



**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA**  
**DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE**  
**CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN CHIMICA**

**TESI DI LAUREA MAGISTRALE**

Materiali ibridi a base di nitruro di carbonio per la produzione di energia sostenibile

Relatore: Prof.ssa Chiara Maccato

Correlatore: Prof. Gian Andrea Rizzi

Controrelatore: Prof. Andrea Sartorel

Laureando: Riccardo Lorenzin

ANNO ACCADEMICO: 2021/2022



# INDICE

Elenco dei simboli e delle abbreviazioni .....	iii
<b>INTRODUZIONE.....</b>	<b>1</b>
<b>Capitolo I .....</b>	<b>4</b>
<b>Proprietà ed applicazione del nitruro di carbonio .....</b>	<b>4</b>
I.1. Nitruro di carbonio: proprietà ed applicazioni.....	4
I.2. Materiali compositi a base di nitruro di carbonio grafítico .....	5
I.3. Impiego di ossidi metallici di Co e Fe .....	7
<b>Capitolo II.....</b>	<b>9</b>
<b>Sintesi del nitruro di carbonio grafítico e caratterizzazione.....</b>	<b>9</b>
II.1. Sintesi termolitica da precursore Melamina, g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (M) .....	9
II.2. Analisi XRD sulle polveri ottenute .....	11
II.3. Analisi FT-IR.....	13
<b>Capitolo III .....</b>	<b>14</b>
<b>Funzionalizzazione su substrati di FTO .....</b>	<b>14</b>
III.1. Deposizione di g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> su substrati di FTO.....	14
III.2. Caratterizzazione campioni FTO supportati .....	19
III.2.1. Analisi SEM .....	19
III.2.2. Analisi EDXS .....	20
III.2.3. Analisi XRD .....	23
III.2.4. Analisi UV-Vis DRS .....	24
III.2.5. Analisi XPS .....	25
<b>Capitolo IV .....</b>	<b>32</b>
<b>Introduzione al PEC Water splitting e prove funzionali su FTO funzionalizzati.....</b>	<b>32</b>
IV.1. Condizioni sperimentali per le prove funzionali.....	33
IV.2. Analisi LSV.....	35
IV.3 Calcolo ABPE (Applied Bias Photon-to-Current Efficiency) .....	38
IV.4. Misure Cronoamperometriche (CA) .....	39
<b>Capitolo V .....</b>	<b>40</b>
<b>Funzionalizzazione substrati di Nichel Foam.....</b>	<b>40</b>
V.1. Deposizione di g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> su substrati di Nichel Foam .....	40
V.2. Caratterizzazione campioni Nichel Foam supportati .....	44
V.2.1. Analisi SEM.....	44
V.2.2. Analisi EDXS .....	45

V.2.3. Analisi XPS .....	48
<b>Capitolo VI .....</b>	<b>55</b>
<b>Prove funzionali su Nichel Foam funzionalizzati .....</b>	<b>55</b>
VI.1. Condizioni di misura .....	55
VI.2. Analisi LSV .....	56
VI.3. Calcolo Overpotential .....	57
VI.4. Tafel slopes .....	59
VI.5. Misure Cronoamperometriche .....	60
<b>CONCLUSIONI e PROSPETTIVE .....</b>	<b>62</b>
<b>APPENDICE A .....</b>	<b>63</b>
A.1. Deposizione per decantazione di una sospensione .....	63
A.2. Deposizione elettroforetica su substrato Nichel Foam .....	63
A.2.1. Parametri che influenzano la deposizione elettroforetica .....	64
A.3 Sputtering a radio frequenze ( <i>RF-Sputtering</i> ) .....	67
<b>APPENDICE B .....</b>	<b>70</b>
B1. Microscopio Elettronico a Scansione ad Emissione di Campo (FE-SEM) .....	70
B1.1. Spettroscopia a raggi X a dispersione di energia (EDXS) .....	71
B.2 Spettroscopia UV-Vis in riflettanza diffusa (UV-Vis DRS) .....	72
B.3 Spettroscopia vibrazionale FT-IR .....	74
B.4 Spettroscopia Fotoelettronica a raggi X (XPS) .....	75
B.5 Diffrazione a raggi X (XRD) .....	77
<b>BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>79</b>

## Elenco dei simboli e delle abbreviazioni

<b>ABPE</b>	Applied Bias Photo-to-current Efficiency
<b>BE</b>	Binding Energy
<b>BSE</b>	Backscattered Electrons
<b>E<sub>g</sub></b>	Band gap
<b>e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup></b>	Coppia elettrone/buca elettronica
<b>CB</b>	Conductive Band
<b>CA</b>	Cronoamperometria
<b>CVD</b>	Chemical Vapour Deposition
<b>DRS</b>	Diffuse Reflectance Spectroscopy
<b>d<sub>hkl</sub></b>	Distanza interplanare contrassegnati con indici di Miller hkl
<b>ΔrG</b>	Energia libera di Gibbs di reazione
<b>EDXS</b>	Energy Dispersive X-ray Analysis
<b>EPD</b>	Electrophoretic Deposition
<b>Φ</b>	Funzione lavoro
<b>FE-SEM</b>	Field-Emission-Scanning Electron Microscopy
<b>FTO</b>	Fluorine Tin Oxide
<b>FT-IR</b>	Fourier Transform-Infrared Spectroscopy
<b>HER</b>	Hydrogen Evolution Reaction
<b>KE</b>	Kinetic Energy
<b>LSV</b>	Linear Sweep Voltammetry
<b>NiF</b>	Nichel Foam

<b><math>\eta</math></b>	Overpotential
<b>OER</b>	Oxygen Evolution Reaction
<b>RF-Sputtering</b>	Sputtering a radio-frequence
<b>RHE</b>	Reversible Hydrogen Electrode
<b>sccm</b>	Standard Cubic Centimetres per Minute
<b>SE</b>	Secondary Electrons
<b>SOS</b>	Spin-Orbit Splitting
<b>T<sub>sp</sub></b>	Temperatura di set-point
<b>VB</b>	Valence Band
<b>T<sub>r</sub></b>	Rampa di riscaldamento
<b>XPS</b>	Xray Photoelectron Spectroscopy
<b>XRD</b>	X-Ray Diffraction

# INTRODUZIONE

L'attuale contesto riguardante approvvigionamento energetico mondiale proviene principalmente dai combustibili fossili tradizionali che non solo sono destinati ad un rapido esaurimento nel prossimo futuro, ma sono inoltre accompagnati dall'emissione di gas che hanno un impatto notevole sia dal punto di vista climatico che della salute umana. Tale situazione ha determinato sia l'importante crisi energetica che il concomitante deterioramento ambientale, minacciando lo sviluppo sostenibile della nostra società. La produzione di energia pulita e rinnovabile è diventata innanzi tutto un compito imperativo, ma anche una grande sfida per l'umanità.

In quest'ambito, l'idrogeno è un vettore energetico privo di emissioni che può essere immagazzinato a lungo, a differenza di quanto accade per le cosiddette "energie intermittenti" come l'energia solare ed eolica. Attualmente, la stragrande maggioranza dell'idrogeno è prodotta via *steam reforming* che, tuttavia, rilascia una notevole quantità di anidride carbonica. Per questa ragione, negli ultimi decenni, sono stati proposti svariati approcci a basso impatto ambientale, che sfruttano processi catalitici, elettrocatalitici o fotocatalitici per una produzione efficiente di idrogeno a partire dalla scissione dell'acqua.

La scissione fotoelettrochimica dell'acqua (PEC), che accoppia l'impiego dell'energia solare, ampiamente diffusa, con l'energia elettrica per la produzione di idrogeno, è attualmente una tecnologia molto promettente. In una cella PEC, il materiale che costituisce il fotoelettrodo può utilizzare la luce solare per generare i portatori di carica che promuoveranno la scissione dell'acqua. Poiché la reazione di evoluzione dell'idrogeno (HER) e la reazione di evoluzione dell'ossigeno (OER) in una cella PEC avvengono su elettrodi separati, è possibile raccogliere immediatamente idrogeno e ossigeno puri. In tale contesto, i materiali che caratterizzano gli elettrodi rappresentano i costituenti chiave in un dispositivo PEC; infatti, essi non solo dovrebbero essere in grado di garantire un assorbimento efficiente della radiazione solare per generare coppie elettrone/lacuna ( $e^-/h^+$ ) sulla superficie, ed al contempo mostrare una buona conduttività elettrica per realizzare una mobilità di carica regolare con un basso tasso di ricombinazione elettrone-lacuna. Inoltre, questi materiali elettrodici dovrebbero essere disponibili a basso costo in modo che sia poi attuabile la sua successiva applicazione industriale su larga scala.

Partendo dai presupposti appena sottolineati, il nitruro di carbonio grafítico ( $g-C_3N_4$ ) è un fotocatalizzatore sensibile alla luce visibile privo di metalli e caratterizzato da un *band gap* pari a 2,7 eV. Questo materiale è composto da unità triaziniche e può essere facilmente sintetizzato a partire da vari precursori e impiegato come fotocatalizzatore sia per applicazioni fotocatalitiche come la scissione dell'acqua, la degradazione degli inquinanti<sup>1,2</sup> oppure la riduzione della  $CO_2$ <sup>3-5</sup> e l'ossidazione parziale del metano<sup>6,7</sup>. Purtroppo, le prestazioni PEC di  $g-C_3N_4$  risultano limitate sia a causa delle sue carenze intrinseche (bassa conducibilità elettrica e rapida ricombinazione dei portatori di carica fotogenerati) e,

soprattutto, dalla difficoltà di preparare un deposito omogeneo di g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> che mostri una buona adesione al substrato conduttivo.

In questo lavoro di tesi, l'attenzione è stata rivolta alla sintesi e alla caratterizzazione di nanosistemi compositi supportati a base di g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e ossidi di Co e Fe la cui realizzazione e modulazione consentono di sfruttare sinergicamente i vantaggi dei singoli costituenti, dando origine a migliorate proprietà per processi OER. L'introduzione degli ossidi metallici dà luogo in condizioni opportune ad una migliorata separazione dei portatori di carica, che complessivamente si traducono in una aumentata stabilità e/o efficienza del processo in oggetto.

La sintesi di nanocompositi a base di g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> è stata eseguita adottando un approccio ibrido ottimizzato e sviluppato presso il gruppo di ricerca ospitante. Tale metodologia prevede la combinazione delle tecniche di deposizione chimica per precipitazione o elettroforetica per l'ottenimento dei depositi di g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, ed il successivo *Sputtering* a radiofrequenza (RF-sputtering) per la deposizione degli ossidi di Co ed Fe sui depositi di nitruro. Oltre ad un'attenta modulazione delle condizioni di processo per la realizzazione di nanomateriali con proprietà mirate, in questo studio si è anche esaminato l'effetto di trattamenti termici ex-situ sulle caratteristiche chimico-fisiche e sulle relative proprietà funzionali dei compositi di interesse.

I nanosistemi menzionati, sono stati realizzati sia su substrati conduttori trasparenti a base di ossido di stagno che su spugne di Nichel, e sono stati caratterizzati in dettaglio mediante un ampio spettro di tecniche sperimentali, con particolare attenzione all'ottenimento di informazioni complementari sulla loro struttura, composizione chimica, morfologia e proprietà ottiche. Tale studio ha permesso di indagare le correlazioni tra le proprietà dei materiali e le condizioni di processo utilizzate in vista dei test funzionali per la produzione di idrogeno via PEC.

Alla luce di quanto appena descritto, il presente elaborato di tesi è stato strutturato in 6 capitoli. Il **Capitolo 1** contiene, sulla base degli studi effettuati a tutt'oggi, una breve descrizione di proprietà e applicazioni di nanosistemi a base di g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e di compositi g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e ossidi metallici. Il **Capitolo 2** riguarderà la parte di sintesi del nitruro di carbonio e la sua caratterizzazione. Nel **Capitolo 3** verrà descritto il procedimento di deposizione per ottenere un film di nitruro di carbonio su FTO e la successiva funzionalizzazione con i metalli. In questo capitolo vengono anche riportate delle misure di caratterizzazione sia morfologiche che strutturali per studiare la natura chimica del deposito. Nel **Capitolo 4**, dopo una breve introduzione alle reazioni fotoelettrochimiche sul water splitting, l'attenzione viene dedicata alle prove funzionali dei campioni ottenuti attraverso misure elettrochimiche.

La suddivisione dei capitoli viene fatta in modo analogo per la parte di funzionalizzazione fatta su substrati di Nichel Foam. Nel **Capitolo 5** viene riportata una introduzione sulle caratteristiche di questi substrati, la procedura adottata per realizzare nanosistemi di g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e ossidi metallici e le caratterizzazioni finali. Successivamente nel **Capitolo 6** si riportano le prove funzionali dei campioni eseguite attraverso test



elettrochimici. Vengono infine presentate le conclusioni e le prospettive future per lo sviluppo di questo lavoro.

A fine tesi viene riportata l'**Appendice A** nella quale vengono presentate le tecniche di deposizione utilizzate per realizzare i campioni e l'**Appendice B** in cui vengono descritte brevemente le tecniche di analisi utilizzate per la caratterizzazione dei campioni.

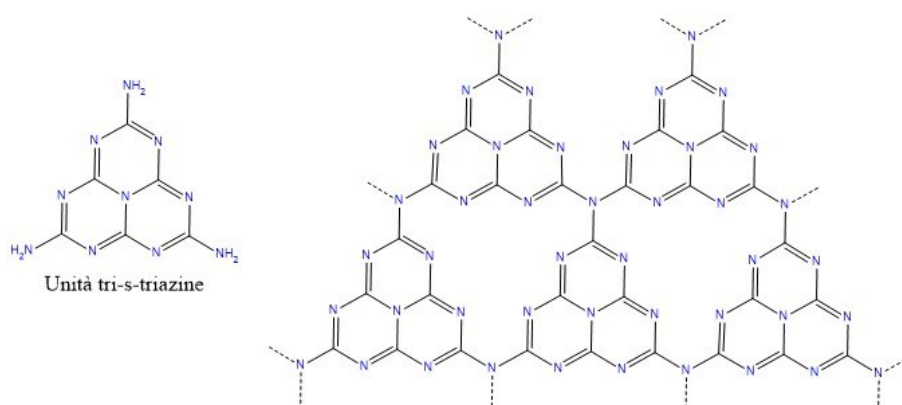
# Capitolo I

## Proprietà ed applicazione del nitruro di carbonio

### I.1. Nitruro di carbonio: proprietà ed applicazioni

I nitruri di carbonio sono una classe di materiali polimerici composti da atomi di carbonio ed azoto con formula generale  $C_xN_y$ , di cui ad oggi, sono note diverse forme allotropiche di questo materiale che derivano da differenti metodologie di sintesi<sup>8</sup>. In tale contesto, è possibile ottenere svariate strutture sia bi-dimensionali, denominate generalmente nitruro di carbonio grafitico ( $g-C_3N_4$ ), oppure strutture tri-dimensionali costituite da forme allotropiche differenti come alfa, beta e cubica<sup>9</sup>. Questa famiglia di materiali ha attirato un interesse crescente negli ultimi decenni e il numero di pubblicazioni sia teoriche che sperimentali in questo campo è cresciuto esponenzialmente.

Senza dubbio, in quest'ambito il materiale più studiato finora è il nitruro di carbonio grafitico ( $g-C_3N_4$ ) che presenta una struttura (**Figura 1**) caratterizzata dalla presenza di unità di tri-s-triazine (eptazine,  $C_6N_7$ ) unite tra loro da gruppi amminici terziari.



**Figura 1:** Illustrazione della disposizione delle unità tri-s-triazine a formare il nitruro di carbonio grafitico

Le eptazine formano delle strutture tricycliche aromatiche, conferendo al materiale planarità e stabilità. Il termine “grafitico” deriva dalla assomiglianza strutturale con la grafite poiché il  $g-C_3N_4$  in *bulk* è composto da numerosi foglietti planari paralleli mantenuti insieme tra loro grazie alle interazioni di Van der Waals tra le unità aromatiche. Il  $g-C_3N_4$ , dunque, è un materiale poco costoso, facile da ottenere e rispettoso dell'ambiente dato che è composto da elementi abbondanti e non tossici come carbonio ed azoto. Le sue peculiarità strutturali gli conferiscono una buona stabilità, sia termica, chimica anche in diversi solventi acquosi ed organici; infatti, non si degrada a temperature fino a  $600^\circ C$  o per azione di acidi o basi, rendendolo l'allotropo più stabile della famiglia dei nitruri di carbonio<sup>10</sup>.

Wang<sup>11</sup> nel 2009 fu il primo a studiare nel dettaglio le proprietà del  $g-C_3N_4$  ed in particolare ne evidenziò le caratteristiche fotocatalitiche per la produzione di idrogeno con l'ausilio della radiazione visibile. Infatti, esso è un semiconduttore con *band gap* di 2,7 eV che gli consente di assorbire luce visibile fino a 450 nm. La capacità, dunque, di assorbire

la luce solare lo rende un interessante catalizzatore nell'ambito delle svariate applicazioni fotoelettrochimiche (*Photoelectrochemistry, PEC*).

La banda di conduzione e di valenza del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sono rispettivamente +1.6 eV e -1.1 eV circa rispetto a RHE e possono variare a seconda del tipo di precursore e di sintesi utilizzato<sup>12,13</sup>. La posizione di queste due bande soddisfa il potenziale di reazione necessario sia per la reazione di evoluzione dell'ossigeno (*Oxygen Evolution Reaction, OER*) che per la riduzione dell'acqua e quindi l'evoluzione di idrogeno (*Hydrogen Evolution Reaction, HER*), per cui è un ottimo candidato per la scissione globale dell'acqua.

Il nitrato di carbonio grafítico possiede anche una modesta percentuale di idrogeno (circa 2%) dovuto alla presenza di gruppi amminici o cianamminici che rendono il materiale elettrone-ricco e gli conferiscono la capacità di formare legami ad idrogeno utili in numerosi processi catalitici<sup>13,14</sup>. La presenza di tali gruppi è connessa alla presenza di difetti nella struttura del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> provenienti da una incompleta polimerizzazione del precursore durante il processo sintetico.

## I.2. Materiali compositi a base di nitrato di carbonio grafítico

Nonostante i diversi vantaggi competitivi del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, ci sono alcuni fattori che possono limitarne l'impiego nel campo dei processi foto-assistiti, come:

- 1) la ridotta area superficiale specifica che concomitantemente porta ad avere un limitato numero di siti attivi;
- 2) la bassa conducibilità elettronica che si traduce in un inefficace trasporto di carica a lungo raggio;
- 3) l'elevata velocità di ricombinazione dei portatori di carica foto-generati favorita dalla presenza di difetti strutturali.

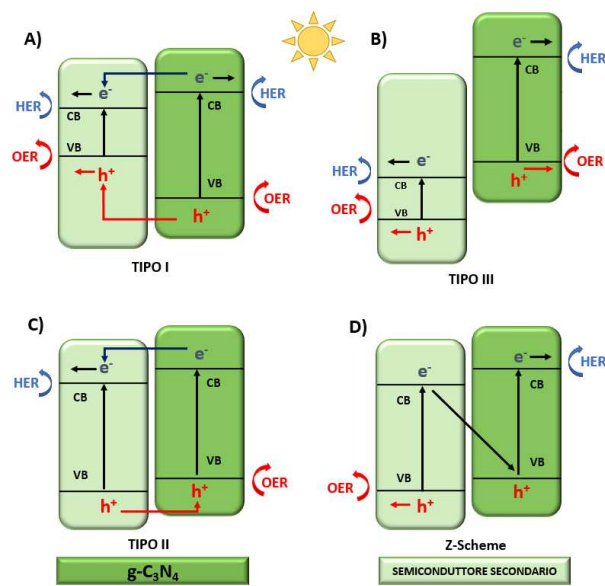
Recentemente, per aumentare le performance fotocatalitiche e quindi limitare l'effetto dei fattori intrinseci già menzionati, sono state sviluppate una serie di strategie che comprendono sia modifiche strutturali del nitrato di carbonio grafítico sia la preparazione di materiali compositi che possano modulare ed incrementare le proprietà ottiche, elettroniche e ossido riduttive<sup>15</sup>. In tale contesto, la sintesi di sistemi nanocompositi accoppiando il g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> con materiali conduttori o semiconduttori come co-catalizzatori permette di aumentare considerevolmente la separazione elettrone-lacuna e diminuendo fortemente gli effetti di ricombinazione.

Come co-catalizzatori conduttivi vengono solitamente utilizzati metalli nobili come oro<sup>16,17</sup>, platino<sup>18,19</sup> o argento<sup>20,21</sup>, che in virtù delle loro proprietà e dell'intimo contatto con la matrice di nitrato sono in grado di ridurre gli effetti ricombinativi dei portatori di carica. Inoltre, la funzionalizzazione con nanoparticelle di oro possono migliorare l'assorbimento delle onde elettromagnetiche grazie agli effetti plasmonici superficiali che possono avere un impatto favorevole anche riguardo alla foto-generazione di portatori di carica<sup>22</sup>.

L'impiego di semiconduttori come gli ossidi metallici (*Metal Oxide Semiconductor, MOS*) accoppiati al nitrato di carbonio, rappresentano una valida alternativa ai metalli nobili, poiché per la maggior parte dei casi sono costituiti da elementi abbondanti in natura

e a basso costo. Le migliorate performance di questi materiali si basa sulla formazione di *etero-giunzioni* efficienti tra materiali semiconduttori con conseguente allineamento dei livelli di Fermi, modulazione delle bande di conduzione e di valenza come mostrato in **Figura 2**. Le principali tipologie di etero-giunzioni possono essere così riassunte:

- 1) **Tipo I:** Sia la banda di conduzione che di valenza del semiconduttore secondario si trovano all'interno del *band-gap* del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, in modo che tutte le coppie di elettroni e buche foto generate saranno trasferite e accumulate in un'unica direzione verso il semiconduttore secondario. Questo però causa un peggioramento della separazione dei portatori di carica favorendo i processi ricombinativi.
- 2) **Tipo II:** Il semiconduttore secondario ha entrambe le bande di conduzione e di valenza posizionate a livelli energetici leggermente inferiori rispetto al g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, consentendo alla coppia  $e^-/h^+$  di separarsi in direzioni opposte e quindi abbattere la probabilità di ricombinazione. Tuttavia, questo allineamento di tipo II soffre di una bassa reattività redox, poiché gli elettroni foto generati migrano verso una banda di conduzione meno negativa e le buche fluiscono verso una banda di valenza meno positiva rispetto al g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.
- 3) **Tipo III:** Qui la *band-gap* energetica del semiconduttore secondario è totalmente al di fuori del *band-gap* del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> non consentendo alcun trasferimento di elettroni o lacune tra i due semiconduttori.
- 4) **Z-Scheme:** La configurazione *Z-Scheme* è molto simile alla etero-giunzione di tipo II con la significativa differenza che l'elettrone viene foto eccitato nel semiconduttore secondario e poi trasferito direttamente alla banda di valenza del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Questo consente all'elettrone di foto-eccitarsi ad una banda di conduzione più negativa e lasciare la lacuna elettronica ad una banda di valenza più positiva evitando così la limitazione redox della etero-giunzione di tipo II.



**Figura 2:** Rappresentazione schematica delle diverse eterogiunzioni possibili tramite l'accoppiamento di semiconduttori diversi

Uno dei primi esempi di MOS accoppiato al nitruro di carbonio si incontra in un lavoro di J. Yu et al.<sup>23</sup> nel quale si preparano sistemi compositi costituiti da nanoparticelle di TiO<sub>2</sub> depositate su g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. L'interazione tra titania e nitruro di carbonio ha favorito la formazione di un'eterogiunzione Z-Scheme riducendo così la ricombinazione delle cariche foto-indotte e migliorandone le prestazioni foto-attivate. Da allora l'interesse e lo studio della combinazione del nitruro di carbonio con altri MOS è andato via via aumentando sempre più negli anni portando ad un considerevole numero di ricerche in questo campo<sup>24</sup>. Ad oggi sono noti numerosi nanocompositi a base di g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e ossidi metallici che mostrano interessanti proprietà elettriche, e fotocatalitiche riguardo la reazione di water splitting e quindi per la generazione di H<sub>2</sub><sup>25</sup>, ma anche in altri processi come la riduzione di CO<sub>2</sub><sup>26,27</sup>, la fotodegradazione di molecole organiche<sup>28-30</sup> e inorganiche<sup>31,32</sup>.

In particolare, riguardo alla reazione di water splitting, gli ossidi che presentano una notevole attività fotocatalitica sono RuO<sub>2</sub> e IrO<sub>2</sub> in virtù della loro ottima stabilità in ambiente sia acido che basico<sup>33</sup>. Tuttavia, essendo materiali costosi e poco abbondanti sono poco adatti all'uso su larga scala. In tale contesto, un grande interesse viene rivolto allo sviluppo di nuovi materiali da utilizzare come co-catalizzatori che consistono nell'utilizzo di ossidi di metalli di transizione molto più abbondanti in natura e con buone prestazioni come Fe<sup>34</sup>, Mn<sup>35,36</sup>, Ni<sup>37</sup> e Co<sup>38,39</sup>.

### I.3. Impiego di ossidi metallici di Co e Fe

Gli ossidi a base di Co (CoO<sub>x</sub>) hanno ricevuto un notevole interesse come materiali elettrodiici grazie alla loro stabilità e attività catalitica in processi di ossidazione foto-assistiti<sup>40</sup>.

La loro stabilità, soprattutto in ambiente basico, deriva sia dalla loro peculiare struttura elettronica che dalla capacità di formazione di osso-idrossidi in prossimità della superficie di contatto con l'elettrolita basico<sup>41,42</sup>. La formazione di queste specie risulta cruciale per reazioni OER dato che possono fungere da promotori per la formazione di ossigeno e successivamente rigenerarsi per un secondo ciclo ossidativo<sup>43</sup>.

Sia CoO che Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sono semiconduttori di tipo *p* non tossici e a basso costo caratterizzati da un band gap relativamente stretto di 2.6 eV quindi con una buona capacità di assorbire da luce visibile<sup>44</sup>. Tuttavia, CoO ottenuto in fase massiva non è efficace per la riduzione fotocatalitica dell'idrogeno poiché lo spigolo della banda di conduzione è a valori più positivi rispetto al potenziale di riduzione dell'idrogeno. Tuttavia, alcuni studi condotti da Liao et al<sup>45</sup> hanno rivelato che l'impiego di nanostrutture di CoO possono favorevolmente modulare la posizione della banda di conduzione a valori favorevoli<sup>46</sup>.

Al contrario, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> possiede ottime proprietà fotocatalitiche ossidanti<sup>47</sup>, anche se le prestazioni OER di questo materiale dipendono principalmente dalla procedura di sintesi adottata al fine di migliorare/modulare la mobilità dei portatori di carica durante i processi elettrochimici<sup>42,48</sup>. Al fine di incrementare ancor di più l'efficienza di questo materiale esso viene solitamente supportato su substrati conduttivi con un'alta area superficiale<sup>49</sup>, su carbonio grafítico<sup>50</sup>, nanotubi di carbonio grafítico<sup>51</sup>, e nitruro di carbonio grafítico<sup>52</sup> (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>).

Conseguentemente, la combinazione di materiali a base di ossido di cobalto con il g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> può migliorare le prestazioni OER portando a un'efficiente migrazione e separazione delle coppie di  $e^-/h^+$  foto eccitati<sup>53</sup>.

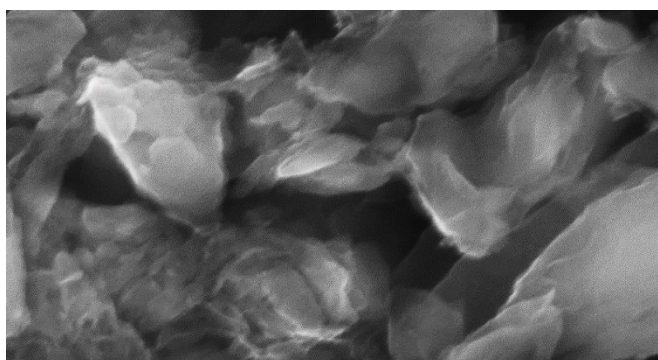
Per quanto riguarda l'applicazione di ossidi di ferro FeOx (come FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) essi sono stati ampiamente impiegati come co-catalizzatori per la fotodegradazione di inquinanti<sup>54,55</sup>, o anche per le reazioni fotoelettrochimiche di *splitting* dell'acqua<sup>56</sup>. Per questa ragione, la preparazione di compositi a base di FeOx e g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> possono effettivamente promuovere adeguatamente le attività fotocatalitiche dando luogo alla formazione di eterogiunzioni che possano garantire un'efficiente separazione dei portatori di carica ed a migliori capacità funzionali.

## Capitolo II

### Sintesi del nitruro di carbonio grafítico e caratterizzazione

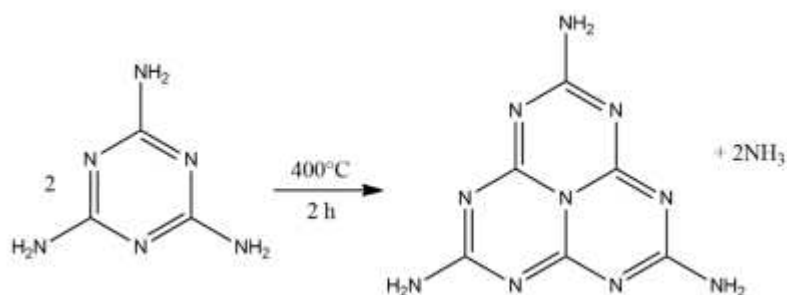
#### II.1. Sintesi termolitica da precursore Melamina, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (M)

Durante questo lavoro di tesi è stato preparato il nitruro di carbonio grafítico ottenuto per semplice trattamento termico utilizzando come precursore la sola Melamina (indicato come g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(M)) permettendo di ottenere una struttura densa e compatta (**Figura 3**)

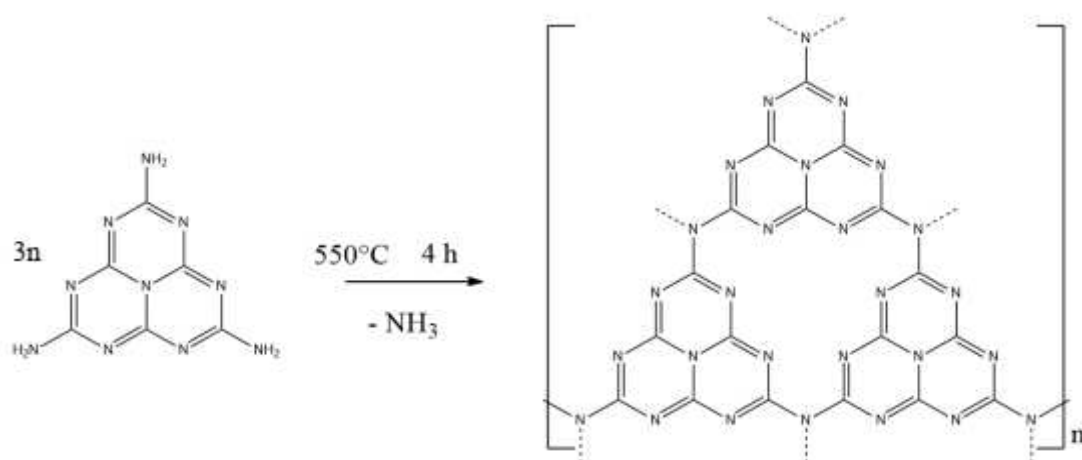


**Figura 3:** Immagine SEM dei grani ottenuti tramite trattamento termico da Melamina

Il trattamento termico è stato eseguito in atmosfera inerte in un forno *Carbolite*, utilizzando una “barchetta” di allumina dotata di coperchio. Quest’ultima, prima di eseguire la sintesi, viene pulita scaldandola fino a 800°C così da rimuovere ogni traccia di possibili inquinanti. Successivamente, in essa vengono posti 2g di Melamina (Sigma-Aldrich) in polvere, distribuiti omogeneamente su tutta la barchetta e infine la si copre con relativo coperchio. Il tutto viene posto in forno in un flusso di Argon pari a circa 2 L/min per 15 minuti, per rimuovere l’ossigeno residuo e tale flusso viene poi mantenuto per tutta la durata del trattamento termico per mantenere la camera costantemente in atmosfera inerte. Si inizia quindi il processo di preriscaldamento utilizzando una rampa di 2°C/min fino a 100°C e la si mantiene per 30 minuti in modo da togliere tutta l’umidità. Successivamente, si imposta quindi una temperatura di set point ( $T_{SP}$ ) di 400°C con una velocità di riscaldamento ( $T_r$ ) di 2°C/min e la si mantiene per 2 ore in modo da permettere la condensazione della melamina in *melem*, secondo la reazione:



Si imposta infine una  $T_{sp}$  di  $550^{\circ}\text{C}$  e la si mantiene per 4 ore al fine di favorire la polimerizzazione del *melem* in nitrato di carbonio grafatico:



Al termine del trattamento termico si lascia raffreddare fino a temperatura ambiente. Le polveri ottenute risultano di colore giallo pallido come si può osservare dall'immagine di **Figura 4**.

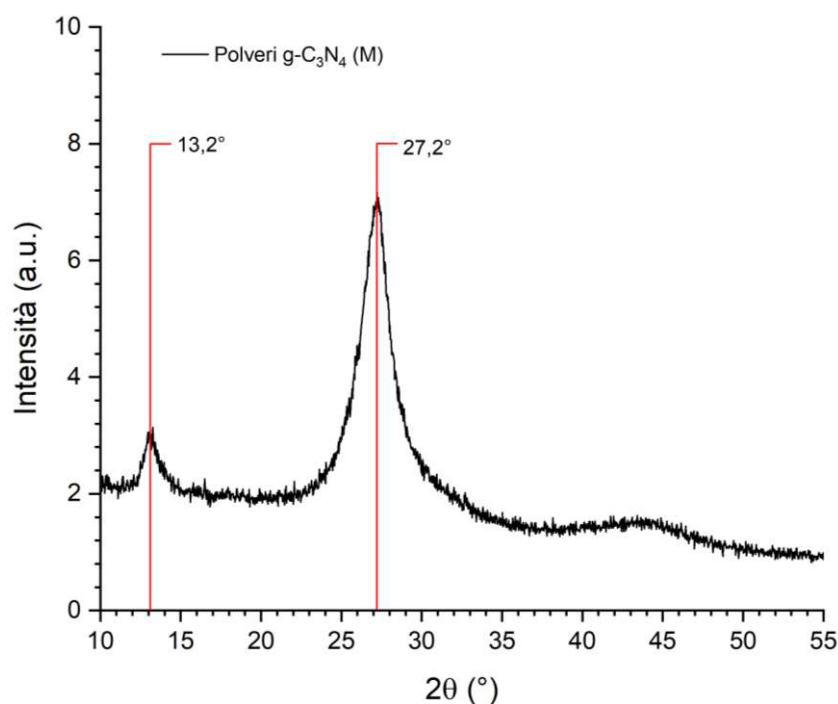


**Figura 4:** Nitrato di carbonio grafatico alla fine del trattamento termico



## II.2. Analisi XRD sulle polveri ottenute

L'analisi della struttura cristallina dei g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sintetizzato è stata condotta mediante XRD analizzando direttamente le polveri ottenute.

