic Res.*, vol. 252, no. 8, pp. 1700–1710, 2015.
- [15] Marwa El-Aazy "Introductory Chapter: Infrared Spectroscopy - A Synopsis of the Fundamentals and Applications" IntechOpen 2018.
- [16] D. C. Harris, *Quantitative Chemical Analysis*, vol. 5, no. C. 2007.
- [17] Autolab Application Note EIS01, "Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) Part 1 – Basic Principles." pp. 1–3.
- [18] K. Gelderman, L. Lee, and S. W. Donne, "Flat-Band Potential of a Semiconductor: Using the Mott–Schottky Equation," *J. Chem. Educ.*, vol. 84, no. 4, p. 685, 2009.
- [19] G. Deng and P. Muralt, "Annealing effects on electrical properties and defects of CaCu₃Ti₄O₁₂ thin films deposited by pulsed laser deposition," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 81, no. 22, pp. 1–9, 2010.
- [20] Hao Zhang, Ruilong Zong, Jincui Zhao e Yongfa Zhu "Dramatic Visible Photocatalytic Degradation Performances Due to Synergetic Effect of TiO₂ with PANI" *Environ. Sci. Technol.* 2008, vol. 42, 3803–3807.

CAPITOLO 3 – RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1 Polveri CCTO

Le polveri di CCTO sono state prodotte attraverso due modalità di sintesi: sol gel e sol gel combustion. La sintesi sol gel è stata condotta in etanolo e i precursori sono stati calcinati ad 1100°C circa mentre la sol gel combustion è stata condotta in acqua e i precursori sono stati calcinati a più bassa temperatura (700-800°C). Per chiarezza espositiva nel proseguo della tesi queste due sintesi saranno indicate rispettivamente con i termini “sol gel” e “combustion”. Le polveri ottenute attraverso entrambe le modalità di sintesi, sono state caratterizzate a livello strutturale, tramite diffrazione a raggi X (XRD) e spettroscopia Raman e a livello chimico attraverso analisi ICP-AES. La superficie specifica e la morfologia sono state investigate tramite, rispettivamente, analisi BET e microscopio elettronico a scansione (SEM). Infine, sono state determinate le proprietà ottiche (band gap e $\lambda_{\text{assorbimento}}$) delle polveri prodotte attraverso spettroscopia UV-Vis in riflettanza diffusa e di attività fotocatalitica nella degradazione di un inquinante modello (Rodamina B) in acqua attraverso spettroscopia UV-Vis e infrarossa (ATR-IR).

3.1.1. Caratterizzazione morfologica e strutturale

Dopo sintesi, i campioni di $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ sintetizzati sono stati analizzati tramite diffrazione a raggi X (XRD) per verificare l'ottenimento e la purezza della fase. In Figura 3.1 e 3.2 sono riportati i diffrattogrammi ottenuti per entrambe le sintesi. La fase di $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (PDF 00-068-0303) risulta formarsi per ogni formulazione prodotta. Il campione ottenuto attraverso sintesi sol gel presenta impurezze di calcio titanato (CaTiO_3 PDF 42-423) e di ossido di rame CuO tenorite in forma monoclinica (PDF 00-001-1117).

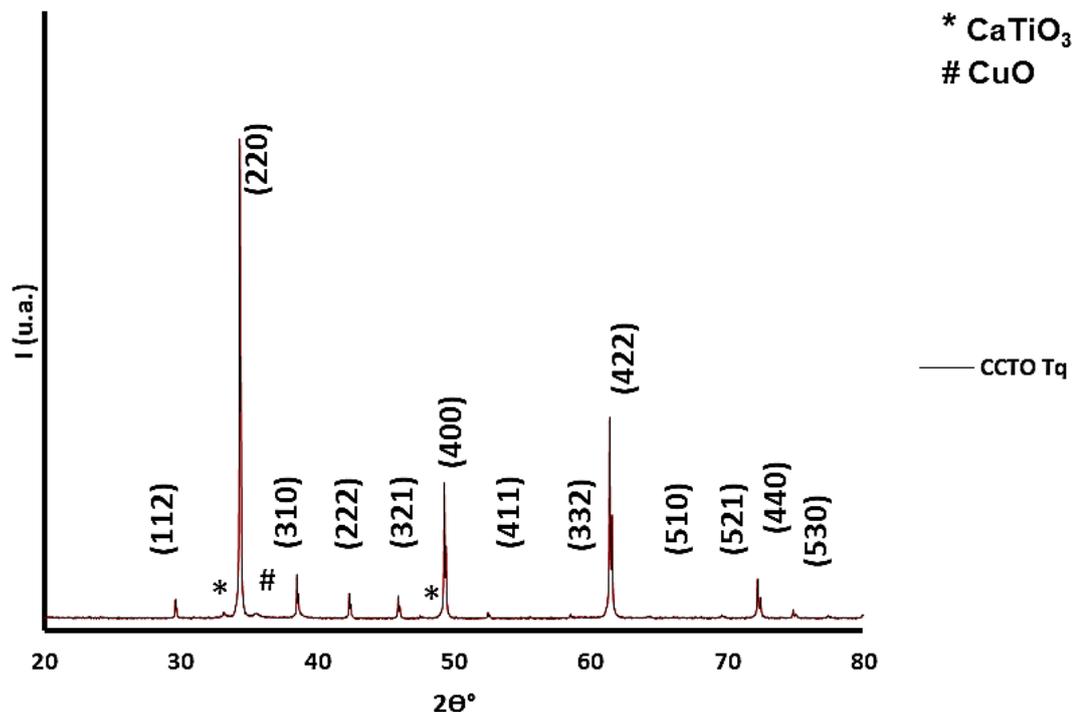


Figura 3.1: spettro XRD della polvere di CCTO ottenuta tramite sintesi sol-gel e calcinata a 1100°C

La presenza di fasi secondarie è dovuta alla refrattarietà del CCTO Tq come viene riportato in letteratura ^[1], e precedentemente comprovato nei laboratori ISTECH ^[2]. Dai diffrattogrammi di Figura 3.2 relativi al campione combustion (CCTO C) è possibile evincere che il precursore sintetizzato, ottenuto dalla combustione della soluzione dei precursori a 350°C , non porti alla formazione di una fase pura (PDF 00-068-0303) a 700°C come riportato in letteratura ^[3], ma presenti diversi picchi relativi ad impurezze di TiO_2 rutilo (PDF 21-1276), titanato di calcio (CaTiO_3 PDF 42-423) e ossido di rame (CuO PDF 00-001-1117). L'aumento della temperatura di calcinazione a 800°C porta ad una diminuzione del numero di picchi relativi alle impurezze, oltre ad un aumento della cristallinità evidenziata da picchi più stretti e intensi; pertanto il campione calcinato a 800°C è stato considerato per le successive caratterizzazioni.

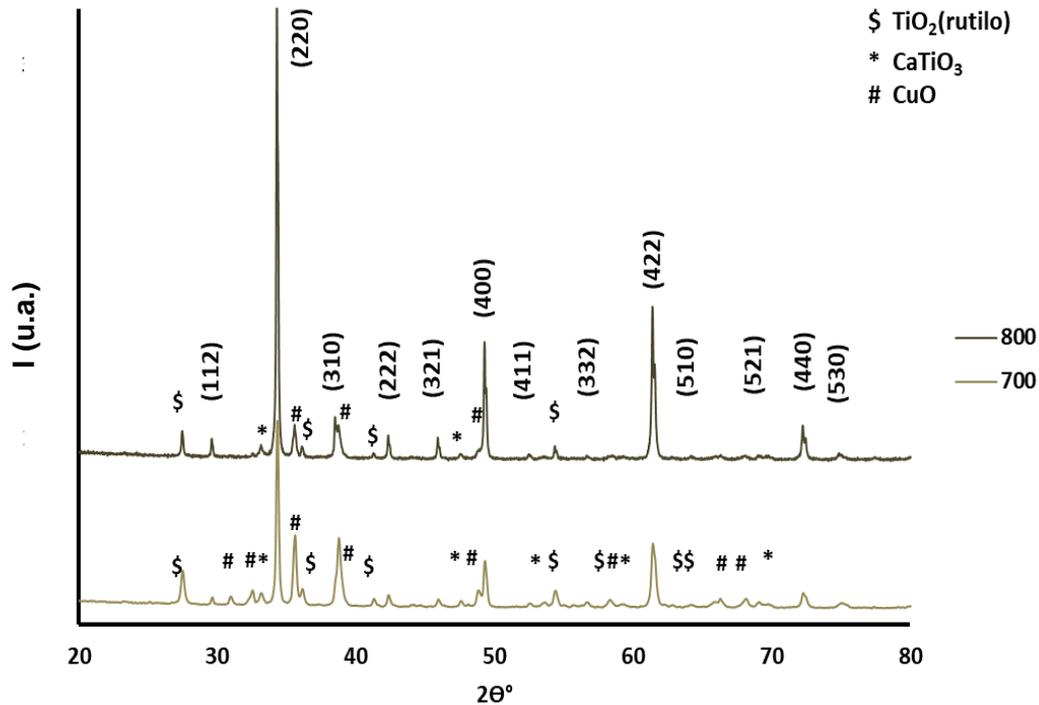


Figura 3.2: spettro XRD del campione CCTO C calcinato a 700 e 800°C

Gli spettri dei campioni ottenuti attraverso sintesi sol-gel sono stati analizzati mediante il metodo Rietveld utilizzando l'approccio dei parametri fondamentali e con l'ausilio del software TOPAS v5.0; i risultati ottenuti sono riportati in Tabella 3.1. Le fasi di CCTO, CuO (tenorite), TiO₂ (rutilo) e la perovskite CaTiO₃ sono state modellate realizzando un affinamento multifasico in cui solo i fattori di scala e i parametri di cella sono stati variati. I fattori d'accordo presi in considerazione sono: il residuo del profilo atteso (R_{exp}), il peso del profilo residuo (R_{wp}), il fattore di affidabilità (R_p) e la qualità del fit (G.O.F.); i valori dei fattori d'accordo calcolati risultano in generale molto bassi, sintomo che il affinamento proposto è da considerarsi accettabile. Le impurezze identificate risultano essere in percentuali basse (< 7% in peso).

Tabella 3.1: Fattori d'accordo del raffinamento Rietveld, analisi quantitativa delle fasi, parametri di cella e dimensione dei cristalliti con deviazione standard per il campione CCTO Tq. (prv = CaTiO₃ ; ten = CuO)

CCTO								
<i>Fattori d'accordo del raffinamento</i>								
	$R_{exp} = 0.022$	$R_{wp} = \mathbf{0.034}$	$R_p = 0.025$	$G.O.F. = 0.015$				
<i>Analisi quantitative delle fasi & parametri di cella</i>								
Fase	Wt %	g.s.	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\beta(^{\circ})$	V(Å ³)	D. cristalliti (nm)
CCTO	93.2(1)	<i>Im-3</i>	7.39346(2)	–	–	–	404.151(3)	222(10)
prv	2.3(1)	<i>Pbnm</i>	5.3796(11)	5.4444(13)	7.6414(12)	–	223.81(8)	–
ten	4.5(1)	<i>P2/c</i>	4.6868(17)	3.4250(9)	5.1372(19)	99.42(2)	81.35(5)	–

Il campione si presenta cristallino con cristalliti di dimensioni dell'ordine di centinaia di nanometri. Per confermare i risultati ottenuti con l'analisi XRD, è stata effettuata un'analisi di spettroscopia Raman sulla polvere prodotta attraverso sintesi sol-gel. La Raman è una tecnica comunemente utilizzata per avere informazioni strutturali sui materiali, in quanto fornisce una vera e propria impronta digitale della struttura delle molecole che interagiscono in maniera anelastica con una radiazione puntuale ad alta energia, tipicamente un laser, che può avere lunghezza d'onda nel vicino UV, nel visibile o nel vicino IR. In questo caso è stato utilizzato un laser verde ($\lambda=533$ nm), quindi con lunghezza d'onda nel visibile, e in Figura 3.3 sono riportati i risultati ottenuti. L'analisi ha permesso di riconoscere cristalli di dimensione più piccola (a) e più grande (b) e sono stati registrati gli spettri di entrambi. Questi risultano pressoché identici quindi imputabili alla stessa fase. In linea con la letteratura è possibile individuare i picchi più pronunciati a 447 e 506 cm⁻¹ associati alla vibrazione della rotazione simmetrica Ag degli ottaedri di TiO₆, mentre il picco a 574 cm⁻¹ è associato all'anti-stretching dei legami Ti-O-Ti rispetto alla simmetria Ag. Il picco più arrotondato a 750 cm⁻¹ è relativo allo stretching-breathing simmetrico delle cavità ottaedriche degli ottaedri di TiO₆ e il picco a 292 cm⁻¹ è relativo alla rotazione degli ottaedri di TiO₆ [4-5]; Il picco a 250 cm⁻¹ corrisponde al bending dei legami O-Ti-O nella struttura del CaTiO₃ [6]. I picchi a lunghezza d'onda maggiori (1159, 1326, 1504 cm⁻¹) sono relativi a contributi multifononici, ossia la somma dei contributi di uno o più segnali precedentemente descritti.

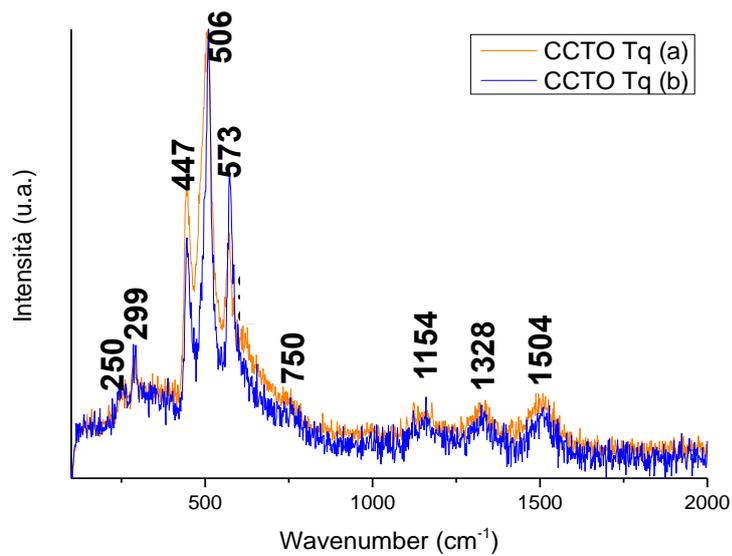


Figura 3.3: Spettro Raman del campione CCTO Tq nelle zone “a” e “b”.

Non è stato possibile individuare l'impurezza di CuO in entrambe le zone del campione, in quanto probabilmente distribuita disomogeneamente. Successivamente, sono state condotte analisi di microscopia elettronica sulle polveri sintetizzate. In questo modo è possibile identificarne la morfologia e osservare come questa vari al variare della tipologia di sintesi utilizzata. Osservando le micrografie presenti in Figura 3.4 relativa al CCTO Tq, è possibile osservare come l'elevata temperatura di calcinazione porti all'ottenimento della classica morfologia a grani grossi riscontrata in molti composti di CCTO sintetizzati ad alta temperatura [7].

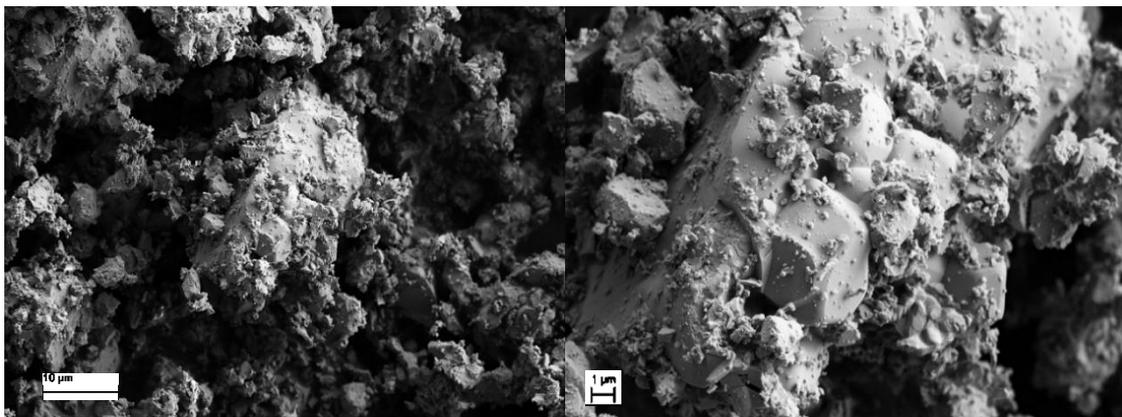


Figura 3.4: Micrografie eseguite sul campione CCTO Tq in polvere.

I campioni si presentano quindi sotto forma di aggregati di dimensioni micrometriche per via dell'elevata temperatura di calcinazione.

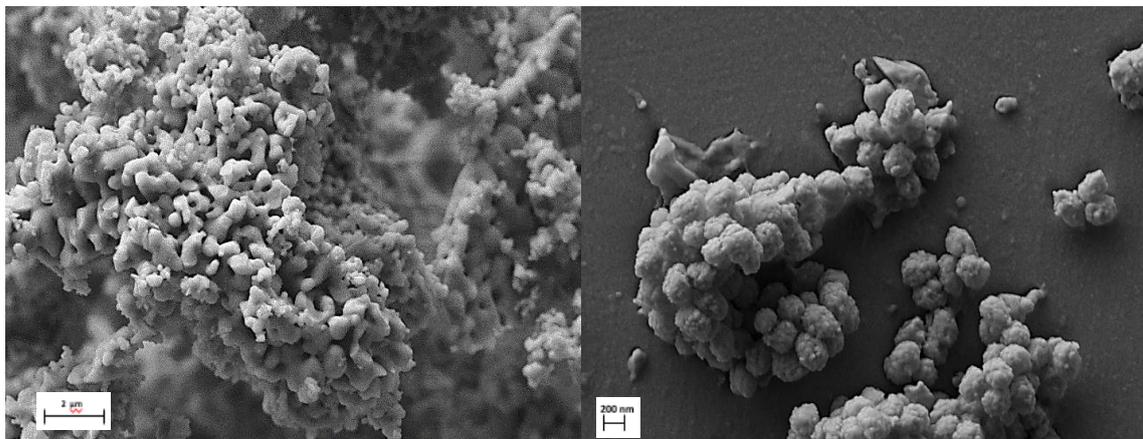


Figura 3.5 : micrografie SEM relative al campione CCTO C in polvere.

Osservando le micrografie presenti in Figura 3.5 è possibile vedere come il campione CCTO C (ottenuto per combustione) si presenti invece sotto forma di aggregati di particelle primarie di dimensioni dell'ordine di centinaia di nanometri (Figura 3.5.a. e b.). In figura 3.5.b è possibile osservare come le particelle siano di forma sferica e dimensioni di poco superiori al centinaio di nanometri a conferma della più elevata superficie specifica individuata attraverso l'analisi BET. I valori dell'area superficiale dei campioni prodotti sono riportati in Tabella 3.2.

Tabella 3.2: Valori di superficie specifica (A_{sup}) delle polveri di CCTO ottenute per sintesi sol gel e combustione, derivanti dall'analisi BET

CAMPIONE	A_{sup} (m^2/g)
CCTO Tq	$1,4 \pm 0,1$
CCTO C 800	$5,9 \pm 0,3$

Il campione ottenuto per sintesi sol gel presenta un'area superficiale molto bassa mentre, il campione ottenuto per combustione, presenta un valore circa 5 volte superiore (a conferma delle micrografie presentate in precedenza). Le diverse modalità di sintesi, unite alla temperatura di calcinazione inferiore portano alla formazione di una polvere più piccola ed a più elevata superficie specifica. Le applicazioni catalitiche (eletto e foto catalitiche in particolare) richiedono sistemi ad elevata area superficiale in quanto è sulla superficie che avvengono le reazioni

di interesse. Inoltre, la fabbricazione di dispositivi tridimensionali come elettrodi viene facilitata se la polvere presenta un'elevata area superficiale, quindi un'elevata reattività superficiale che favorisca l'adesione al substrato e l'interconnessione delle particelle alle basse temperature di sinterizzazione. Altri valori di area superficiale sono quindi molto importanti per le applicazioni di interesse per questo lavoro di tesi.

I risultati mostrano chiaramente come le due tipologie di sintesi scelte portino all'ottenimento di polveri diverse dal punto di vista morfologico.

3.1.2. Misura delle proprietà ottiche

Attraverso spettroscopia UV-vis in riflettanza è stato possibile ricavare il valore di band gap dei campioni prodotti. È stato determinato graficamente applicando l'elaborazione di Kubelka-Munk agli spettri in riflettanza ottenuti tramite spettrofotometro UV-vis con sfera integratrice, e trasformati con l'equazione di Tauc (3.1) nel cosiddetto Tauc plot (Figura 3.6).

$$A \cdot h \cdot \nu = A \cdot [(h \cdot \nu) - E_g] \cdot n \quad (3.1)$$

n dipende dalla natura della transizione e dal tipo di materiale. Esso può assumere i valori $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{2}$, 2, 3, corrispondenti, rispettivamente a transizione elettronica diretta permessa, indiretta permessa, diretta proibita, indiretta proibita. In ordinata al grafico di Tauc sono stati riportati i valori di $(F(R)h\nu)^{1/n}$, dove $F(R)$ è l'elaborazione di Kubelka Munk dello spettro in riflettanza (nell'equazione 3.1. rappresenta A) e $n=\frac{1}{2}$ come riportato in letteratura ^[8], mentre in ascissa è riportato il valore di E_g in eV. Attraverso il fitting dell'ultima porzione lineare del grafico di Tauc è possibile ricavare il valore di E_g della transizione all'incrocio con l'asse x e in Tabella 3.3 sono riportati i valori ottenuti.

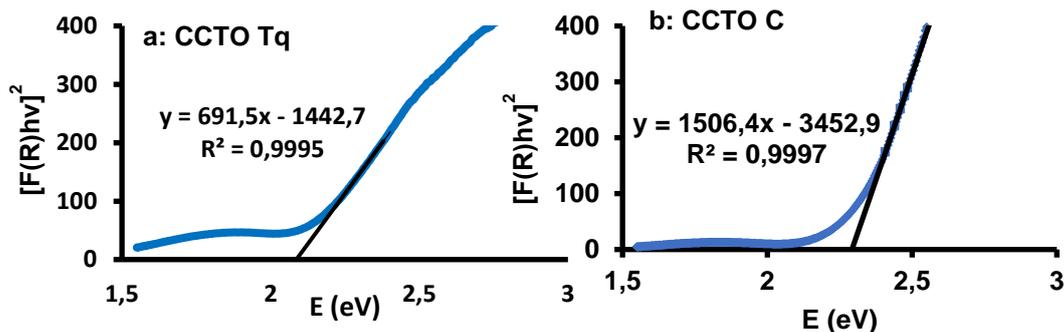


Figura 3.6: Grafici di Tauc e relative equazioni delle rette per l'identificazione di E_g (a) CCTO Tq ; (b) CCTO C

Tabella 3.3: Valori di band gap (eV) ottenuti per le polveri a base di CCTO prodotte.

CAMPIONE	E_g (eV)
CCTO Tq	$2,1 \pm 0,1$
CCTO C	$2,3 \pm 0,1$

I campioni prodotti attraverso i diversi metodi di sintesi presentano un valore di band gap differente. In letteratura è noto come il metodo di sintesi influenzi le proprietà ottiche ed elettroniche, che dipendono dalla morfologia della superficie analizzata e dai difetti presenti; per campioni di CCTO, per esempio, viene riportato solitamente un band gap superiore a 1,5 eV [8] indice del fatto che i materiali sintetizzati in questo lavoro di tesi sono in grado di interagire con la luce visibile. Costruendo il grafico dell'equazione di Tauc in funzione della lunghezza d'onda è possibile identificare i picchi di assorbimento delle polveri prodotte. L'interpretazione degli spettri elettronici dei composti di rame (II) è in genere complicata. Questo è dovuto al fatto che l'effetto Jahn-Teller (J-T), prevalente negli ioni Cu^{2+} ($3d^9$) con struttura ottaedrica distorta, è contrastato dall'accoppiamento spin orbita che divide lo stato fondamentale t_{2g} , attenuando l'effetto J-T. In genere, l'interazione vibronica correlata all'effetto Jahn-Teller e lo splitting spin-orbita degli orbitali t_{2g} sono di grandezza comparabile, per tanto i complessi quadrato planare di Cu (II) possono essere considerati il caso più estremo di coordinazione ottaedrica distorta. Ioni di rame (II) in coordinazione ottaedrica, tetraedrica o quadrato planare presentano spettri di assorbimento complessi. Inoltre, la forte banda di trasferimento di carica (C-T) prevalente nella regione UV può cadere nella regione del blu rendendo i composti di Cu (II) marroni (in genere per composti

di coordinazione ottaedrica distorta). Osservando il grafico in Figura 3.7 i campioni presentano due bande di assorbimento, la prima tra 250 e 550 nm e la seconda, poco intensa, intorno a 650 nm. Esistono 3 transizioni possibili (descritte in Figura 3.8) per ioni $3d^9$: la prima (α) è una transizione $d_{x^2-y^2} \leftrightarrow d_{xy}$ con assorbimento a 700 nm, la banda a 450-550 nm corrisponde a una transizione $d_{x^2-y^2} \leftrightarrow d_{z^2}$ (β) e l'assorbimento dovuto alla transizione $d_{x^2-y^2} \leftrightarrow d_{xz}, d_{yz}$ corrisponde ad una banda di assorbimento tra 250 e 400 nm (γ) [9].

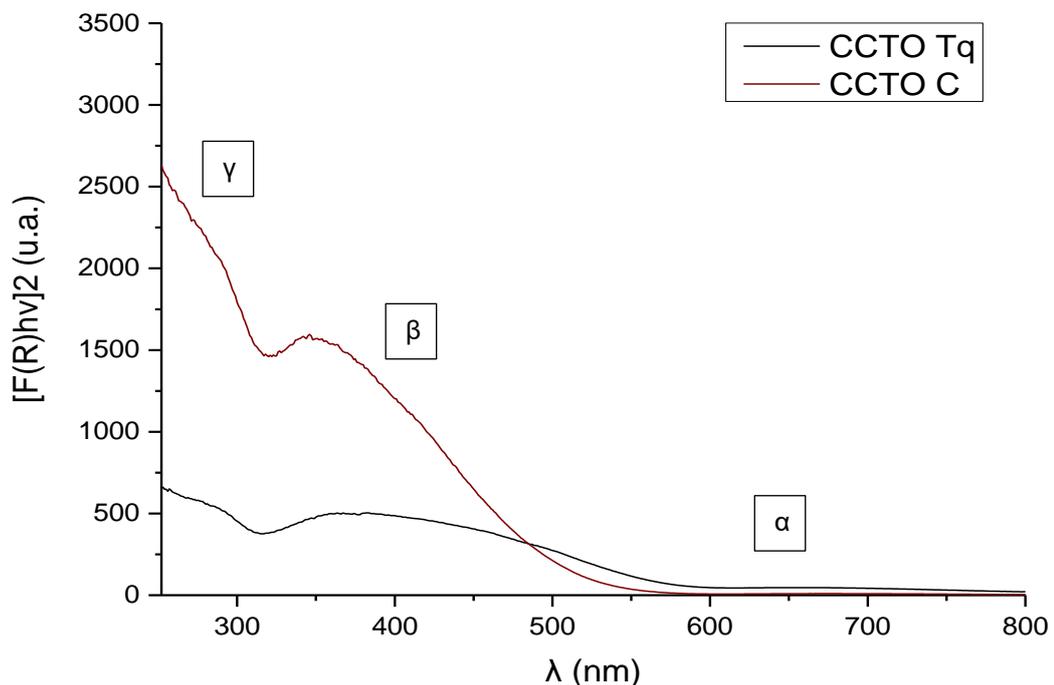


Figura 3. 7: Grafico dell'equazione di Tauc vs λ per i campioni di CCTO prodotti con entrambe le sintesi.

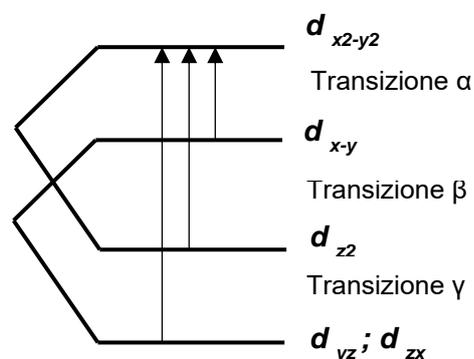


Figura 3.8 : Rappresentazione schematica delle transizioni elettroniche negli atomi di Cu^{2+} ($3d$) con distorsione Jahn -Teller.

In questo caso la transizione γ risulta difficile da decifrare per via della forte sovrapposizione con la banda di trasferimento di carica (C-T) che esce nella regione blu, unita all'eccitazione degli orbitali O ($2p^6$) -Ti ($3d^0$) degli ottaedri di TiO_6 che è massima intorno a 330 nm. Inoltre nel CCTO, l'ibridazione degli orbitali degli atomi di Cu ($3d^9$) e O ($2p^6$) è abbastanza potente da rendere la banda Cu-O a carattere più covalente rispetto a quella composta da ($2p^6$) -Ti ($3d^0$); di conseguenza, la banda di valenza è formata dagli orbitali dei legami di Cu-O con un piccolo contributo di orbitali t_{2g} degli atomi di Ti ($3d^0$), mentre la banda di conduzione è per lo più costituita dagli orbitali 3d del titanio. Come risultato di queste sovrapposizioni, il picco di assorbimento non può essere decifrato esattamente. L'assorbimento a 650 nm può essere attribuito alla transizione diretta di un elettrone dalla banda di valenza (Cu-O) alla banda di conduzione formata dall'interazione degli orbitali Ti-O (transizione α), mentre la banda tra 300 e 550 nm è dovuta alle transizioni elettroniche dalla banda di valenza a una di conduzione localizzata formata dagli orbitali 3d del rame (transizione β). Il campione ottenuto tramite combustion presenta un aumento dell'energia della transizione β seguito da una diminuzione della forza di oscillazione della transizione α , il che indica una modifica nella stereochimica del rame come individuato da Thomas et al. [9]. Il composto sintetizzato a più bassa temperatura contiene rame in conformazione tetraedrica schiacciata e questo si riflette nel colore della polvere, che risulta diverso rispetto alle polveri ottenute tramite sintesi sol gel e calcinate a più alta temperatura (Figura 3.9).



