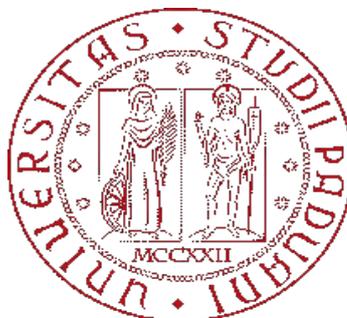


Università degli studi di Padova
Dipartimento di Scienze Chimiche



Corso di Laurea Magistrale in Scienza dei Materiali

Tesi di Laurea Magistrale

**Fotoelettrocatalizzatori basati su singoli atomi metallici supportati
su una giunzione p-n $\text{Cu}_2\text{O}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ per la riduzione della CO_2**

Relatori

Prof.ssa Laura Calvillo Lamana

Prof. Gian Andrea Rizzi

Controrelatore

Prof. Andrea Sartorel

Candidato

Cianciaruso Francesco

Matr. 1220454

Anno Accademico 2021/2022

Sommario

1 - Introduzione	1
1.1 - CO₂ e surriscaldamento globale	1
1.2 - Energia solare	3
1.3 – Ciclo del carbonio	5
1.4 – Reazioni di riduzione della CO₂	6
1.5 – Catalizzatori a singolo atomo	14
1.6 - Progetto di tesi	19
1.7 - Bibliografia	22
2 - Strumentazioni	24
2.1 - Elettrodeposizione e caratterizzazioni EC	24
2.1.1 – Elettrodeposizione di film sottili di Cu₂O	24
2.1.2 – Studi di fotocorrente	27
2.1.3 – Test fotoelettrocatalitici di riduzione della CO₂	29
2.1.4 – Analisi Mott Schottky	31
2.2 - Forno tubolare	33
2.3 - Spettroscopia UV-Vis	34
2.4 - Spray Coater	39
2.5 - Transmission Electron Microscopy (TEM)	41
2.6 - X-Ray Diffraction (XRD)	42
2.8 - Bibliografia	50
3 - Film sottili di Cu₂O e Zn:Cu₂O	52
3.1 - Elettrodeposizione dei film sottili di Cu₂O e Zn:Cu₂O	56
3.2 - Caratterizzazione chimico-fisica	58
3.3 - Caratterizzazione elettrochimica	64
3.4 – Bibliografia	67
4 - Catalizzatori a base di singoli atomi metallici dispersi in Nitruro di carbonio grafítico	70
4.1 - Sintesi del nitruro di carbonio	74
4.2 - Sintesi dei catalizzatori a base di singoli atomi metallici dispersi in g-C₃N₄	75
4.2.1 – Catalizzatori a singolo atomo (SAC) mono-metallici	75
4.2.2 – Catalizzatori a singolo atomo (SAC) bi-metallici	75
4.3 - Caratterizzazione chimico-fisica	76
4.4 - Caratterizzazione elettrochimica	83

4.5 - Bibliografia.....	87
5 – Giunzioni p-n a base di Cu₂O e g-C₃N₄.....	91
5.1 – Preparazione delle giunzioni a base di Cu₂O e g-C₃N₄.....	92
5.3 - Bibliografia.....	100
6 - Conclusioni.....	101
6.1 – Sviluppi futuri	102

1 - Introduzione

1.1 - CO₂ e surriscaldamento globale

Durante gli ultimi anni il clima sta cambiando molto velocemente e il campanello di allarme è visibile nei vari eventi atmosferici che stanno avvenendo in tutto il mondo: alluvioni, caldo estremo, incendi e scioglimento dei ghiacciai sono solo alcune delle conseguenze dell'incremento della concentrazione atmosferica di CO₂.

L'IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) è l'organo ONU che si occupa di analizzare i vari studi scientifici (attualmente più di 15000) e di redigere dei rapporti relativi alle cause ed agli effetti del cambiamento climatico. L'ultimo rapporto, denominato AR6 (che verrà completato entro il 2022) è diviso in tre parti di cui la prima è stata presentata il 21 agosto 2021 dalla co-presidente dell'IPCC Valerie Masson Delmotte, la quale ha avvertito i governi di tutto il mondo che, da quanto risulta dagli studi condotti, è indiscutibile il ruolo dell'influenza umana sul cambiamento climatico (come si può vedere in Fig. 1.1).

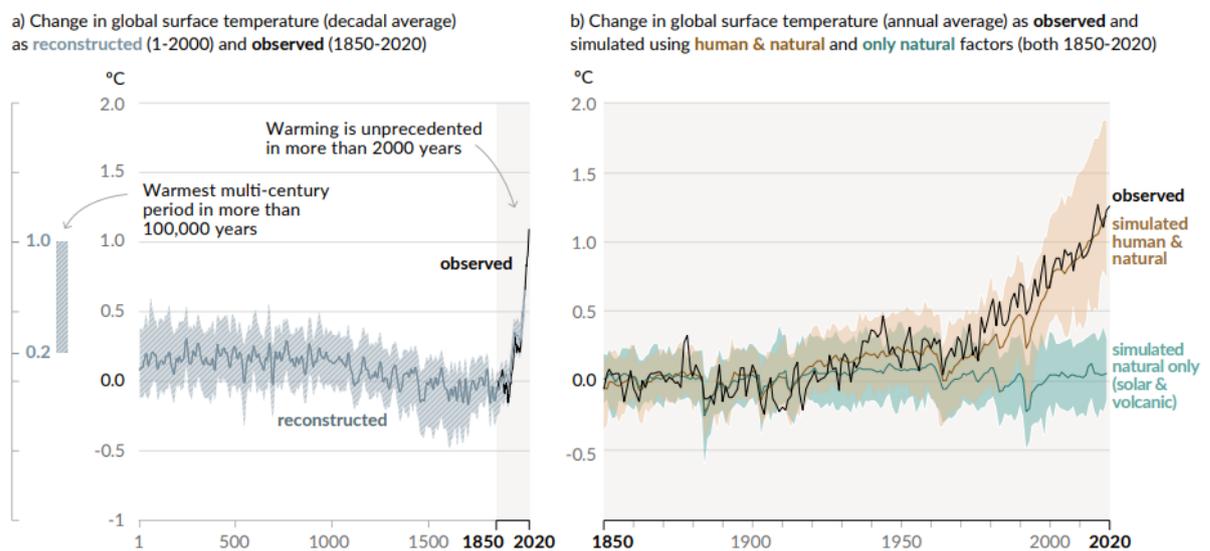
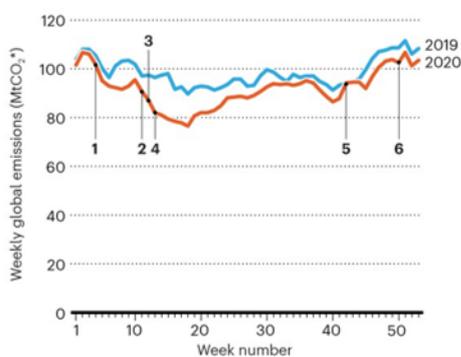


Fig. 1.1 - Grafico tratto dal rapporto AR6 in cui viene rappresentata la variazione della temperatura globale media degli ultimi 2000 anni (a sinistra) ricostruita e osservata, e della variazione della temperatura globale media degli ultimi 170 anni (a destra), in presenza e in assenza (andamento simulato) di attività umana.

Il rapporto, inoltre, mostra che le azioni umane hanno ancora il potenziale per determinare il futuro corso del clima, per cui è necessario che venga attuata qualsiasi azione per limitare i

futuri effetti del cambiamento climatico, prima fra tutti la riduzione delle emissioni di gas serra.

Nel 2020, inoltre, il mondo è stato soggetto alla pandemia da Covid-19 che ha permesso di condurre un esperimento altrimenti impensabile e cioè la riduzione in tempi brevissimi delle emissioni di inquinanti atmosferici e gas serra dovuta ai *lockdown* estesi praticamente in tutto il mondo.



1. China imposes lockdown on Wuhan, where coronavirus was first detected.
2. Slammed by COVID, Italy issues a national lockdown.
3. California becomes first US state to impose a lockdown.
4. India begins its first nationwide lockdown
5. As Europe surpasses 100,000 new daily infections, countries announce new wave of restrictions.
6. California imposes a 3-week lockdown after registering its highest daily total of new infections.

*Megatonnes carbon dioxide.

©nature

Fig. 1.2 – Andamento delle emissioni mondiali di CO₂ (in mega-tonnellate a settimana) durante il 2020.

Da uno studio ^[1] pubblicato su Nature risulta che tale riduzione delle emissioni di CO₂ (l'andamento è visibile in Fig. 1.2), pari al 6.4% (o 2,3 miliardi di tonnellate) ed equivalente circa al doppio delle emissioni annuali del Giappone, nonostante abbia portato a un temporaneo miglioramento della qualità dell'aria a livello globale, non ha prodotto alcun effetto apprezzabile sulla temperatura del pianeta. Questo perché la riduzione delle emissioni degli inquinanti porta ad una diminuzione della concentrazione degli stessi in atmosfera, con conseguenti benefici per la qualità dell'aria che respiriamo, ma per avere effetti apprezzabili sulla temperatura globale è necessario che tali emissioni si mantengano considerevolmente ridotte per decine o centinaia di anni e non per pochi mesi.

È dunque auspicabile che ognuno svolga il proprio ruolo con responsabilità e coscienza per la salvaguardia dell'ambiente da lasciare alle future generazioni, partendo dai governi, che sono chiamati a prendere decisioni drastiche sulla regolamentazione delle emissioni (fino alla totale decarbonizzazione), passando dai singoli cittadini, che nel loro piccolo possono assumere comportamenti sostenibili per limitare la produzione di inquinanti (come la riduzione dell'uso di veicoli basati sui combustibili fossili o la diminuzione del consumismo

smodato), finendo col mondo della ricerca che ha il compito di sviluppare metodi e tecnologie per la sottrazione degli inquinanti dall'atmosfera e di un possibile riutilizzo dei medesimi nella produzione di combustibili bio-compatibili al fine di ottenere una reale economia circolare ad impatto zero.

1.2 - Energia solare

A partire dalla seconda rivoluzione industriale la civiltà umana ha puntato esclusivamente sullo sviluppo economico senza badare alle conseguenze dell'uso incontrollato delle fonti di energia fossile. Ovviamente lo sviluppo tecnologico raggiunto negli ultimi 150 anni è stato esponenziale se paragonato a quello che precede la rivoluzione industriale e questo è dovuto alla grandissima quantità di energia che si è resa disponibile grazie alla combustione di carbone, petrolio e gas. Tuttavia, bisogna considerare che lo sviluppo economico crescente ha portato all'aumento demografico (nel 1927 la popolazione mondiale si attestava intorno ai 2,2 miliardi di persone) e all'aumento del tenore di vita degli esseri umani che si traducono in una richiesta energetica sempre maggiore. A questo bisogna sommare il problema attuale dell'impatto del surriscaldamento globale dovuto all'uso di combustibili fossili (e altresì la diminuzione delle riserve naturali di questi ultimi) e la crescente domanda energetica dei paesi in via di sviluppo. È dunque palese che la soluzione al problema della richiesta energetica va ricercata in fonti di energia alternative derivanti da materie prime abbondanti e ovviamente ad impatto zero sull'ambiente: una di queste, probabilmente la più interessante, è l'energia solare già utilizzata dalla Natura per sostenere quasi tutta la vita sulla Terra.

L'energia solare deriva da reazioni nucleari che avvengono sulla superficie solare in cui vengono prodotti circa $4 \cdot 10^{20}$ J/s di energia che attraversano lo spazio e raggiunge la terra sottoforma di radiazione elettromagnetica (spettro di emissione solare visibile in Fig. 1.3) nell'intervallo dall'infrarosso all'ultravioletto (da $3\mu\text{m}$ a $0,2\mu\text{m}$): precisamente la potenza radiativa nello spazio libero, cioè quella che raggiunge l'atmosfera terrestre, definita AM0 (cioè senza massa d'aria tra la sorgente ed il punto di ricezione), è quantificata in 1353 W/m^2 , mentre quella registrata a livello del mare, definita AM1 (quindi considerando le

perdite dovute alla presenza della massa d'aria che compone l'atmosfera), è quantificata in 925 W/m^2 . Quest'ultimo valore si riferisce alla condizione di incidenza ottimale, cioè quando il sole è allo zenit e quando la terra si trova in afelio, per cui la potenza radiativa media sulla superficie terrestre è molto più bassa (in Italia c.ca 200 W/m^2) ma comunque tale da soddisfare potenzialmente il fabbisogno energetico mondiale; c'è infatti da considerare che tale energia è poco concentrata, per cui raccogliere una elevata quantità di luce solare richiederebbe pannelli con un'area superficiale troppo elevata.

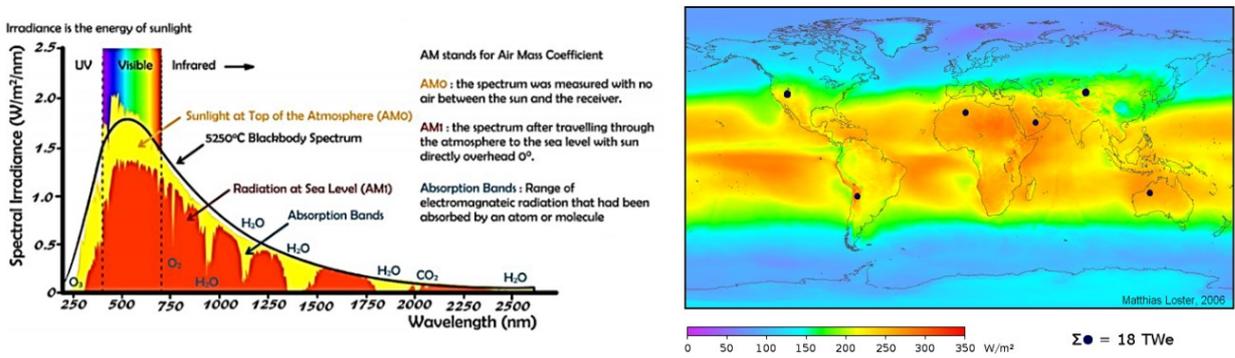


Fig. 1.3 – Spettro di emissione solare e irradianza solare media mondiale.

I principali problemi legati all'uso di tecnologie fotovoltaiche sono dunque l'impossibilità di avere una irradiazione costante a causa dei cicli giorno-notte/estate-inverno e la bassa efficienza dei pannelli di conversione attualmente presenti sul mercato che permettono efficienze di conversione al più intorno al 20%.

Ciononostante, l'uso dei pannelli solari sta prendendo piede grazie ad una progressiva diminuzione dei costi di produzione di tali pannelli, agli incentivi stanziati dai governi per spingere i cittadini a adottare tali soluzioni per ridurre l'uso di energia prodotta da combustibili fossili ed al mondo della ricerca che sta cercando di sviluppare soluzioni sempre più efficienti sia migliorando i pannelli e i relativi materiali già presenti in commercio e sia investigando nuovi materiali.

1.3 – Ciclo del carbonio

Come già detto, la crescente concentrazione atmosferica di CO₂ e la diminuzione delle risorse fossili sono fonti di problemi ambientali globali. Per risolvere tale situazione è necessario un monitoraggio del livello della CO₂ atmosferica, il sequestro di quest'ultima e l'esplorazione di possibili utilizzi della stessa per la sintesi di prodotti chimici a valore aggiunto.

Il processo di trasformazione della CO₂ in prodotti chimici differenti avviene già in natura e prende il nome di fotosintesi clorofilliana: nello specifico la pianta assorbe CO₂ dall'ambiente, acqua dal terreno (attraverso le radici) e sfruttando la luce solare (come se fosse un reagente), produce glucosio e ossigeno (come si può vedere in Fig. 1.4).

La reazione complessiva risulta essere:

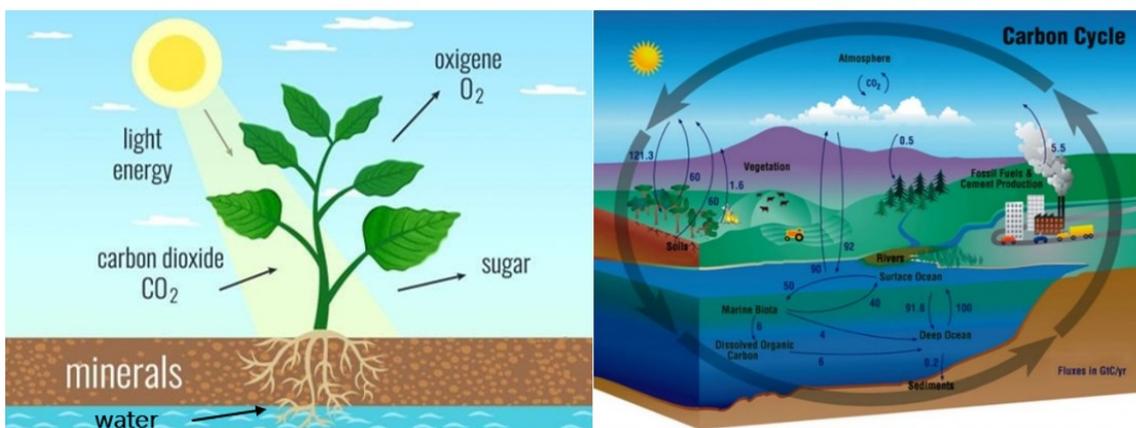


Fig. 1.4 – Processo di fotosintesi clorofilliana e ciclo del carbonio.

Una volta che la pianta svolge il processo di fotosintesi il nutrimento creato provvede all'accrescimento della pianta. La pianta ovviamente, ha bisogno di luce per svolgere il processo di fotosintesi e quindi la notte, non avendo fonti luminose disponibili, svolge un processo inverso, cioè assorbe ossigeno dall'atmosfera e rilascia CO₂. Anche gli animali contribuiscono al rilascio di CO₂ in atmosfera e così come le piante contribuiscono all'accrescimento negli anni, delle risorse fossili che si accumulano nel sottosuolo. In tal modo si innesca un ciclo in cui il carbonio passa attraverso varie forme ed in vari luoghi (negli

oceani, nei giacimenti fossili, nelle piante, nell'atmosfera). Quindi di per sé non si può considerare la CO₂ un inquinante bensì un componente dell'atmosfera; diventa un inquinante a causa dell'uso incontrollato da parte dell'uomo delle risorse fossili e dello sviluppo degli allevamenti intensivi di bestiame poiché, l'elevata quantità di CO₂ che si accumula nell'atmosfera non riesce ad essere completamente smaltita dalle piante (senza considerare il fatto che l'uomo contribuisce a ridurre la capacità delle piante di assorbire la CO₂ abbattendo e bruciando un sacco di vegetazione). Per cui, per risolvere tale problema è necessario utilizzare processi di fotosintesi artificiale, cioè processi simili a quelli che avvengono già naturalmente nelle piante. Per fare ciò serve un catalizzatore, cioè un materiale che catalizza la reazione di fotosintesi, possibilmente sfruttando l'energia fornita dalla luce solare.

1.4 – Reazioni di riduzione della CO₂

I processi di riduzione di CO₂ sono oggetto di studio non solo per il fatto che aiuterebbero ad abbassare i livelli di concentrazione di CO₂ atmosferica ma anche perché permettono di produrre nello stesso momento sostanze chimiche carboniose utilizzabili come combustibili.

La CO₂ RR comporta reazioni molto complesse (alcune sono riassunte in Tab. 1.1), accoppiate a più fasi di trasferimento di protoni ed elettroni^[2], che possono convertire la CO₂ in monossido di carbonio (CO), metano (CH₄), acido formico (HCOOH), metanolo (CH₃OH), etilene (C₂H₄), etanolo (C₂H₅OH).

La CO₂ è una molecola estremamente stabile, pertanto, per rompere i legami tra gli atomi di carbonio e di ossigeno è richiesta un'elevata quantità di energia: sono stati esplorati molti catalizzatori per rompere il forte legame C=O, come solfuri^[3], fosfuri^[4], ossidi^[5-8], e così via. Tuttavia, le prestazioni del CO₂ RR sono ancora insoddisfacenti, mostrando bassa attività e scarsa selettività del prodotto^[9, 10], soprattutto per i prodotti liquidi (generalmente idrocarburi con più di 2 atomi di carbonio, C²⁺). Pertanto, lo sviluppo di catalizzatori altamente attivi con una buona selettività e stabilità è fondamentale per promuovere questa tecnologia di conversione dell'energia pulita^[10-12].

Tab. 1.1 – CO₂ RR con relativi potenziali di riduzione standard.

eq	reaction	E ⁰ vs SHE (V)
1	CO ₂ + e ⁻ → CO ₂ ^{•-}	-1.85
2	CO _{2(g)} + H ₂ O _(l) + 2e ⁻ → HCOO ⁻ _(aq) + OH ⁻ _(aq)	-0.665
3	CO _{2(g)} + H ₂ O _(l) + 2e ⁻ → CO _(g) + 2OH ⁻ _(aq)	-0.521
4	CO _{2(g)} + 3H ₂ O _(l) + 4e ⁻ → HCOH _(l) + 4OH ⁻ _(aq)	-0.485
5	CO _{2(g)} + 5H ₂ O _(l) + 6e ⁻ → CH ₃ OH _(l) + 6OH ⁻ _(aq)	-0.399
6	CO _{2(g)} + 6H ₂ O _(l) + 8e ⁻ → CH _{4(g)} + 8OH ⁻ _(aq)	-0.246
7	2H ₂ O _(l) + 2e ⁻ → H _{2(g)} + 2OH ⁻ _(aq)	-0.414

Generalmente in letteratura vengono riportati dei parametri di confronto tra i vari catalizzatori studiati come:

- L'efficienza faradaica, cioè la facilità con cui le cariche fluiscono verso il sito catalitico (è possibile che non tutta la carica fornita contribuisca alla reazione di riduzione della CO₂ ma favorisca altre reazioni come la decomposizione del catalizzatore o la riduzione verso un prodotto differente da quello sperato);
- Il sovrapotenziale cioè la differenza tra il potenziale dell'elettrodo alle condizioni attuali (con un valore di intensità di corrente circolante qualsiasi) e il potenziale di elettrodo all'equilibrio (cioè in assenza di circolazione di corrente). Viene indicato con η:

$$\eta = E(i) - E^0$$

Un basso sovrapotenziale indica che per ottenere una certa quantità di corrente bisogna fornire meno potenziale all'elettrodo;

- La densità di corrente, j, che risulta uguale alla velocità con cui gli elettroni attraversano la barriera soluzione/elettrodo nell'unità di tempo per unità di area della superficie catalitica.

In letteratura sono presenti molti studi sulla riduzione della CO₂ che prevedono l'uso di elettrodi metallici.

Hori et al.^[8] riportano la riduzione della CO_2 all'anione radicale CO_2^- , il quale riesce ad adsorbirsi su metalli come Au, Ag, Cu e Zn portando alla formazione di CO in mezzi acquosi: viene proposto un meccanismo mediante il quale la specie CO_2^- adsorbita acquista un protone formando un gruppo idrossido che successivamente (per mezzo di un trasferimento elettronico) si stacca lasciando la specie CO adsorbita sulla superficie dell'elettrodo da cui poi desorbe e si accumula nella cella (il meccanismo è mostrato in Fig. 1.5).

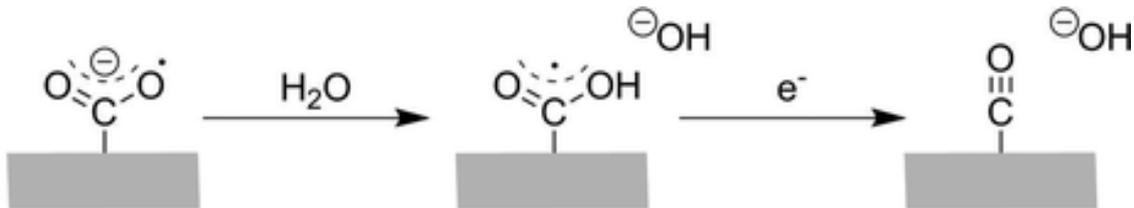


Fig. 1.5 – Meccanismo di riduzione da CO_2 a CO proposto da Hori et al.^[8]

Dagli anni 70 sono iniziati studi sulla riduzione della CO_2 con materiali semiconduttori in modo da sfruttare le cariche foto-generate per avere sovrapotenziali minori^[8, 13, 14]. La differenza principale tra elettrodi metallici ed elettrodi semiconduttori sta nella differente struttura delle bande (presenza dell'energy gap tra banda di valenza e di conduzione nei semiconduttori e banda continua nei metalli): nello specifico nei SC si ha un insieme di orbitali sovrapposti pieni (ad energia più bassa) che compongono la banda di valenza, VB, e un insieme di orbitali sovrapposti vuoti (ad energia più alta) che compongono la banda di conduzione, CB, tali per cui la transizione di un elettrone dalla banda di valenza a quella di conduzione richiede un'energia pari almeno all'energy gap; viceversa nei metalli non c'è questa restrizione (si considera come un'unica banda continua), pertanto la mobilità delle cariche è molto elevata e la transizione degli elettroni verso orbitali vuoti (ad energia più alta) è possibile usando energie di attivazione più basse. Nei semiconduttori la mobilità è bassa proprio a causa dell'energy gap però è possibile aumentare la mobilità dei portatori di carica illuminando il materiale SC con fotoni di energia maggiore dell'energy gap ($h\nu \geq E_g$) in modo da promuovere elettroni in banda di conduzione generando lacune in banda di valenza^[15]: in questo modo possiamo usare le cariche generate (lacune ed elettroni) per svolgere le reazioni elettrochimiche.

Generalmente i semiconduttori vengono classificati in base alla densità di carica di elettroni e lacune. Nei semiconduttori intrinseci, le densità di elettroni e lacune sono uguali ma è

possibile variare la concentrazione dei portatori operando un drogaggio (introduzione di vacanze o impurità nel materiale) ottenendo così un semiconduttore estrinseco: se il drogaggio introduce atomi donatori si favorirà un aumento della concentrazione di elettroni nel materiale, pertanto ciò che si ottiene è un SC di tipo n (gli elettroni sono i portatori maggioritari), viceversa se introduciamo atomi accettori si avrà un eccesso di lacune e quindi si otterrà un SC di tipo p (le lacune sono i portatori minoritari). Inoltre un'ulteriore classificazione dei semiconduttori riguarda il tipo di bandgap presente (i due sistemi sono mostrati in Fig. 1.6): nel caso in cui la transizione tra banda di valenza e di conduzione dell'elettrone mantenga invariato il momento angolare dell'elettrone si parla di SC a bandgap diretto (in tal caso la transizione è possibile con il solo assorbimento del fotone); nel caso invece in cui la transizione comporti la variazione del momento angolare dell'elettrone si parla di SC a bandgap indiretto (in tal caso l'assorbimento del fotone deve essere mediato dalla presenza di un fonone). Tra i due tipi di SC, quelli in cui si ha un coefficiente di assorbimento mediamente più alto sono i SC a bandgap diretto.

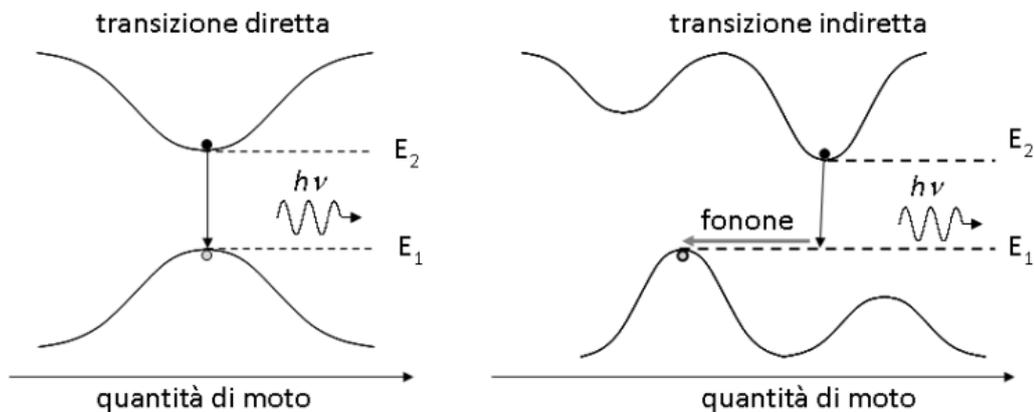


Fig. 1.6 – Differenza tra SC a bandgap diretta e indiretta.