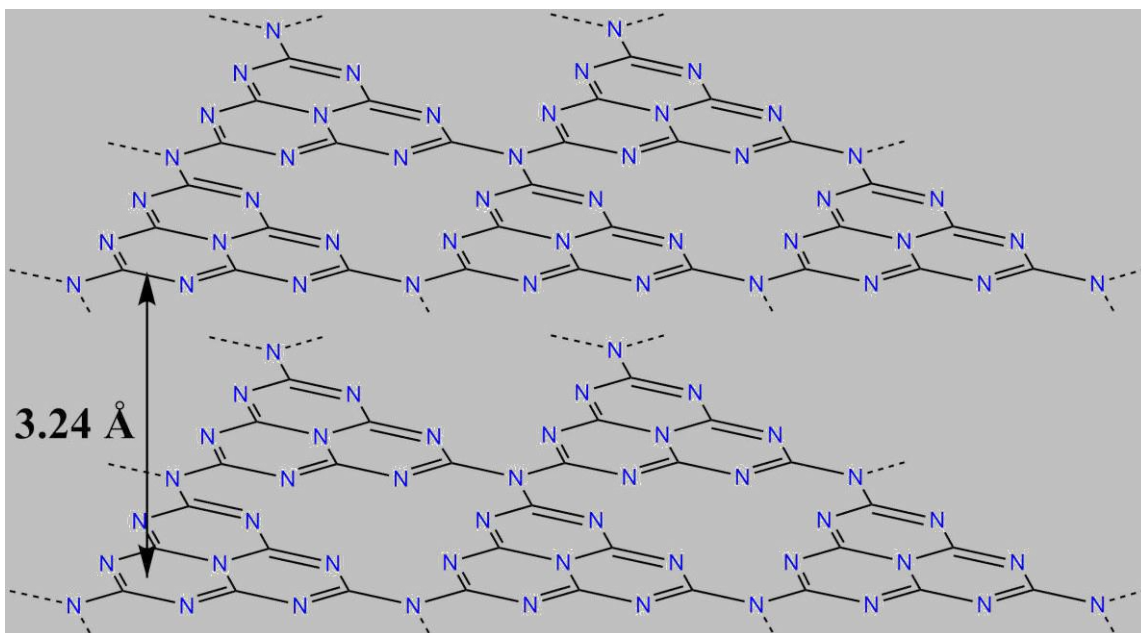


**Figura 5:** Difrattogramma a raggi X delle polveri di g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (M)

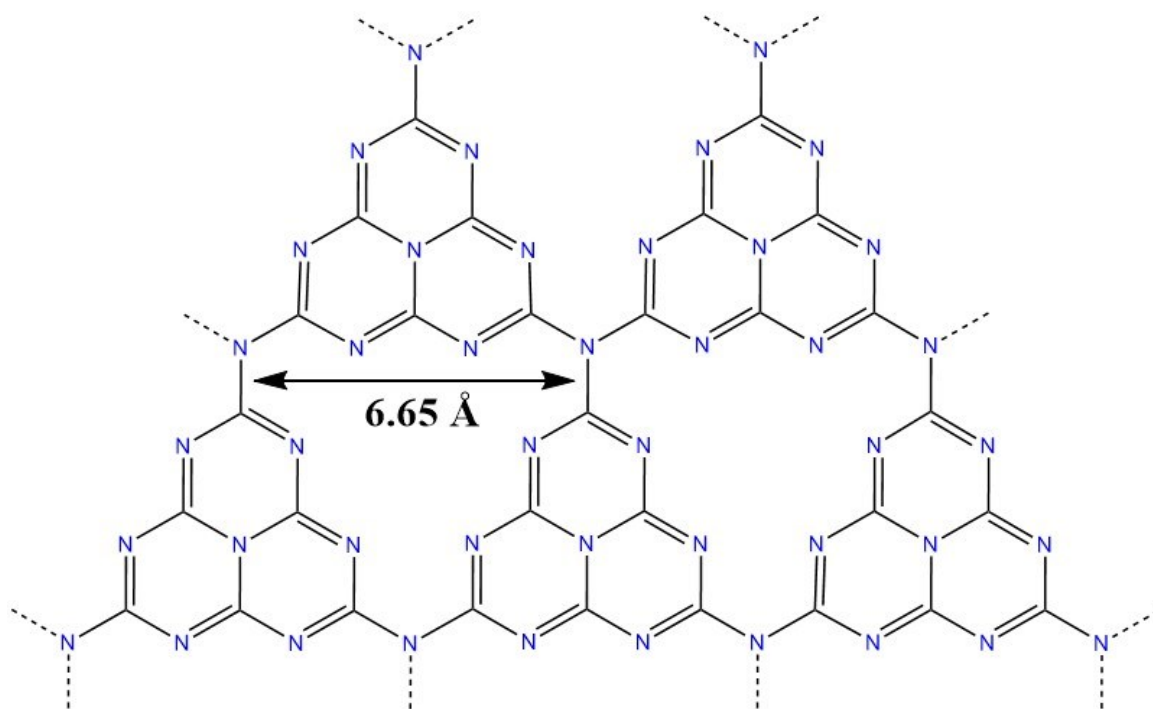
Il diffrattogramma riportato in **Figura 5** evidenzia due riflessi ben distinti:

- $2\theta = 13.2^\circ$  corrispondente al piano (100) attribuito alla distanza in piano tra gli anelli eptazinici con  $d_{hkl} = 0.665$  nm (**Figura 6**)
- $2\theta = 27.2^\circ$  corrispondente al piano (002) attribuito alla distanza interplanare tra i foglietti del nitruro di carbonio grafítico con  $d_{hkl} = 0.324$  nm (**Figura 7**)

L'intensità e la posizione dei due picchi di diffrazione del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, sintetizzato da melamina, sono in buon accordo con i dati presenti in letteratura<sup>9,12</sup>.



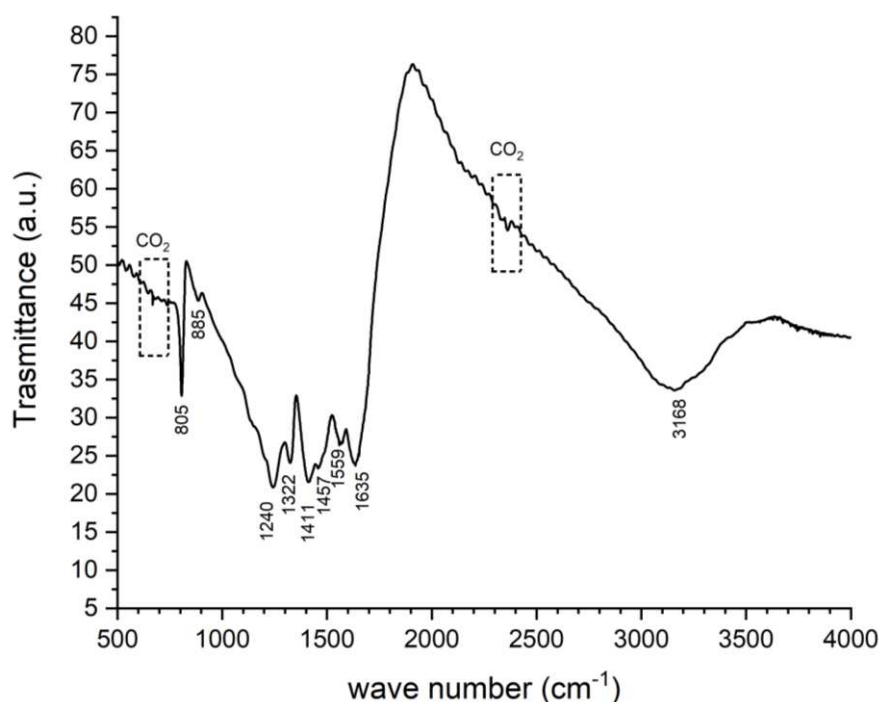
**Figura 6:** Rappresentazione della distanza interplanare tra i foglietti composti da anelli eptazinici che caratterizzano il picco di diffrazione a 13.2°



**Figura 7:** Rappresentazione della distanza tra gli anelli eptazinici che caratterizzano il picco di diffrazione a 27.2°

## II.3. Analisi FT-IR

L'analisi FT-IR è stata eseguita in trasmittanza con lo strumento *Nexus 870 FT-IR* avente risoluzione di  $2\text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 8:** Spettro FT-IR in trasmittanza delle polveri di  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  (M)

Segnale ( $\text{cm}^{-1}$ )	Attribuzione
805	Modi vibrazionali caratteristici degli eterocicli condensati a base di C ed N <sup>57</sup>
885	Deformazione dei legami N-H <sup>58</sup>
1240	Stretching dei legami C-N delle unità eptaziniche <sup>59,60</sup>
1322	
1411	Bending N-H <sup>60</sup>
1457	Stretching C-N degli anelli triciclici aromatici <sup>59,61</sup>
1559	
1635	Bending delle unità -NH <sub>2</sub> coniugate ai gruppi eptazinici <sup>57</sup>
3168	Stretching dei gruppi -NH e/o -NH <sub>2</sub> <sup>59,60</sup>

**Tabella 1:** Tabella delle attribuzioni dei picchi di assorbimento nello spettro FT-IR

Confrontando lo spettro IR riportato in **Figura 8** con gli spettri IR riportati in letteratura<sup>62,63</sup>, le bande ottenute corrispondono alla presenza di nitruro di carbonio grafítico. La presenza dei segnali associati ai gruppi -NH e -NH<sub>2</sub> suggeriscono la presenza di nitruro di carbonio grafítico molto difettuale.

# Capitolo III

## Funzionalizzazione su substrati di FTO

La preparazione di un film g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> su un substrato conduttivo rappresenta una condizione importante per la realizzazione di fotoelettrodi ad elevata efficacia funzionale.

Negli ultimi anni l'utilizzo di FTO come substrato conduttivo ha suscitato graduale interesse per la sua versatilità nel poter essere utilizzato in diverse tecniche di deposizione o fabbricazione di film sottili. Infatti, rispetto ad altri substrati, mantiene le sue proprietà conduttive inalterate anche dopo trattamenti fino a 600–700 °C o superiori, rendendolo il substrato conduttivo più stabile<sup>64,65</sup>.

In letteratura esistono vari approcci per la realizzazione di depositi di g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; tuttavia, è necessario valutare quale sia la strategia migliore per ottenere buona adesione al substrato conduttivo in modo semplice ed efficace che permetta di ottenere di un film stabile ed omogeneo. Le tecniche più diffusamente impiegate si basano su:

- Impiego di strategie basate su *Thermal Vapour Deposition*<sup>66,67</sup>, *Solvothermal Deposition*<sup>68,69</sup> e calcinazione diretta<sup>12,70</sup> che sfruttano la sintesi di g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> in situ a partire dai precursori organici N-rich.
- Deposizione diretta del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> mediante *Spin Coating*<sup>71</sup>, *Spray Coating*<sup>72</sup>
- Deposizione Elettroforetica (EPD)<sup>73</sup> che permette ottenere direttamente i depositi desiderati impiegando condizioni più eco-sostenibili sia dal punto di vista delle sostanze chimiche utilizzate e sia delle condizioni energetiche utilizzate.

In particolare, in questo elaborato di tesi si è deciso di intraprendere una via di deposizione che avesse caratteristiche più simili a queste ultime tecniche indicate.

### III.1. Deposizione di g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> su substrati di FTO

La procedura adottata per la realizzazione di film di nitruro di carbonio grafítico su FTO (*Fluorine-doped Tin Oxide, Sigma-Aldrich*,  $R \approx 7 \Omega/\text{sq}$ ) si basa sulla realizzazione di una sospensione di aggregati di g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> disperse in un solvente che, per semplice decantazione, si depositano sul substrato di FTO. Questa tecnica deriva dopo un processo di ottimizzazione per determinare il metodo di sintesi più idoneo per ottenere un deposito stabile ed omogeneo a base di g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> seguendo approcci sintetici semplici ed a basso costo.

#### 1) Preparazione del substrato di FTO

Le dimensioni dei substrati di FTO utilizzati corrispondono a 2 cm x 1 cm. Per ottenere tali dimensioni si effettuano tagli di lastre più grandi di FTO con la punta di diamante.

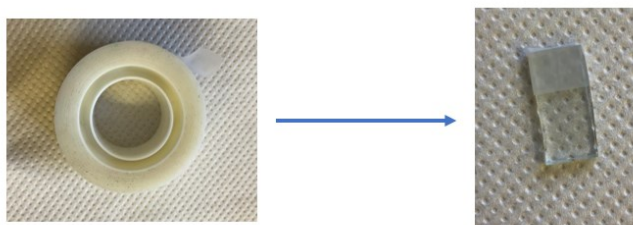
Per garantire una copertura completa e per riuscire a migliorare la riproducibilità della deposizione del film, è necessaria una attenta pulizia del substrato di FTO<sup>74</sup>. La presenza di eventuali impurezze, infatti, può alterare la morfologia locale e lo spessore dei depositi

provocando l'insorgenza di disomogeneità che a sua volta possono influenzare un'efficiente interazione tra  $g-C_3N_4$  e l'FTO.

La procedura di lavaggio degli FTO è stata eseguita nel seguente modo:

- i. Pulizia con carta e detergente per vetri;
- ii. Risciacquo con acqua deionizzata e successiva asciugatura con aria compressa;
- iii. Sonicazione in un bagno di dicloroetano per 10 minuti;
- iv. Risciacquo con acqua deionizzata e asciugatura con aria compressa;
- v. Sonicazione in un bagno di isopropanolo per 10 minuti
- vi. Ultimo risciacquo con acqua deionizzata e asciugatura finale con aria compressa

Una volta puliti i substrati di FTO, si esegue un'azione di protezione di una parte dell'FTO coprendo un'area di 0.8 x 1 cm di substrato come mostrato in **Figura 9** con un film polimerico adesivo. Questo procedimento viene effettuato per fare in modo che questa zona rimanga libera dal deposito in modo tale da rendere più efficiente il contatto elettrico per le successive misure elettrochimiche.



**Figura 9:** Area di 0.8 x 1 cm del substrato coperta con il film polimerico adesivo

## 2) Sospensione di $g-C_3N_4$

Il solvente in cui è stato disperso il nitrato di carbonio grafite è isopropanolo. La scelta di tale solvente deriva da precedenti prove di confronto tra diversi solventi scegliendo quello che mostrava le migliori proprietà nel mantenere inalterata l'integrità del nastro

Solvente	Facilità di rimozione	Integrità nastro	Residui rimanenti dopo rimozione
Acqua	NO	SI	SI
Acetone	SI	NO	NO
i-PrOH	SI	SI	NO
Toluene	SI	NO	NO

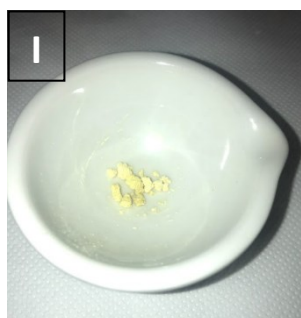
**Tabella 2:** Risultati test con diversi solventi a contatto con il film polimerico adesivo adesivo e permettere la rimozione dello stesso senza danneggiare il deposito di  $g-C_3N_4$ . I solventi testati e i risultati sono schematizzati in **Tabella 2**.

Prima di realizzare la soluzione colloidale in isopropanolo(i-PrOH) si è proceduto con la macinazione delle polveri e la successiva sonicazione della sospensione al fine di ottenere una consistente riduzione delle dimensioni dei grani di  $g-C_3N_4$ , minimizzando così i fenomeni di aggregazione con conseguente maggior controllo e riproducibilità nella formazione del deposito stesso.

Al fine di ottenere un film omogeneo che garantisca una buona copertura su tutto lo strato conduttivo di FTO la concentrazione della sospensione è stata opportunamente ottimizzata e è stato scelto un rapporto massa( $g-C_3N_4$ )/volume( $i-PrOH$ ) pari a  $2mg/mL$ .

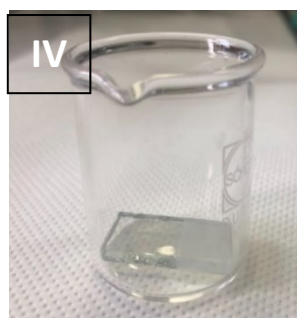
Sulla base di tali premesse, è stata realizzata una sospensione di  $g-C_3N_4$  in  $i$ -propil alcol seguendo la seguente procedura:

- I. Porre in un mortaio 40mg di  $g-C_3N_4$  e macinarli finemente;
- II. Trasferire il  $g-C_3N_4$  macinato in una beuta contenente 20 mL di isopropanolo;
- III. Sonicare la sospensione per un'ora.



### 3) Realizzazione del film di $g-C_3N_4$

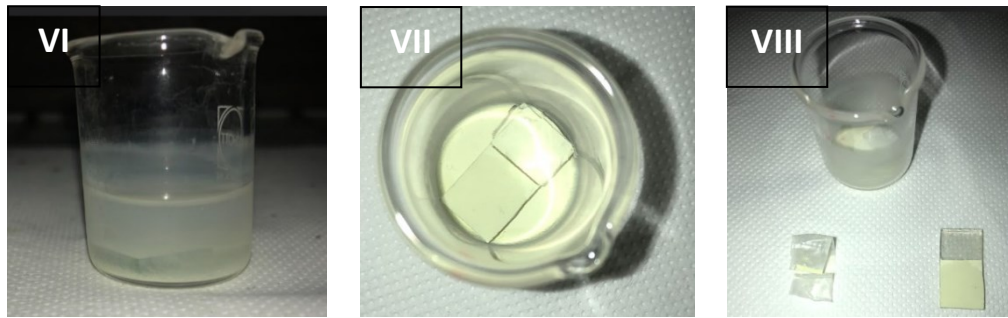
Per la realizzazione del deposito si prelevano 8 mL di sospensione e si trasferiscono in un becher da 15 mL in cui è stato posizionato il substrato di FTO esponendo il lato conduttivo verso l'alto (IV e V). La scelta del becher deriva dalla necessità di utilizzare la minore quantità di sospensione- possibile per realizzare il film di nitruro di carbonio.



Trasferimento di 8 ml di sospensione



In seguito, si lascia il becher a riposare sotto cappa coperto con un vetrino da orologio. Dopo circa 24 ore sarà evidente la formazione del deposito di  $g-C_3N_4$  sul vetrino di FTO (VI), si procede quindi ad estrarre delicatamente il solvente rimasto con pipetta Pasteur (VII), si toglie lo il film adesivo e si lascia l'FTO a seccare all'aria per 5 minuti in modo tale da far evaporare completamente il solvente rimasto (VIII).

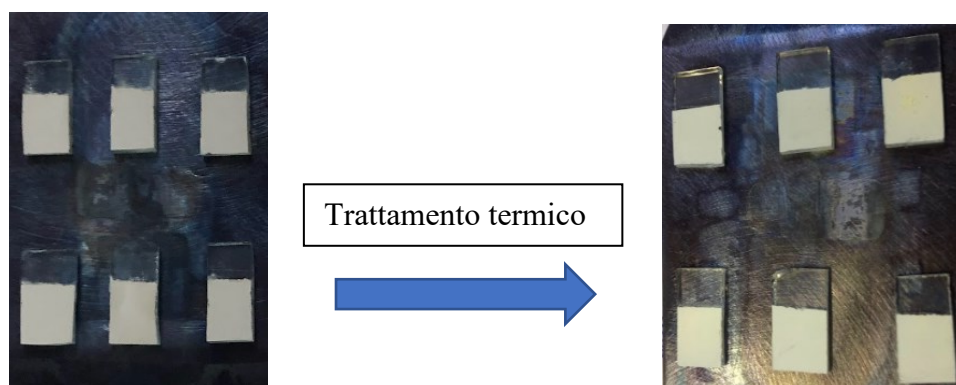


#### 4) Trattamento termico post-deposizione

Al termine della deposizione per decantazione il film ottenuto si presentava meccanicamente poco stabile e con una limitata adesione al substrato, per cui si è ritenuto opportuno eseguire un trattamento termico al fine di rendere il deposito più stabile e adeso al substrato di FTO. Il trattamento termico eseguito<sup>75</sup> consente di promuovere ulteriormente la condensazione e ridurre la quantità di difetti, migliorando compattezza e stabilità dei depositi. Le condizioni del trattamento termico sono riportate in **Tabella 3**.

Condizionamento camera	$T_{SP}$	Rampa di riscaldamento	Atmosfera	Durata trattamento termico
I) Flusso di Argon per 15 minuti  II) Riscaldamento camera a 30°C	500°C	3°C/min	Argon, flusso continuo di 2 l/min	2 ore e 30 minuti

**Tabella 3:** Condizioni operative del trattamento termico adoperate



#### 5) Funzionalizzazione dei depositi tramite *RF-Sputtering*

Per migliorare le prestazioni fotocatalitiche, si è deciso di funzionalizzare il deposito con nanoparticelle di ossidi di Co e Fe tramite *Sputtering* a radiofrequenze. Grazie alle peculiari condizioni di reazione è infatti possibile depositare delle nanoparticelle di ossidi o metalli che manifestano proprietà e caratteristiche innovative, non ottenibili tramite le



metodologie di sintesi convenzionali<sup>76</sup>. In particolare, sono state realizzate 3 serie di campioni come descritto in **Tabella 4**.

Al termine delle deposizioni via RF-*Sputtering* i campioni sono stati trattati termicamente una seconda volta con la stessa procedura impiegata nel primo trattamento, in modo favorire un intimo contatto tra tutti i componenti.

SERIE	RF-Sputtering	Composizione deposito	N° trattamenti termici	Nome
1°	NO	FTO + gC <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	2	FTO_M
2°	SI, Target Co metallico	FTO + g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> + CoOx	2	FTO_MCo
3°	SI, Target ossido misto Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FTO + g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> + CoOx + FeOx	2	FTO_MCoFe

**Tabella 4:** Serie di campioni su FTO. La lettera M sta ad indicare che il nitrato di carbonio ottenuto proviene dal precursore Melamina

Le 3 serie di campioni sono state sottoposte sia ad un'attenta procedura di caratterizzazione composizionale, morfologica e strutturale che ad una serie di test funzionali per testarne l'efficacia in processi OER foto-assistiti in funzione delle diverse caratteristiche che definiscono i sistemi preparati.

Le condizioni sperimentali adottate per l'RF-*Sputtering* sono le seguenti:

Purezza e specifiche dei target	Co, Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> +Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : BALTEC AG, 99.99%, diametro = 2 in., spessore = 0.1 mm
Temperatura e Pressione	60°C, 0.3mbar
Frequenza RF	13.56 MHz
Potenza RF	20 Watt
Flusso Ar	10 sccm
Tempo di deposizione	180 min Target Co metallico, 195 min Target ossido misto Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Distanza interelettrodica	6 cm

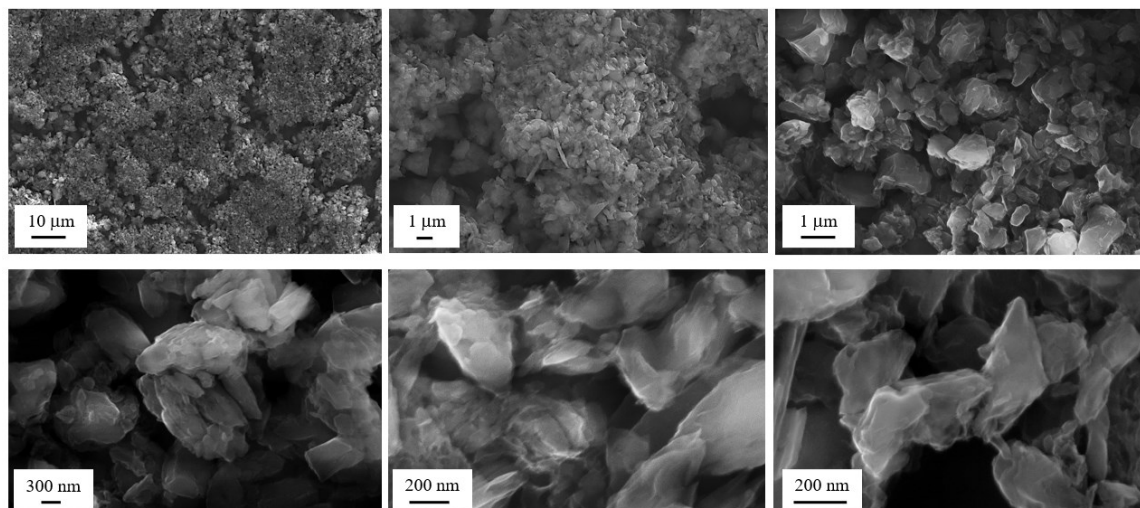
**Tabella 5:** condizioni sperimentali adottate per l'RF-*Sputtering* per la funzionalizzazione con metalli dei depositi di nitrato di carbonio.



## III.2. Caratterizzazione campioni FTO supportati

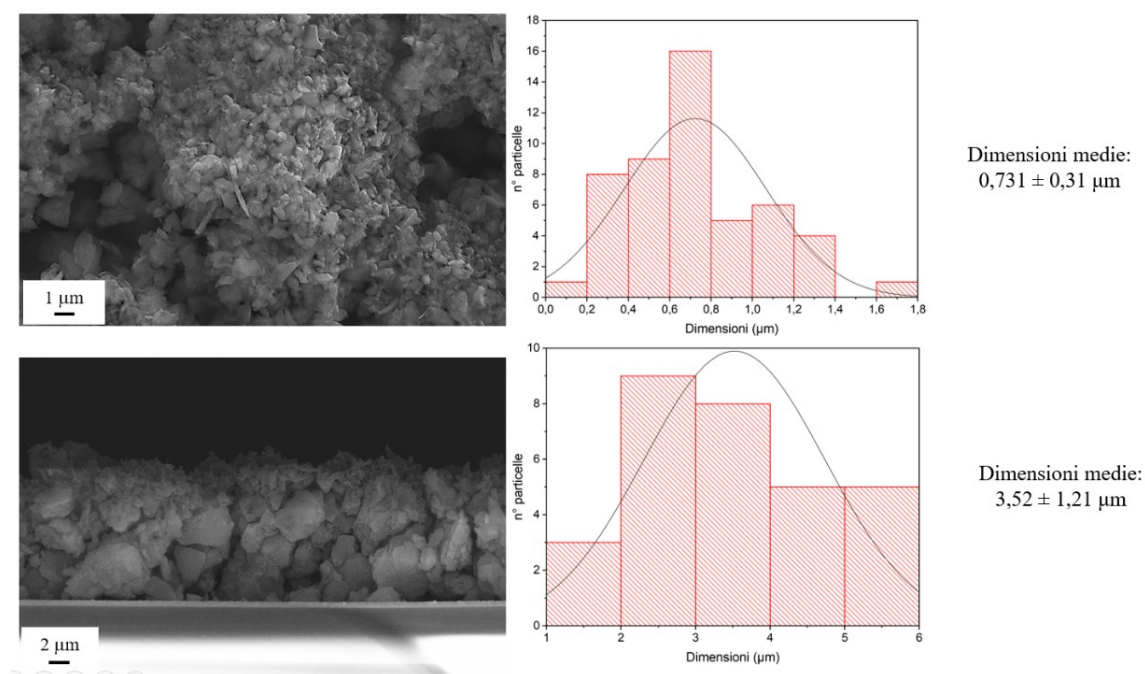
### III.2.1. Analisi SEM

Per avere una caratterizzazione morfologica dei depositi preparati su FTO sono state eseguite delle analisi SEM.



**Figura 10:** Immagini SEM relative al campione FTO\_M in cui è presente il solo deposito di g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> su FTO in diversi ingrandimenti.

Prima di tutto sono state raccolte le immagini del solo nitruro di carbonio grafítico su FTO per osservare quale fosse la morfologia del deposito. Dalle immagini riportate in **Figura 10** si osserva che il deposito è composto da grani a diversa dimensionalità i quali ricoprono in modo omogeneo il substrato di FTO.

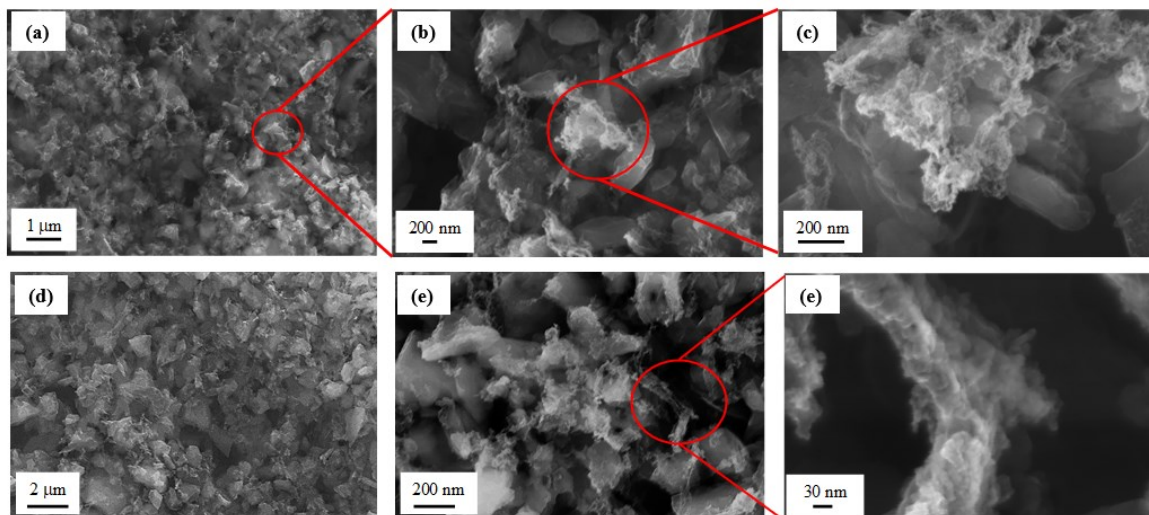


**Figura 11:** Distribuzione dimensionale dei grani in superficie e in sezione

Per analizzare in dettaglio la distribuzione dimensionale dei grani si possono confrontare, come in **Figura 11**, le immagini in sezione con quelle in piano, dal quale si evince come le dimensioni delle particelle siano maggiori verso lo strato conduttivo e di più ridotte in superficie.

Questo è dovuto alle caratteristiche del processo di deposizione che derivando da un processo di decantazione porta ad avere i grani più grandi si depositano prima di quelli più piccoli. Dall'immagine in sezione si evince che lo spessore dei depositi ottenuti è di circa 13  $\mu\text{m}$  e non mostrano un elevato impaccamento. Ciò lascia supporre che durante le prove PEC la soluzione sia in grado di percolare all'interno del deposito favorendo così il contatto con i siti attivi dei sistemi ottenuti.

D'altro canto, le immagini dei campioni funzionalizzati depositati evidenziano la presenza di aggregati globulari, ben distribuiti in tutta la superficie della matrice ospitante di nitruro di carbonio, che possono essere attribuiti agli ossidi dei metalli depositati via *Sputtering* (**Figura 12**).



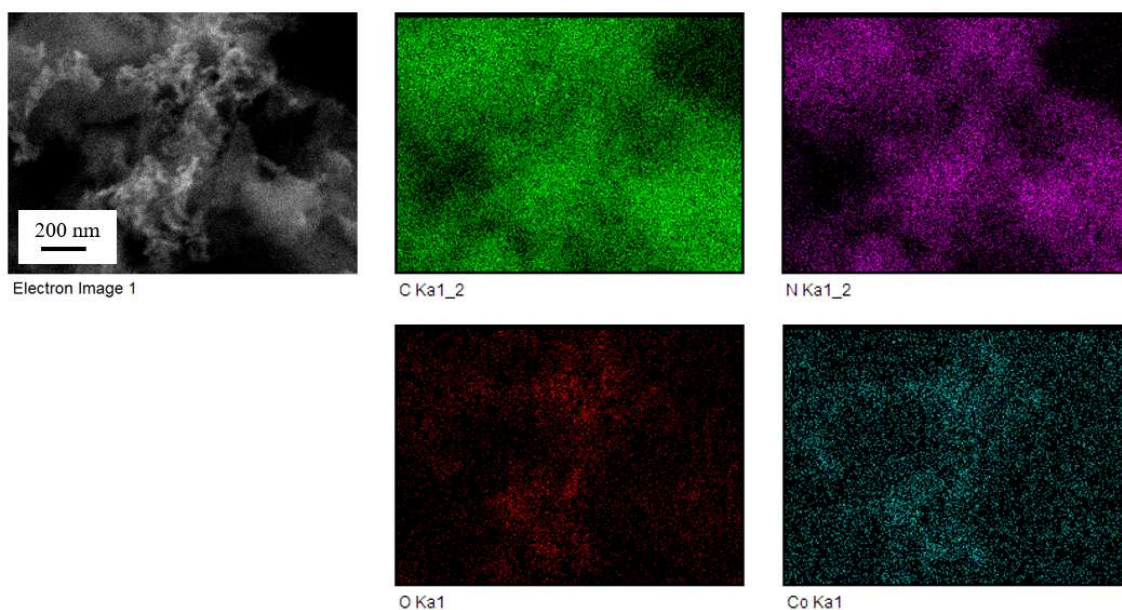
**Figura 12:** Confronto delle immagini SEM raccolte a diversi ingrandimenti per il campione FTO\_MCo (a,b,c) e FTO\_MCoFe (d,e,f)

### III.2.2. Analisi EDXS

Le analisi EDXS sono state effettuate al fine di ottenere una descrizione riguardo alla distribuzione dei materiali funzionalizzanti sulla matrice ospitante di  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ .

Le analisi in plane riportate in **Figura 13** relative alle misure EDXS condotte sul campione FTO\_MCo, confermano che gli aggregati globulari osservati nelle immagini SEM sono riconducibili alla formazione di ossidi di Co sui grani del sottostante deposito di  $\text{g-C}_3\text{N}_4$

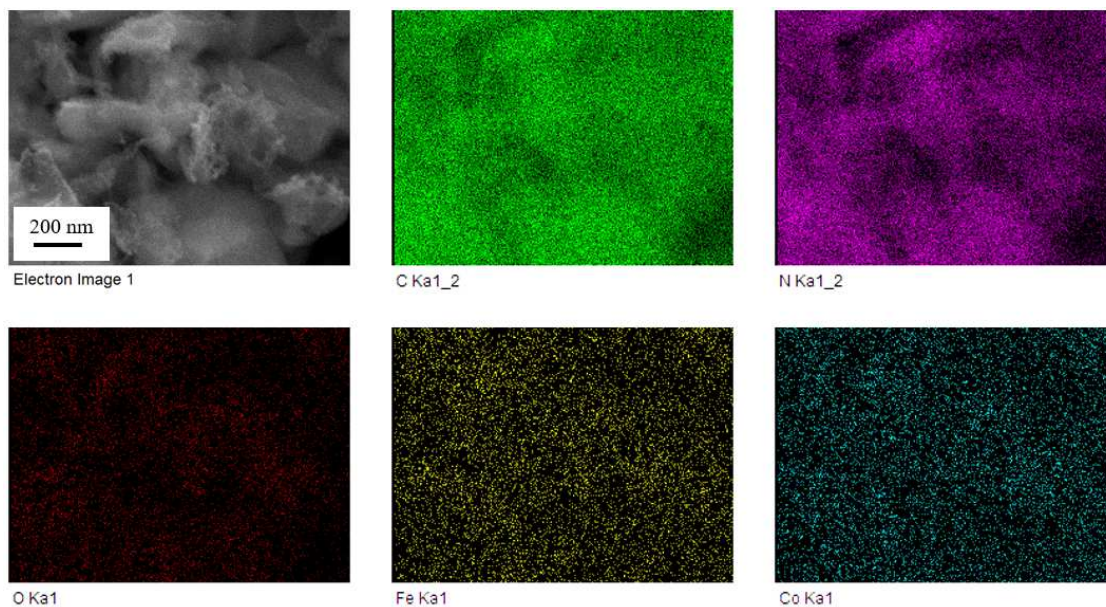




**Figura 13:** Immagini EDXS campione FTO\_MCo, con i corrispondenti segnali degli elementi

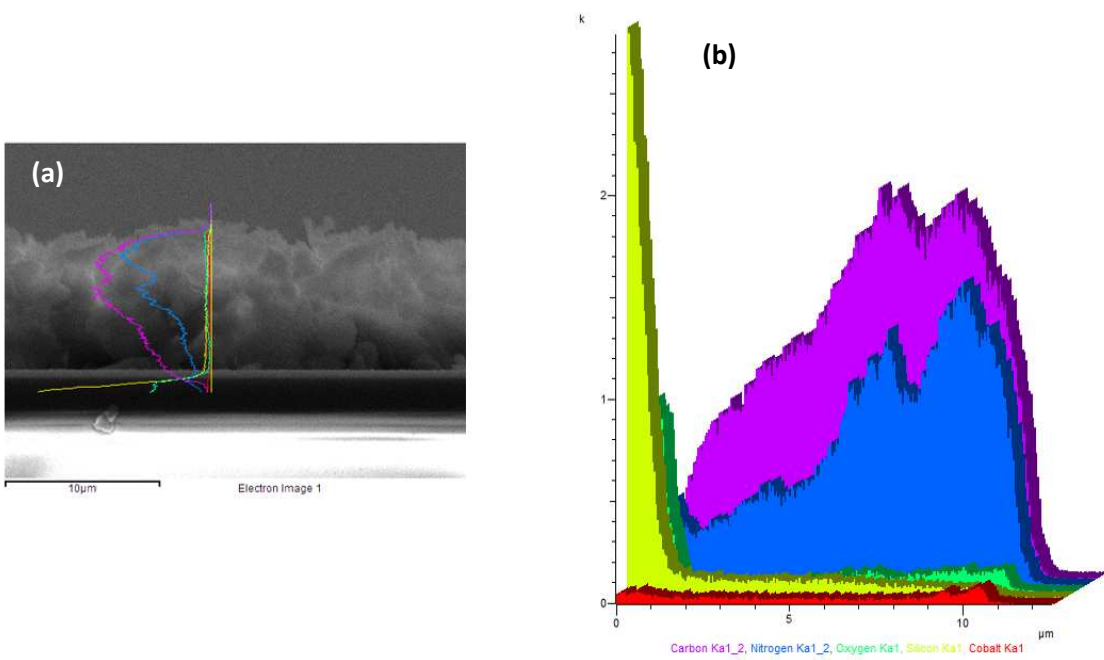
Osservando invece le corrispondenti analisi effettuate in sezione sul medesimo campione (**Figura 15a e 15b**) si può desumere che la funzionalizzazione con ossidi di cobalto interessa per la maggior parte i primi strati superficiali del deposito di FTO\_MCo.

Le stesse considerazioni possono essere fatte per l'analisi EDXS del campione FTO\_MCoFe (**Figura 14**) su cui, anche se in modo meno evidente, si notano gli stessi andamenti di distribuzione dei metalli depositati.

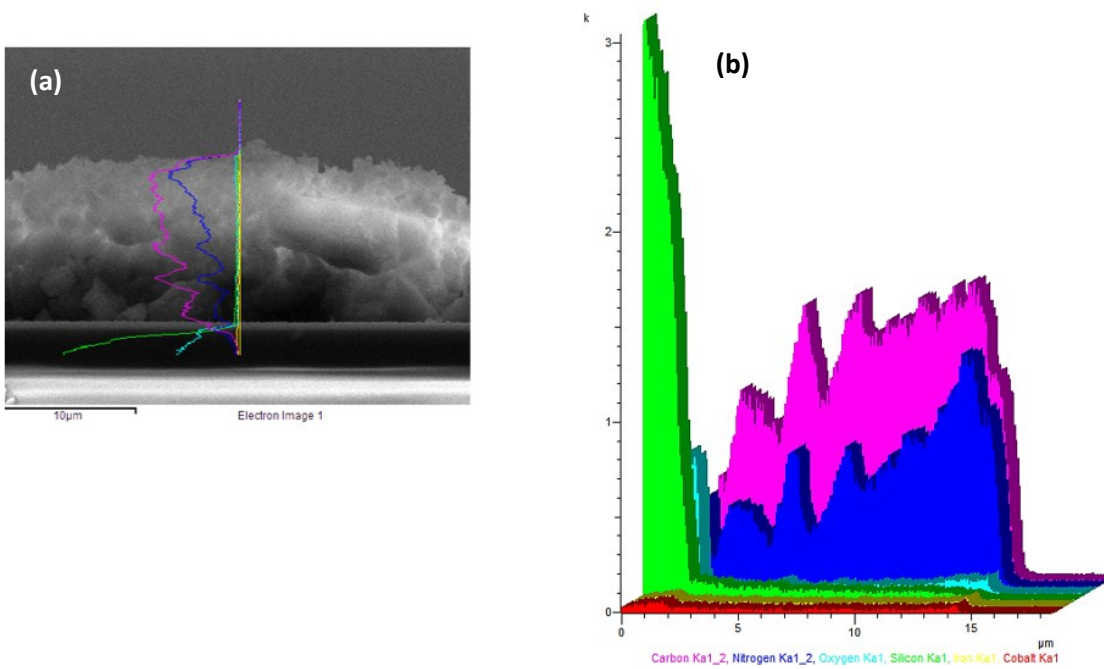


**Figura 14:** Immagini EDXS campione FTO\_MCoFe con i corrispondenti segnali degli elementi

Osservando i dati EDXS raccolti per il campione FTO\_MCoFe riportati nelle **Figure 16a e 16b**, si può affermare che gli aggregati ossidi siano ben dispersi sul deposito di nitrato di carbonio sottostante e che, anche in questo caso, come confermano le analisi raccolte in sezione, la funzionalizzazione via RF-Sputtering con ossidi misti di Co ed Fe interessa per lo più gli strati più esterni del deposito di g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.



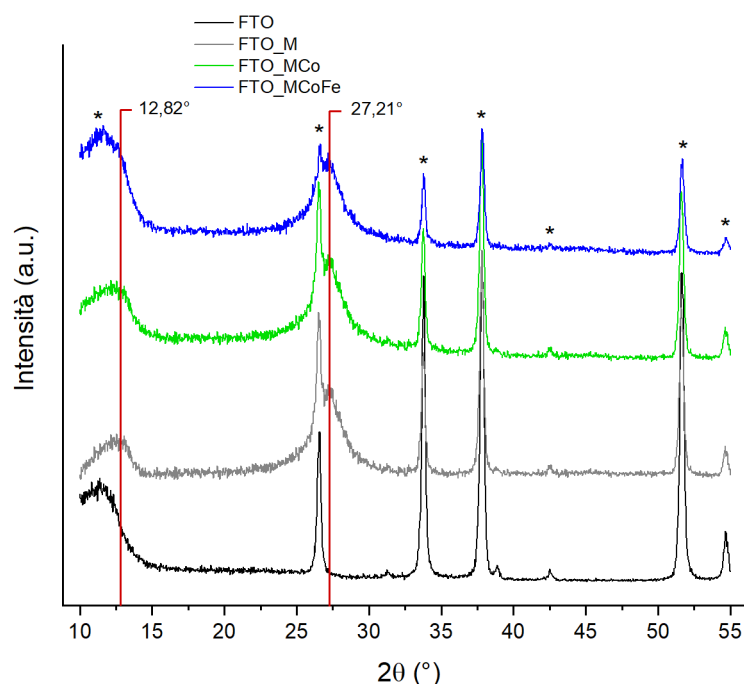
**Figura 15:** Risultato segnali EDXS in sezione per il campione FTO\_MCo



**Figura 16:** Risultato dei segnali EDXS in sezione per il campione FTO\_MCoFe

### III.2.3. Analisi XRD

Su tutti i campioni preparati sono state effettuate analisi XRD per valutare le caratteristiche strutturali dei sistemi ottenuti.



**Figura 17:** Difrattogramma a raggi X degli FTO funzionalizzati

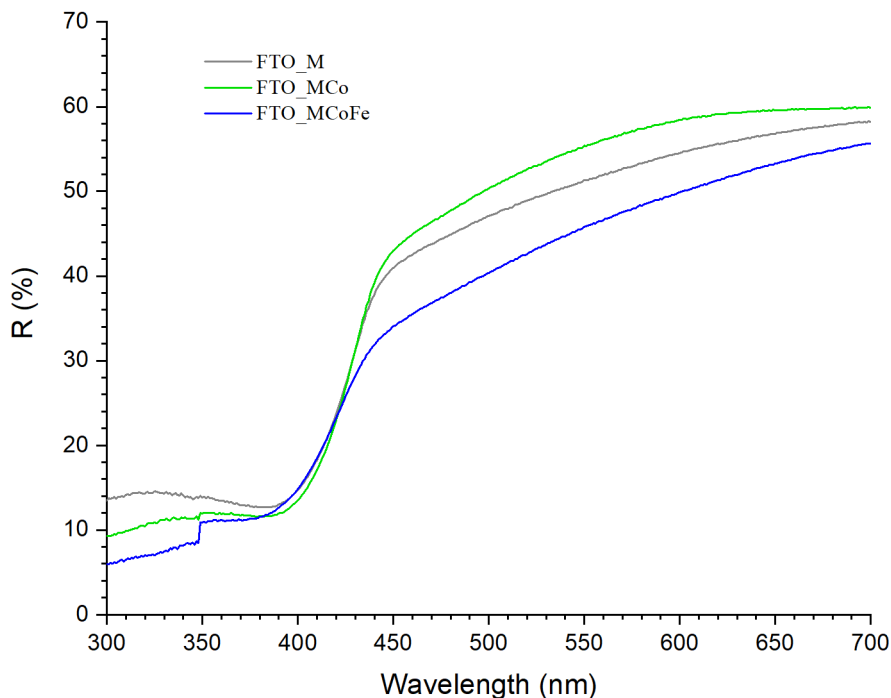
Gli spettri XRD sono stati raccolti ad angolo radente per cercare di minimizzare i riflessi cristallini dello strato conduttivo dell'FTO e per massimizzare i riflessi del deposito.

In **Figura 17** sono riportati i diffrattogrammi relativi alla serie di campioni preparati su FTO in cui segnali a  $12,5^\circ$ ,  $26,6^\circ$ ,  $31,3^\circ$ ,  $33,8^\circ$ ,  $37,8^\circ$ ,  $38,9^\circ$ ,  $42,5^\circ$ ,  $51,6^\circ$  e  $54,7^\circ$  derivano dal substrato<sup>77</sup>. mentre la spalla che si osserva a  $27,2^\circ$  corrisponde al uno dei riflessi relativi al deposito di  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  e già osservato nello spettro XRD delle polveri. Al contrario il riflesso osservato per le sole polveri presente a  $12,95^\circ$  è in parte sovrapposto al riflesso dell'FTO a  $12,5^\circ$  e quindi non osservabile distintamente.

Infine, i campioni contenenti i metalli (FTO\_MCo e FTO\_MCoFe) depositati via RF-*Sputtering* non presentano alcun riflesso aggiuntivo e/o variazioni del riflesso a  $27,2^\circ$  a conferma del fatto che il processo di *Sputtering* non solo non altera in alcun modo il deposito sottostante ma che i funzionalizzati, in accordo con i dati SEM, sono altamente dispersi e in bassa concentrazione.

### III.2.4. Analisi UV-Vis DRS

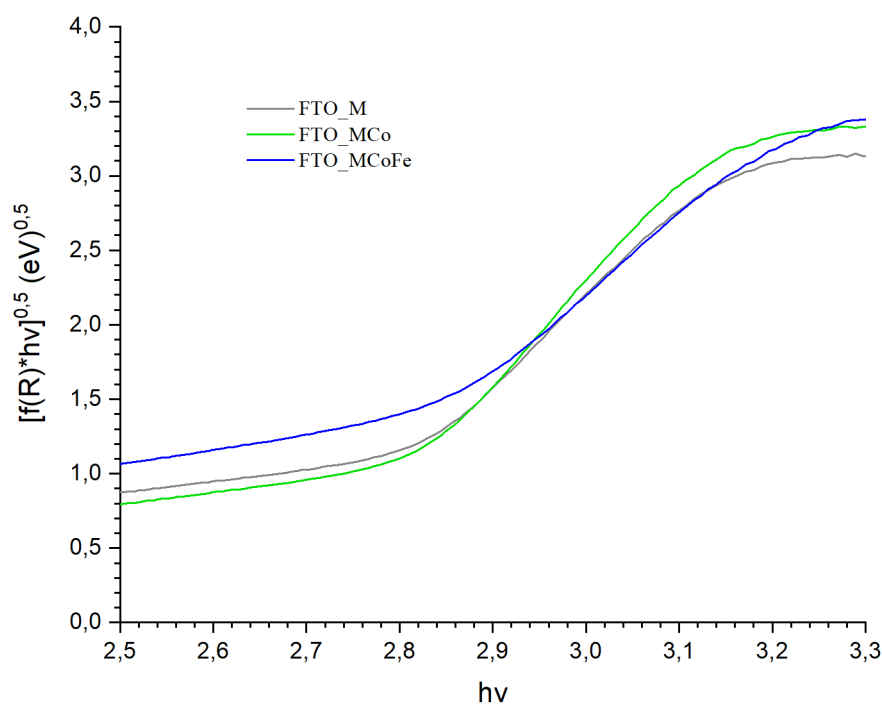
Per comprendere meglio i fenomeni di assorbimento della luce da parte dei sistemi nanocompositi di nitruro di carbonio essi sono stati sottoposti all'analisi UV-Vis in riflettanza diffusa (UV-Vis DRS).



**Figura 18:** Spettri in riflettanza diffusa in percentuale di tutti della terna di campioni analizzati

A partire dagli spettri riportati in **Figura 18** è stato calcolato il *band gap* secondo la trattazione matematica di Kubelka-Munk ottenendo così i rispettivi Tauc plot riportati in **Figura 19**. La trattazione prevede la trasformazione della riflettanza in  $[f(R) \cdot hv]^n$  utilizzando come coefficiente  $n$  il valore  $\frac{1}{2}$  dal momento che l'assorbimento di un fotone coinvolge transizioni indirette ma permesse<sup>78,79</sup>.

Secondo i dati disponibili in letteratura<sup>80,81</sup> il band gap del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> è essere compreso tra i 2.6-2.8 eV, in funzione delle particolari condizioni di sintesi utilizzate, dei precursori impiegati e la presenza di eventuali elementi dopanti nella matrice<sup>82,83</sup>.



**Figura 19:** Ottenimento del band gap energetico tramite estrapolazione dei Tauc plot per ogni tipologia di campione

I valori di band gap ottenuti dai Tauc plot sono riportati in **Tabella 6** e, come si può notare, sono molti simili tra loro indipendentemente dalla presenza degli agenti funzionalizzanti, a dimostrazione del fatto che quest'ultimi hanno pochissima influenza riguardo al *band gap* dei nanocompositi rispetto a quello del deposito caratterizzato dal solo g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Campione	Band gap (eV)
FTO_M	2.64
FTO_MCo	2.67
FTO_MCoFe	2.66

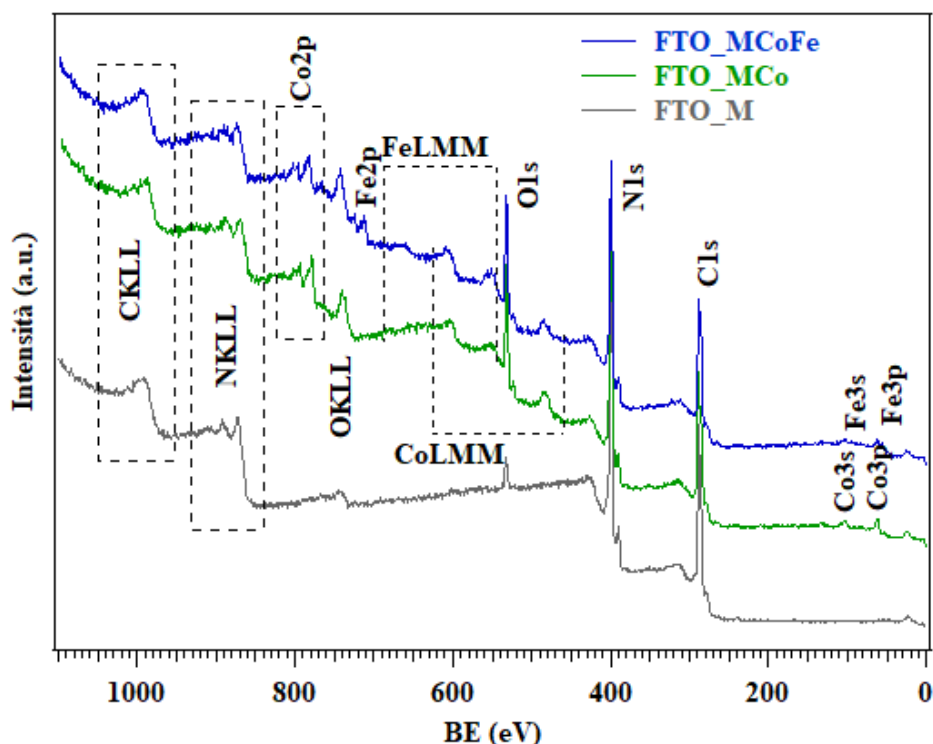
**Tabella 6:** Valori del band gap calcolato tramite estrapolazione della pendenza dei Tauc plot

Il valore di band ricavato medio corrisponde a circa 2.65 eV il quale permette al nitrato di carbonio sintetizzato di assorbire una luce con una lunghezza d'onda fino a 450 nm consentendogli di assorbire una sostanziale porzione di luce visibile<sup>15,84</sup>

### III.2.5. Analisi XPS

Per valutare in dettaglio la composizione chimica di superficie dei sistemi ottenuti sono state effettuate dettagliate analisi di spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS). Un primo sguardo agli spettri ad ampia scansione riportati in **Figura 20** consente di osservare la presenza dei picchi fotoelettronici relativi a carbonio ed azoto, così come quelli di cobalto e ferro per i campioni funzionalizzati; mentre la mancanza di segnali dello stagno conferma una copertura completa del substrato FTO sottostante in accordo con le analisi SEM





**Figura 20:** Survey XPS dei campioni FTO supportati analizzati

Dalla procedura di fitting delle analisi XPS dei picchi ad alta risoluzione è stato ottenuto un'analisi composizionale quantitativa riguardante i campioni analizzati in cui dettaglio è riportato in **Tabella 7**. Un'attenta analisi di questi dati consente di osservare un aumento del contenuto di ossigeno passando dal nitrato di carbonio puro (FTO\_M) ai campioni funzionalizzati ed allo stesso tempo evidenzia che i metalli funzionalizzanti Co e CoFe sono presenti nelle loro forme ossidate (vedere dati successivi). Il rapporto atomico medio N/C di 1,20 è leggermente inferiore al valore atteso per il g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> stechiometrico (1,33), il quale suggerisce la presenza di vacanze di azoto. Per confermare ulteriormente la presenza di difetti superficiali di azoto, sono stati registrati i picchi fotoelettronici C1s e N1s sono stati opportunamente fittati nelle loro diverse componenti.

Campione	At. % ratio						
	N/C	O/N	Co/N	Fe/N	Co/Fe	O/Co	O/Fe
FTO_M	1.3	0.1	-	-	-	-	-
FTO_MCo	1.2	0.3	0.1	-	-	3.5	-
FTO_MCoFe	1.1	0.3	0.1	0.1	1.7	4.7	7.9

**Tabella 7:** Dati quantitativi ottenuti dalle analisi XPS di superficie dei campioni target. Il calcolo è stato eseguito escludendo la componente avventizia (carbonio derivante dall'assorbimento di carbonio atmosferico dovuto a precedenti manipolazioni) del carbonio



## Analisi de picchi Fotoelettronici C1s

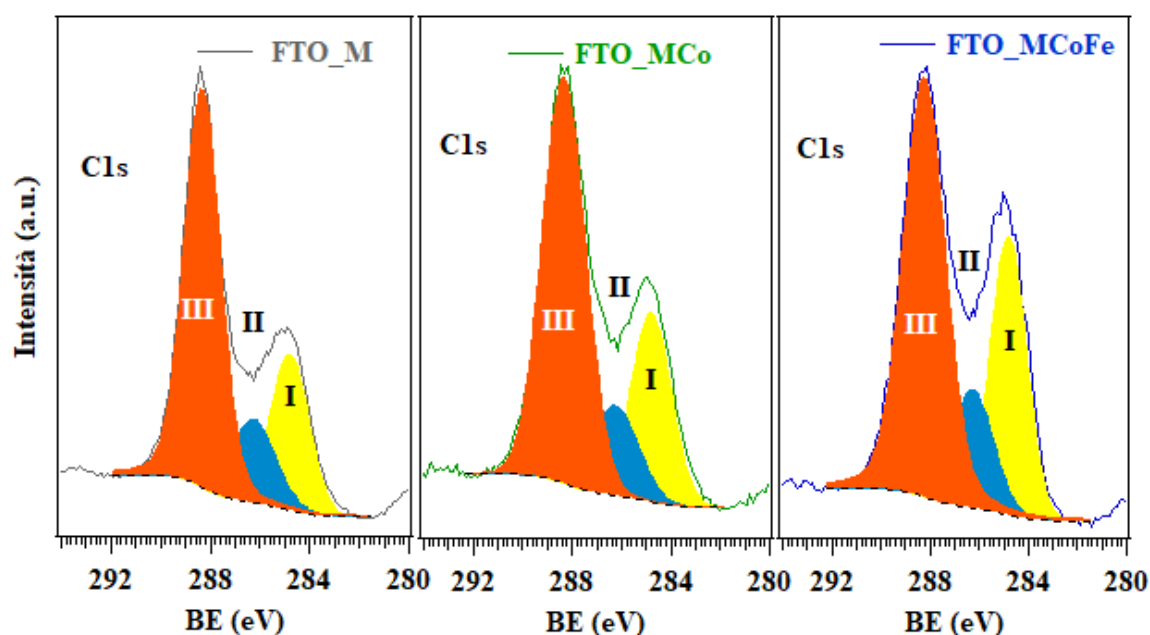


Figura 21: Picchi fotoelettronici superficiali C1s

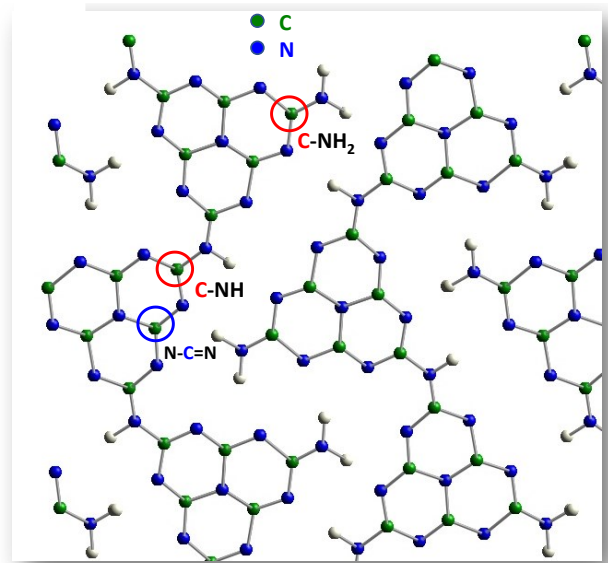
Campione	Rapporto At. %		
	I	II	III
FTO_M	23.2	15.4	61.4
FTO_MCo	25.4	15.1	59.5
FTO_MCoFe	28.9	14.7	56.4

Tabella 8: Dati quantitativi ottenuti dalle analisi XPS dei soli fotopicchi che riguardano il C1s

Come si può osservare in **Figura 21** (confrontare anche la **Tabella 8**), indipendentemente dalle condizioni di trattamento adottate, tre componenti distinte contribuiscono al segnale C1s complessivo, sono le seguenti:

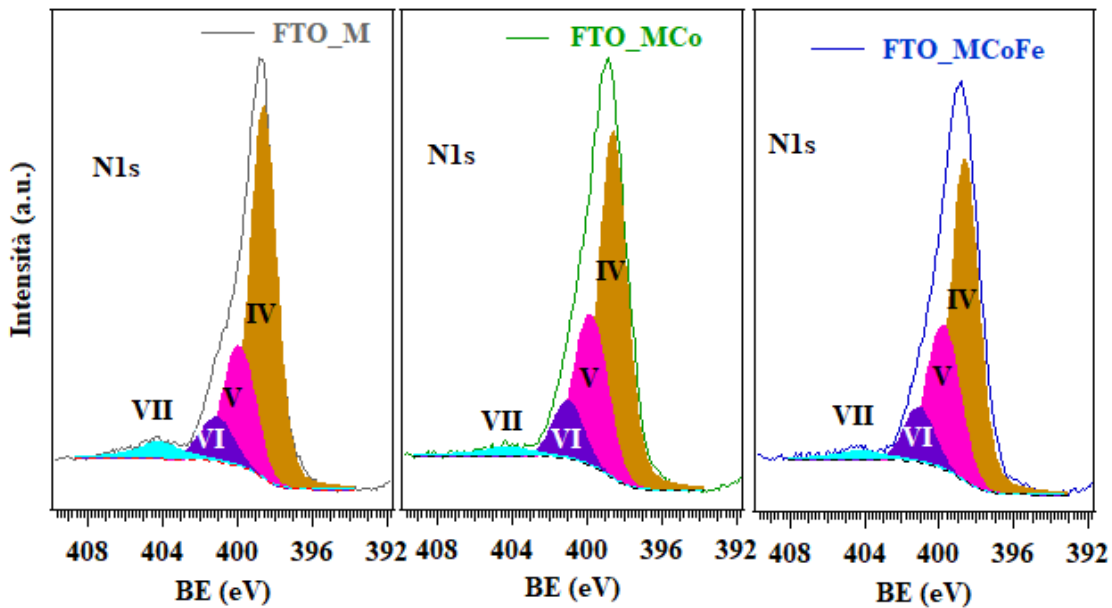
- I. Carbonio avventizio proveniente dall'esposizione all'aria / manipolazione del campione prima dell'analisi (BE = 284,8 eV)<sup>71,85</sup>;
- II. Specie C-NH<sub>x</sub> (x = 1, 2) situata alle estremità dell'anello eptazinico di g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (BE = 286,2 eV)<sup>86,87</sup>;
- III. Specie N-C=N che costituiscono gli anelli aromatici del nitruro di carbonio, costituiscono il contributo predominante del segnale C1s complessivo (media BE = 288,3 eV)<sup>85,87,88</sup>. Diversamente da altri studi di letteratura<sup>70</sup>, non è stato possibile identificare chiaramente alcuna banda apprezzabile legata alla presenza del legame C-O.

È interessante notare come la componente **II** vada incontro ad un leggero aumento passando dal g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> puro ai campioni funzionalizzati, suggerendo un aumento di specie C-NH<sub>x</sub> (x = 1, 2) con conseguente aumento di difetti nella matrice cristallina del nitruro di carbonio.



**Figura 22:** Rappresentazione dei diversi tipi di carbonio con diverso intorno chimico

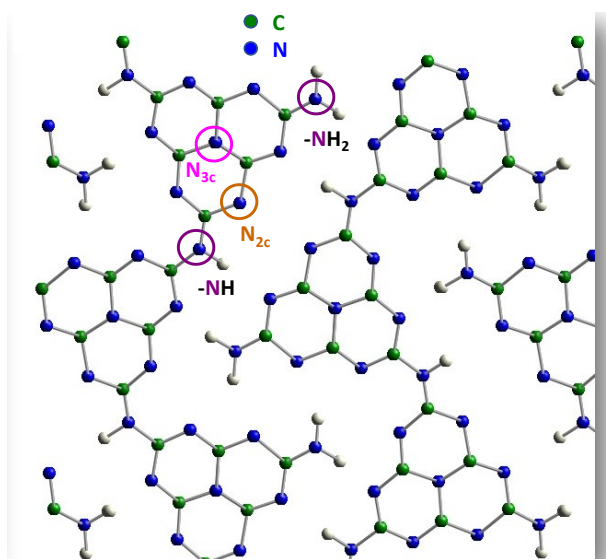
### Analisi del picco Fotoelettronico N1s



**Figura 23:** Picchi fotoelettronici N1s

Campione	Rapporto At. %			
	IV	V	VI	VII
FTO_M	63,2	22,3	8,6	5,9
FTO_MCo	59,3	27,5	9,5	3,7
FTO_MCoFe	58,7	27,9	9,7	3,7

**Tabella 9:** Dati quantitativi ottenuti dalle analisi XPS dei soli fotocicchi che riguardano il N1s



**Figura 24:** Rappresentazione dei diversi tipi di azoto con diverso intorno chimico

Come mostrato in **Figura 23**, per tutti i campioni si osservano quattro componenti che contribuiscono al segnale N1s che possono essere così attribuite (vedere **Figura 24**):

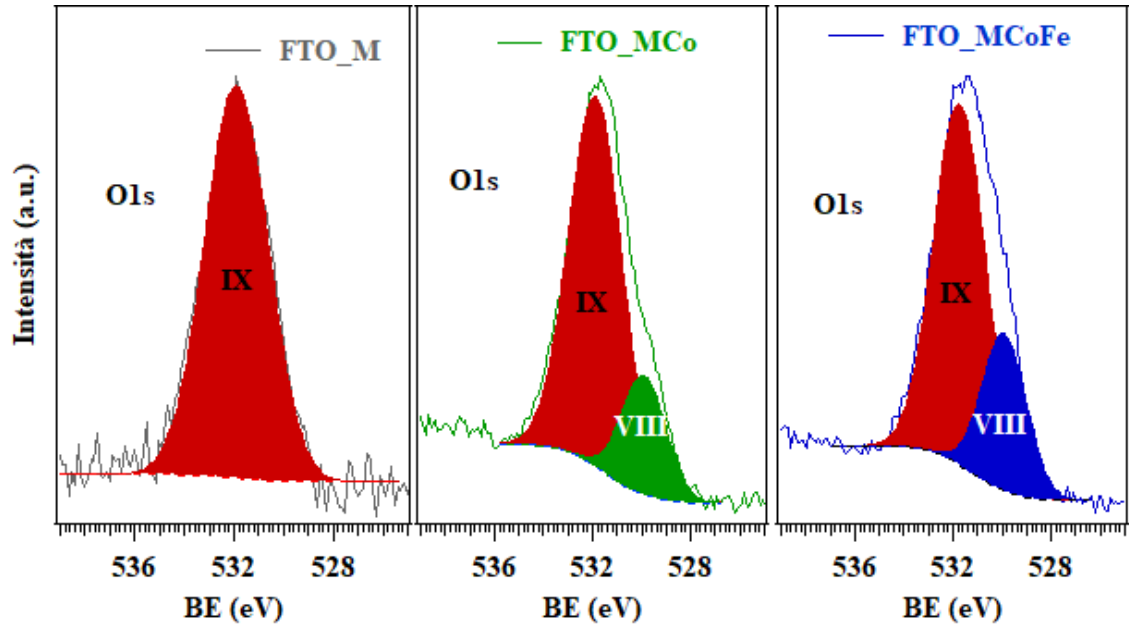
- IV. componente derivante dai centri azotati bi-coordinati  $[C=N-C, N_{2c}]^{86,89,90}$  (media BE = 398,6 eV);
- V. segnale derivante dagli atomi di N terziari (tri-coordinati)  $[N-(C)_3, N_{3c}]^{64,91,92}$  nella struttura g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (media BE = 399.8 eV);
- VI. componente associata alle specie NH<sub>x</sub> (x = 1, 2) della struttura eptazina<sup>85,90,92</sup> (media BE = 401.0 eV),
- VII. Segnale dovuto alle eccitazioni degli elettroni negli anelli aromatici eptazinici<sup>88,93,94</sup> (media BE = 404,2 eV)

È importante sottolineare come il contributo della componente VI al segnale complessivo N1s (**Tabella 9** e **Figura. 23**) subisca un leggero aumento passando dal nitruro di carbonio puro ai campioni funzionalizzati con i metalli, in accordo con quanto osservato per la componente C1s segnale II.

La presenza di vacanze di azoto, il cui ruolo è raramente considerato nello sviluppo di foto catalizzatori a base di nitruro di carbonio, può giocare un ruolo chiave nel modulare le prestazioni foto attivate del materiale e/o agire come siti reattivi<sup>95</sup>. In particolare, tali difetti possono modulare il *band gap* del materiale, rendendo possibile un assorbimento più efficiente della radiazione<sup>88</sup>, o alternativamente, possono agire come siti “*trap*”,

sopprimendo la ricombinazione fotogenerata di elettroni e lacune, una caratteristica favorevole per la foto attività finale del materiale<sup>86,96</sup>.

### Analisi del picco Fotoelettronico O1s



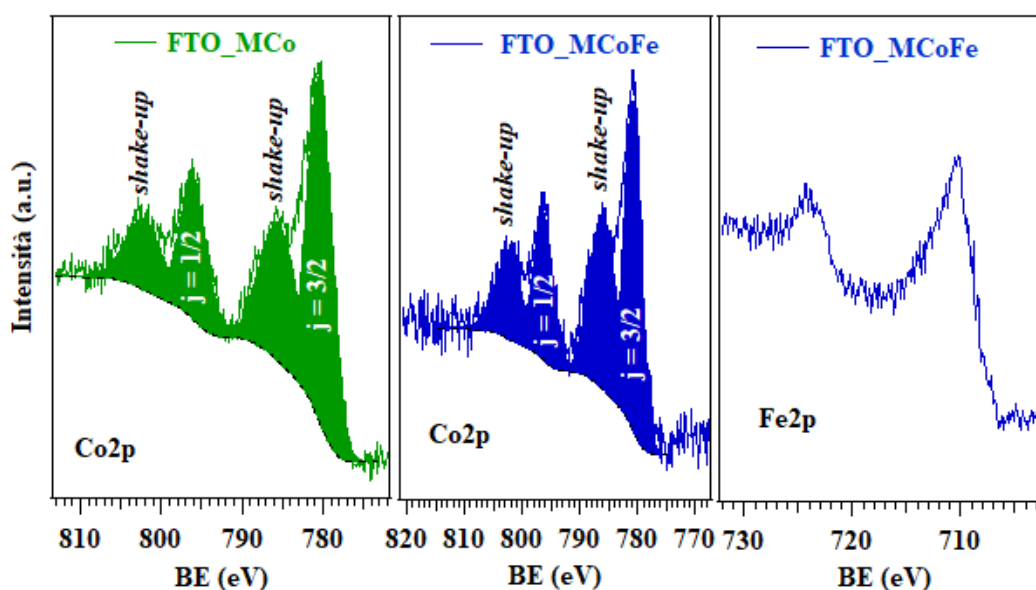
**Figura 25:** Picchi fotoelettronici dell'ossigeno 1s

I segnali O1s presentano caratteristiche spettrali diverse per i vari campioni analizzati come si può osservare in **Figura 25**

Il picco fotoelettronico O1s per i vari campioni può essere scomposto nelle seguenti componenti:

- VIII.** Segnale presente solo nei campioni funzionalizzati e attribuito a legami O-Fe e O-Co<sup>97,98</sup> (BE = 529,9 eV)
- IX.** Segnale dominante su tutti i campioni e associato a gruppi -OH chemisorbiti nelle vacanze di azoto<sup>64,71,99</sup> (BE= 531.9 eV)

## Picchi fotoelettronici di Cobalto e Ferro



**Figura 26:** Rappresentazione dei picchi fotoelettronici con i relativi picchi di shake-up per l'indagine dello stato ossidativo dei metalli depositati

L'analisi dei picchi fotoelettronici di Co e Fe nei materiali target ha richiesto particolare attenzione. Per quanto riguarda il picco principale del cobalto Co2p, la mancanza di segnali centrati a 778,0 eV ha indicato l'assenza di Co metallico<sup>88,100</sup>. Per entrambi i campioni funzionalizzati (FTO\_MCo e FTO\_MCoFe), il picco fotoelettronico Co2p (**Figura 26**) presenta una forma qualitativamente simile e caratterizzata da intensi satelliti shake-up a BE 5,6 eV superiori alle corrispondenti componenti di *splitting* in spin-orbita. Tale indicazione, si traduce in un'impronta digitale per la presenza di centri Co(II) ad alto spin sulla superficie del sistema<sup>100,101</sup>. Questo è in buon accordo con la posizione energetica del segnale [ $BE(\text{Co}2p_{3/2}) = 780.6 \text{ eV}$ ; separazione *spin-orbit splitting* (SOS) = 15.7 eV] per il campione FTO\_MCo<sup>45,88</sup>. Vale la pena sottolineare che la presenza di ossido di cobalto(II) nei campioni prodotti può essere considerata interessante per le eventuali applicazioni elettrochimiche tenendo conto che: i) l'ossido di cobalto(II) nanocristallino, al contrario del suo omologo microstrutturato, ha mostrato una buona attività come fotocatalizzatore per lo *splitting* dell'acqua<sup>45</sup>; ii) il presente sistema è caratterizzato da un apprezzabile grado di difettualità.