Figura 3.9: Foto del campione di CCTO ottenuto a) da sintesi sol gel, b) da sintesi combustion.

Il colore marrone-rosso presente nel campione CCTO C è probabilmente dovuto alla compresenza di tetraedri di CuO_4 e Cu_2O mentre il colore scuro del campione ottenuto a più alta temperatura è imputabile alla presenza di CuO . La presenza di rame in diversi stati di ossidazione potrà essere identificata

attraverso analisi XPS a completamento del lavoro effettuato durante questo periodo di tesi.

3.1.3. Test fotochimici

I campioni prodotti sono stati testati come catalizzatori nella reazione di degradazione di un colorante modello, la Rodamina B, sotto l'effetto della luce solare. La degradazione di questo colorante può avvenire in due modi ^[10]; il primo (Figura 3.10 a) è il meccanismo di degradazione del gruppo cromoforo, che porta alla completa distruzione della struttura mentre, il secondo (Figura 3.10 b), è il meccanismo di degradazione per de-etilazione. È possibile riconoscere e differenziare i meccanismi attraverso analisi UV-Vis, in quanto il picco massimo di assorbimento della Rodamina B diminuisce di intensità nel primo caso (la soluzione diventa sempre più chiara), mentre subisce un blue shift nel secondo (la soluzione passa da rosa a giallo).

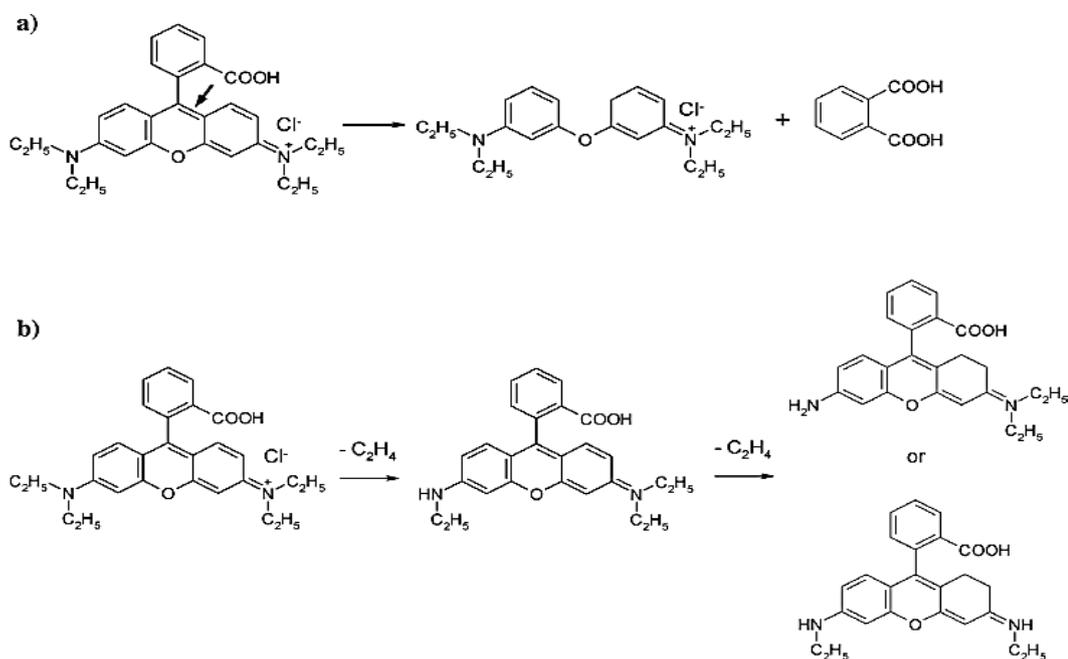


Figura 3.10: Meccanismo di degradazione della Rodamina B ^[10]; a) degradazione per distruzione della struttura cromofora, b) degradazione per de-etilazione.

Tutti i campioni testati degradano secondo il primo meccanismo in quanto non si osservano spostamenti del picco a 554 nm, né variazione di colore della soluzione. Per confrontare l'attività fotocatalitica dei diversi sistemi prodotti sono state costruite curve ponendo in ordinata la variazione della concentrazione di rodamina

B rispetto alla concentrazione iniziale ed il tempo in ascissa. Per verificare che la soluzione di colorante non degradasse spontaneamente per via di effetti termici (agitazione e/o irraggiamento) è stata costruita la curva di degradazione di un “bianco” in assenza di catalizzatore. In Figura 3.11 è possibile osservare le curve di fotodegradazione dei campioni di CCTO prodotti. La polvere ottenuta attraverso sintesi combustion degrada il $23 \pm 1\%$ della soluzione di colorante dopo 80 min di irradiazione sotto la luce del simulatore solare, mentre il campione CCTO Tq degrada il $16 \pm 1\%$ nello stesso tempo.

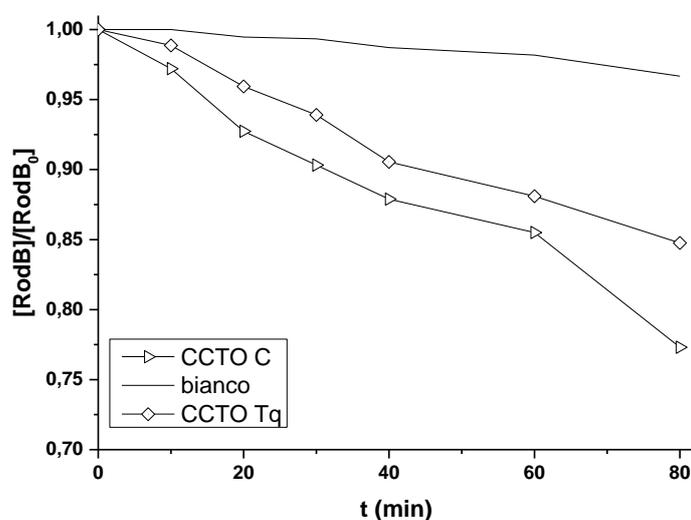


Figura 3. 11: Curve di fotodegradazione delle polveri di CCTO ottenute per sintesi sol gel e combustion.

La concentrazione della soluzione di rodamina rimane pressoché inalterata in assenza di catalizzatore (bianco). Successivamente, è stata indagata la capacità di adsorbimento delle molecole di colorante durante il periodo di agitazione iniziale senza irraggiamento, misurando la concentrazione della soluzione di rodamina prima e dopo il periodo iniziale in condizioni di “dark” (Figura 3.12). Le polveri di CCTO ottenute con ambo le sintesi sequestrano circa il $10 \pm 1\%$ delle molecole di colorante dopo un’ora di agitazione. Il campione CCTO C si dimostra sempre il più performante con un’efficienza di decolorazione complessiva pari al $31 \pm 2\%$, seguito dal campione CCTO Tq con un $26 \pm 1\%$. Considerando l’errore presente nelle misure, è possibile affermare che i campioni di CCTO ottenuti attraverso sintesi sol gel e combustion mostrino piccole differenze in termini di fotodegradazione, probabilmente ascrivibili alle differenze nell’area superficiale.

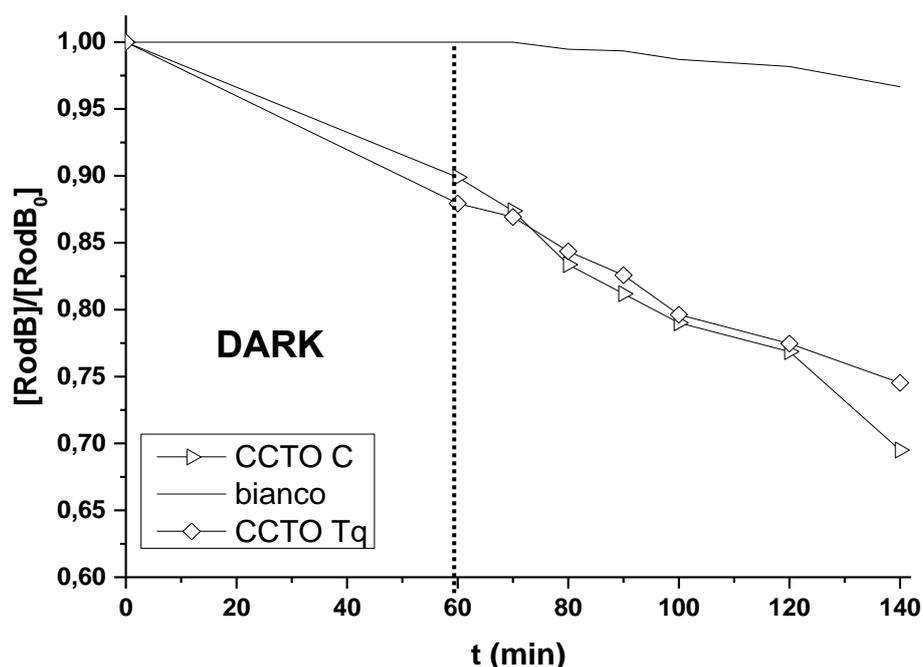


Figura 3. 12: Effetto dell'adsorbimento del colorante sull'efficienza di decolorazione dei campioni ottenuti mediante le sintesi sol gel e combustion.

Per investigare il comportamento dei campioni durante fotodegradazione, sono stati registrati gli spettri FT-IR (ATR) delle polveri pre-degradazione, dopo un'ora di agitazione al buio con la soluzione di Rodamina B, e delle polveri "esauste" dopo 80 minuti di fotodegradazione, oltre a quello della Rodamina B (Figura 3.13) utilizzato come confronto. In accordo con la letteratura ^[11] i picchi caratteristici che è possibile individuare sono riportati in Tabella 3.4.

Tabella 3.4: Numeri d'onda relativi ai picchi di assorbimento riscontrati nello spettro ATR della rodamina B.

Numero d'onda (cm ⁻¹)	Vibrazione caratteristica
3430	Stretching -OH
2974	Stretching -CH ₂ -
2928	Stretching C-CH ₃
1720	Stretching C=O
1646	Bending C-N
1590	Anello aromatico
1558-1530	Eterociclo
1528	Anello aromatico
1468	Anello aromatico
1341	Bending C-arile
1170-1050	Stretching C-OH

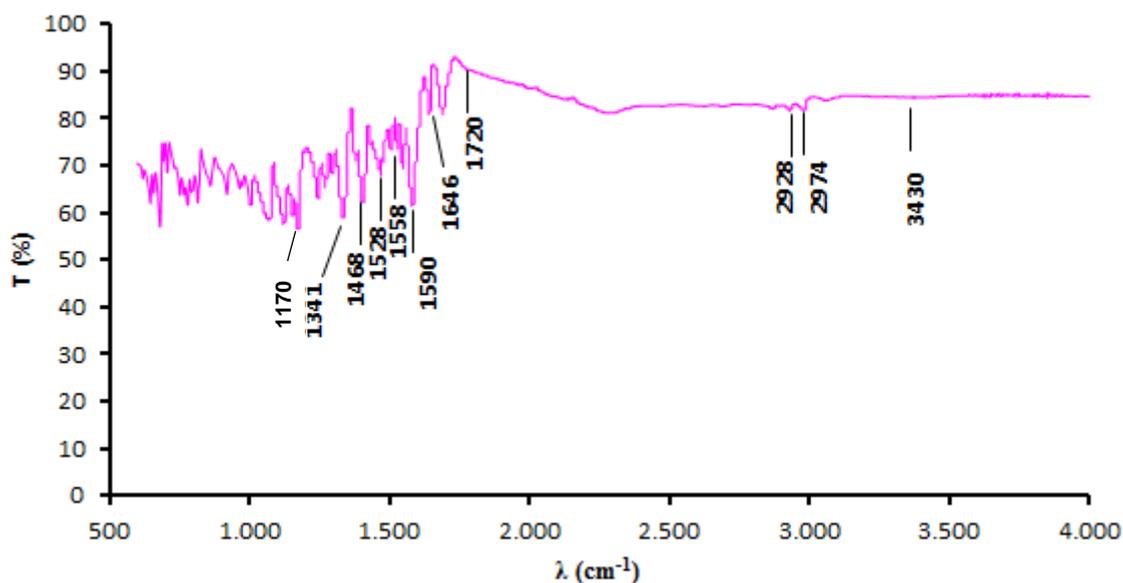


Figura 3.13: spettro ATR della Rodamina B in polvere.

L'evoluzione degli spettri infrarossi nel tempo dei campioni nel range di frequenze tra 1000 e 4000 cm^{-1} (di assorbimento della Rodamina B), può fornire indicazioni su come le molecole di colorante si adsorbono sulla superficie dei catalizzatori e sulla loro degradazione. I risultati sono riportati in Figura 3.14. Le polveri pre-degradate non presentano picchi in questo range di frequenze ma è presente "rumore" nelle curve tra 1850 e 2450 cm^{-1} . Nello spettro del campione CCTO Tq ottenuto dopo un'ora in condizioni "dark", appaiono due picchi a 1100 e 1400 cm^{-1} dovuti rispettivamente allo stretching e al bending del legame C-O-H che persistono aumentando di intensità al termine della fotodegradazione. Si ipotizza quindi, che la rodamina si adsorba legando la funzionalità acida alla polvere di CCTO. Dopo un'ora di agitazione in assenza di luce, nello spettro relativo al campione ottenuto tramite combustion si osserva la formazione di diversi nuovi picchi riportati in tabella 3.5. Dopo fotodegradazione sparisce solo il picco a 1256 cm^{-1} . In generale i risultati ottenuti confermano quelli delle prove fotocatalitiche e sembrano indicare che i campioni di CCTO ottenuti con sintesi diverse abbiano un diverso modo di adsorbimento della rodamina, anche se il meccanismo di degradazione sembra essere il medesimo. Questo potrebbe essere dovuto alla differente morfologia ed area superficiale o alla diversa stereochimica degli atomi di rame presenti in struttura.

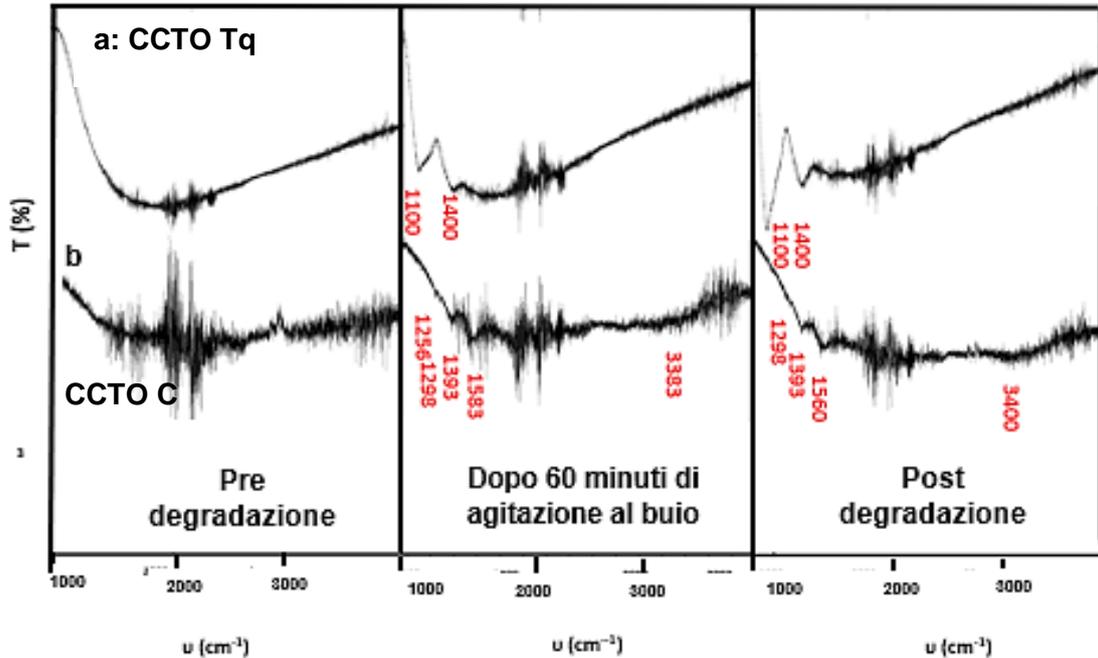


Figura 3. 14: evoluzione nel tempo degli spettri IR dei campioni a) CCTO Tq, b) CCTO C, durante la fotodegradazione di Rodamina B.

Tabella 3.5: Numeri d'onda relativi ai picchi di assorbimento riscontrati nello spettro ATR del campione CCTO C dopo un'ora di agitazione al buio con la soluzione di Rodamina B.

Numero d'onda (cm ⁻¹)	Gruppo caratteristico
3383	Stretching -OH
1583	Anello aromatico
1393	Bending C-OH
1298	Stretching C-N
1256	Stretching C-O

3.2 Polveri a base di CCTO drogate con ferro (III)

Le polveri ottenute per sintesi sol gel e combustion sono state dopate con Fe (III) sul sito A' in modo da migliorare le proprietà fotocatalitiche del CCTO, essendo noto in letteratura che l'inserimento del ferro in struttura al posto del rame provochi un aumento della conducibilità elettrica del materiale [12]. Sulla base dei risultati ottenuti, è stato deciso di effettuare il dopaggio solo su campioni ottenuti attraverso sintesi sol-gel per via della maggiore purezza della fase di CCTO ottenibile. Le composizioni considerate, riportate in Tabella 3.6, sono state caratterizzate in modo analogo alle polveri non drogate.

Tabella 3.6: Elenco dei campioni drogati Fe(III) sul sito A' sintetizzati

CAMPIONE	SINTESI	COMPOSIZIONE	%wt Fe	%at Fe
CCFTO 0.2 Tq		CaCu _{2.8} Fe _{0.2} Ti ₄ O ₁₂	1,8	1,0
CCFTO 0.5 Tq	SOL-GEL	CaCu _{2.5} Fe _{0.5} Ti ₄ O ₁₂	4,6	2,5
CCFTO 0.8 Tq		CaCu _{2.2} Fe _{0.8} Ti ₄ O ₁₂	7,3	4.0

3.2.1 Caratterizzazione morfologica e strutturale.

Mediante analisi XRD (Figura 3.15) sono state osservate la tipologia di fase formata, la relativa purezza, l'eventuale spostamento dei picchi dovuto al drogaggio e la presenza di fasi secondarie contenenti ferro. Il campione contenente lo 0,2 stechiometrico di ferro presenta uno spettro XRD simile al corrispettivo non drogato, avente le impurezze di CuO e CaTiO₃; in aggiunta è possibile osservare la formazione di picchi relativi ad una fase di TiO₂ rutilo in struttura tetragonale (PDF 21-1276).

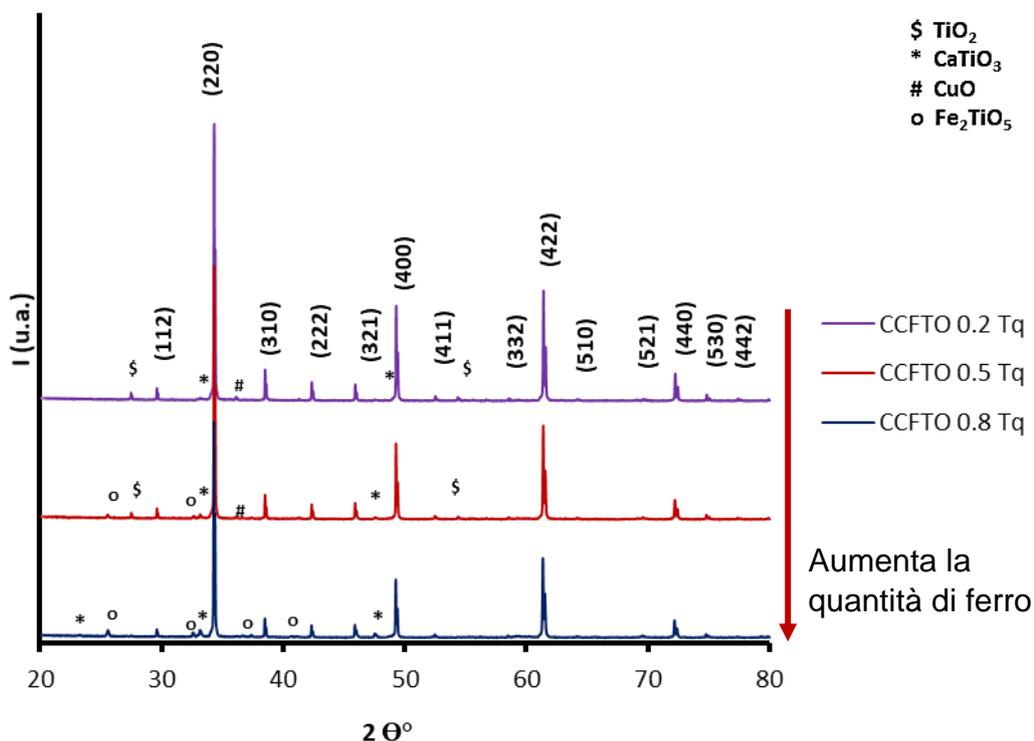


Figura 3.15: spettro XRD delle polveri di CCFTO ottenute tramite sintesi sol-gel e calcinate a 1100°C

Essendo gli atomi di Fe^{3+} di dimensioni intermedie tra quelli di Cu^{2+} e Ti^{4+} è possibile che parte del ferro vada a inserirsi nel sito B. Con l'aumento della quantità di ferro utilizzata è inoltre possibile osservare la formazione di una nuova fase di Fe_2TiO_5 (PDF 00-019-0635), sintomo che il ferro non entra completamente in struttura. Anche sul campione CCFTO 0.2 Tq è stato effettuato un affinamento Rietveld ed i risultati sono riportati in Tabella 3.7.

Tabella 3.7: Fattori d'accordo del affinamento Rietveld, analisi quantitativa delle fasi, parametri di cella e dimensione dei cristalliti con deviazione standard per il campione CCFTO 0.2 Tq. (prv= CaTiO_3 ; ten = CuO ; rut= TiO_2)

CCFTO 0.2 Tq								
<i>Fatto d'accordo del affinamento</i>								
	$R_{exp} = 0.024$	$R_{wp} = 0.043$	$R_p = 0.030$	$G.O.F. = 0.018$				
<i>Analisi quantitativa delle fasi & parametri di cella</i>								
Fasi	Wt %	g.s.	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\beta(^{\circ})$	V(Å ³)	D. Cristalliti (nm)
CCTO	92.5(1)	<i>Im-3</i>	7.39538(2)	–	–	–	404.466(3)	281(10)
prv	1.9(1)	<i>Pbnm</i>	5.3800(17)	5.4446(19)	7.6432(18)	–	223.88(12)	–
ten	1.7(1)	<i>P2/c</i>	4.6991(53)	3.4265(27)	5.1610(60)	98.84(6)	81.11(15)	–
rut	3.9(1)	<i>P4₂/mnm</i>	4.5934(1)	–	2.9598(2)	–	62.45(1)	–

L'analisi quantitativa delle fasi indica un aumento della percentuale di impurezze presenti all'interno del campione, rispetto alla polvere non dopata (7,5% contro un 6,8% del campione CCTO Tq). Inoltre, il parametro di cella subisce un aumento considerevole, indice dell'ingresso del ferro nella struttura cristallina del CCTO. Yang et al.^[12] osservano una diminuzione del parametro reticolare con l'inserimento di circa lo 0.1 stechiometrico di ferro nel sito A della perovskite, mentre Singh et al.^[13] imputano l'aumento del parametro di cella che trovano nel loro sistema, con l'inserimento di ferro nel sito B del CCTO. È quindi possibile che il ferro sia entrato nel reticolo cristallino sostituendo anche atomi di titanio oltre che nel sito del rame. Sul campione CCFTO 0.2 Tq è stata effettuata un'analisi Raman in condizioni analoghe alla polvere di CCTO in modo da osservare un eventuale spostamento dei picchi con l'ingresso in struttura del ferro e verificare la presenza di impurezze individuate all'XRD. In Figura 3.16 è riportata la foto al microscopio ottico della polvere analizzata.

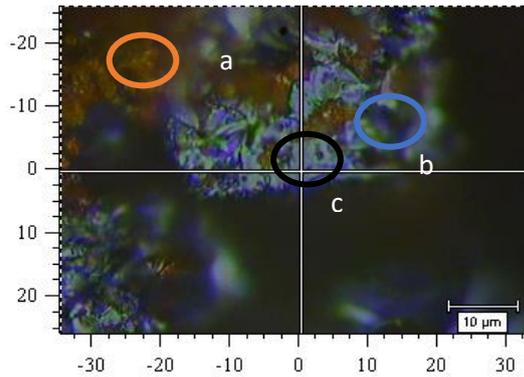


Figura 3.16: fotografia al microscopio ottico del campione CCFTO 0.2 Tq. I cerchi rappresentano zone diverse del campione, a) cristalli di piccola dimensione, b) cristalli di dimensione maggiore, c) zona incognita.

In questo caso è possibile individuare cristalli piccoli (a) grandi (b) e una zona biancastra relativa a impurezze presenti all'interno (c). Lo spettro registrato nelle zone a e b è riportato in Figura 3.17. Lo spettro relativo ai cristalli più piccoli (a), è in linea con la letteratura e presenta picchi più pronunciati a 448 e 507 cm^{-1} associati alla vibrazione della rotazione simmetrica Ag degli ottaedri di TiO_6 , mentre il picco a 576 cm^{-1} è associato all'anti-stretching dei legami Ti-O-Ti rispetto alla simmetria Ag. Il picco più arrotondato a 750 cm^{-1} è relativo allo stretching-breathing simmetrico delle cavità ottaedriche degli ottaedri di TiO_6 . Il picco a 299 cm^{-1} è relativo alla rotazione degli ottaedri di TiO_6 mentre quello a 250 cm^{-1}

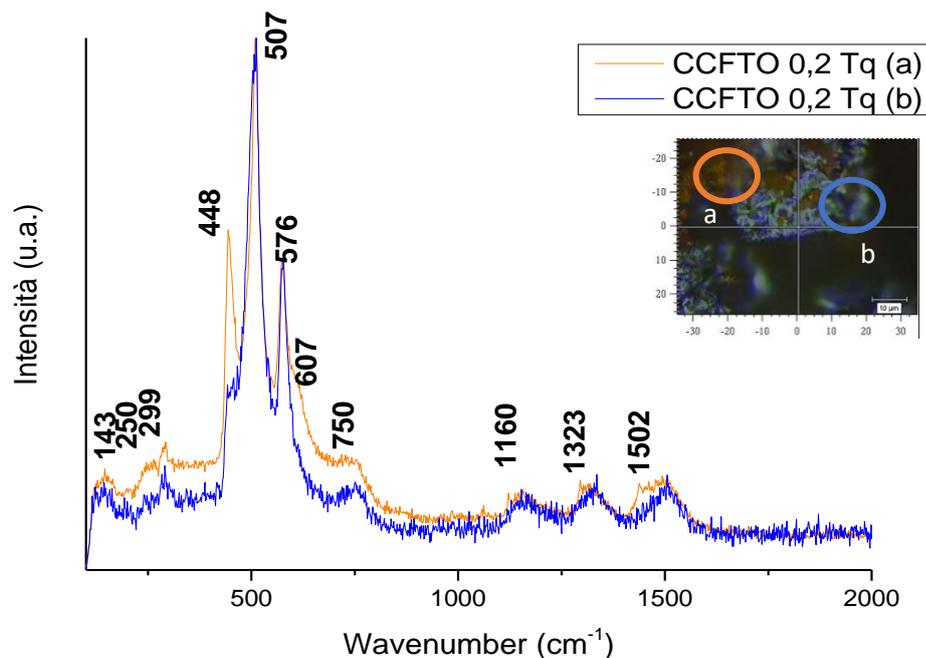


Figura 3.17: spettro Raman del campione CCFTO 0.2 Tq nelle zone a e b; l'insero in figura rappresenta la foto al microscopio elettronico della polvere analizzata.

corrisponde al bending dei legami O-Ti-O nella struttura del CaTiO_3 . I picchi a lunghezza d'onda maggiori ($1160, 1323, 1502 \text{ cm}^{-1}$) sono relativi a contributi multifononici. Inoltre è possibile individuare i picchi a 143 e 607 cm^{-1} relativi ad un'impurezza di TiO_2 rutilo a conferma dei risultati ottenuti all'XRD ^[14]. Lo spettro risultante dall'analisi dei cristalli più grandi (b) si presenta identico al precedente tranne per la soppressione del picco a 448 cm^{-1} . Questo indica che l'ingresso del ferro modifica la struttura cristallina del CCTO come riscontrato dall'analisi XRD, favorendo la crescita dei cristalli con un'orientazione preferenziale ed inibendo la rotazione simmetrica degli ottaedri di titanio descritta in Figura 3.18.

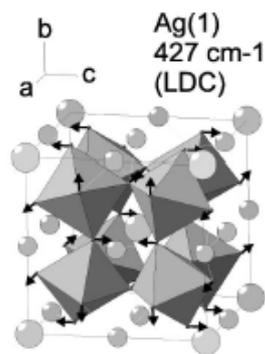


Figura 3.18: rappresentazione della rotazione simmetrica degli atomi di ossigeno negli ottaedri di titanio secondo la vibrazione A_g calcolata attraverso Lattice Dynamics Calculations da N.Kolev ^[15].