Definiamo ora il livello di Fermi che nei semiconduttori indica il livello di energia in cui la probabilità di trovare un elettrone è $\frac{1}{2}$ a 0 K e nei SC intrinseci si trova esattamente a metà del bandgap: per quanto riguarda i SC estrinseci, in cui si hanno concentrazioni differenti dei portatori di carica, tale livello sarà localizzato poco al di sotto della banda di conduzione (nei SC di tipo n) e poco al di sopra della banda di valenza (nei SC di tipo p). Il livello di Fermi può essere correlato all'energia libera del semiconduttore (ΔG_{SC}) dalla formula:

$$\Delta G_{SC} = -nFE_F$$

con n = numero di elettroni scambiati nel processo, F = costante di Faraday, E_F = energia di Fermi.

Si consideri ora di immergere questo semiconduttore in un elettrolita con energia libera:

$$\Delta G_{\text{electrolyte}} = -nFE_R$$

con E_R = potenziale redox dell'elettrolita; se il livello di fermi non corrisponde al potenziale E_R , si avrà un flusso di elettroni verso l'interfaccia elettrolita-semiconduttore in modo da compensare la differenza tra i due livelli di energia. In tale situazione le specie elettroattive nell'elettrolita sono in quantità maggiori rispetto agli elettroni mobili del semiconduttore per cui si avrà una forte variazione di E_F all'interfaccia SC-elettrolita mentre E_R mantiene il suo valore invariato (come si può vedere in Fig. 1.7): ovviamente questa variazione del livello di Fermi comporta anche lo spostamento di CB e VB all'interfaccia, si ottiene cioè il cosiddetto piegamento delle bande^[15].

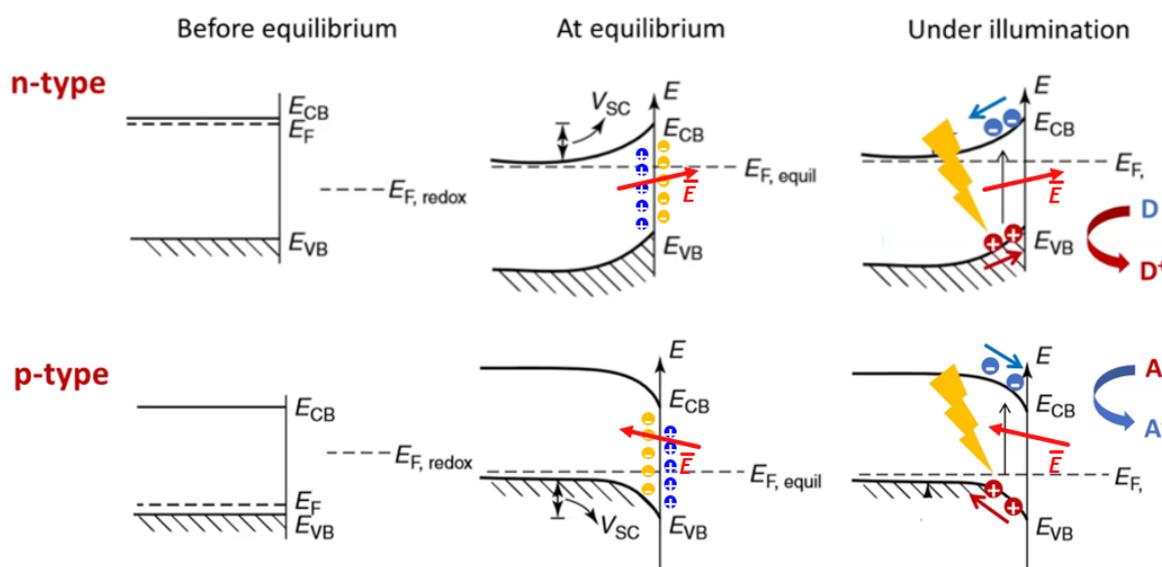


Fig. 1.7 – Piegamento delle bande all'interfaccia semiconduttore-elettrolita.

Il piegamento delle bande (dovuto al contatto tra SC ed elettrolita) comporta un accumulo all'interfaccia di lacune dal lato del SC di tipo n e di elettroni dal lato dell'elettrolita (o viceversa di elettroni nel SC di tipo p e lacune nell'elettrolita) formando la cosiddetta zona di svuotamento. Tale struttura viene definita giunzione schottky ed è sede di un campo elettrico rivolto dal SC di tipo n verso l'elettrolita (o dall'elettrolita verso il SC di tipo p) e

questo implica il fatto che, se vengono foto-generate delle cariche, queste verranno spostate a seconda di come questo campo elettrico è orientato: i portatori di carica che fluiscono verso l'elettrolita (le lacune per SC di tipo n e gli elettroni per SC di tipo p) possono essere usate per eseguire reazioni elettrochimiche all'interfaccia semiconduttore-elettrolita (riduzione per SC di tipo p e ossidazione per SC di tipo n), mentre il portatore di carica opposto passa dal circuito esterno all'elettrodo opposto dove avviene la reazione opposta chiudendo il ciclo redox.

Gli elettroni e le lacune foto-generate sono comunque soggette a fenomeni di ricombinazione (processi dell'ordine dei nanosecondi in assenza di campi elettrici) che limitano il trasferimento di carica alla specie redox da ossidare o ridurre all'interfaccia SC-elettrolita. È noto che la ricombinazione elettrone-lacuna limita il trasferimento degli elettroni all'interfaccia per le reazioni di ossidazione o riduzione poiché risulta essere di 2-3 ordini di grandezza più veloce rispetto ai processi di trasferimento elettronico all'interfaccia. Grazie al piegamento delle bande si ha un campo elettrico all'interfaccia che favorisce la separazione di carica e tale piegamento può essere incrementato (con un conseguente aumento del campo elettrico all'interfaccia) applicando un potenziale dall'esterno. La separazione di carica si ottiene se le cariche foto-generate riescono a migrare al di fuori della zona di svuotamento prima che avvenga la ricombinazione.

Uno dei problemi più critici per l'uso di semiconduttori per fotoriduzione della CO₂ dipende dal fatto che la maggior parte dei semiconduttori (soprattutto SC a banda stretta) in contatto con un elettrolita sono soggetti a decomposizione causata rispettivamente dalla riduzione o dall'ossidazione del semiconduttore da parte di elettroni o lacune fotogenerate.

Affinché un SC non vada incontro a decomposizione (catodica o anodica) è necessario che i potenziali di ossidazione (decomposizione anodica) e di riduzione (decomposizione catodica) del SC non si trovino all'interno del bandgap^[15]:

- $E_{OXI} > E_{VB}$ Stabilità contro la decomposizione anodica;
- $E_{RED} < E_{CB}$ Stabilità contro la decomposizione catodica;

Generalmente si considerano due configurazioni per i sistemi di riduzione della CO₂ fotoassistita^[15]:

- Configurazione eterogenea (Fig. 1.8 – a), si sfrutta una cella fotoelettrochimica (PEC), composta da un fotoelettrodo SC e un controelettrodo in cui il fotoelettrodo assorbe la luce e genera le cariche necessarie per la reazione di riduzione e per l'ossidazione che invece avverrà sul controelettrodo (il passaggio delle lacune al controelettrodo è garantito dal circuito esterno);
- Configurazione omogenea (Fig. 1.8 – b), si sfrutta una sospensione di nanoparticelle di materiale semiconduttore in un solvente contenente CO_2 disciolta. In questo sistema la riduzione e l'ossidazione avvengono sulla stessa particella ma in siti differenti e questo permette di avere una distanza di diffusione delle cariche fotogenerate molto piccola (la ricombinazione è limitata) ma, il fatto di avere reagenti e catalizzatore nella stessa fase rende difficile la separazione dei prodotti (a differenza della configurazione eterogenea in cui avendo le semicelle separate da una membrana a scambio ionico o un ponte salino la separazione dei prodotti è ottimale);

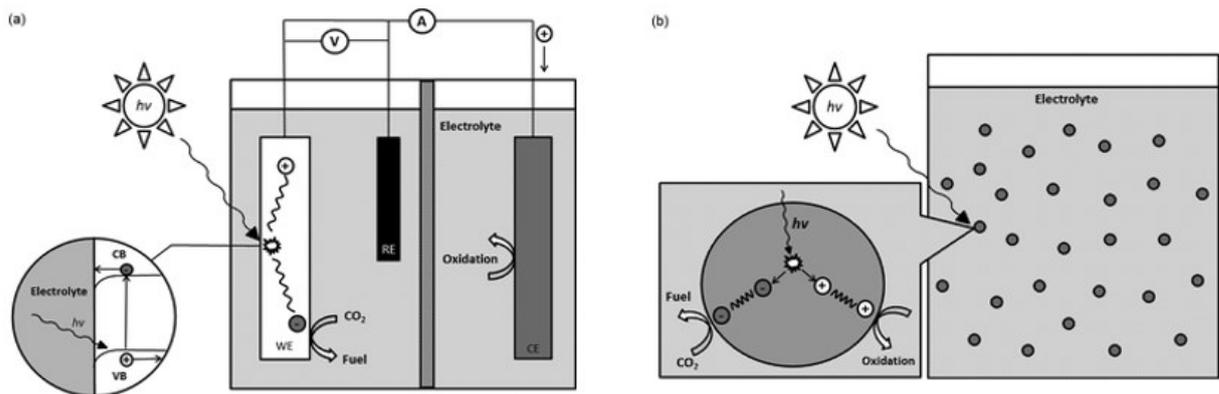


Fig. 1.8 – (a) Configurazione eterogenea, (b) Configurazione omogenea.

La scelta del materiale da usare è quindi definita da vari parametri come l'attività catalitica, la stabilità sotto illuminazione e la selettività verso un determinato prodotto. Un fattore che permette di prevedere il funzionamento di un determinato semiconduttore come fotocatalizzatore è il posizionamento delle bande (di valenza e di conduzione) in quanto ci permette di stabilire se il SC tenderà a decomporsi sotto illuminazione, ci permette di capire se il trasferimento delle cariche fotogenerate ai siti catalitici possa avvenire correttamente (a seconda dei potenziali di riduzione standard) e ci permette di valutare l'efficienza di assorbimento dello spettro solare (per avere un assorbimento efficiente l'energy gap dovrà

essere compreso tra 1,75 e 3 eV). In Fig. 1.9, possiamo vedere vari semiconduttori con i relativi energy gap e i potenziali di riduzione delle CO₂ RR. In questo lavoro si valuteranno le prestazioni del Cu₂O, materiale SC molto studiato in letteratura e ampiamente usato per reazioni di riduzione della CO₂: Xin.Ba et al.^[14] ha usato elettrodi di Cu₂O elettrodepositato su lamine di rame metallico illuminati con un led blu (440-450nm) ottenendo metano (efficienza del 8% senza illuminazione) ed etano (efficienza del 33% sotto illuminazione). Tali rendimenti sono comunque stati ottenuti applicando potenziali estremamente negativi (-2V vs Ag/AgCl).

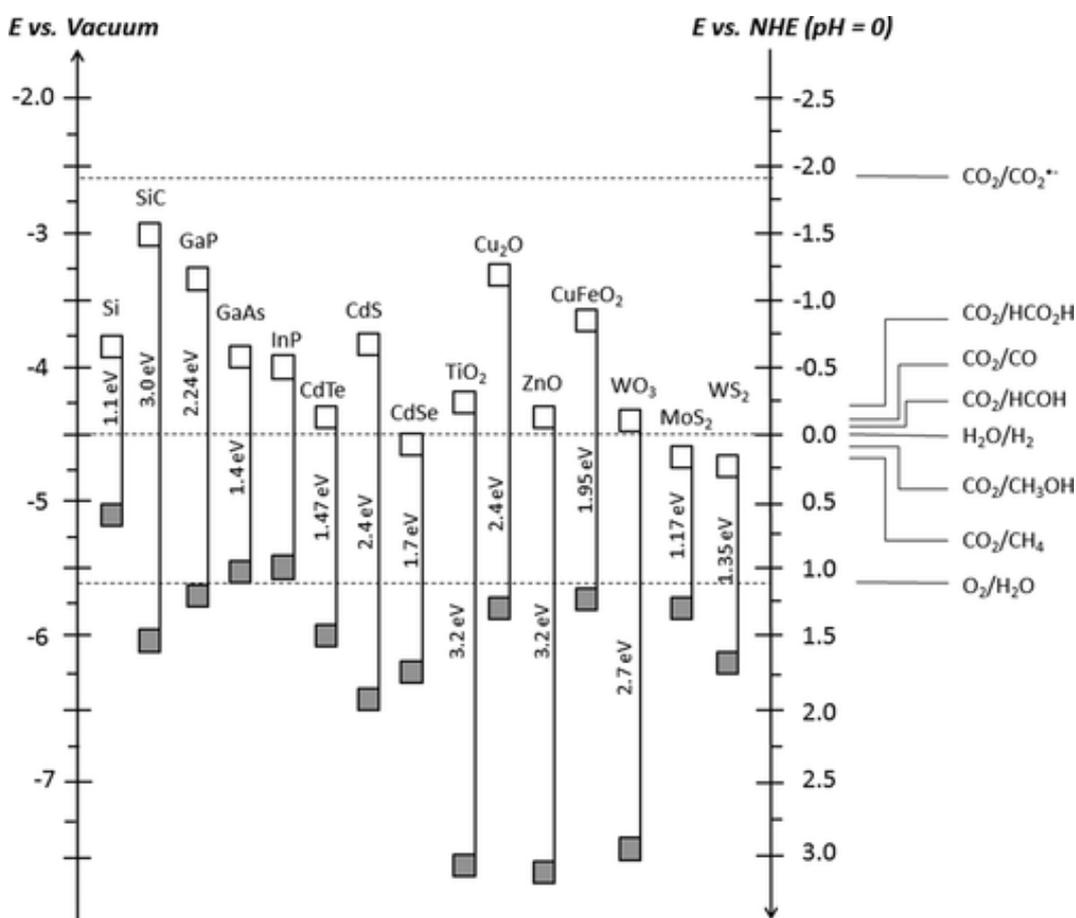


Fig. 1.9 – Bandgap di vari semiconduttori con potenziali di riduzione standard di vari prodotti di CO₂ RR, HER, OER.

Per concludere un ulteriore problema da considerare è che le CO₂ RR avvengono a potenziali simili ai potenziali dell'HER (Hydrogen evolution reaction) cioè la reazione di riduzione dell'H₊ a idrogeno gassoso H₂ e questo incide molto sull'efficienza del catalizzatore poiché raggiunti i potenziali per le CO₂ RR i siti catalitici vengono impiegati per la produzione di idrogeno gassoso^[15].

La sfida di realizzare catalizzatore altamente selettivi ed efficienti è di fondamentale importanza visti gli obiettivi di decarbonizzazione fissati nel prossimo futuro ed il progressivo esaurimento delle fonti di energia non rinnovabili: un sistema foto-elettrocatalitico con una produzione bilanciata di O₂, H₂ ed un qualsiasi prodotto di riduzione della CO₂ sarebbe la risposta a molti problemi delle generazioni future poiché si otterrebbe una vera economia circolare ad impatto zero sull'ambiente.

1.5 – Catalizzatori a singolo atomo

Le reazioni di riduzione elettrochimica della CO₂ (CO₂ RR) rappresentano una strategia per abbattere la concentrazione di CO₂ atmosferica crescente produrre sostanze chimiche a valore aggiunto. Attualmente i limiti applicativi di tali reazioni riguardano la loro scarsa attività e selettività^[16]; inoltre, in elettrolita acquoso si ha la reazione competitiva HER in cui i protoni preferiscono ridursi in H₂ piuttosto che partecipare al processo di riduzione della CO₂. I catalizzatori a singolo atomo (SAC), in particolare le strutture metallo-azoto-carbonio (MNC), stanno emergendo come materiali altamente efficienti per la CO₂ RR per via della loro elevata attività specifica e per la modesta quantità di materiale da utilizzare per la loro realizzazione (fattore molto importante soprattutto quando la fase attiva è un metallo nobile).

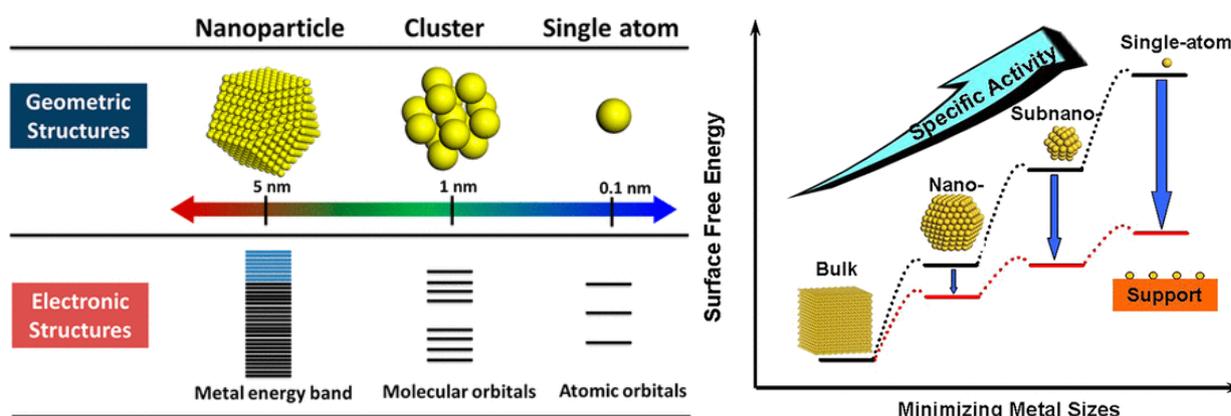


Fig. 1.10 – Variazione struttura elettronica e attività specifica al passaggio da bulk a single atom.

Il motivo dell'elevata attività specifica è da ricercare nella struttura elettronica molto differente da quella del medesimo materiale bulk in cui si hanno livelli energetici discreti

relativi agli orbitali atomici (Fig. 1.10), a differenza del materiale bulk in cui la struttura elettronica è caratterizzata dalla presenza di bande (data dalla sovrapposizione di più livelli energetici continui) e dall'aumento della superficie elettro-attiva ottenuta scalando il materiale alle dimensioni atomiche^[17, 18]. L'elevata energia libera di superficie (Fig. 1.10) di tali strutture rende necessario ancorarle su materiali di supporto (ossidi metallici, metal organic framework, nanocluster metallici, materiali 2D).

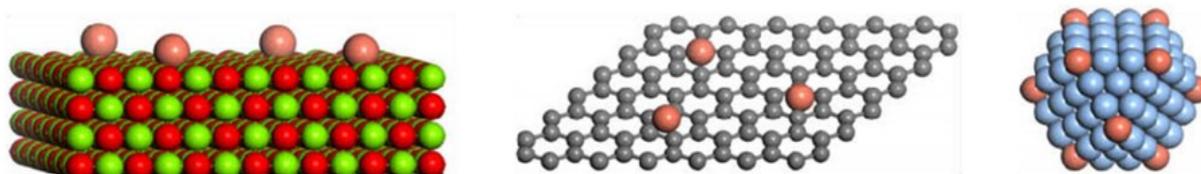


Fig. 1.11 – Materiali di supporto differenti: ossidi metallici, materiali bi-dimensionali e nanocluster metallici.

Sebbene l'uso di nanostrutture (come nanoparticelle) per applicazioni ottiche risalga a migliaia di anni fa (si veda il caso della coppa di Licurgo), l'uso di nanoparticelle e ancor di più di metalli atomicamente dispersi in esperimenti catalitici è molto più recente: uno dei primi studi di catalizzatori atomicamente dispersi fu quello di Iwasawa et al. del 1999 in cui si utilizzava un catalizzatore a singolo atomo di Pt disperso su un supporto di MgO per l'ossidazione del propano^[19]; nell'articolo non si parlava ancora di catalizzatori a singolo atomo, bensì di catalizzatore metallico atomicamente disperso infatti, si inizia a parlare di SAC dal 2011 con un lavoro di Zhang et al. in cui venivano preparati questi catalizzatori a singolo atomo di platino supportati su ossido di ferro^[20]. Da quel momento in poi questo topic ha aumentato la propria popolarità e ne sono stati studiati e migliorati vari aspetti critici quali le tecniche di sintesi, la stabilizzazione e i metodi di caratterizzazione.

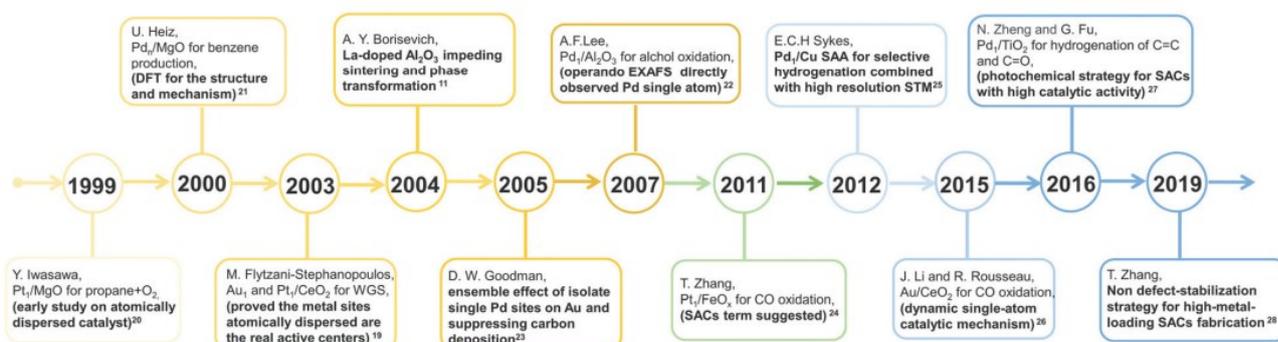


Fig. 1.12 – Storico delle pubblicazioni più rilevanti sui SAC dal 1999 al 2019.

Le difficoltà maggiori per l'affermarsi dei catalizzatori a singolo atomo riguardano le tecniche di sintesi (dispersione e stabilizzazione dei singoli atomi sul supporto) per via della tendenza dei singoli atomi legati al supporto a diffondere ed aggregare in cluster, e per le tecniche di caratterizzazione a causa dell'elevata risoluzione richiesta per strutture così piccole. Nonostante ciò, sono molti gli studi relativi a vari tipi di catalizzatori a singolo atomo, e particolare attenzione stanno stando i SAC supportati su materiali bi-dimensionali, materiali che presentano fenomeni di confinamento quantico lungo una delle tre dimensioni: grafene, molibdeno di solfuro, nitruro di carbonio, silicene, fosforene sono solo alcuni dei materiali 2D che stanno interessando il mondo scientifico per le loro proprietà elettro-opto-meccaniche che trovano potenzialmente applicazione in qualsiasi settore. L'uso di tali materiali in applicazioni catalitiche permette un miglioramento dell'attività (rispetto ai corrispettivi materiali bulk) per via dell'elevata area elettro-attiva esposta e di conseguenza per l'elevata quantità di siti catalitici disponibili; inoltre alcuni materiali presentano una superficie che possiamo definire "templante", cioè, hanno una morfologia che può indurre una ottima dispersione dei catalizzatori a singolo atomo grazie a siti di adsorbimento termodinamicamente favoriti e presenti in maniera omogenea e periodica: un materiale 2D che sta attirando l'attenzione per via del basso costo dei precursori, della facilità di preparazione e per le performance catalitiche è il nitruro di carbonio, $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Il $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ha attirato molte attenzioni anche per la creazione di catalizzatori a singolo atomo per via della sua morfologia in cui sono presenti siti di adsorbimento metallo-azoto in grado di permettere una elevata dispersione dei singoli atomi metallici e prevenire l'agglomerazione degli stessi (la diffusione fuori dalle cavità presenti tra le unità eptaziniche è termodinamicamente sfavorita).

Guoping et Al.^[21] hanno dimostrato attraverso calcoli DFT, come ancorando atomi di Pt o Pd su un supporto di C_3N_4 si riesca ad ottenere selettivamente HCOOH (nel caso del Pd- $g\text{-C}_3\text{N}_4$) e CH_4 (nel caso di Pt- $g\text{-C}_3\text{N}_4$) con sovrapotenziali più bassi, aumentando al contempo l'assorbimento ottico del materiale puro ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) e creando dei livelli energetici all'interno del bandgap (come si può vedere in Fig. 1.13): precisamente viene proposto un meccanismo di funzionamento in cui i singoli atomi di Pd o Pt fungono da siti catalitici per le CO_2 RR, mentre il supporto favorisce le HER; per cui si ipotizza che l'uso di singoli atomi altamente

selettivi per determinati prodotti di riduzione e di un supporto che favorisca l'HER ed abbia un band gap che permetta l'assorbimento ottico nel range visibile possa essere un buon compromesso per un fotocatalizzatore (o foto-elettrocatalizzatore) per le CO₂ RR.

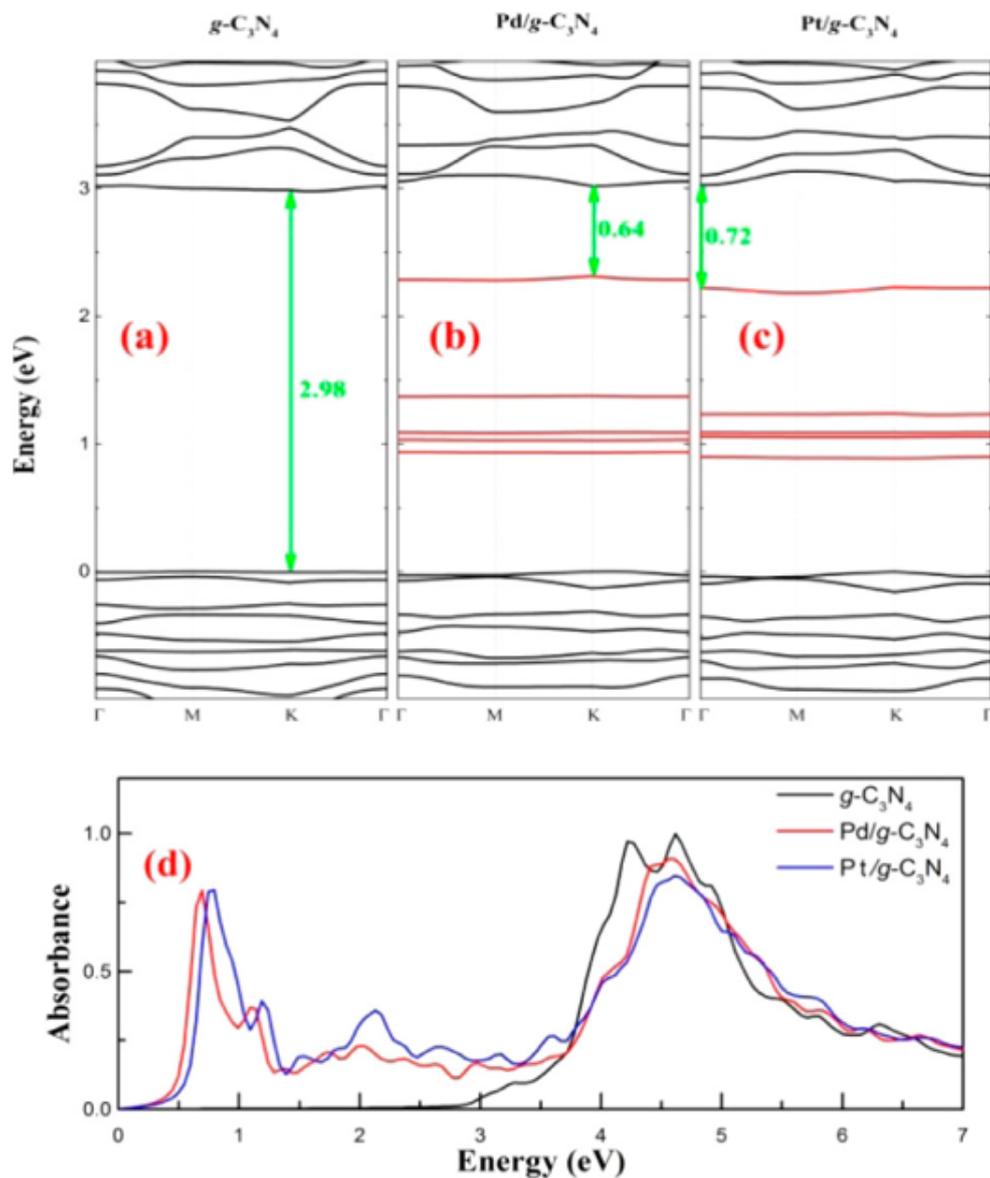


Fig. 1.13 – Struttura a bande di $g\text{-C}_3\text{N}_4$ puro (a), $\text{Pd}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ (b), $\text{Pt}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ e relativi spettri di assorbanza (d) ricavati nel lavoro di Guoping et al.^[21]

La scelta del metallo da usare è legata alla selettività verso un determinato prodotto di riduzione: è noto, infatti, che metalli differenti portano alla formazione di prodotti di riduzione differenti e, a differenza delle relative strutture bulk questa riduzione avviene in maniera più efficiente e più selettiva

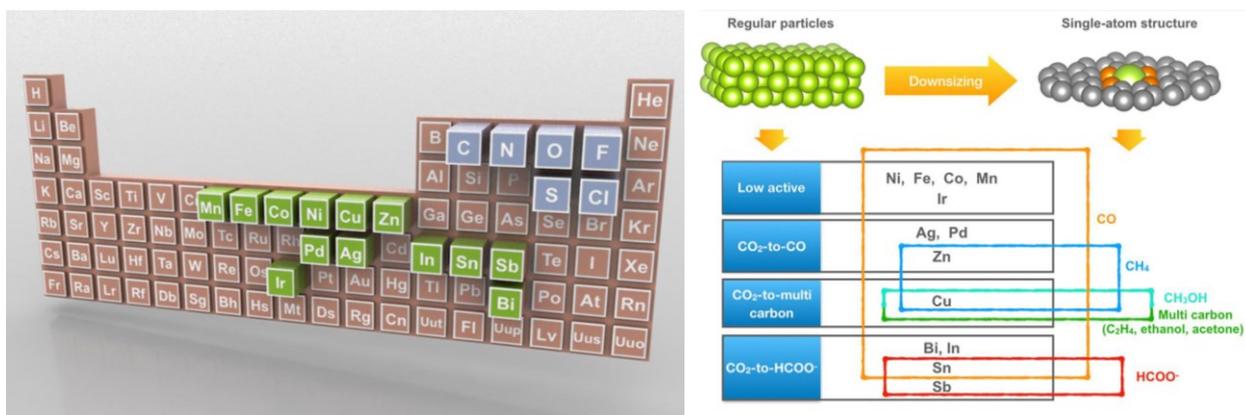


Fig. 1.14 – Metalli usati per la creazione di SAC ed elementi di coordinazione più comuni, selettività dei vari metalli.