Per quanto riguarda invece il campione FTO\_MCoFe, la posizione del picco fotoelettronico Co2p ha subito uno spostamento verso l'alto di +0.2 eV [ $BE(\text{Co}2p_{3/2}) = 780.8 \text{ eV}$ , (**Figura 26**); mentre, la componente più intensa del picco del ferro, pur avendo una posizione energetica compatibile con la presenza di centri di ferro trivalente, si trovava a BE più basse ( $BE(\text{Fe}2p_{3/2}) = 710,5 \text{ eV}$ ; e mostra una separazione *spin-orbit splitting* (SOS) = 13,3 eV) rispetto ai valori della letteratura per gli ossidi di ferro(III) suggerendo forse la formazione anche di centri di Fe(II)<sup>97,102</sup>,

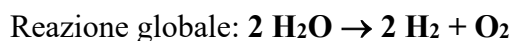
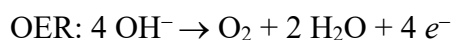
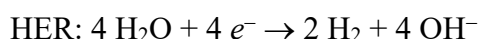
## Capitolo IV

### Introduzione al PEC Water splitting e prove funzionali su FTO funzionalizzati

Il processo di *water splitting* è costituito da una reazione redox non spontanea in cui l'acqua viene scissa in idrogeno e ossigeno gassosi grazie all'applicazione di un potenziale, si tratta quindi di una reazione di elettrolisi che può avvenire sia in ambiente acido che basico. Essendo la reazione non spontanea ( $\Delta rG = +237 \text{ kJ/mol}$ )<sup>103</sup> l'energia necessaria per il processo può essere fornita da diverse fonti di energia: elettrica (elettrolisi), termica (termolisi) o luminosa (fotolisi)<sup>104</sup>. Ad oggi però questi metodi non permettono una sostanziale produzione di idrogeno a meno che non si impieghino consistenti apporti energetici solitamente provenienti da fonti non rinnovabili. Per esempio, per la fotolisi, esistono semiconduttori che permettono di decomporre l'acqua attraverso l'assorbimento di luce UV e quindi con un impatto ambientale nullo, ma la resa di conversione energetica è minore dell'1%<sup>105,106</sup>.

Un altro approccio che negli ultimi decenni sta acquisendo un notevole interesse da parte della comunità scientifica internazionale è l'utilizzo di dispositivi fotoelettrochimici (PEC) che prevedono la combinazione di materiali semiconduttori con opportuni processi redox in modo da ottenere un'efficace conversione dell'energia solare in energia chimica attraverso la foto-produzione di idrogeno.

La reazione globale di decomposizione dell'acqua avviene attraverso l'applicazione di almeno 1.23V ai capi di due elettrodi. Le due semireazioni che si verificano al catodo e all'anodo sono rispettivamente reazione di evoluzione di idrogeno (HER) e reazione di evoluzione di ossigeno (OER). Il processo PEC in ambiente alcalino può essere così schematizzato:



L'OER costituisce una grande sfida per il raggiungimento di un metodo efficace per la produzione di idrogeno tramite processi elettrolitici dell'acqua. In questa reazione, infatti, sono coinvolti quattro elettroni e la cinetica risulta estremamente sfavorevole. Lo studio di materiali in grado di agire come catalizzatori e di favorire questa reazione è stato il punto centrale di questo lavoro di tesi.

In generale, il processo di water splitting, oltre ad essere termodinamicamente sfavorito, richiede l'impiego di potenziali addizionali per compensare l'insorgenza di altri

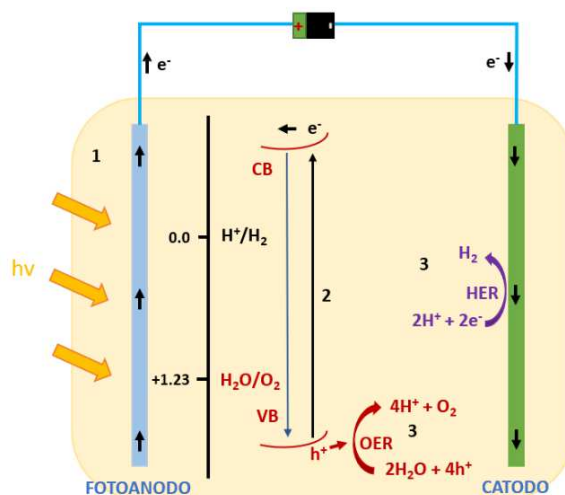
fattori dovuti alla scarsa conducibilità elettrodica, trasferimenti di carica cineticamente sfavoriti o limitazioni dovute a processi diffusivi a carico di gas e/o ioni. Tale potenziale addizionale viene solitamente indicato come sovrapotenziale,  $\eta$ .

Ne consegue che per condurre efficacemente una reazione di elettrolisi è necessario applicare all'intera cella un voltaggio dato da:

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^0 + \eta_{\text{HER}} + \eta_{\text{OER}} + \eta_{\Omega, \text{cell}}$$

Dove  $\eta_{\text{HER}}$  e  $\eta_{\text{OER}}$  rappresentano rispettivamente i sovrapotenziali anodico e catodico, mentre  $\eta_{\Omega, \text{cell}}$  è un sovrapotenziale addizionale necessario per compensare le eventuali perdite ohmiche della cella nella sua interezza<sup>107</sup>.

In questo elaborato di tesi l'attenzione è stata focalizzata sulla reazione di evoluzione di ossigeno (OER) utilizzando il nitrato di carbonio come foto anodo. Il processo di *splitting* dell'acqua è schematizzato in **Figura 27** nei suoi stadi fondamentali.



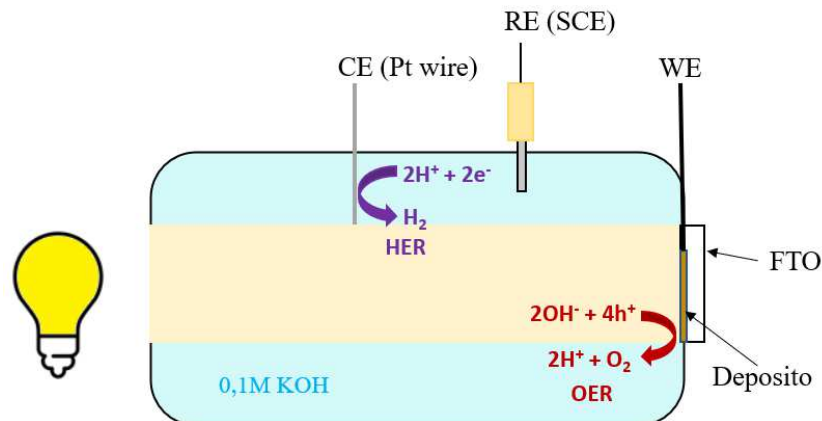
**Figura 27:** Rappresentazione schematica delle fasi di water splitting fotoelettrochimico da parte dei fotoanodi

## IV.1. Condizioni sperimentali per le prove funzionali

Tutte le misure elettrochimiche su FTO vengono condotte utilizzando una cella elettrochimica adatta per FTO riportata in **Figura 28** e una stazione di misura *Autolab Metrohm* con un set-up a tre elettrodi composti da:

- Elettrodo di lavoro (WE): L'elettrodo preparato impiegando i substrati di FTO così come indicato in precedenza all'FTO e sul quale avviene la reazione OER.
- Contro-elettrodo (CE): Il contro-elettrodo, che garantisce la chiusura del circuito, è costituito da un filo di platino sul quale avviene la reazione di evoluzione di idrogeno (HER).

- Elettrodo di riferimento (RE): L'elettrodo di riferimento viene utilizzato per monitorare la differenza di potenziale all'interfaccia dell'elettrodo di lavoro (WE) garantendo un potenziale di lavoro fisso rispetto al quale il potenziale del WE può essere misurato.



**Figura 28:** Rappresentazione grafica della cella elettrochimica utilizzata e della disposizione del set-up a 3 elettrodi

Come soluzione elettrolitica si utilizza una soluzione di KOH 0.1 M lavorando a temperatura ambiente ed utilizzando come elettrodo di riferimento un elettrodo MOE (Mercury Oxide Elettrode)<sup>108</sup>. La scelta dell'elettrodo di riferimento dipende dalla reazione di riferimento e dall'elettrolita utilizzato. Per reazioni OER condotte in ambiente fortemente alcalino a pH=13 si utilizza a tale scopo un elettrodo MOE in virtù della sua grande stabilità in soluzioni basiche.

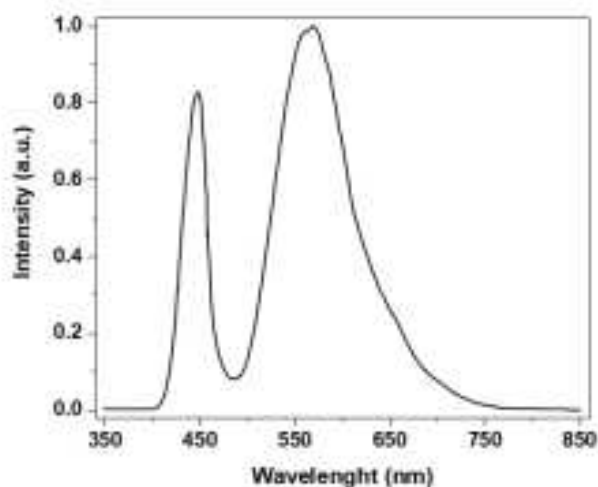
Per l'analisi dei dati, il potenziale applicato viene convertito in RHE (Reversible Hydrogen Elettrode) secondo la seguente equazione:

$$E (V \text{ vs RHE}) = E_{app} + E_{ref} + 0.0592pH$$

Dove  $E_{app}$  è il potenziale applicato direttamente alla cella elettrochimica, mentre  $E_{ref}$  è il potenziale dell'elettrodo di riferimento. Inoltre, le correnti ottenute sono state normalizzate per l'area geometrica dell'elettrodo di lavoro esposto alla soluzione elettrolitica, corrispondente a 0.2826 cm<sup>2</sup>.



Le misure LSV e CA condotte in esposizione di luce sono state eseguite utilizzando una lampada Philips LUMILEDS LXML-PWN1 0120 di colore bianco neutro (220 lm, 700mA). In **Figura 29** è rappresentato il suo spettro di emissione.



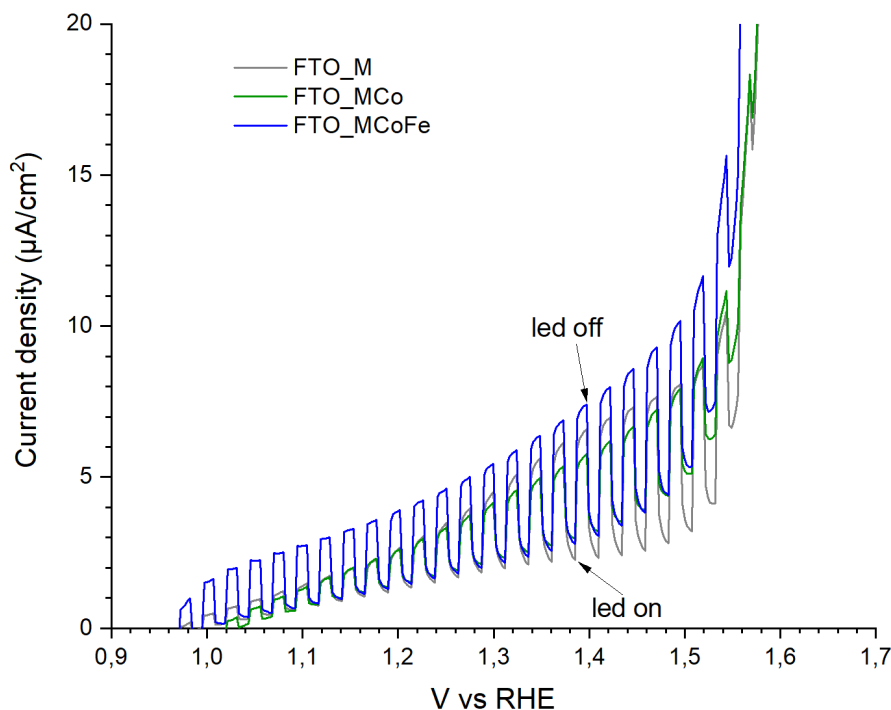
**Figura 29:** Spettro ed intensità di emissione della lampada Philips utilizzata nelle misure PEC

## IV.2. Analisi LSV

Per studiare le proprietà fotoelettrochimiche dei materiali sintetizzati per la reazione OER sono state effettuate misure di voltammetria a scansione lineare (LSV). In generale questa tecnica è utilizzata per lo studio delle reazioni redox grazie alla sua capacità di fornire informazioni sui passaggi coinvolti nei processi elettrochimici attraverso l'acquisizione della corrente sviluppata al variare del potenziale applicato. Quest'ultimo viene variato di un valore fisso e lineare nel tempo (chiamato *scan rate*) in modo di scansionare una certa finestra di potenziale prestabilita. Questi metodi elettroanalitici richiedono una strumentazione semplice e poco costosa e forniscono informazioni non solo sulle quantità elettrochimiche tipiche di un processo redox, ma anche sulle reazioni chimiche accoppiate con passaggi di trasferimento di carica<sup>109</sup>.

L'attività tra i diversi materiali è ben evidente osservando la misura LSV riportata in **Figura 30** in cui vengono valutate le correnti sviluppate dai campioni ottenuti in esposizione di luce alternata. Possiamo notare la presenza di un netto aumento della corrente al momento di accensione della luce (led on) e una netta diminuzione al suo spegnimento (led off) per tutti i campioni analizzati come atteso per un materiale come il nitrato di carbonio che è solitamente un semiconduttore di tipo *n*. La conseguenza di ciò è ascrivibile ai campioni funzionalizzati con il nitrato di carbonio che si rivela sensibile alla esposizione della luce visto anche l'ottenimento di band gap medio di circa 2.65 eV rivelato dalle misure UV-Vis DRS. Questo è confermato dall'analisi LSV degli FTO senza nitrato di carbonio condotte sempre in luce alternata riportato in **Figura 31**. In questo caso si può notare che c'è una mancata formazione di fotocorrente ma comunque un certo sviluppo di corrente positiva sia per FTO\_Co che per FTO\_CoFe. L'assenza totale di corrente nella

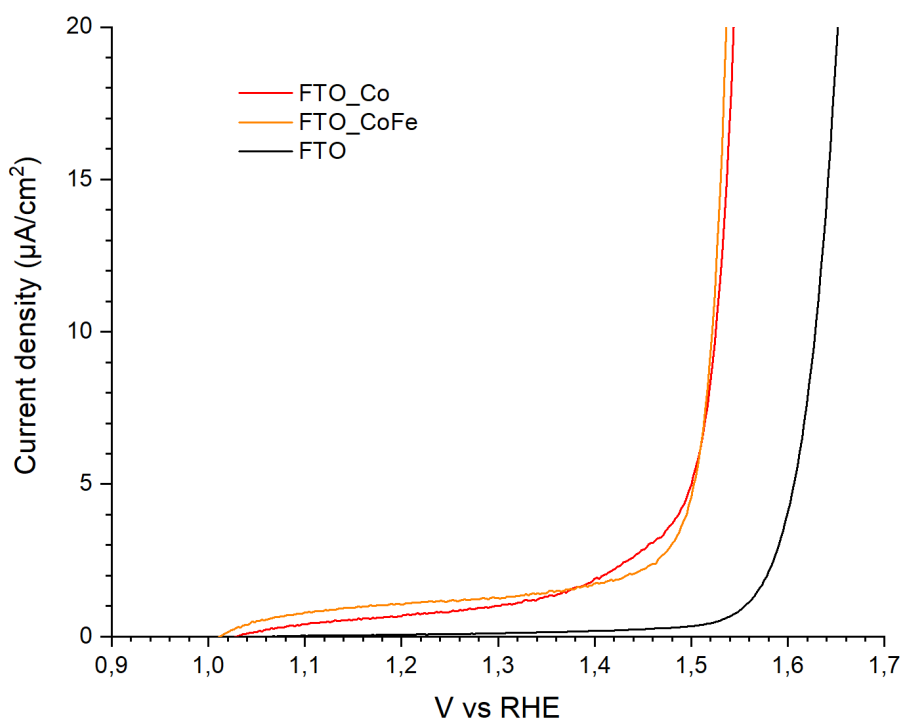
finestra di potenziale tra 0.95-1.55V del solo FTO indica che il substrato non contribuisce in alcun modo alle attività fotocatalitiche dei depositi funzionalizzati.



**Figura 30:** Misure LSV di confronto a luce pulsata di FTO con i metalli e senza alcun deposito. Si può ben notare che in questo caso non sono presenti salti di correnti dovuto all'accensione e allo spegnimento della luce

In **Tabella 10** sono stati riportati gli andamenti di fotocorrente a 1.24V vs RHE. Da questi dati possiamo osservare che c'è un sostanziale incremento per il campione funzionalizzato con nitrato di carbonio e CoFe, mentre c'è un calo di fotocorrente per il campione funzionalizzato con solo Co.

La presenza di una corrente non nulla per i campioni contenenti solo i metalli anche a bassi potenziali, potrebbe essere attribuita ad un miglioramento dell'efficienza della reazione OER per la formazione di specie osso-idrossidi come CoOOH e FeOOH che possono fungere da siti attivi nel processo di ossidazione dell'acqua.



**Figura 31:** Misure LSV dei campioni contenenti depositi di ossido di Fe o Co in esposizione di luce pulsata.

Campione	$\Delta J$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) a 1.24 V	$J_{\text{light}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )
FTO_M	1.44	2.9
FTO_MCo	1.34	3.9
FTO_MCoFe	2.24	4.5
FTO_Co	/	0,8
FTO_CoFe	/	1,2
FTO	/	0,1

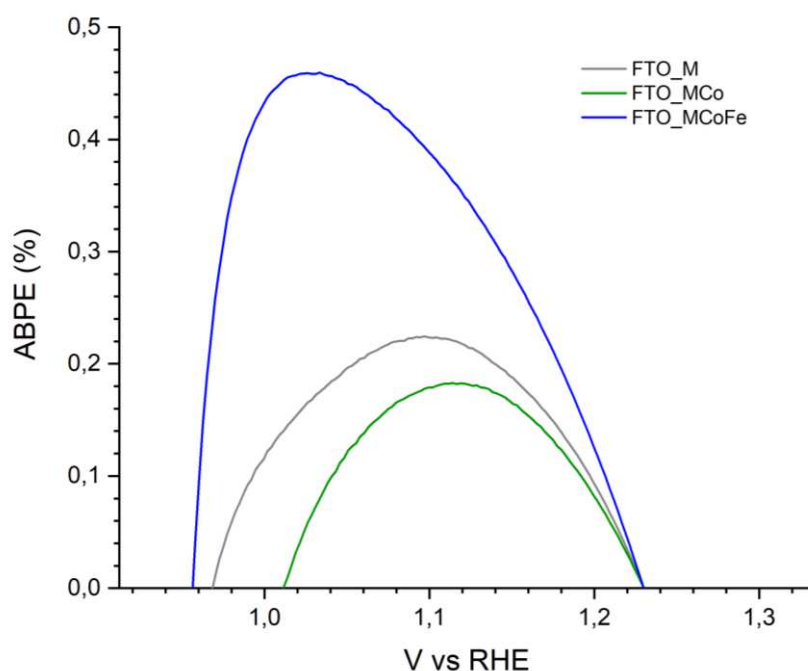
**Tabella 10:** Dati estrapolati dalle misure LSV a luce alternata. Valori  $\Delta J$  indicano la differenza di corrente tra la corrente in esposizione alla luce e a luce spenta.  $J_{\text{light}}$  indica la corrente massima raggiunta all'accensione della luce. Entrambi calcolati a 1.24 V vs RHE.

### IV.3 Calcolo ABPE (Applied Bias Photon-to-Current Efficiency)

Nello studio di materiali fotoattivi, è stato valutato il parametro ABPE che individua l'efficienza percentuale della conversione fotoelettrica all'applicazione di un potenziale. Per ottenere questo parametro viene eseguito il seguente calcolo<sup>110</sup>.

$$ABPE (\%) = 100 * \frac{J(E - 1.23V)}{P}$$

Dove  $J$  indica la densità di fotocorrente,  $E$  il potenziale e  $P$  indica l'intensità della luce incidente. (in questo caso si suppone che la resa faradica sia 1).



**Figura 32:** Andamenti di ABPE in percentuale calcolati per la fotocorrente sviluppata dall'analisi LSV condotta in light

Dalle curve in **Figura 32** e dai valori di ABPE massimi riportati in **Tabella 11**, si osserva che il campione FTO\_MCoFe presenta un valore di ABPE doppio rispetto al campione con solo nitrato di carbonio (FTO\_M).

Campione	ABPE <sub>Max</sub> (%)	V vs RHE (ABPE Max)
FTO_M	0.224	1.097
FTO_MCo	0.183	1.114
FTO_MCoFe	0.456	1.026

**Tabella 11:** Valori di ABPE<sub>Max</sub> (%) indicano il valore di ABPE (%) massimo raggiunto. I valori di potenziali indicano la posizione dell'ABPE<sub>Max</sub>(%).

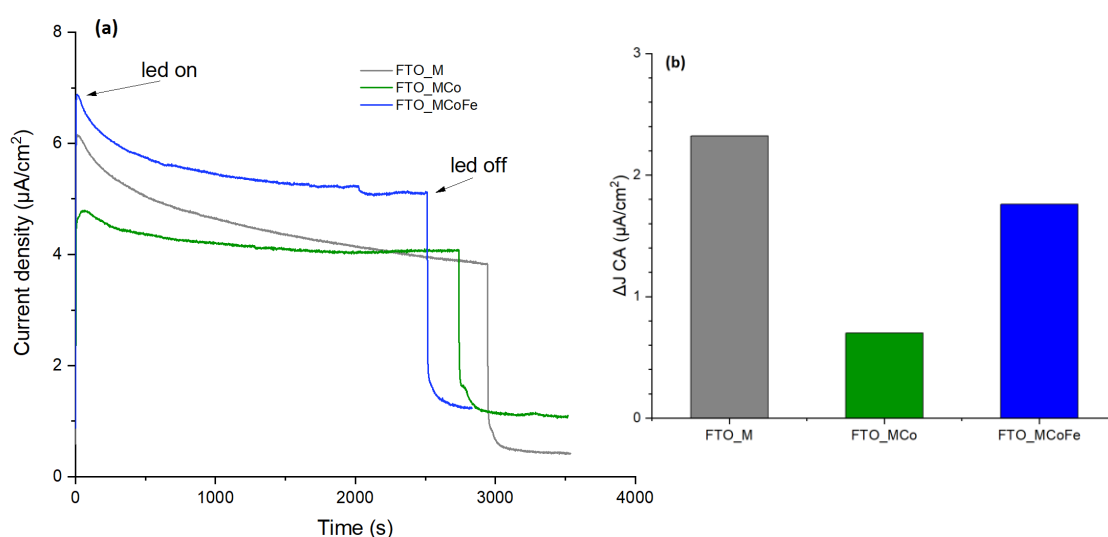
Questo potrebbe suggerire la formazione di una eterogiunzione favorevole tra i componenti del materiale nanostrutturato portando ad una più efficiente separazione dei portatori di carica fotogenerati.

## IV.4. Misure Cronoamperometriche (CA)

La cronoamperometria consente di valutare la variazione di corrente in funzione del tempo ad un potenziale fisso. Queste misure permettono di valutare la stabilità del fotoanodo, che rappresenta un fattore importante per una eventuale valutazione in vista di possibili applicazioni pratiche future del materiale preparato.

Gli andamenti cronoamperometrici riportati in **Figura 33** permettono di valutare la stabilità dei sistemi analizzati in una finestra temporale di 1 ora sotto illuminazione costante ad un potenziale fisso di 1.4 V.

Gli andamenti osservati in **Figura 32b** e dai valori riportati in **Tabella 12**, si evidenzia che i campioni funzionalizzati si dimostrano più stabili, suggerendo quindi che la presenza materiali funzionalizzanti depositati possano avere anche un'azione protettiva per la matrice di nitruro di carbonio sottostante minimizzando gli effetti di degradazione della stessa nelle condizioni di lavoro utilizzate.



**Figura 33:** (a) Andamenti cronoamperometrici dei campioni funzionalizzati con nitruro di carbonio, (b) rappresentazione dei valori di  $\Delta J$  calcolati tra l'inizio della misura e la conclusione

Campione	J iniziale ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	J finale ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$\Delta j$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )
NiF_M	6,15	3,83	2,32
NiF_MCo	4,79	4,08	0,71
NiF_MCoFe	6,88	5,12	1,76

**Tabella 12:** Valori della densità di corrente iniziale e finale durante la cronoamperometria. Riportati anche i valori di  $\Delta J$

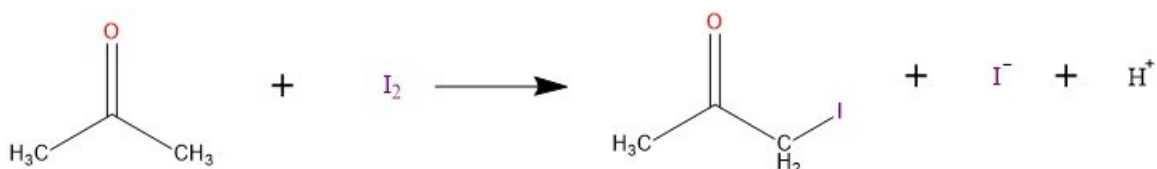
# Capitolo V

## Funzionalizzazione substrati di Nichel Foam

Sulla base dei risultati ottenuti sui substrati FTO, si è deciso di indagare le prestazioni dei materiali compositi utilizzando un diverso substrato. A tale scopo la scelta è caduta su substrati di Nichel Foam (NiF), un materiale conduttivo tridimensionale e altamente poroso che permette di ottenere una buona distribuzione delle polveri di g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> portando ad un miglioramento delle prestazioni fotoelettrochimiche<sup>111</sup>. In generale, questi tipi di materiali metallici porosi negli ultimi anni stanno suscitando sempre maggior interesse per la progettazione di catalizzatori supportati nanostrutturati ad elevate performance elettrocatalitiche<sup>112</sup>. Basti pensare che, quasi l'8% degli elettrocatalizzatori per la scissione dell'acqua riportati nel 2019 coinvolgono elettrodi basati sull'impiego di tipo "Foam" come supporto consentono di ottenere prestazioni elettrocatalitiche eccezionali e superiori rispetto ad altre tipologie di substrati<sup>113</sup>. La crescita diretta di materiali attivi sulla NiF migliora anche il contatto catalizzatore-substrato per un efficiente trasporto di elettroni durante le reazioni di scissione dell'acqua<sup>114</sup>.

### V.1. Deposizione di g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> su substrati di Nichel Foam

La realizzazione del deposito di nitrato di carbonio su NiF, è stata realizzata mediante un approccio elettroforetico impiegato S. Zhang et al.<sup>115</sup> in cui si utilizza una soluzione ottenuta a partire da 50 ml di acetone, 40 mg di nitrato di carbonio e 10 mg di iodio e successivamente posta a sonicare per 20 minuti. L'efficacia di questo processo sta nella reazione seguente che si verifica all'interno della soluzione:



Gli ioni H<sup>+</sup> prodotti in soluzione, protonano gli -NH<sub>X</sub> (X=1,2) presenti nel nitrato di carbonio conferendo così alle particelle una carica positiva permettendo, così, loro di migrare verso il catodo in seguito all'applicazione di un opportuno potenziale ai capi degli elettrodi<sup>116</sup>.

La procedura di deposizione è stata realizzata secondo i seguenti step:

#### 1) Preparazione del substrato di Nichel Foam

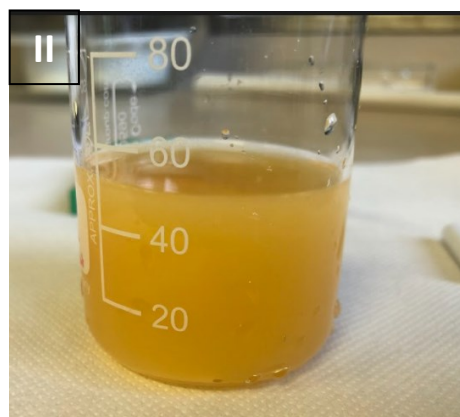
Prima di procedere con la deposizione di g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> è stata effettuata una procedura di pulizia per minimizzare la presenza di eventuali impurezze che potrebbero compromettere l'adesione del nitrato di carbonio al substrato.

La procedura utilizzata prevede le seguenti fasi:

- i. Pulizia iniziale con aria compressa in modo da togliere polveri o residui in superficie e tra i canali della NiF
- ii. Sonicazione con dicloroetano per 10 minuti
- iii. Risciacquo con acqua deionizzata e successiva asciugatura con aria compressa
- iv. Sonicazione in una soluzione con 3.5 M HCl per 10 minuti
- v. Risciacquo con acqua deionizzata e successiva asciugatura con aria compressa
- vi. Sonicazione con etanolo per 5 minuti e successiva asciugatura con aria compressa

## 2) Preparazione della soluzione per l'elettroforesi

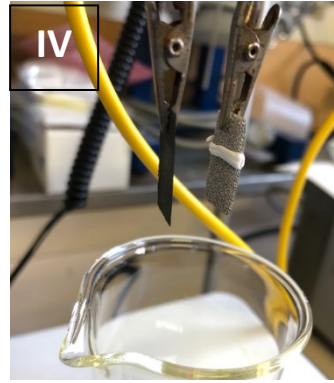
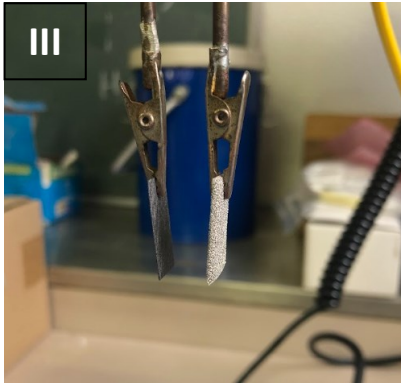
Per la realizzazione della sospensione è stata seguita la riportata nel lavoro di S. Zhang et al.<sup>115</sup>, in cui 40 mg di g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e 10 mg di I<sub>2</sub> vengono macinati finemente (I) e trasferiti in un becher contenente 50ml di acetone e posti a sonicare per 20 minuti (II).



## 3) Preparazione Elettroforesi

Durante la sonicazione di 20 minuti della soluzione si predispose la cella su cui verrà eseguita l'elettroforesi (EPD). Innanzi tutto, si preparano gli elettrodi ponendo al catodo il substrato di NiF precedentemente pulita e all'anodo un foglio 2 cm × 1cm di Carbon-Paper (III).

Dato che la NiF verrà immersa nella soluzione durante la EPD, come è stato fatto per l'FTO, è stato necessario immergere la NF in modo da lasciare scoperta un'area di 0.8cm × 1cm per rendere più efficiente il contatto elettrico durante le misure elettrochimiche. A tale scopo, si è deciso, di utilizzare del nastro di Teflon come riferimento per indicare la parte da non immergere(IV).



L'ultima fase di preparazione è il trasferimento della soluzione in un agitatore magnetico per mantenere sotto lenta agitazione la soluzione durante la EPD. L'agitazione è stata scelta per mantenere efficientemente sospesi gli aggregati di g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> in modo da rendere più efficace l'elettroforesi evitando al contempo fenomeni di decantazione.

#### 4) Elettroforesi (EPD) su Nichel Foam

I parametri di processo utilizzati durante gli esperimenti EPD sono stati opportunamente ottimizzati in modo da ottenere una massa di nitruro di carbonio depositato il più riproducibile e sono riportate in **Tabella 13**.

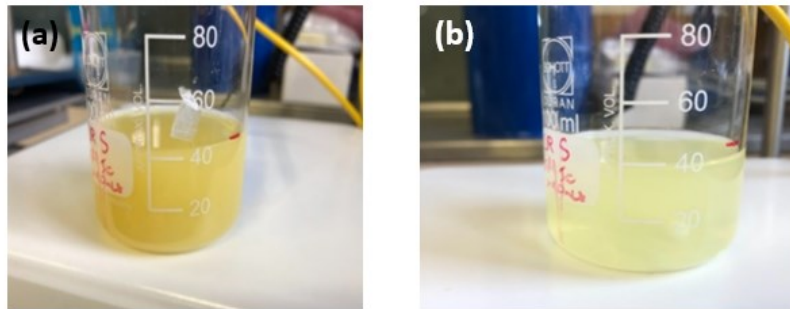
Tempo (minuti)	Potenziale (V)	Corrente sviluppata (mA)	Massa depositata (mg)
5	50	5	5

**Tabella 13:** Condizioni sperimentali per la deposizione elettroforetica su Nichel Foam

A fine processo vengono rimossi i due elettrodi dalla soluzione. Al campione di NiF viene poi tolto il Teflon e lo si lascia all'aria per circa 20 minuti in modo da consentire la completa evaporazione dell'acetone. Il Carbon-Paper viene lasciato montato e viene pulito con due aliquote di isopropanolo e acetone in modo da togliere lo iodio che si è depositato ed eventuale il nitruro di carbonio.

La procedura descritta ha permesso di eseguire più deposizioni elettroforetiche sequenziali in modo da rendere più efficiente la realizzazione dei campioni ed evitare sprechi. Il numero di deposizioni consentite impiegando la medesima soluzione è pari a 3. Questo dato deriva dall'osservazione che aumentando il numero di deposizioni fatte usando la stessa soluzione comporta via via una corrispondente degradazione delle specie attive in soluzione che si traduce in una scarsa riproducibilità del processo ed in particolare della massa di g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> depositato (**Figura 34**).