Questo indica che l'ingresso in struttura del ferro provoca una modifica nella struttura reticolare del CCTO distorcendo gli ottaedri di titanio presenti nel sito B della perovskite. Lo spettro Raman della zona "c" (Figura 3.19) presenta svariati picchi assenti nell'analisi delle zone a e b, probabilmente appartenenti a diverse fasi. Lo spettro è stato fittato con 14 curve Lorentziane, descritte dall'equazione 3.2. in modo da indentificare tutti i picchi presenti.

$$y = y_0 + \left(\frac{2 \cdot A}{\pi}\right) \cdot \left(\frac{w}{4 \cdot (x - x_0)^2 + w^2}\right) \quad (3.2.)$$

dove y_0 è il valore dell'ordinata alla base della curva (offset), x_0 è il valore di ascissa relativo al centro del picco, w è la larghezza del picco a metà altezza e A è l'area del picco.

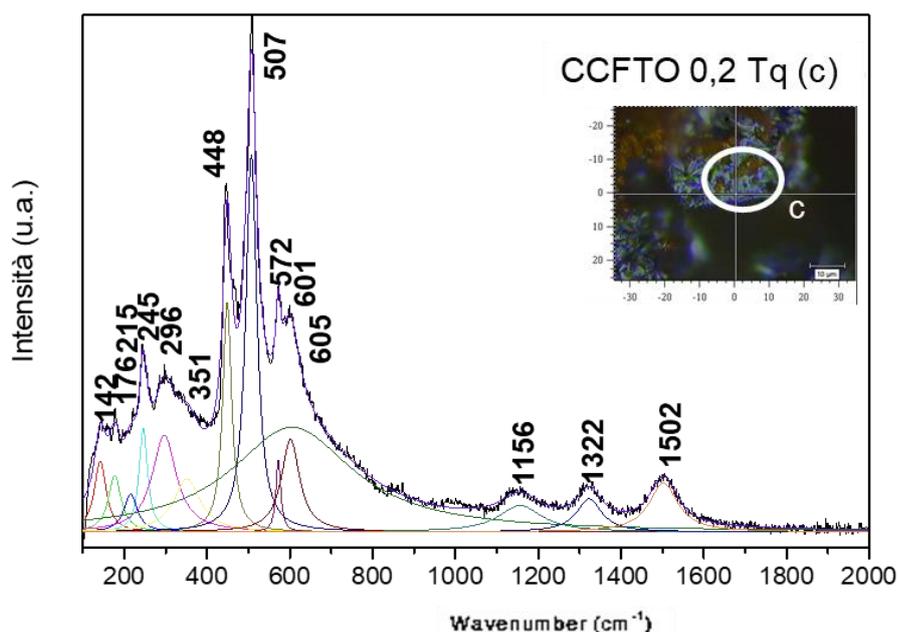


Figura 3.19: spettro Raman elaborato del campione CCFTO 0.2 Tq nella zona c; l'inserto in figura rappresenta la foto al microscopio elettronico della polvere analizzata.

Per valutare quanto la curva sperimentale si adatti bene alla funzione costruita è stato applicato il metodo dei minimi quadrati (chi quadro), ottenendo un valore di $\chi^2=0,9918$. Il fit è stato quindi considerato accettabile. Dall'analisi dello spettro Raman è possibile identificare i picchi relativi al CCTO a 296, 448, 507, 572, 1156, 1322 e 1502 cm^{-1} ed i picchi relativi all'impurezza di rutilo precedentemente individuata a 142 e 601 cm^{-1} . I picchi rimanenti sono probabilmente relativi ad una fase di ematite ^[16] che risulta presente in concentrazione estremamente bassa e quindi difficilmente determinabile mediante analisi XRD. È stata poi condotta un'analisi di microscopia elettronica a scansione in modo da valutare la morfologia delle particelle al variare del contenuto di ferro e della tipologia di sintesi utilizzata. Le micrografie ottenute sono rappresentate in Figura 3.20. Il doping di ferro (III) porta ad un leggero aumento nella dimensione degli aggregati (Figura 3.20 a-f) rispetto alle corrispettive non drogate.

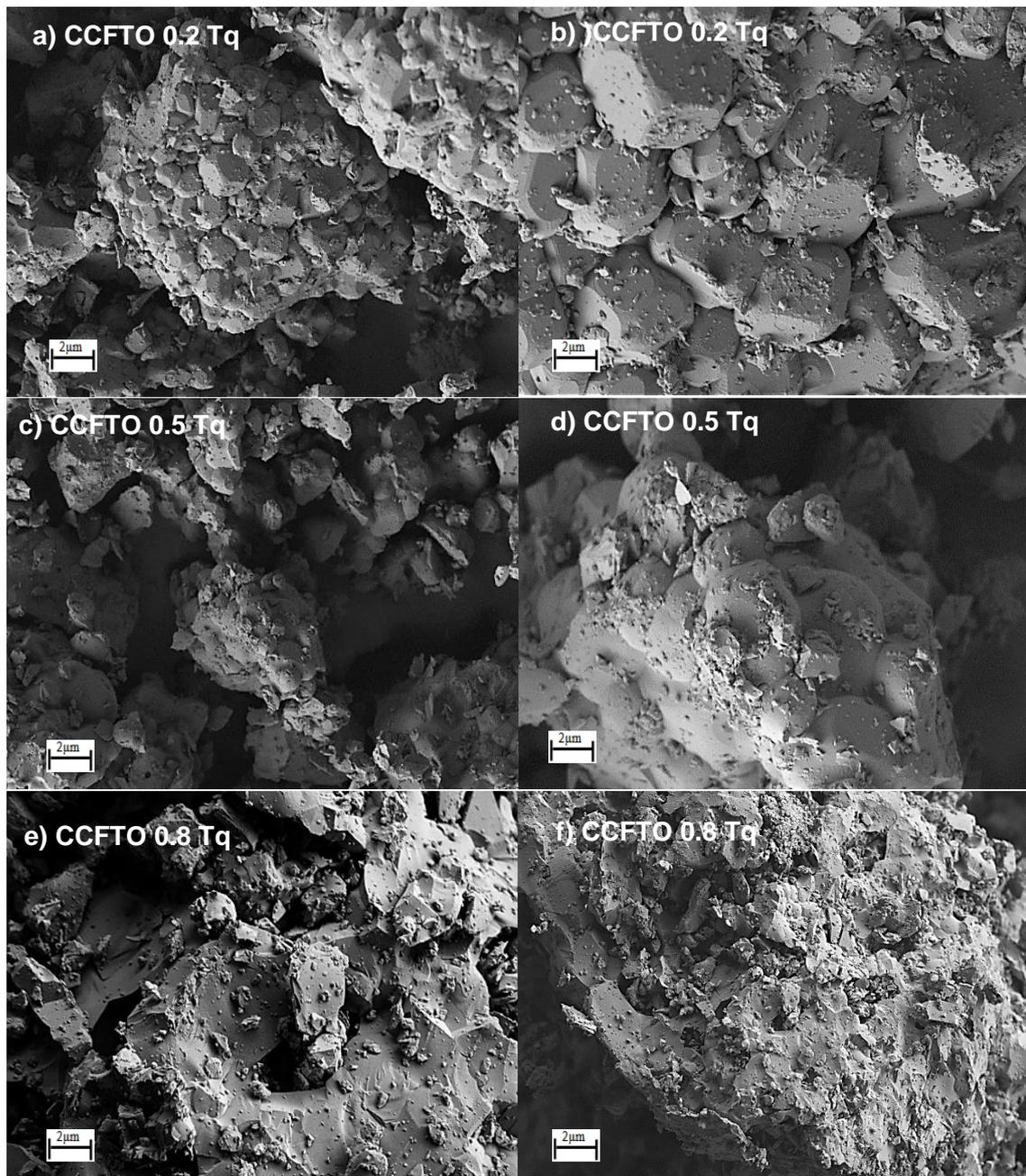


Figura 3.20: micrografie SEM dei campioni: CCFTO 0.2 Tq (a,b) , CCFTO 0.5 Tq (c,d) e CCFTO 0.8 Tq (e,f).

Inoltre, si riscontra un graduale arrotondamento dei bordi grano con l'aumento della quantità di ferro inserita, fino ad arrivare al campione CCFTO 0.8 Tq nel quale non è più possibile individuare i bordi delle singole particelle. Poiché l'ossido di ferro è un noto bassofondente utilizzato come additivo di sinterizzazione nella produzione di materiali ceramici, questo effetto potrebbe essere un'indicazione del fatto che il ferro si trovi sui bordi grano della fase principale, formando una fase liquida durante la sintesi che promuove l'aggregazione e parziale sinterizzazione

delle polveri. Infine, sono state condotte misure di superficie specifica i cui risultati sono riportati in Tabella 3.8. I campioni ottenuti attraverso sintesi sol gel presentano una superficie specifica inferiore rispetto alle polveri non dopate, a conferma di quanto osservato dalle micrografie SEM, in quanto il ferro promuove la sinterizzazione dei grani che aumentano di dimensione.

Tabella 3.8: Analisi di superficie specifica effettuata sui campioni dopati con Fe (III).

CAMPIONE	A_{sup} (m ² /g)
CCFTO 0.2 Tq	0,6 ± 0,1
CCFTO 0.5 Tq	0,4 ± 0,1
CCFTO 0.8 Tq	0,5 ± 0,1

3.2.2. Misura delle proprietà ottiche.

Il band gap di tutti i sistemi prodotti è stato determinato come in precedenza. In Figura 3.21 sono riportati i grafici di Tauc e in Tabella 3.9 i valori di band gap calcolati per tutti i campioni.

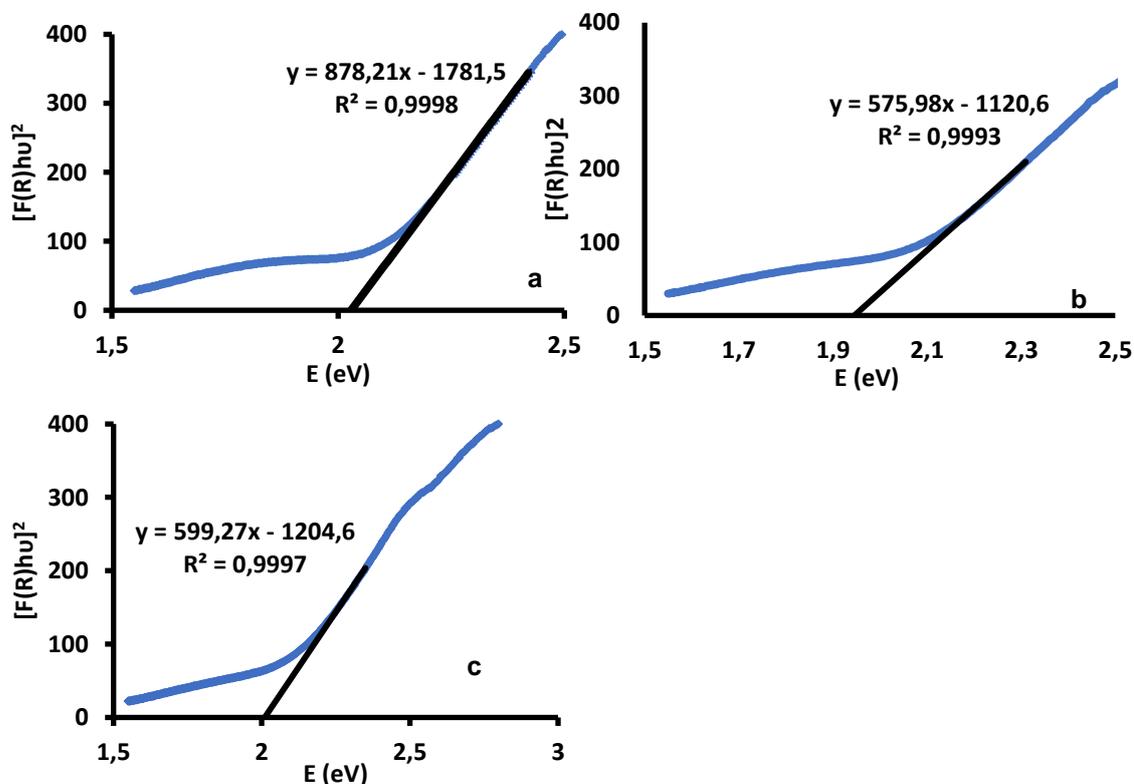


Figura 3.21: Grafici di Tauc e relative equazioni delle rette per l'identificazione di E_g (a) CCFTO 0.2 Tq; (b) CCFTO 0.5 Tq; (c) CCFTO 0.8 Tq.

Tabella 3.11: Valori di band gap calcolati per i campioni dopati ferro (III).

CAMPIONE	Eg (eV)
CCFTO 0.2 Tq	2,0 ± 0,1
CCFTO 0.5 Tq	1,9 ± 0,1
CCFTO 0.8 Tq	2,0 ± 0,1

I valori individuati per i campioni dopati ferro ottenuti con entrambe le sintesi risultano in linea con quanto riportato in letteratura e si osservano valori leggermente diversi dovuti alle differenti composizioni (diversa quantità di ferro e rame in struttura). In generale il band gap risulta inferiore per tutti i campioni rispetto al CCTO Tq. Osservando il grafico dell'equazione di Tauc in funzione della lunghezza d'onda presente in Figura 3.22 è possibile identificare i picchi di assorbimento delle polveri prodotte tra 250 e 800 nm.

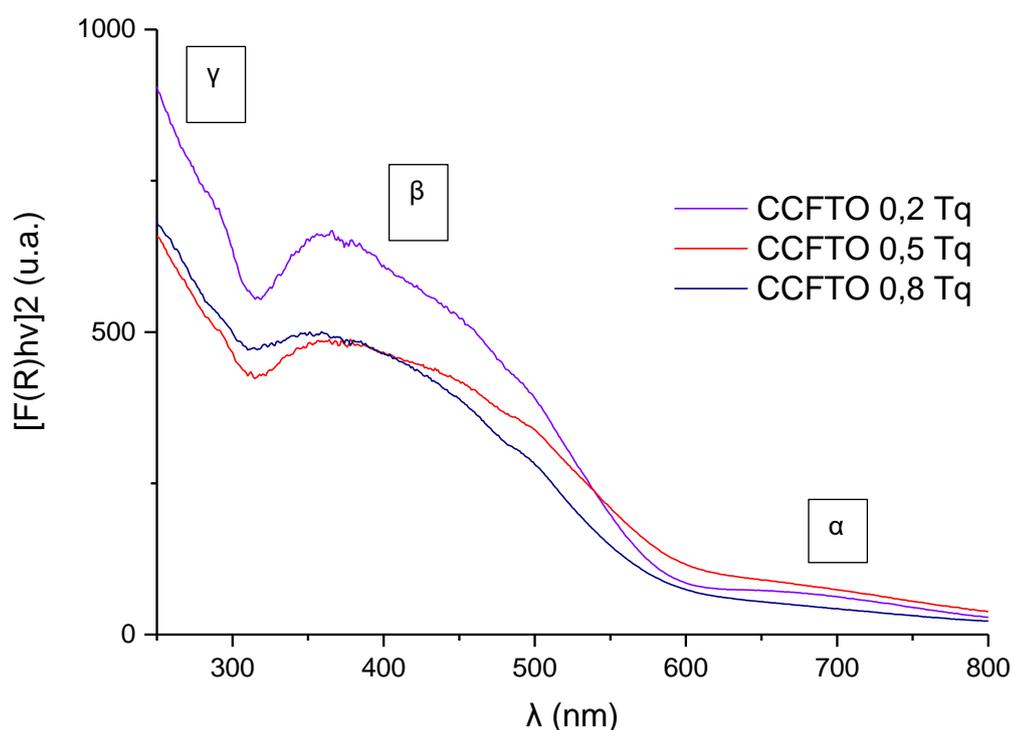


Figura 3.22 : Grafico dell'equazione di Tauc vs λ per i campioni di CCFTO prodotti.

Allo stesso modo delle polveri non dopate, i campioni presentano due bande di assorbimento, la prima tra 250 e 550 nm dovuta alle transizioni elettroniche tra banda di valenza e di conduzione localizzata del rame (β), e una con massimo

intorno a 650 nm relativa alla transizione diretta di un elettrone dalla banda di valenza a una di conduzione formata dagli orbitali di Ti-O (α). Come individuato dal calcolo dei band gap, l'inserimento del ferro influenza di poco la posizione delle bande e in generale si evidenzia un lieve aumento dell'intensità della transizione α in tutti i campioni rispetto al CCTO Tq e un leggero allargamento della banda di transizione β che aumenta anche d'intensità nel campione CCFTO 0.2 Tq.

3.2.3. Test fotocatalitici

I test fotocatalitici sui campioni dopati sono stati eseguiti come in precedenza e riportati in Figura 3.23.

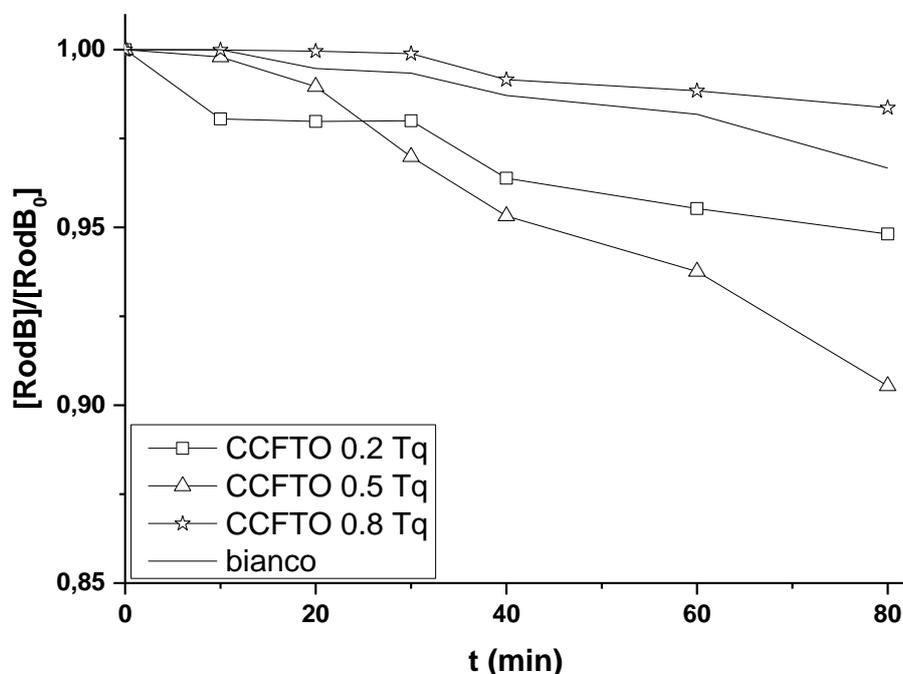


Figura 3.23: Curve di fotodegradazione delle polveri di CCFTO ottenute per sintesi sol gel.

Come nei campioni non dopati, il meccanismo di degradazione sembra essere quello che porta a distruzione del gruppo cromoforo poiché non sono stati osservati spostamenti del picco principale né variazioni di colore nella soluzione analizzata. L'inserimento del ferro provoca una diminuzione dell'attività catalitica di tutti i sistemi prodotti per sintesi sol gel, in quanto i campioni degradano dal $10 \pm 1\%$ (CCFTO 0.5 Tq) al $2,0 \pm 0,1\%$ (CCFTO 0.8 Tq); il campione CCFTO 0.2 Tq degrada, invece, circa il $6,0 \pm 0,3\%$ della soluzione di rodamina nell'arco di tempo considerato. Queste differenze rispetto al campione non dopato, indicano che il

rame gioca un ruolo fondamentale in questo tipo di reazioni e la sua presenza influenza positivamente la capacità di degradazione di rodamina. In Figura 3.24 è riportato in grafico l'influenza dell'ora di agitazione iniziale al buio sulla capacità di sequestro della soluzione di colorante. Nei campioni ottenuti attraverso sintesi sol gel l'inserimento del ferro provoca un effetto negativo anche nella capacità di adsorbimento.

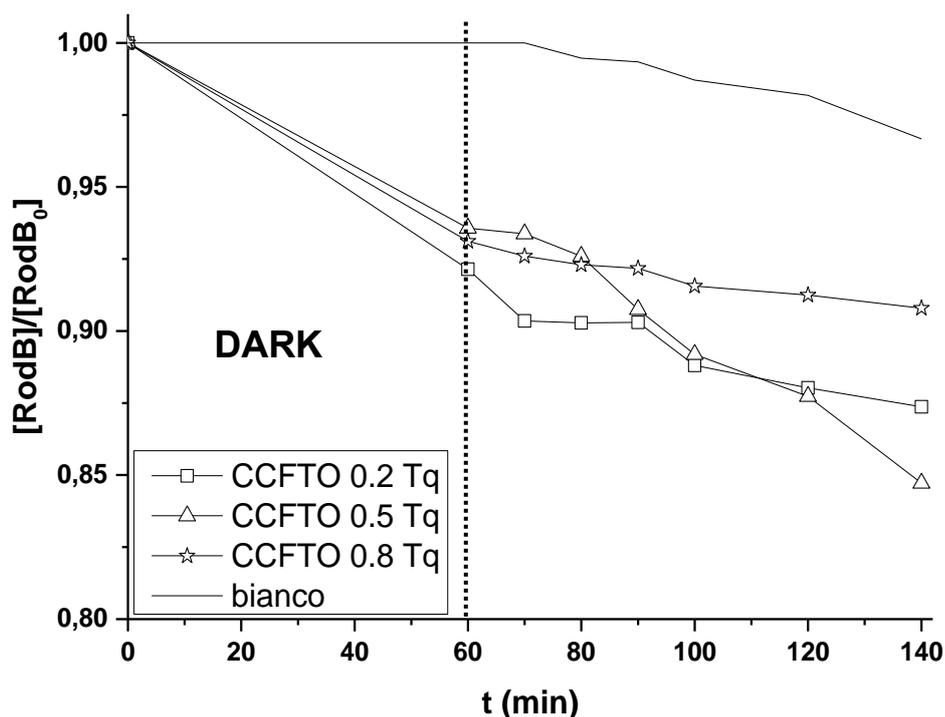


Figura 3. 24: Effetto dell'adsorbimento del colorante sull'efficienza di decolorazione dei campioni dopati ferro ottenuti mediante le sintesi sol gel.

Le polveri prodotte per sol gel indipendentemente dalla quantità di ferro inserita, sequestrano circa il $7-8 \pm 1\%$ della soluzione di rodamina dopo un'ora di agitazione al buio, e complessivamente, presentano una percentuale di degradazione che rimane sempre inferiore al corrispettivo campione non dopato CCTO Tq. Questi campioni risultano quindi in grado di assorbire molecole di rodamina ma mostrano una scarsa capacità degradativa. I risultati mostrano come il chimismo superficiale sia altamente influenzato dalla quantità di rame presente in struttura e poco dalla presenza del ferro. I campioni sono stati infine analizzati attraverso spettroscopia ATR FT-IR in condizioni analoghe ai campioni non dopati e i risultati sono riportati in Figura 3.25.

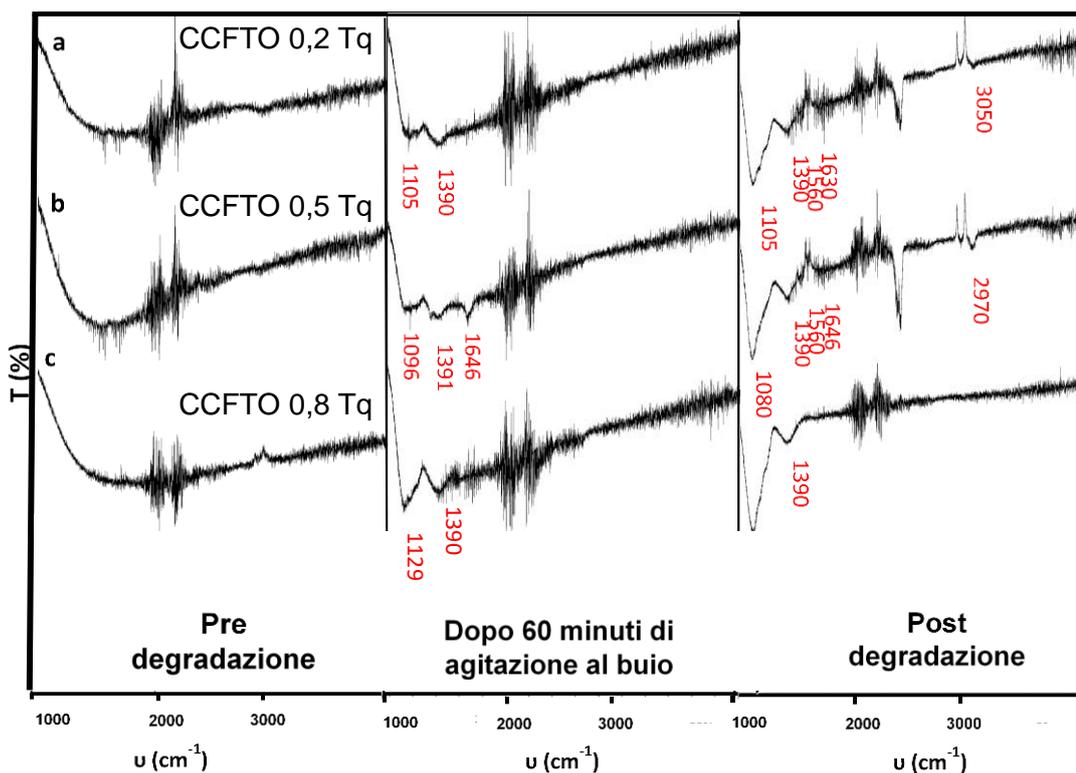


Figura 3.25: evoluzione nel tempo degli spettri IR dei campioni a) CCFTO 0.2 Tq, b) CCFTO 0.5 Tq, c) CCFTO 0.8 Tq.

Osservando gli spettri IR dopo 60 minuti di agitazione al buio è possibile osservare l'apparizione di nuovi picchi in tutti i campioni dopati, i risultati ottenuti precedentemente. I campioni presentano picchi nel range tra 1096 e 1129 cm^{-1} attribuibili allo stretching del legame C-OH, un picco a 1390 cm^{-1} relativo al bending del legame C-OH e il picco a 1646 cm^{-1} presente solo nel campione CCFTO 0.5 Tq è causato dal bending del legame C-N. Il campione contenente lo 0,5 stechiometrico di ferro presenta quindi una modalità di adsorbimento di rodamina leggermente differente. Dopo fotodegradazione è possibile osservare un aumento dell'intensità dei picchi esistenti già dopo l'ora di agitazione al buio per tutti i campioni. Inoltre, nei campioni CCFTO 0.2 Tq e CCFTO 0.5 Tq si osserva la formazione di un picco a 1560 cm^{-1} , uno tra 1630 e 1646 cm^{-1} e uno tra 2970 e 3050 cm^{-1} relativi rispettivamente alla vibrazione dell'anello aromatico, al bending del legame C-N e allo stretching del legame $-\text{CH}_2-$ confermando l'avvenuta degradazione. La modalità con cui la rodamina si adsorbe sulla superficie del catalizzatore influenza quindi la capacità fotodegradativa dei campioni.

3.3 Polvere a base di CCTO con struttura difettata

Al fine di comprendere meglio l'effetto dei difetti strutturali indotti dall'inserimento del ferro e di come influisce la quantità di rame sulle proprietà ottiche, elettroniche e fotocatalitiche del CCTO, è stata prodotta una polvere con composizione substechiometrica avente la stessa quantità di rame in struttura di uno dei composti prodotti in precedenza ma senza dopaggio di ferro. L'attività fotocatalitica dei campioni drogati ferro CCFTO 0.2 Tq e CCFTO 0.5 Tq risulta molto simile tra loro, per tanto è stato selezionato il campione CCFTO 0.2 Tq in quanto presenta la fase più pura. È stato quindi sintetizzato un campione con formula bruta $\text{CaCu}_{2.8}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO -0.2 Tq) attraverso sintesi sol gel e stato caratterizzato analogamente alle altre polveri come descritto in precedenza.

3.3.1 Caratterizzazione morfologica e strutturale

Inizialmente è stata condotta un'analisi XRD (Figura 3.26) per verificare la purezza del composto difettato. La fase di $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (PDF 00-068-0303) risulta formarsi insieme ad impurezze della perovskite ortorombica di calcio titanato (CaTiO_3 PDF 42-423) e di ossido di rame CuO tenorite in forma monoclinica (PDF 00-001-1117), come precedentemente riscontrato nel campione CCTO Tq. Analogamente ai

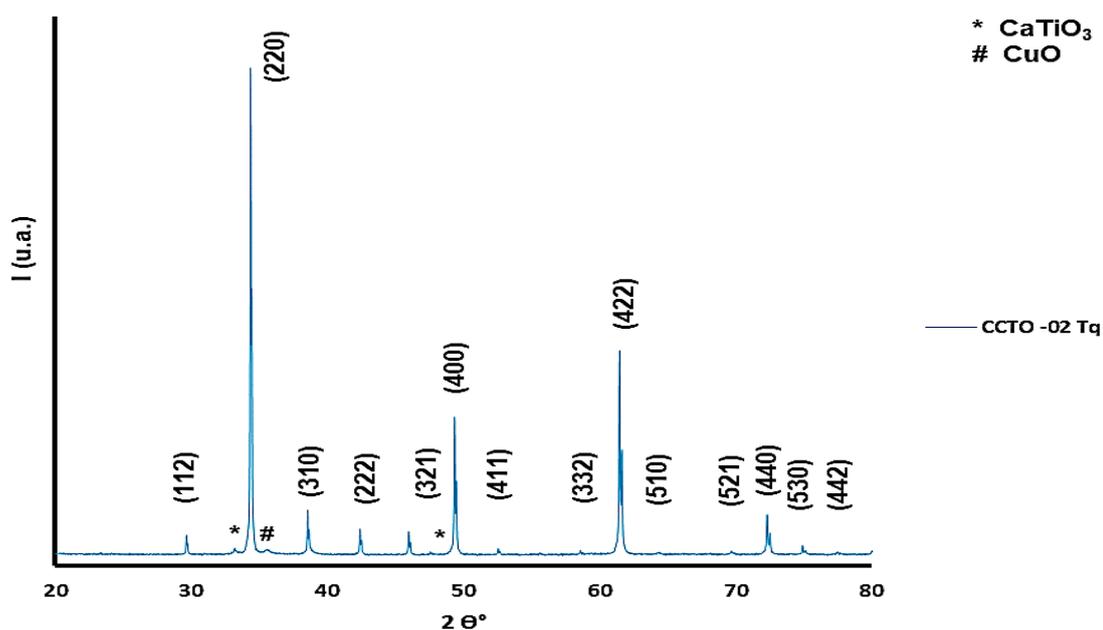


Figura 3.26: spettro XRD del campione CCTO -0.2 Tq.

campioni CCTO Tq e CCFTO 0.2 Tq, è stato effettuato un affinamento Rietveld sullo spettro e i risultati sono riportati in Tabella 3.12.