Hori et al. introduce una classificazione dei metalli in funzione delle prestazioni nelle CO₂ RR^[8]:

- Elementi per la riduzione da CO₂ a CO;
- Elementi per la riduzione da CO₂ a formiato;
- Elementi per la riduzione da CO₂ molecole multi-carbonio;
- Elementi a bassa attività per la riduzione di CO₂;

Se consideriamo gli elementi che presentano bassa attività nelle CO₂ RR è stato osservato come passando da strutture bulk a singoli atomi questi aumentino molto la loro attività verso la riduzione a CO: precisamente Ni e Co mostrano un'elevata attività^[22] a potenziali molto elevati mentre il Fe permette di usare potenziali più bassi^[23]. Ultimamente, si sta studiando anche l'effetto sinergico della configurazione bimetallica, cioè singoli atomi di due metalli differenti depositati su strutture MNC (metallo-azoto-carbonio): sfruttando l'elevata attività di Ni e Fe (rispettivamente ad alto e basso potenziale), Ren et al.^[24] ha progettato un catalizzatore di siti metallici biatomici (Ni-Fe)-N-C con eccellenti prestazioni di conversione di CO₂ in CO in un'ampia finestra di potenziale da -0,4 V a -1,0 V vs RHE.

In conclusione, l'uso di SAC permette di aumentare la selettività e l'attività del materiale nelle CO₂ RR, permette di usare una bassa quantità di materiale (molto importante se si usa un metallo nobile come fase attiva) e permette di ottenere buone performance anche da materiali abbondanti e poco costosi (metalli di transizione). L'aumento dell'interesse della comunità scientifica verso questo topic dipende proprio dal fatto che risulta molto

promettente dati i potenziali margini di miglioramento che presentano i materiali ottenuti con questa tecnica.

1.6 - Progetto di tesi

Sulla base di quanto esposto precedentemente, l'obiettivo di questa tesi è quello di sintetizzare e caratterizzare un materiale in grado di catalizzare reazioni di riduzione di CO₂ in modo da ottenere prodotti chimici con un elevato valore aggiunto. Inoltre, si cercherà di strutturare questo materiale in modo tale da assorbire la luce solare ed utilizzare la foto corrente generata per ridurre l'energia necessaria alla reazione catalitica: l'obiettivo è dunque ottenere un foto-elettro catalizzatore che abbia una buona selettività verso uno dei prodotti di riduzione della CO₂. Attualmente il mondo della ricerca sta investigando varie classi di materiali per catalizzare tali reazioni ma nonostante gli sforzi questo obiettivo risulta difficile da conseguire in quanto i potenziali di riduzione necessari sono molto simili ai potenziali che inducono le reazioni di evoluzione dell'idrogeno (HER) per cui la selettività delle singole reazioni risulta molto bassa.

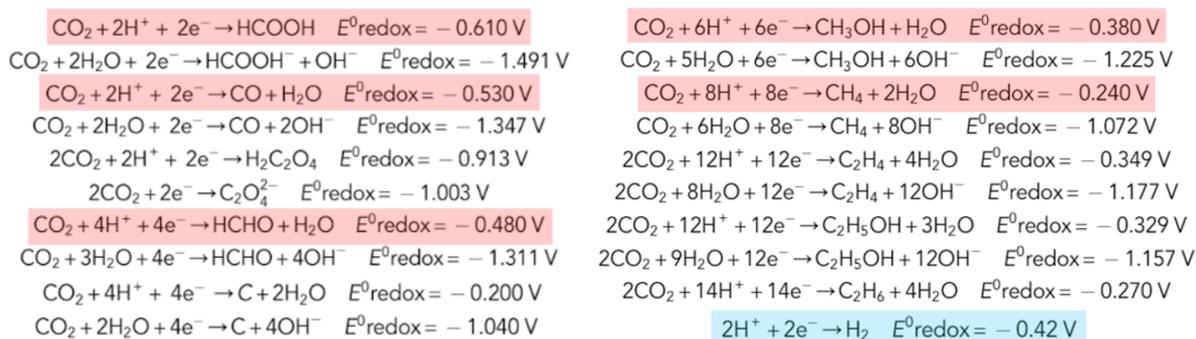


Fig. 1.15 – Reazioni di riduzione della CO₂ varie con relativi potenziali di riduzione standard.

Per ottenere una maggiore selettività si è dunque optato per la preparazione di siti catalitici specifici con singoli atomi di metalli di transizione. I catalizzatori a singolo atomo (SAC) risultano infatti un topic in ascesa negli ultimi anni: sebbene la strategia di disperdere singoli atomi su un supporto sia oggetto di studio già dal 1999^[19], la definizione di catalizzatore a singolo atomo è nata solo nel 2011^[20] e tuttora risulta ancora un argomento poco analizzato

per via della difficoltà di ottenere tale condizione di dispersione e di verifica di tale condizione a causa della elevata sensibilità richiesta per la caratterizzazione di queste strutture.

Si cercherà dunque di ovviare al primo problema utilizzando un materiale con struttura “templante” in modo da facilitare la dispersione degli atomi.

Il materiale scelto per questo scopo è il nitruro di carbonio C_3N_4 , un semiconduttore con struttura bidimensionale (come il grafene), composto da atomi di carbonio e azoto, che presenta siti (Fig. 5) in grado di accogliere i singoli atomi metallici che fungeranno da siti catalitici.

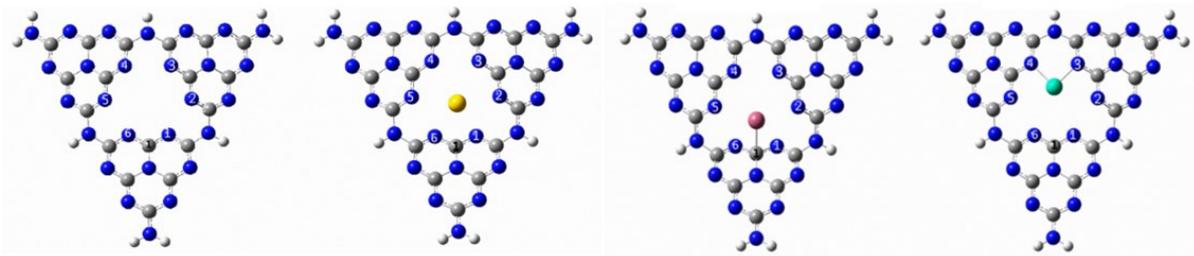


Fig. 1.16 – Struttura nitruro di carbonio grafittico e possibili siti di ancoraggio per gli atomi metallici.

Inoltre, questo materiale è un semiconduttore di tipo n che ci permetterà di creare una giunzione p-n tale per cui si abbia assorbimento della luce e conseguente generazione di foto-corrente. Il semiconduttore scelto per realizzare la giunzione p-n è l’ossido di rame (I) Cu_2O , un materiale molto studiato per applicazioni fotovoltaiche, in quanto, grazie al suo basso band-gap, permette assorbimento della luce visibile.

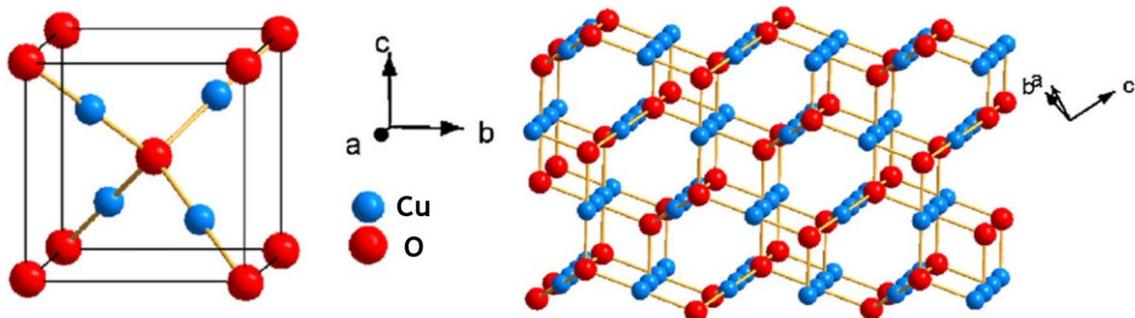


Fig. 1.17 – Struttura cristallina cubica dell’ossido di rame (I) Cu_2O .

Dopo questo excursus sullo stato dell'arte relativo alla riduzione della CO₂, verranno esposti i metodi sintetici dei vari materiali ottenuti ed i risultati sperimentali relativi alle caratterizzazioni ottiche, chimiche, strutturali ed elettrochimiche condotte.

1.7 - Bibliografia

1. Tollefson, J., *COVID curbed carbon emissions in 2020 — but not by much*. Nature, 2021. **589**(2): p. 343-343.
2. O'Regan, B. and M. Grätzel, *A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films*. Nature, 1991. **353**(6346): p. 737-740.
3. White, J.L., et al., *Photons to formate: Efficient electrochemical solar energy conversion via reduction of carbon dioxide*. Journal of CO₂ Utilization, 2014. **7**: p. 1-5.
4. Pang, R., et al., *Enhanced CO evolution for photocatalytic conversion of CO₂ by H₂O over Ca modified Ga₂O₃*. Communications Chemistry, 2020. **3**(1): p. 137.
5. Qiao, J., et al., *A review of catalysts for the electroreduction of carbon dioxide to produce low-carbon fuels*. Chemical Society Reviews, 2014. **43**(2): p. 631-675.
6. Appel, A.M. and M.L. Helm, *Determining the Overpotential for a Molecular Electrocatalyst*. ACS Catalysis, 2014. **4**(2): p. 630-633.
7. Rudd, J.A., et al., *Investigation into the Re-Arrangement of Copper Foams Pre- and Post-CO₂ Electrocatalysis*. Chemistry, 2021. **3**(3).
8. Hori, Y., et al., *Electrocatalytic process of CO selectivity in electrochemical reduction of CO₂ at metal electrodes in aqueous media*. Electrochimica Acta, 1994. **39**(11): p. 1833-1839.
9. Schwarz, H.A. and R.W. Dodson, *Reduction potentials of CO₂- and the alcohol radicals*. The Journal of Physical Chemistry, 1989. **93**(1): p. 409-414.
10. Chen, Y. and M.W. Kanan, *Tin Oxide Dependence of the CO₂ Reduction Efficiency on Tin Electrodes and Enhanced Activity for Tin/Tin Oxide Thin-Film Catalysts*. Journal of the American Chemical Society, 2012. **134**(4): p. 1986-1989.
11. Detweiler, Z.M., et al., *Anodized Indium Metal Electrodes for Enhanced Carbon Dioxide Reduction in Aqueous Electrolyte*. Langmuir, 2014. **30**(25): p. 7593-7600.
12. Barton, E.E., D.M. Rampulla, and A.B. Bocarsly, *Selective Solar-Driven Reduction of CO₂ to Methanol Using a Catalyzed p-GaP Based Photoelectrochemical Cell*. Journal of the American Chemical Society, 2008. **130**(20): p. 6342-6344.
13. Halmann, M., *Photoelectrochemical reduction of aqueous carbon dioxide on p-type gallium phosphide in liquid junction solar cells*. Nature, 1978. **275**(5676): p. 115-116.
14. Ba, X., et al., *New Way for CO₂ Reduction under Visible Light by a Combination of a Cu Electrode and Semiconductor Thin Film: Cu₂O Conduction Type and Morphology Effect*. The Journal of Physical Chemistry C, 2014. **118**(42): p. 24467-24478.
15. White, J.L., et al., *Light-Driven Heterogeneous Reduction of Carbon Dioxide: Photocatalysts and Photoelectrodes*. Chemical Reviews, 2015. **115**(23): p. 12888-12935.
16. Jia, C., K. Dastafkan, and C. Zhao, *Key factors for designing single-atom metal-nitrogen-carbon catalysts for electrochemical CO₂ reduction*. Current Opinion in Electrochemistry, 2022. **31**: p. 100854.
17. Liu, L. and A. Corma, *Metal Catalysts for Heterogeneous Catalysis: From Single Atoms to Nanoclusters and Nanoparticles*. Chemical Reviews, 2018. **118**(10): p. 4981-5079.
18. Yang, X.-F., et al., *Single-Atom Catalysts: A New Frontier in Heterogeneous Catalysis*. Accounts of Chemical Research, 2013. **46**(8): p. 1740-1748.

19. Asakura, K., et al., *Structure and catalytic combustion activity of atomically dispersed Pt species at MgO surface*. Applied Catalysis A: General, 1999. **188**(1): p. 313-324.
20. Qiao, B., et al., *Single-atom catalysis of CO oxidation using Pt₁/FeO_x*. Nature Chemistry, 2011. **3**(8): p. 634-641.
21. Gao, G., et al., *Single Atom (Pd/Pt) Supported on Graphitic Carbon Nitride as an Efficient Photocatalyst for Visible-Light Reduction of Carbon Dioxide*. Journal of the American Chemical Society, 2016. **138**(19): p. 6292-6297.
22. Liang, S., et al., *Electrochemical Reduction of CO₂ to CO over Transition Metal/N-Doped Carbon Catalysts: The Active Sites and Reaction Mechanism*. Advanced Science, 2021. **8**(24): p. 2102886.
23. Huan, T.N., et al., *Electrochemical Reduction of CO₂ Catalyzed by Fe-N-C Materials: A Structure–Selectivity Study*. ACS Catalysis, 2017. **7**(3): p. 1520-1525.
24. Ren, W., et al., *Isolated Diatomic Ni-Fe Metal–Nitrogen Sites for Synergistic Electroreduction of CO₂*. Angewandte Chemie International Edition, 2019. **58**(21): p. 6972-6976.

2 - Strumentazioni

2.1 - Elettrodeposizione e caratterizzazioni EC

2.1.1 – Elettrodeposizione di film sottili di Cu_2O

L'elettrodeposizione è una tecnica che permette di creare dei rivestimenti di metalli e semiconduttori su substrati conduttivi. Generalmente qualsiasi esperimento elettrochimico prevede l'uso del potenziostato (nei vari esperimenti svolti è stato utilizzato un potenziostato Autolab PGSTAT101, uno strumento che permette di applicare una differenza di potenziale tra due elettrodi (Elettrodo di lavoro, WE, e controelettrodo, CE) tenendo conto delle variazioni di potenziale sul WE grazie ad un terzo elettrodo detto elettrodo di riferimento, RE; tali elettrodi si inseriscono all'interno di una cella elettrochimica a tre elettrodi riempita con l'elettrolita necessario per svolgere l'esperimento.^[1]

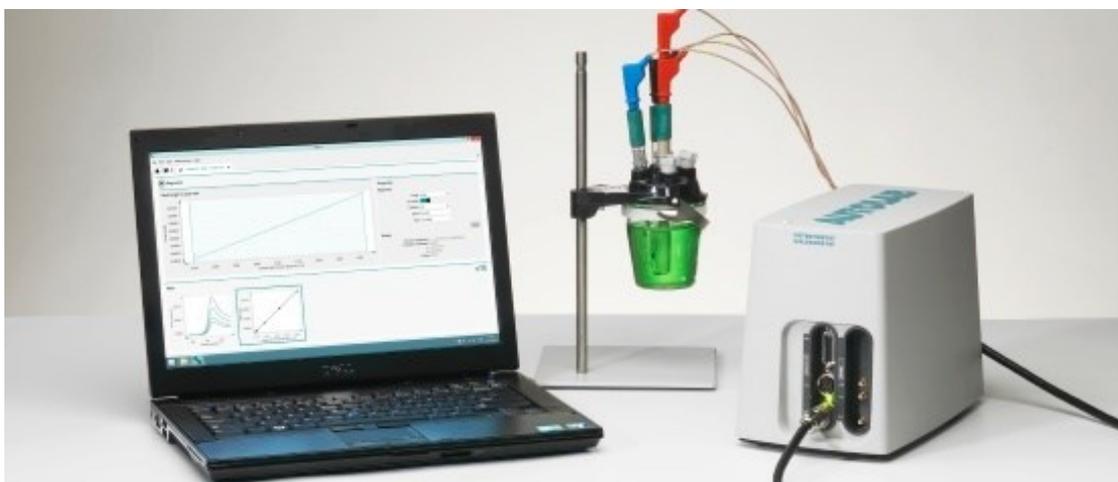


Fig. 2.1 – Setup sperimentale per le misure elettrochimiche.

La funzione del CE è solo quella di chiudere il circuito, mentre quella del RE è di creare nella cella un riferimento fisso per il potenziale dell'elettrodo in esame. RE deve pertanto essere impolarizzabile, e a tal fine attraverso esso non passa corrente. Con questo sistema si studia quindi solo il processo che avviene al WE. Quando al WE viene applicato un potenziale diverso da quello di equilibrio, si avrà il passaggio di una corrente netta attraverso l'interfaccia di questo elettrodo. La stessa corrente deve necessariamente attraversare il conduttore ionico

e, attraverso il CE, dovrà percorrere il circuito esterno per ritornare dall'esterno al WE. Il potenziostato fissa quindi una adeguata differenza di potenziale tra il WE ed il CE, in modo che al CE avvenga un processo con una corrente netta uguale e di verso opposto a quella del WE; il valore di tale corrente, misurato dal potenziostato, viene fornito istantaneamente all'utente (al PC che gestisce il sistema). Esistono varie configurazioni di elettrodi ma generalmente si utilizzano fili o fogli di platino come CE, mentre i RE generalmente usati sono svariati come Ag/AgCl, SCE, Hg/Hg₂SO₄, negli esperimenti di questo lavoro sono stati usati appunto un filo di platino come CE e SCE come elettrodo di riferimento. Come WE si sono utilizzati vetri FTO e film sottili di Cu₂O g-C₃N₄ depositati su FTO. La cella utilizzata per l'elettrodeposizione è una cella elettrochimica in vetro a quattro colli in cui vengono inseriti i vari elettrodi.

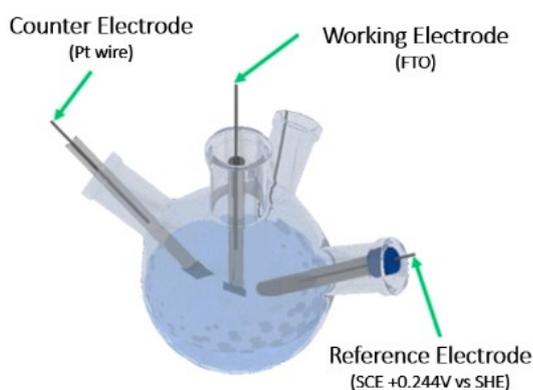


Fig. 2.2 – Configurazione cella elettrochimica.

Per gli esperimenti di elettrodeposizione sono state utilizzate soluzioni acquose a base del precursore del film da ottenere (le composizioni specifiche sono indicate in Sez. 3.1). Generalmente una volta che è stata preparata la soluzione elettrolitica si procede ad una LSV di controllo.

La voltammetria lineare, LSV, è una tecnica elettrochimica che permette di registrare un voltammogramma cioè un grafico che permette di apprezzare le variazioni di corrente sul WE dovute ad una variazione di potenziale (applicato tra WE e CE). Il metodo è simile alla voltammetria ciclica, CV, ma invece di scorrere linearmente lungo l'intervallo di potenziale in entrambe le direzioni, la voltammetria a scansione lineare comporta solo una singola scansione lineare dal limite di potenziale inferiore al limite di potenziale superiore. [2, 3]

Ciò è particolarmente utile per i sistemi irreversibili in cui uno sweep inverso non rivelerebbe ulteriori informazioni. In tale misura si possono variare differenti parametri come gli intervalli di misura (potenziale di start e potenziale di stop), lo scan rate (la velocità di variazione del potenziale, V/s), lo step (l'intervallo di potenziale tra un punto della curva acquisita ed il successivo).

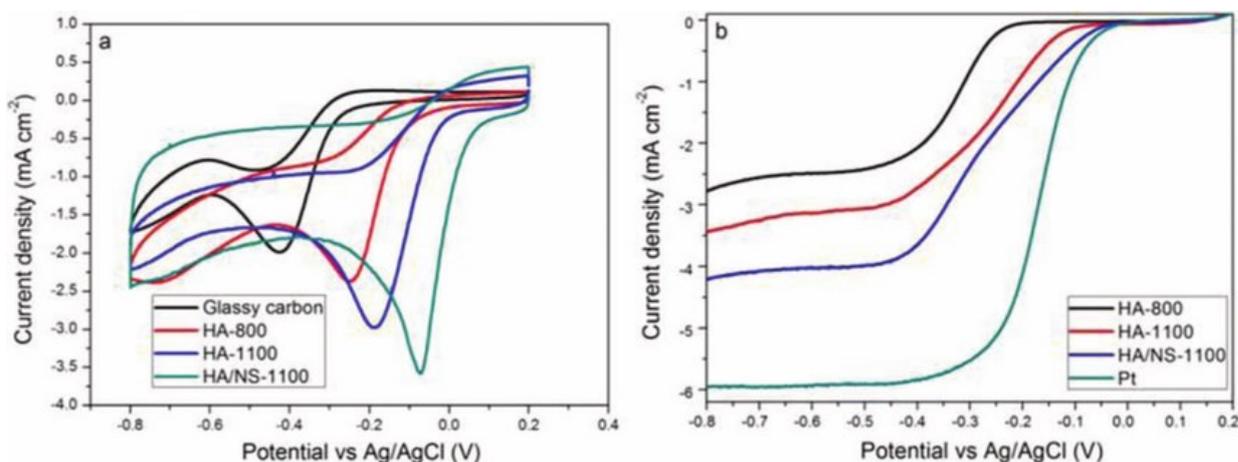


Fig. 2.3 – Differenza tra CV ed LSV.

Impostati tali parametri si contattano gli elettrodi con il potenziostato e si esegue la misura. Per l'elettrodeposizione si procede quindi ad una LSV di controllo (Fig. 2.4) con cui si riesce a valutare il giusto potenziale a cui effettuare la deposizione, che viene eseguita per cronoamperometria, CA. La CA è una misura elettrochimica che permette di registrare le variazioni di corrente nel tempo tenendo fisso il potenziale applicato al WE. In questo caso i parametri variabili sono il tempo di misura ed il potenziale applicato al WE (da notare che è possibile impostare se il valore del potenziale applicato sia riferito alla scala dell'elettrodo di riferimento o all'OCP, open circuit potential, il potenziale al quale sul WE viene registrata corrente nulla).

Nel caso specifico dell'elettrodeposizione di Cu₂O si individua il picco di riduzione da Cu (II) a Cu (I) a -0.3 V vs SCE per cui si imposta la procedura della cronoamperometria di deposizione (in Fig. 2.4 viene usato -0.3 V vs SCE e 600 secondi di deposizione).

Una volta completata la misura si staccano i contatti dagli elettrodi e si estrae il campione dalla cella: per una buona conservazione del campione è necessario lavarlo con acqua milli-Q

(per rimuovere eventuali tracce di soluzione elettrolitica rimasti) e asciugarlo sotto flusso di gas inerte (ad esempio Argon).

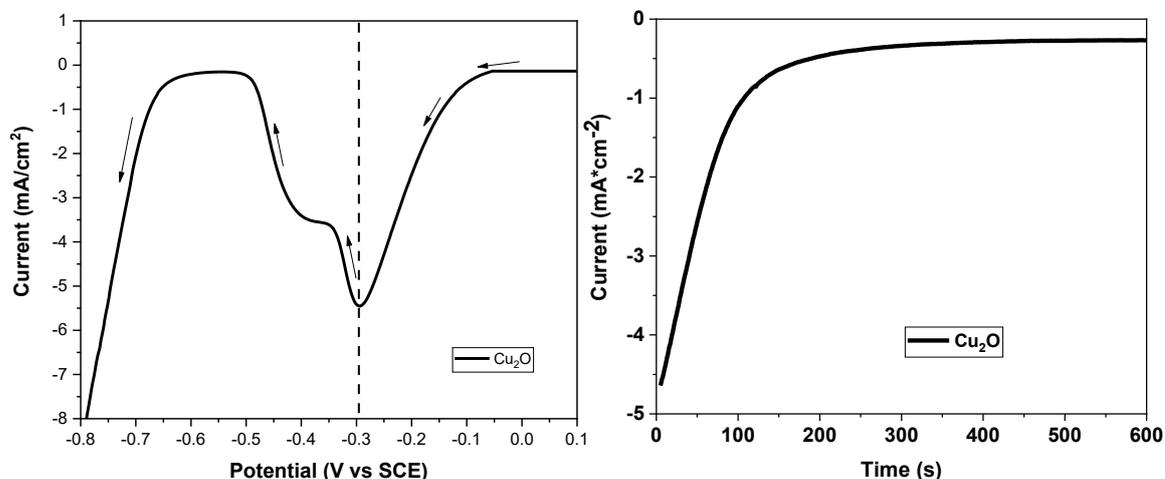


Fig. 2.4 – LSV di controllo e CA di elettrodeposizione del Cu₂O.

2.1.2 – Studi di fotocorrente

I ottenuti campioni vengono sottoposti alle caratterizzazioni del caso, tra cui la valutazione della fotocorrente (al variare del potenziale e a potenziale costante). Generalmente quando un semiconduttore viene illuminato con una radiazione visibile, se l'energia dei fotoni è maggiore o al più uguale all'energia del bandgap, si ha la promozione di elettroni dalla banda di valenza alla banda di conduzione con la formazione di coppie elettrone lacuna. Se il campione in tale situazione è sottoposto ad un campo elettrico (potenziale applicato dall'esterno) le cariche foto-generate saranno spinte a muoversi influenzate dal campo elettrico, pertanto contribuiranno alla corrente registrata dal potenziostato: la differenza tra la corrente registrata in condizioni di buio e sotto illuminazione viene definita fotocorrente e rappresenta un parametro di confronto tra gli elettrodi dei vari esperimenti di fotocatalisi e foto-elettrocatalisi. Per la valutazione della fotocorrente si esegue banalmente una LSV, registrando la variazione di corrente in un intervallo di potenziale o una CA, registrando la variazione di corrente nel tempo fissando un potenziale sul WE, illuminando la cella con un LED driver. Ovviamente è possibile utilizzare una sorgente luminosa non interfacciata con il potenziostato, ma se si vuole ottenere un risultato più accurato è necessario che il LED sia

controllato dal potenziostato: in tal modo è possibile impostare una misura choppata cioè con luce ad intermittenza con un intervallo temporale variabile, ed inoltre è possibile controllare la potenza applicata al LED in modo da definire in maniera accurata l'irradianza sul campione.

La cella utilizzata è una cella in Teflon con tre colli (il primo usato per il flusso gassoso, il secondo usato per il CE ed il terzo usato per il RE) ed un alloggiamento per il WE (in cui è stato bloccato il campione) ed una finestra in vetro piatto per l'illuminazione dell'elettrodo.