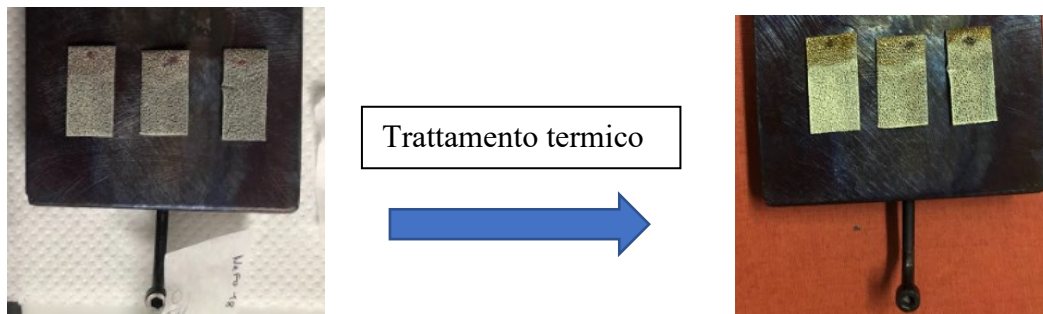




**Figura 34:** (a) Soluzione all'inizio della elettroforesi, (b) soluzione dopo 4 deposizioni

### 5) Trattamento termico e RF-Sputtering

In seguito alla deposizione elettroforetica di  $C_3N_4$  i campioni ottenuti sono stati funzionalizzati via *RF-Sputtering* e successivamente sottoposti a trattamenti termici in modo del tutto analogo a quanto fatto sulla serie di campioni preparati su FTO (**Figura 35**). Le caratteristiche delle 3 serie di campioni preparati su Nichel Foam sono schematizzate in **Tabella 14**.



**Figura 35:** Nichel Foam con depositato g- $C_3N_4$  prima e dopo il trattamento termico eseguito a  $500^\circ C$ , in atmosfera inerte e per ora e 30 minuti

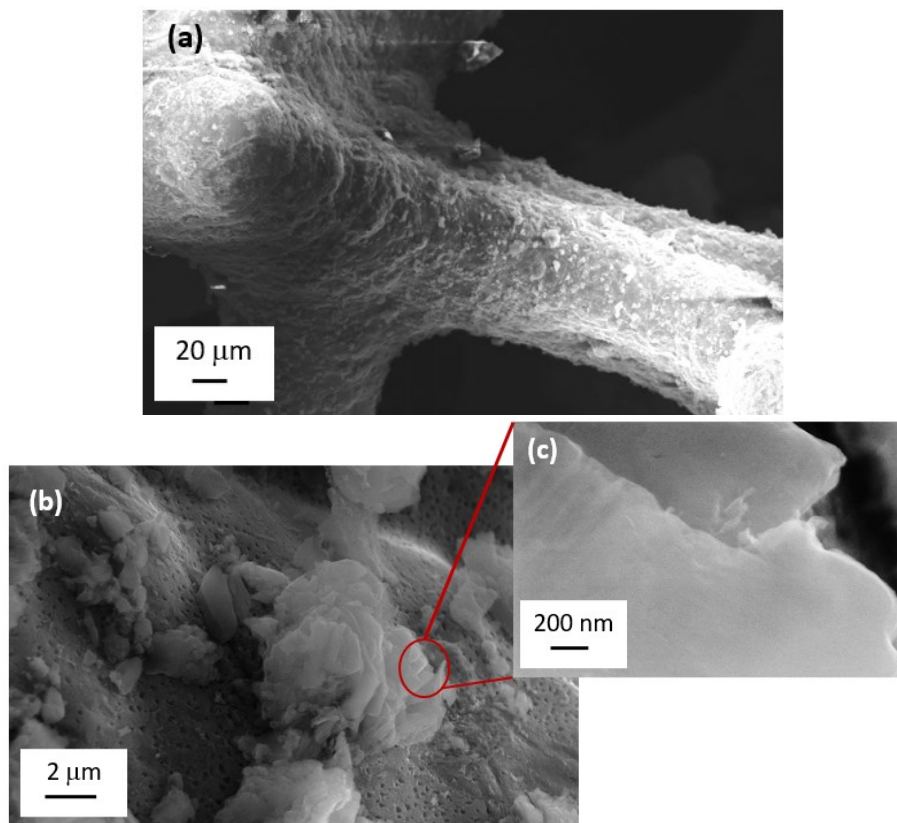
SERIE	RF-Sputtering	Composizione deposito	N° trattamenti termici	Nome
1°	NO	NiF + g- $C_3N_4$	2	NiF_M
2°	SI, Target Co metallico	NiF + g- $C_3N_4$ + CoOx	2	NiF_MCo
3°	SI, Target ossido misto $Co_3O_4/Fe_2O_3$	NiF + g- $C_3N_4$ + CoOx + FeOx	2	NiF_MCoFe

**Tabella 14:** Caratteristiche della serie di campioni su Nichel Foam. La lettera M sta ad indicare che il nitrato di carbonio ottenuto proviene dal precursore Melamina

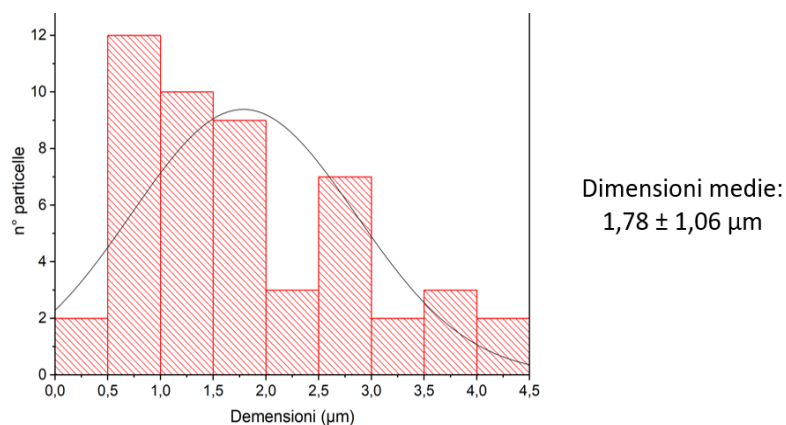
## V.2. Caratterizzazione campioni Nichel Foam supportati

### V.2.1. Analisi SEM

Sono state condotte analisi SEM per analizzare nel dettaglio le caratteristiche morfologiche dei depositi.



**Figura 36:** Immagini SEM per il campione NiF\_M. **(a)** Immagine globale di una zona superficiale della Nichel Foam in cui è possibile notare il deposito. **(b)** qui possiamo notare che il processo di deposizione lascia delle zone scoperte del substrato, **(c)** un maggior ingrandimento dei gradi di nitruro di carbonio ci fa notare la loro morfologia compatta

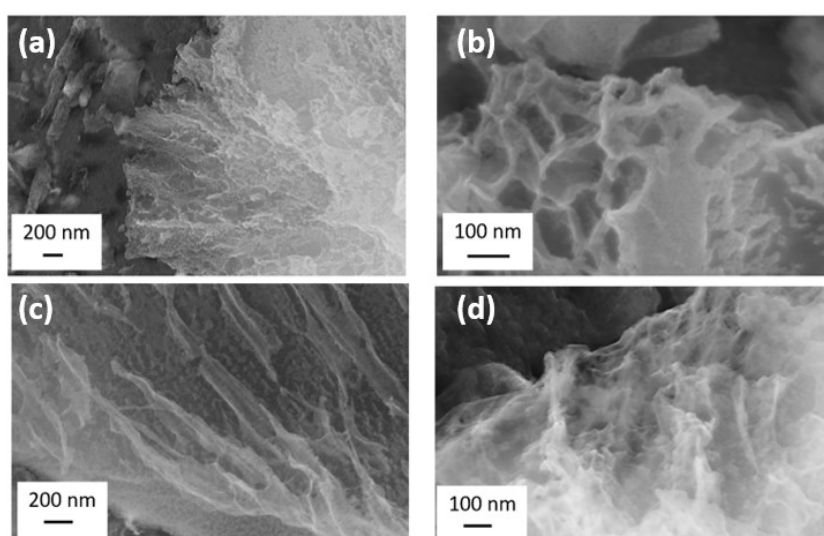


**Figura 37:** Rappresentazione della distribuzione dimensionale dei grani per il campione NiF\_M misurata nell'immagine riportata in **Figura 36b**

Dall'analisi del campione con solo nitruro di carbonio grafítico (**Figura 36**) si può notare che i depositi sono omogeneamente dispersi lasciando anche aree di NiF scoperte.

A differenza dei depositi ottenuti su FTO, in questo caso non si osserva la formazione di depositi spessi che permettano una copertura completa del substrato. In aggiunta, analizzando la morfologia dei grani e le loro dimensioni (**Figura 37**) possiamo verificare come essi appaiano compatti e le loro dimensioni medie risultino ridotte rispetto a quelle che caratterizzano i depositi su FTO. Queste caratteristiche derivano molto probabilmente dal diverso metodo di deposizione.

Dallo studio delle immagini SEM per i campioni funzionalizzati via *RF-Sputtering*, si evidenzia invece la presenza di un deposito molto più poroso derivante verosimilmente dal particolare processo di funzionalizzazione adottato. Le immagini SEM sono riportate in **Figura 38a-b** per quanto attiene ai campioni funzionalizzati con cobalto, mentre quelle relative alla funzionalizzazione mista con Co ed Fe in **Figura 38c-d**. Nel caso delle analisi condotte su questi materiali compositi realizzati su NiF non è possibile individuare, come è accaduto nel caso dei campioni realizzati su FTO, delle caratteristiche morfologiche direttamente attribuibili alla formazione di aggregati a base ossidica.



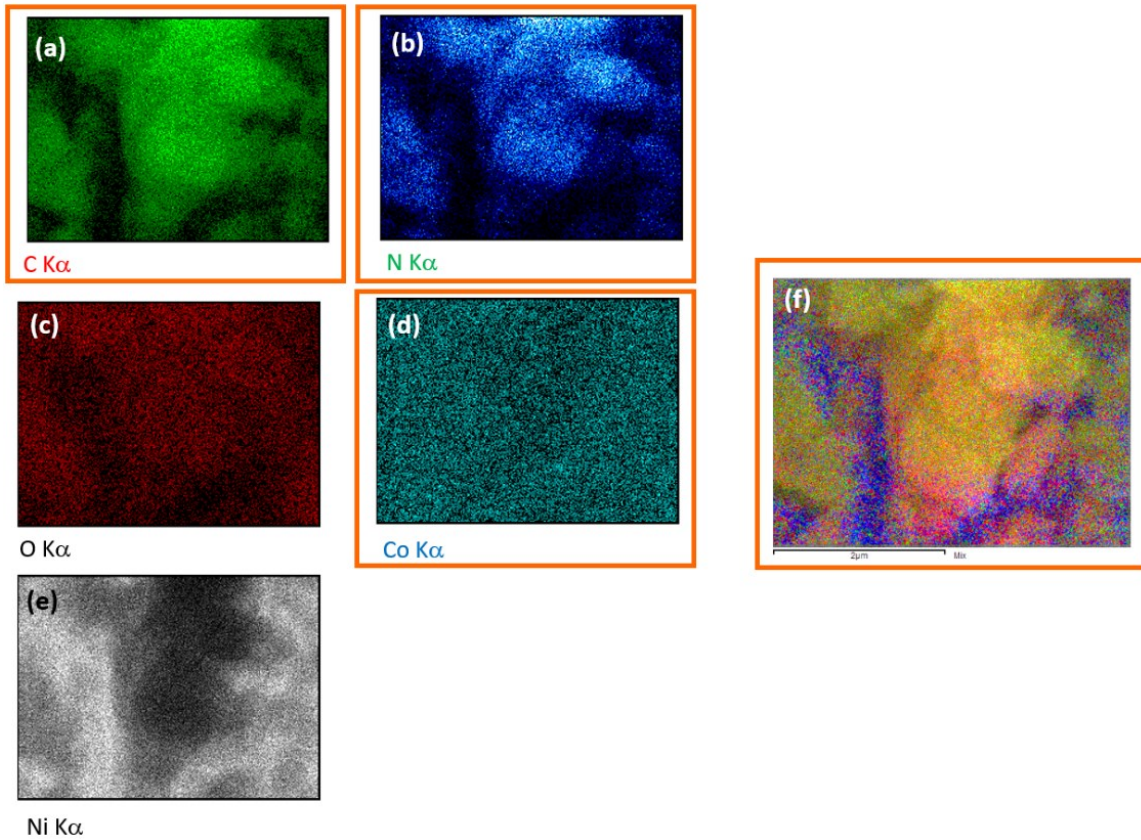
**Figura 38:** (a-b) Immagini SEM per il campione NiF\_MCo, (c-d) immagini SEM per il campione NiF\_MCoFe

## V.2.2. Analisi EDXS

Per ottenere una mappatura composizionale dei materiali depositati sono state eseguite analisi EDXS in plane. Osservando le mappe EDXS riportate in **Figura 39** e relative al campione NiF\_MCo è possibile constatare che i segnali relativi a C  $\alpha$  e N  $\alpha$  sono principalmente localizzati sui grani depositati sulla NiF consentendo di identificarne senza alcun dubbio la natura chimica degli aggregati nitruro di carbonio.

La mappa relativa al segnale dell'O  $\alpha$  (**Figura 39c**) dimostra che tale elemento ha un maggior accumulo nelle zone non interessate dalla presenza di aggregati di g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e, inoltre, si osserva una distribuzione analoga per quanto la mappa di distribuzione pertinente al Co  $\alpha$  (**Figura 39d**). Un'ulteriore conferma di tale evidenza deriva dalla mappa ottenuta mescolando i segnali C  $\alpha$ , N  $\alpha$  e Co  $\alpha$  riportata in **Figura 39f** che evidenzia come la formazione degli aggregati ossidici sia prevalentemente localizzata nell'intorno dell'aggregato di g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ed in prossimità del substrato di NiF.

Le mappe EDXS per il campione NiF\_MCoFe riportate in **Figura 40** presentano andamenti simili. Si può osservare come i segnali dei metalli e dell'ossigeno (**Figura 40c-d-e**) abbiano una distribuzione analoga e siano caratterizzati da una scarsa intensità nelle zone dove sono presenti i depositi di nitruro di carbonio.

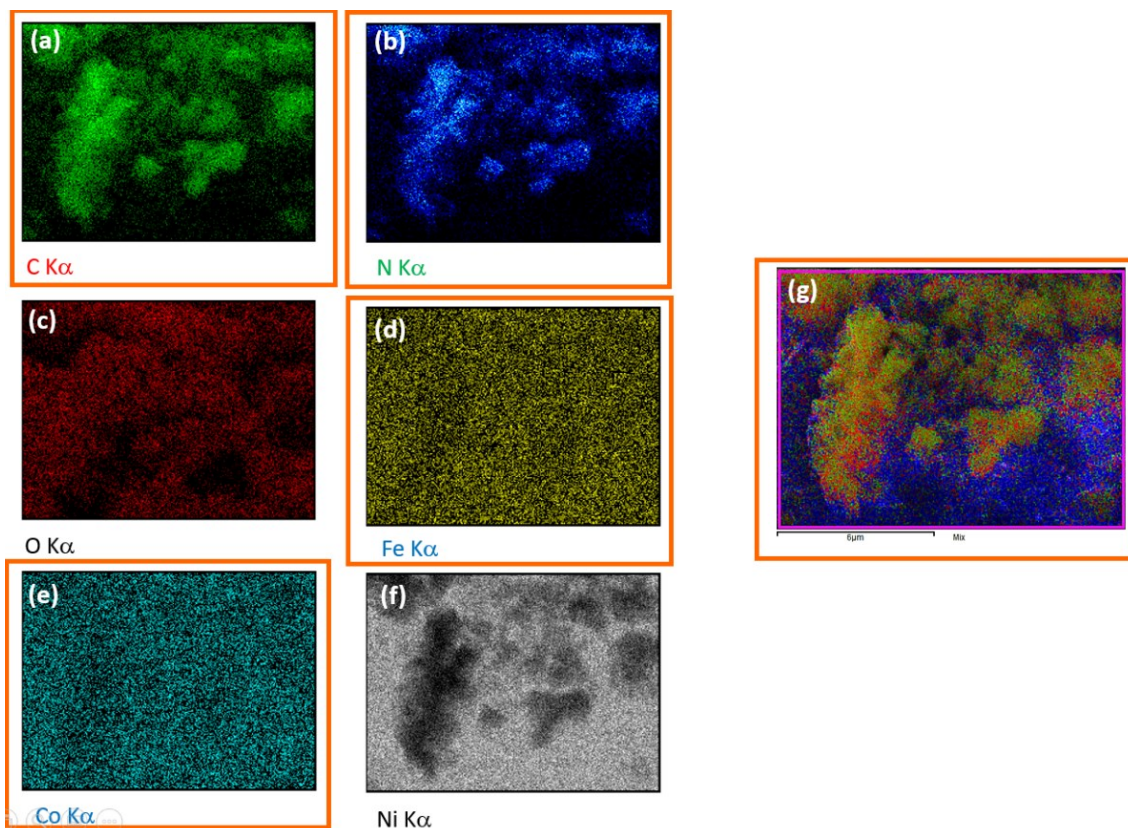


**Figura 39:** Immagini EDXS campione FTO\_MCo, con i corrispondenti segnali degli elementi. In (f) vengono riportate le immagini EDXS sovrapposti dei seguenti segnali e codice colore: C Kα, N Kα e Co Kα

Tali osservazioni sono ulteriormente confermate dalla mappa EDXS sovrapposta che riporta i segnali C kα, N kα, Co kα e Fe kα per il campione NiF\_MCoFe riportate in **Figura 40g**, sulla quale si nota come i segnali di cobalto e ferro presentino un maggior accumulo nelle aree in prossimità degli aggregati di nitruro di carbonio.



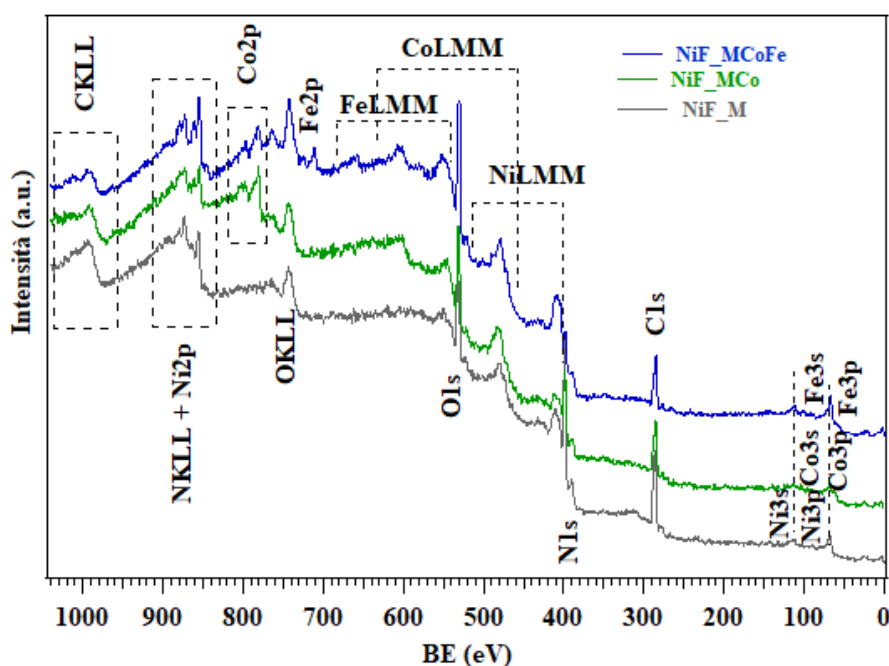
Inoltre, le analisi EDXS sono in perfetto accordo con i dati XPS (vedi paragrafo successivo) che mostrano il segnale del Ni 2p in tutti i campioni analizzati per la serie ottenuta su NiF a conferma del fatto che gli aggregati di g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> non ricoprono completamente il substrato metallico della NF.



**Figura 40:** Immagini EDXS campione FTO\_MCoFe, con i corrispondenti segnali degli elementi. In (g) vengono riportate le immagini EDXS sovrapposti dei seguenti segnali e codice colore: C Kα, N Kα e Co Kα e Fe Kα

### V.2.3. Analisi XPS

La procedura di fitting dei picchi ad alta risoluzione ha permesso di ottenere l'analisi quantitativa i cui rapporti atomici sono riportati nella **Tabella 15**. Dai valori dei rapporti O/N si può notare un graduale aumento della quantità di ossigeno dal campione con solo nitrato di carbonio a quelli funzionalizzati con i metalli, suggerendo la formazione di ossidi metallici. D'altro canto, il rapporto atomico N/C, significativamente più basso rispetto al valore teorico stechiometrico di g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (1.33), suggerisce quindi la presenza di vacanze di azoto in percentuale più elevata rispetto alla serie funzionalizzata su FTO



**Figura 41:** Survey XPS dei campioni Nichel Foam supportati analizzati

Campione	At. % ratio						
	N/C	O/N	Co/N	Fe/N	Co/Fe	O/Co	O/Fe
NiF_M	0,8	0,5	-	-	-	-	-
NiF_MCo	0,7	0,9	0,3	-	-	3,3	-
NiF_MCoFe	0,4	3,4	0,3	0,2	1,3	11,8	15,2

**Tabella 15:** Dati quantitativi ottenuti dalle analisi XPS dei soli fotopicchi che riguardano il C1s

## Analisi de picchi Fotoelettronici C1s

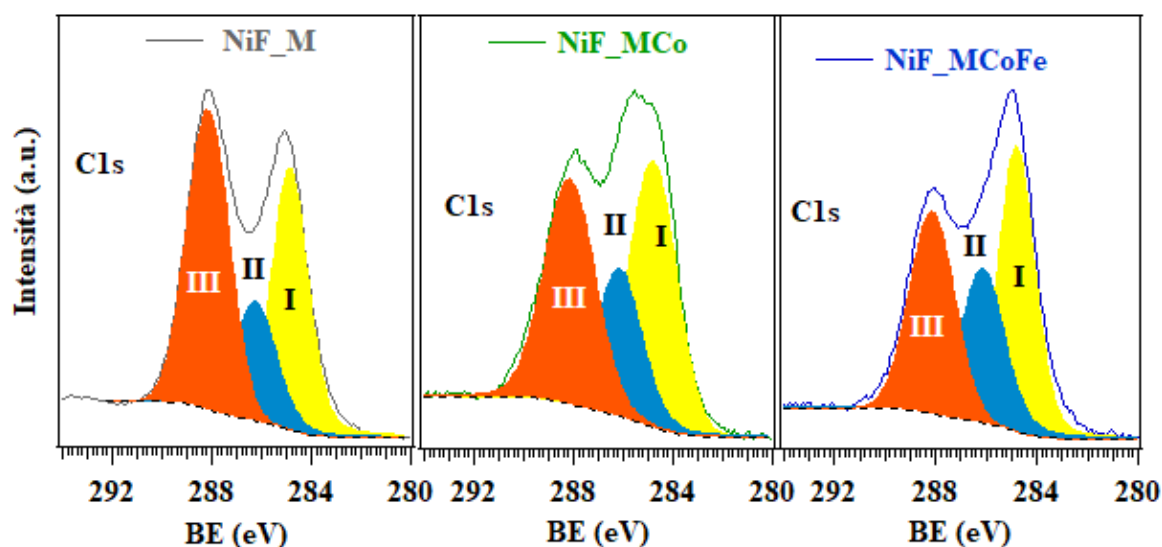


Figura 42: Picchi fotoelettronici superficiali C1s

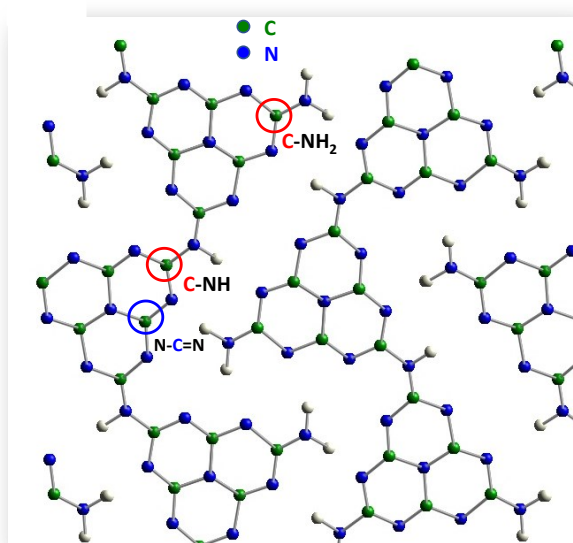
Campioni	%		
	I	II	III
NiF_M	36.8	19.3	43.9
NiF_MCo	39.4	23.3	37.3
NiF_MCoFe	40.4	27.1	32.5

**Tabella 16:** Dati quantitativi ottenuti dalle analisi XPS su Nichel Foam. Il calcolo è stato eseguito escludendo la componente avventizia (carbonio derivante dall'assorbimento di carbonio atmosferico dovuto a precedenti manipolazioni) del carbonio.

Osservando i segnali in **Figura 42** e confrontandoli con i valori ricavati in **Tabella 16**, anche per il substrato di NiF la totalità del fotopicco C1s deriva dal contributo di 3 segnali distinti, derivanti da differenti intorni chimici.

- I.** Carbonio avventizio proveniente dall'esposizione all'aria / manipolazione del campione prima dell'analisi (BE = 284,8 eV)<sup>71,85</sup>;
- II.** Specie C-NH<sub>x</sub> (x = 1, 2) situata alle estremità dell'anello eptazinico di g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (BE = 286,2 eV)<sup>87,99</sup>;
- III.** Specie N-C=N che costituiscono gli anelli aromatici del nitrato di carbonio e rappresenta il contributo predominante del segnale C1s complessivo (media BE = 288,3 eV) soprattutto nel caso del campione non funzionalizzato<sup>64,95,99</sup>. Anche in questo caso non è stato possibile identificare chiaramente alcun contributo apprezzabile legato alla presenza del legame C-O<sup>71</sup>.

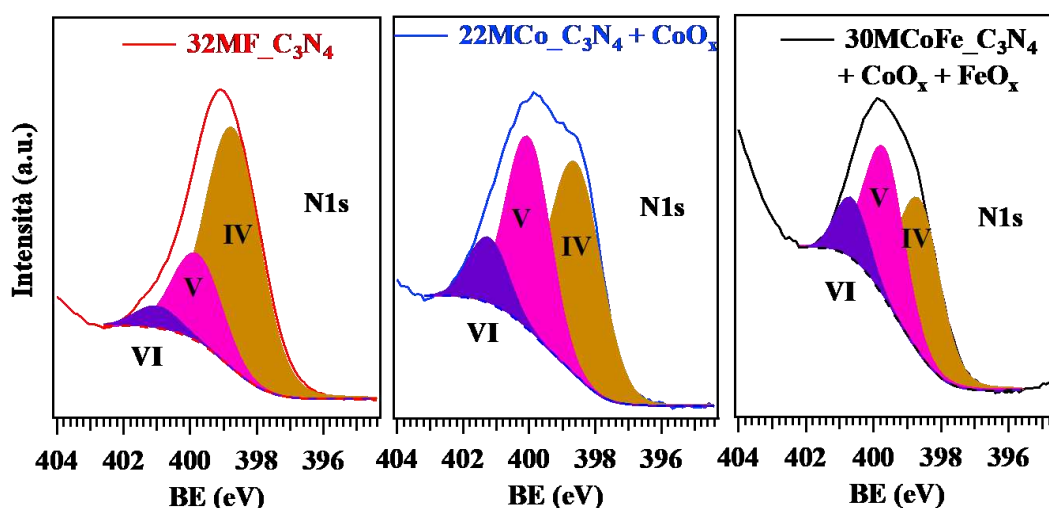
Come si era osservato nella serie ottenuta su FTO, anche per il NiF c'è un graduale aumento della componente II che suggerisce un corrispondente aumento delle specie  $C-NH_x$  ( $x = 1, 2$ ) che è associato all'aumento di difetti nella struttura cristallina del nitruro di carbonio.



**Figura 43:** Rappresentazione dei diversi tipi di carbonio con diverso intorno chimico

Confrontando i valori del segnale **II** tra FTO e NiF (**Figura 21** e **42**) dei campioni funzionalizzati con i metalli, si può notare che l'andamento di crescita è più marcato per i campioni depositati su NiF rispetto all'FTO. Tale evidenza, è in linea con quanto osservato dalle corrispondenti analisi SEM. In base a tale evidenza è possibile dedurre che lo *Sputtering* svolga un ruolo importante nella creazione di difetti sulla matrice di nitruro di carbonio in particolare in presenza del substrato metallico.

### Analisi de picchi Fotoelettronici N1s



**Figura 44:** Picchi fotoelettronici N1s



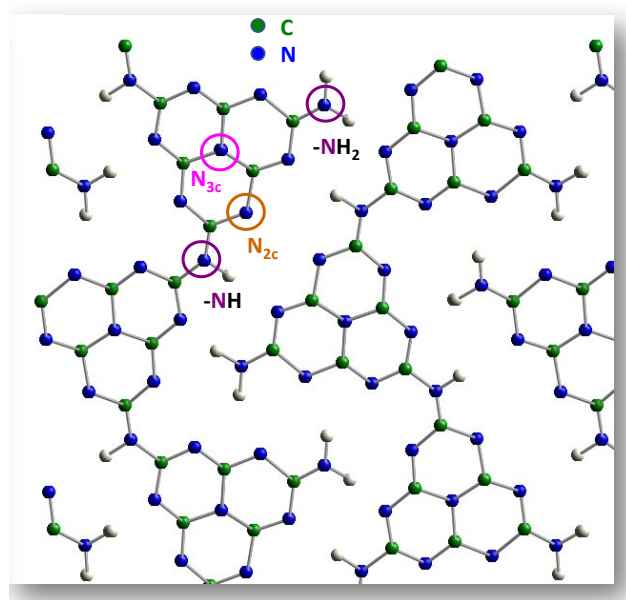
Campioni	%			
	IV	V	VI	VII
NiF_M	72.9	22.2	4.9	*
NiF_MCo	50.2	38.4	11.4	*
NiF_MCoFe	46.7	40.9	12.4	*

**Tabella 17:** Dati quantitativi ottenuti dalle analisi XPS dei soli fotopicchi che riguardano il N1s

Diversamente da quanto osservato per i campioni preparati su FTO, in questo caso il segnale N1s (**Figura 44**) è costituito da tre diverse componenti anziché 4, che possono essere differentemente associate a:

- IV- Centri azotati bi-coordinati (C=N-C, N<sub>2c</sub>)<sup>93,99,117</sup> che rappresentano il contributo predominante (media BE = 398,6 eV);
- V. Atomi N terziari (tri-coordinati) [N-(C)<sub>3</sub>, N<sub>3c</sub>] nella struttura g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub><sup>71,85,118</sup> (media BE = 399.8 eV);
- VI. Specie NH<sub>x</sub> (x = 1, 2) nella struttura eptazinica<sup>91,92,99</sup> (media BE = 401.0 eV);

Come già osservato nel caso dei campioni ottenuti su FTO, la presenza di vacanze di azoto può giocare un ruolo chiave nel modulare le prestazioni foto attivate del materiale e/o agire come siti reattivi<sup>119</sup>. In particolare, tali difetti possono: a) modulare il *band gap* del materiale, favorendo un assorbimento della luce Vis più efficiente<sup>95</sup>; b) agire come siti “*trap*”, sopprimendo la ricombinazione fotogenerata di elettroni e lacune, una caratteristica favorevole per la foto attività finale del materiale<sup>87</sup>.



**Figura 45:** Rappresentazione dei diversi tipi di azoto con diverso intorno chimico

## Analisi de picchi Fotoelettronici O1s

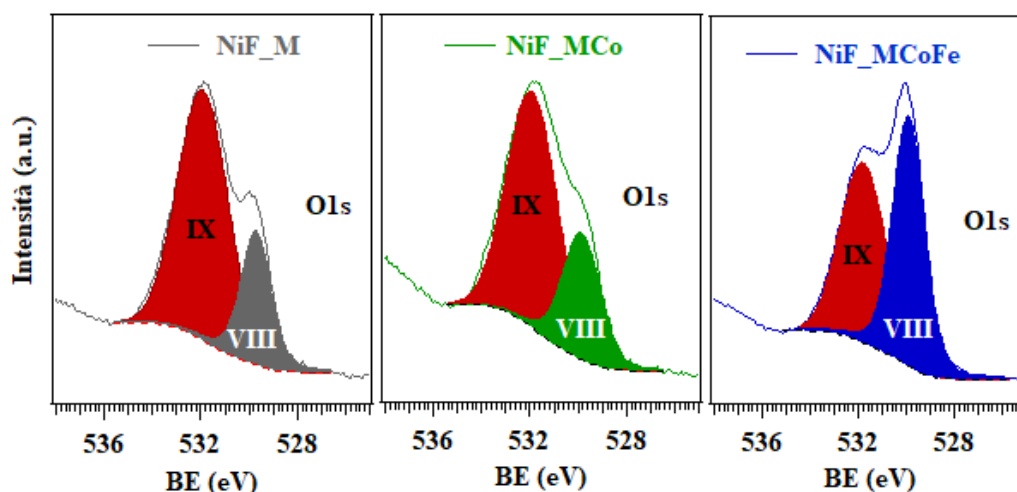


Figura 46: Picchi fotoelettronici O1s

Campione	% at. O	%	
		VIII	IX
NiF_M	18.4	26.9	73.1
NiF_MCo	25.5	30.5	69.5
NiF_MCoFe	45.9	52.1	47.9

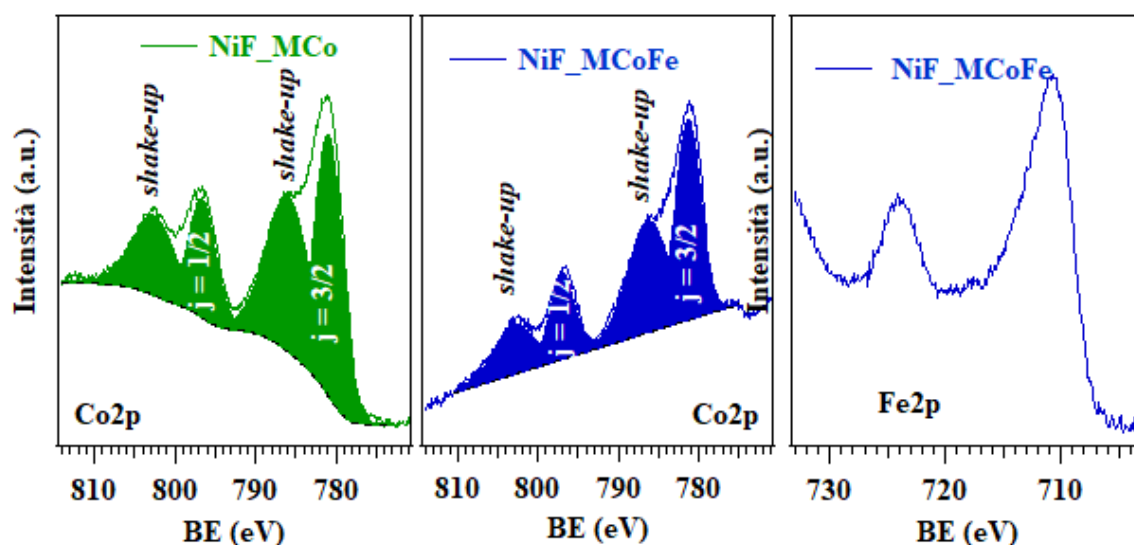
Figura 18: Dati quantitativi ottenuti dalle analisi XPS dei soli fotopicchi che riguardano il O1s

A differenza di quanto osservato per FTO, in questo caso per tutti i campioni il fotopicco O1s (Figura 46) viene dalla contribuzione di due segnali differenti.