Tabella 3.12: Fattori d'accordo del affinamento Rietveld, analisi quantitativa delle fasi, parametri di cella e dimensione dei cristalliti con deviazione standard per il campione CCTO -0.2 Tq (prv = CaTiO₃ ; ten = .CuO).

CCTO -0.2 Tq								
<i>Fattori d'accordo del affinamento</i>								
	$R_{exp} = 0.023$	$R_{wp} = 0.036$	$R_p = 0.026$	$G.O.F. = 0.016$				
<i>Analisi quantitative delle fasi & parametri di cella</i>								
Fase	Wt %	g.s.	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\beta(^{\circ})$	V(Å ³)	D. cristalliti (nm)
CCTO	94.4(1)	<i>Im-3</i>	7.39328(1)	–	–	–	404.122(2)	342(10)
prv	2.8(1)	<i>Pbnm</i>	5.3810(10)	5.4416(11)	7.6428(11)	–	223.79(7)	–
ten	2.8(1)	<i>P2/c</i>	4.6943(28)	3.4234(15)	5.1387(31)	99.27(3)	81.50(8)	–

Il campione si presenta cristallino con cristalliti di dimensioni più elevate rispetto al CCTO Tq e con una percentuale di impurezze del 5,6% in peso. Osservando il valore del parametro di cella calcolato è possibile vedere come la diminuzione della quantità di rame in struttura nel campione CCTO -0.2 Tq porti ad una contrazione del reticolo cristallino, quindi ad una diminuzione del parametro di cella rispetto al campione CCTO Tq, a conferma dell'avvenuta sintesi di un composto difettivo. Successivamente è stata condotta un'analisi di microscopia Raman e in Figura 3.27 è possibile osservare la foto al microscopio ottico della polvere di CCTO -0.2 Tq analizzata.

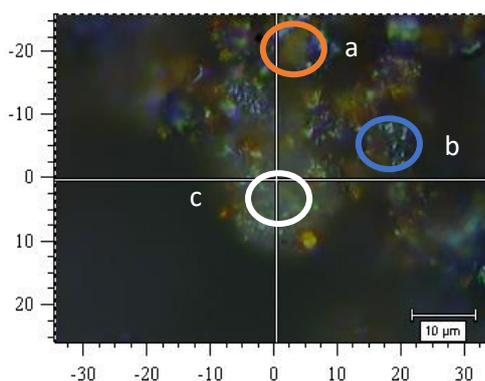


Figura 3.27: fotografia al microscopio ottico del campione CCTO -0.2 Tq. I cerchi rappresentano zone diverse del campione, a) cristalli di piccola dimensione, b) cristalli di dimensione maggiore, c) zona incognita.

Dall'immagine è possibile identificare tre zone di colore diverso: la prima, caratterizzata da cristalli arancioni (a) e la seconda caratterizzata da cristalli blu

(b) sono relative a cristalli di CCTO di dimensione inferiore e maggiore mentre, l'ultima zona caratterizzata da cristalli bianchi (c), è relativa probabilmente ad un'impurezza presente nel campione. In Figura 3.28 è riportato lo spettro ottenuto dall'analisi della polvere nelle zone "a" e "b". Gli spettri risultano pressoché identici quindi imputabili alla stessa fase con lo spettro ottenuto dai cristalli di dimensione inferiore con assorbimenti più intensi. In linea con la letteratura è possibile individuare i picchi più pronunciati a 447 e 506 cm^{-1} associati alla vibrazione della rotazione simmetrica A_g degli ottaedri di TiO_6 , mentre il picco a 574 cm^{-1} è associato all'anti-stretching dei legami Ti-O-Ti rispetto alla simmetria A_g . Il picco più arrotondato a 750 cm^{-1} è relativo allo stretching-breathing simmetrico delle cavità ottaedriche degli ottaedri di TiO_6 e il picco a 292 cm^{-1} è relativo alla rotazione degli ottaedri di TiO_6 ; [4-5] Il picco a 250 cm^{-1} corrisponde al bending dei legami O-Ti-O nella struttura del CaTiO_3 , a conferma dei risultati ottenuti all'XRD [6]. I picchi a lunghezza d'onda maggiori (1159, 1326, 1504 cm^{-1}) sono relativi a contributi multifononici. La diminuzione di rame in struttura non provoca modifiche significative allo spettro Raman rispetto al campione CCTO Tq, mentre la presenza del ferro induce un orientazione preferenziale nella crescita dei cristalli che si riflette nell'inibizione del picco a 441 cm^{-1} .

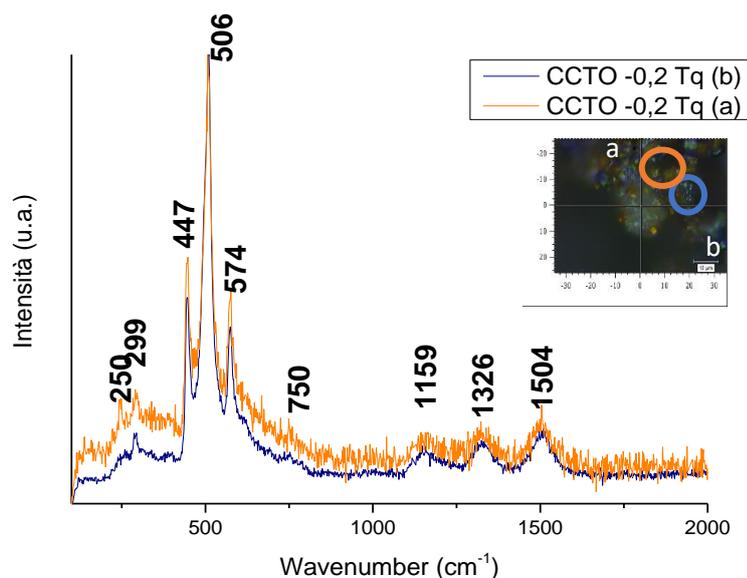


Figura 3.28: spettro Raman del campione CCTO -0.2 Tq nelle zone a e b; l'insero in figura rappresenta la foto al microscopio elettronico della polvere analizzata.

In Figura 3.29 è riportato lo spettro Raman ottenuto sulla zona “c” del campione analizzato. Lo spettro si presenta completamente diverso rispetto alle altre zone analizzate sintomo di una diversa fase presente all’interno del campione. Il picco a 154 cm^{-1} rappresenta la vibrazione del reticolo di legami Ca-TiO₃, i picchi a 182, 227, 250, 288, 335 cm^{-1} sono relativi ai bending dei legami O-Ti-O nella struttura del CaTiO₃, il picco a 472 cm^{-1} è dovuto alla vibrazione dei modi torsionali dei legami Ti-O₃ mentre il picco a 647 cm^{-1} è relativo allo stretching dei legami Ti-O. I picchi a maggiore Raman shift sono dovuti a contributi multifononici. A conferma dei risultati ottenuti dall’analisi XRD lo spettro risulta essere relativo ad una impurezza di CaTiO₃^[6] che rimane dispersa nel campione sottoforma di cristalli grossolani. Anche in questo caso non è stato possibile individuare le impurezze di CuO.

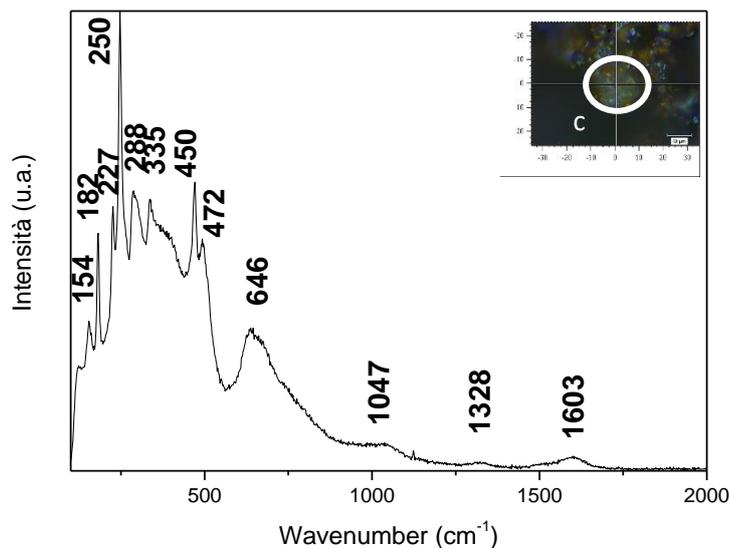


Figura 3.29: spettro Raman del campione CCTO -0.2 Tq nella zona c; l’inserto in figura rappresenta la foto al microscopio elettronico della polvere analizzata.

Successivamente sono state condotte analisi di microscopia elettronica per verificare eventuali modifiche morfologiche date dalla struttura difettiva. Dalle immagini (Figura 3.30) è possibile osservare una morfologia a grani grossi come per il campione non difettato CCTO Tq.

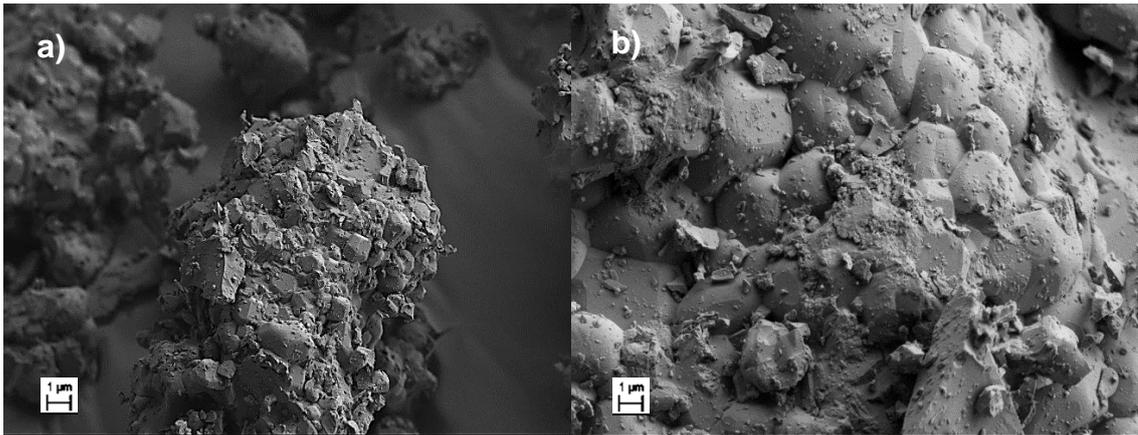


Figura 3.30 : micrografie SEM della polvere del campione CCTO -0.2 Tq (a-b).

L'area superficiale misurata attraverso analisi BET risulta essere $1,0 \pm 0,1 \text{ m}^2/\text{g}$ e quindi anch'essa in linea con quanto riscontrato nel campione CCTO Tq, considerati i valori così bassi e vicini.

3.3.2 Misura delle proprietà ottiche

Il band gap è stato determinato come in precedenza e il grafico di Tauc è riportato in Figura 3.31.

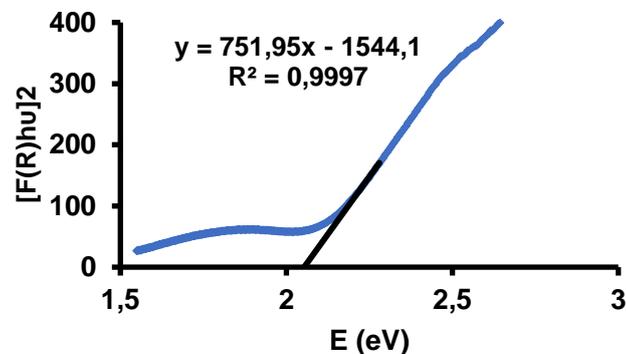


Figura 3.31: Grafico di Tauc e relativa equazione della retta per l'identificazione di E_g del campione CCTO -0.2 Tq.

Il campione CCTO -0.2 Tq presenta un band gap di $2,1 \pm 0,1 \text{ eV}$, in linea con quanto evidenziato nel campione CCTO Tq. In Figura 3.32 È riportato il grafico dell'equazione di Tauc in funzione della lunghezza d'onda.

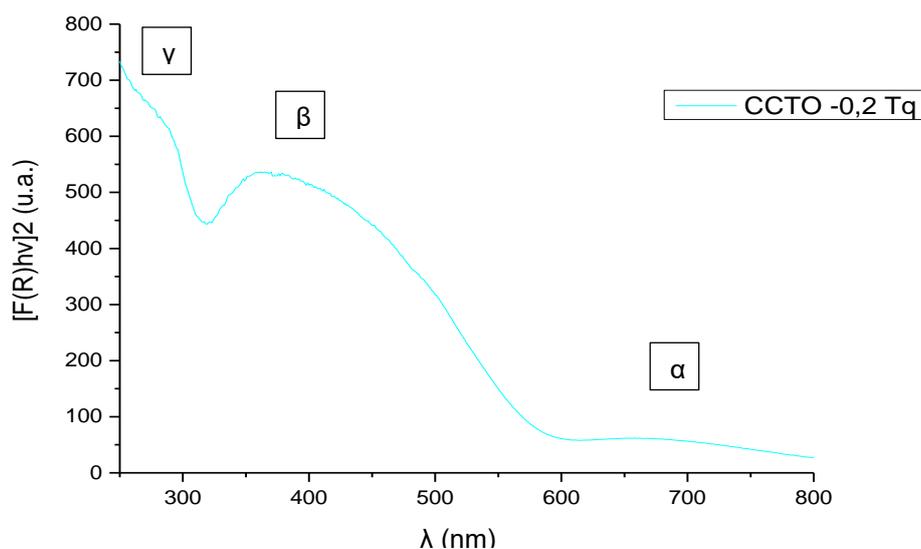


Figura 3. 32: Grafico dell'equazione di Tauk vs λ per i campioni di CCTO prodotti con entrambe le sintesi.

Lo spettro risulta essere analogo a quello rilevato nel campione CCTO Tq ma con assorbimenti lievemente più intensi, in quanto presenta due bande, una tra 250 e 550 nm dovuta alle transizioni elettroniche tra banda di valenza e di conduzione localizzata del rame (β), e una con massimo a 650 nm relativa alla transizione diretta di un elettrone dalla banda di valenza a una di conduzione formata dagli orbitali di Ti-O (α).

3.1.3. Test in cella fotochimica

I test fotocatalitici sul campione difettato CCTO -0.2 Tq sono stati condotti come in precedenza e i risultati sono riportati in Figura 3.33 Anche in questo caso, il meccanismo di degradazione sembra essere quello che porta a distruzione del gruppo cromoforo poiché non sono stati osservati spostamenti del picco principale né variazioni di colore nella soluzione analizzata. La diminuzione della quantità di rame in struttura porta ad una diminuzione dell'attività fotocatalitica rispetto al campione CCTO Tq. Il campione CCTO -0.2 Tq degrada circa il 7 ± 1 % della soluzione di rodamina come riscontrato nel campione CCFTO 0.2 Tq. Osservando il grafico in Figura 3.34 in cui viene messa in evidenza la capacità di sequestro delle molecole di colorante ad opera del campione difettivo, si può vedere come

non vi sia assorbimento di quantità significative di rodamina. Questo, unito ai risultati ottenuti dalle prove

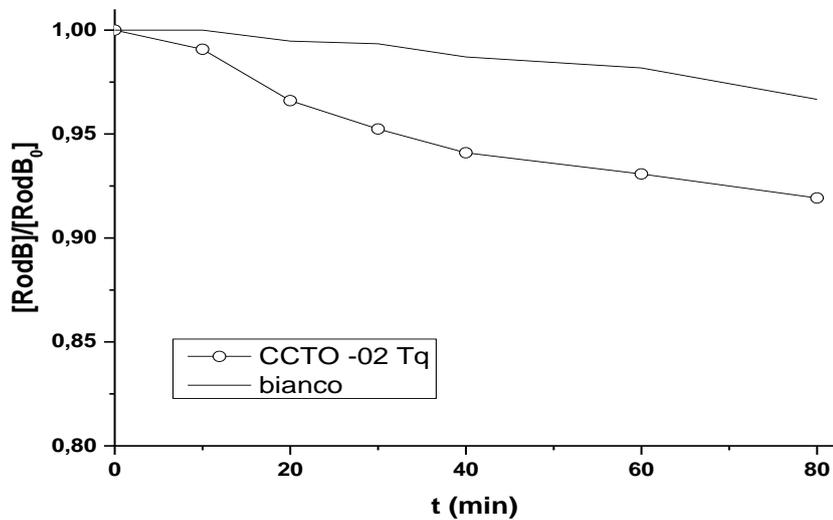


Figura 3. 33: Curve di fotodegradazione del campione CCTO -0.2 Tq

effettuate sugli altri campioni sintetizzati via sol-gel, indica chiaramente come le proprietà di questi campioni siano altamente influenzate dalla quantità di rame presente in struttura. Inoltre, considerando i risultati ottenuti dalle analisi BET, è evidente come l'attività fotocatalitica del CCTO sia influenzata maggiormente dal chimismo della superficie rispetto all'area superficiale.

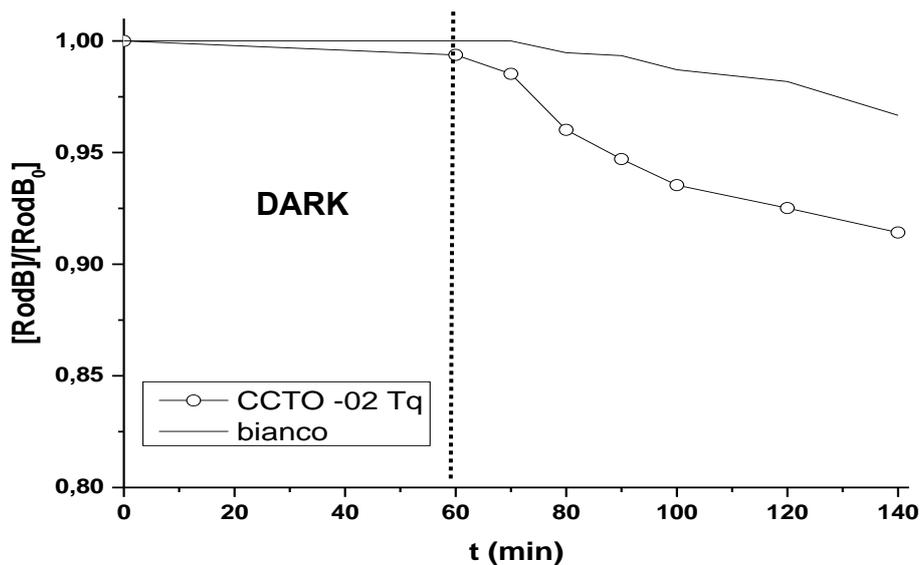


Figura 3. 34: Effetto dell'adsorbimento del colorante sull'efficienza di decolorazione del campione CCTO -0,2 Tq.

Il fatto che i campioni dopati ferro assorbano comunque una certa quantità di rodamina, in quantità inferiore rispetto al solo CCTO, indica che la presenza del ferro inibisca l'assorbimento di rodamina rispetto al rame.

Il campione è stato infine analizzato attraverso spettroscopia ATR FT-IR in condizioni analoghe ai campioni non dopati e i risultati sono riportati in Figura 3.35. Dopo 60 minuti di agitazione al buio, lo spettro risulta essere inalterato a conferma dei risultati ottenuti dalle prove fotocatalitiche. Dopo fotodegradazione, nello spettro appare un picco relativo allo stretching del legame CO, indice della parziale degradazione avvenuta della struttura cromofora. Questo segnale, assente nello spettro degli altri composti ottenuti via sol-gel, indica che il campione difettivo degrada diversamente le molecole di rodamina, anche se il meccanismo passa per la distruzione del gruppo cromoforo principale.

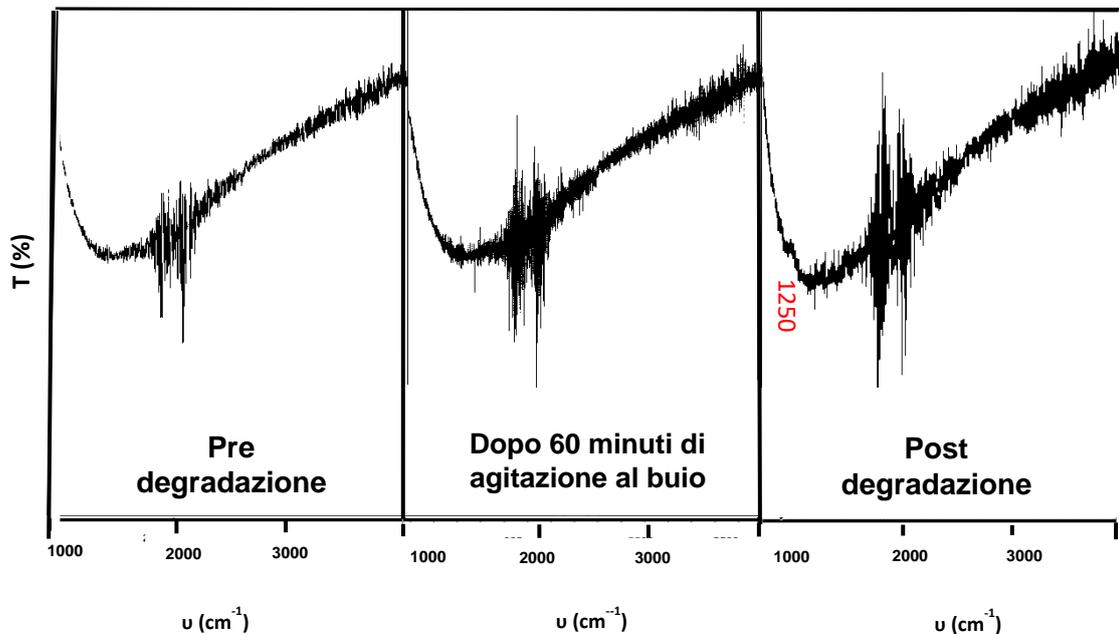


Figura 3. 35: evoluzione nel tempo degli spettri IR del campione CCTO -0.2 Tq

3.3. Effetto della macinazione

Vista la bassa area superficiale dei campioni sintetizzati è stato effettuato un trattamento di macinazione ad alta energia in mulino planetario in modo da diminuire la dimensione delle polveri, e renderle più attive foto cataliticamente e più facilmente applicabili su substrati per la produzione di elettrodi. I campioni sono stati poi caratterizzati analogamente alle polveri tal quali. I parametri cinetici caratteristici del processo considerato, in accordo con la letteratura, sono i seguenti ^[17]:

- l'energia d'impatto dei corpi macinanti ΔE_b (mJ/hit) (equazione 3.3) e la frequenza energetica d'impatto dei corpi macinanti v_t (s^{-1}) (equazione 3.4), che tengono conto dei parametri operativi di macinazione utilizzati;

$$\Delta E_b = \frac{1}{2} \cdot \left(\rho_b \frac{\pi \cdot d_b^3}{6} \right) \cdot W_p^2 \cdot \left[\left(\frac{W_v}{W_p} \right)^2 \cdot \left(\frac{D_v - d_b}{2} \right)^2 \cdot \left(1 - 2 \cdot \frac{W_v}{W_p} \right) - 2 \cdot R \cdot \left(\frac{W_v}{W_p} \right) \cdot \left(\frac{D_v - d_b}{2} \right) - \left(\frac{W_v}{W_p} \right)^2 \cdot \left(\frac{D_v - d_b}{2} \right)^2 \right] \quad (3.3)$$

$$v_t = N_b \cdot K \cdot (W_p - W_v) \quad (3.4)$$

In equazione (3.3) e (3.4) ρ_b e d_b sono la densità e il diametro dei corpi macinanti, W_p è la velocità rotazionale del disco di supporto, W_v è la velocità rotazionale della giara, D_v è il diametro della giara, R_p è la distanza tra gli assi di rotazione del mulino planetario, N_b è il numero dei corpi macinanti e K è una costante che dipende dalla geometria del mulino e dal diametro dei corpi macinanti.

- un fattore di ostacolo Φ_b (equazione 3.5) che tiene conto degli urti tra i corpi macinanti che fanno diminuire l'energia di ogni impatto nel sistema e che permette di ottenere un valore più corretto di energia di impatto dei corpi macinanti $\Delta E_b'$ (mJ/hit) (equazione 3.6);

$$\Phi_b = \frac{V_{polvere} + V_{corpi\ macinanti} + V_{solvente}}{V_{giara\ vuota}} \quad (3.5)$$

$$\Delta E_b' = \Phi_b \cdot \Delta E_b \quad (3.6)$$

- l'energia d'impatto totale fornita dai corpi macinanti per grammo di polvere durante tutto il processo di macinazione ΔE_{cum} (KJ/g) (equazione 3.7).

$$\Delta E_{cum} = \frac{\Delta E' \cdot v_t \cdot t}{mp} \quad (3.7)$$

In equazione (3.7) t è il tempo totale di macinazione e mp è la massa della polvere macinata. In Tabella 3.13 sono riassunti i parametri cinetici calcolati per le polveri sintetizzate.

Tabella 3.13: parametri cinetici della macinazione in mulino planetario ad alta energia utilizzati per la macinazione delle polveri ottenute tramite sintesi sol gel.

Campione	Φ_b	ΔE_b (mJ/hit)	$\Delta E_b'$ (mJ/hit)	v_t (s ⁻¹) · 10 ⁵	ΔE_{cum} (kJ/g) · 10 ⁴
CCTO -0.2 GM	0,86	2,52	2,17	8,52	4,63
CCTO GM	0,89		2,24	10,8	4,64
CCFTO 0.2 GM	0,89		2,25	10,8	4,49
CCFTO 0.5 GM	0,86		2,18	8,65	4,64
CCFTO 0.8 GM	0,85		2,15	7,76	4,56

Osservando i valori di ΔE_{cum} per ogni formulazione è possibile affermare che è stata fornita circa la stessa energia per grammo ad ogni campione macinato. In genere questi valori di energia risultano alti per un semplice processo di macinazione ma in linea con i processi di meccano sintesi riportati in letteratura [18]. Una reazione meccanochimica viene definita come "una reazione chimica indotta dall'assorbimento diretto dell'energia meccanica". In letteratura è noto che reazioni chimiche indotte da fonti di energia diverse dalle convenzionali come quella meccanica possono portare a prodotti e meccanismi di reazione inaccessibili in altri modi (ad esempio attraverso l'utilizzo di energia termica).

Questo processo può quindi influenzare la struttura delle polveri che di seguito vengono analizzate.

3.3.1. Caratterizzazione morfologica e strutturale

Per verificare l'effetto della macinazione sulle fasi presenti all'interno dei campioni è stata condotta un'analisi XRD in maniera analoga ai campioni tal quali (Figura 3.35). Negli spettri ottenuti si osserva un significativo allargamento dei picchi di diffrazione, dovuto all'elevata energia fornita alle polveri nel trattamento di macinazione (vedi paragrafo 3.3), che porta alla micronizzazione dei campioni. Inoltre, sembrano sparire la maggior parte dei picchi relativi alle fasi secondarie individuate nei campioni tal quali, tranne che nei campioni a più alta concentrazione di ferro, CCFTO 0,5 GM e CCFTO 0,8 GM nei quali si riscontrano impurezze di Fe_2TiO_3 (pseudobrookite, PDF 00-019-0635), TiO_2 rutilo (tetragonale, PDF 21-1276) e CaTiO_3 (perovskite ortorombica, PDF 42-423).

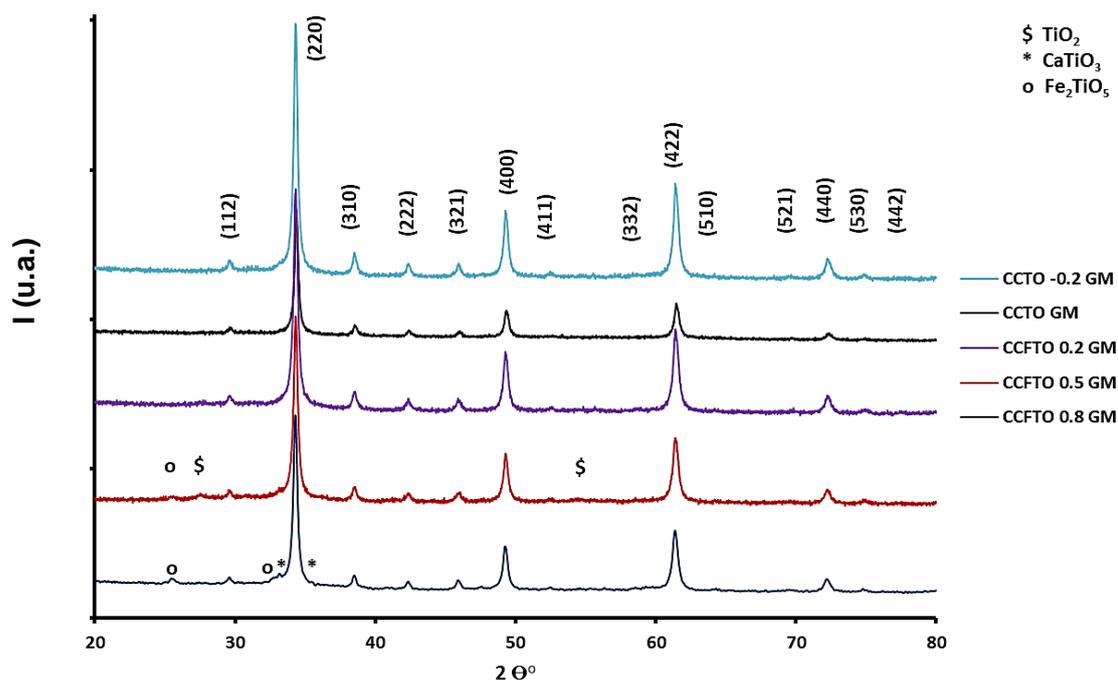


Figura 3.35: Spettri XRD dei campioni ottenuti da sintesi sol gel e calcinati a 1100°C a diverso contenuto di rame e ferro e macinati.