Dopo aver acquisito le misure (LSV e CA sotto illuminazione choppata) si valuta la fotocorrente in vari momenti della misura: la fotocorrente è rappresentata dall'intervallo di corrente definita dai gradini tipici del grafico di fotocorrente (Fig. 2.5). Inoltre, è possibile valutare anche la fotostabilità valutando la variazione di fotocorrente tra l'inizio e la fine della misura: è noto, infatti, che la fotocorrente prodotta difficilmente sia costante nel tempo (specialmente nel caso del Cu_2O) per cui per valutare l'affidabilità di un fotoelettrodo è necessario valutare come varia la fotocorrente prodotta non solo nei primi secondi di misura (dove i valori sono molto più elevati) ma anche quando l'elettrodo si stabilizza (quindi dopo vari minuti di attività).

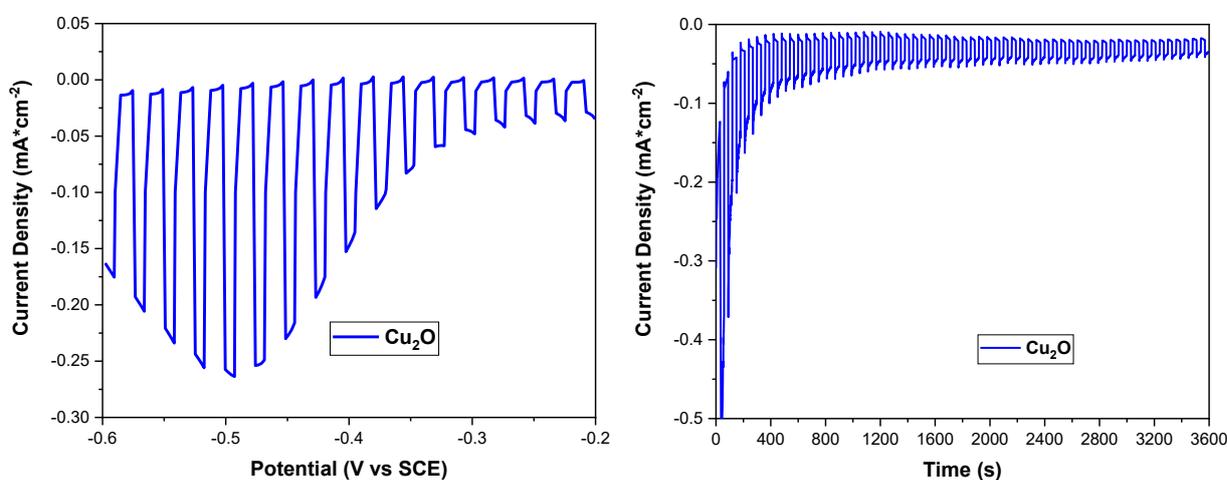


Fig. 2.5 – LSV e CA con luce choppata per la valutazione della fotocorrente prodotta dal Cu_2O .

2.1.3 – Test fotoelettrocatalitici di riduzione della CO₂

Per quanto riguarda l'attività degli elettrodi nei confronti delle CO₂ RR si può valutare come varia la corrente registrata sull'elettrodo di lavoro saturando la cella con CO₂: verosimilmente se si verifica una diminuzione del potenziale di onset (il potenziale oltre il quale comincia un processo di riduzione o ossidazione) o un aumento di corrente raggiunta ad un determinato potenziale si può ipotizzare che la CO₂ flussata nella cella abbia effettivamente reagito sull'elettrodo variando i valori di corrente registrata. Ovviamente per confronto si esegue la stessa misura anche sotto flusso di gas inerte (N₂ o Ar) che ovviamente non dovrebbero reagire sull'elettrodo. Per le varie misure di attività sono state utilizzate le seguenti condizioni: l'elettrolita usato è KHCO₃ 0,5M sotto flusso di N₂ (con pH 8,36) e di CO₂ (con pH 7,23). Prima di ogni misura la cella è stata degasata per 30 min (con N₂ o CO₂). Gli elettrodi utilizzati nelle varie misure sono sempre gli stessi (SCE come RE ed un filo di platino come CE).

Nel caso di misure sulle polveri è necessario preparare il campione da misurare andando a depositare su un elettrodo in glassy carbon per drop casting un inchiostro contenente il catalizzatore da studiare: gli inchiostri usati in questo lavoro sono stati ottenuti sonicando in un eppendorf 2 mg g-C₃N₄ -M, 500 µL di acqua milli-Q, 500 µL di DMF e 10 µL di Nafion. La cella utilizzata è una cella elettrochimica in vetro con quattro colli (il primo usato per l'inlet e l'outlet del flusso gassoso, il secondo usato per il RE, il terzo usato per il CE ed il quarto usato per il WE). Questa cella è stata riempita con l'elettrolita precedentemente menzionato. Sono dunque state acquisite 5 CV (per verificare la stabilità di ogni elettrodo) ed in seguito due LSV, una sotto flusso di N₂ e una sotto flusso di CO₂.

Nel caso di misure sui film (supportati su FTO), la cella utilizzata è una cella in Teflon con tre colli (il primo usato per il flusso gassoso, il secondo usato per il CE ed il terzo usato per il RE) ed un alloggiamento per il WE (in cui è stato bloccato il campione) ed una finestra in vetro piatto per l'illuminazione dell'elettrodo. In tal caso è stata acquisita direttamente la LSV in quanto andando a potenziali molto negativi (ed in presenza di luce, il campione è soggetto a reazioni irreversibili (riduzione del Cu₂O a Cu (0)) e pertanto il film tende a staccarsi dal substrato nel caso di misure ripetute.

Sono quindi state acquisite per ogni campione quattro LSV in differenti punti del campione (in tal modo è possibile avere un confronto realistico del materiale dato che le condizioni di partenza del materiale nelle varie misurazioni sono le stesse:

- Sotto flusso di N₂ al buio;
- Sotto flusso di N₂ in luce;
- Sotto flusso di CO₂ al buio;
- Sotto flusso di CO₂ in luce;

Da ogni misura verranno poi ricavati i valori di corrente ad un determinato potenziale (in esperimenti di riduzione generalmente l'estremo inferiore dell'intervallo di potenziale) ed i potenziali di onset, cioè i potenziali in cui inizia il processo di riduzione (in condizione di controllo cinetico).

Verrà anche condotta l'analisi di Tafel che permette di mettere in relazione la velocità della reazione (proporzionale al logaritmo della corrente registrata) con il potenziale applicato. Questo valore di velocità sarà corrispondente, nel caso di reazioni costituite da più step, alla velocità dello step limitante (il più lento) detto anche RDS, *Rate Determining Step*, che dunque determina la velocità globale della reazione. Quindi, per reazioni di cui siano noti i valori teorici di velocità di ciascuno stadio, è possibile ricavare informazioni sul meccanismo della reazione.

Il modello semiclassico di Butler-Volmer descrive l'influenza delle barriere energetiche della reazione sulla relazione tra densità di corrente e sovrapotenziale $\eta = E - E_0$.

In condizioni di equilibrio la corrente di interscambio $j_0 = j_{cat.} = j_{an.}$. In questo caso l'equazione di Butler-Volmer si può scrivere come segue:^[4]

$$j = j_0(e^{-\alpha f \eta} - e^{(1-\alpha) f \eta})$$

dove f è il coefficiente nF/RT e α il coefficiente di trasferimento di carica, legato al RDS. Tale modello è valido per reazioni di trasferimento elettronico nel caso in cui il trasporto di massa del reagente in prossimità dell'elettrodo è garantito per diffusione. In questo modo la reazione è controllata dal trasferimento di carica e non limitata dalla cinetica del trasporto di massa.^[5] Questo impone la validità di questo modello soltanto in prossimità del potenziale di onset. Ad

elevati valori di η , si ottiene un caso limite dell'equazione di Butler-Volmer che viene chiamata equazione di Tafel (rispettivamente per reazione catodica e anodica):

$$\eta = a - b \log j$$

$$\eta = a + b \log j$$

con i parametri $a = 2.303 \cdot R \cdot T \cdot \alpha \cdot F \cdot \log(j_0)$, $b = 2.303 \cdot R \cdot T \cdot \alpha \cdot F$ (pendenza di Tafel).

Quindi, rappresentando $\log(j)$ in funzione di η si ottiene la pendenza di Tafel b e la corrente di interscambio j_0 . Il grafico così ottenuto viene chiamato Tafel plot.

La pendenza di Tafel, b , definita in mV/dec, rappresenta la velocità di reazione, in quanto esprime la variazione di densità di corrente generata da una variazione di potenziale.

2.1.4 – Analisi Mott Schottky

Un'altra analisi EC condotta è l'analisi Mott Schottky per la determinazione del potenziale di banda piatta. Il plot Mott Schottky permette di mettere in relazione il potenziale applicato all'elettrodo con l'inverso del quadrato della capacità:

$$\text{n-type} \quad \frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2}{\epsilon \epsilon_0 e N_D} \left(E - E_{fb} - \frac{kT}{e} \right)$$

$$\text{p-type} \quad \frac{1}{c_{sc}^2} = \frac{-2}{\epsilon \epsilon_0 e N_A} \left(E - E_{fb} + \frac{kT}{e} \right)$$

con ϵ costante dielettrica del semiconduttore, ϵ_0 costante dielettrica del vuoto, e carica elementare dell'elettrone), k costante di Boltzmann, T la temperatura del sistema, N_D ed N_A rispettivamente la densità dei donatori e degli accettori. Il fattore kT/e a temperatura ambiente (25°C) vale 25 mV.^[6]

Le misure di capacitance sono normalmente condotte ad una specifica frequenza e la relazione tra capacitance (tendenza di un conduttore o semiconduttore ad accumulare carica elettrica se soggetto ad un potenziale) e frequenza è la seguente:

$$c = \frac{-1}{\omega Z''}$$

con C la capacitance misurata sull'elettrodo. Tale valore è legato alla capacitance della carica spaziale C_{sc} e alla capacitance del doppio strato elettrico C_{dl} dalla seguente relazione:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{sc}} + \frac{1}{C_{dl}}$$

ma di solito $C_{sc} \ll C_{dl}$ e $C \approx C_{sc}$.

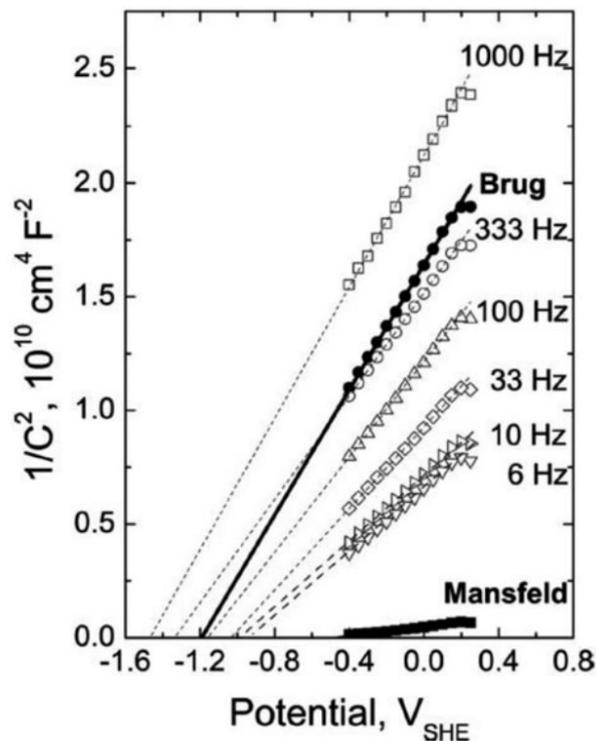


Fig. 2.6 – Esempio plot Mott Schottky.

Un tipico plot Mott Schottky ha la forma mostrata in Fig. 2.6 e la valutazione del potenziale di banda piatta viene effettuata calcolando l'intercetta (sull'asse X) della proiezione del tratto lineare, mentre la densità dei portatori di carica si valuta ricavando la pendenza del tratto

lineare: tipicamente una pendenza positiva viene associata ad un semiconduttore n-type mentre una pendenza negativa viene associata ad un semiconduttore p-type.^[7]

Per l'acquisizione delle misure Mott-Schottky si è utilizzata una cella in Teflon con tre colli (il primo usato per il flusso gassoso, il secondo usato per il CE ed il terzo usato per il RE) ed un alloggiamento per il WE (in cui è stato bloccato il campione).

2.2 - Forno tubolare

Un forno tubolare è un dispositivo di riscaldamento elettrico utilizzato per condurre sintesi e purificazioni di composti inorganici e occasionalmente in sintesi organica. Può essere altresì usato per effettuare annealing in atmosfera controllata.

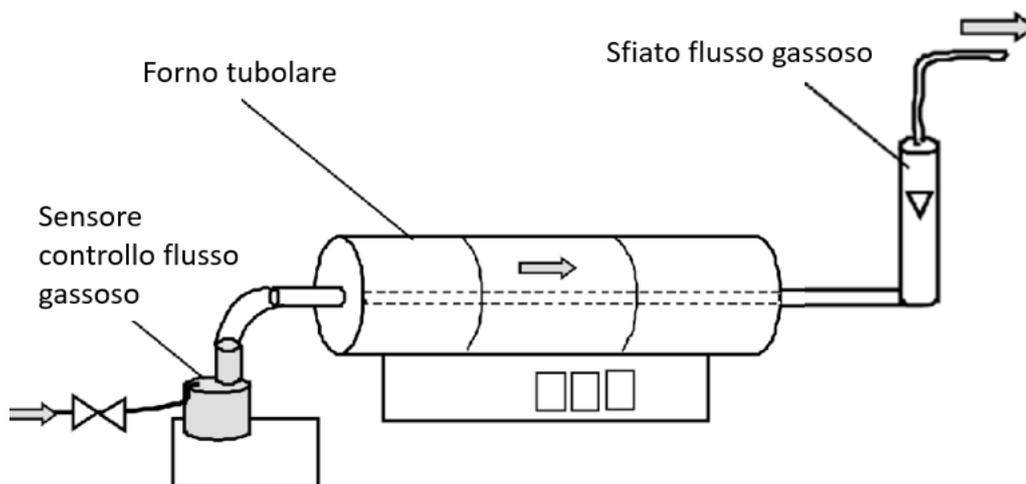


Fig. 2.7 – Configurazione forno tubolare.

Una generica geometria (mostrata in Fig. 2.7) consiste in una cavità cilindrica circondata da serpentine riscaldanti che sono incorporate in una matrice isolata termicamente. La temperatura può essere controllata da una termocoppia. Alcuni regolatori di temperatura digitali consentono all'operatore di programmare e termiche in modo da controllare il processo di sinterizzazione. Generalmente i parametri controllabili sono la rampa (cioè la velocità di aumento o diminuzione della temperatura, lo stadio di temperatura (il valore di

temperatura da raggiungere) ed il d.well time (il tempo per cui lo stadio di temperatura viene mantenuto). I materiali avanzati negli elementi riscaldanti, come il disiliciuro di molibdeno offerto in alcuni modelli, possono ora produrre temperature di esercizio fino a 1800 °C. Il materiale comune per i tubi di reazione include allumina, Vetro Pyrex e quarzo fuso, o nel caso di materiali corrosivi è possibile utilizzare tubi di molibdeno o tungsteno.^[8]

È inoltre possibile eseguire il programma termico in presenza di un'atmosfera controllata, infatti, utilizzando un sistema di controllo dei flussi gassosi si può scegliere il gas con cui saturare l'ambiente di cottura (magari per evitare la presenza dell'ossigeno durante il programma termico): nel caso della sintesi termica del g-C₃N₄, il programma termico è stato eseguito appunto sotto flusso di azoto per evitare la presenza dell'ossigeno durante la cottura in quanto a temperatura di 550°C quasi sicuramente reagirebbe con il materiale.

2.3 - Spettroscopia UV-Vis

Con spettroscopia UV-Vis ci si riferisce alla spettroscopia di assorbimento o alla spettroscopia di riflettanza comprendente parte dell'ultravioletto e tutte le lunghezze d'onda del visibile (adiacenti nello spettro elettromagnetico). Ciò significa che utilizza la luce nelle gamme visibili e adiacenti. L'assorbimento o la riflettanza nel campo del visibile influisce direttamente sul colore delle sostanze chimiche analizzate coinvolte. Tale tecnica è molto importante perché permette di ottenere informazioni a livello atomico e molecolare senza rovinare il campione (tecnica non distruttiva): in questa regione dello spettro EM, gli atomi e le molecole subiscono transizioni elettroniche. La spettroscopia di assorbimento è complementare alla spettroscopia di fluorescenza, in quanto la fluorescenza si occupa delle transizioni di elettroni dallo stato eccitato allo stato fondamentale (emissione di fluorescenza o fosforescenza in determinati casi), mentre l'assorbimento misura le transizioni dallo stato fondamentale allo stato eccitato.^[9]

Lo strumento utilizzato per l'acquisizione degli spettri UV-Vis è lo spettrofotometro (un esempio è mostrato in Fig. 2.8).

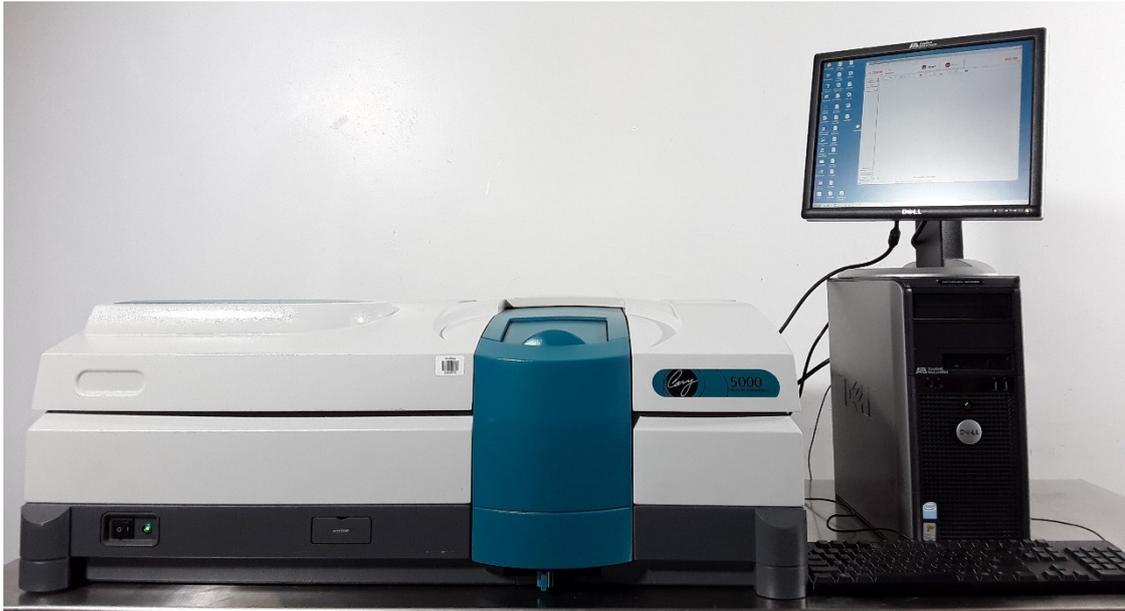


Fig. 2.8 – Strumentazione per spettroscopia UV-Vis.

Uno spettrofotometro UV-Vis si può schematicamente suddividere nei seguenti componenti principali:

- La sorgente di energia radiante nello spettro UV-visibile;
- Il monocromatore, il cui scopo è quello di isolare un intervallo il più possibile ristretto di radiazioni emesse centrato nella lunghezza d'onda d'interesse;
- Il recipiente del campione, chiamato cuvetta (nel caso di campioni in soluzione) o comunque uno stand per campioni solidi (nel nostro caso film sottili su FTO);
- Il rivelatore.

Le sorgenti principalmente utilizzate sono le lampade a incandescenza (al tungsteno), le lampade al deuterio e quelle allo xeno. Le ultime due tipologie di lampade consentono di coprire più efficacemente anche l'ultravioletto; le lampade allo xeno sono utilizzate specialmente negli spettrofluorimetri. I monocromatori principalmente utilizzati sono costituiti da specchi concavi e da reticoli in riflessione. Il recipiente per l'analita (in genere la cuvetta con spessore di 1 cm) deve essere trasparente alle lunghezze d'onda usate nell'esperimento (infatti solitamente queste sono in vetro o in plastica). I rivelatori tipicamente utilizzati sono dei dispositivi fotosensibili in genere dei fotodiodi o delle fotocelle.^[10]

Nel nostro caso non si è utilizzata la cuvetta bensì lo stand per ancorare il supporto FTO (trasparente nel visibile). Per eliminare possibili condizionamenti della misura da parte del substrato si è proceduto all'acquisizione del bianco (l'FTO) e alla sottrazione di quest'ultimo dalla misura effettiva. A tal proposito un'ulteriore differenza tra gli spettrofotometri è la configurazione dello schema ottico: sono possibili, infatti, configurazioni a singolo raggio (per cui l'acquisizione del bianco è necessaria) e a doppio raggio in cui sono presenti due rivelatori e il raggio prodotto dalla sorgente viene separato in due da un beam splitter e indirizzato verso due rivelatori differenti; in tale configurazione è possibile inserire sui due cammini ottici sia il campione che il bianco (l'FTO).^[11]

Dagli spettri di assorbimento è inoltre possibile ricavare il band gap ottico di un materiale semiconduttore attraverso la costruzione del plot di Tauc.

Per legge di Lambert-Beer sappiamo che il rapporto tra intensità trasmessa e intensità incidente è legato al coefficiente d'assorbimento e allo spessore del materiale, per cui maneggiando matematicamente (passaggi matematici mostrati in Fig. 2.9) tale relazione è possibile mettere in relazione l'assorbanza (ricavata dallo spettro di assorbimento UV-Vis) del campione con il relativo coefficiente di assorbimento:

Ottenuto il coefficiente di assorbimento è possibile costruire il Tauc Plot graficando in ascissa l'energia dei fotoni $h\nu$ ed in ordinata $(\alpha h\nu)^{1/n}$ con n esponente relativo al tipo di transizione considerata:

- $n = 1/2$ per transizioni dirette consentite;
- $n = 3/2$ per transizioni dirette vietate;
- $n = 2$ per transizioni indirette consentite;
- $n = 3$ per transizioni indirette vietate;

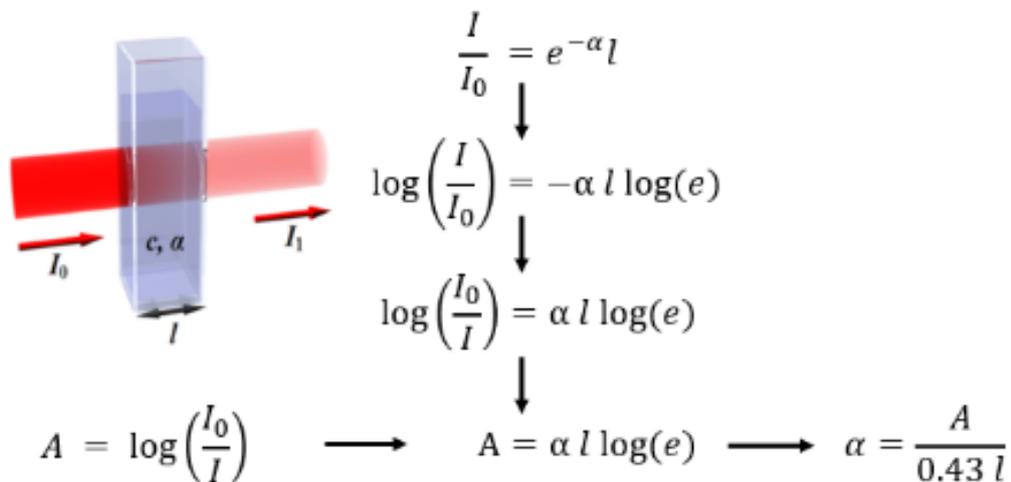


Fig. 2.9 – Legge di Lambert-Beer e relazione tra assorbanza e coefficiente di assorbimento.

L'ossido di rame è un semiconduttore a bandgap diretto e la promozione di un elettrone in banda di conduzione per assorbimento ottico è una transizione consentita per cui si userà come esponente $n=1/2$.

Nel caso dei film di $g\text{-C}_3\text{N}_4$ è necessario usare metodo matematico leggermente differente chiamato Kubelka-Munk Function: questi film, infatti, risultano opachi per cui la registrazione del segnale trasmesso attraverso il campione è difficoltosa per cui si cambia la configurazione dello strumento per l'acquisizione di uno spettro di riflettanza diffusa aggiungendo la sfera di integrazione. Lo spettro di riflettanza acquisito viene dunque trattato matematicamente (come segue) per determinare il bandgap del materiale.

Quando una radiazione elettromagnetica viene diretta sulla superficie di una polvere solida, si verificano due tipi di riflessione: riflessione speculare e riflessione diffusa (DR). La riflessione speculare è la radiazione riflessa dalla superficie del campione di polvere secondo la legge di riflessione di Snell (l'angolo di incidenza è uguale all'angolo di riflessione). La riflessione diffusa (DR) avviene quando la radiazione penetra nel campione subendo scattering (segue molte riflessioni, rifrazioni e diffrazione in tutte le direzioni a causa della massa del materiale) e assorbimento (a seconda della lunghezza d'onda). Una parte di questa radiazione alla fine lascia il campione propagandosi in tutte le direzioni. Per valutare l'entità della riflessione diffusa si utilizza uno strumento apposito che raccoglie la radiazione e la dirige in un fotorilevatore.

Comunemente, l'accessorio utilizzato per questo scopo ha una superficie sferica (è chiamato appunto sfera d'integrazione) ed è rivestito con una sottile pellicola bianca riflettente.

La geometria della sfera d'integrazione è mostrata in Fig. 2.10.

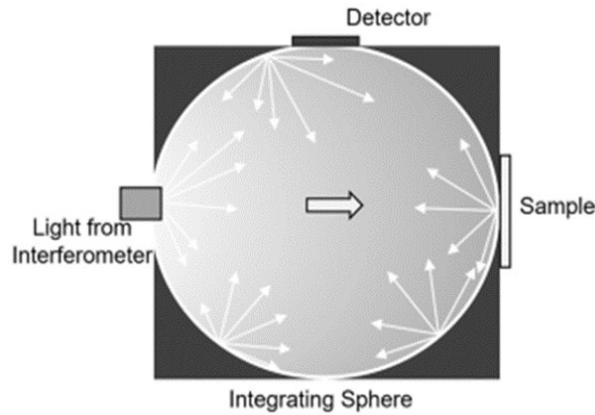


Fig. 2.10 – Geometria della sfera d'integrazione

Una volta acquisito lo spettro di riflettanza diffusa si ricava la funzione Kubelka-Munk, $F(R_{\infty})$, con R_{∞} , la riflettanza diffusa. Nello specifico la relazione matematica precisa è la seguente:

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

Per cui si valutano i fattori K ed S in funzione delle curve di riflettanza diffusa acquisite e si plotta la $[F(R_{\infty})hv]^2$ sull'asse Y e l'energia dei fotoni ($E = hv$) sull'asse X ottenendo un grafico simile al Tauc plot da cui ricavare il bandgap calcolando la pendenza del tratto lineare.

2.4 - Spray Coater

Per la creazione delle giunzioni p-n $\text{Cu}_2\text{O/g-C}_3\text{N}_4$ si è utilizzato lo spray coater ultrasonico, uno strumento utilizzato per creare rivestimenti polimerici sottili su substrati solidi spruzzando una sospensione del materiale con cui si vuole realizzare il rivestimento sul substrato da ricoprire.



Fig. 2.11 – Spray coater utilizzato per la deposizione di $\text{g-C}_3\text{N}_4$.

Lo strumento (mostrato in Fig. 2.11) è molto compatto ed anche molto semplice da usare in quanto non richiede particolari accortezze nell'uso. È composto da una camera in cui è presente una piastra riscaldata (basata su una termocoppia) su cui si pone il campione da rivestire, un sistema di movimentazione della piastra (regolabile lungo gli assi X, Y e Z), un sistema di sfiato (per rimuovere l'accumulo del solvente evaporato nella camera), un nozzle ultrasonico (cioè uno strumento attraverso il quale passa la sospensione che viene ultrasonicata e spruzzata con una determinata portata) ed una siringa in cui inserire la sospensione del materiale da spruzzare che viene ancorata ad un supporto in grado di muoversi premendo sullo stantuffo della siringa con una determinata velocità (definita dall'operatore) a seconda della portata dello spruzzo desiderata.

Il principio di funzionamento è molto semplice: si realizza una sospensione del materiale da spruzzare (nel nostro caso $\text{g-C}_3\text{N}_4$) in IPA o metanolo (generalmente questi solventi sono i più

utilizzati), in seguito si sonica questa sospensione e si inserisce nella siringa collegata mediante un tubo all'ugello di nebulizzazione (nozzle ultrasonico).