- VIII.** Componente derivante dai legami M-O (M= Ni, Fe, Co) in cui i contributi del Co e Fe sono certamente maggioritari<sup>98,100</sup> (BE = 529.8 eV)
- IX.** Componente dominante su tutti i campioni e associata a gruppi -OH chemisorbiti sui difetti<sup>90,94,120</sup> (BE= 531.9 eV)

Per i campioni funzionalizzati si può ritenere che il contributo principale alla banda (VIII) derivi dalle specie O-Fe e O-Co, poiché il segnale subisce un aumento graduale nell'ordine NiF\_M < NiF\_MCo < NiF\_MCoFe.

## Picchi fotoelettronici di Cobalto e Ferro



**Figura 47:** Rappresentazione dei picchi fotoelettronici con i relativi picchi di shake-up per l'indagine dello stato ossidativo dei metalli depositati

L'analisi dei picchi fotoelettronici di Co e Fe nei campioni depositati su NiF presentano andamenti simili a quanto visto per i campioni supportati su FTO. Analizzando il picco Co2p, la mancanza di segnali centrati a 778,0 eV ha indicato l'assenza di impurità metalliche di Co<sup>100</sup>. Per entrambi i campioni funzionalizzati (NiF\_MCo e NiF\_MCoFe), il picco fotoelettronico Co2p (**Figura 47**) presenta una forma qualitativamente simile e caratterizzata da intensi satelliti shake-up a BE 5,5 eV superiori alle corrispondenti componenti di *splitting* in spin-orbita. Tale indicazione, si traduce in un'impronta digitale per la presenza di centri Co(II) ad alto spin sulla superficie del sistema<sup>88,101</sup>. Questo è in buon accordo con la posizione in energia del segnale [ $BE(\text{Co}2p_{3/2}) = 780.6 \text{ eV}$ ; separazione *spin-orbit splitting* (SOS) = 15.7 eV] per il campione NiF\_MCo. Vale la pena sottolineare che la presenza di ossido di cobalto(II) nei campioni prodotti può essere considerata interessante per le eventuali applicazioni elettrochimiche tenendo conto che: i) l'ossido di cobalto(II) nanocristallino, al contrario del suo omologo microstrutturato, ha mostrato una buona attività come fotocatalizzatore per lo *splitting* dell'acqua<sup>45</sup>; ii) il presente sistema è caratterizzato da un apprezzabile grado di difettualità.

Per quanto riguarda il campione NiF\_MCoFe, la posizione energetica del Co2p ha subito uno spostamento verso l'alto di +0.2 eV [ $BE(\text{Co}2p_{3/2}) = 781.3 \text{ eV}$ , **Figura 47**]. La componente più intensa del picco del ferro, pur avendo una posizione energetica compatibile con la presenza di centri di ferro trivalente, si trovava a BE più basse [ $BE(\text{Fe}2p_{3/2}) = 710,5 \text{ eV}$ ; separazione *spin-orbit splitting* (SOS) = 13,3 eV] rispetto ai valori della letteratura per gli ossidi di ferro(III) suggerendo forse la formazione anche di centri di Fe(II)<sup>97,102</sup>.

Queste evidenze sarebbero in accordo con la possibile presenza di ossidossidi metallici nei materiali analizzati. Infatti, per il campione NiF\_MCo, la forma del picco fotoelettronico di Co2p e il corrispondente valore di BE, consentono di ipotizzare la copresenza di centri Co(III) e Co(II) e sono in accordo con i risultati recentemente riportati per le specie di ossidossido di cobalto<sup>43,121</sup>.

In aggiunta, lo spostamento verso l'alto di +0,2 eV della posizione energetica della componente principale  $\text{Co}2p_{3/2}$  nel passaggio da  $\text{NiF}_2\text{MCo}$  a  $\text{NiF}_2\text{MCoFe}$  fornisce la prova di un'interazione elettronica tra Co e Fe, ed è indicativa di una struttura elettronica modulata dei centri  $\text{Co(II)}$  in presenza di specie contenenti ferro<sup>122</sup>.

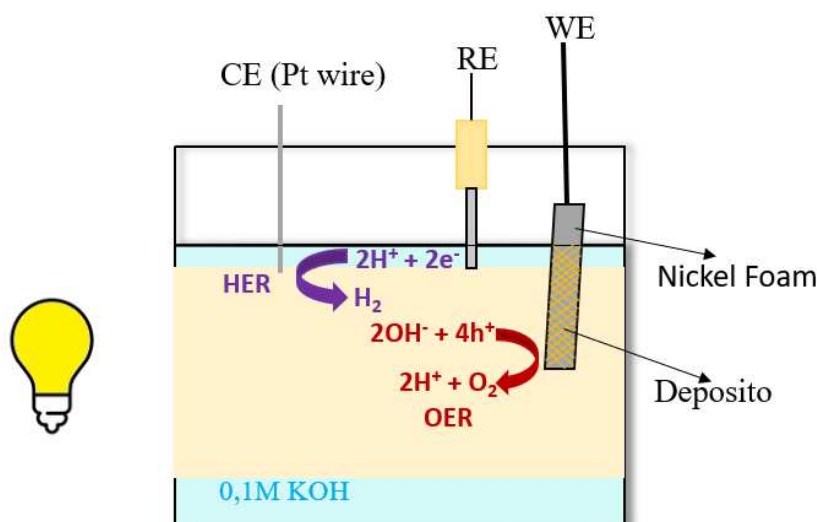
# Capitolo VI

## Prove funzionali su Nichel Foam funzionalizzati

### VI.1. Condizioni di misura

Per le misure elettrochimiche dei NiF è stata adottata una cella apposita schematizzata in **Figura 48** per questi substrati utilizzando sempre un sistema a tre elettrodi composti da:

1. Elettrodo di lavoro (WE), su cui viene installato il campione da analizzare
2. Contro elettrodo (CE), composta da un filamento di platino
3. Elettrodo di riferimento (RE), collegato al WE per misurare il potenziale applicato

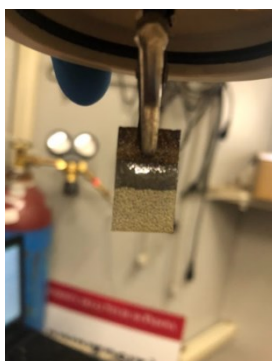


**Figura 48:** Rappresentazione grafica della cella elettrochimica utilizzata per i campioni Nichel Foam supportati

Le condizioni di misura sono analoghe a quelle adottate per le misure su substrato di FTO.

Diversamente dalla cella adoperata per FTO, la Nichel Foam durante l'analisi elettrochimiche doveva essere immersa all'interno della soluzione. per cui è stato deciso di immergere il campione per 1.2 cm rispetto al lato lungo e lasciarne scoperti i rimanenti 0.8cm che corrisponde esattamente alla zona con il deposito.

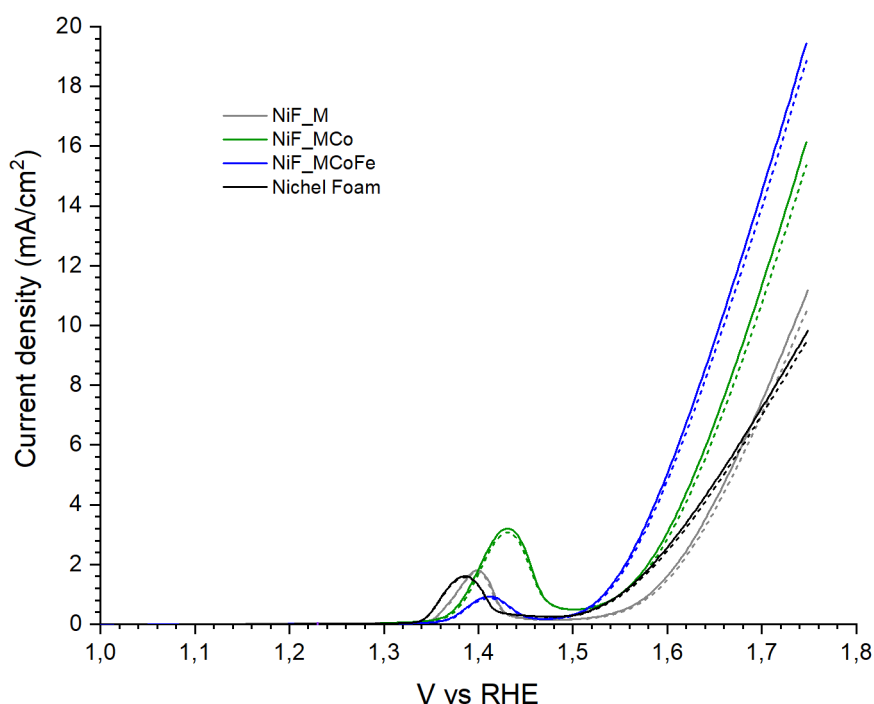
Visto questa necessità è stata eseguita una procedura di preparazione per i campioni prima delle analisi elettrochimiche dato che tutti i NiF preparati manifestavano effetti di capillarità al momento dell'immersione della soluzione elettrolitica. In aggiunta per minimizzare eventuali effetti di capillarità una piccola area della NiF non depositata è stata ricoperta con una resina bi-componente resistente alle soluzioni basiche in modo da impedire l'insorgenza di tali fenomeni (**Figura 49**).



**Figura 49:** Foto di un campione di un campione a cui è stata posta la resina bi-componente

## VI.2. Analisi LSV

Come per FTO, per valutare le proprietà fotoelettrochimiche dei campioni Nichel Foam supportati sono state eseguite delle misure LSV (**Figura 50**) per i campioni funzionalizzati. Come confronto viene riportata anche l'analisi LSV per il solo Nichel Foam senza alcun deposito e trattamento termico.



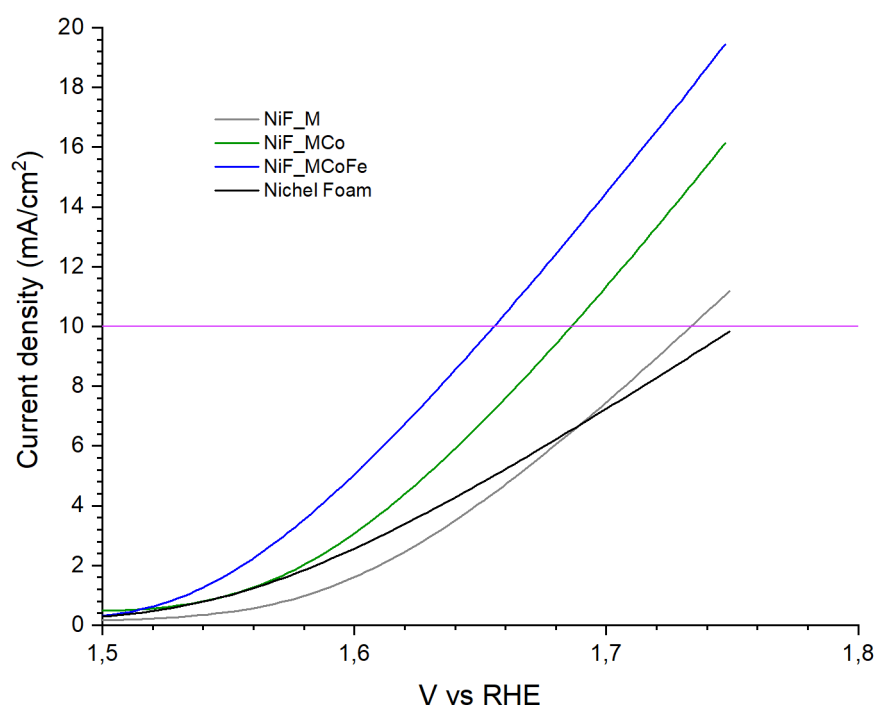
**Figura 50:** Misure LSV in cui le correnti in linea continua indicano le misure condotte in luce e le linee tratteggiate in assenza di luce. È stato riportato per confronto la misura del substrato Nichel Foam senza alcun deposito o trattamento termico (nero)

Dagli andamenti delle LSV possiamo notare che le correnti misurate in condizioni di buio o in luce sono circa le medesime. Questo è dovuto alla caratteristica del substrato di Nichel Foam che presenta buona attività elettrochimica anche in assenza di luce. Lo studio delle performance per le diverse funzionalizzazioni sarà dunque concentrato non tanto sulla differenza tra condizioni di luce o buio ma sull'analisi di parametri come l'overpotential e le Tafel slopes estrapolati dalle LSV condotte in luce per ottenere un'interpretazione più dettagliata dei dati elettrochimici raccolti.

In queste LSV inoltre è presente un evidente picco a circa 1.4V caratteristico dell'ossidazione del Ni(II) a Ni(III) con formazione della specie osso-idrossido di nichel (NiOOH)<sup>123</sup>.

### VI.3. Calcolo Overpotential

In virtù del fatto che il processo OER è caratterizzato da una cinetica molto lenta, esso è soggetto ad un elevato overpotential (o sovrapotenziale) che viene solitamente riportata in mV e rappresenta il parametro più utilizzato per valutare le performance del materiale anodico utilizzato. Generalmente, questo sovrapotenziale, indicato con  $\eta$ , consiste nella differenza di potenziale tra il valore di 1.23 V e il potenziale registrato ad una specifica densità di corrente (comunemente viene utilizzato il valore di 10 mA/cm<sup>2</sup>). Un catalizzatore che mostri una sovratensione tra i 400 e i 500 mV è da considerarsi un buon candidato per la OER )<sup>124</sup>.



**Figura 51:** LSV in luce evidenziando il punto a 10mA/cm<sup>2</sup> su cui viene calcolato l'overpotential

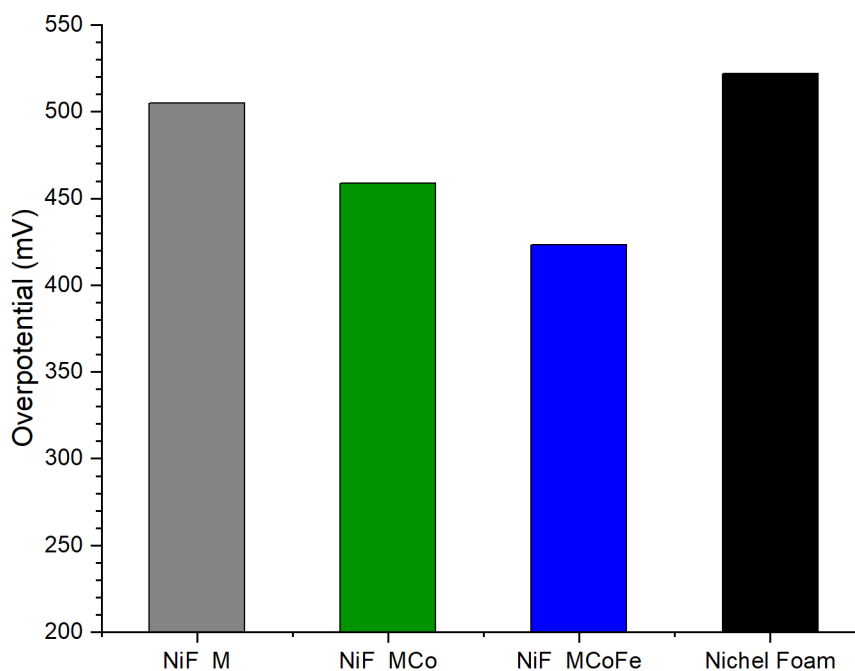
La valutazione di tale parametro è fondamentale per capire le qualità catalitiche della reazione OER, dato che l' $\eta$  dipende da molti fattori che contribuiscono a limitare le performance elettrochimiche, come: a) resistenze derivanti alle reazioni chimiche stesse; b) una diffusione lenta del reagente dal bulk alla superficie dell'elettrodo; c) caduta ohmica e resistenze dovute alla formazione di gas nell'elettrodo<sup>125</sup>

La valutazione dell'overpotential per i nostri sistemi è stata eseguita calcolando la differenza del potenziale applicato al raggiungimento di una corrente di 10mA/cm<sup>2</sup> e il potenziale standard di ossidazione dell'acqua.

$$\eta_{10} = E (V \text{ vs RHE}) - 1.229V$$

Nome Campione	V vs RHE a 10mA/cm <sup>2</sup>	Overpotential Light (mV)
Nichel Foam	1.75	522
NiF_M	1.73	505
NiF_MCo	1.69	458
NiF_MCoFe	1.65	423

**Tabella 19:** A sinistra vengono indicati i potenziali dei campioni al raggiungimento di 10mA/cm<sup>2</sup>, a destra vengono riportati i valori calcolati di overpotential



**Figura 52:** Istogramma dei valori di overpotential calcolati a 10mA/cm<sup>2</sup>

In **Figura 51** sono riportate le curve voltametriche per la sola spugna di nichel, per il campione contenente il solo g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> su NiF e i materiali nanocompositi preparati. Come si vede osservando le curve dei grafici di **Figura 52**, per tutti i campioni preparati si osserva una graduale diminuzione del potenziale necessario per raggiungere il valore di densità di corrente pari a 10 mA/cm<sup>2</sup>, indicando un miglioramento dell'attività catalitica degli stessi rispetto alla sola spugna di nichel. Dalle curve riportate è inoltre possibile calcolare i valori di sovrapotenziale  $\eta$  alla densità di corrente di 10 mA/cm<sup>2</sup> per ognuno dei nanosistemi sintetizzati (**Tabella 19**). Tali valori indicano che tutti i campioni presentano delle buone performance ed il campione migliore è quello che è caratterizzato dalla presenza degli ossidi misti CoFe come materiale funzionalizzante<sup>126</sup>. La scarsa performance del campione contenente il solo g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> potrebbe essere attribuita alla non buona conducibilità elettrica che caratterizza il nitrato di carbonio che potrebbe rendere difficile il trasferimento di carica all'interfaccia con il substrato metallico<sup>127</sup>.



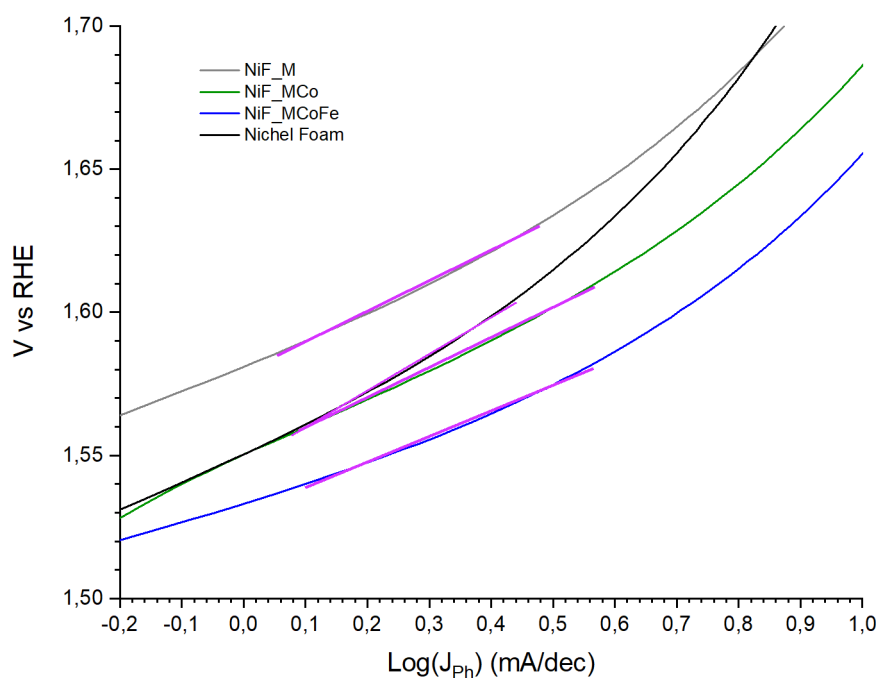
## VI.4. Tafel slopes

Al fine di avere un'ulteriore conferma riguardo alle buone performance dei sistemi ottenuti, è possibile esaminare i diagrammi di Tafel che vengono generalmente utilizzati per valutare le caratteristiche cinetiche ed il meccanismo di processo, ed al contempo valutare l'attività catalitica di un dato materiale rispetto ad uno specifico processo. Nella fattispecie, un buon materiale per l'OER dovrebbe essere caratterizzato da bassi valori delle pendenze delle curve<sup>127</sup>. L'estrapolazione della pendenza di tali curve permette di determinare il coefficiente di trasferimento, che rappresenta un indice delle performance per un catalizzatore, utilizzando la seguente equazione<sup>128</sup>:

$$\eta = a + b * \log (J)$$

L'ottenimento dei Tafel plots riportati in **Figura 53** è stato eseguito diagrammando il logaritmo della corrente sviluppata durante la LSV condotta in luce.

Le curve di Tafel, unitamente ai valori delle corrispondenti pendenze riportate in **Tabella 20**, confermano nuovamente che tutti i materiali sintetizzati mostrano delle prestazioni superiori a quelle della sola spugna di nichel e ancora una volta il campione funzionalizzato con Co e Fe conferma la sua maggiore reattività rispetto agli altri.



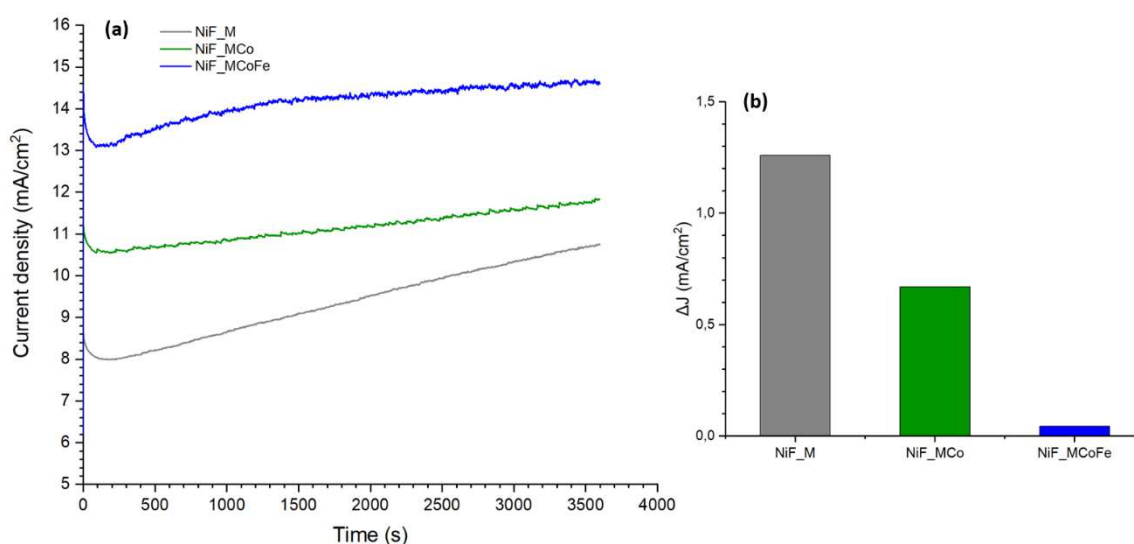
**Figura 53:** Tafel plots delle LSV condotte in esposizione di luce. Vengono riportate le pendenze in fucsia per il ricavo della pendenza

Nome Campione	Tafel Slope Light (mV/dec)
Nichel Foam	128
NiF_M	110.74
NiF_MCo	106.66
NiF_MCoFe	89.256

**Tabella 20:** Valori delle pendenze ricavati dai Tafel plots sia per le correnti in luce che senza esposizione alla luce

## VI.5. Misure Cronoamperometriche

Un parametro da considerare adeguatamente per poter valutare un possibile impiego su larga scala del materiale preparato è la sua stabilità, che può essere influenzata da vari fattori quali<sup>124</sup>: i) la natura dell'elettrolita; ii) le proprietà del catalizzatore in funzione del pH; iii) il metodo di sintesi utilizzato per preparare il materiale anodico.



**Figura 54:** (a) Andamenti delle cronoamperometrie condotte a 1.6V vs RHE in continua esposizione di luce, (b) istogramma dei valori di  $\Delta j$  calcolati tra l'inizio della cronoamperometria e la sua conclusione

Al fine di verificare la stabilità dei campioni ottenuti, sono state effettuate delle misure cronoamperometriche sull'intero set di materiali cresciuti su spugne di NiF. Esse sono state condotte per 1 ora in esposizione di luce e a 1.6V vs RHE.

Dai risultati riportati in **Figura 54a-b** e dalla **Tabella 21** si può notare l'eccellente stabilità per il campione NiF\_MCoFe il quale presenta una bassissima perdita di fotocorrente anche dopo 1 ora di processo.

<b>Campione</b>	<b>J iniziale (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>J finale (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>Δj (mA/cm<sup>2</sup>)</b>
NiF_M	9.90	11.16	1.26
NiF_MCo	11.58	12.24	0.67
NiF_MCoFe	16.37	16.41	0.045

**Tabella 21:** Valori della densità di corrente iniziale e finale durante la cronoamperometria.  
Riportati anche i valori di ΔJ

## CONCLUSIONI e PROSPETTIVE

L'obiettivo di questo lavoro di tesi è stato la produzione e la caratterizzazione di nanosistemi a base di g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, eventualmente funzionalizzati con ossidi di Co ed Fe, con il fine ultimo di realizzare materiali contraddistinti da adeguate caratteristiche chimico-fisiche e funzionali per la produzione di fotoanodi per processi OER a partire da soluzioni acquose alcaline. In tale contesto, l'attenzione è stata rivolta alla preparazione ed ottimizzazione di nanomateriali supportati.

Il metodo di preparazione impiegato per i compositi in oggetto prevede la realizzazione di depositi di g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sia su substrati conduttori trasparenti (FTO) che su spugne metalliche mediante procedure di deposizione per precipitazione ed elettroforetiche e la successiva deposizione di ossidi di Co e CoFe sulla matrice ospitante via RF- *Sputtering*. Infine, i sistemi preparati sono stati sottoposti a trattamenti termici *ex-situ* in atmosfera inerte al fine di favorire un migliore contatto sia tra i componenti dei nanocompositi che con i substrati stessi. Su tali materiali è stata eseguita una caratterizzazione multi-tecnica tramite metodologie analitiche tra di loro complementari, onde ottenere un quadro complessivo esauriente ed articolato delle proprietà strutturali, composizionali, morfologiche ed ottiche. I risultati ottenuti hanno dimostrato l'ottenimento di nanocompositi caratterizzati da un intimo contatto dei costituenti e a tal riguardo, vale la pena sottolineare che l'introduzione delle NiF a base di ossidi metallici determina un più efficace sfruttamento della radiazione solare per la promozione dei processi di interesse, nonché un effetto protettivo e stabilizzante rispetto alla sottostante matrice di g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Come già riportato, i test OER, impiegando i sistemi realizzati quali anodi in celle fotoelettrochimiche, nel loro complesso mostrano l'importanza del controllo morfologico-composizionale nello sviluppo ed implementazione di nanocompositi multifunzionali. I dati ottenuti sono inoltre di notevole importanza per sfruttare appieno il potenziale di tali nanosistemi in processi sostenibili mirati alla generazione di energia attraverso l'impiego di risorse naturali quali la radiazione solare. Questo lavoro di tesi apre quindi il campo a successivi sviluppi delle attività intraprese secondo tali direttrici. In aggiunta, la procedura di sintesi impiegata è relativamente semplice e si è dimostrata altamente versatile nel controllo e nella modulazione delle proprietà dei nanomateriali, lasciando prevedere che il suo utilizzo possa essere esteso con successo ad un'ampia varietà di sistemi a base di ossidi per processi foto-attivati di degradazione di inquinanti e produzione di energia.

# APPENDICE A

## A.1. Deposizione per decantazione di una sospensione

La deposizione per decantazione è una tecnica che si basa sulla deposizione di un solido sospeso in un solvente il quale, per effetto della forza di gravità, induce la formazione di un deposito più o meno spesso su un apposito supporto posto sul fondo del contenitore in cui è posta la sospensione.

La chiave importate per questa tecnica è la stabilità della sospensione che deve mantenersi tale per un tempo sufficiente a consentire la graduale decantazione e ottenere un maggior sulla qualità del deposito. A tal riguardo, numerosi sono i parametri, sia termodinamici che cinetici (come le proprietà elettrostatiche e la viscosità della sospensione), che possono influenzare la stabilità di una sospensione e conseguentemente le caratteristiche del deposito risultante<sup>129</sup>. Un importante parametro che può essere valutato in questo contesto è rappresentato dalla “probabilità di sedimentazione”. Infatti, la mobilità di particelle aventi dimensioni dell’ordine dei micrometri è principalmente dovuta a moti Browniani che consentono di mantenerle sospese in soluzione; tuttavia, all’aumentare delle loro dimensioni l’effetto della gravità diventa sempre più significativo e la tendenza alla sedimentazione può essere predetta tramite il rapporto della forza gravitazione con la forza Browniana descritta dalla seguente equazione<sup>130</sup>:

$$P = \frac{a^4 * \Delta\rho * g}{K_b T}$$

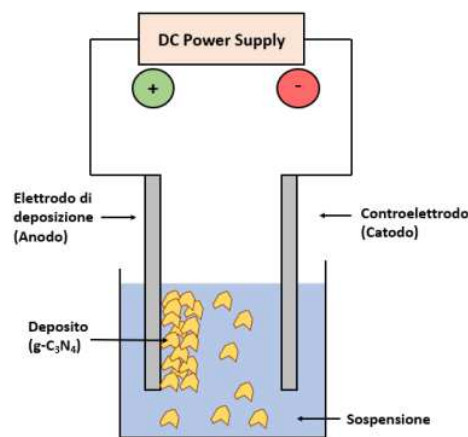
Dove P è la probabilità di sedimentazione,  $a$  è il raggio della particella,  $\Delta\rho$  è la differenza della densità tra le particelle disperse e il mezzo disperdente,  $g$  è la forza di gravità e  $K_b T$  è il prodotto della costante di Boltzmann per la temperatura assoluta. Se questo rapporto è maggiore dell’unità ci si può aspettare un certo grado di sedimentazione, mentre un rapporto inferiore all’unità indica invece che il sistema sarà caratterizzato da una sufficiente stabilità. Tuttavia, è necessario considerare che a causa del moto browniano, le particelle si scontrano continuamente tra loro e si possono quindi verificare dei fenomeni di aggregazione favoriti dalla diversa intensità delle forze di interazione deboli che insorgeranno tra una particella e l’altra favorendo la formazione di aggregati di dimensioni superiori che risentiranno maggiormente del contributo gravitazionale e favoriranno gli eventi sedimentativi.

## A.2. Deposizione elettroforetica su substrato Nichel Foam

La deposizione elettroforetica (EPD, *electrophoretic deposition*) è una tecnica ampiamente utilizzata per la realizzazione di strati sottili su materiali per la loro funzionalizzazione e/o protezione<sup>131</sup>. Negli ultimi anni questa tecnica ha suscitato parecchio interesse sia nel settore industriale che della ricerca di base sia per la sua elevata versatilità nell’uso di materiali che per la sua semplicità e costi contenuti.

La tecnica si basa sulla deposizione di particelle disperse in un sistema colloidale le quali, per applicazione di una differenza di potenziale ai capi di due elettrodi, migrano fino ad aderire su uno dei due elettrodi che funge da supporto per il deposito<sup>132</sup>. I processi di deposizione per via elettroforetica possono essere suddivisi in due diverse categorie in funzione della tipologia di elettrodo su cui avviene la deposizione. Quando le particelle assumono una carica positiva, la deposizione avviene sul catodo e quindi il processo viene chiamato *EPD catodico*, mentre se presentano una carica negativa la deposizione avverrà all'anodo e quindi avremo una *EPD anodica*.

La deposizione elettroforetica permette una notevole versatilità grazie alla possibilità di modificare diversi parametri e la possibilità di impiegare elettrodi aventi forme e strutture diverse rendendo così non limitativa la forma del substrato su cui si vuole depositare. Tale tecnica offre un controllo abbastanza facile dello spessore e della morfologia del film depositato attraverso l'opportuna modulazione di alcuni parametri di processo come tempo di deposizione e intensità del potenziale applicato<sup>116</sup>.



**Figura 1A:** Rappresentazione schematica di una deposizione elettroforetica

### A.2.1. Parametri che influenzano la deposizione elettroforetica

I fattori che influenzano le caratteristiche di questo tipo di deposizione possono essere suddivisi in due tipologie, quelli dipendenti dalla sospensione e quelli dipendenti dal processo.

In termini del tutto generali, la quantità di particelle cariche depositate sull'elettrodo per unità di area può essere ricavata dall'equazione di Hamaker<sup>133</sup>.

$$W = \frac{2}{3} * \epsilon_r * \epsilon_0 * \zeta * \frac{1}{\eta} * \frac{E}{L} * t$$

Dove  $C$  è la concentrazione delle particelle,  $\epsilon_r$  la permittività del solvente,  $\zeta$  il potenziale zeta,  $\eta$  la viscosità,  $E$  il potenziale applicato,  $L$  la distanza tra gli elettrodi e  $t$  il tempo di deposizione. Nel caso in cui  $\epsilon_r$ ,  $\zeta$ ,  $\eta$  e  $L$  siano costanti, è possibile controllare lo spessore del deposito tramite la misura del potenziale, del tempo di deposizione e della concentrazione della sospensione.

### ***A.2.1.1 Parametri correlati alla sospensione***

Nel presente paragrafo vengono analizzati tutti i parametri connessi alle proprietà della sospensione che a vario livello possono influenzare un processo di deposizione via EPD.

**Dimensioni delle nanoparticelle.** Sulla base di dati letteratura<sup>134</sup>, sembrerebbe che il range dimensionale ottimale per ottenere depositi sufficientemente omogenei via EPD si collochi tra 1 e 20 $\mu$ m, poiché all'aumentare delle dimensioni delle particelle, diventa sempre più rilevante la loro tendenza a sedimentare. Sulla base di tali osservazioni, per consentire una deposizione omogenea e compatta, risulta quindi preferibile ottenere sospensioni che permettano alle particelle di acquisire una mobilità elettroforetica minimizzando al contempo i processi sedimentativi.

**Costante dielettrica del solvente.** In un lavoro condotto da Powers e collaboratori<sup>135</sup> è stata valutata l'influenza della costante dielettrica nella deposizione elettroforetica evidenziando che un valore troppo basso di questo parametro causerebbe una insufficiente separazione di carica negli aggregati ed un conseguente decremento della loro mobilità durante le fasi dell'esperimento. Al contrario, tra un elevato valore della costante dielettrica ridurrebbe le dimensioni del doppio strato elettrico con conseguente diminuzione della mobilità elettroforetica. I dati raccolti hanno evidenziato che si ottengono buone deposizioni per solventi che abbiano un range di costante dielettrica compreso tra 12 e 25.

**Conducibilità della sospensione.** La conducibilità della sospensione è uno dei fattori chiave in un esperimento EPD. Infatti, se la sospensione è troppo conduttiva, la mobilità delle particelle viene ridotta, ma se la sospensione è troppo resistiva, le particelle si caricano elettricamente, perdendo stabilità<sup>136</sup>.

**Viscosità della sospensione.** Nei processi EPD solitamente la quantità di solido in sospensione non è tale da influenzare molto la viscosità della soluzione. Tuttavia, una soluzione a bassa viscosità è preferibile per non ostacolare in maniera consistente la mobilità delle particelle<sup>136</sup>.