Per verificare che le impurezze presenti nei campioni tal quali siano realmente scomparsi negli spettri dei campioni macinati, sono state effettuate analisi più accurate negli intervalli di $2\theta^\circ$ relativi ai picchi principali delle impurezze; un esempio è riportato in Figura 3.36 per il campione CCFTO 0.2 GM, dove è

evidenziata la presenza di alcuni picchi di diffrazione delle fasi di TiO_2 (rutilo) e CaTiO_3 (prv) anche dopo micronizzazione.

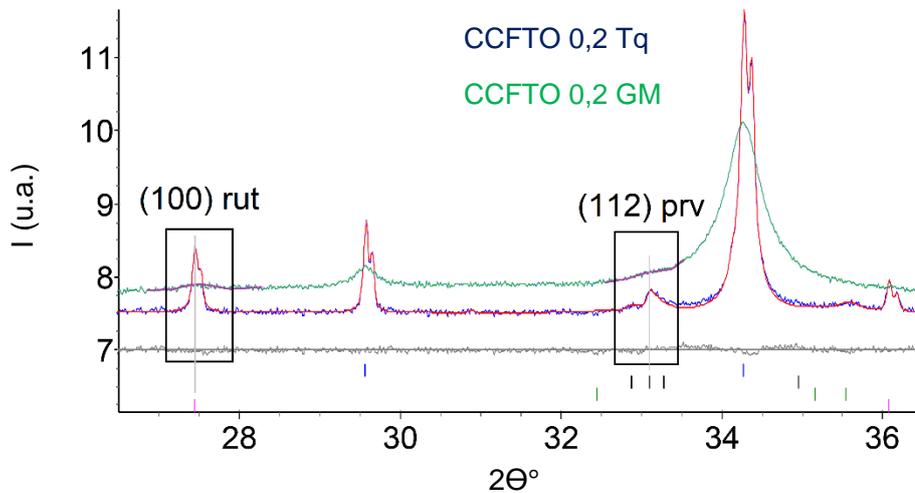


Figura 3.36: confronto di una parte degli spettri XRD raccolti per la polvere di CCFTO prima del trattamento di macinazione (linea blu/rossa) e dopo (linea verde); nei rettangoli neri è evidenziata la persistenza di alcuni picchi di diffrazione delle fasi di rutilo e perovskite ortorombica anche dopo micronizzazione.

Per indagare come il trattamento di macinazione abbia influito sulla composizione e le fasi presenti nei campioni, è stato eseguito un affinamento Rietveld sugli spettri dei campioni CCTO -0,2 GM, CCTO GM e CCFTO 0,2 GM, analogamente ai campioni tal quali, e i risultati sono riportati in Tabella 3.14. Tutti e tre i campioni presentano un aumento della frazione in peso della fase principale, che passa dal 92,5-94,4 wt% nei campioni tal quali a circa il 96% nei campioni macinati; per quest'ultimi si riscontra, inoltre, una netta diminuzione del diametro dei cristalliti come previsto dopo un prolungato processo di macinazione che provoca l'allargamento dei picchi di diffrazione. L'aumento della percentuale in peso della fase principale è quindi attribuibile ad un processo di meccanosintesi delle fasi secondarie presenti, essendo elevata l'energia fornita durante il processo (vedi Tabella 3.13).

Tabella 3.14: Fattori d'accordo del raffinamento Rietveld, analisi quantitativa delle fasi e parametri di cella con deviazione standard per i campioni CCTO -0.2 GM, CCTO GM e CCFTO 0,2 GM (prv = CaTiO₃ ; ten = CuO ; rut = TiO₂).

CCTO -0.2 GM								
<i>Fattori d'accordo del raffinamento</i>								
	$R_{exp} = 0.021$	$R_{wp} = 0.039$	$R_p = 0.030$	$G.O.F. = 0.018$				
<i>Analisi quantitativa delle fasi & parametri di cella</i>								
Fasi	Wt %	g.s.	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\beta(^{\circ})$	V(Å ³)	D.Cristalliti (nm)
CCTO	96.5(2)	<i>Im-3</i>	7.3952(2)	–	–	–	404.43(3)	20(1)
prv	3.3(1)	<i>Pbnm</i>	–	–	–	–	–	–
ten	0.2(1)	<i>P2/c</i>	–	–	–	–	–	–
CCTO GM								
<i>Fattori d'accordo del raffinamento</i>								
	$R_{exp} = 0.022$	$R_{wp} = 0.038$	$R_p = 0.029$	$G.O.F. = 0.018$				
<i>Analisi quantitativa delle fasi & parametri di cella</i>								
Phase	Wt %	g.s.	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\beta(^{\circ})$	V(Å ³)	D.Cristalliti (nm)
CCTO	96.0(2)	<i>Im-3</i>	7.3954(2)	–	–	–	404.46(3)	19(1)
prv	2.8(1)	<i>Pbnm</i>	–	–	–	–	–	–
ten	1.2(1)	<i>P2/c</i>	–	–	–	–	–	–
CCFTO 0.2 GM								
<i>Fattori d'accordo del raffinamento</i>								
	$R_{exp} = 0.023$	$R_{wp} = 0.040$	$R_p = 0.032$	$G.O.F. = 0.018$				
<i>Analisi quantitativa delle fasi & parametri di cella</i>								
Phase	Wt %	g.s.	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\beta(^{\circ})$	V(Å ³)	D.Cristalliti (nm)
CCTO	95.8(2)	<i>Im-3</i>	7.3970(2)	–	–	–	404.73(3)	19(1)
prv	2.5(1)	<i>Pbnm</i>	–	–	–	–	–	–
ten	–	<i>P2/c</i>	–	–	–	–	–	–
rut	1.7(1)	<i>P4₂/mnm</i>	–	–	–	–	–	–

Inoltre, il parametro reticolare dopo macinazione aumenta in tutti e tre i composti a segnalare un cambiamento all'interno della struttura. In letteratura è riportato come la macinazione ad alta energia di polveri di CCTO possa portare all'erosione dei corpi macinanti [18]. Questo effetto, unito all'alta energia fornita durante la macinazione, potrebbe quindi portare alla parziale inserzione di zirconio nella struttura cristallina dei campioni. La presenza di Zr⁴⁺ è stata verificata tramite ICP-AES. La ridotta dimensione delle particelle dei campioni macinati ha reso possibile la loro solubilizzazione nella miscela acida utilizzata per sciogliere le polveri sintetizzate attraverso combustion. La composizione ed il rapporto teorico tra i cationi dei campioni analizzati sono riportati in Tabella 3.15, assieme ai risultati dell'analisi. Il calcio risulta in difetto in tutti i campioni meno il CCTO GM in cui è in

Tabella 3.15: rapporto tra i cationi rispetto al titanio dei campioni ottenuti tramite sintesi sol gel macinati; T = rapporto teorico; S = rapporto ottenuto sperimentalmente.

CAMPIONE	Ca/Ti		Cu/Ti		Fe/Ti		Zr/Ti
	T	S	T	S	T	S	
CCTO -0.2 GM	0,25	0,241 ± 0,0008	0,70	0,779 ± 0,0022	/	/	0,1006 ± 0,0003
CCTO GM	0,25	0,269 ± 0,0028	0,75	0,802 ± 0,0073	/	/	0,0893 ± 0,0008
CCFTO 0.2 GM	0,25	0,233 ± 0,0057	0,70	0,687 ± 0,00068	0,05	0,0510 ± 0,0030	0,0811 ± 0,0008
CCFTO 0.5 GM	0,25	0,200 ± 0,0151	0,625	0,605 ± 0,0012	0,125	0,128 ± 0,0120	0,0769 ± 0,0004
CCFTO 0.8 GM	0,25	0,240 ± 0,0063	0,55	0,609 ± 0,0105	0,20	0,221 ± 0,0023	0,0760 ± 0,0009

leggero eccesso, il rame risulta in eccesso nei campion non dopati e in difetto negli altri mentre il ferro risulta essere sempre in linea con il risultato teorico. L'eccesso dei cationi individuato potrebbe essere dovuto a un errore nella preparativa dei campioni, essendo il titanio isopropossido un reagente difficile da utilizzare quantitativamente. La deficienza cationica di atomi come calcio e rame invece, potrebbe essere imputabile alla lisciviazione di tali cationi, sempre considerando le elevate energie fornite durante il processo. Inoltre, tutti i campioni contengono zirconio in quantità variabile a seconda della composizione, in particolare i campioni dopati ferro presentano una concentrazione di Zr inferiore, tuttavia le

analisi non permettono di valutare se questo elemento è presente come impurezza o entra nella struttura cristallina del CCTO. La macinazione induce nei campioni una modifica della struttura della perovskite, promuovendo la formazione di difetti come vacanze di ossigeno e metalliche che in linea di principio potrebbero essere riempite da atomi di zirconio.

Per verificare questa ipotesi, è stata effettuata un'analisi di spettroscopia Raman sui campioni CCTO -0.2 GM, CCTO GM e CCFTO 0.2 GM. Gli spettri rilevati presentano assorbimenti più pronunciati nella regione 100-1000 cm^{-1} rispetto ai corrispettivi tal quali, pertanto sono stati fittati con 11 curve Lorentziane (equazione 3.2) i risultati sono riportati in Figura 3.37.

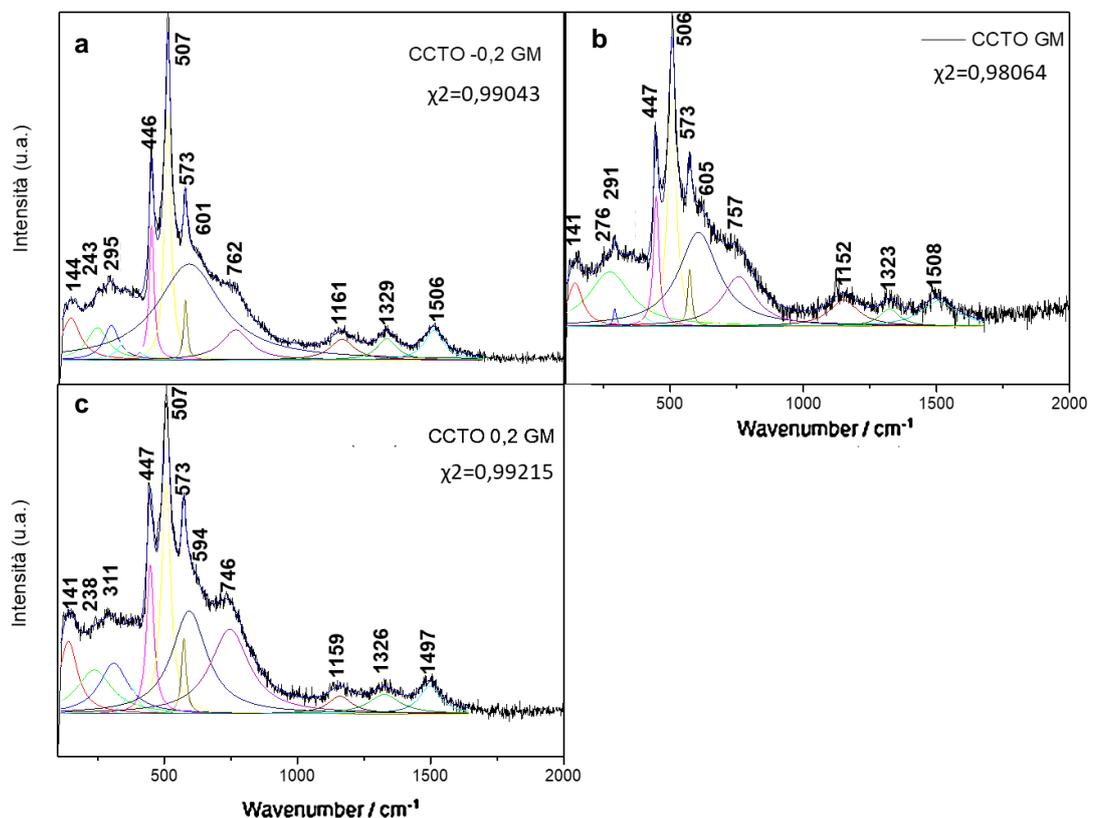


Figura 3.37: spettro Raman elaborato del campione a) CCTO -0.2 GM, b) CCTO GM, c) CCTO 0.2 GM

Gli spettri di tutti e tre i sistemi analizzati presentano i Raman shift caratteristici relativi alla fase di CCTO : i picchi più pronunciati a 446-447 e 506-507 cm^{-1} sono associati alla vibrazione della rotazione simmetrica A_g degli ottaedri di TiO_6 , il picco a 573 cm^{-1} è associato all'anti-stretching dei legami Ti-O-Ti rispetto alla simmetria A_g , il picco più arrotondato a 746-762 cm^{-1} è relativo allo stretching-

breathing simmetrico delle cavità ottaedriche degli ottaedri di TiO_6 e il picco a $291\text{-}311\text{ cm}^{-1}$ è relativo alla rotazione degli ottaedri di TiO_6 ; i picchi a lunghezza d'onda maggiori ($1152\text{-}1161$, $1323\text{-}1329$, $1497\text{-}1508\text{ cm}^{-1}$) sono relativi a contributi multifononici mentre il picco a $238\text{-}276\text{ cm}^{-1}$ è attribuibile all'impurezza di CaTiO_3 . Inoltre, in tutti e tre i sistemi è possibile osservare la presenza di altri picchi a $141\text{-}144$, $594\text{-}605\text{ cm}^{-1}$. Questi assorbimenti potrebbero essere relativi a modi di superficie creatisi dopo micronizzazione delle polveri, o relativi ad una fase di c-ZrO_2 [20], a conferma dell'ipotesi fatta precedentemente. Dai risultati delle analisi XRD è stato osservato che alcuni atomi di zirconio entrino in struttura in sostituzione ad alcuni atomi di titanio, ma dai risultati di spettroscopia Raman si ipotizza che in parte rimangano come impurezza superficiale. I campioni sono stati osservati al microscopio elettronico a scansione per valutare l'effetto della macinazione sulla morfologia delle polveri (Figure 3.38 e 3.39). I campioni presentano particelle di dimensioni ridotte rispetto ai corrispettivi sistemi subito dopo calcinazione come già messo in evidenza dalle analisi XRD.

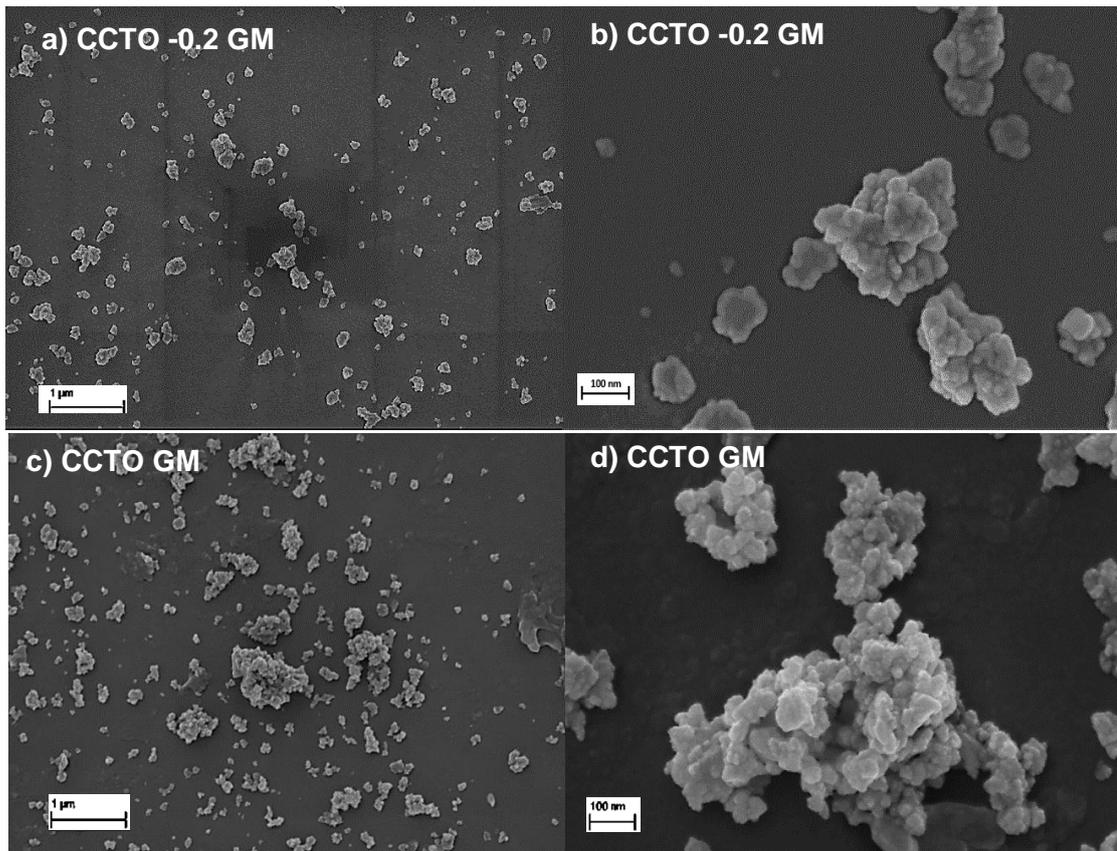


Figura 3.38: micrografie dei campioni CCTO -0.2 GM (a-b), CCTO GM (c-d)

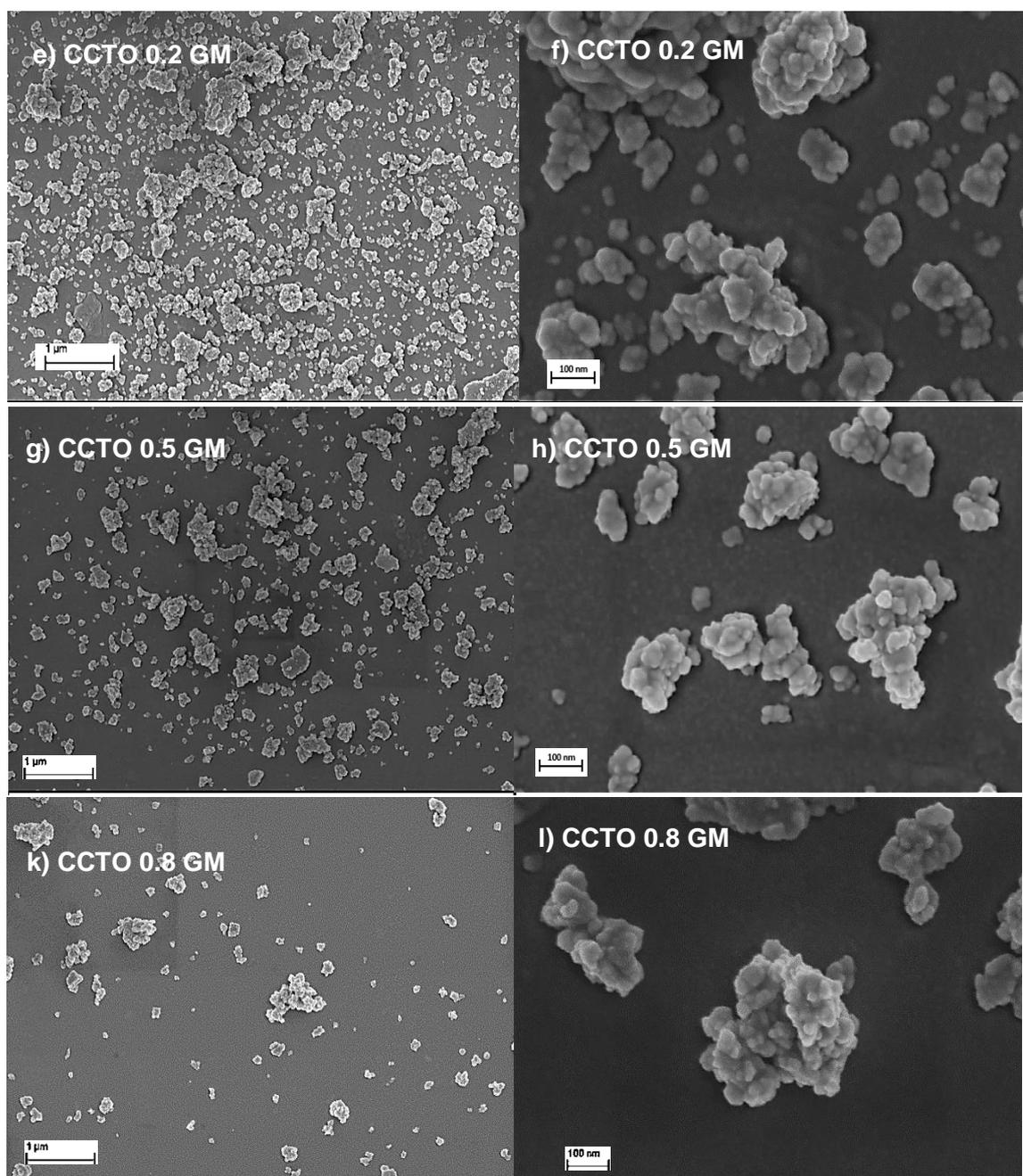


Figura 3.39: micrografie SEM dei campioni CCFTO 0.2 GM (e-f), CCFTO 0.5 GM (g-h) e CCFTO 0.8 GM (k-l).

Non si osservano evidenti differenze tra i campioni macinati indipendentemente dalla composizione prodotta, e le polveri si presentano sottoforma di aggregati di particelle poliedriche, effetto probabilmente dovuto dall'elevata energia fornita in macinazione. L'effetto della macinazione è chiaro anche dai valori di area superficiale specifica riportati in Tabella 3.16.

Tabella 3.16: Valori di superficie specifica dei campioni ottenuti attraverso sintesi sol gel dopo macinazione.

CAMPIONE	A_{sup} (m ² /g)
CCTO -0.2 GM	75,8 ± 3,8
CCTO GM	80,1 ± 4,0
CCFTO 0.2 GM	84,4 ± 4,2
CCFTO 0.5 GM	82,3 ± 4,1
CCFTO 0.8 GM	75,3 ± 3,8

La superficie specifica calcolata risulta essere di due ordini di grandezza superiore rispetto ai corrispettivi tal quali, a conferma dell'analisi XRD e SEM. Questi valori di area superficiale sono ideali per la produzione di inchiostri e per la fabbricazione di elettrodi.

3.3.2. Misura delle proprietà ottiche

Per il calcolo del band gap sono state effettuate misure di riflettanza sulle polveri e gli spettri sono stati sottoposti ad elaborazione di Kubelka-Munk, analogamente alle polveri tal quali. Allo stesso modo è stato poi calcolato graficamente il valore numerico del band gap tramite la costruzione dei grafici di Tauc (Figura 3.40); in Tabella 3.17 sono riportati i risultati ottenuti.

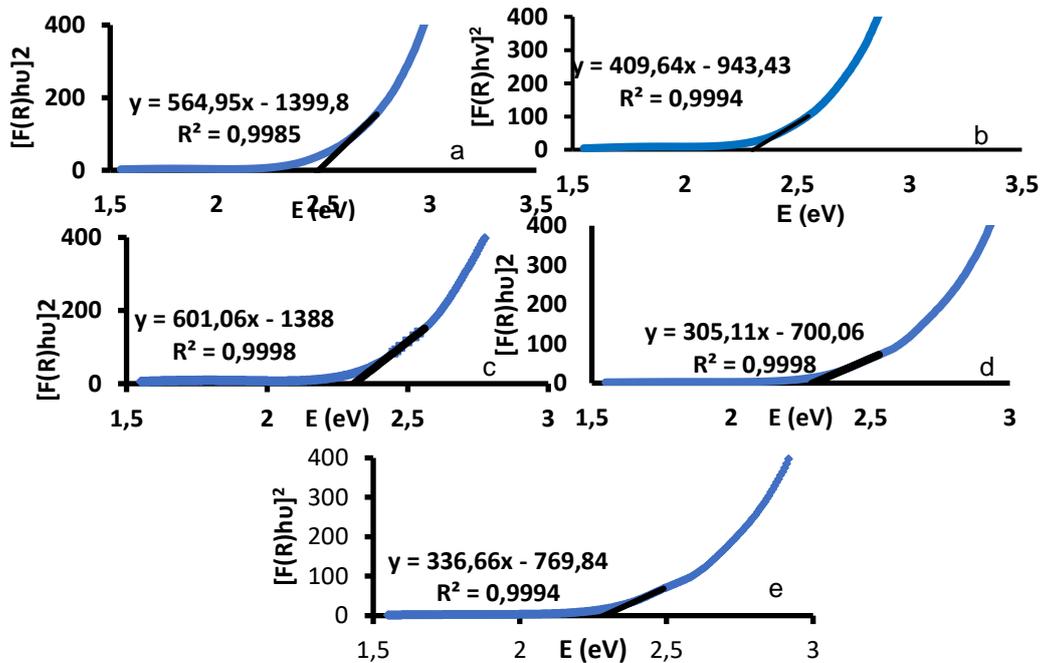


Figura 3.40 : Grafici di Tauc e relative equazioni delle rette per l'identificazione di E_g a) CCTO -0.2 GM; b) CCTO GM, c) CCFTO 0.2 GM (d) CCFTO 0.5 GM; (e) CCFTO 0.8 GM

Tabella 3.17: Valori di band gap (eV) calcolati per i campioni macinati.

CAMPIONE	E_g (eV)
CCTO -0.2 GM	2,5 ± 0,1
CCTO GM	2,3 ± 0,1
CCFTO 0.2 GM	2,3 ± 0,1
CCFTO 0.5 GM	2,3 ± 0,1
CCFTO 0.8 GM	2,3± 0,1

I valori di band gap calcolati risultano essere maggiori rispetto ai corrispettivi tal quali e, salvo il campione con struttura difettiva, si aggirano attorno a 2,3 eV, in quanto la macinazione provoca dei cambiamenti nella struttura atomica dei campioni, e questo si riflette in una modifica della banda elettronica. Come indicato dallo studio effettuato da Raval et al.^[21], la macinazione ad alta energia può indurre nel CCTO un forte disordine all'interno della struttura cristallina per via di cambiamenti nella distribuzione cationica e formazione di vacanze ossigeno, uniti all'evoluzione o decomposizione di fasi secondarie; inoltre, la formazione di vacanze ossigeno porta alla distorsione della struttura cubica perovskitica, quindi ad una probabile modifica delle proprietà elettroniche del composto. Osservando il grafico dell'equazione di Tauc vs λ (Figura 3.41) è possibile osservare in tutti i campioni un blue shift e un forte aumento dell'intensità della transizione β , seguita da una diminuzione dell'intensità e della forza di oscillazione della transizione α . Questi risultati indicano come il processo di macinazione induca un cambio di simmetria della coordinazione del rame all'interno del reticolo che si riflette nella modifica del colore delle polveri macinate (Figura 3.42). Infatti, il colore marrone-nero delle polveri tal quali indica che il rame è presente in coordinazione quadrato planare con gruppo di simmetria D_{2h} mentre il colore giallo delle polveri macinate indica la presenza di rame in coordinazione tetraedrica schiacciata (gruppo di simmetria D_2)^[9-21].

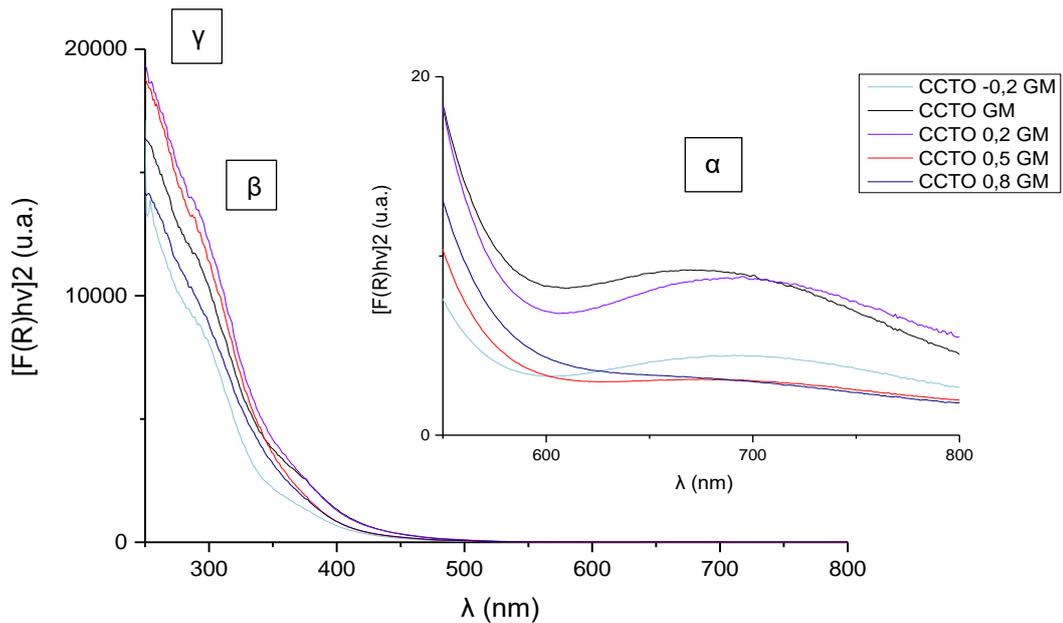


Figura 3.41 : Grafico dell'equazione di Tauc vs λ per i campioni prodotti con sintesi sol gel e macinati. L'inserto in figura rappresenta un ingrandimento dello spettro nella zona tra 550 e 800 nm.