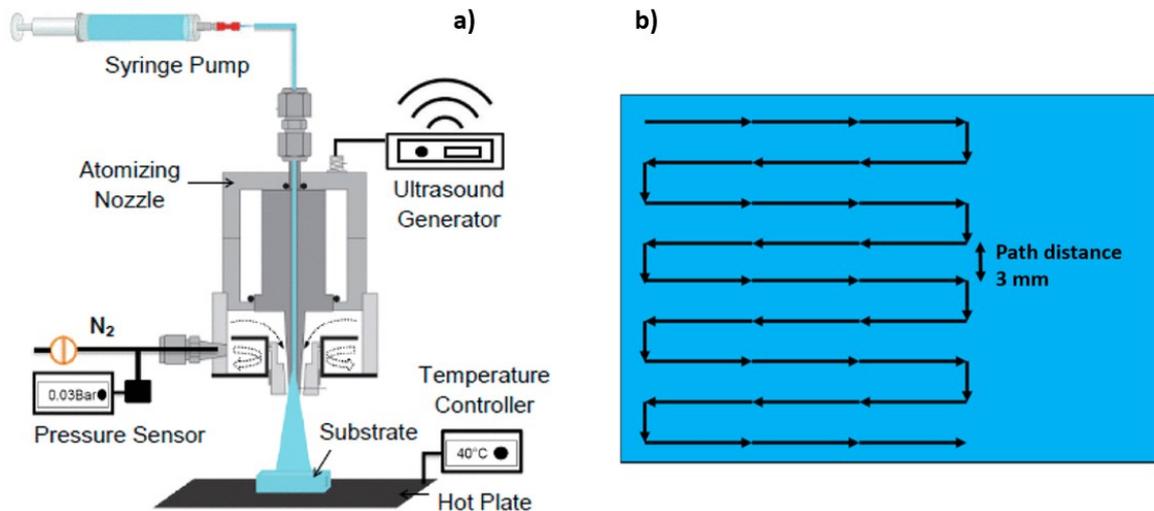


Fig. 2.12 – Funzionamento spray coater (a), geometria dello spruzzo (b).

La pompa è stata programmata su una velocità di infusione di liquido costante di 0,13 ml/min. La punta dell'ugello dell'atomizzatore ad ultrasuoni è stata azionata a una frequenza di 90 kHz circa (la ricerca della giusta frequenza è automatizzata e varia in un range dai 90 ai 91 kHz a seconda della concentrazione effettiva della sospensione e dalla grandezza delle particelle sospese) con una potenza del generatore di 2.9 W. Una volta impostati sul software la forma del rivestimento (si può scegliere varie forme geometriche) e definite le dimensioni caratteristiche della forma impostata (per un rivestimento rettangolare base e altezza), si imposta il passo dello spruzzo: quando lo strumento spruzza, il nozzle resta fermo mentre la piastra riscaldata si muove delineando una traiettoria ortogonale (avanti e indietro con possibilità di alternare la direzione orizzontale e verticale) e spazzando tutta l'area del rivestimento, pertanto con passo dello spruzzo si intende la distanza tra due spazzate avanti e indietro (risulta molto più facile intuire lo traiettoria dello spruzzo dallo schema in Fig. 2.12). stata mantenuta a 2 mm). Il substrato da rivestire è stato posizionato sulla piastra calda e la temperatura è stata variata in base al progetto sperimentale. Come substrati sono stati utilizzati vetri FTO e film sottili di Cu_2O su FTO. Il numero di strati spruzzati è stato mantenuto costante a quattro per ciascun campione nello studio.

2.5 - Transmission Electron Microscopy (TEM)

La microscopia elettronica a scansione (TEM) è una tecnica di imaging basata sull'interazione di un fascio di elettroni con il campione analizzato e sull'analisi degli elettroni trasmessi dal campione.

Un fascio di elettroni viene generato per effetto termoionico da un cannone elettronico (electron gun) composto da un filamento metallico posto ad un'elevata differenza di potenziale, attraversa il tubo sottovuoto del microscopio e viene focalizzato (attraverso un sistema di lenti elettromagnetiche mostrate in Fig. 2.13) sul campione dove gli elettroni verranno diffusi elasticamente o anelasticamente^[12]. Invece di avere una lente di vetro che focalizza la luce (come nel caso dei microscopi ottici), il TEM impiega una lente elettromagnetica che focalizza gli elettroni in un raggio molto sottile. Gli elettroni riescono ad attraversare il campione nel caso che questo abbia uno spessore generalmente inferiore ai 500 nm. Attraversato il campione gli elettroni sono rifocalizzati verso il detector, uno schermo fluorescente posto nella parte inferiore del microscopio^[12, 13].

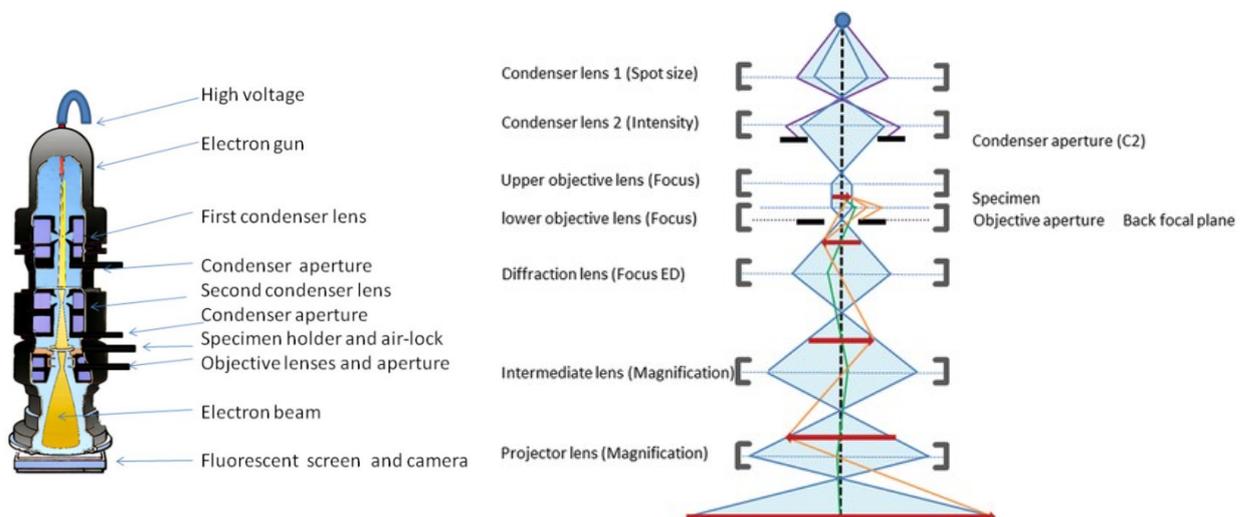


Fig. 2.13 – Schema del TEM e sistema di lenti per la focalizzazione del fascio.

Sullo schermo del PC interfacciato al microscopio si otterrà un'immagine in bianco e nero della morfologia del campione con sfumature che indicano la variazione di densità del campione.

La preparazione dei campioni per l'imaging TEM consiste nel disperdere pochi mg di materiale in pochi mL IPA (isopropanolo) sonicando il tutto per favorire la dispersione ottimale della

sospensione. In seguito, si deposita una goccia di tale sospensione sul porta-campione del TEM e si fa evaporare il solvente. Fatto ciò, si inserisce il porta-campione nel relativo alloggiamento all'interno del microscopio e si procede alla misura.

Le immagini TEM presenti in questa tesi sono state acquisite usando un TEM FEI Tecnai G12 presso il Dipartimento di Biologia dell'Università degli Studi di Padova.

2.6 - X-Ray Diffraction (XRD)

La diffrazione di raggi X (XRD) è una tecnica di caratterizzazione che permette di studiare la struttura cristallina dei materiali^[14].

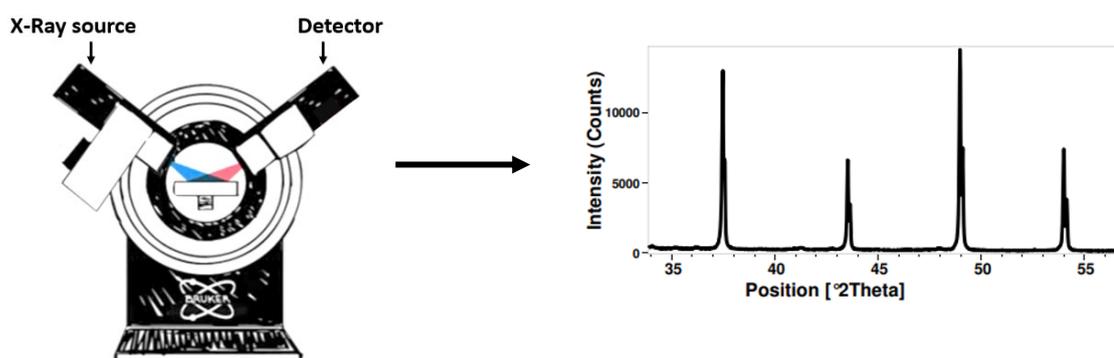


Fig. 2.14 – Setup del diffrattometro e diffrattogramma tipico.

In un esperimento di diffrazione dei raggi X il campione viene posizionato al centro del diffrattometro e illuminato con dei raggi X prodotti dalla sorgente. L'interazione del fascio con gli atomi del campione produce un segnale secondario che viene raccolto dal detector (in grado di ruotare simultaneamente con la sorgente) il quale produce un segnale che rappresenta il pattern XRD detto diffrattogramma^[15]. I picchi presenti nello diffrattogramma rappresentano la struttura atomica del campione. L'analisi qualitativa comporta il confronto delle posizioni e delle intensità di picco ottenute sperimentalmente con i valori del database.

Se consideriamo un materiale cristallino, questo sarà composto da un enorme quantità di atomi che si ripetono periodicamente a formare un reticolo ordinato caratterizzato da una sequenza di piani equidistanti. Quando un fascio di raggi x interagisce con un reticolo in cui la

distanza tra gli atomi è confrontabile con la lunghezza d'onda della radiazione incidente si ha un fenomeno detto diffrazione.

La diffrazione dei raggi X da parte di un cristallo è regolata dalla legge di Bragg^[16]:

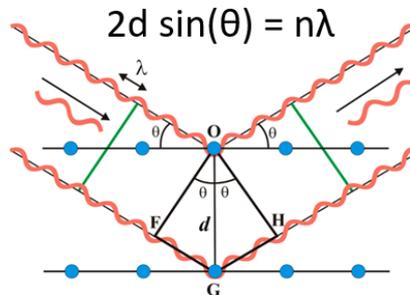


Fig. 2.15 – Legge di Bragg.

in cui d è la distanza tra piani atomici adiacenti, θ l'angolo di incidenza (o angolo di Bragg), λ la lunghezza d'onda del fascio incidente ed n un numero intero relativo all'ordine di diffrazione (Fig. 2.15), ovvero la differenza di cammino, in termini di lunghezza d'onda, tra onde diffuse da piani adiacenti.

Quando un raggio X incontra un atomo la sua energia viene assorbita dagli elettroni, ma dato che tale energia non è sufficiente al rilascio dell'elettrone questa viene riemessa sottoforma di un altro raggio X con la stessa energia del raggio incidente (scattering elastico). In un reticolo periodico di atomi tutti uguali, tutti gli atomi assorbiranno l'energia del raggio incidente rimettendola in tutte le direzioni (secondo la trattazione di von Laue^[17] gli atomi che costituiscono il reticolo del materiale sono considerati come diffusori di radiazione in tutte le direzioni e con uguale frequenza).

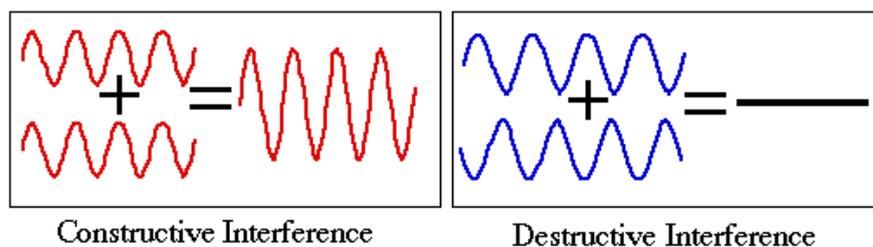


Fig. 2.16 – Interferenza costruttiva e distruttiva.

Consideriamo solo i raggi riemessi verso il detector, quando questi interagiscono tra loro si verifica il fenomeno dell'interferenza: nel caso in cui non ci sia differenza di fase si avrà interferenza costruttiva cioè un'amplificazione del segnale, mentre se le due onde sono

shiftate di $\lambda/2$ si avrà una interferenza distruttiva cioè l'abbattimento del segnale (come mostrato in Fig. 2.16).

In un cristallo gli atomi sono disposti in modo ordinato e formano dei piani posti a distanze specifiche gli uni dagli altri; se irradiamo tale cristallo con dei raggi X questi verranno assorbiti dagli atomi e diffusi in tutte le direzioni. Il detector si posiziona ad un angolo di acquisizione pari all'angolo di incidenza del fascio. È necessario che il fascio prodotto sia monocromatico (tutte le onde con la stessa lunghezza d'onda). Sorgente e detector inizieranno a ruotare intorno al campione in un intervallo di angoli (di incidenza e di acquisizione): se le onde raccolte dal detector avranno una differenza di cammino ottico pari ad un multiplo intero di lunghezza d'onda si avrà interferenza costruttiva e pertanto la produzione di un picco di diffrazione nello spettro, viceversa se le onde raccolte non sono in fase (quindi quando la differenza di cammino ottico non è un multiplo intero della lunghezza d'onda) si avrà l'abbattimento del segnale in quanto a questi angoli le onde produrranno un'interferenza distruttiva.

I picchi di diffrazione registrati saranno relativi ad una distanza interplanare specifica associata ad una famiglia di piani cristallini identificati da una terna di numeri (hkl) detta indici di Miller. Una possibile analisi sui picchi del diffrattogramma è l'analisi di Scherrer che ci permette di valutare la dimensione dei cristalliti del materiale^[18]. L'equazione di Scherrer (che rende il nome da Paul Scherrer), nella diffrazione dei raggi X e nella cristallografia, è una formula che mette in relazione la dimensione dei cristalliti sub micrometrici in un solido con l'allargamento di un picco in uno schema di diffrazione. Spesso viene indicata, erroneamente, come una formula per la misurazione o l'analisi della dimensione delle particelle.

L'equazione di Scherrer può essere scritta come:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

dove:

- D è la dimensione media dei domini ordinati (cristallini), che può essere minore o uguale alla granulometria, che può essere minore o uguale alla granulometria;

- K è un fattore di forma adimensionale, con un valore prossimo all'unità. Il fattore di forma ha un valore tipico di circa 0,9, ma varia con la forma effettiva del cristallite;
- λ è la lunghezza d'onda dei raggi X;
- è l'allargamento della linea alla metà dell'intensità massima (FWHM), dopo aver sottratto l'allargamento della linea strumentale, in radianti;
- θ è l'angolo di Bragg.

I diffrattogrammi mostrati in questo lavoro stati acquisiti presso il Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università degli Studi di Padova, attraverso uno strumento *Bruker D8 Advance*, con radiazione $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$) generata a 40 kV e 40 mA.

2.7 - Spettroscopia di fotoemissione di raggi X (XPS)

La spettroscopia di fotoemissione di raggi X è una tecnica che permette l'analisi dei fotoelettroni prodotti da un materiale irradiato con un fascio di raggi X monocromatico (fascio di fotoni x alla stessa energia). L'XPS o Spettroscopia elettronica per analisi chimiche (ESCA, acronimo coniato da K.Siegbahn) è una delle tecniche di caratterizzazione più usate poiché permette l'analisi della composizione e dello stato chimico delle superfici. Tale tecnica si basa sul principio dell'effetto fotoelettrico scoperto da Hertz nel 1887 ed esteso all'analisi di superficie da K.Siegbahn (per i suoi studi sull'XPS riceve il premio Nobel nel 1981) durante la metà degli anni 60^[19].

L'XPS è ampiamente usata per l'analisi quantitativa della composizione superficiale di un materiale e permette il riconoscimento di tutti gli elementi (ad eccezione di Idrogeno ed Elio) attraverso la valutazione delle energie di legame dei fotoelettroni. L'analisi XPS comincia con l'irraggiamento del campione con un fascio di raggi X molli monocromatico: tipicamente le sorgenti più usate sono alluminio, $\text{Al K}\alpha = 1486.6 \text{ eV}$ con una larghezza di linea di 0,85 eV, e magnesio, $\text{Mg K}\alpha = 1253.6 \text{ eV}$ con larghezza di linea di 0,7 eV. Gli strumenti più moderni permettono un restringimento della linea di emissione fino a 0,15 eV (nella sorgente di alluminio) attraverso l'uso di un monocromatore^[19, 20] come mostrato in Fig. 2.17.

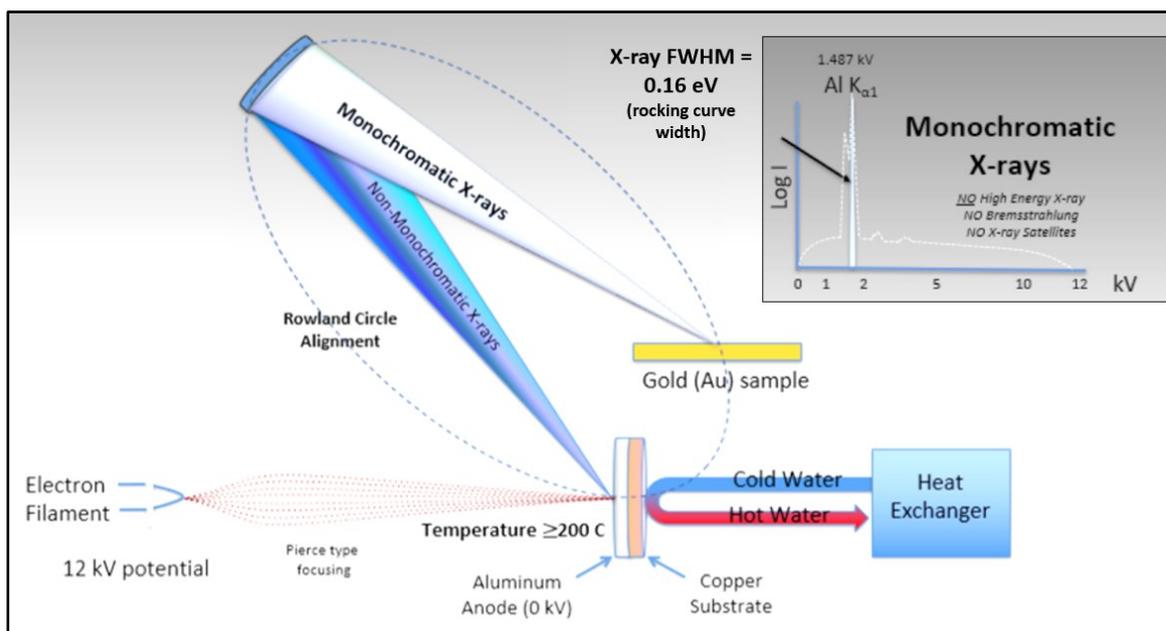


Fig. 2.17 – Schema della sorgente di raggi X con monocromatore per il restringimento della linea di emissione.

Sebbene i fotoni X possano penetrare a profondità di vari micrometri nel campione (fino a 2-3 micron), il DoI (Depth of Information, sensibilità dello strumento in profondità) è generalmente compreso tra 0.5 e 3 nm (corrispondenti a 3 – 8 strati atomici) in quanto tali valori sono indicativi del cammino libero medio anelastico dei fotoelettroni prodotti nel campione (la distanza media di diffusione degli elettroni nel campione senza che questi subiscano scattering anelastico); il limite reale di sensibilità dell'XPS si afferma in realtà tra 8 e 10 nm in quanto si ha il contributo anche di fotoelettroni prodotti a profondità maggiori, fino a tre volte il cammino libero medio^[19, 21]: il contributo dei fotoelettroni all'intensità del segnale è una funzione esponenziale dell'inverso del cammino libero medio come visibile in Fig. 2.18:

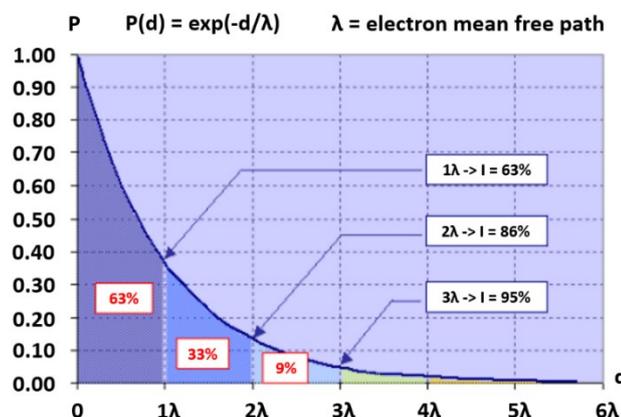


Fig. 2.18 – Depth of information dell'XPS.

Gli elettroni che vengono emessi dal campione senza perdere energia vengono conteggiati dal detector e contribuiscono alla formazione dei picchi di fotoelettroni nello spettro XPS, viceversa gli elettroni che subiscono scattering anelastico (perdono energia nel campione) vengono comunque conteggiati e contribuiscono a creare il fondo spettrale. L'energia dei fotoelettroni emessi è caratteristica di ciascun elemento (in quanto è legata all'energia di legame degli elettroni nel campione) e può essere determinata dall'energia cinetica (KE) dei fotoelettroni raccolti dal detector attraverso la seguente formula:

$$BE = h\nu - KE - \Phi_s$$

con BE = binding energy (energia di legame), $h\nu$ = energia caratteristica dei fotoni X (dipende dalla sorgente), KE = energia cinetica dei fotoelettroni emessi dal campione.

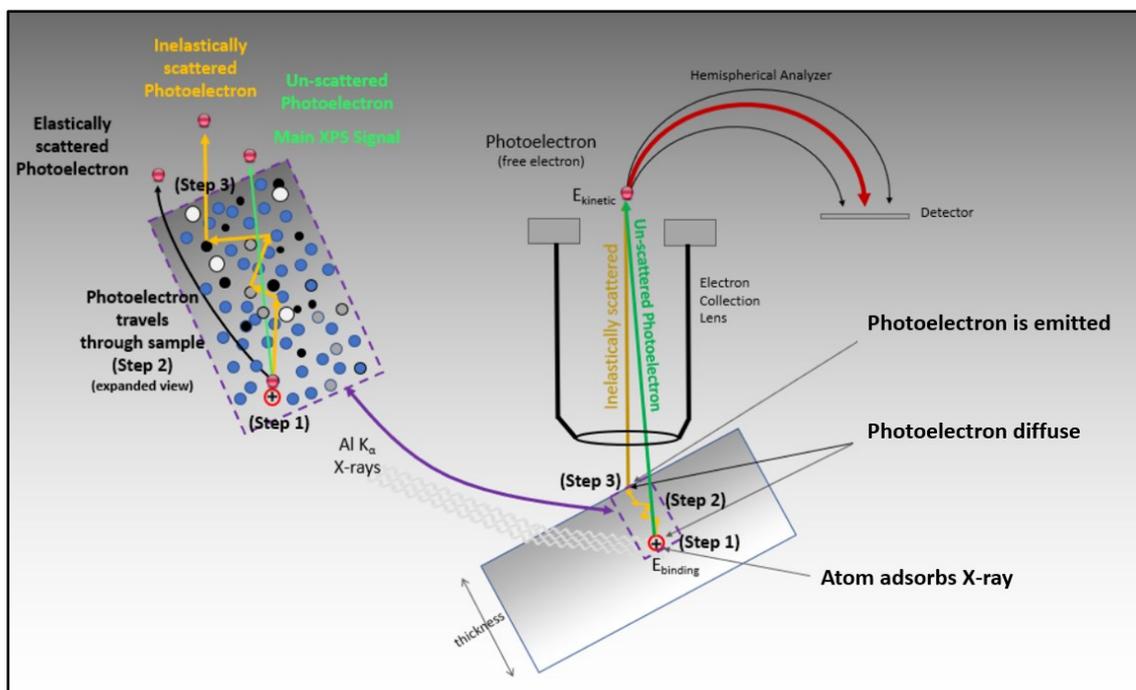


Fig. 2.19 – Schema del processo di fotoemissione e cattura dei fotoelettroni emessi^[20].

I dati acquisiti tramite spettroscopia XPS presentano dunque una forma tipica a gradini dovuta proprio alla presenza di fotoelettroni che hanno subito scattering anelastico che contribuiscono a creare il background dello spettro. È necessario eliminare il contributo di tale segnale durante il fit dello spettro, questo può essere fatto calcolando (attraverso appositi software) il background (generalmente di tipo Shirley^[22] o Tougaard^[23]) in modo da ottenere il solo contributo del picco considerato. Come è possibile vedere in Fig. 2.20 la differenza nel

fit dello spettro è netta al variare della baseline, pertanto, la scelta del più adeguato background permette di ottenere una migliore analisi della misura.

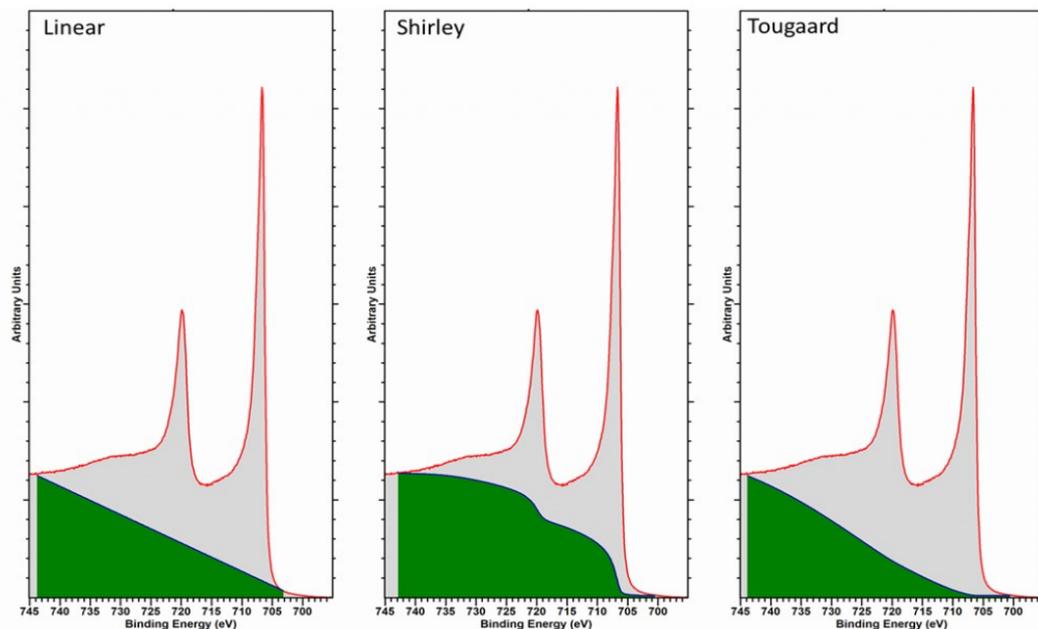


Fig. 2.20 – Differenza tra background lineare, Shirley o Tougaard.