**Potenziale Zeta.** Il potenziale Z di una particella è un parametro molto importante in esperimenti EPD. Essa gioca un ruolo fondamentale della stabilizzazione della sospensione poiché regola l'intensità di repulsione tra le particelle, che a sua volta determina la direzione e la velocità della migrazione migliorando, in ultima analisi, la compattezza del deposito<sup>137</sup>. Un'elevata ed uniforme carica superficiale sulle particelle è dunque preferibile e può essere ottenuta e controllata tramite l'aggiunta di opportuni agenti che possono modificare la polarizzabilità della sospensione.

**Stabilità della sospensione.** Una sospensione stabile è caratterizzata da una bassa tendenza di sedimentazione e flocculazione. Infatti, se le particelle sedimentassero per gravità durante la EPD si avrebbe un calo della massa depositata sull'elettrodo, mentre se ci fosse flocculazione il deposito sarebbe caratterizzato da una bassa densità e scarsa adesione. Al fine di migliorarne la stabilità è quindi preferibile mantenere la sospensione sotto blanda

agitazione soprattutto nel caso in cui il sistema sia caratterizzato da particelle con dimensioni superiori a  $20\ \mu\text{m}$ <sup>116</sup>.

### ***A.2.1.2 Parametri correlati al processo***

In questa sezione verranno analizzati i parametri che possono maggiormente influenzare un esperimento di deposizione tramite elettroforesi.

**Tempi di deposizione.** Nelle fasi iniziali, il tempo di deposizione è lineare con la quantità di massa depositata, ma a tempi più lunghi la velocità di deposizione diminuisce fino ad arrivare ad un plateau. Questo è dovuto al fatto che, pur mantenendo costante la differenza di potenziale, il campo elettrico nella sospensione è influenzato dalla formazione di uno strato isolante che si instaura in prossimità della superficie degli elettrodi e provoca una diminuzione dell'efficienza di deposizione<sup>138</sup>.

**Potenziale applicato.** Solitamente la quantità di deposito aumenta con l'aumentare del potenziale applicato e ne velocizza la deposizione, ma ne può compromettere la qualità. Infatti, nel caso in cui la velocità di deposizione fosse troppo elevata, esse non avrebbero il tempo di orientarsi e distribuirsi in modo adeguato durante le fasi di deposizione all'elettrodo, non permettendo così di formare uno strato compatto e omogeneo<sup>138</sup>.

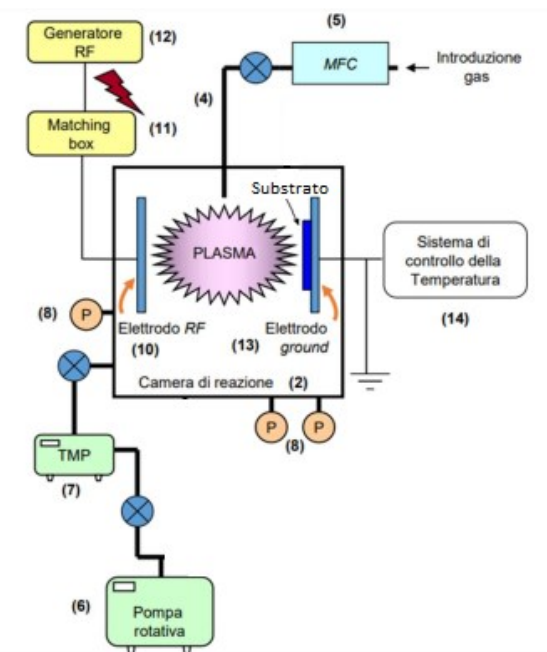
**Conducibilità del substrato.** L'uniformità e la conduttività dell'elettrodo è un parametro fondamentale per ottenere una buona qualità del deposito ottenuto per via elettroforetica. Infatti, si è osservato che elettrodi con una bassa conducibilità formano depositi non uniformi, mentre l'incremento di conducibilità permette di migliorare la qualità del deposito<sup>139</sup>.

Nella deposizione elettroforetica spesso è preferibile utilizzare una soluzione colloidale che impieghi un solvente organico come fase disperdente anziché l'acqua. Sebbene l'utilizzo dell'acqua permetterebbe sia di avere un maggior controllo della temperatura durante la deposizione che un beneficio in termini di impatto ambientale che di costi; tuttavia, il potenziale che si potrebbe applicare non potrebbe essere superiore a  $1.23\text{V}$  vs RHE per non causare l'elettrolisi dell'acqua e il conseguente danneggiamento degli elettrodi e del film. D'altro canto, i solventi organici, sebbene posseggano una bassa costante dielettrica che limita l'entità della distribuzione delle cariche sulle particelle, permettono però di applicare elevati potenziali senza che si verifichino reazioni o fenomeni elettrochimici secondari<sup>116</sup>.



### A.3 Sputtering a radio frequenze (RF-Sputtering)

Lo *Sputtering* a radiofrequenza è una particolare tecnica che sfrutta le caratteristiche dei plasmi freddi per espellere particelle (che possono essere ioni, atomi o cluster) da un target e depositarle su un opportuno substrato<sup>140</sup>. A fine di descrivere in modo appropriato il funzionamento di questo metodo di deposizione è necessario comprendere quali siano le parti costitutive dello strumento (rappresentate in **Figura 2A**) e le loro funzionalità.



**Figura 2A:** Schema delle parti costitutive dell'RF-Sputtering

La deposizione via *Sputtering* avviene in una camera di reazione (2) dove all'interno sono presenti due elettrodi chiamati elettrodo RF ed elettrodo ground. All'interno della camera viene immesso un gas inerte (tipicamente Argon) regolato da dei *Mass Flow Controller* (5) posti all'ingresso della linea principale.

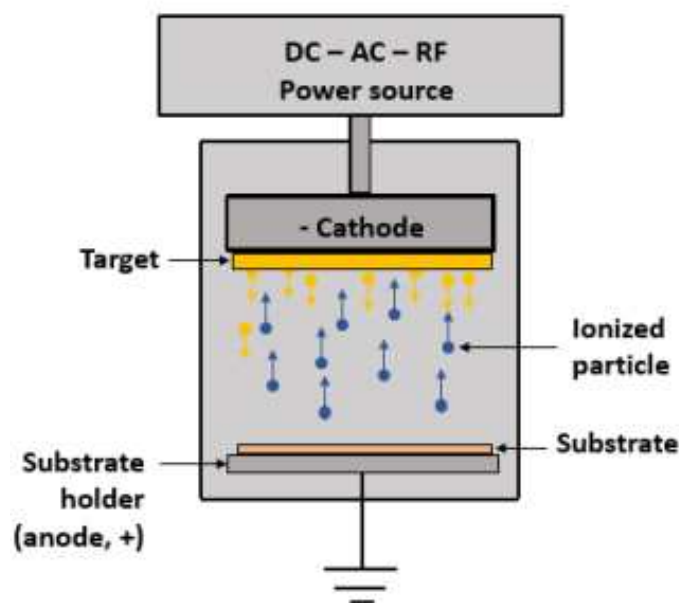
La pressione all'interno della camera, in base alle condizioni richieste, viene modulata utilizzando una pompa rotativa (6) collegata alla camera attraverso una valvola a membrana che permette di variarne la portata. Per necessità di condizioni di vuoto più drastiche e per mantenere la camera in alto vuoto quando non viene utilizzata, insieme alla pompa rotativa è installata una pompa turbomolecolare (7) che permette di raggiungere un vuoto base di circa  $10^{-7}$  mbar.

L'innesco del plasma si verifica per applicazione di una elevata differenza di potenziale (superiore a 100V) tra i due elettrodi che consente di generare una scarica elettrica tale da indurre il gas a ionizzarsi parzialmente. Grazie al forte campo elettrico che si instaura all'interno della camera, gli elettroni liberi promuovono diversi fenomeni ionizzanti dando vita a processi a cascata con conseguente formazione di specie ioniche, radicaliche e neutre di varia natura, che contribuiscono a mantenere il plasma acceso<sup>140</sup>.

Nella configurazione utilizzata in questo lavoro di tesi, il substrato su cui vogliamo depositare, è installato tramite delle clip di acciaio armonico sull'elettrodo ground, il quale è collegato a terra, assieme alle pareti della camera di reazione.

L'elettrodo RF è invece collegato tramite cavo coassiale al generatore a radio frequenze che opera a 13.56 MHz (12). Prima di arrivare all'elettrodo, il cavo coassiale passa per uno strumento chiamato *matching box* (11) che, grazie ad un sistema di condensatori mobili, permette di evitare fenomeni di potenza riflessa che potrebbero danneggiare il generatore e anche ridurre la potenza di mandata.

All'elettrodo RF viene montato il *target* (13), utilizzando una maschera d'acciaio che la mantiene adesa e collegata. Il potenziale elettrico fornito, produce un *bias* negativo inducendo gli ioni  $Ar^+$  ad impattare sul target e, per trasferimento di energia cinetica, consentire l'emissione di atomi o cluster del materiale che costituisce il target. Ciò che si verifica all'innesco del plasma è schematizzato in **Figura 3A**, in cui le particelle allontanate dal *target* raggiungono il substrato dando luogo ai fenomeni di nucleazione e crescita con formazione del deposito di interesse<sup>141</sup>.



**Figura 3A:** Rappresentazione del processo di *Sputtering* all'interno della camera di reazione. L'elettrodo RF possiede un bias negativo e quindi funge da catodo, mentre l'elettrodo ground funge da anodo.

È possibile, inoltre, avere un controllo della temperatura del substrato di crescita grazie alla resistenza elettrica installata all'elettrodo ground (14).

Durante lo *Sputtering* le particelle impattano anche su tutte le pareti della camera di reazione, per cui è necessario eseguire le seguenti operazioni preliminare prima di procedere con la deposizione vera e propria: i) uno *Sputtering* senza substrato, in modo pulire la camera ed evitare che durante il processo di *Sputtering* vero e proprio non si abbia l'espulsione di atomi o particelle diverse dal target; ii) uno *Sputtering* coprendo il target con lo *shutter* posto a pochi millimetri dalla maschera di acciaio, in modo che all'accensione del plasma, quest'ultimo rimanga confinato tra il target e lo *shutter* consentendo la pulizia dei primi strati atomici e garantire l'ottenimento di una superficie pulita al momento della deposizione.

Il principale vantaggio del processo di *Sputtering* è la possibilità di modulare i parametri di processo come: pressione, temperatura, potenza di *RF*, atmosfera di reazione,

target e superficie del substrato, garantendo un accurato controllo chimico-fisico della deposizione. Inoltre, cambiando opportunamente la distanza fra i due elettrodi, è possibile variare l'*efficienza di Sputtering*, definita come il rapporto tra il numero di particelle emesse e il numero di ioni incidenti sul target, modulando perciò le caratteristiche morfologiche e microstrutturali dei materiali ottenuti. Un ulteriore vantaggio è rappresentato dal fatto che il plasma freddo consente di operare a basse temperature minimizzando eventuali alterazioni (morfologiche, strutturali e composizionali) del substrato su cui andremo a depositare. L'unico svantaggio principale è legato alla complessità e al costo della strumentazione<sup>142</sup>.

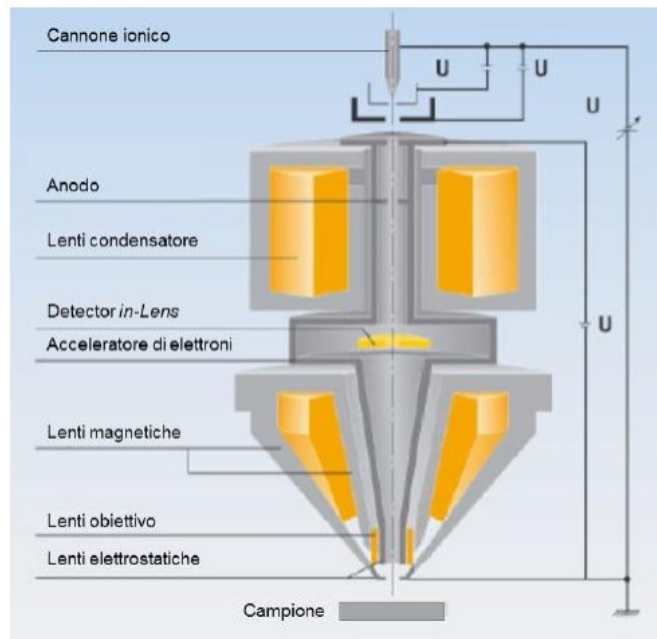
## APPENDICE B

### B1. Microscopio Elettronico a Scansione ad Emissione di Campo (FE-SEM)

Il microscopio a scansione elettronica ad emissione di campo (*Field Emission Scanning Electron Microscopy*) è uno strumento molto versatile per l'analisi morfologica dei materiali, ampiamente utilizzato in diversi ambiti scientifici come la fisica, le nanotecnologie, la chimica e la biologia. Permette di avere immagini immediate tridimensionali di facile interpretazione ed inoltre la procedura di preparazione dei campioni è facile e veloce. In generale, l'impiego di un microscopio ha come obiettivo primario quello di diminuire il limite di risoluzione ossia la minima distanza che permette di osservare due oggetti come distinti. I tradizionali microscopici ottici utilizzano onde elettromagnetiche del campo del visibile che consentono di ottenere un limite di risoluzione al massimo di 0.2 $\mu$ m. I microscopi elettronici, invece, utilizzano un fascio di elettroni ad elevata energia caratterizzati da una ben più bassa una bassa lunghezza d'onda rispetto a quella del microscopio ottico, che permette di abbassare il limite di risoluzione sino alla scala nanometrica<sup>143</sup>.

In questo lavoro di tesi è stato utilizzato è un FE-SEM Zeiss SUPRA 40VP, composto dai seguenti componenti principali (**Figura 1B**):

1. Sorgente di elettroni ( $ZrO_2/W$ ) ad emissione di campo di tipo Schottky termo assistita;
2. Acceleratore di elettroni (*beam booster*) che mantiene il fascio ad alta energia lungo tutta la colonna minimizzando gli effetti di allargamento del fascio;
3. Lenti Elettromagnetiche che servono a collimare opportunamente il fascio primario di elettroni.
4. Sistema di rivelazione che serve a raccogliere ed elaborare opportunamente i vari segnali emessi dal campione

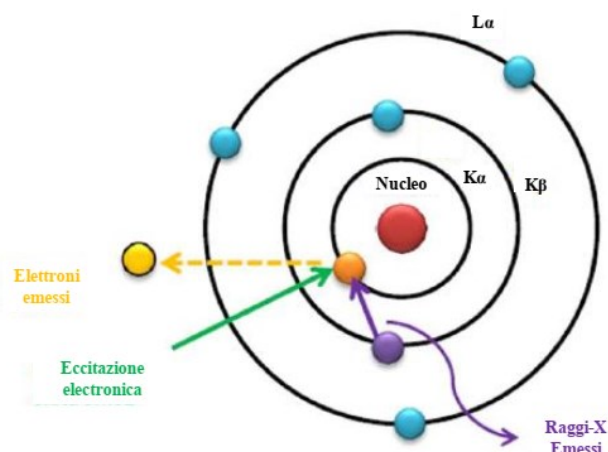


**Figura 1B:** Rappresentazione grafica dei componenti dello strumento SEM

La formazione di una immagine SEM dipende dall'interazione del fascio primario di elettroni, accelerato ad una energia compresa tra 0.5 e 30 keV, con il campione.<sup>144</sup> Tale interazione genera numerosi segnali ma i segnali principalmente utilizzati per generare le immagini sono quelli dovuti agli elettroni secondari (SE) e retro diffusi (BSE). Gli SE sono legati a fenomeni di *scattering* anelastico tra gli elettroni primari (del fascio) e quelli di *core* o dei gusci più esterni degli atomi costituenti il campione. Questo tipo di elettroni ha energie relativamente basse (< 50 eV). Al contrario, tutti gli elettroni aventi energie superiori ai 50 eV vengono classificati come retro diffusi. Essi vengono generati da fenomeni di *scattering* elastico che aumentano fortemente all'aumentare del numero atomico *Z* degli atomi costituenti il campione.

### B1.1. Spettroscopia a raggi X a dispersione di energia (EDXS)

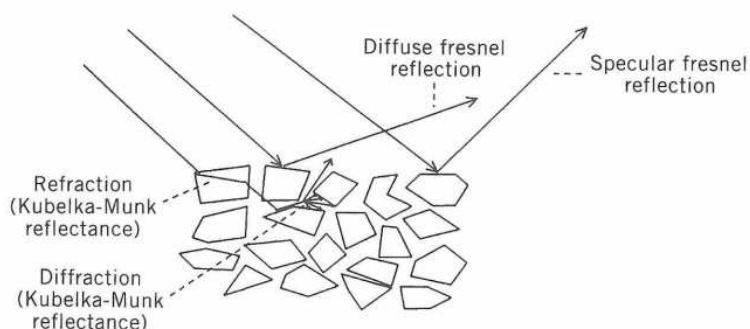
La tecnica di spettroscopia elettronica di raggi X a dispersione di energia (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*, EDXS), sfrutta i raggi X generati dall'interazione degli elettroni del fascio incidente con gli atomi del campione durante analisi di microscopia FE-SEM. Gli elettroni del fascio primario posseggono infatti un'energia tale da portare alla formazione di lacune elettroniche nei gusci atomici più interni, le quali vengono successivamente colmate da elettroni dei gusci esterni con conseguente emissione di fotoni X caratteristici per ogni elemento (**Figura 6B**). Questo fenomeno viene sfruttato per risalire alla composizione chimica del materiale nella spettroscopia a dispersione di energia (EDXS). La spettroscopia EDXS consente quindi l'analisi della composizione locale del campione analizzato, oltre a permettere l'ottenimento di una mappatura chimica di regioni di materiale selezionate.<sup>145,146</sup>



**Figura 2B:** Rappresentazione del fenomeno di emissione di raggi-X a seguito dell'eccitazione degli elettroni nei livelli di *core*.

## B.2 Spettroscopia UV-Vis in riflettanza diffusa (UV-Vis DRS)

La spettroscopia di assorbimento ottico è uno dei metodi più utilizzati per caratterizzare materiali in forma di depositi o film sottili. Questa tecnica, infatti, consente di ottenere informazioni sulla trasparenza, sulla struttura elettronica del materiale di interesse e di valutarne il *band gap* e il coefficiente di assorbimento. Ci sono tuttavia casi in cui questa analisi non può essere effettuata a causa della opacità del campione oppure della struttura granulosa e spessa nella superficie, che potrebbe impedire completamente e/o parzialmente trasmissione della radiazione elettromagnetica incidente<sup>147</sup>. Per queste tipologie di campioni è conveniente utilizzare la Spettroscopia in Riflettanza Diffusa (DRS), che è una tecnica di analisi superficiale che sfrutta l'interazione della luce con campioni opachi o "fortemente assorbenti". L'analisi in questi casi consente di analizzare i primi strati del campione analizzato.



**Figura.3B:** Fenomeni ottici che portano alla riflettanza diffusa

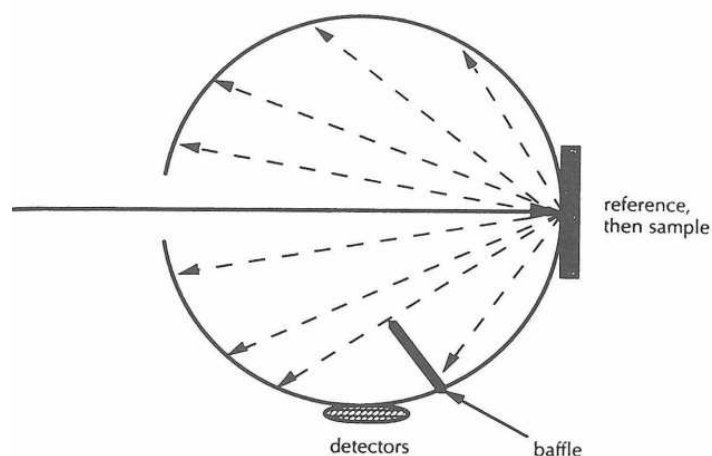
L'incidenza della luce in questi tipi di campioni, si manifesta in una combinazione di riflessione, rifrazione e diffrazione che portano al fenomeno ottico risultante di riflettanza diffusa<sup>148</sup> (**Figura 3B**).

Per ottenere lo spettro in riflettanza diffusa viene comunemente utilizzata una sfera di integrazione costituita da pareti interne composte da un materiale con un alto potere riflettente al fine di riflettere tutte le lunghezze d'onda di interesse (**Figura 4B**). La radiazione monocromatica entra nella sfera attraverso un'apertura. Inizialmente, il materiale di riferimento altamente riflettente viene illuminato e la radiazione riflessa viene misurata dal detector montato sulla parete della sfera ( $R_{\infty}$  standard). Successivamente, lo standard viene sostituito dal materiale di interesse e la misura viene ripetuta ( $R_{\infty}$  sample). In questo modo è possibile ottenere i rapporti nei valori di riflettanza tra il campione e lo standard grazie ai quali si potrà ottenere lo spettro.

La teoria più ampiamente utilizzata per descrivere la riflettanza diffusa è quella fornita nel 1931 da Paul Kubelka e Franz Munk<sup>149</sup>. Analogamente alla teoria di Lambert Beer possiamo scrivere il rapporto di luce riflessa e luce incidente nel seguente modo:

$$R_{\infty} = \frac{J}{I_0}$$

Dove  $R_{\infty}$  è la riflettanza assoluta,  $J$  è l'intensità della radiazione riflessa e  $I_0$  è l'intensità della luce incidente. Il pedice infinito su  $R$  sta ad indicare che la supposizione che il campione sia infinitamente spesso, in modo tale da non considerare possibili fenomeni di penetrazione della luce attraverso il campione.



**Figura 4B:** Rappresentazione della sfera integrativa usata per ottenere lo spettro in riflettanza diffusa tramite metodo a sostituzione.

Una perfetta misura di riflettanza assoluta, con un valore di  $R_{\infty} = 1$ , non è praticamente misurabile, per cui si preferisce utilizzare la riflettanza relativa espressa nella seguente equazione:

$$R'_{\infty} = \frac{R_{\infty, \text{campione}}}{R_{\infty, \text{standard}}}$$

La riflettanza relativa è analoga alla trasmittanza nella spettroscopia a trasmissione, però la prima non è correlata in modo direttamente proporzionale alla concentrazione del campione. Idealmente si vorrebbe una funzione che possieda questa relazione e questo lo si può ottenere dalla funzione derivata da Kubelka e Munk<sup>146</sup>:

$$F(R'_{\infty}) = \frac{(1 - R'_{\infty})^2}{2R'_{\infty}} = \frac{K}{S} = \frac{2.303\varepsilon C}{S}$$

Dove K è il coefficiente di assorbimento (corrisponde al doppio del coefficiente di assorbimento della legge di Lambert Beer), S è il coefficiente di scattering del campione,  $\varepsilon$  è il coefficiente di assorbività e C è la concentrazione dell'analita. Ottenuta la funzione  $F(R'_{\infty})$  e plottandola nell'asse y contro le lunghezze d'onda scelte nell'asse x, otteniamo in fine lo spettro in riflettanza del campione.

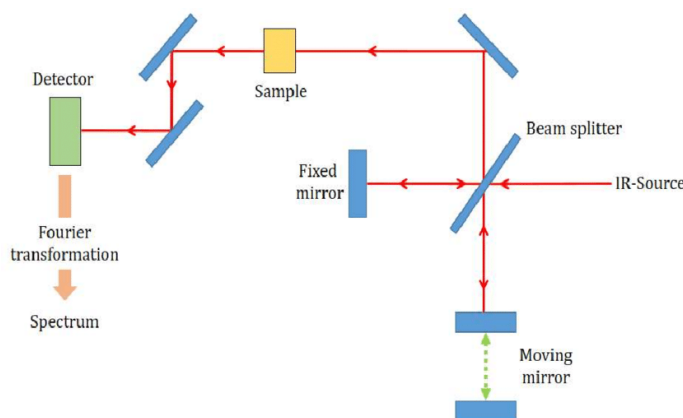
### B.3 Spettroscopia vibrazionale FT-IR

La spettroscopia vibrazionale IR è una tecnica ampiamente utilizzata in molti campi della chimica per la sua utilità nel determinare la struttura dei composti e nella loro identificazione. Essa sfrutta l'assorbimento delle onde elettromagnetiche nel campo dell'infrarosso per riuscire a determinare i gruppi funzionali e la disposizione molecolare del campione in esame. L'analisi qualitativa si attua confrontando i dati ottenuti con quelli disponibili in letteratura<sup>108</sup>. È possibile eseguire anche una valutazione quantitativa utilizzando la ben nota legge di Lambert-Beer. Essa correla l'assorbimento della radiazione con la concentrazione dell'analita descritta dalla seguente equazione<sup>109</sup>:

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\varepsilon C b}$$

Dove I e  $I_0$  sono rispettivamente l'intensità della luce uscente trasmessa e l'intensità della luce incidente, il quale rapporto dà la trasmittanza T,  $\varepsilon$  è il coefficiente di estinzione molare, C è la concentrazione del campione e b è la lunghezza del cammino ottico attraverso il campione.

In questo lavoro di tesi è stato utilizzato un FT-IR a mono raggio con interferometro di Michelson le cui parti costitutive sono rappresentate nella **Figura 5B**. Sono comunemente costituiti da una sorgente, un interferometro e un rivelatore. La radiazione passa per l'interferometro il quale, tramite un sistema di specchi mobili, seleziona le diverse lunghezze d'onda per inviarle gradualmente al campione<sup>152</sup>.



**Figura 5B:** Rappresentazione delle parti costitutive di un FT-IR a monoraggio con interferometro di Michelson



Le onde elettromagnetiche attraversano successivamente il campione installato in un apposito porta campione e in fine rilevato il fascio uscente dal rivelatore. Quest'ultimo ha il compito di registrare il segnale, amplificarlo, fare la conversione analogica-digitale e in fine trasferirlo al computer che eseguirà la trasformata di Fourier per ottenere lo spettro finale. Quello che si otterrà è uno spettro in trasmittanza percentuale in funzione della banda IR espressa in lunghezza d'onda<sup>150</sup>.

## B.4 Spettroscopia Fotoelettronica a raggi X (XPS)

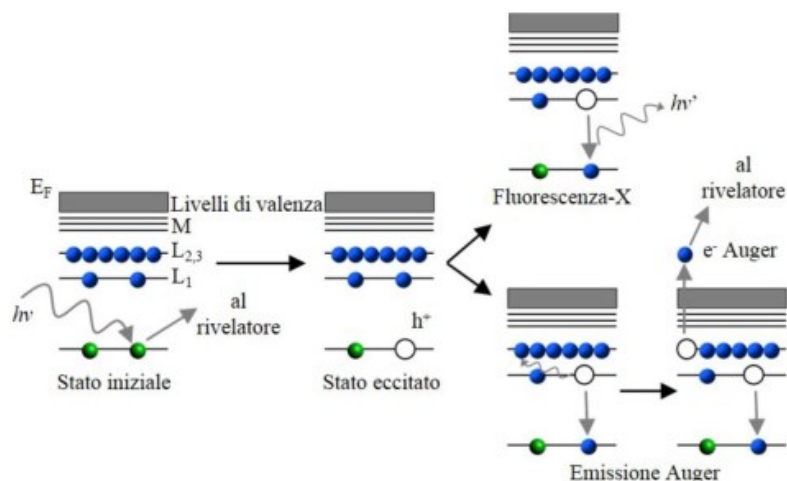
La spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS, *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) è una tecnica di analisi di materiali che permette di ottenere molte informazioni sia qualitative che quantitative sul campione in esame. Questa tecnica sfrutta l'interazione di una radiazione elettromagnetica sufficientemente energetica da poter innescare l'effetto fotoelettrico sulla superficie del campione in esame. Tale processo è descritto dalla relazione di Einstein<sup>153</sup>:

$$h\nu = BE + KE + \Phi$$

Dove  $h$  è la costante di Planck,  $\nu$  è la frequenza della radiazione incidente,  $BE$  (*Binding Energy*) corrisponde all'energia di legame dell'elettrone estratto,  $KE$  l'energia cinetica del fotoelettrone emesso e  $\Phi$  la funzione lavoro. Il processo fotoelettronico avvia fenomeni di fotoemissione in diversi e differenti gusci atomici, producendo così elettroni con energie di  $BE$  differenti a seconda del guscio di provenienza. L'emissione di elettroni da livelli di *core* dà origine alla formazione di lacune, che possono decadere attraverso due meccanismi competitivi tra loro (**Figura 6B**):

1. Fluorescenza di raggi X: In cui l'eccesso di energia viene emesso sotto forma di fotoni (processo radiativo)
2. Processo Auger: In questo caso l'eccesso di energia è ceduto a un elettrone (elettrone Auger) che viene a sua volta espulso dando origine a un processo non radiativo. Questo comporta che l'energia dell'elettrone Auger sia indipendente della radiazione incidente ed è relativa solo a differenze di energia tra i livelli. Il processo Auger prevale nel caso degli elementi più leggeri ( $Z < 35$ )

Gli spettri fotoelettronici XPS sono caratterizzati da una struttura primaria, che include i picchi degli elettroni di *core*, di valenza e Auger e da una struttura secondaria che comprende picchi di scarsa intensità (picchi satelliti)<sup>153,154</sup>.



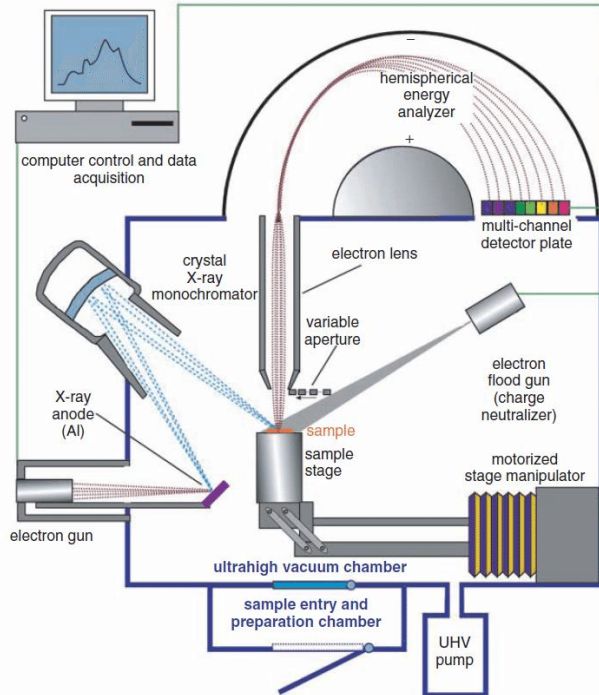
**Figura 6B:** Schema dei processi che si instaurano durante l'assorbimento della radiazione ionizzante e successivi meccanismi di emissione

I valori di BE degli elettroni di *core* sono specifici per un dato atomo ed orbitale e dipendono dalla carica nucleare efficace<sup>155</sup>. Dai valori di BE è possibile estrapolare anche informazioni riguardo l'intorno chimico dell'atomo in esame, osservando lo spostamento nella scala delle energie. Questo perché l'intorno chimico condiziona la forza di legame tra nucleo ed elettrone producendo, quindi, un *chemical shift* diagnostico di un dato atomo<sup>156</sup>.

L'analisi quantitativa nella spettroscopia XPS viene eseguita quantificando l'area sottesa del picco fotoelettronico. Quello che si fa è il calcolo della concentrazione relativa in percentuale delle varie specie utilizzando una equazione semplificata, riportata di seguito, nella quale l'area del picco  $A_i$  è normalizzata per un opportuno fattore di sensibilità  $S_i$ <sup>157</sup>

$$C_i(\%) = 100 \frac{A_i}{S_i} \left( \sum_j \frac{A_j}{S_j} \right)^{-1}$$

In questo lavoro di tesi le analisi XPS sono state effettuate con uno spettrometro Perkin-Elmer  $\Phi$  5600ci, utilizzando la fonte di radiazione Mg-K $\alpha$  ( $h\nu=1253.6$  eV) in ultra alto vuoto (UHV, Ultra High Vacuum,  $\sim 10^{-9}$  mbar) raggiungibili grazie ad un sistema di pompaggio composto da pompe rotative, turbomolecolari e ioniche. Tali condizioni sono necessarie sia per ridurre al minimo le collisioni in fase gas dei fotoelettroni che raggiungono il rivelatore, sia per minimizzare il processo di contaminazione della superficie durante l'analisi. Gli elettroni emessi dal campione vengono discriminati in base alla loro *KE* per mezzo di un analizzatore elettrostatico CHA (Concentric Hemispherical Analyzer) per poi essere opportunamente rilevati ed analizzati negli spettri di *output*. Lo schema di uno spettrometro XPS è rappresentato nella **figura 7B**.



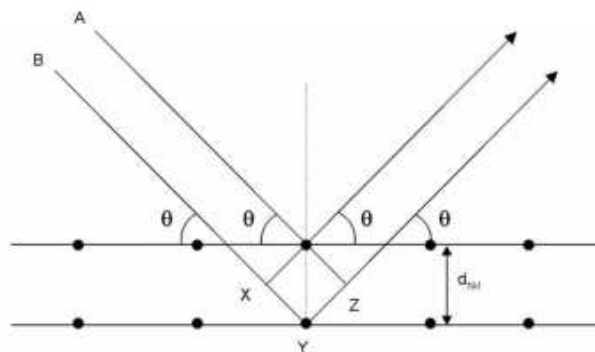
**Figura 7B:** Rappresentazione dei componenti di uno spettroscopio fotoelettronico a raggi X (XPS)

## B.5 Diffrazione a raggi X (XRD)

L'analisi di diffrazione dei raggi X (XRD, *X-Ray Diffraction*) è una tecnica non distruttiva utilizzata per determinare la struttura cristallografica di un materiale. Si basa sulla *scattering* coerente che la radiazione subisce a causa dell'interazione con gli elettroni del materiale, e sulla conseguente interferenza costruttiva tra i raggi diffusi (**Figura 8B**), come descritto dalla legge di Bragg<sup>158</sup>:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$$

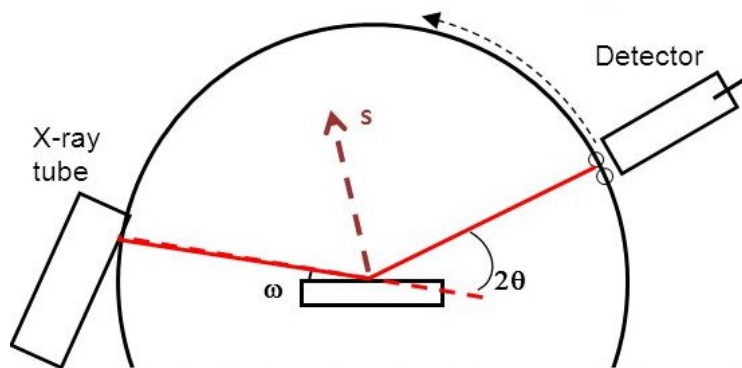
Dove  $n$  è un numero intero che rappresenta l'ordine di diffrazione,  $\theta$  è l'angolo di incidenza della radiazione,  $\lambda$  è la lunghezza d'onda della radiazione incidente e  $d$  è la distanza tra i piani atomici adiacenti con indici di Miller  $hkl$ .



**Figura 8B:** Rappresentazione schematica del fenomeno di diffrazione di un solido cristallino quando si è in presenza di interferenza costruttiva, ossia quando la differenza di cammino ottico tra la radiazione A e la B è un multiplo intero della lunghezza d'onda della radiazione incidente

Quello che si ottiene dalla misura è un diffrattogramma, il quale presenterà una serie di picchi, chiamati riflessi di Bragg, che corrispondono ai massi d'intensità della radiazione diffratta in posizioni definite in termini di angolo  $2\theta$ . Quest'ultimo corrisponde alla somma dell'angolo di incidenza e quello di raccolta del fascio con la superficie del campione. Data la posizione dei picchi e la loro intensità relativa è possibile dunque identificare una particolare struttura del sistema ed eventuali orientazioni ed inoltre, da un confronto con diffrattogrammi noti, è possibile risalire alla struttura cristallina del materiale di interesse.