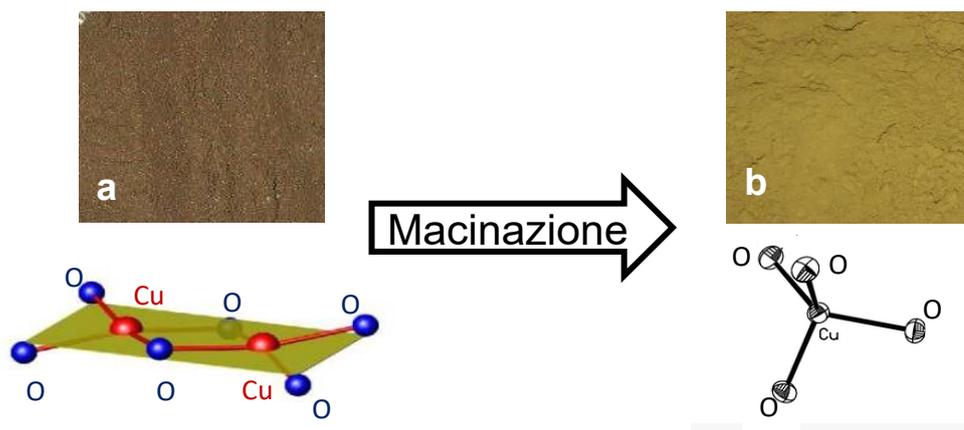


Figura 3.42 : Foto del campione di CCTO e rappresentazione della coordinazione del rame in struttura, a) tal quale e rame in coordinazione quadrato planare, b) macinato in mulino planetario ad alta energia e rame in coordinazione tetraedrica schiacciata

Quest'effetto risulta simile a quanto riscontrato nelle polveri di CCTO non macinate, cui il campione ottenuto con sintesi sol-gel, ad alta temperatura si presenta marrone scuro e con rame in coordinazione quadrato planare mentre il campione combustion ottenuto a più bassa temperatura, è di colore più chiaro e con rame in coordinazione tetraedrica schiacciata (vedi paragrafo 3.1.2). È stato quindi dimostrato come sia possibile ottenere campioni di CCTO contenenti rame in una diversa coordinazione, e questo è possibile giocando sulle condizioni di sintesi o fornendo energia meccanica.

3.3.3. Test fotocatalitici

I campioni macinati sono stati testati per la degradazione di Rodamina B in maniera analoga ai campioni tal quali. Anche in questi campioni il meccanismo di degradazione è principalmente legato al gruppo cromoforo principale come riscontrato nei campioni tal quali, anche se nei campioni CCTO GM e CCTO -0.2 GM è possibile osservare un lieve blue shift (1 nm) del picco principale, sintomo di una parziale de-etilazione; e quindi per questi campioni è possibile siano presenti entrambi i meccanismi. La macinazione ha portato ad un generale incremento dell'attività fotocatalitica in tutte le polveri analizzate (Figura 3.43) con

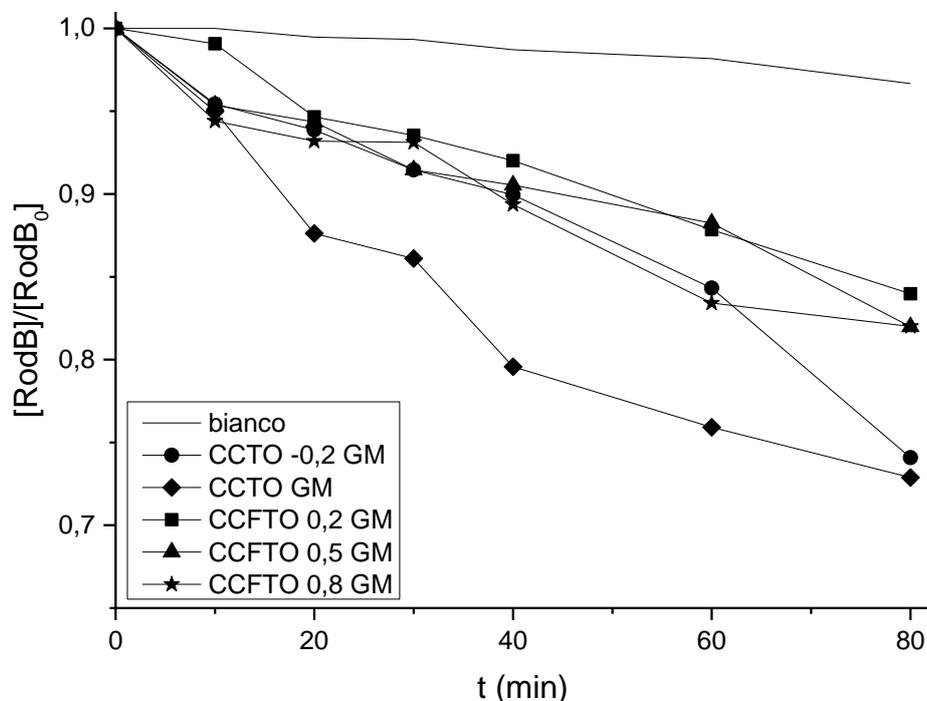


Figura 3.43: Curve di fotodegradazione delle polveri di CCTO drogate ferro e non, ottenute per sintesi sol gel e macinate in mulino planetario ad alta energia.

degradazioni fino al $27 \pm 1\%$ dopo 80 min di esposizione alla luce del simulatore solare. Esaminando i campioni prima e dopo l'ora di agitazione in dark è possibile valutare la capacità dei diversi sistemi di sequestrare la rodamina presente nella soluzione esaminata (Figura 3.44). Le polveri risultano in grado di sequestrare un'elevata quantità di molecole di colorante, probabilmente in conseguenza dell'elevata area superficiale indotta dalla macinazione.

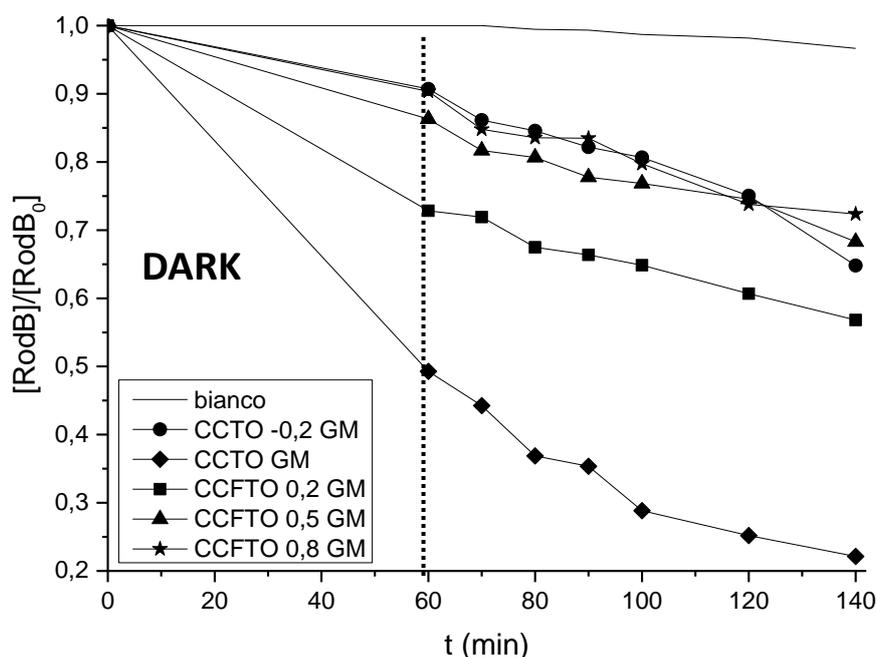


Figura 3.44: Curve di fotodegradazione dei campioni macinati ottenuti tramite sintesi sol gel in cui è evidenziata l'abilità di sequestro dei campioni durante la prima ora di agitazione.

In particolare, il campione CCTO GM si è dimostrato il più performante e dopo un'ora di agitazione adsorbe più del $50 \pm 2\%$ delle molecole di rodamina; a seguire il campione CCFTO 0.2 GM presenta una capacità di sequestro di circa il $28 \pm 1\%$, mentre gli altri campioni presentano una capacità di adsorbimento paragonabile del $10-14 \pm 1\%$ circa. Le proprietà di fotodegradazione seguono poi cinetiche molto simili, portando ad una diminuzione di concentrazione di rodamina. I campioni presentano quindi un'efficienza di decolorazione della rodamina di oltre il $78 \pm 4\%$ per CCTO GM, $44 \pm 2\%$ per CCFTO 0,2 GM, $35 \pm 2\%$ per CCTO -0.2 GM, e 32 ± 2 e $28 \pm 1\%$ rispettivamente per i campioni CCFTO 0.5 e 0.8 GM. Per studiare meglio la capacità di adsorbimento dei diversi campioni, sono state effettuate delle analisi in condizioni "dark", tenendo quindi la soluzione di rodamina in agitazione al buio per 140 min ed effettuando prelievi a tempi predefiniti; i risultati sono riportati in Figura 3.45. Tutti i campioni analizzati continuano ad adsorbire molecole di colorante anche dopo un'ora di agitazione ma in maniera meno marcata. Dopo un'ora di agitazione al buio, tutte le polveri testate raggiungono l'equilibrio con le molecole di colorante presenti in soluzione. Uno sviluppo futuro del lavoro di tesi sarà verificare la velocità di formazione di

quest'equilibrio (analisi in condizioni di dark effettuando prelievi nella prima ora di agitazione).

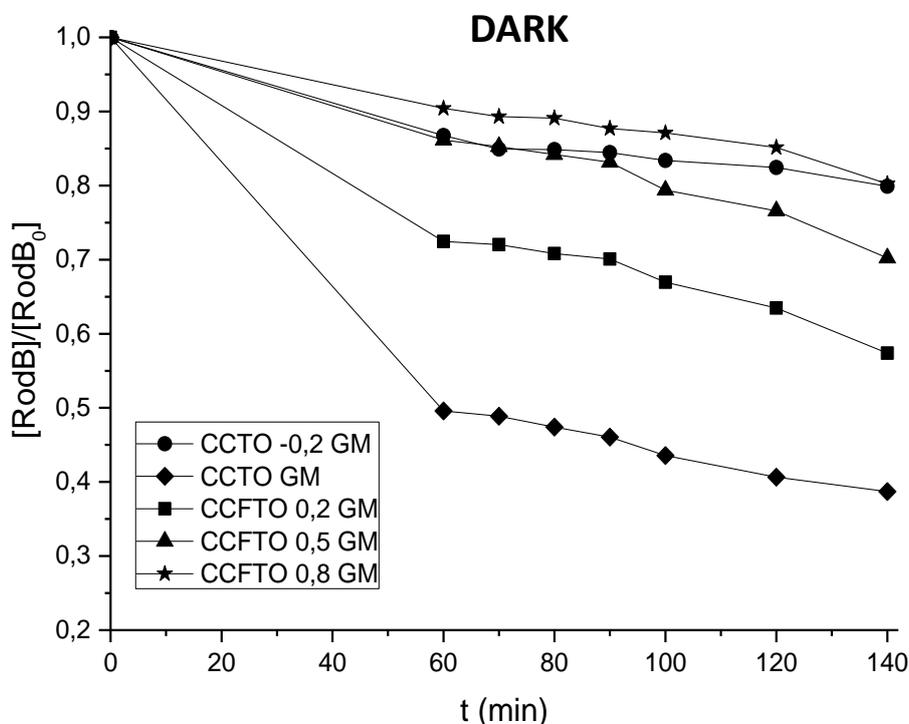


Figura 3.45: Test in condizione di dark effettuati sui campioni ottenuti tramite sintesi sol gel e macinati.

Confrontando questo grafico con il precedente è possibile differenziare i due contributi di adsorbimento e fotodegradazione presenti nei campioni. I risultati ottenuti sono riportati in Tabella 3.19, e indicano come il contributo dell'adsorbimento sia estremamente rilevante ed elevato per questi campioni. In Figura 3.46 è possibile osservare il confronto sulla percentuale di decolorazione tra i campioni tal quali e macinati ottenuti attraverso sintesi sol-gel.

Tabella 3.19: % di rodamina adsorbita dai campioni dopo 140 min di agitazione al buio.

CAMPIONE	% RodB adsorbita (140 min)
CCTO -02 GM	20 ± 1
CCTO GM	62 ± 3
CCFTO 02 GM	43 ± 2
CCFTO 05 GM	30 ± 1
CCFTO 08 GM	20 ± 1

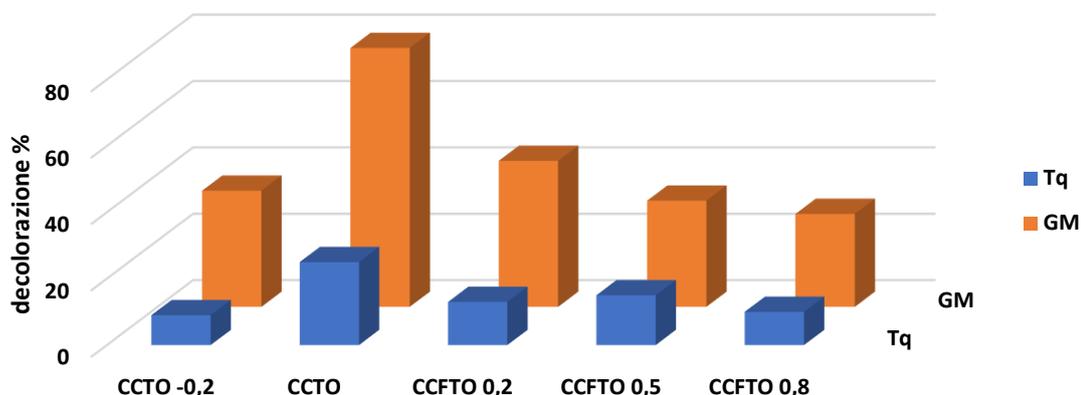


Figura 3.46: Confronto della percentuale di decolorazione dei campioni ottenuti attraverso sintesi sol gel tal quali e macinati.

La macinazione induce nelle polveri un miglioramento nella capacità di sequestro della rodamina, che è influenzata anche dalla percentuale di rame presente nel campione. Al diminuire della concentrazione di rame diminuisce, in linea generale anche la percentuale di decolorazione, mentre a parità di contenuto di rame (CCTO -0.2 GM e CCFTO 0.2 GM), la presenza del ferro aumenta la capacità di sequestro della rodamina.

Sono stati quindi registrati gli spettri IR dei campioni pre-degradazione, dopo un'ora di agitazione al buio e dopo fotodegradazione come già fatto per i campioni tal quali (Figura 3.47). I campioni pre-degradazione, a dispetto dei tal quali, presentano diversi picchi di assorbimento, la cui assegnazione è riportata in Tabella 3.20 sulla base della letteratura ^[22-23-24] e sono riconducibili alla presenza di impurezze di zirconio, in particolare alle vibrazioni caratteristiche dei legami Zr-OH. Dopo 60 minuti di agitazione al buio, persistono i picchi rilevati precedentemente, salvo per il campione CCFTO 0.5 GM che presenta due nuovi picchi che si sovrappongono a quello presente a 1400 cm^{-1} , uno a 1315 cm^{-1} e l'altro a 1417 cm^{-1} . Inoltre, un assorbimento a 1149 cm^{-1} relativo allo stretching del legame C-O-H emerge in tutti i campioni meno il CCFTO 0.2 GM, mentre un picco a $1225\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$ spicca nei campioni CCTO GM e CCFTO 0.2 GM relativo alla vibrazione del legame C-O. È possibile ipotizzare che l'adsorbimento di molecole di colorante

avvenga mediante la funzione acida e/o carbonilica dopo un'ora di agitazione al buio.

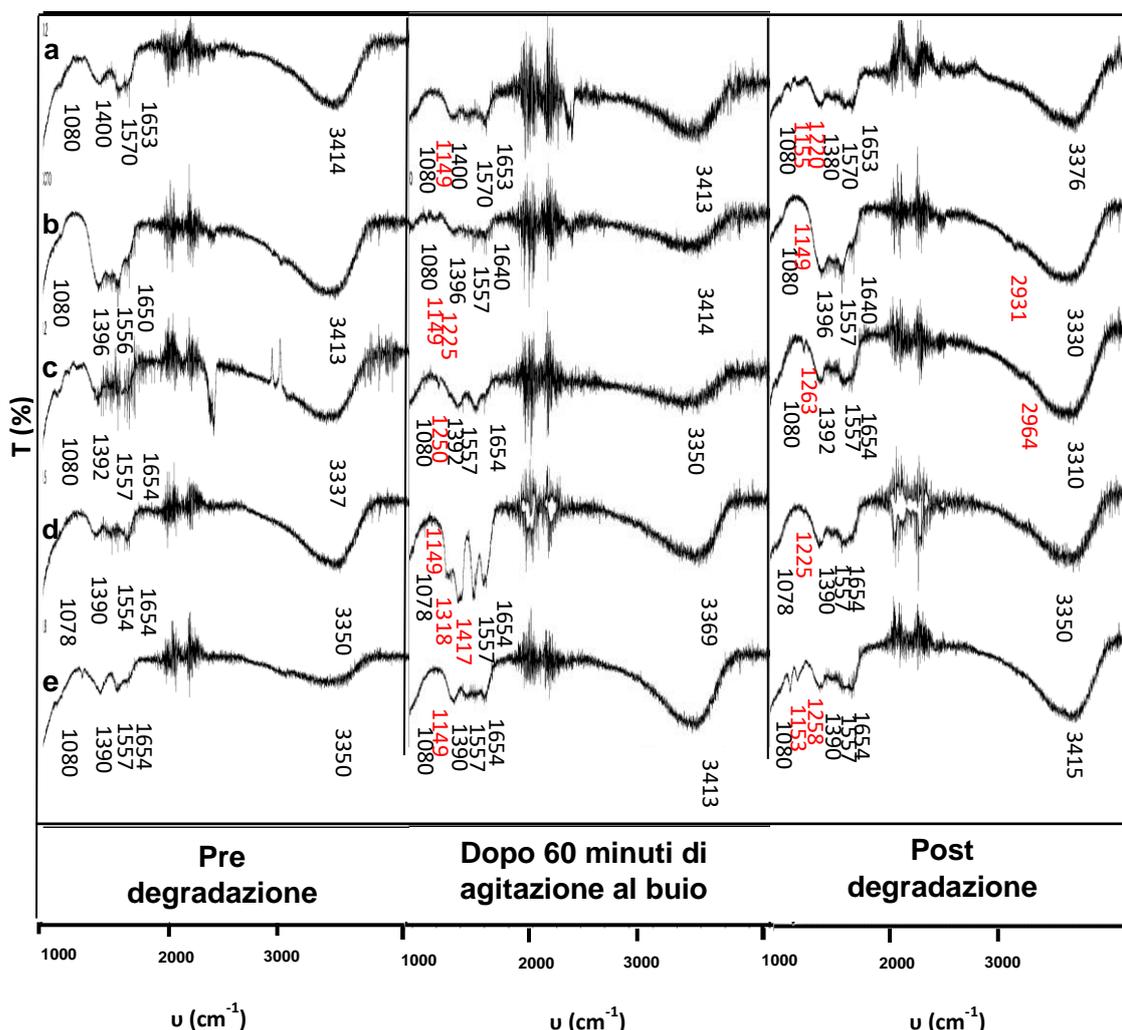


Figura 3.47: evoluzione nel tempo degli spettri IR dei campioni a) CCTO -0.2 GM, b) CCTO GM, c) CCFTO 0.2 GM, d) CCFTO 0.5 GM, e) CCFTO 0.8 GM.

Tabella 3.20: Numeri d'onda relativi ai picchi di assorbimento riscontrati nello spettro ATR dei campioni macinati pre-degradazione.

Numero d'onda (cm^{-1})	Gruppo caratteristico
3000-3500	H ₂ O
1643-1654	H ₂ O
1554-1570	Zr-OH [22]
1390-1400	Zr-OH [23]
1078-1080	Ti-O-Ti/c-ZrO ₂ [24]

Dopo fotodegradazione persistono dei picchi imputabili alla rodamina per tutti i campioni, e nei campioni più performanti (CCTO GM e CCFTO 0.2 GM) si osserva la formazione di un picco a 2931 e uno a 2964 cm^{-1} dovuti rispettivamente allo

stretching del legame $-CH_2-$ e del legame $C-CH_3$ sintomo che parte delle molecole di rodamina vengono degradate per de-etilazione da questi due composti, come evidenziato dalle analisi fotocatalitiche. Questi risultati confermano la presenza di zirconio e la modifica delle proprietà superficiali delle polveri indotte dalla macinazione, che influenzano la capacità di adsorbimento e degradazione di rodamina.

3.4. Fabbricazione di elettrodi di CCTO per deposizione serigrafica

I campioni più performanti provenienti dalle analisi precedenti sono stati selezionati per la realizzazione di elettrodi da utilizzare in cella PEC. CCTO -0.2 GM, CCTO GM e CCFTO 0.2 GM sono stati utilizzati per la produzione di inchiostri serigrafici formulati sulla base delle competenze pregresse ISTEK [2]. I campioni ottenuti attraverso combustion non sono stati presi in considerazione in questa fase per via dell'elevata quantità di impurezze presenti. Gli inchiostri sono stati depositati sui substrati di vetro FTO per via serigrafica, essiccati in forno IR a 80°C per 30 minuti e poi sinterizzati in forno (aria, pressione atmosferica, 550°C per 1 ora) per favorire l'adesione al substrato stesso ed eliminare le ultime tracce di organico. Sugli elettrodi è stata poi eseguita una caratterizzazione strutturale attraverso analisi XRD e morfologica attraverso microscopia elettronica a scansione (SEM) e profilometria; sono state quindi indagate le proprietà ottiche (trasparenza e band gap) attraverso analisi con sfera integratrice, le proprietà elettrochimiche attraverso una cella a tre elettrodi e infine testati in una cella foto elettrochimica attraverso prove di voltammetria a scansione lineare.

3.4.1. Caratterizzazione morfologica e strutturale.

I campioni sono stati analizzati attraverso diffrazione a raggi X per valutare eventuali cambiamenti di fase indotti dal trattamento termico necessario a consolidare il film dopo deposizione. I diffrattogrammi ottenuti sono riportati in Figura 3.48.

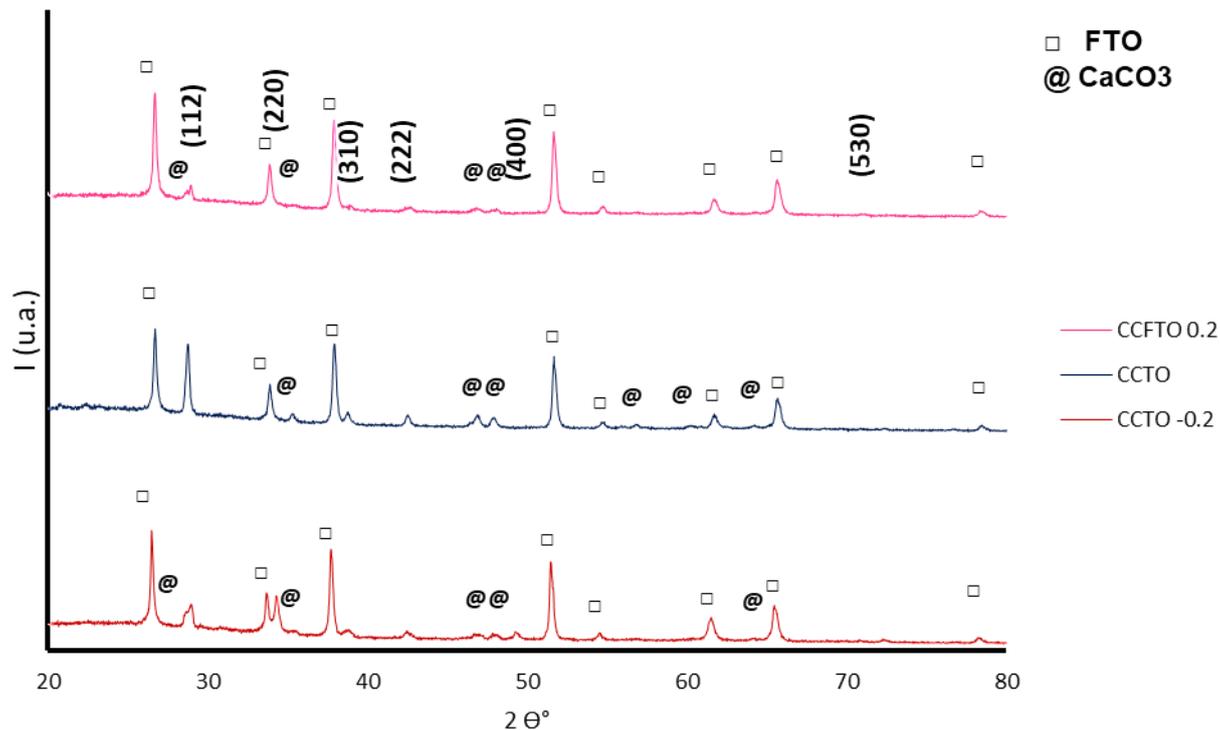


Figura 3.48: spettri XRD dei film prodotti mediante serigrafia.

I diffrattogrammi mostrano la presenza della fase di CCTO desiderata in tutti i campioni analizzati, insieme ai picchi del substrato (FTO, PDF 00-046-1088) ed una fase di CaCO_3 (calcite, PDF 01-080-3276) assente negli spettri delle polveri. La formazione di quest'ultima potrebbe essere dovuta alla presenza di un'elevata quantità di composti organici negli inchiostri, che durante il trattamento termico decompongono rilasciando anidride carbonica che reagisce con il calcio presente nell'ambiente di reazione derivante dalle impurezze di CaTiO_3 o dalla decomposizione della fase stessa [2].

Successivamente sono state condotte analisi SEM e profilometriche delle superfici dei film prodotti per valutarne morfologia, omogeneità e spessore. Le micrografie ottenute (Figure 3.49) mostrano strati porosi con particelle di dimensioni nanometriche anche se leggermente ingrossate rispetto alle polveri di partenza.

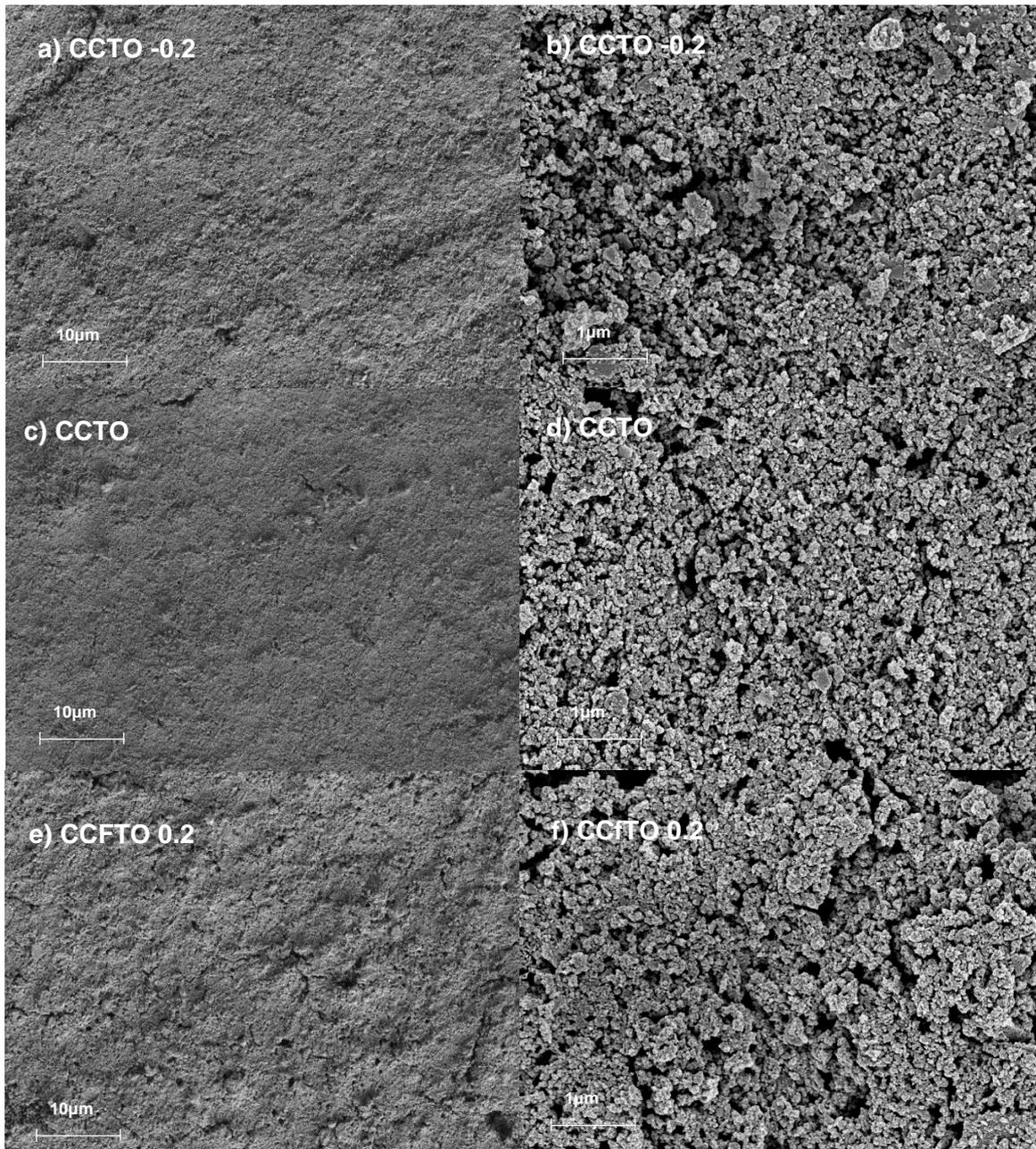


Figura 3.49: micrografie SEM dei film di CCTO -0.2 (a-b); CCTO (c-d); CCFTO 0.2 (e-f).

In Figura 3.50, è riportata la riproduzione tridimensionale di una porzione di superficie dei film analizzati ottenuta tramite profilometria.