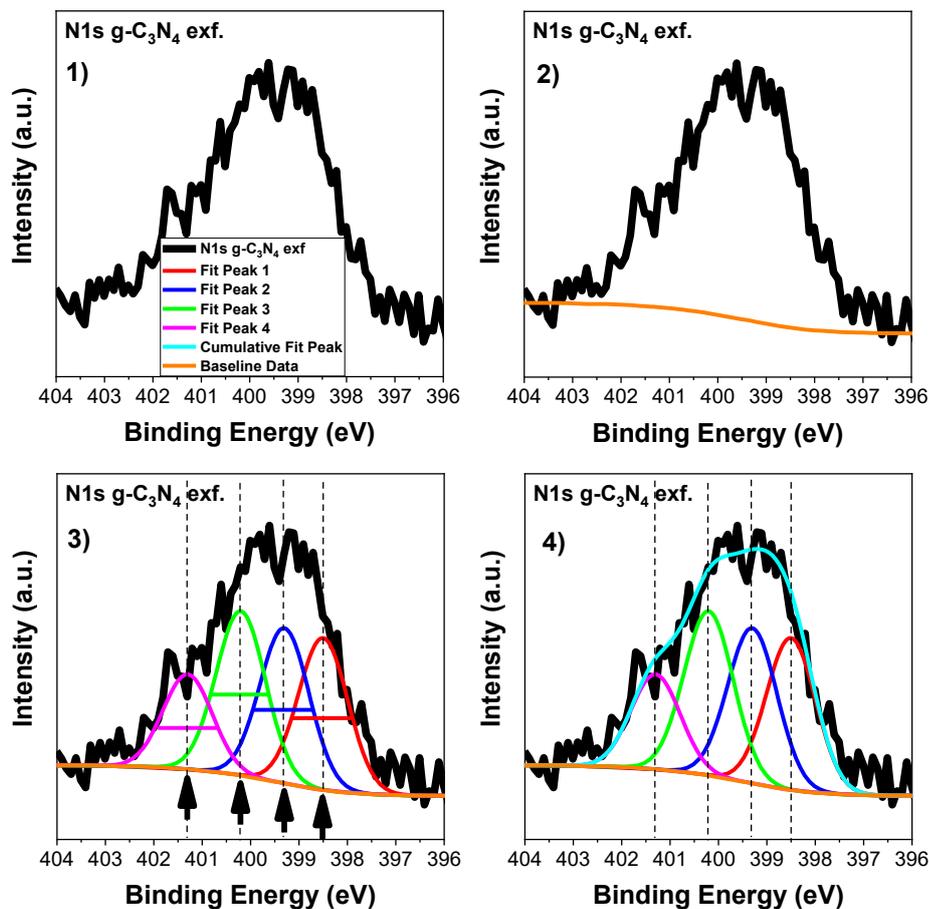


Fig. 2.21 – Vari steps del processo di Fitting di uno spettro XPS

L'analisi degli spettri XPS consiste nella ricerca (computazionale) delle componenti dei picchi presenti: è infatti possibile che alcuni picchi siano composti da componenti così vicine da indurre una sovrapposizione dei segnali.

Dopo aver analizzato lo spettro confrontando varie fonti (come articoli scientifici, database spettri XPS) si procede con la determinazione della baseline (in Fig. 2.21 è mostrato un tipico background Shirley) che viene calcolata dal programma usato (ne esistono vari tools sia a pagamento che gratuiti). Una volta tracciata la baseline si procede all'inserimento dei sottopicchi definendo le posizioni, le aree e le FWHM (larghezza a metà altezza) che possono essere fissate o lasciate libere di variare durante il processo di fitting. Il software di analisi terrà conto di tutti i parametri inseriti (sia quelli fissi e sia quelli lasciati liberi di variare) e inizierà ad iterare vari valori dei parametri fin che non si ottiene una linea del fit complessivo che corrisponde quanto più possibile al segnale analizzato: bisogna fare attenzione al fatto che il programma può ottenere lo stesso fit cumulativo anche con parametri differenti, pertanto è necessario che l'operatore modifichi i parametri del fitting in modo che sia quanto più possibile accettabile.

Inoltre, accade spesso (soprattutto in campioni isolanti e semiconduttori) che il campione non riesca a dissipare in modo corretto la carica superficiale^[24]: in genere i campioni vengono contattati col portacampione usando del Carbon Tape in modo da scaricare a terra la carica accumulata, però in alcuni casi questo potrebbe non bastare causando appunto un accumulo di carica che induce uno shift dei picchi dello spettro e un allargamento degli stessi verso BE maggiori. Per risolvere tale problema si può agire in vari modi: dal punto di vista strumentale si può usare un Electron Gun (quasi sempre presente nell'apparato strumentale dell'XPS) per neutralizzare la carica superficiale accumulata, oppure si può correggere lo spettro eliminando lo shift causato dall'accumulo di carica. Generalmente si cerca di evitare la correzione dei dati in quanto comunque la forma dello spettro viene modificata (anche se in piccola parte) dall'accumulo di carica, però, se comunque il problema di caricamento non viene risolto con nessun metodo strumentale è possibile valutare la misura dell'accumulo di carica (in termini di shift dello spettro) usando come riferimento la componente C-C/C-H dello spettro C1s (tale segnale è presente in tutti i campioni esposti all'aria): questa componente viene generalmente

individuata nell'intervallo 284.6-285 eV, per cui si valuta la distanza tra il picco registrato nello spettro e tale valore di riferimento e si shiftano tutti i segnali acquisiti di questa quantità.

2.8 - Bibliografia

1. Prentice, G., *Electrochemical Engineering*, in *Encyclopedia of Physical Science and Technology (Third Edition)*, R.A. Meyers, Editor. 2003, Academic Press: New York. p. 143-159.
2. Viswanathan, V., et al., *Simulating Linear Sweep Voltammetry from First-Principles: Application to Electrochemical Oxidation of Water on Pt(111) and Pt₃Ni(111)*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012. **116**(7): p. 4698-4704.
3. Li, S. and A. Thomas, *Chapter 12 - Emerged carbon nanomaterials from metal-organic precursors for electrochemical catalysis in energy conversion*, in *Advanced Nanomaterials for Electrochemical-Based Energy Conversion and Storage*, F. Ran and S. Chen, Editors. 2020, Elsevier. p. 393-423.
4. Li, D., et al., *Tafel analysis in practice*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2018. **826**: p. 117-124.
5. Shinagawa, T., A.T. Garcia-Esparza, and K. Takanabe, *Insight on Tafel slopes from a microkinetic analysis of aqueous electrocatalysis for energy conversion*. *Scientific Reports*, 2015. **5**(1): p. 13801.
6. Gelderman, K., L. Lee, and S.W. Donne, *Flat-Band Potential of a Semiconductor: Using the Mott-Schottky Equation*. *Journal of Chemical Education*, 2007. **84**(4): p. 685.
7. Lasia, A., *Semiconductors and Mott-Schottky Plots*, in *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*, A. Lasia, Editor. 2014, Springer New York: New York, NY. p. 251-255.
8. Sosnowski, T. and L. Gradoń, *Aerosolization and surface properties of a composite powder drug carrier*. *Inzynieria Chemiczna i Procesowa*, 2010. **31**.
9. Picollo, M., M. Aceto, and T. Vitorino, *UV-Vis spectroscopy*. *Physical Sciences Reviews*, 2019. **4**(4).
10. Förster, H., *UV/VIS Spectroscopy*, in *Characterization I: -/-*, H.G. Karge and J. Weitkamp, Editors. 2004, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. p. 337-426.
11. Tissue, B.M., *Ultraviolet and Visible Absorption Spectroscopy*, in *Characterization of Materials*.
12. Franken, L.E., et al., *A Technical Introduction to Transmission Electron Microscopy for Soft-Matter: Imaging, Possibilities, Choices, and Technical Developments*. *Small*, 2020. **16**(14): p. 1906198.
13. Gauvin, R. *Review of transmission electron microscopy for the characterization of materials*. in *Proc.SPIE*. 1997.
14. Giannini, C., et al., *X-ray Diffraction: A Powerful Technique for the Multiple-Length-Scale Structural Analysis of Nanomaterials*. *Crystals*, 2016. **6**(8).
15. Fleck, N., et al., *Chapter 11 - Characterization techniques in energy generation and storage*, in *Emerging Nanotechnologies for Renewable Energy*, W. Ahmed, M. Booth, and E. Nourafkan, Editors. 2021, Elsevier. p. 259-285.
16. Le Pevelen, D.D., *Small Molecule X-Ray Crystallography, Theory and Workflow*, in *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry (Second Edition)*, J.C. Lindon, Editor. 2010, Academic Press: Oxford. p. 2559-2576.

17. Obodovskiy, I., *Chapter 22 - Crystal Diffraction Methods for Investigation the Structure of Matter*, in *Radiation*, I. Obodovskiy, Editor. 2019, Elsevier. p. 313-319.
18. Ingham, B. and M.F. Toney, *1 - X-ray diffraction for characterizing metallic films*, in *Metallic Films for Electronic, Optical and Magnetic Applications*, K. Barmak and K. Coffey, Editors. 2014, Woodhead Publishing. p. 3-38.
19. Baer, D.R. and S. Thevuthasan, *Chapter 16 - Characterization of Thin Films and Coatings*, in *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings (Third Edition)*, P.M. Martin, Editor. 2010, William Andrew Publishing: Boston. p. 749-864.
20. XPSLibrary. *X-ray source configuration*. 2019.
21. Benoit, R. *IMFP - Inelastic mean free path*. 2018.
22. Castle, J.E. and A.M. Salvi, *Interpretation of the Shirley background in x-ray photoelectron spectroscopy analysis*. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 2001. **19**(4): p. 1170-1175.
23. Seah, M.P., *Background subtraction: I. General behaviour of Tougaard-style backgrounds in AES and XPS*. *Surface Science*, 1999. **420**(2): p. 285-294.
24. Baer, D.R., et al., *XPS guide: Charge neutralization and binding energy referencing for insulating samples*. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 2020. **38**(3): p. 031204.

3 - Film sottili di Cu₂O e Zn:Cu₂O

L'ossido di rame (I), o ossido rameoso, è un composto inorganico (presente naturalmente nella cuprite) con formula Cu₂O, in cui il rame ha numero di ossidazione +1.

Il Cu₂O è un semiconduttore economico e di bassa tossicità con un bandgap variabile tra 1,9 e 2,6 eV che sta attirando una crescente attenzione come materiale per celle solari, e per reazioni fotocatalitiche come la scissione dell'acqua^[1-3], la fotodegradazione delle molecole di colorante^[4,5], il trattamento di acque reflue contenenti inquinanti^[6,7] e la riduzione della CO₂^[8-10].

Sotto forma di film sottili può essere ottenuto in vari modi come sol gel^[11], deposizione laser pulsata^[12], deposizione CVD^[13], sintesi solvotermica^[14], evaporazione del fascio di elettroni^[15], elettrodeposizione^[16-22].

Sebbene questo materiale sia stato utilizzato per fabbricare le prime celle solari, non può essere facilmente applicato come fotoelettrodo poiché i suoi potenziali di ossidazione e di riduzione si trovano all'interno del suo bandgap (come è possibile osservare in Fig. 3.1), per cui l'esposizione alla luce che induce la formazione della coppia elettrone lacuna provoca la conversione in Cu metallico (usando gli elettroni fotogenerati) e CuO (usando le lacune fotogenerate)^[23].

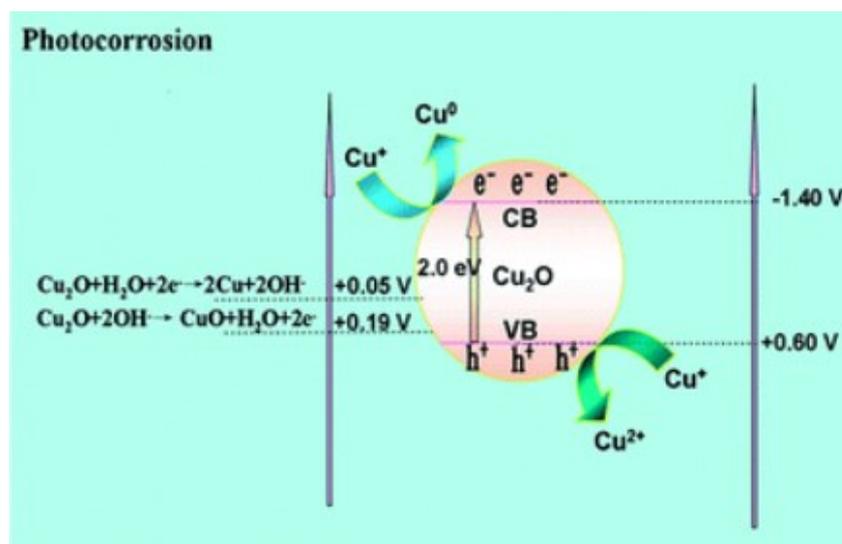


Fig. 2.1 – Posizionamento delle bande del Cu₂O e potenziali di ossidazione e riduzione del Cu(I).

La sfida di ottenere un Cu_2O stabile sotto l'illuminazione è molto complessa e in letteratura sono presenti vari studi su metodi di stabilizzazione in cui sono riportati leggeri miglioramenti nella stabilità della fotocorrente prodotta. Uno dei metodi più interessanti ma ancora poco investigato è il drogaggio cationico del Cu_2O con atomi di Zn (II) attraverso una co-elettrodeposizione a singolo step di $\text{Zn}:\text{Cu}_2\text{O}$ ^[24-26].

Un altro metodo spesso usato è la creazione di una giunzione p-n con un semiconduttore che abbia le bande di valenza e di conduzione posizionate in modo tale da permettere una buona separazione dei portatori di carica nei due strati ed evitarne l'utilizzo per i processi di riduzione e ossidazione dell'ossido di rame^[23, 27-29].

Tra i metodi di fabbricazione di film sottili, l'elettrodeposizione da soluzione acquosa presenta vantaggi rispetto ai metodi convenzionali grazie al basso costo, elevata abbondanza e basso impatto ambientale dei precursori, e alla scalabilità del processo. Il processo di elettrodeposizione è condotto in una cella elettrochimica e prevede la riduzione di ioni Cu (II), presenti in una soluzione acquosa di un precursore dei suddetti ioni (come solfato di rame), a ossido di rame (I) su una superficie conduttiva (ad esempio l'FTO)^[30-32].

L'aggiunta di un agente complessante è necessaria per migliorare uniformità, adesione, cristallinità ed in generale la qualità dei film: gli agenti complessanti più usati per la deposizione di film di Cu_2O sono PVP^[33], acido lattico^[34-36], acido tartarico^[36], acido citrico^[35], acido ossalico^[36], acido malico^[35, 37], trietanolammina^[20], tiosolfato di sodio^[20].

Uno dei parametri fondamentali da controllare nell'elettrodeposizione è il pH della soluzione elettrolitica che ci permette di indurre la formazione di un film semiconduttore di carattere n (per pH acidi) o p (per pH alcalini)^[38]. In questo lavoro è necessario ottenere dei film sottili di tipo p, pertanto, è stato necessario aumentare il pH della soluzione elettrolitica aggiungendo una base come NaOH. Tuttavia, l'aumento del pH rende necessaria l'aggiunta del complessante (l'acido lattico nel nostro caso) il quale induce la formazione di complessi di lattato di rame CuLac_2 (come mostrato in fig. 3.2) prevenendo la precipitazione del rame idrossido $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ^[39].

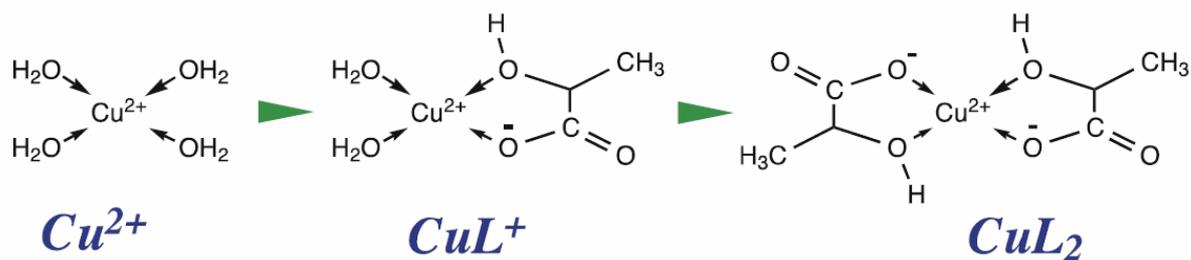


Fig. 3.2 - Complessazione del rame con ioni lattato.

Un metodo usato in elettrochimica per rappresentare la stabilità delle fasi (all'equilibrio) di un sistema elettrochimico in soluzione acquosa in condizioni standard ($T = 25^\circ\text{C}$ e $P = 1 \text{ atm}$) è la costruzione del diagramma di Pourbaix.

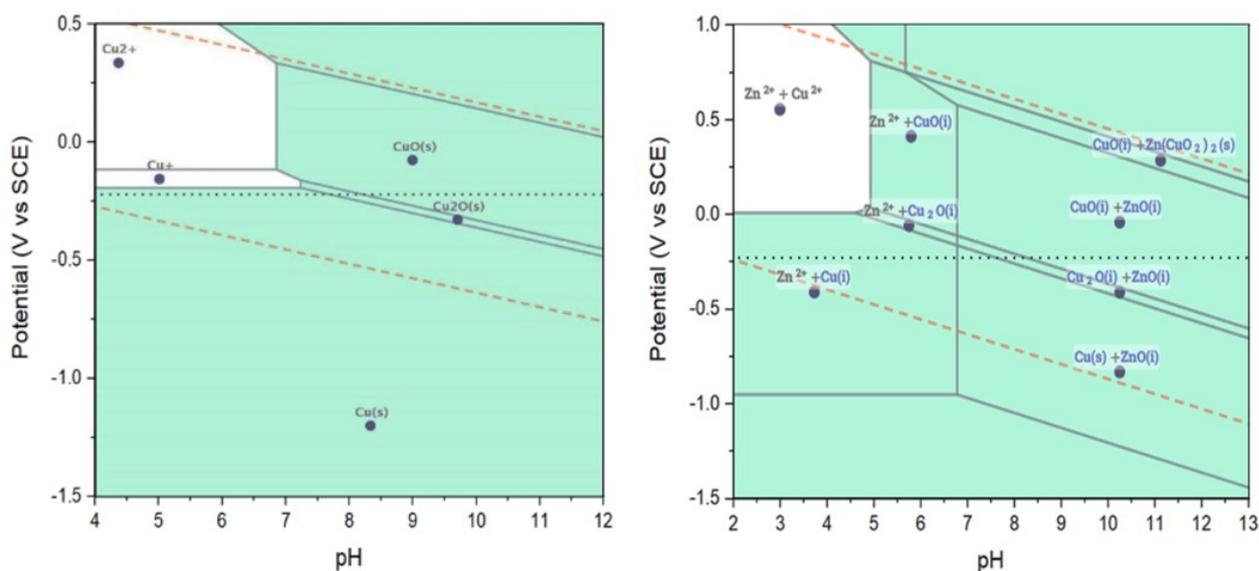


Fig. 3.3 – Diagramma di Pourbaix Cu₂O e Zn:Cu₂O.

Analizzando il diagramma di Pourbaix del rame (in Fig. 3.3) si osserva che la finestra di stabilità dell'ossido di rame (I) è molto sottile, a pH alcalini infatti, la riduzione da Cu (II) a Cu (I) si ottiene applicando potenziali tra $-0,1$ e $-0,4 \text{ V vs RHE}$: è verificato infatti che a potenziali più negativi si ottengono film di rame metallico mentre a potenziali più positivi si ottengono film di CuO. Nel caso in cui si aggiunge alla soluzione di deposizione il precursore di zinco si ottiene un intervallo di potenziale simile, con la differenza che oltre a pH 6 si ha la precipitazione dell'idrossido di zinco in soluzione (Fig. 3.4) e quindi oltre a rendere impossibile la deposizione si ha anche la perdita di ioni Zn (II) in soluzione.



Fig. 3.4 – Soluzione di deposizione con $Zn(NO_3)_2$ a pH 5 (a sx) e a pH 6.1 (a dx).

Dal diagramma di Pourbaix si può osservare che tra pH 5 e pH 7 la fase stabile tra 0 V vs SCE e -0.2 V vs SCE è $Cu_2O + Zn(II)$, cioè proprio quello che ci interessa per ottenere il drogaggio cationico: una deposizione di Cu_2O in presenza di ioni $Zn(II)$ che possano sostituirsi ad alcuni atomi di Cu.

Resta il problema che usando un pH così basso si ottiene un Cu_2O di tipo n (per ottenere un fotocatodo serve un SC di tipo p). Osservando il diagramma di Pourbaix sembrerebbe quindi che l'unica strategia per depositare $Zn:Cu_2O$ sia quella di aumentare il pH della soluzione, ma come già detto in precedenza sopra pH 6 si ha la precipitazione dello $Zn(OH)_2$ per cui è stata tentata una ulteriore strategia presente in uno studio di Zhu et al.^[24] in cui viene effettuato il drogaggio cationico di film di Cu_2O con Zn utilizzando un agente ossidante, il sodio perclorato in aggiunta alla soluzione di deposizione che permetterebbe di indurre un aumento locale (sul WE) del pH attraverso le seguenti reazioni in cui si ha una produzione di specie in grado di consumare ioni H^+ e quindi di facilitare l'ingresso degli atomi di $Zn(II)$ nel film di Cu_2O .

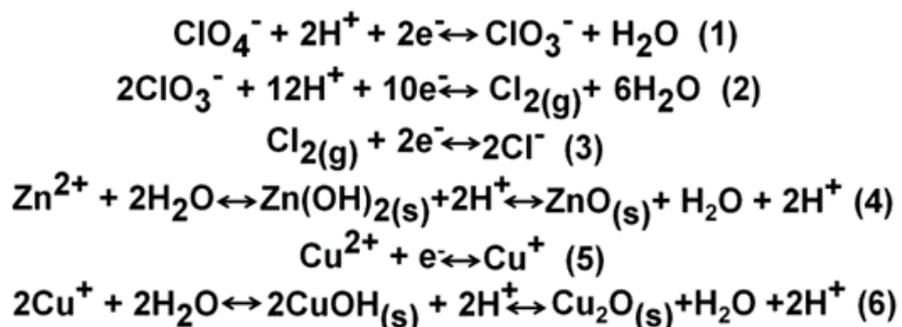


Fig. 3.5 – Reazioni proposte da Zhu et al. per la deposizione usando $NaClO_4$.

Nello specifico, secondo quanto detto in questo articolo, aggiungendo modeste quantità di NaClO_4 alla soluzione di deposizione, a livello dell'elettrodo di lavoro si avrebbe la formazione di Cl_2 consumando una elevata quantità di ioni H^+ (Fig. 3.5, reaz. 2), la riduzione del Cu (II) a Cu (I) (Fig. 3.5, reaz. 5), e la formazione di ZnO (Fig. 3.5, reaz. 4). Dato che la quantità di precursore di Cu è maggiore di quella di Zn ci aspettiamo che si formi essenzialmente Cu_2O e che venga inglobato al suo interno una piccola quantità di atomi di Zn (II), l'eventuale presenza di ZnO verrà verificata da XRD e XPS.

Verranno infine valutate le prestazioni ottiche attraverso l'analisi degli spettri UV-Vis (per verificare se l'assorbimento ricade nel range del visibile) e la determinazione dei band-gap ottici (attraverso la costruzione dei diagrammi di Tauc) e si valuteranno le prestazioni fotoelettrochimiche attraverso la misura della fotocorrente dei film ottenuti al variare del potenziale e a potenziale fisso.

3.1 - Elettrodeposizione dei film sottili di Cu_2O e Zn: Cu_2O

Sono stati dunque preparati tre campioni da tre soluzioni di deposizioni diverse:

- il primo denominato **Cu_2O** , ottenuto da una soluzione acquosa di CuSO_4 0,3M e acido lattico 3M, con pH 8.3 aggiustato usando una soluzione di NaOH 5M;
- il secondo denominato **Zn: Cu_2O no NaClO_4** , ottenuto da una soluzione acquosa di CuSO_4 0,3M, acido lattico 3M e $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 0.16M, con pH 6 aggiustato usando una soluzione di NaOH 5M;
- il terzo denominato **Zn: Cu_2O NaClO_4** , ottenuto da una soluzione acquosa di CuSO_4 0,3M acido lattico 3M, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 0.16M e NaClO_4 0,01M con pH 6 aggiustato usando una soluzione di NaOH 5M;

Per verificare il potenziale effettivo a cui si ha il picco di riduzione è stata acquisita una voltammetria lineare, LSV, della soluzione elettrolitica usando come contro elettrodo un filo di platino, come elettrodo di riferimento un elettrodo a calomelano saturo (SCE +0.244V vs SHE),

e come elettrodo di lavoro un vetro FTO (di area 1,5x1 cm) in una finestra di potenziale compresa tra +0.1 e -0.8 V vs SCE con uno scan rate di 20 mV.

Dalla LSV (in Fig. 3.6) si identificano due picchi di riduzione (a potenziali noti in letteratura^[16]) relativi alle seguenti reazioni:

- $\text{Cu (II)} + e^- \rightarrow \text{Cu (I)}$ a -0.3 V vs SCE per il Cu_2O ;
- $\text{Cu (II)} + e^- \rightarrow \text{Cu (I)}$ a -0.2 V vs SCE per il $\text{Zn:Cu}_2\text{O}$ (no NaClO_4);

Nel caso della deposizione in presenza di NaClO_4 non si individuano picchi di riduzione mentre le LSV di Cu_2O e $\text{Zn:Cu}_2\text{O}$ (no NaClO_4) mostrano il picco di riduzione a Cu metallico intorno a -0.8 V vs SCE con un onset di circa 0.2V più positivo nel caso del campione $\text{Zn:Cu}_2\text{O}$ (no NaClO_4).^[24, 25]

Si è proceduto dunque alla deposizione in modalità potenziostatica (a potenziale costante), eseguendo una cronoamperometria, CA, a -0,3 V per il Cu_2O , a -0,2 V per il $\text{Zn:Cu}_2\text{O}$ (no NaClO_4) e a -0.2 V per il $\text{Zn:Cu}_2\text{O}$ (NaClO_4), per un tempo di 600 s, usando come elettrodo di lavoro un vetro FTO (di area 3x1 cm) lavato in isopropanolo e acqua rispettivamente per 10 minuti ed asciugato sotto flusso di argon.

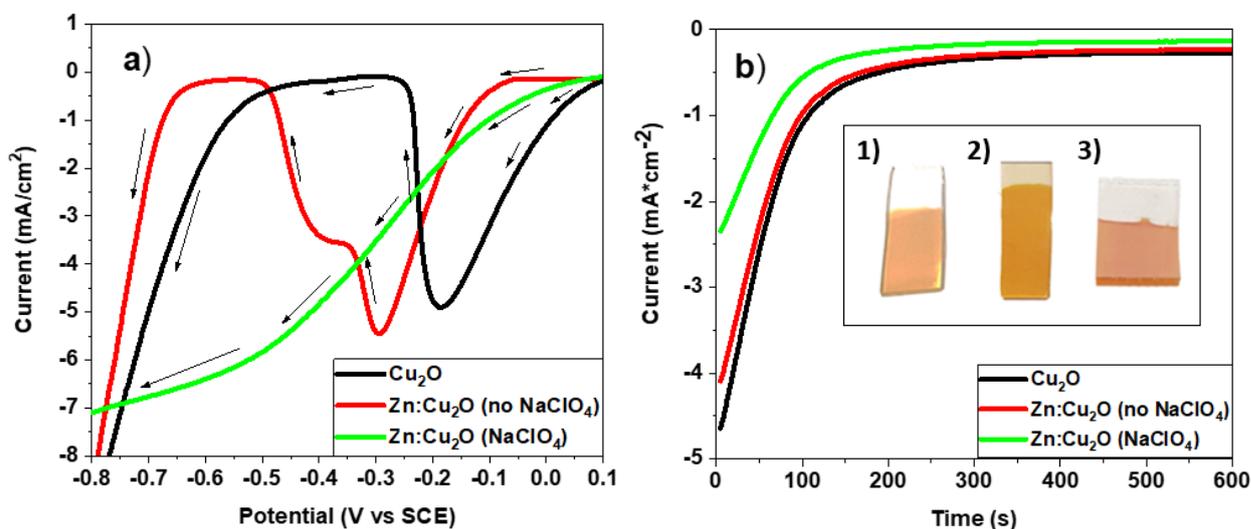


Fig. 3.6 – (a) LSV tra 0.1 e -0.8 V vs SCE dei tre campioni a base di Cu_2O ; (b) CA della deposizione di Cu_2O a -0,3 V vs SCE per 600 s a pH 8.3, di $\text{Zn:Cu}_2\text{O}$ no NaClO_4 a -0.2 V vs SCE per 600s a pH 6, $\text{Zn:Cu}_2\text{O}$ NaClO_4 a -0.2 V vs SCE per 600s a pH 6; Le immagini dei film ottenuti (1 - Cu_2O , 2 - $\text{Zn:Cu}_2\text{O}$ no NaClO_4 , 3 – $\text{Zn:Cu}_2\text{O}$ NaClO_4) sono state inserite in (b).

I campioni hanno un aspetto cristallino e presentano un colore tra il giallo e l'arancione. In seguito alla deposizione sono stati lavati con acqua milli-Q e asciugati sotto flusso di gas inerte.

3.2 - Caratterizzazione chimico-fisica

I tre campioni sono stati analizzati tramite diffrazione di raggi X (XRD) per determinare la fase di ossido di rame ottenuta e verificare che il doping cationico sia andato a buon fine. È noto infatti in letteratura che quando si esegue un doping su un materiale cristallino si ottiene una variazione della distanza tra i piani cristallini e quindi uno shift dei picchi XRD^[40].