In questo lavoro di tesi, in cui sono analizzati campioni funzionalizzati supportati, l'utilizzo di un XRD convenzionale non avrebbe fornito segnali con una adeguata intensità a causa del modesto spessore del deposito utilizzato. Per rendere più efficace la misura, è stato utilizzato un'analisi XRD ad angolo radente (*GIXRD*, *Glancing Incidence X-Ray Diffraction*), schematizzata in **figura 9B**, la quale permette di migliorare l'intensità dei riflessi di Bragg, grazie alla possibilità di limitare la profondità di penetrazione del fascio incidente ai primi 200 nm e 1  $\mu\text{m}$  del campione in esame<sup>159</sup>.



**Figura 9B:** Rappresentazione di funzionamento del GIXRD. L'angolo di incidenza  $\omega$  può essere variato in modo tale da limitare la penetrazione nel campione. Una volta settato solo il detector si muove per la raccolta dei dati e quindi fa variare il vettore di diffrazione **s**.

## BIBLIOGRAFIA

1. Chen, W., Liu, M., Li, X. & Mao, L. Synthesis of 3D mesoporous g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for efficient overall water splitting under a Z-scheme photocatalytic system. *Applied Surface Science* **512**, 145782, (2020).
2. Khorashadizade, E. *et al.* Black Ru-doped TiO<sub>2</sub> Nanotubes as Efficient Photoanode in Photoelectrochemical Water Splitting *Nanoscale*, **3**, 3094, (2011)
4. Sun, Z. *et al.* Enriching CO<sub>2</sub> Activation Sites on Graphitic Carbon Nitride with Simultaneous Introduction of Electron-Transfer Promoters for Superior Photocatalytic CO<sub>2</sub>-to-Fuel Conversion. *Advanced Sustainable Systems* **1**, 1700003, (2017).
5. Wang, C., Fang, S., Xie, S., Zheng, Y. & Hu, Y. H. Thermo-photo catalytic CO<sub>2</sub> hydrogenation over Ru/TiO<sub>2</sub>. *Journal of Materials Chemistry A*, **8**, (2020).
6. Ong, W. J., Tan, L. L., Chai, S. P., Yong, S. T. & Mohamed, A. R. Surface charge modification via protonation of graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) for electrostatic self-assembly construction of 2D/2D reduced graphene oxide (rGO)/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanostructures toward enhanced photocatalytic reduction of carbon dioxide to methane. *Nano Energy* **13**, 757-770, (2015).
7. Ray, D., Nepak, D., Vinodkumar, T. & Subrahmanyam, C. g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> promoted DBD plasma assisted dry reforming of methane. *Energy* **183**, 630-638. (2019).
8. Xiong, W., Huang, F. & Zhang, R. Q. Recent developments in carbon nitride based films for photoelectrochemical water splitting. *Sustainable Energy and Fuels*, **4**, 485-503, (2020).
9. Praus, P. *et al.* Graphitic carbon nitride: Synthesis, characterization and photocatalytic decomposition of nitrous oxide. *Materials Chemistry and Physics* **193**, 438-446, (2017).
10. Zhu, J., Xiao, P., Li, H. & Carabineiro, S. A. C. Graphitic carbon nitride: Synthesis, properties, and applications in catalysis. *ACS Applied Materials and Interfaces*, **6**, 16449–16465, (2014).
11. Wang, X. *et al.* A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light. *Nature Materials* **8**, 76–80, (2009).
12. Thomas, A. *et al.* Graphitic carbon nitride materials: Variation of structure and morphology and their use as metal-free catalysts. *Journal of Materials Chemistry* **18**, 4893-4908, (2008).
13. Kumar, S., Karthikeyan, S. & Lee, A. F. g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-based nanomaterials for visible light-driven photocatalysis. *Catalysts*, **8**, 74, (2018).
14. Ismael, M. A review on graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) based nanocomposites: Synthesis, categories, and their application in photocatalysis. *Journal of Alloys and Compounds*, **846**, 156446, (2020).
15. Zou, X., Sun, Z. & Hu, Y. H. g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-based photoelectrodes for photoelectrochemical water splitting: A review. *Journal of Materials Chemistry A*, **8**, 21474-21502, (2020).

16. Samanta, S., Martha, S. & Parida, K. Facile synthesis of Au/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanocomposites: An inorganic/organic hybrid plasmonic photocatalyst with enhanced hydrogen gas evolution under visible-light irradiation. *ChemCatChem* **6**, 1453–1462, (2014).
17. Khan, M. E., Khan, M. M. & Cho, M. H. Environmentally sustainable biogenic fabrication of AuNP decorated-graphitic g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanostructures towards improved photoelectrochemical performances. *RSC Advances* **8**, 13898-13909, (2018).
18. Xiao, J., Zhang, X. & Li, Y. A ternary g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Pt/ZnO photoanode for efficient photoelectrochemical water splitting. *International Journal of Hydrogen Energy* **40**, 9080-9087, (2015).
19. Gao, Z. da *et al.* Pt-Decorated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays with Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity for H<sub>2</sub> Evolution. *ChemistryOpen* **5**, 197-200, (2016).
20. Qi, F. *et al.* Ag-Doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> film electrode: Fabrication, characterization and photoelectrocatalysis property. *RSC Advances* **6**, 81378-81385, (2016).
21. Liu, R. *et al.* Ag-Modified g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Prepared by a One-Step Calcination Method for Enhanced Catalytic Efficiency and Stability. *ACS Omega* **5**, 19615–1962, (2020).
22. Guo, Y. *et al.* Understanding the roles of plasmonic Au nanocrystal size, shape, aspect ratio and loading amount in Au/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> hybrid nanostructures for photocatalytic hydrogen generation. *Physical Chemistry Chemical Physics* **20**, 22296-2230, (2018).
23. Yu, J., Wang, S., Low, J. & Xiao, W. Enhanced photocatalytic performance of direct Z-scheme g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> photocatalysts for the decomposition of formaldehyde in air. *Physical Chemistry Chemical Physics* **15**, 16883-16890, (2013).
24. Safaei, J. *et al.* Graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) electrodes for energy conversion and storage: A review on photoelectrochemical water splitting, solar cells and supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, **6**, 22346-22380, (2018).
25. Kumar, S. G. & Rao, K. S. R. K. Comparison of modification strategies towards enhanced charge carrier separation and photocatalytic degradation activity of metal oxide semiconductors (TiO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub> and ZnO). *Applied Surface Science* **391**, 124-148, (2017).
26. Habisreutinger, S. N., Schmidt-Mende, L. & Stolarczyk, J. K. Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> on TiO<sub>2</sub> and other semiconductors. *Angewandte Chemie - International Edition*, **52**,7372-7408, (2013).
27. Yu, W., Xu, D. & Peng, T. Enhanced photocatalytic activity of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for selective CO<sub>2</sub> reduction to CH<sub>3</sub>OH via facile coupling of ZnO: A direct Z-scheme mechanism. *Journal of Materials Chemistry A* **3**, 19936-19947, (2015).
28. Chen, C. *et al.* Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanodots loaded g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets for catalytic membrane degradation of organic contaminants. *Journal of Hazardous Materials* **390**, 122146, (2020).
29. Surikanti, G. R., Bajaj, P. & Sunkara, M. v. g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Mediated Synthesis of Cu<sub>2</sub>O to Obtain Porous Composites with Improved Visible Light Photocatalytic Degradation of Organic Dyes. *ACS Omega* **4**, 17301–17316, (2019).
30. Li, G., Nie, X., Gao, Y. & An, T. Can environmental pharmaceuticals be photocatalytically degraded and completely mineralized in water using g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> under

- visible light irradiation? Implications of persistent toxic intermediates. *Applied Catalysis B: Environmental* **180**, 726-732, (2016).
31. Danish, M. S. S. *et al.* Photocatalytic applications of metal oxides for sustainable environmental remediation. *Metals* **11**, 80, (2021).
  32. Opoku, F., Kiarii, E. M., Govender, P. P. & Mamo, M. A. Metal Oxide Polymer Nanocomposites in Water Treatments. in *Descriptive Inorganic Chemistry Researches of Metal Compounds* (2017)
  33. Audichon, T. *et al.* IrO<sub>2</sub> Coated on RuO<sub>2</sub> as Efficient and Stable Electroactive Nanocatalysts for Electrochemical Water Splitting. *Journal of Physical Chemistry C* **120**, 2562–2573, (2016).
  34. Li, Y. *et al.* Synthesis of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalyst for high-efficiency water splitting under full light. *Materials and Design* **196**, 109191, (2020).
  35. Mo, Z. *et al.* Construction of MnO<sub>2</sub>/Monolayer g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with Mn vacancies for Z-scheme overall water splitting. *Applied Catalysis B: Environmental* **241**, 452-460, (2019).
  36. Wang, J. C. *et al.* Mn-Doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Nanoribbon for Efficient Visible-Light Photocatalytic Water Splitting Coupling with Methylene Blue Degradation. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* **6**, 8754–8761, (2018)
  37. Fu, Y. *et al.* High-performance NiO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites for visible-light-driven photocatalytic overall water splitting. *Inorganic Chemistry Frontiers* **5**, 1646-1652, (2018).
  38. Liu, W. *et al.* Single-Site Active Cobalt-Based Photocatalyst with a Long Carrier Lifetime for Spontaneous Overall Water Splitting. *Angewandte Chemie* **129**, 3912-3917 (2017).
  39. Ge, L., Han, C., Xiao, X. & Guo, L. In situ synthesis of cobalt-phosphate (Co-Pi) modified g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalysts with enhanced photocatalytic activities. *Applied Catalysis B: Environmental* **142–143**, 414-422, (2013).
  40. Hamdani, M., Singh, R. N. & Chartier, P. Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and co-based spinel oxides bifunctional oxygen electrodes. *International Journal of Electrochemical Science*, **5**, 556-577, (2010).
  41. García-Mota, M. *et al.* Importance of correlation in determining electrocatalytic oxygen evolution activity on cobalt oxides. *Journal of Physical Chemistry C* **116**, 21077–21082 (2012).
  42. Zhu, M. *et al.* Cobalt Oxide Supported on Phosphorus-Doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> as an Efficient Electrocatalyst for Oxygen Evolution Reaction. *ACS Applied Energy Materials* **2**, 4718–4729, (2019).
  43. Burke, M. S., Kast, M. G., Trotochaud, L., Smith, A. M. & Boettcher, S. W. Cobalt-Iron (Oxy)hydroxide Oxygen Evolution Electrocatalysts: The Role of Structure and Composition on Activity, Stability, and Mechanism. *Journal of the American Chemical Society* **137**, 3638–3648, (2015).
  44. Jiao, F. & Frei, H. Nanostructured cobalt and manganese oxide clusters as efficient water oxidation catalysts. *Energy and Environmental Science*, **3**, 1018-1027, (2010).
  45. Liao, L. *et al.* Efficient solar water-splitting using a nanocrystalline CoO photocatalyst. *Nature Nanotechnology* **9**, 69–73, (2014).

46. Ong, W. J., Tan, L. L., Ng, Y. H., Yong, S. T. & Chai, S. P. Graphitic Carbon Nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)-Based Photocatalysts for Artificial Photosynthesis and Environmental Remediation: Are We a Step Closer to Achieving Sustainability? *Chemical Reviews*, **116**, 7159–7329 (2016).
47. Agiral, A., Soo, H. sen & Frei, H. Visible light induced hole transport from sensitizer to Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> water oxidation catalyst across nanoscale silica barrier with embedded molecular wires. *Chemistry of Materials* **25**, 2264–2273, (2013).
48. Liu, L. *et al.* Probing the Crystal Plane Effect of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> for Enhanced Electrocatalytic Performance toward Efficient Overall Water Splitting. *ACS Applied Materials and Interfaces* **9**, 27736–27744, (2017).
49. Zhao, J. *et al.* Self-template construction of hollow Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> microspheres from porous ultrathin nanosheets and efficient noble metal-free water oxidation catalysts. *Nanoscale*, **6**, 7255-7262, (2014).
50. Nie, G., Lu, X., Chi, M., Jiang, Y. & Wang, C. CoOx nanoparticles embedded in porous graphite carbon nanofibers derived from electrospun polyacrylonitrile@polypyrrole core-shell nanostructures for high-performance supercapacitors. *RSC Advances*, **6**, 54693-54701, (2016).
51. Wang, J., Wei, Z., Wang, H., Chen, Y. & Wang, Y. CoO: X-carbon nanotubes hybrids integrated on carbon cloth as a new generation of 3D porous hydrogen evolution promoters. *Journal of Materials Chemistry A*, **5**, 10510-10516, (2017).
52. Zou, X. *et al.* Efficient oxygen evolution reaction catalyzed by low-density Ni-doped Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanomaterials derived from metal-embedded graphitic C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. *Chemical Communications* **49**, 7522-7524, (2013).
53. Bai, X., Wang, L., Zong, R. & Zhu, Y. Photocatalytic activity enhanced via g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanoplates to nanorods. *Journal of Physical Chemistry C* **117**, 9952–9961, (2013).
54. Wang, J. *et al.* Remediation of phenanthrene contaminated soil by g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composites and its phytotoxicity evaluation. *Chemosphere* **221**, 554-562, (2019).
55. Wang, M., Cui, S., Yang, X. & Bi, W. Synthesis of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites and application as a new sorbent for solid phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples. *Talanta* **132**, 922-928, (2015).
56. Alduhaish, O. *et al.* Facile Synthesis of Mesoporous  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-NCs for Efficient Bifunctional Electro-Catalytic Activity (OER/ORR). *Scientific Reports*, **9**, 14139, (2019).
57. Li, C., Cao, C. B. & Zhu, H. S. Graphitic carbon nitride thin films deposited by electrodeposition. *Materials Letters* **58**, 1903-1906, (2004).
58. Yang, H. *et al.* An amorphous carbon nitride/NiO/CoN-based composite: A highly efficient nonprecious electrode for supercapacitors and the oxygen evolution reaction. *Nanoscale* **12**, 7024-7034, (2020).
59. Rodil, S. E., Ferrari, A. C., Robertson, J. & Muhl, S. Infrared spectra of carbon nitride films. in *Thin Solid Films* vols. **420–421**, 122–131, (2002).
60. Liu, L. *et al.* Synthesis and characterization of microporous carbon nitride. *Microporous and Mesoporous Materials* **110**, 1777-1781, (2008).



61. Kouvetakis, J., Bandari, A., Todd, M., Wilkens, B. & Cave, N. Novel Synthetic Routes to Carbon-Nitrogen Thin Films. *Chemistry of Materials* **6**, 811–814, (1994).
62. Lotsch, B. v. *et al.* Unmasking melon by a complementary approach employing electron diffraction, solid-state NMR spectroscopy, and theoretical calculations - Structural characterization of a carbon nitride polymer. *Chemistry - A European Journal* **13**, 4969 – 4980, (2007).
63. Komatsu, T. The first synthesis and characterization of cyameluric high polymers. *Macromolecular Chemistry and Physics* **202**, 19–25, (2001).
64. Yao, S. Y. & Chang, K. S. Solvothermal synthesis of various C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> films on FTO substrates and their photocatalytic and sensing applications. *Journal of the American Ceramic Society* **104**, 722-730, (2021).
65. Luangchaisri, C., Dumrongrattana, S. & Rakkwamsuk, P. Effect of heat treatment on electrical properties of fluorine doped tin dioxide films prepared by ultrasonic spray pyrolysis technique. in *Procedia Engineering*, **32**, 663-669, (2012).
66. Bian, J. *et al.* Thermal vapor condensation of uniform graphitic carbon nitride films with remarkable photocurrent density for photoelectrochemical applications. *Nano Energy* **15**, 353-361, (2015).
67. Guo, Q. *et al.* Improved photocatalytic activity of porous ZnO nanosheets by thermal deposition graphene-like g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for CO<sub>2</sub> reduction with H<sub>2</sub>O vapor. *Applied Surface Science* **509**, 144773, (2020).
68. Hu, C. C., Wang, M. S. & Hung, W. Z. Influence of solvothermal synthesis on the photocatalytic degradation activity of carbon nitride under visible light irradiation. *Chemical Engineering Science* **167**, 1-9, (2017).
69. Mohammadi, I., Zeraatpisheh, F., Ashiri, E. & Abdi, K. Solvothermal synthesis of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and ZnO nanoparticles on TiO<sub>2</sub> nanotube as photoanode in DSSC. *International Journal of Hydrogen Energy* **45**, 18831-18839, (2020).
70. Yang, X., Tian, Z., Chen, Y., Huang, H. & Hu, J. One-pot calcination preparation of graphene/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Co photocatalysts with enhanced visible light photocatalytic activity. *International Journal of Hydrogen Energy* **45**, 19615–19624., (2020).
71. Sima, M., Vasile, E., Sima, A., Preda, N. & Logofatu, C. Graphitic carbon nitride based photoanodes prepared by spray coating method. *International Journal of Hydrogen Energy* **44**, 24331-25102, (2019).
72. Safaei, J. *et al.* Facile fabrication of graphitic carbon nitride, (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) thin film. *Journal of Alloys and Compounds* **769**, 130-135, (2018).
73. Hernández-Uresti, D. B., Vázquez, A., Obregón, S. & Ruíz-Gómez, M. A. Novel g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalytic coatings with spearhead-like morphology prepared by an electrophoretic deposition route. *Materials Letters* **200**, 59-62, (2017).
74. Wang, J. *et al.* Effect of optimization of TiO<sub>2</sub> electron transport layer on performance of perovskite solar cells with rough FTO substrates. *Materials* **13**, 2272, (2020).
75. Zheng, D., Huang, C. & Wang, X. Post-annealing reinforced hollow carbon nitride nanospheres for hydrogen photosynthesis. *Nanoscale* **7**, 465-470, (2015).

76. Hormes, J., Modrow, H., Bönnemann, H. & Kumar, C. S. S. R. The influence of various coatings on the electronic, magnetic, and geometric properties of cobalt nanoparticles (invited). *Journal of Applied Physics* **97**, 10R102, (2005).
77. Hu, J., Bando, Y., Liu, Q. & Golberg, D. Laser-ablation growth and optical properties of wide and long single-crystal SnO<sub>2</sub> ribbons. *Advanced Functional Materials* **13**, 493-495, (2003).
78. Makuła, P., Pacia, M. & Macyk, W. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra. *Journal of Physical Chemistry Letters*, **9**, 6814–6817, (2018).
79. Vidyasagar, D., Ghugal, S. G., Umare, S. S. & Banavoth, M. Extended  $\pi$ -conjugative n-p type homostructural graphitic carbon nitride for photodegradation and charge-storage applications. *Scientific Reports* **9**, 7186, (2019).
80. Ragupathi, V., Panigrahi, P. & Ganapathi Subramaniam, N. Bandgap engineering in graphitic carbon nitride: Effect of precursors. *Optik* **202**, 163601, (2020).
81. Zhang, J. *et al.* Sulfur-mediated synthesis of carbon nitride: Band-gap engineering and improved functions for photocatalysis. *Energy and Environmental Science* **4**, 675-678, (2011).
82. Zhao, J. *et al.* Novel band gap-tunable K-Na co-doped graphitic carbon nitride prepared by molten salt method. *Applied Surface Science* **332**, 625-630, (2015).
83. Dao, D. Q., Nguyen, T. K. A., Pham, T. T. & Shin, E. W. Synergistic effect on photocatalytic activity of co-doped NiTiO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites under visible light irradiation. *Catalysts* **10**, 1332, (2020).
84. Wang, L. *et al.* Graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)-based nanosized heteroarrays: Promising materials for photoelectrochemical water splitting. *Carbon Energy*, **2**, 223-250, (2020).
85. Wang, J. & Zhang, W. de. Modification of TiO<sub>2</sub> nanorod arrays by graphite-like C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with high visible light photoelectrochemical activity. *Electrochimica Acta* **71**, 10-16, (2012).
86. Yu, H. *et al.* Alkali-Assisted Synthesis of Nitrogen Deficient Graphitic Carbon Nitride with Tunable Band Structures for Efficient Visible-Light-Driven Hydrogen Evolution. *Advanced Materials* **29**, 1605148, (2017).
87. Nasri, A. *et al.* Fabrication of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Au nanocomposite using laser ablation and its application as an effective catalyst in the reduction of organic pollutants in water. *Ceramics International* **47**, 3565-3572, (2021).
88. Zhang, D. *et al.* Cobalt nanoparticle with tunable size supported on nitrogen-deficient graphitic carbon nitride for efficient visible light driven H<sub>2</sub> evolution reaction. *Chemical Engineering Journal* **381**, 122576, (2020).
89. Morgan, D. J. Core-level reference spectra for bulk graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>). *Surface Science Spectra* **28**, 014007, (2021).
90. Li, Y. *et al.* Efficient and Stable Photoelectrochemical Seawater Splitting with TiO<sub>2</sub>@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Nanorod Arrays Decorated by Co-Pi. *Journal of Physical Chemistry C* **119**, 20283–20292, (2015).
91. Wei, F. *et al.* Oxygen self-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with tunable electronic band structure for unprecedentedly enhanced photocatalytic performance. *Nanoscale* **10**, 4515-4522, (2018).

92. Miller, T. S. *et al.* Carbon nitrides: Synthesis and characterization of a new class of functional materials. *Physical Chemistry Chemical Physics* **19**, 15613-15638, (2017).
93. Wang, K. *et al.* Sulfur-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with enhanced photocatalytic CO<sub>2</sub>-reduction performance. *Applied Catalysis B: Environmental* **176–177**, 44-52, (2015).
94. Liu, W. *et al.* Synthesis of narrow-band curled carbon nitride nanosheets with high specific surface area for hydrogen evolution from water splitting by low-temperature aqueous copolymerization to form copolymers. *RSC Advances* **10**, 28848-28855, (2020).
95. Niu, P., Yin, L. C., Yang, Y. Q., Liu, G. & Cheng, H. M. Increasing the visible light absorption of graphitic carbon nitride (Melon) photocatalysts by homogeneous self-modification with nitrogen vacancies. *Advanced Materials* **26**, 8046-8052, (2014).
96. Xiao, Y. *et al.* Molecule Self-Assembly Synthesis of Porous Few-Layer Carbon Nitride for Highly Efficient Photoredox Catalysis. *Journal of the American Chemical Society* **141**, 2508–2515, (2019).
97. Maccato, C. *et al.* Plasma-Assisted Synthesis of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Based Electrocatalysts on Ni Foam Substrates for the Oxygen Evolution Reaction. *Advanced Materials Interfaces* **8**, 2100763, (2021).
98. Zeng, Y. *et al.* Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanocrystals with an Oxygen Vacancy-Rich and Highly Reactive (222) Facet on Carbon Nitride Scaffolds for Efficient Photocatalytic Oxygen Evolution. *ACS Applied Materials and Interfaces* **12**, 44608–44616, (2020).
99. Guo, X., Duan, J., Wang, W. & Zhang, Z. Modified graphitic carbon nitride as the photocatalyst for wastewater treatment under visible light irradiation. *Fuel* **280**, 118544, (2020).
100. Barreca, D. *et al.* Controlled vapor-phase synthesis of cobalt oxide nanomaterials with tuned composition and spatial organization. *CrystEngComm* **12**, 2185-2197, (2010).
101. Taylor, A. Practical surface analysis, 2nd edn., vol I, Auger and X-ray photoelectron spectroscopy. Edited by D. Briggs & M. P. Seah, John Wiley, New York, 1990, 657 pp. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **53**, (2007).
102. Frago, J. *et al.* Enhanced photocatalytic removal of NO<sub>x</sub> gases by β-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CuO and β-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/WO<sub>3</sub> nanoheterostructures. *Chemical Engineering Journal* **430**, 132757, (2022).
103. Navarro Yerga, R. M., Alvarez-Galván, M. C., Vaquero, F., Arenales, J. & Fierro, J. L. G. Hydrogen Production from Water Splitting Using Photo-Semiconductor Catalysts. in *Renewable Hydrogen Technologies: Production, Purification, Storage, Applications and Safety*, 43-61, (2013).
104. Vozniuk, O. *et al.* Spinel Mixed Oxides for Chemical-Loop Reforming: From Solid State to Potential Application. in *Studies in Surface Science and Catalysis*, **178**, 281-302, (2019).
105. Nowotny, J., Sorrell, C. C., Bak, T. & Sheppard, L. R. Solar-hydrogen: Unresolved problems in solid-state science. *Solar Energy* **78**, 593-602, (2005).
106. Chen, X., Shen, S., Guo, L. & Mao, S. S. Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation. *Chemical Reviews* **110**, 6503–6570, (2010).
107. Giménez, S. & Bisquert, J. Preface. *Photoelectrochemical Solar Fuel Production: From Basic Principles to Advanced Devices*, 41–104 (2016)

108. Schimo, G., Grill, C. D., Kollender, J. P. & Hassel, A. W. Hydrogel-based flexible micro-reference electrodes for use in alkaline and neutral pH solutions. *Journal of Solid State Electrochemistry* **20**, 2749–2757, (2016).
109. Bontempelli, G., Dossi, N. & Toniolo, R. Linear Sweep and Cyclic. in *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering* (2016).
110. Carraro, G. *et al.* Hematite-based nanocomposites for light-activated applications: Synergistic role of TiO<sub>2</sub> and Au introduction. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **159**, 456-466, (2017).
111. Zheng, W., Liu, M. & Lee, L. Y. S. Best Practices in Using Foam-Type Electrodes for Electrocatalytic Performance Benchmark. *ACS Energy Letters* **5**, 3260–3264, (2020).
112. Banhart, J. Metal Foams—from Fundamental Research to Applications. *Frontiers in the Design of Materials* (2007).
113. Hu, X., Tian, X., Lin, Y. W. & Wang, Z. Nickel foam and stainless steel mesh as electrocatalysts for hydrogen evolution reaction, oxygen evolution reaction and overall water splitting in alkaline media. *RSC Advances* **9**, 31563-31571, (2019).
114. Chaudhari, N. K., Jin, H., Kim, B. & Lee, K. Nanostructured materials on 3D nickel foam as electrocatalysts for water splitting. *Nanoscale*, **9**, 12231-12247, (2017).
115. Zhang, S. *et al.* Electrodeposition of Cu<sub>2</sub>O/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterojunction film on an FTO substrate for enhancing visible light photoelectrochemical water splitting. *Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis* **38**, 365-371, (2017).
116. Besra, L. & Liu, M. A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD). *Progress in Materials Science*, **52**, 1-61, (2007).
117. Liu, C. *et al.* Construction of CdS quantum dots modified g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO heterostructured photoanode for efficient photoelectrochemical water splitting. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **371**, 109-117, (2019).
118. Peng, G., Xing, L., Barrio, J., Volokh, M. & Shalom, M. A General Synthesis of Porous Carbon Nitride Films with Tunable Surface Area and Photophysical Properties. *Angewandte Chemie - International Edition* **57**, 1186 –1192, (2018).
119. Chen, X. *et al.* A green method to synthesize AuNPs/mpg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanocomposites for constructing anti-interference electrochemical sensing interface toward methylmercury. *Journal of Alloys and Compounds* **853**, 157365 (2021).
120. Dong, F., Wang, Z., Li, Y., Ho, W. K. & Lee, S. C. Immobilization of polymeric g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> on structured ceramic foam for efficient visible light photocatalytic air purification with real indoor illumination. *Environmental Science and Technology* **48**, 10345–10353, (2014).
121. Shamraiz, U., Badshah, A. & Raza, B. Ultrafine  $\alpha$ -CoOOH Nanorods Activated with Iron for Exceptional Oxygen Evolution Reaction. *Langmuir* **36**, 2223–2230, (2020).
122. Ye, S. H., Shi, Z. X., Feng, J. X., Tong, Y. X. & Li, G. R. Activating CoOOH Porous Nanosheet Arrays by Partial Iron Substitution for Efficient Oxygen Evolution Reaction. *Angewandte Chemie - International Edition* **57**, 2672, (2018).

123. Xu, Z. *et al.* Coating of Ni on Fe (oxy)hydroxide: Superior Catalytic Activity for Oxygen-Involved Reaction during Water Splitting. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* **7**, 19832–19838, (2019).
124. Tahir, M. *et al.* Electrocatalytic oxygen evolution reaction for energy conversion and storage: A comprehensive review. *Nano Energy*, **37**, 136-157, (2017).
125. Mariano M. *Sustainable Design for Renewable Processes*, ISBN: 9780128243251, Salamanca, (2021)
126. Trotochaud, L., Young, S. L., Ranney, J. K. & Boettcher, S. W. Nickel-Iron oxyhydroxide oxygen-evolution electrocatalysts: The role of intentional and incidental iron incorporation. *Journal of the American Chemical Society* **136**, 6744–6753, (2014).
127. Seredych, M., Łoś, S., Giannakoudakis, D. A., Rodríguez-Castellón, E. & Bandoz, T. J. Photoactivity of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/S-Doped Porous Carbon Composite: Synergistic Effect of Composite Formation. *ChemSusChem* **9**, 795, (2016).
128. Bockris, J., Reddy, A. & Gamboa-Aldeco, M. *Modern electrochemistry 2A, Fundamentals of Electrodicts*. Springer Handbooks, ISBN: 978-0-306-47605-1, Boston, (2002).
129. Larsson, M., Hill, A. & Duffy, J. Suspension stability: Why particle size, zeta potential and rheology are important Product Technical Specialists Rheometry Products Malvern Instruments Limited. *Annual Transactions of the Nordic Rheology Society*, **20**, 209-214, (2012).
130. Kröger, M. & Vermant, J. The Structure and Rheology of Complex Fluids. *Applied Rheology* **10**, 110-111, (2019).
131. Fox, K. E., Tran, N. L., Nguyen, T. A., Nguyen, T. T. & Tran, P. A. Surface modification of medical devices at nanoscale-recent development and translational perspectives. in *Biomaterials in Translational Medicine: A Biomaterials Approach*, **8**, 163-189 (2018).
132. Devasia, R., Painuly, A., Devapal, D. & Sreejith, K. J. Continuous fiber reinforced ceramic matrix composites. in *Fiber Reinforced Composites*, **30**, 7527–7534, (2021)
133. Hamaker, H. C. Formation of a deposit by electrophoresis. *Transactions of the Faraday Society* **35**, 279-287, (1940).
134. Bansal, N. P. & Boccaccini, A. R. *Ceramics and Composites Processing Methods*. *Ceramics and Composites Processing Methods*, ISBN: 9781118176665, New Jersey, (2012).
135. Powers, R. W. The Electrophoretic Forming of Beta-Alumina Ceramic. *Journal of The Electrochemical Society* **122**, 490, (1975).
136. Ferrari, B. & Moreno, R. Electrophoretic deposition of aqueous alumina slips. *Journal of the European Ceramic Society* **17**, 549-556, (1997).
137. Krüger, H. G., Knote, A., Schindler, U., Kern, H. & Boccaccini, A. R. Composite ceramic-metal coatings by means of combined electrophoretic deposition and galvanic methods. in *Journal of Materials Science*, **39**, 839–844, (2004).
138. Ozhukil Kollath, V. *et al.* AC vs. DC electrophoretic deposition of hydroxyapatite on titanium. *Journal of the European Ceramic Society* **33**, 2715-2721, (2013).

139. Chen, F. & Liu, M. Preparation of yttria-stabilized zirconia (YSZ) films on  $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$  (LSM) and LSM-YSZ substrates using an electrophoretic deposition (EPD) process. *Journal of the European Ceramic Society* **21**, 127-134, (2001).
140. Grill, A. *Cold Plasma Materials Fabrication: From Fundamentals to Applications*. Cold Plasma Materials Fabrication: From Fundamentals to Applications, ISBN: 9780470544273, New York, (1994).
141. Martin, P. M. *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*. Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings, **3<sup>th</sup> Ed**, ISBN: 9780815520320, (2010).
142. Kar, a & Mazumder, J. Physical Vapor Deposition of Thin Films. *Materials Science and Engineering B Solid State Materials for Advanced Technology* **41**, (1996).
143. Smith, D. J. Ultimate resolution in the electron microscope? *Materials Today*, **11**, 30-38, (2008).
144. Goldstein, J. I. *et al.* The SEM and Its Modes of Operation. in *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, ISBN: 978-1-4615-0215-9, Boston, (2003).
145. Goldstein, J. I. *et al.* *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*. *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, ISBN: 978-1-4939-8269-1, New York, (2017).
146. Marcott, C. Modern Techniques in Applied Molecular Spectroscopy: Techniques in Analytical Chemistry Edited by Francis M. Mirabella (Equistar Chemicals, LP). John Wiley & Sons: New York. 1998 410 pp. *Journal of the American Chemical Society* **121**, (1999).
147. Moritz, M. & Geszke-Moritz, M. Mesoporous materials as multifunctional tools in biosciences: Principles and applications. *Materials Science and Engineering C*, **49**, 114-151, (2015).
148. Torrent, J. & Barrón, V. Diffuse reflectance spectroscopy. in *Methods of Soil Analysis, Part 5: Mineralogical Methods* vol. 5, Wisconsin, ISBN: 978-0-89118-846-9, (2008)
149. Džimbeg-Malčić, V., Barbarić-Mikočević, Ž. & Itrić, K. Kubelka-Munk theory in describing optical properties of paper (II). *Tehnički vjesnik* **19**, 117-124, (2012).
150. Hasegawa, T. Fundamentals of FT-IR. in *Quantitative Infrared Spectroscopy for Understanding of a Condensed Matter* ISBN: 978-4-431-56493-5, Tokyo, (2017).
151. Yoon, Y. S. & Lee, J. H. In-situ FT-IR quantitative analysis of amine concentrations and  $\text{CO}_2$  loading amount in solvent mixtures for  $\text{CO}_2$  capture. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **94**, 14317–14324, (2020).
152. Saptari, V. *Fourier-Transform Spectroscopy Instrumentation Engineering*. *Fourier-Transform Spectroscopy Instrumentation Engineering*, ISBN: 9780819478672, (2009).
153. Castle, J. E. Practical surface analysis by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy. D. Briggs and M. P. Seah (Editors). John Wiley and Sons Ltd, Chichester, 1983, 533 pp, *Surface and Interface Analysis* **6**, (1984).
154. Alford, T. L., Feldman, L. C. & Mayer, J. W. *Fundamentals of nanoscale film analysis*. *Fundamentals of Nanoscale Film Analysis*, ISBN: 978-0-387-29261-8, Boston, (2007).

155. Lee, J. D. Concise Inorganic Chemistry. *Chapman & Hall* 4<sup>th</sup> Ed., ISBN 0-412-40290-4, London, (1991),
156. Fabian, D. J. Electron Spectroscopy – Theory, Techniques and Applications Vol 3. *Physics Bulletin* **31**, 177, (1980).
157. Guha, S., Das, S., Bandyopadhyay, A., Das, S. & Swain, B. P. Investigation of structural network and mechanical properties of Titanium silicon nitride (TiSiN) thin films. *Journal of Alloys and Compounds* **731**, 347-353, (2018).
158. Patterson, A. L. X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials. *Journal of the American Chemical Society* **77**, 2030–2031, (1955).
159. Cao, W., Thomas, G. & Berkowitz, A. E. Preparation and structural characterization of sputtered CoO, NiO, and Ni<sub>0.5</sub>Co<sub>0.50</sub> thin epitaxial films. *Journal of Materials Research* **6**, (1991).