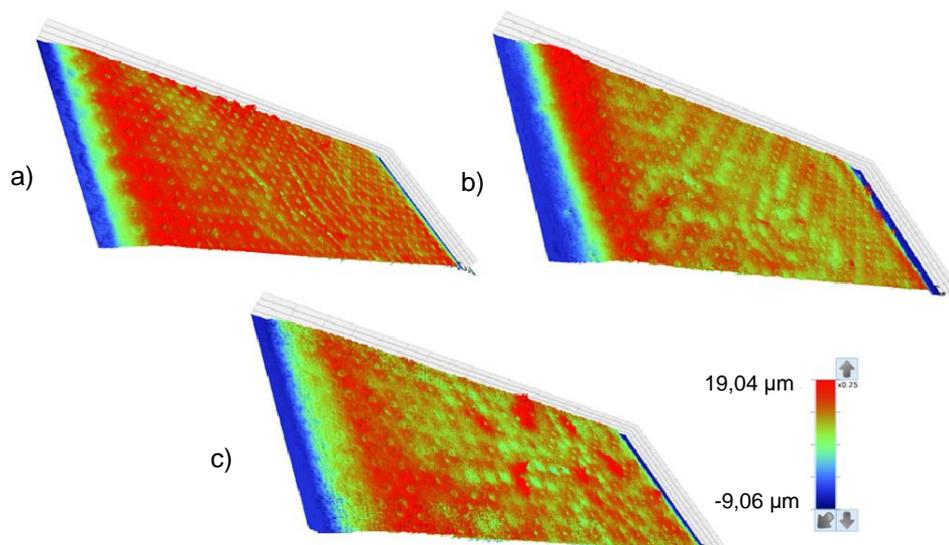


Figura 3.50: immagini 3D di una porzione dei film depositati su FTO dei campioni a) CCTO - 0.2 b) CCTO c) CCFTO 0.2.

Le immagini mostrano come gli inchiostri prodotti portino alla formazione di film disomogenei e ricoperti diversamente. I buchi circolari presenti nei film sono imputabili alle maglie del retino utilizzato. Il campione CCTO -0.2 (Figura 3.50 a) si presenta il più uniforme mentre negli altri due film (Figura 3.50 b e c) sono presenti più disomogeneità. L'analisi ha permesso di calcolare anche lo spessore dei film i cui valori sono riportati in tabella 3.21 e risultano essere paragonabili tra loro, rendendo possibile il confronto delle proprietà dei tre elettrodi prodotti.

Tabella 3.21: spessore dei film depositati, calcolati come media su 5 punti ottenuti sulla superficie dei campioni.

Campione	Spessore (μm)
CCTO -0.2	$7,86 \pm 0,48$
CCTO	$8,51 \pm 1,11$
CCFTO 0.2	$7,25 \pm 0,82$

3.4.2. Misura delle proprietà ottiche

I film precedenti sono prodotti per essere applicati in cella fotoelettrochimica, per questo ne sono state valutate le proprietà ottiche termini di trasparenza e valore del band gap. La trasparenza degli elettrodi è un parametro molto importante per l'utilizzo in PEC in quanto in funzione di possono essere applicate diverse configurazioni di illuminazione del dispositivo finale. In Figura 3.51 sono riportati i risultati ottenuti dalle misure in trasmissione.

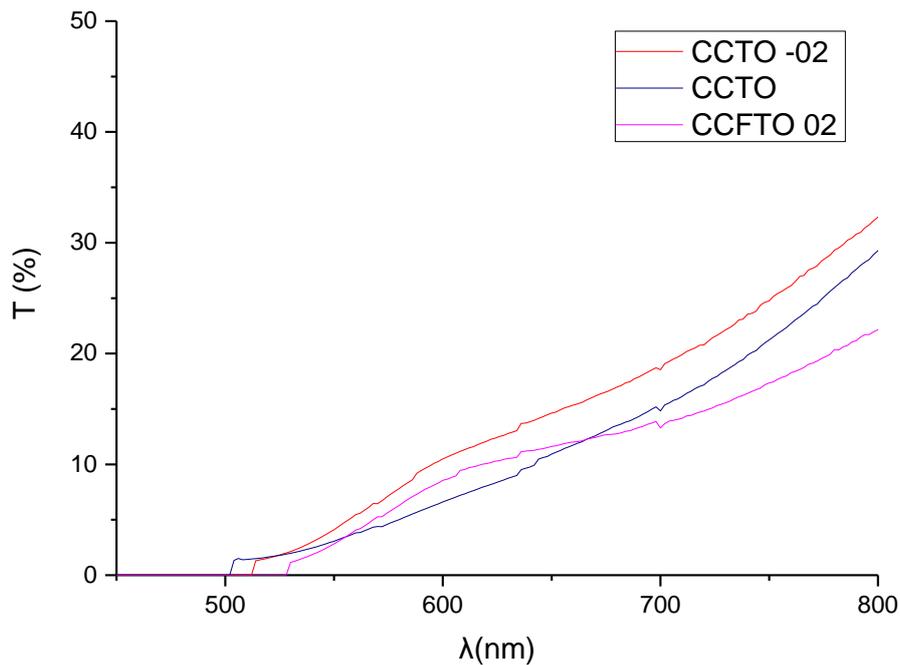


Figura 3.51: misure in trasmissione effettuate sugli elettrodi prodotti per deposizione serigrafica.

I campioni non permettono il passaggio della luce con una lunghezza d'onda inferiore a circa 500 nm, come immaginabile dall'aspetto opaco e il colore marrone-beige. Osservando la zona tra 550 e 650 nm (finestra di lunghezze d'onda nel visibile in cui i film risultano trasparenti), il campione più trasparente risulta essere il CCTO -0.2 ($T=10,5\%$) seguito da quello dopato ferro ($T\%=8,6$) e infine dal campione puro CCTO ($T\%=6,6$). Queste analisi hanno permesso inoltre di calcolare il band gap dei film, attraverso l'equazione 3.8:

$$E_g = \frac{1239,47}{\lambda_T} [eV] \quad (3.8)$$

dove λ_T è la lunghezza d'onda a cui i campioni iniziano a tramettere luce e 1239.47 è una costante di correlazione dimensionale ($J \cdot m$). I risultati sono riportati in Tabella 3.22 (e confrontati con i risultati ottenuti sulle polveri). I valori di E_g calcolati in trasmissione risultano non essere identici ai risultati ottenuti sull'analisi delle polveri in riflessione, in quanto misurati con tecniche differenti e sul film rispetto che su polveri. I risultati esposti mostrano come gli elettrodi a base di CCTO siano in grado di assorbire luce nella regione del Visibile e quindi possano essere adatti alla foto-attivazione di reazioni chimiche.

Tabella 3.22: band gap dei film comparati con quelli delle polveri.

Campione	Eg film (eV)	Eg polveri (eV)
CCTO -0.2	2,4 ± 0,1	2,5 ± 0,1
CCTO	2,4 ± 0,3	2,3 ± 0,1
CCFTO 0.2	2,4 ± 0,1	2,3 ± 0,1

3.4.3. Caratterizzazioni elettrochimiche.

Gli elettrodi prodotti sono stati testati elettrochimicamente per valutare la capacità di trasferimento elettronico, di accumulo di carica e la conducibilità intrinseca dei materiali. Queste proprietà risultano essere molto importanti nella produzione di combustibili solari, in quanto da esse dipendono le capacità dei sistemi di condurre cariche all'interno dei materiali e di avere cariche disponibili sulla superficie degli elettrodi per effettuare le reazioni redox d'interesse (ossidazione di molecole d'acqua e riduzione di molecole di anidride carbonica). Le analisi sono state condotte in una cella a tre elettrodi composta da un elettrodo di riferimento al calomelano saturo (SCE) e un foglio di platino come contro-elettrodo. I test sono stati effettuati con due elettroliti differenti: una soluzione 0,1 mM di $K_3Fe(CN)_6$ in KCl 0,1 M per valutare le capacità elettrochimiche (trasferimento elettronico) dei film a contatto con una soluzione con specie redox, e una soluzione 0,1 M di KCl per analizzare la capacità di accumulo di cariche in quanto non sono presenti specie in grado di ossidarsi o ridursi nell'ambiente di reazione. In entrambi i casi i voltammogrammi sono stati acquisiti a diverse velocità di scansione, 10, 50 e 100 mV/s e confrontati con il solo substrato FTO. In Figura 3.52 sono riportati i risultati ottenuti dalle analisi in $K_3Fe(CN)_6$. Le curve in Figura 3.52 a-d mostrano come all'aumentare della velocità di scansione corrisponda un aumento delle correnti faradiche prodotte per tutti i campioni (regime diffusivo). La forma dei voltammogrammi relativi ai diversi elettrodi risulta essere simile e paragonabile a quella del solo FTO, che presenta un picco di ossidazione a 0.21 V e uno in riduzione a 0.17 V, anche se le correnti faradiche prodotte sono maggiori (maggiori le specie ossidate e ridotte). Tutti i voltammogrammi presentano un picco in ossidazione più pronunciato rispetto a quello in riduzione, sintomo di una

condizione di non-reversibilità della reazione e della più elevata capacità degli elettrodi di ossidare le specie sulla loro superficie. In figura 3.49e è riportato il confronto dei vari campioni a 10 mV/s. Dal grafico si evince come il campione contenente ferro risulti essere quello che produce le correnti faradiche più elevate, seguito dal campione di CCTO e, infine, dal campione CCTO -0.2. La presenza del ferro risulta quindi influenzare positivamente la movimentazione di cariche elettriche all'interno della struttura. Lo stesso andamento è riscontrabile dalla posizione del picco faradico in ossidazione rispetto al solo substrato FTO; quest'ultimo risulta infatti meno positivo per il CCTO e CCFTO (0,28-0.29 V) mentre si sposta ad un potenziale maggiore nel campione CCTO -0.2 (0,35 V). Tale comportamento è indice di una maggiore difficoltà nel trasferire le cariche dovuta alle sovratensioni prodotte dal campione difettivo. In riduzione, il campione CCFTO

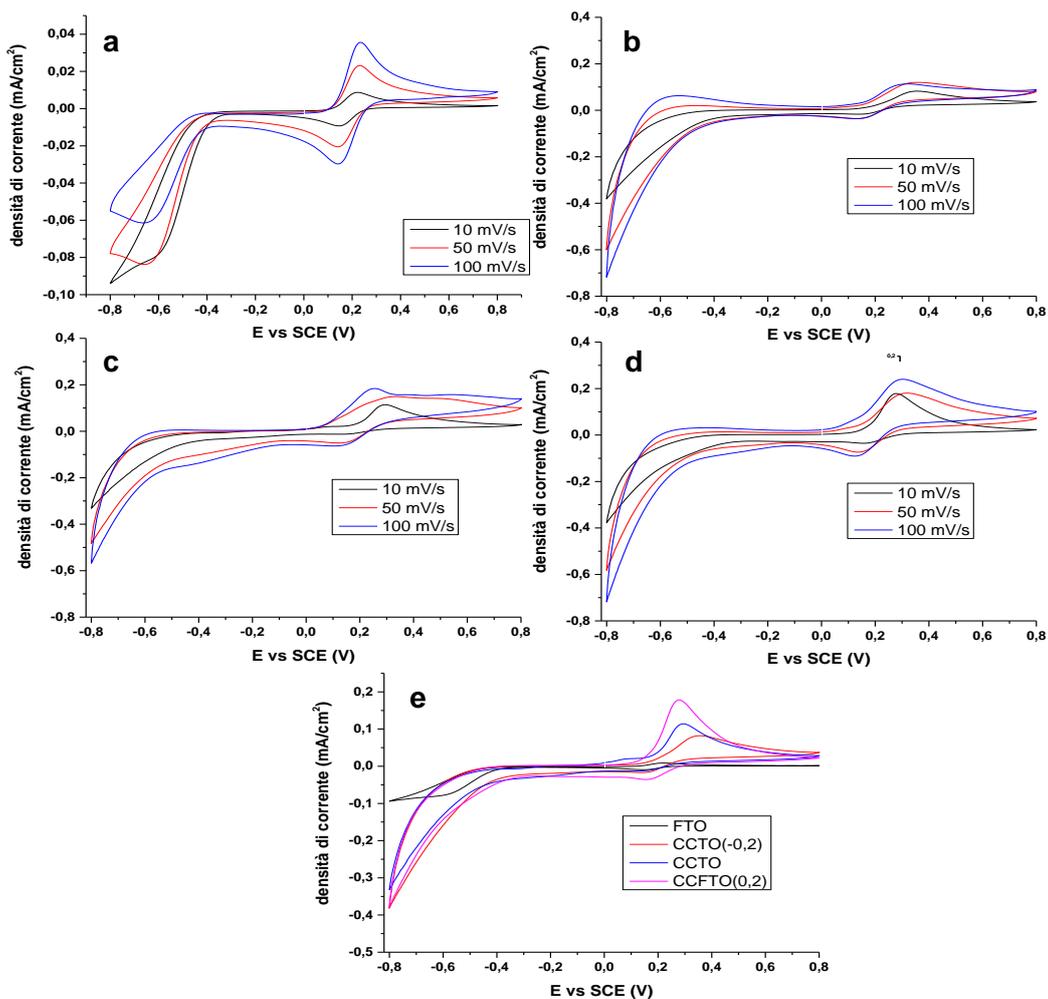


Figura 3.52: Voltammogrammi ottenuti in $K_3Fe(CN)_6$ a diverse velocità di scansione per i campioni a) FTO, b) CCTO -0,2, c) CCTO, d) CCFTO 0,2; e) confronto dei voltammogrammi a 10 mV/s.

nuovamente quello capace di produrre la maggior densità di corrente, seguito dagli altri due campioni la cui produzione di corrente è di grandezza comparabile. La posizione del picco catodico rimane pressoché costante (0.15-0.17 V). Tutti gli elettrodi prodotti sono quindi in grado di condurre reazioni redox con ferrocianuro di potassio, e risultano quindi materiali interessanti per l'applicazione in PEC. La presenza del ferro in struttura permette in generale la produzione di maggior densità di corrente ed è quindi ipotizzabile che campioni contenenti una più alta concentrazione di ferro presentino un comportamento migliore. Successivamente sono state effettuate analisi di CV utilizzando come elettrolita una soluzione di KCl allo scopo di analizzare le capacità di accumulo di cariche da parte degli elettrodi, proprietà molto importante per applicazioni in PEC. L'accumulo di cariche sulla superficie elettrodica ed anche gli eventuali processi di intercalazioni possono influenzare profondamente la quantità di elettroni in grado di fluire all'interno del materiale stesso [25-26-27] e quindi le successive reazioni. I risultati ottenuti a 10 mV/s sono riportati in Figura 3.53.

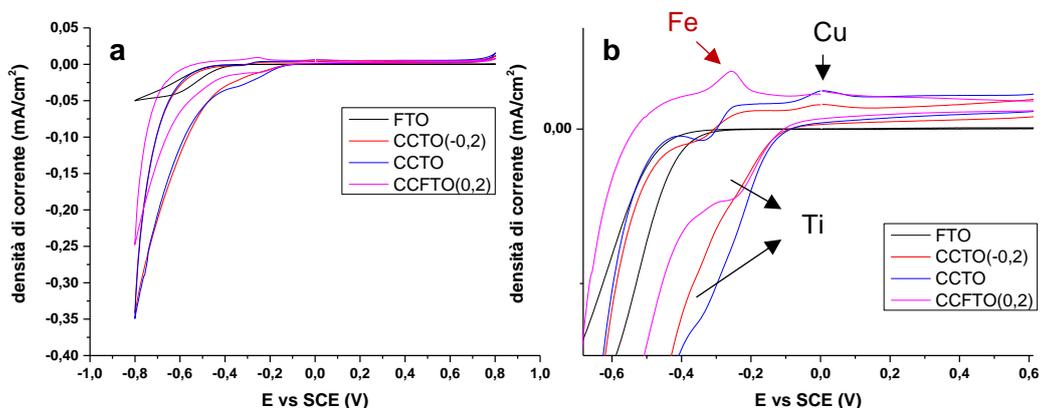


Figura 3.53:a) Voltammogrammi ottenuti in KCl a velocità di scansione di 10 mV/s per tutti i campioni testati, b) ingrandimento della zona -0,6 - +0,6 V.

La forma delle curve (Figura 3.53a) dei campioni prodotti risulta differente da quella dell'FTO, quindi dalla classica curva rettangolare relativa alla capacità specifica del doppio strato elettrico: questi materiali presentano quindi un comportamento pseudocapacitivo, come riportato in letteratura [28]. In Figura 3.53b, è possibile osservare come in condizioni di riduzione si registrino valori di correnti superiori con picchi tra -0.2 e -0.4V. Questi andamenti sono simili a quelli riportati nelle medesime condizioni per elettrodi a base di TiO_2 e quindi ascrivibili agli atomi di Titanio presenti nel CCTO. È stato dimostrato come si possano avere

fenomeni di intercalazione di ioni K^+ , che portano a reazione di riduzione degli atomi di Ti^{4+} a Ti^{3+} (compensazione delle cariche) [29]. La Figura 3.50 b mostra anche la presenza di picchi nella zona ossidativa probabilmente dovuti a processi elettrochimici a carico degli elementi presenti sulla superficie elettrodica. In particolare, si osserva per tutti i campioni un picco a circa 0 V che potrebbe essere relativo all'ossidazione degli atomi di Cu^+ presenti in superficie. Nel campione CCFTO 0.2 è presente inoltre un picco a -0,26 V, assente nei voltammogrammi degli altri campioni, che potrebbe essere attribuito all'ossidazione degli atomi di Fe^{2+} . Le curve CV sono state elaborate in modo da calcolare la capacità specifica dei film prodotti secondo l'equazione (3.9):

$$C = \frac{\int i \cdot dt}{\Delta V \cdot S} \left[\frac{F}{cm^2} \right] \quad (3.9)$$

dove $i \cdot dt$ è l'intensità di corrente in funzione del tempo (corrispondente alla carica elettrica che fluisce sull'elettrodo), ΔV è la finestra di potenziale analizzata in valore assoluto e S rappresenta la superficie attiva degli elettrodi espressa in cm^2 . All'aumentare della velocità di scansione, si osserva in genere una diminuzione della capacità specifica dovuta alla difficoltà che hanno le cariche a diffondere ed accumularsi ad alte velocità di scansione, per tanto i valori di capacità specifica sono stati calcolati a 10 mV/s (Tabella 3.23).

Tabella 3.23: valori di capacità specifica a 10 mV/s calcolata per tutti i campioni testati.

Campione	C (mF/cm²)
CCTO -0,2	5,08
CCTO	2,66
CCFTO 0,2	4,40

Il campione CCTO -0.2 presenta la più alta capacità specifica, seguito dal campione contenente ferro e da quello di CCTO. Grazie alla struttura non-stechiometrica del CCTO -0.2 questo materiale riesce probabilmente ad accumulare più cariche rispetto agli altri campioni. I film prodotti presentano tutti una certa capacità di accumulo di cariche per intercalazione di ioni all'interno della struttura, proprietà interessante per l'applicazione di questi materiali come elettrodi

in celle foto elettrochimiche in quanto da un'indicazione della disponibilità delle cariche per effettuare le reazioni d'interesse.

Al fine di individuare il sistema avente la maggiore conducibilità elettrica, sono state condotte prove d'impedenza sugli elettrodi prodotti. La configurazione della cella è stata la medesima utilizzata nelle prove di voltammetria ciclica, così come le soluzioni elettrolitiche. I risultati ottenuti a V applicato = 0 sono riportati in Figura 3.54 sotto forma di diagrammi di Nyquist.

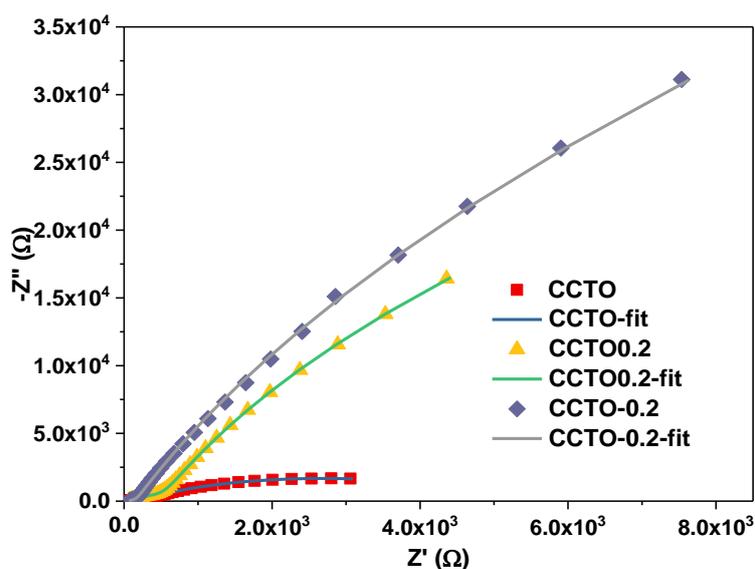


Figura 3.54. Diagramma di Nyquist per i campioni analizzati e relative curve di fitting per i diversi campioni esaminati.

I diagrammi di Nyquist ottenuti sono stati fittati utilizzando il circuito equivalente riportato di seguito in figura 3.54:

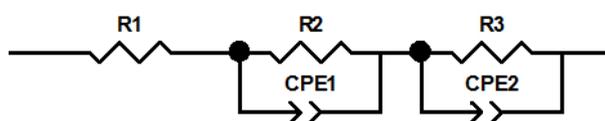


Figura 3.54: Circuito equivalente utilizzato per fittare i diagrammi di Nyquist degli elettrodi a base di CCTO.

Dove R_1 rappresenta le resistenze elettriche legate alla conducibilità del substrato e del materiale depositato sopra di esso; R_2 e CPE_1 rappresentano la resistenza alla movimentazione di cariche ed il loro accumulo all'interno dei grani mentre R_3 e CPE_2 indicano la resistenza alla movimentazione di cariche ed il loro accumulo

nelle zone di bordi grano ^[30]. Tutti i fitting effettuati mostrano valori di χ^2 molto bassi (1×10^{-5}) quindi i circuiti proposti sono considerabili accettabili. I valori di resistenza elettrica (R1) e gli altri contributi, considerando la somma di R2 e R3, associati ai diversi elettrodi sono riportati in Tabella 3.24. Come prevedibile il processo di doping influenza la capacità di movimentazione di cariche. La diminuzione del valore di R1 nel campione CCFTO 0.2 indica che l'inserimento del ferro in struttura incrementa la conducibilità elettrica del CCTO, come già riscontrato dalla analisi di voltammetria ciclica. Il fatto che i campioni CCTO -0.2 e CCFTO 0.2 presentino un valore di R2+R3 più elevato è probabilmente dovuto al fatto che i film sono meno spessi e contenenti una maggiore quantità di difetti superficiali.

Tabella 3.24: Valori delle resistenze calcolati per tutti gli elettrodi.

Campione	R1 (Ω)	R2 + R3 (Ω)
CCTO -0.2	74	309077
CCTO	75	5028
CCFTO 0.2	65	168435

Sono state poi condotte analisi di Mott-Schottky (MS) al fine di andare a determinare le proprietà elettroniche dei materiali testati. L'analisi è stata eseguita tramite misure di impedenza elettrochimica, condotte in un range di frequenze (10000 – 0,5 Hz). A differenza delle analisi EIS, viene effettuata una scansione di potenziali, andando ad osservare la capacità di accumulo dell'elettrodo ai diversi potenziali applicati. Così facendo è possibile determinare il potenziale di flat band (V_{fb} , [V]) del materiale e il tipo ed il numero di portatori di carica (N_D) che il materiale è in grado di condurre. Per la costruzione dei grafici, quindi la determinazione di V_{fb} e N_D , è stata applicata l'equazione di Mott-Schottky (3.10) ^[31]:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot A^2 \cdot e \cdot N_D} \cdot \left(V - V_{fb} - \frac{k_B \cdot T}{e} \right) \quad (3.10)$$

dove C è la capacità elettrica all'interfaccia fra elettrolita ed elettrodo (F), ε la permittività del materiale analizzato, pari a $75 \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1}$ per il CCTO ^[32], ε_0 la permittività del vuoto ($8.85419 \cdot 10^{-12} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1}$), A l'area dell'elettrodo (gli elettrodi utilizzati hanno area attiva pari a $0.25 \text{ cm}^2 = 0.0025 \text{ m}^2$), e la carica elementare

($1.602176 \cdot 10^{-19}$ C), N_D il numero di portatori di carica (elettroni o lacune in funzione della pendenza della curva), V il potenziale applicato durante l'analisi (V), V_{fb} il potenziale di flat band (V), k_B la costante di Boltzmann ($1.38065 \cdot 10^{-23}$ J/K) e T (K) la temperatura alla quale viene svolta l'analisi. Tale equazione viene rappresentata graficamente come interpolazione lineare dei punti sperimentali, in cui la pendenza della retta risultante viene utilizzata per il calcolo di N_D (equazione 3.11) mentre l'intercetta con l'asse x rappresenta il valore di V_{fb} .

$$N_D = \frac{2}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot A^2 \cdot e \cdot \text{pendenza}} \quad (3.11)$$

La configurazione della cella a tre elettrodi è la medesima utilizzata nelle precedenti caratterizzazioni elettrochimiche, ed è stata utilizzata una soluzione elettrolitica di LiOCl_4 0,1 M (pH = 6,8)., I risultati ottenuti a 50 Hz sono riportati in figura 3.55.

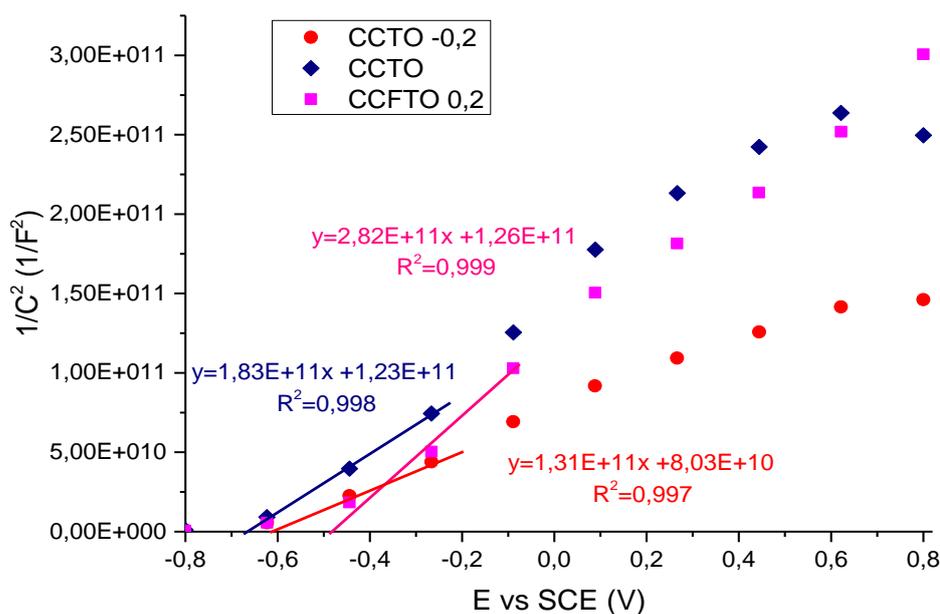


Figura 3.55: Confronto dei grafici di Mott – Schottky ottenuti, a 50 Hz con relativa elaborazione per il calcolo di V_{fb} e N_D dei campioni CCTO -0.2, CCTO e CCFTO 0,2.

Tutti gli elettrodi prodotti si comportano come semiconduttori di tipo n, (la pendenza delle curve osservate è tipica di tale classe di materiali) e quindi le cariche maggiormente presenti all'interno di esso sono di tipo negativo (elettroni). In queste condizioni, quando $C=0$ il potenziale di "Flat Band" si può considerare

prossimo alla banda di conduzione del materiale analizzato. I valori di V_{fb} e N_D calcolati sono riportati in Tabella 3.25. Il numero dei portatori di carica è profondamente influenzato dalla presenza di difetti all'interno della struttura dei diversi elettrodi, in particolare il campione CCTO -0.2 presenta il valore più elevato per via della maggiore quantità di difetti in struttura mentre il V_{fb} diviene sempre più positivo, prima con la diminuzione della concentrazione di rame (CCTO -0.2), poi con l'aggiunta del ferro in struttura (CCFTO 0.2), in linea con quanto rilevato in un precedente studio effettuato in ISTECH [2]. La presenza del ferro influisce negativamente sulla quantità dei portatori di carica, anche se facilita la movimentazione delle cariche, come riscontrato dalle prove CV e d'impedenza.

Tabella 3.25: Valori sperimentali di V_{fb} e N_D ricavati dall'equazione 3. Attraverso elaborazione grafica dei grafici di Mott – Schottky di tutti i campioni a 50 Hz.

Campione	V_{fb} (V)	$N_D \cdot 10^{19}$
CCTO -0,2	-0,61	5,73
CCTO	-0,69	4,11
CCFTO 0,2	-0,49	2,67

I valori di V_{fb} ottenuti in queste condizioni possono essere utilizzati per individuare la banda di conduzione dei materiali testati ed ipotizzare quali reazioni possano avvenire dal punto di vista termodinamico come evidenziato dal grafico presente in Figura 3.56. I risultati mostrano come tutti i materiali preparati siano in grado di condurre reazione di ossidazione dell'acqua e anche alcune reazioni di riduzione dell'anidride carbonica. Il campione drogato ferro e quello con la struttura difettiva presentano la banda di conduzione in posizione tale da poter condurre solo la reazione di riduzione dell'anidride carbonica a metano, mentre il campione CCTO è in grado di condurre anche la reazione di riduzione ad etanolo e la reazione di evoluzione di idrogeno. Questo, unito ai risultati ottenuti precedentemente indica il campione CCTO -0.2 come teoricamente il più performante nella produzione di combustibili solari, in quanto presenta la più elevata quantità di portatori di carica e capacità di accumulo, e presenta una configurazione elettronica tale da poter condurre la reazione di riduzione di CO_2 a CH_4 senza che avvenga la reazione indesiderata di evoluzione di idrogeno.