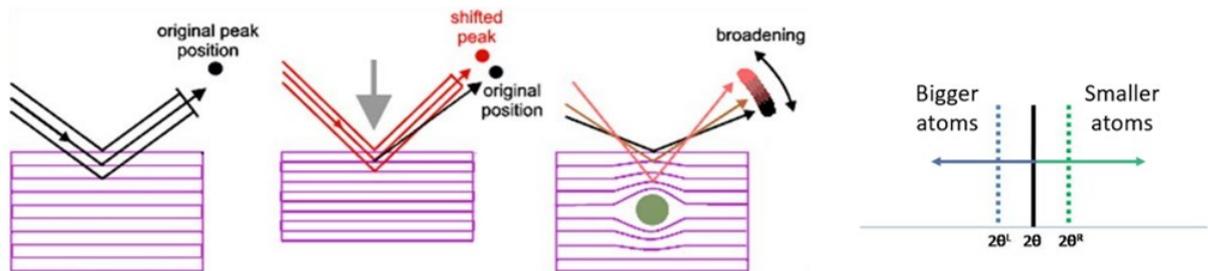


Fig. 3.7 – Shift picchi XRD dovuto alla presenza di atomi droganti.

Come si può vedere in Fig. 3.7, se la dimensione dell'atomo drogante è inferiore alla dimensione dell'atomo metallico di base, l'atomo drogante si posizionerà in posizioni interstiziali provocando una diminuzione della distanza tra gli atomi e quindi un picco XRD shiftato ad angoli più elevati ($2\theta^R$); viceversa quando l'atomo drogante ha una dimensione maggiore dell'atomo metallico di base si ottiene un aumento della distanza tra gli atomi del reticolo e si otterrà uno shift ad angoli più bassi ($2\theta^L$). Inoltre la presenza di un'impurezza in un reticolo cristallino può portare ad una distorsione del reticolo che induce un aumento della larghezza dei picchi ed un conseguente abbassamento dell'intensità dei picchi.

Dai diffrattogrammi in Fig. 3.8, si identificano i piani cristallografici del Cu_2O $\langle 100 \rangle$ a $29,77^\circ$, $\langle 111 \rangle$ a $36,54^\circ$ e $\langle 200 \rangle$ a $42,34^\circ$ (JCPDS file 05-0667)^[41] e i piani cristallografici dell' SnO_2 $\langle 110 \rangle$ a $26,61^\circ$, $\langle 101 \rangle$ a $33,89^\circ$, $\langle 200 \rangle$ a $37,95^\circ$ e $\langle 211 \rangle$ a $51,79^\circ$ (JCPDS file 41-1445)^[42]. L'assenza di picchi a $31,64^\circ$, $34,52^\circ$ e $36,38^\circ$ è indicativa del fatto che non sono presenti fasi di ZnO (JCPDS file 36-1451)^[43]. Nel campione depositato con NaClO_4 sono inoltre stati individuati i picchi

relativi ai piani cristallografici $\langle 111 \rangle$ a $43,44^\circ$ e $\langle 200 \rangle$ a $51,79^\circ$ del Cu (0) (JCPDS file 04-0836)^[44].

Per verificare che sia avvenuto il drogaggio del Cu_2O con atomi di Zn bisogna verificare lo shift dei picchi del rame: generalmente i raggi atomici di Cu e Zn sono considerati uguali (145 pm), ma in questo caso bisogna considerare i raggi ionici di Cu (I) (96 pm) e Zn (II) (75 pm) dato che si vuole inglobare nel rame Cu (I) impurezze di Zn (II), per cui dato che l'atomo drogante ha una dimensione minore ci aspettiamo di verificare uno shift dei picchi del rame ad angoli maggiori.

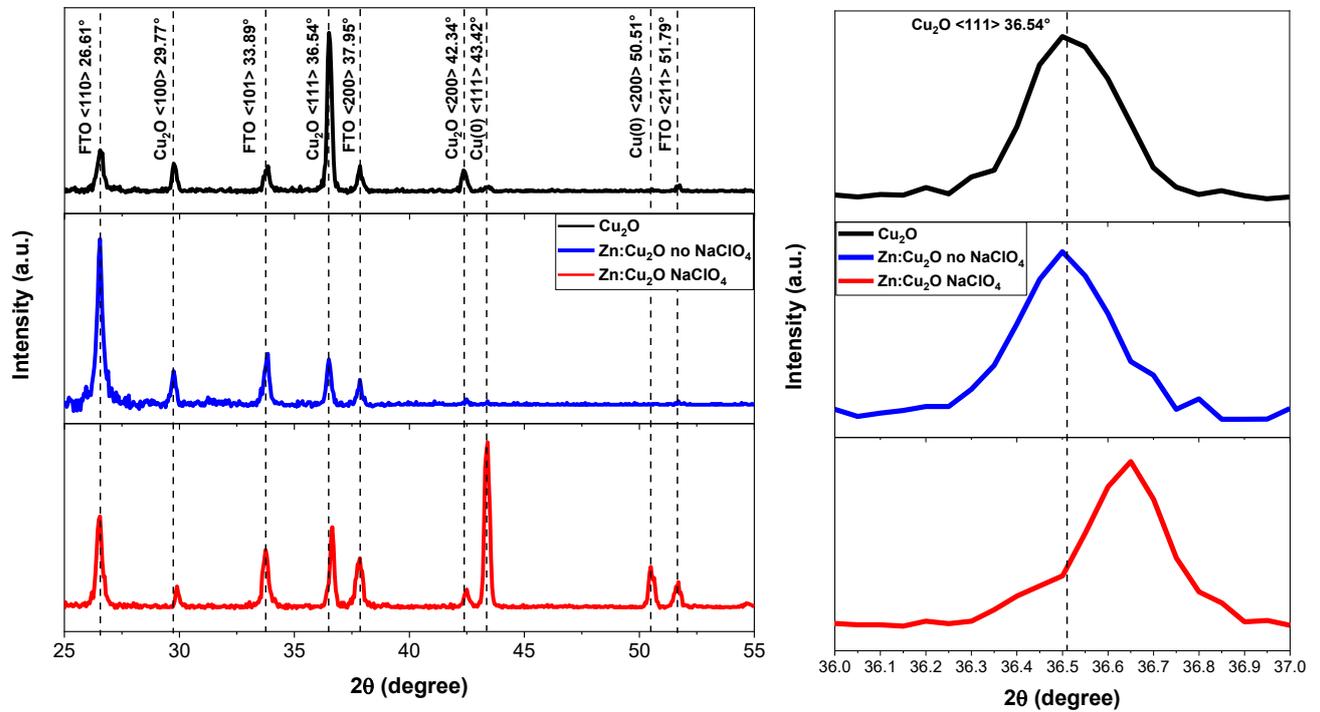


Fig. 3.8 – Diffratogrammi dei campioni Cu_2O , $\text{Zn}:\text{Cu}_2\text{O}$ (no NaClO_4) e $\text{Zn}:\text{Cu}_2\text{O}$ (NaClO_4), dettaglio del picco relativo al piano $\langle 111 \rangle$.

Si osserva un netto shift del picco relativo al piano $\langle 111 \rangle$ della fase di Cu_2O di $0,117^\circ$ ad angoli maggiori nel campione $\text{Zn}:\text{Cu}_2\text{O}$ (NaClO_4), quindi possiamo ipotizzare che effettivamente il drogaggio cationico sia stato efficace in tale campione; viceversa il campione sintetizzato senza l'aggiunta di NaClO_4 presenta un leggerissimo shift (del picco relativo al piano $\langle 111 \rangle$ di Cu_2O) di $0,015^\circ$ ad angoli minori non associabile alla presenza di impurezze nel reticolo cristallino.

Tab. 3.1 – Analisi di Sherrer sul picco <111>.

	Position (°)	FWHM	D (nm)
Cu ₂ O	36.50	0.23	41.57
Zn:Cu ₂ O (no NaClO ₄)	36.51	0.24	39.88
Zn:Cu ₂ O (NaClO ₄)	36.63	0.21	44.57

È stata condotta l'analisi di Sherrer (risultati in Tab. 3.1) per la valutazione della dimensione dei cristalliti sul picco del piano <111> del Cu₂O da cui si può notare come si abbiano dei cristalliti con una dimensione media maggiore nel campione Zn:Cu₂O (NaClO₄) comunque in linea con i risultati in letteratura. Il campione Zn:Cu₂O (No NaClO₄) presenta una dimensione media dei cristalliti minore. Mahalingan et al.^[45] propone un andamento della dimensione media dei cristalliti di un Cu₂O elettrodepositato da una soluzione con la stessa composizione di quella usata in questo lavoro al variare del pH di deposizione (Fig. 3.9): con pH 8.4 è riportato una dimensione media di 40 nm in linea con il valore ottenuto nel campione Cu₂O.

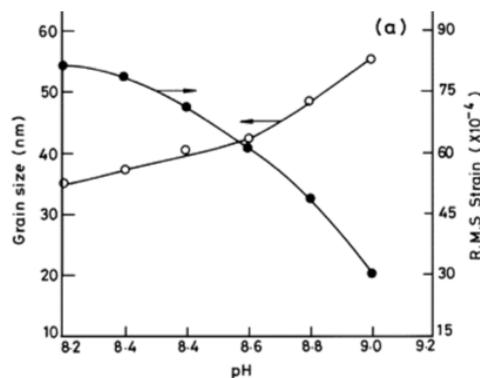


Fig. 3.9 - Andamento della dimensione dei cristalliti al variare del pH proposto da Mahalingan et al.^[45]

I tre film a base di Cu₂O sono stati ulteriormente caratterizzati tramite spettroscopia di fotoemissione di raggi X (XPS). In Fig. 3.10 si presenta l'analisi delle regioni Cu 2p, O 1s e L₃M₄₅M₄₅.

Lo spettro caratteristico del segnale Cu 2p presenta delle differenze a seconda dello stato di ossidazione del rame: sono presenti i picchi Cu 2p_{3/2} e Cu 2p_{1/2} separati da uno split spin-orbita di 19,8 eV (tale split spin-orbita si mantiene invariato a seconda dello stato di ossidazione, ciò che varia è lo shift delle componenti Cu 2p_{3/2} e Cu 2p_{1/2})^[46], e un picco satellite molto intenso

nel caso in cui la fase predominante sia Cu (II) e molto leggero nel caso di Cu(I) e Cu(0)^[46, 47]. È noto in letteratura che l'energia di legame del Cu (0) e del Cu (I) sono molto simili e non si possono distinguere con lo strumento utilizzato per le misure.^[47] Dunque, per distinguere tra Cu (I) e Cu (0) è necessaria l'analisi dell'emissione Auger $L_3M_{4,5}M_{4,5}$ e la determinazione del parametro Auger^[46, 47].

Dall'analisi del picco Cu $2p_{3/2}$ (in Fig. 3.10) è stata determinata la composizione e lo stato di ossidazione del rame. In tutti i campioni si osserva una componente principale a 932.4 eV associata a Cu (0) e/o Cu (I)^[46, 48-50], mentre nel campione Zn:Cu₂O (No NaClO₄) si osserva una componente minoritaria a 934.8 eV attribuita alla fase Cu(OH)₂^[46, 48-50], probabilmente dovuta alla presenza di gruppi -OH adsorbiti sulla superficie. È stato individuato infine il picco satellite a 943.5 eV con una forma molto allargata e poco intenso (tipico del Cu₂O^[46, 47]).

Il picco dell'emissione Auger Cu $L_3M_{4,5}M_{4,5}$ (Fig. 3.10) in letteratura viene generalmente individuato a 916.86 eV^[46, 48-52] nel Cu (I), a 918.64 eV^[46, 48-52] nel Cu (0) e a 917.57 eV^[46, 48-52] nel Cu (II). Nei campioni il picco Auger è individuato a 916.96 eV nel Cu₂O, a 917.02 eV nel Zn:Cu₂O (No NaClO₄) e a 917.4 eV nel Zn:Cu₂O (NaClO₄). Sommando le posizioni in BE (in eV) dei segnali Cu $2p_{3/2}$ e delle posizioni in KE (in eV) dei segnali Cu $L_3M_{4,5}M_{4,5}$, si ottengono i parametri Auger (tabulati in Tab.3.2 e graficamente in Fig. 3.10) con cui è possibile visualizzare molto chiaramente le differenze nella composizione dei vari campioni: il picco Cu $2p_{3/2}$ del campione Zn:Cu₂O (no NaClO₄) si posiziona a BE leggermente maggiori rispetto alla posizione media del Cu (I), indicando che in tale campione c'è una componente minoritaria attribuita al Cu(OH)₂ quantificata nel 32.58% (il 67.41% di Cu (I)), viceversa il campione Zn:Cu₂O (NaClO₄) si posiziona a KE maggiori (posizione del picco Auger) indicando che in tale campione sia presente una quantità non trascurabile di Cu (0).

Dall'analisi degli spettri del segnale O 1s (in Fig. 3.10) si individuano le componenti relative all'ossigeno reticolare del Cu (I) a 529.7 eV^[51, 52] e ai gruppi -OH adsorbiti sulla superficie (solo nel campione Zn:Cu₂O (no NaClO₄) a 531.6 eV^[51, 52] (precisamente il 65.64% l'ossigeno del Cu (I) ed il 34.35% l'ossigeno delle contaminazioni di -OH) confermando i risultati dell'analisi del Cu $2p_{3/2}$.

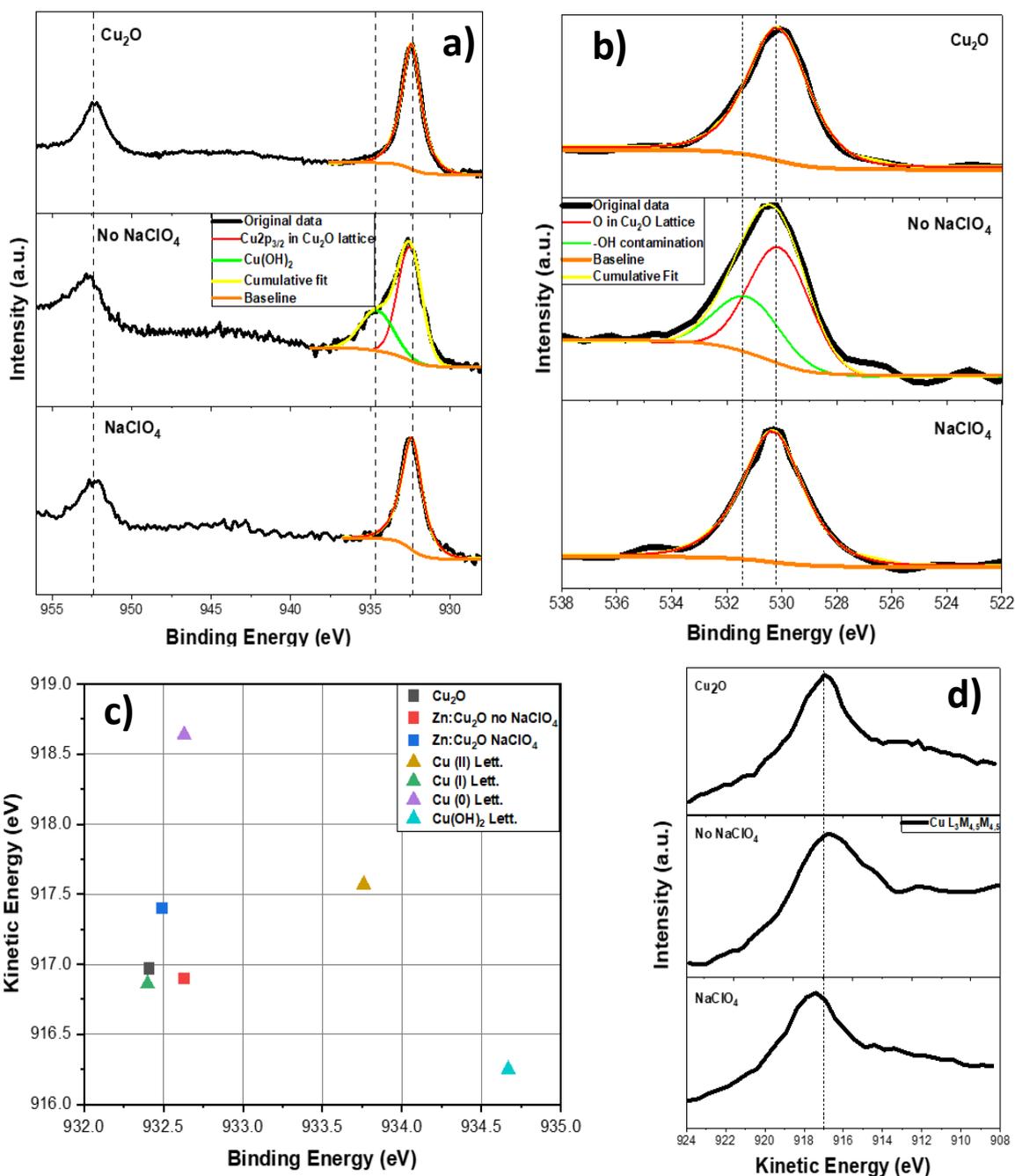


Fig. 3.10 – Fit degli spettri XPS dei vari campioni a) segnale Cu $2p_{3/2}$ e del picco satellite, b) segnale O $1s$, c) determinazione del parametro Auger, d) segnale Auger $L_3M_{4,5}M_{4,5}$.

Sono state anche fatte delle analisi sul segnale Zn $2p$ (Fig. 3.11) nei campioni drogati con Zn in cui sono stati fittati i segnali Zn $2p_{3/2}$ individuato a 1022.5 eV ^[24, 53-55] e Zn $2p_{1/2}$ individuato a 1045.4 eV ^[24, 53-55]. Sebbene non sia un segnale estremamente intenso (vista la bassa concentrazione di precursore di zinco nella soluzione di deposizione), è chiara la presenza di zinco all'interno del campione Zn:Cu₂O (NaClO₄) a differenza del campione Zn:Cu₂O (no

NaClO₄), così come confermato dall'analisi XRD in cui è verificato lo shift dei picchi solo nel campione Zn:Cu₂O (NaClO₄).

Tab. 3.2 – Determinazione del parametro Auger e confronto con i dati di letteratura.

	Cu ₂ O	Zn:Cu ₂ O (no NaClO ₄)	Zn:Cu ₂ O (NaClO ₄)	Cu (0) lett.	Cu (I) lett.	Cu (II) lett.	Cu(OH) ₂ lett.
Cu2p _{3/2} E _B (eV)	932.41	932.69	932.56	932.63	932.41	933.76	934.67
Cu L ₃ M _{4,5} M _{4,5} E _K (eV)	916.97	916.91	917.41	918.64	916.86	917.57	916.25
Auger parameter (eV)	1849.38	1849.60	1849.97	1851.27	1849.26	1851.33	1850.92

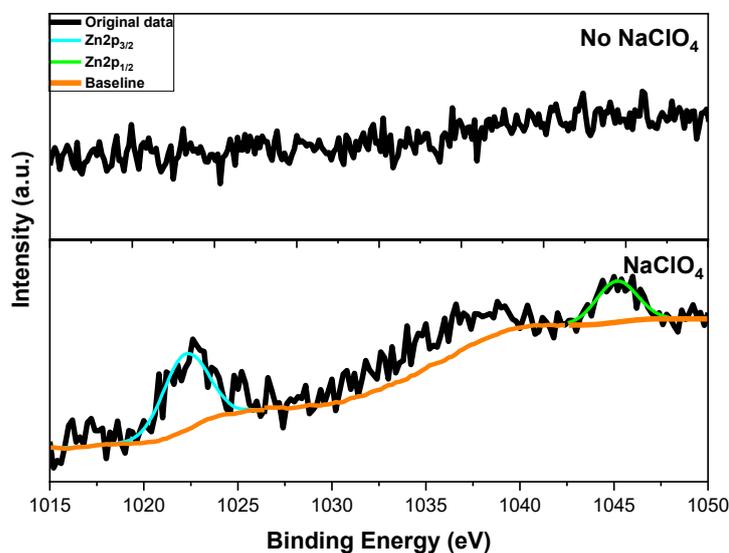


Fig. 3.11 – Analisi degli spettri XPS del segnale Zn 2p dei campioni drogati con Zn.

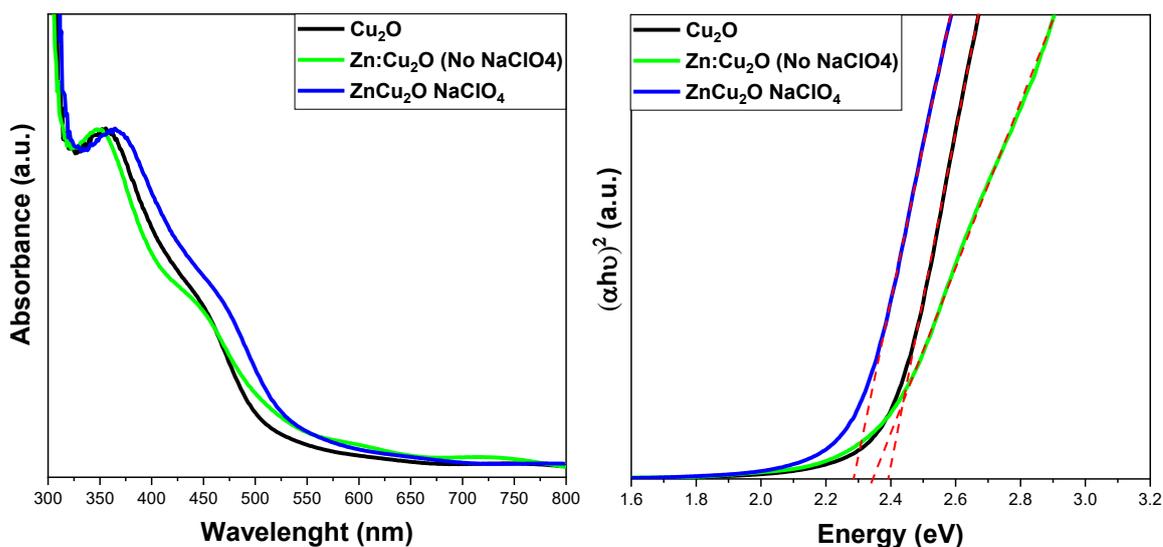


Fig. 3.12 – Spettri d'assorbimento UV-Vis e Tauc Plot. Gli spettri sono stati normalizzati rispetto all'assorbanza intorno a 350 nm per una comparazione più semplice visto i diversi spessori dei film.

Le proprietà ottiche dei tre film sono state studiate tramite spettroscopia d'assorbimento UV-Vis (in Fig. 3.12). Tutti gli spettri presentano una banda di assorbimento sotto i 500 nm, in particolare nel campione Zn:Cu₂O (NaClO₄) questa banda arriva fino a 520 nm.

Dalla costruzione del Tauc Plot sono stati ottenuti i seguenti bandgap ottici:

- Cu₂O $E_{gap}=2.40$ eV
- Zn:Cu₂O (No NaClO₄) $E_{gap}=2.34$ eV
- Zn:Cu₂O (NaClO₄) $E_{gap}=2.28$ eV

I bandgap ottenuti risultano perfettamente in linea con i valori riportati in vari lavori presenti in letteratura^[21, 56-59], la maggior parte nell'intervallo tra i 2.1 e i 2.5 eV.

3.3 - Caratterizzazione elettrochimica

In primo luogo, è stata valutata la fotocorrente generata (al variare del potenziale e a potenziale costante) illuminando la cella con un LED interfacciato al potenziostato. In Fig. 3.13a, si osserva che il campione di Cu₂O mostra un massimo di fotocorrente prodotta intorno a -0.5 V vs SCE mentre i campioni drogati mostrano una fotocorrente prodotta abbastanza costante al variare del potenziale nell'intervallo da -0.2 V a -0.6 V vs SCE.

Si valuta dunque la foto-stabilità dei tre film al potenziale in cui si osserva la fotocorrente maggiore per il campione Cu₂O eseguendo una misura di cronoamperometria choppata (con luce ad intermittenza) a 0.5 V vs SCE con cui si può apprezzare la variazione della fotocorrente prodotta in un'ora di attività dai tre campioni.

In Fig. 3.13b, si può osservare come il campione Zn:Cu₂O (no NaClO₄), in cui il doping cationico con Zn non ha avuto successo, produca la minore fotocorrente, mentre il campione Zn:Cu₂O (NaClO₄), in cui si è introdotto lo Zn con successo, presenta la maggiore fotocorrente. Questo risultato si potrebbe attribuire al minore bandgap calcolato per questo materiale e quindi ad un più efficiente assorbimento della luce.

Per i tre materiali, si osserva una diminuzione della fotocorrente con il tempo, dovuta alla riduzione del Cu_2O a Cu metallico. Dopo un'ora di attività possiamo osservare che il campione $\text{Zn}:\text{Cu}_2\text{O}$ (NaClO_4) presenta la fotocorrente maggiore. Per valutare la variazione di fotocorrente nel tempo viene proposta la Tab. 2.4 in cui sono riportati i valori di fotocorrente a 200 s, 1200 s, 2400 s e 3600 s. Tali valori sono in linea con i valori trovati in letteratura dei film di Cu_2O .^[60, 61]

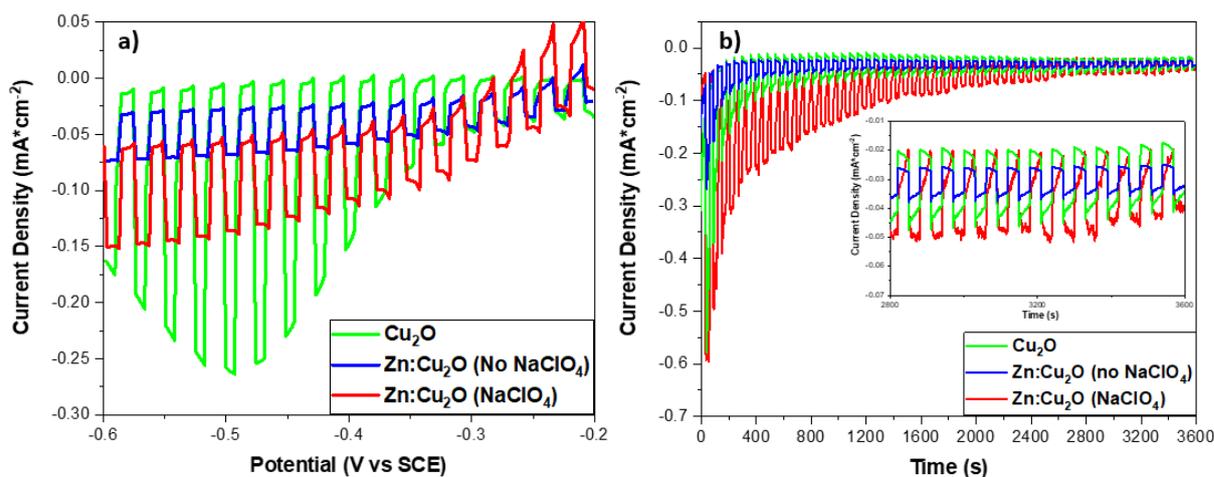


Fig. 3.13 – Fotocorrente prodotta con illuminazione intermittente in LSV tra -0.2 V e -0.6 V vs SCE (a) e in CA a -0.5V vs SCE per un'ora (b).

Tab. 3.3 – Fotocorrente registrata dai campioni a 200, 1200, 2400 e 3600 s.

	Photocurrent at time 200s ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Photocurrent at time 1200s ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Photocurrent at time 2400s ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Photocurrent at time 3600s ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)
Cu_2O	125	44	27	19
$\text{Zn}:\text{Cu}_2\text{O}$ (No NaClO_4)	55	18	12	9
$\text{Zn}:\text{Cu}_2\text{O}$ (NaClO_4)	205	78	41	22

Dai risultati ottenuti, si può concludere che dall'aggiunta di Zn al film di Cu_2O non risulti un miglioramento della foto-attività e foto-stabilità del film, per cui si è deciso di usare solo Cu_2O per preparare le giunzioni p-n.

Infine, è stata testata l'attività dell'elettrodo Cu_2O rispetto alle reazioni di riduzione della CO_2 eseguendo delle LSV tra 0 e -1.2 V vs SCE in N_2 e CO_2 e in condizioni di buio e luce.