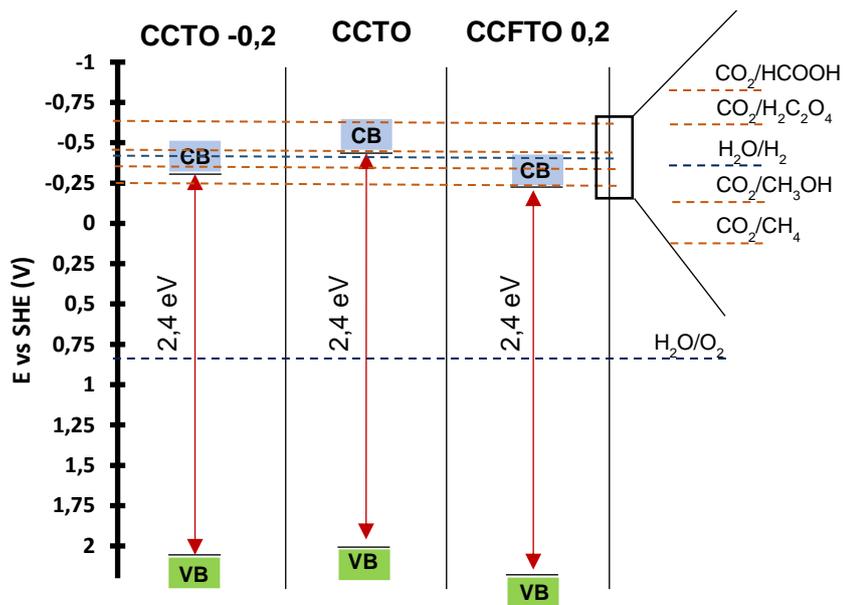


Figura 3.56: Posizioni della banda di valenza e di conduzione dei campioni CCTO -0,2, CCTO e CCFTO 0,2, con evidenziate le reazioni redox di interesse per la produzione di combustibili solari.

3.4.4 Test in cella fotoelettrochimica (PEC)

Allo scopo di determinare le proprietà in cella foto-elettrochimica dei materiali depositati, sono state condotte delle analisi di voltammetria a scansione lineare (LSV) in una cella a tre elettrodi formata dall'elettrodo di CCTO (WE), un filo di platino (CE) e un elettrodo di riferimento di Ag/AgCl in KCl 3M. Tale analisi ha permesso di valutare le correnti elettriche prodotte dai diversi materiali in condizioni di buio (dark) e le foto-correnti in caso di illuminazione (light) tramite simulatore solare (1000 W/m²). Sono state condotte analisi in condizioni di ossidazione, utilizzando una soluzione elettrolitica acquosa di Na₂SO₄ 0.1 M (pH 7.1) degassata con azoto e in riduzione con una soluzione acquosa 0.1 M di KHCO₃ (pH 8.6) saturata con CO₂ (1 bar, 1L/min) la specie che si prefigge di ridurre. Le analisi sono state condotte alla velocità di scansione di 10 mV/s tra -0.2 e +1.5V vs Ag/AgCl in ossidazione e +0.2 e -1.5V vs Ag/AgCl in riduzione. Gli elettrodi sono stati illuminati secondo due differenti modalità, denominate "light front" e "light back". Nel primo caso la radiazione colpisce direttamente la superficie del film di CCTO a contatto con l'elettrolita, mentre nel secondo, attraversa prima il substrato, poi l'FTO e infine l'interfaccia CCTO/FTO. In Figura 3.57 sono riportati i risultati delle prove in condizioni di ossidazione. I campioni CCTO -0.2 e CCFTO 0.2 presentano un comportamento simile, producendo un

quantitativo di foto corrente maggiore rispetto alle correnti prodotte in condizioni di dark, in particolare in condizioni di light back, rispettivamente 0.620 e 0.871 mA/cm². I valori ottenuti sono in linea con quelli riportati in letteratura per analisi nelle medesime condizioni [33-34]. Il fatto che illuminando direttamente le superfici

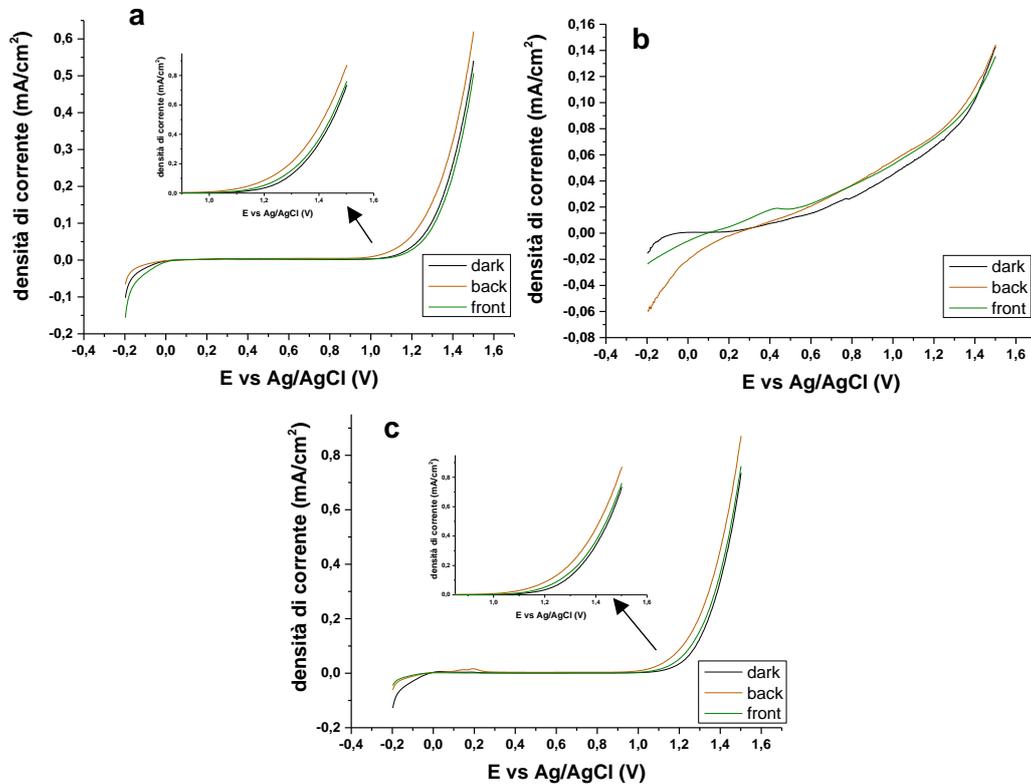


Figura 3.57: Curve LSV in condizioni di ossidazione per i campioni a) CCTO -0.2, b) CCTO, c) CCFTO 0.2; gli inserti in figura rappresentano ingrandimenti delle zone d'interesse.

attive degli elettrodi (condizioni di light front) vengono prodotte foto-correnti inferiori, è probabilmente dovuto alle ricombinazioni veloci che si creano sulla superficie elettrodica tra le cariche foto-generate e alla scarsa disponibilità di lacune per l'ossidazione dell'acqua. Inoltre, le curve indicano che durante illuminazione la reazione di ossidazione dell'acqua avviene a potenziali inferiori (facilitata) rispetto alla stessa reazione condotta in condizioni di buio. Il campione CCTO invece, presenta un comportamento differente, in quanto produce un quantitativo di foto corrente paragonabile a quella prodotta in condizioni di dark probabilmente a causa di eccessive ricombinazioni elettroniche e all'elevata opacità del film pari a 0.144 mA/cm², ma riesce ad attivare la reazione di ossidazione a potenziali decisamente inferiori rispetto agli altri campioni (0.3-0.4 V vs Ag/AgCl). Questo comportamento potrebbe essere dovuto alle migliori

proprietà elettroniche di tale materiale (minori resistenze). In Figura 3.58 sono riportate le analisi LSV condotte in condizioni di riduzione. Il campione CCTO produce una quantità di foto corrente in light back leggermente superiore a quella ottenuta in condizioni di dark e pari a -0.121 mA/cm^2 . La reazione di riduzione viene effettuata a potenziali relativamente bassi, analogamente alla reazione di

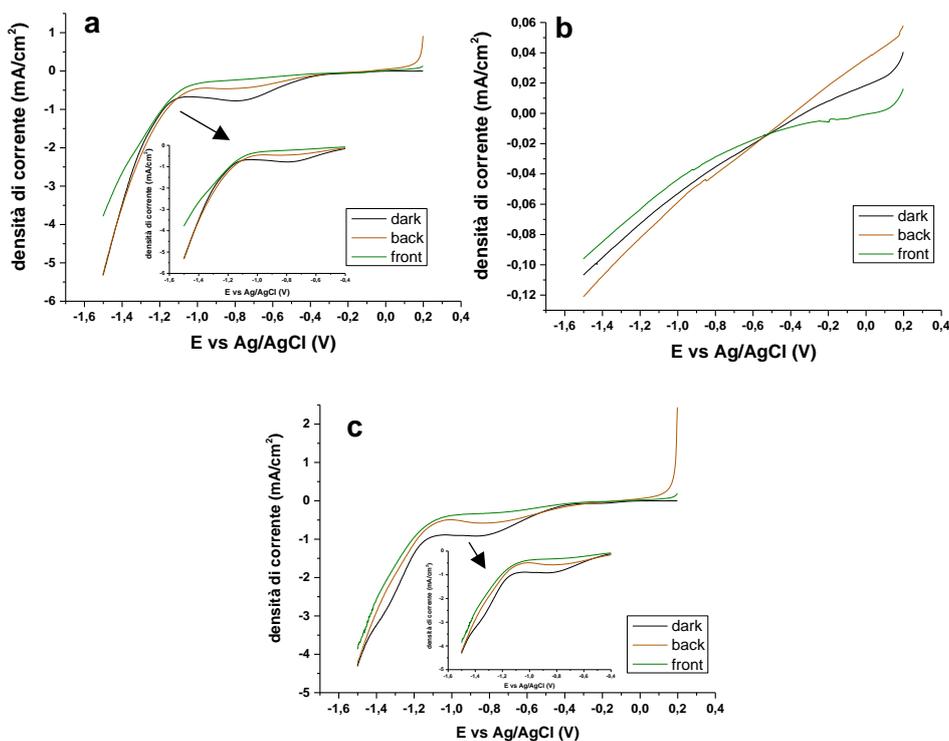


Figura 3.58: Curve LSV in condizioni di riduzione per i campioni a) CCTO -0.2, b) CCTO, c) CCFTO 0.2. Gli inserti nelle figure a) e c) rappresentano l'ingrandimento delle zone d'interesse.

ossidazione dell'acqua. I campioni CCTO -0.2 e CCFTO 0.2 invece, producono una quantità di foto corrente in condizioni di light back paragonabile alla corrente generata in condizioni di dark. Le correnti prodotte risultano decisamente più elevate rispetto alle analisi condotte in ossidazione e pari a -5.33 mA/cm^2 per il campione CCTO -0.2 e -4.32 mA/cm^2 per il campione drogato ferro (-0.12 mA/cm^2 per il riferimento CCTO) sintomo della capacità di questi materiali di condurre elettroni in condizioni di riduzione. Tuttavia, i processi di ricombinazione delle cariche foto-generate sembrano avvenire prima che siano in grado di ridurre l'anidride carbonica presente nell'ambiente di reazione. I risultati ottenuti mostrano come sia possibile utilizzare elettrodi di CCTO in celle fotoelettrochimiche e come la diminuzione della quantità di rame in struttura e la presenza del ferro influenzino la capacità degli elettrodi di ossidare le molecole d'acqua e ridurre le molecole di

anidride carbonica. In particolare, il campione difettiva si è dimostrato quello in grado di produrre maggior intensità di corrente e foto corrente in condizioni di ossidazione e di corrente in condizioni di riduzione, seguito dal campione contenente ferro, sintomo che i difetti giocano quindi un ruolo fondamentale in questo tipo di reazioni. Il CCTO risulta l'elettrodo meno performante ma in grado di produrre foto corrente in condizioni di riduzione, sintomo che ancora una volta la quantità di rame presente in struttura influenza la struttura elettronica e il chimismo superficiale di questi materiali. Tali proprietà possono essere poi modificate anche considerando diversi ambienti di reazioni e condizioni elettrochimiche (potenziali ossidativi o riduttivi).

Sulla base dei risultati ottenuti, sono state condotte prove preliminari di produzione di combustibili solari in una cella PEC a due compartimenti (separati da una membrana iono-selettiva per ioni H^+) utilizzando i film prodotti come elettrodi di lavoro (foto-catodi), una maglia di Pt di area 1 cm^2 come contro elettrodo (anodo) e un elettrodo di riferimento di Ag/AgCl saturo di KCl. Nel comparto anodico è stata utilizzata una soluzione elettrolitica di H_2SO_4 0.1 M degassata con argon per 30 min, mentre nel comparto catodico una soluzione acquosa di $KHCO_3$ 0.1 M saturata con un flusso di CO_2 (1 mL/min, 0,2 bar). L'elettrodo di lavoro è stato illuminato attraverso un simulatore solare calibrato con cella di riferimento al Silicio in modo da ottenere una potenza irradiante di 1000 W/m^2 AM 1.5. Entrambi gli elettrodi sono stati connessi ad una stazione elettrochimica AUTOLAB 362N+FRA32M, ed è stata condotta una cronoamperometria per 3 ore a potenziale costante di -1.1 V vs Ag/AgCl, alla fine del quale i prodotti in fase liquida al comparto catodico sono stati analizzati tramite HPLC per la ricerca di aldeidi, chetoni o 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 3.26.

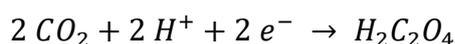
Tabella 3.26: quantità di acido ossalico prodotta dagli elettrodi durante la reazione in cella PEC.

Campione	mmoli H ₂ C ₂ O ₄
CCTO -0.2	7.87 · 10 ⁻⁶
CCTO	1.25 · 10 ⁻⁵
CCFTO 0.2	8.04 · 10 ⁻⁶

Le differenti quantità di acido prodotto sono probabilmente dovute alla capacità dei diversi materiali di catalizzare tale reazione. Queste proprietà sono legate principalmente alla composizione chimica superficiale dei foto-elettrodi testati. La produzione maggiore si ha con il CCTO per via della maggiore quantità di rame presente in struttura, che come già evidenziato influenza notevolmente le proprietà catalitiche dei campioni. Inoltre, per il CCTO, la reazione è permessa anche termodinamicamente (vedi Figura 3.56), mentre per gli altri due campioni la reazione avviene solo grazie alle condizioni di reazione “estreme” utilizzate (elevato tempo e voltaggio applicato). 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 -1.1 V vs Ag/AgCl, è possibile calcolare la resa faradica per l’acido ossalico utilizzando la seguente equazione (3.12):

$$Efficienza\ Faradica\ (FE) = \frac{Q_{sperimentale}}{Q_{teorica}} = \frac{z \times n \times F}{Q} \times 100 \quad (3.12)$$

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:



I valori calcolati di efficienza faradica (FE) per i diversi materiali sono riportati in Tabella 3.27.

Tabella 3.27: valori di efficienza faradica ottenuti per i diversi materiali.

Campione	FE (%)
CCTO -0.2	0.07
CCTO	0.19
CCFTO 0.2	0.08

I bassi valori di FE sono probabilmente dovuti alle reazioni competitive relative alla reazione di produzione di idrogeno e di altre reazioni di riduzione dell'anidride carbonica, che non è stato possibile analizzare durante il periodo di tesi per mancanza di tempo. Per questo scopo, future attività prevedranno anche l'analisi dei prodotti in fase gas tramite gas-cromatografia. Nonostante le rese basse, i risultati ottenuti mostrano come sia possibile produrre combustibili solari tramite i materiali considerati in questa tesi.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Jingchang Zhao, Jia Liu, Guang Ma “Preparation, characterization and dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics” *Ceramics International* vol. 38 (2012) 1221–1225.
- [2] Cavini Federica “Studio e realizzazione di materiali ceramici per la produzione di solar fuels” Tesi di laurea sperimentale classe LM-71- scienze e tecnologie della chimica industriale.
- [3] Nirupam Banerjee, S.B. Krupanidhi “An aqueous-solution based low-temperature pathway to synthesize giant dielectric $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ —Highly porous ceramic matrix and submicron sized powder” *Journal of Alloys and Compounds* vol. 509 (2011) 4381–4385.
- [4] Hoang Nam Nhat “Raman Spectroscopy of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Ceramics Revisited” *VNU Journal of Science: Mathematics – Physics*, Vol. 34, No. 3 (2018) 79-84.
- [5] Suriyong Pongpaiboonkul, Ditsayut Phokharatkul, Jose H. Hodak ,Anurat Wisitsoraat, Satreerat K. Hodak “Enhancement of H_2S -sensing performances with Fe-doping in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ thin films prepared by a sol-gel method” *Sensors and Actuators B* vol. 224 (2016) 118–127.
- [6] Ivo M. Pinattia, Tatiana M. Mazzo, Rosana F. Gonçalves, José A. Varela, Elson Longo, Ieda L. V. Rosa “ CaTiO_3 and $\text{Ca}_{1-3x}\text{Sm}_x\text{TiO}_3$: Photoluminescence and morphology as a result of Hydrothermal Microwave Methodology” *Ceramics International* vol. 42(2016)1352–1360.
- [7] Guillaume Riquet, Sylvain Marinel, Yohann Breard, Christelle Harnois “Sintering mechanism and grain growth in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics” *Ceramics International* vol. 45 (2019) 9185-9191.
- [8] Joanna H. Clark, Matthew S. Dyer, Robert G. Palgrave, Christopher P. Ireland, James R. Darwent, John B. Claridge, and Matthew J. Rosseinsky “Visible Light Photo-oxidation of Model Pollutants Using $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: An Experimental and Theoretical Study of Optical Properties, Electronic Structure, and Selectivity” *J. Am. Chem. Soc.* 2011, vol. 133, 1016–1032.

- [9] P. Thomas, K. Dwarakanath , K.B.R. Varma , T.R.N. Kutty “Nanoparticles of the giant dielectric material, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ from a precursor route” *Journal of Physics and Chemistry of Solids* vol. 69 (2008) 2594- 2604.
- [10] S. Ortelli, M. Blosi, S. Albonetti, A. Vaccari, M. Dondi, A.L. Costa “ TiO_2 based nano-photocatalysis immobilized on cellulose substrates” *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* vol. 276 (2013) 58– 64.
- [11] LI Jing-yi, MA Wan-hong, LEI Peng-xiang, ZHAO Jin-cai “Detection of intermediates in the TiO_2 -assisted photodegradation of Rhodamine B under visible light irradiation” *Journal of Environmental Sciences* vol. 19(2007) 892–896.
- [12] Zhi Yang, Yue Zhang, Guang You, Kun Zhang, Rui Xiong and Jing Shi “Dielectric and Electrical Transport Properties of the Fe^{3+} -doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ” *J. Mater. Sci. Technol.*, 2012, vol. 28(12), 1145–1150.
- [13] L Singh, K D Mandal, U S Rai and A K Rai, “Effect of site selection on dielectric properties of Fe doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ electro-ceramic synthesized by citrate nitrate gel route” *Indian J Phys* (July 2014) vol. 88(7):665–670.
- [14] David Tuschel “Raman Spectroscopy and Polymorphism” *March 2019 Spectroscopy* vol. 34(3) 1.
- [15] N. Kolev, R. P. Bontchev, A. J. Jacobson, V. N. Popov, V. G. Hadjiev, A. P. Litvinchuk, and M. N. Iliev “Raman spectroscopy of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ” *PHYSICAL REVIEW B* vol. 66, 132102 (2002).
- [16] D. L. A. de Faria, S. Venaü ncio Silva and M. T. de Oliveira “Raman Microspectroscopy of Some Iron Oxides and Oxyhydroxides” *JOURNAL OF RAMAN SPECTROSCOPY*, VOL. 28, 873È878 (1997).
- [17] N. BURGIO, A. IASONNA, M. MAGINI, S. MARTELLI and F. PADELLA “Mechanical Alloying of the Fe-Zr System. Correlation between Input Energy and End Products” *il nuovo cimento* vol. 13 D (N.4) aprile 1991.
- [18] Gyoung-Ja Lee, Eun-Kwang Park, Sun-A Yang, Jin-Ju Park, Sang-Don Bu & Min-Ku Lee “Rapid and direct synthesis of complex perovskite oxides through a highly energetic planetary milling” *Scientific REPORTS* | 7:46241.

- [19] P.Y. Raval, P.R. Pansara, N.H. Vasoab, K.B. Modi, P.M.G. Nambissan “Positron annihilation spectroscopic investigation of high energy ball -milling engendered defects in CaCu₃Ti₄O₁₂” *Ceramics International* vol. 44 (2018) 15887-15895.
- [20] Yannick Hemberger, Nadja Wichtner, Christoph Berthold, and Klaus G. Nickel “Quantification of Yttria in Stabilized Zirconia by Raman Spectroscopy” *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 13 [1] 116–124 (2016).
- [21] Pooja Y. Raval, Pooja R. Pansara, Nimish H. Vasoya, Khushboo Punia, Satya N. Dolia, Kunal B. Modi, Sudhish Kumar “First observation of reversible mechanochromism and chromaticity study on calcium–copper–titanate” *J Am Ceram Soc.* 2019;102:6872-6881.
- [22] Sonia Mago, Chetan Sharma, Payal Sharma, Kanchan Lata Singh and Anirudh Pratap Singh “Comparative Analysis of Yttria Stabilized Zirconia (YSZ) and Titania Doped YSZ (YZT) Sintered by two Different Routes: Conventional and Microwave processing” *Orient. J. Chem.*, Vol. 34(5), 2539-2547 (2018).
- [23] A. K. Singh and Umesh T. Nakate “Microwave Synthesis, Characterization and Photoluminescence Properties of Nanocrystalline Zirconia” DOI: 10.1155/2014/349457 .
- [24] L. SARAVANAN, R. MOHAN KUMAR, A. PANDURANGAN, R. JAYAVEL “Synthesis and photophysical studies of PVP capped Titania Nanostrips for photocatalytic applications” *OPTOELECTRONICS AND ADVANCED MATERIALS – RAPID COMMUNICATIONS* Vol. 4, No. 11, November 2010, p. 1676 – 1680.
- [25] Stashans A, Lunell S, Bergstrom R, Hagfeldt A, Lindquist S-E. “Theoretical study of lithium intercalation in rutile and anatase” *Physical Review B* 1996 vol. 53(1):159–170.
- [26] Kuang D, Klein C, Snaith HJ, Moser J-E, Humphry-Baker R, Comte P, Zakeeruddin SM, Graetzel M. “Ion coordinating sensitizer for high efficiency mesoscopic dye-sensitized solar cells: influence of lithium ions on the photovoltaic performance of liquid and solid-state cells” *Nano Letters* 2006 vol. 6(4):769–773.

- [27] Francesco Malara, Alessandro Cannavale and Giuseppe Gigli “Effect of lithium intercalation on the photovoltaic performances of photovoltachromic cells” *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 2015 vol. 23:290–301.
- [28] Supratim Maity, Madhupriya Samanta, Arindam Sen, Kalyan K. Chattopadhyay “Investigation of electrochemical performances of ceramic oxide $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ nanostructures” *Journal of Solid State Chemistry* vol. 269 (2019) 600–607.
- [29] Riccardo Bendoni, Elisa Mercadelli, Nicola Sangiorgi, Alberto Strini, Alex Sangiorgi, Alessandra Sanson “Alternative route for the preparation of Zr-doped TiO_2 layers for energy and environmental applications” *Ceramics International* vol. 41(2015)9899–9909.
- [30] Pei Liu et al. “Influence of sintering conditions on microstructure and electrical properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) ceramics” *J. of Alloy and Comp.* vol. 650 (2015) 59-64.
- [31] K. Gelderman, L. Lee, and S. W. Donne “Flat-Band Potential of a Semiconductor: Using the Mott–Schottky Equation” *Journal of Chemical Education* Vol. 84 No. 4 April 2007
- [32] Guochu Deng and Paul Murralt “Annealing effects on electrical properties and defects of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ thin films deposited by pulsed laser deposition” *PHYSICAL REVIEW B* vol. 81, 224111 (2010).
- [33] Kushwaha, H., Madhar, N., Ilahi, B. *et al.* “Efficient Solar Energy Conversion Using $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Photoanode for Photocatalysis and Photoelectrocatalysis” *Sci Rep* vol. 6, 18557 (2016)
- [34] H.S. Kushwaha, P. Thomas and R. Vaish, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: A Bifunctional Perovskite Electrocatalyst for “Oxygen Evolution and Reduction Reaction in Alkaline Medium” *RSC Adv.* 2015 vol. 8 87241.

CONCLUSIONI

Il lavoro svolto nell'ambito di questa tesi dimostra come sia possibile utilizzare polveri della perovskite doppia di calcio rame titanato (CCTO) per applicazioni fotocatalitiche e fotoelettrocatalitiche, e di come queste proprietà siano altamente influenzata dalla composizione del materiale. Dai risultati ottenuti in questo studio si può evincere che:

- Entrambe le sintesi utilizzate (sol gel e sol gel combustion) portano alla formazione della fase di CCTO con la presenza di fasi secondarie in quantità minore nei campioni sintetizzati tramite metodo sol gel. La morfologia, l'area superficiale e le dimensioni delle polveri risultano notevolmente influenzate dal metodo di sintesi utilizzato: la sintesi sol gel porta alla formazione di aggregati micrometrici a grani grossi, mentre la sol gel combustion porta alla formazione di aggregati porosi a più elevata superficie specifica.
- Il band gap del materiale varia a seconda della sintesi utilizzata, quindi dalla temperatura di calcinazione utilizzata per via del cambiamento nella coordinazione degli atomi di rame da quadrato planare ($E_g \approx 2$ eV, sintesi ad alta temperatura) a tetraedrica schiacciata ($E_g = 2.3$ eV, sintesi a bassa temperatura).
- La capacità di sequestro e degradazione di molecole di rodamina delle polveri tal quali diminuisce al diminuire della concentrazione di rame in struttura e aumenta all'aumentare dell'area superficiale; a parità di concentrazione di rame in struttura (CCTO -0.2 e CCFTO 0.2), la presenza del ferro aumenta le prestazioni del materiale.
- la macinazione induce una micronizzazione delle polveri, che passano da dimensioni micrometriche a nanometriche, con conseguente aumento dell'area superficiale; l'elevata energia fornita durante il processo è tale da

indurre una diminuzione della quantità di impurezze presenti nei campioni (meccanosintesi), ma porta alla sostituzione di parte degli atomi del titanio con atomi di Zr^{4+} derivanti dall'erosione dei corpi macinanti.

- le proprietà elettroniche dei campioni macinati vengono modificate in maniera analoga a quanto riscontrato nei campioni sintetizzati attraverso sintesi differenti (sol gel e combustion), portando ad un aumento del valore di band gap delle polveri per via della modifica della stereochimica degli atomi di rame, che passano dalla configurazione quadrato planare a quella tetraedrica schiacciata, e della presenza di un forte disordine reticolare indotto dalla macinazione.
- Le proprietà di fotodegradazione della rodamina B dei campioni macinati seguono lo stesso andamento dei campioni tal quali e vengono notevolmente incrementate la capacità di adsorbimento.
- I film prodotti serigraficamente si presentano porosi, di spessore confrontabile e contenenti una fase indesiderata di carbonato di calcio ($CaCO_3$) derivante dall'elevata quantità di anidride carbonica generata dal trattamento termico effettuato; il band gap risulta coerente con quello misurato sulle polveri per tutti i film.
- Tutti gli elettrodi sono stati in grado di produrre reazioni redox e presentano una certa capacità di accumulo di cariche per intercalazione di ioni (K^+ in questo caso) in struttura, ed è stato dimostrato come queste proprietà siano altamente influenzate dalla composizione del materiale, in particolare dalla presenza di difetti strutturali a cui consegue un aumento di questa capacità (CCTO -0.2 > CCFTO 0.2 > CCTO).
- I foto-elettrodi prodotti sono risultati in grado di condurre reazioni di ossidazione dell'acqua e alcune reazioni di riduzione dell'anidride

carbonica tramite luce solare in cella PEC, e risultano quindi in grado di produrre combustibili solari come acido ossalico.

RINGRAZIAMENTI

Innanzitutto, ci tengo a ringraziare tutto il personale ISTECCNR per l'accoglienza e la cordialità dimostrata sin dal primo giorno. Ringrazio la Dott.ssa Alessandra Sanson per avermi permesso di lavorare nuovamente all'intero dell'Istituto, per avermi seguito durante questo percorso e per la fiducia che hai dimostrato nei miei confronti.

Vorrei ringraziare la Dott.ssa Angela Gondolini e il Dott. Nicola Sangiorgi per la disponibilità e la professionalità con la quale avete coordinato il mio lavoro di tesi. Grazie per tutte le energie e il tempo speso per me, per i preziosi consigli e per avermi sempre sostenuto e spronato a dare il meglio.

Ringrazio la Prof.ssa Stefania Albonetti per aver reso possibile quest'esperienza. Vorrei ringraziare Linda per la gentilezza, il supporto e l'assistenza fornitami durante tutto il periodo svolto in ISTECC, oltre che per le analisi HPLC. Grazie anche a Elisa e Alex, sempre disponibili e pronti ad aiutarmi e a Simone, per i continui confronti e il sostegno morale.

Un grazie al Dott. Matteo Ardit per il raffinamento Rietveld eseguito sugli spettri XRD e alla Dott.ssa Francesca Ospitali per le analisi di spettroscopia Raman.

Un ringraziamento speciale va ai miei genitori che hanno sempre avuto fiducia in me, sostenendomi anche nei momenti più difficili e permettendomi di arrivare a conseguire questo traguardo. Grazie anche ad Enrico, a tutti i cugini, cugine e parenti per aver sempre creduto in me.

Infine, un grazie di cuore va a tutti i miei amici e amiche che non hanno mai smesso di sostenermi e sopportarmi, nonostante le distanze e lo scorrere del tempo. Grazie per tutto quello che fate per me ogni giorno.