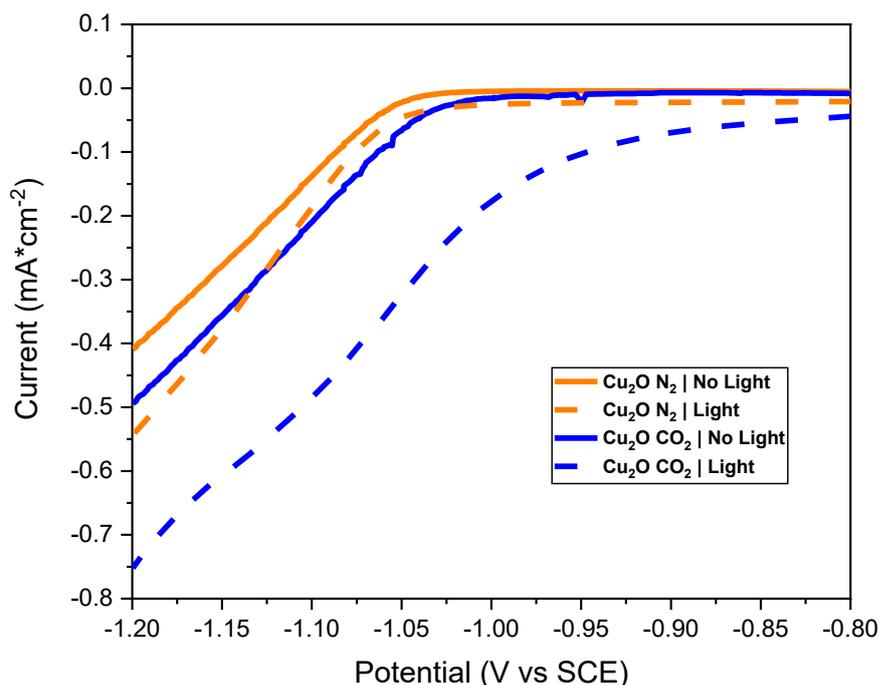


Fig. 3.14 – LSV dell’elettrodo Cu₂O in luce, al buio, sotto flusso di N₂ e sotto flusso di CO₂.

In atmosfera inerte e senza luce, si osservano delle correnti negative a potenziali più negativi di -1.05 V vs SCE associati alla reazione di evoluzione dell’idrogeno. In presenza di CO₂, si ottiene un leggero aumento della corrente e spostamento del potenziale di onset a valori meno negativi, indicando una leggera attività del Cu₂O verso la CO₂ RR (Fig. 3.14). Quando le misure si realizzano sotto illuminazione, si osserva un aumento significativo della corrente, specialmente in presenza di CO₂ confermando la fotoattività del film di Cu₂O. In Tab. 3.4 sono mostrate le correnti raggiunte a -1.2 V vs SCE e i potenziali di onset per un confronto più semplice.

Tab. 3.4 – Potenziali di Onset e densità di corrente registrate a -1.2V vs SCE nelle LSV dell’elettrodo Cu₂O in luce, al buio, sotto flusso di N₂ e sotto flusso di CO₂

	Onset in dark in N ₂ (V vs SCE)	Onset in light in N ₂ (V vs SCE)	Onset in dark in CO ₂ (V vs SCE)	Onset in light in CO ₂ (V vs SCE)
Cu ₂ O	-1.05	-1.02	-1.06	-0.97
	j at -1.2 V vs SCE in dark in N ₂ (mA*cm ⁻²)	j at -1.2 V vs SCE in light in N ₂ (mA*cm ⁻²)	j at -1.2 V vs SCE in dark in CO ₂ (mA*cm ⁻²)	j at -1.2 V vs SCE in light in CO ₂ (mA*cm ⁻²)
Cu ₂ O	-0.40	-0.54	-0.49	-0.75

3.4 - Bibliografia

1. Bagal, I.V., et al., *Cu₂O as an emerging photocathode for solar water splitting - A status review*. International Journal of Hydrogen Energy, 2019. **44**(39): p. 21351-21378.
2. Pan, L., et al., *Boosting the performance of Cu₂O photocathodes for unassisted solar water splitting devices*. Nature Catalysis, 2018. **1**(6): p. 412-420.
3. Luo, J., et al., *Cu₂O Nanowire Photocathodes for Efficient and Durable Solar Water Splitting*. Nano Letters, 2016. **16**(3): p. 1848-1857.
4. Kou, T., et al., *Nanoporous core-shell Cu@Cu₂O nanocomposites with superior photocatalytic properties towards the degradation of methyl orange*. RSC Advances, 2012. **2**(33): p. 12636-12643.
5. Scuderi, V., et al., *Photocatalytic activity of CuO and Cu₂O nanowires*. Materials Science in Semiconductor Processing, 2016. **42**: p. 89-93.
6. Zhou, C., et al., *Preparation of CuWO₄@Cu₂O film on copper mesh by anodization for oil/water separation and aqueous pollutant degradation*. Chemical Engineering Journal, 2017. **307**: p. 803-811.
7. Zhan, B., et al., *Fabrication of superwetting Cu@Cu₂O cubic film for oil/water emulsion separation and photocatalytic degradation*. Applied Surface Science, 2019. **496**: p. 143580.
8. Kas, R., et al., *Electrochemical CO₂ reduction on Cu₂O-derived copper nanoparticles: controlling the catalytic selectivity of hydrocarbons*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2014. **16**(24): p. 12194-12201.
9. Li, C.W. and M.W. Kanan, *CO₂ Reduction at Low Overpotential on Cu Electrodes Resulting from the Reduction of Thick Cu₂O Films*. Journal of the American Chemical Society, 2012. **134**(17): p. 7231-7234.
10. Deng, X., et al., *Metal-Organic Framework Coating Enhances the Performance of Cu₂O in Photoelectrochemical CO₂ Reduction*. Journal of the American Chemical Society, 2019. **141**(27): p. 10924-10929.
11. Halin, D.S.C., et al., *Characterizations of Cuprous Oxide Thin Films Prepared by Sol-Gel Spin Coating Technique with Different Additives for the Photoelectrochemical Solar Cell*. International Journal of Photoenergy, 2014. **2014**: p. 352156.
12. Kaur, G., A. Mitra, and K.L. Yadav, *Influence of oxygen pressure on the growth and physical properties of pulsed laser deposited Cu₂O thin films*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2015. **26**(12): p. 9689-9699.
13. Markworth, P.R., et al., *Coherent island formation of Cu₂O films grown by chemical vapor deposition on MgO(110)*. Journal of Materials Research, 2001. **16**(8): p. 2408-2414.
14. A. Khan, M., et al., *Surfactant Assisted Synthesis of Cuprous Oxide (Cu₂O) Nanoparticles via Solvothermal Process*. Nanoscience and Nanotechnology Research, 2022. **3**(1): p. 16-22.
15. Al-Kuhaili, M.F., *Characterization of copper oxide thin films deposited by the thermal evaporation of cuprous oxide (Cu₂O)*. Vacuum, 2008. **82**(6): p. 623-629.
16. Brandt, I.S., et al., *Electrodeposition of Cu₂O: growth, properties, and applications*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2017. **21**(7): p. 1999-2020.
17. Zhao, W., et al., *Electrodeposition of Cu₂O films and their photoelectrochemical properties*. CrystEngComm, 2011. **13**(8): p. 2871-2877.
18. Yang, Y., et al., *Controllable Morphology and Conductivity of Electrodeposited Cu₂O Thin Film: Effect of Surfactants*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014. **6**(24): p. 22534-22543.
19. Jiang, X., et al., *Microstructure and optical properties of nanocrystalline Cu₂O thin films prepared by electrodeposition*. Nanoscale Research Letters, 2014. **9**(1): p. 219.

20. Rahal, H., et al., *Electrodeposition and characterization of Cu₂O thin films using sodium thiosulfate as an additive for photovoltaic solar cells*. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2018. **26**(2): p. 421-427.
21. Laidoudi, S., et al., *Growth and characterization of electrodeposited Cu₂O thin films*. Semiconductor Science and Technology, 2013. **28**(11): p. 115005.
22. Bijani, S., et al., *Nanostructured Cu₂O thin film electrodes prepared by electrodeposition for rechargeable lithium batteries*. Thin Solid Films, 2007. **515**(13): p. 5505-5511.
23. Wang, D., et al., *Improved propane photooxidation activities upon nano Cu₂O/TiO₂ heterojunction semiconductors at room temperature*. RSC Advances, 2015. **5**(28): p. 22038-22043.
24. Zhu, C. and M.J. Panzer, *Synthesis of Zn:Cu₂O Thin Films Using a Single Step Electrodeposition for Photovoltaic Applications*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015. **7**(10): p. 5624-5628.
25. Hu, F., et al., *Photostable Cu₂O photoelectrodes fabricated by facile Zn-doping electrodeposition*. International Journal of Hydrogen Energy, 2016. **41**(34): p. 15172-15180.
26. Cretu, V., et al., *Synthesis, characterization and DFT studies of zinc-doped copper oxide nanocrystals for gas sensing applications*. Journal of Materials Chemistry A, 2016. **4**(17): p. 6527-6539.
27. Yuan, X., et al., *Fabrication of ZnO/Au@Cu₂O heterojunction towards deeply oxidative photodegradation of organic dyes*. Separation and Purification Technology, 2021. **262**: p. 118301.
28. Wang, H., et al., *Enhanced charge separation by oriented growth of Ta₃N₅-Cu₂O n-p array heterojunction*. Applied Physics Letters, 2019. **114**(13): p. 132105.
29. Uthirakumar, P., et al., *Scalable Cu/Cu₂O-CuO/CuI heterojunction platform realizing an extended charge carrier separation suitable for photoreduction and photodegradation*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021. **9**(6): p. 106396.
30. Bouderbala, I.Y., et al., *Optical Properties of Cu₂O Electrodeposited on FTO Substrates: Effects of Cl Concentration*. Journal of Electronic Materials, 2018. **47**(3): p. 2000-2008.
31. Zhang, S., et al., *Electrodeposition of Cu₂O/g-C₃N₄ heterojunction film on an FTO substrate for enhancing visible light photoelectrochemical water splitting*. Chinese Journal of Catalysis, 2017. **38**(2): p. 365-371.
32. Hossain, M., et al., *Controlled growth of Cu₂O thin films by electrodeposition approach*. Materials Science in Semiconductor Processing, 2017. **63**: p. 203-211.
33. Hong, X., et al., *Synthesis of sub-10 nm Cu₂O Nanowires by Poly(vinyl pyrrolidone)-Assisted Electrodeposition*. The Journal of Physical Chemistry C, 2009. **113**(32): p. 14172-14175.
34. Ma, Q.-B., et al., *Cu₂O photoelectrodes for solar water splitting: Tuning photoelectrochemical performance by controlled faceting*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2015. **141**: p. 178-186.
35. Zhang, Z., et al., *The effect of complexing agents on the oriented growth of electrodeposited microcrystalline cuprous oxide film*. Materials Research Bulletin, 2012. **47**(9): p. 2561-2565.
36. Fujiwara, T., T. Nakaue, and M. Yoshimura, *Direct fabrication and patterning of Cu₂O film by local electrodeposition method*. Solid State Ionics, 2004. **175**(1): p. 541-544.
37. Zhu, Q., et al., *Microwave Synthesis of Cuprous Oxide Micro-/Nanocrystals with Different Morphologies and Photocatalytic Activities*. Journal of Materials Science & Technology, 2011. **27**(4): p. 289-295.
38. Rahal, H., et al., *Effect of Solution pH on Properties of Cuprous Oxide Thin Films Prepared by Electrodeposition from a New Bath*. Journal of Electronic Materials, 2020. **49**(7): p. 4385-4391.
39. Chen, T., et al., *Identification of Copper(II)-Lactate Complexes in Cu₂O Electrodeposition Baths: Deprotonation of the α -Hydroxyl Group in Highly Concentrated Alkaline Solution*. Journal of The Electrochemical Society, 2018. **165**(10): p. D444-D451.

40. Fell, C.R., et al., *Correlation Between Oxygen Vacancy, Microstrain, and Cation Distribution in Lithium-Excess Layered Oxides During the First Electrochemical Cycle*. Chemistry of Materials, 2013. **25**(9): p. 1621-1629.
41. Pawar, S.M., et al., *Multi-functional reactively-sputtered copper oxide electrodes for supercapacitor and electro-catalyst in direct methanol fuel cell applications*. Scientific Reports, 2016. **6**(1): p. 21310.
42. McCarthy, G.J. and J.M. Welton, *X-Ray Diffraction Data for SnO₂. An Illustration of the New Powder Data Evaluation Methods*. Powder Diffraction, 1989. **4**(3): p. 156-159.
43. Basnet, P., et al., *Assessment of synthesis approaches for tuning the photocatalytic property of ZnO nanoparticles*. SN Applied Sciences, 2019. **1**(6): p. 633.
44. Khan, A., et al., *A chemical reduction approach to the synthesis of copper nanoparticles*. International Nano Letters, 2016. **6**(1): p. 21-26.
45. Mahalingam, T., et al., *Preparation and microstructural studies of electrodeposited Cu₂O thin films*. Materials Letters, 2004. **58**(11): p. 1802-1807.
46. Biesinger, M.C., *Advanced analysis of copper X-ray photoelectron spectra*. Surface and Interface Analysis, 2017. **49**(13): p. 1325-1334.
47. Pauly, N., S. Tougaard, and F. Yubero, *Determination of the Cu 2p primary excitation spectra for Cu, Cu₂O and CuO*. Surface Science, 2014. **620**: p. 17-22.
48. Wu, C.-K., et al., *Quantitative Analysis of Copper Oxide Nanoparticle Composition and Structure by X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Chemistry of Materials, 2006. **18**(25): p. 6054-6058.
49. Swadźba-Kwaśny, M., et al., *Facile in situ synthesis of nanofluids based on ionic liquids and copper oxide clusters and nanoparticles*. Dalton Transactions, 2012. **41**(1): p. 219-227.
50. Miller, A.C. and G.W. Simmons, *Copper by XPS*. Surface Science Spectra, 1993. **2**(1): p. 55-60.
51. Barreca, D., A. Gasparotto, and E. Tondello, *CVD Cu₂O and CuO Nanosystems Characterized by XPS*. Surface Science Spectra, 2007. **14**(1): p. 41-51.
52. Zhu, C., A. Oshero, and M.J. Panzer, *Surface chemistry of electrodeposited Cu₂O films studied by XPS*. Electrochimica Acta, 2013. **111**: p. 771-778.
53. Islam, M.N., et al., *XPS and X-ray diffraction studies of aluminum-doped zinc oxide transparent conducting films*. Thin Solid Films, 1996. **280**(1): p. 20-25.
54. Chen, M., et al., *Surface characterization of transparent conductive oxide Al-doped ZnO films*. Journal of Crystal Growth, 2000. **220**(3): p. 254-262.
55. Jung, J., et al., *In situ formation of graphene/metal oxide composites for high-energy microsupercapacitors*. NPG Asia Materials, 2020. **12**(1): p. 50.
56. Hossain, M.A., et al., *Controlled growth of Cu₂O thin films by electrodeposition approach*. Materials Science in Semiconductor Processing, 2017. **63**: p. 203-211.
57. Hssi, A.A., et al., *Structural and optical properties of electrodeposited Cu₂O thin films*. Materials Today: Proceedings, 2020. **22**: p. 89-92.
58. Derbal, S. and M. Benaicha, *Insights on the Effect of Applied Potential on the Properties of Electrodeposited p-Type Cuprous Oxide (Cu₂O) Thin Films*. Journal of Electronic Materials, 2021. **50**(9): p. 5134-5140.
59. Xue, J., et al., *Preparation and formation mechanism of smooth and uniform Cu₂O thin films by electrodeposition method*. Surface and Coatings Technology, 2013. **216**: p. 166-171.
60. McShane, C.M. and K.-S. Choi, *Photocurrent Enhancement of n-Type Cu₂O Electrodes Achieved by Controlling Dendritic Branching Growth*. Journal of the American Chemical Society, 2009. **131**(7): p. 2561-2569.
61. Xiong, L., et al., *p-Type and n-type Cu₂O semiconductor thin films: Controllable preparation by simple solvothermal method and photoelectrochemical properties*. Electrochimica Acta, 2011. **56**(6): p. 2735-2739.

4 - Catalizzatori a base di singoli atomi metallici dispersi in Nitruro di carbonio grafitico

Il nitruro di carbonio grafitico, $g\text{-C}_3\text{N}_4$, è un polimero organico semiconduttore stabile, non tossico e innovativo che ha recentemente attirato un grande interesse nella ricerca per via delle sue proprietà fisico-chimiche come un bandgap non troppo elevato ($\sim 2,7$ eV), proprietà elettroniche superiori, gruppi funzionali abbondanti e difetti superficiali, che lo rendono un materiale promettente per applicazioni di fotocatalisi^[1-5]. Il nitruro di carbonio è ampiamente studiato come fotocatalizzatore per water splitting^[1], trattamento di acque reflue^[6], riduzione della CO_2 ^[5] e degradazione di molecole inquinanti^[7]. Negli ultimi dieci anni la comunità scientifica ha pubblicato un'elevata quantità di lavori sul nitruro di carbonio (Fig. 4.1 a) e, anche se in quantità minore, su nanocompositi a base di $g\text{-C}_3\text{N}_4$ e ossidi metallici (Fig. 4.1 b)^[5].

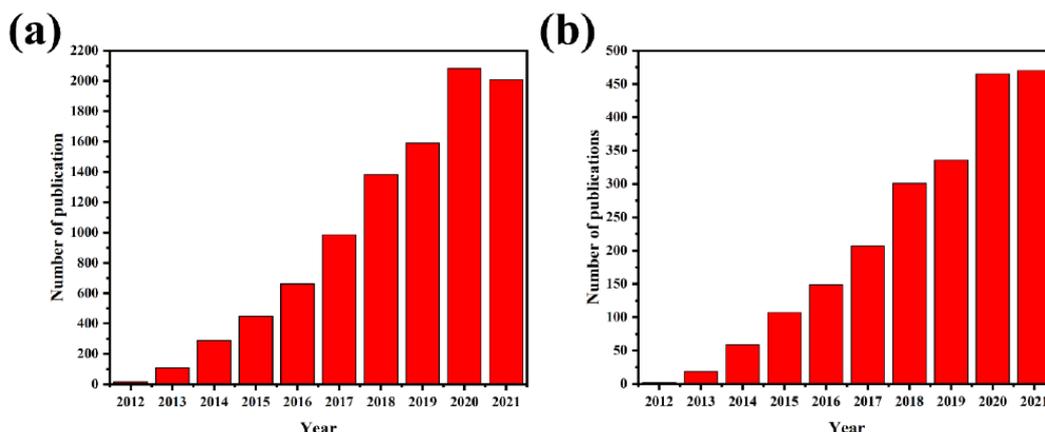


Fig. 4.1 – Numero di pubblicazioni annuali che utilizzano $g\text{-C}_3\text{N}_4$ come parola chiave dal 2012 (a) e che utilizzano $g\text{-C}_3\text{N}_4$ con ossidi metallici come parola chiave dal 2012 (b).^[5]

Risulta costituito solamente da atomi di carbonio e atomi di azoto e presenta una struttura “grafitica” (Fig. 4.2), cioè è composto da strati bi-dimensionali impilati l’uno sull’altro (come i foglietti di grafene formano la grafite).

Il $g\text{-C}_3\text{N}_4$ può essere ottenuto attraverso vari metodi di sintesi ad esempio per via termica^[8], con una sintesi idrotermale^[9], con metodo sol-gel^[10], con metodo solvotermico^[11], con CVD^[12] e plasma sputtering^[13].

La via termica rappresenta il metodo più usato^[8, 14-16] per ottenere il $g\text{-C}_3\text{N}_4$ in cui avviene la poli-condensazione di unità di triazina o eptazina ottenute da precursori come cianammide^[17],

di-cianammide^[18], urea^[19], tiourea^[20], melammina^[11, 14, 18, 21-23] a temperature intorno a 550°: la melammina risulta essere uno dei precursori più utilizzati per la produzione di g-C₃N₄.

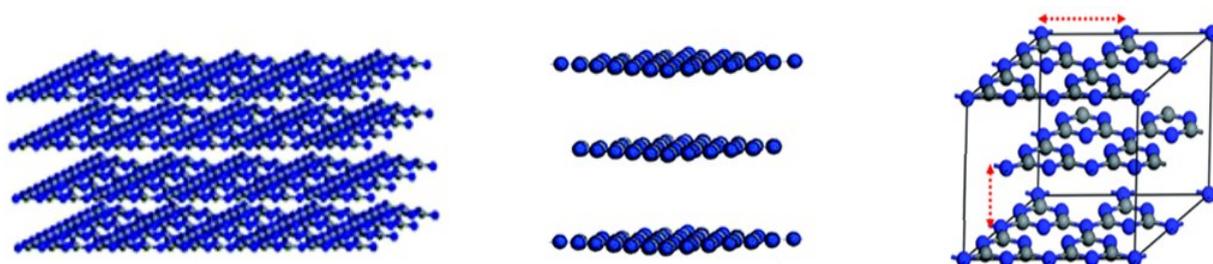


Fig. 4.2 – Struttura “grafitica” del g-C₃N₄ e periodicità nel piano e inter-piano.

La melammina è una molecola formata da una s-triazina con dei gruppi amminici come terminazioni^[23]. Come si può osservare in Fig. 4.3, attraverso il trattamento termico della melammina a 400°C (sotto flusso di azoto) si ottiene il “melem” per condensazione di 3 molecole di melammina con perdita di NH₃: il melem è un intermedio di reazione composto da una eptazina (o tris-s-triazina), la quale per effetto della temperatura tende a polimerizzare andando a creare il nitrato di carbonio grafitico.



Fig. 4.3 – Sintesi termica di g-C₃N₄ usando la melammina come precursore.

Il g-C₃N₄ è un materiale con due tipi di periodicità, una co-planare definita dalla distanza tra le varie unità di eptazina ed una inter-planare definita dalla distanza tra i vari layer di g-C₃N₄^[24].

Esistono diversi polimorfi di nitrato di carbonio, le più comuni sono una formata da unità triaziniche e una formata da unità eptaziniche^[25]: entrambe sono caratterizzate dalla presenza di cavità (mostrate in Fig. 4.4) utilizzabili sia come possibili siti di adsorbimento per le specie da ridurre e sia per l’ancoraggio di atomi metallici da usare come siti attivi.^[26]

Il nitrato di carbonio viene generalmente usato in reazioni fotocatalitiche per via del suo bandgap relativamente stretto ($\approx 2,7$ eV) che gli permette l’assorbimento di luce visibile.^[1-7, 18, 21, 22, 25-31] Nonostante ciò, il tasso di ricombinazione delle cariche risulta elevato, il che limita l’attività fotocatalitica.^[32-34] Per risolvere tale problema è possibile ridurre la distanza di

diffusione delle cariche diminuendo lo spessore della struttura: così come per la grafite, i piani bi-dimensionali impilati l'uno sull'altro possono essere esfoliati, cioè suddivisi in nanosheet, (generalmente costituiti da un basso numero di piani, idealmente uno) con uno spessore nell'ordine dei nanometri e una superficie specifica più ampia (rispetto al bulk) che permette un trasferimento elettronico più efficiente.^[35-39] L'esfoliazione inoltre rende il g-C₃N₄ idrofilo e ne permette la dispersione in soluzioni colloidali per via della repulsione elettrostatica dovuta alla presenza di difetti (di -H o -OH) indotti dal processo di esfoliazione.

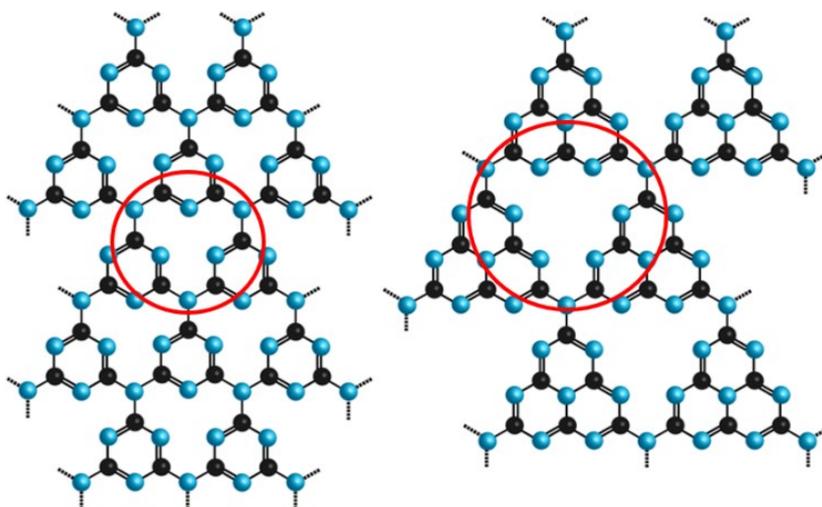


Fig. 4.4 – Polimorfi di nitrato di carbonio composti da unità triaziniche ed eptaziniche.

Uno dei metodi più comuni per l'esfoliazione del nitrato di carbonio è l'esfoliazione chimica con acido solforico^[36, 40-42], il quale può intercalarsi tra i vari piani impilati e allargare la struttura per via del suo ingombro (come mostrato in Fig. 4.5); in seguito, si aggiunge acqua per separare definitivamente i piani a causa della reazione fortemente esotermica tra acqua e acido solforico.

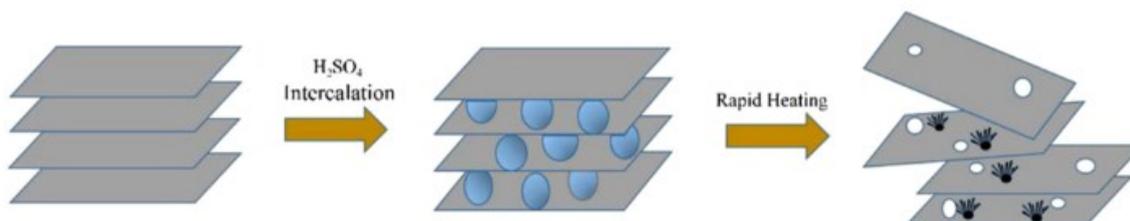


Fig. 4.5 – Esfoliazione del C₃N₄ con acido solforico.

Un'altra tecnica di esfoliazione è l'ultrasonificazione^[43-45] in adeguato solvente organico o acquoso. In questa tesi, per ottenere dunque una buona esfoliazione sono state impiegate entrambe le tecniche.

Il g-C₃N₄ ha attirato molte attenzioni anche per la sintesi di catalizzatori a singolo atomo per via della sua morfologia in cui sono presenti siti di adsorbimento metallo-azoto in grado di permettere una elevata dispersione dei singoli atomi metallici e prevenire l'agglomerazione degli stessi (la diffusione fuori dalle cavità presenti tra le unità eptaziniche è termodinamicamente sfavorita).

Cometto et Al.^[46] nel loro studio su catalizzatori a singolo atomo di Cu supportati su nitrato di carbonio verificano la stabilità dei singoli atomi metallici dovuta forti interazioni metallo-azoto, all'abbondanza di siti di adsorbimento (le cavità presenti tra le varie eptazine hanno sei atomi di azoto che possono coordinare il metallo) e la periodicità di queste cavità.

Guoping et al.^[47] hanno dimostrato attraverso calcoli DFT, come ancorando atomi di Pt o Pd su un supporto di g-C₃N₄ si riesca ad ottenere selettivamente HCOOH (nel caso del g-C₃N₄ Pd) e CH₄ (nel caso di g-C₃N₄ Pt) con sovrapotenziali più bassi.

Ren et al.^[48] ha progettato un catalizzatore di siti metallici biatomici (Ni-Fe)-N-C con eccellenti prestazioni di conversione di CO₂ in CO in un'ampia finestra di potenziale da -0,4 V a -1,0 V vs RHE. I vari lavori presenti in letteratura sull'uso di g-C₃N₄ come supporto per singoli atomi metallici possono essere considerati un buon presupposto per la preparazione di SAC di metalli di transizione (nello specifico Ni e Fe) in configurazione mono-metallica ed in configurazione bi-metallica in modo da poter studiare il possibile effetto sinergico dell'uso di due metalli.

4.1 - Sintesi del nitruro di carbonio

In questa sezione saranno esposte le modalità di sintesi dei vari campioni di $g\text{-C}_3\text{N}_4$ che verranno in seguito analizzati.

Il nitruro di carbonio bulk è stato ottenuto per policondensazione ad alta temperatura della melammina. In particolare, 2 g di melammina sono stati aggiunti in un crogiolo di allumina e sottoposti ad un trattamento termico in un forno tubolare sotto flusso di azoto; tale trattamento consiste in una serie di rampe di temperatura così come segue:

1. Da 25°C a 100°C, 2°C/min
2. 100°C, 30 min
3. Da 100°C a 400°C, 2°C/min
4. 400°C, 2h
5. Da 400°C a 550°C, 2°C/min
6. 550°C, 4h

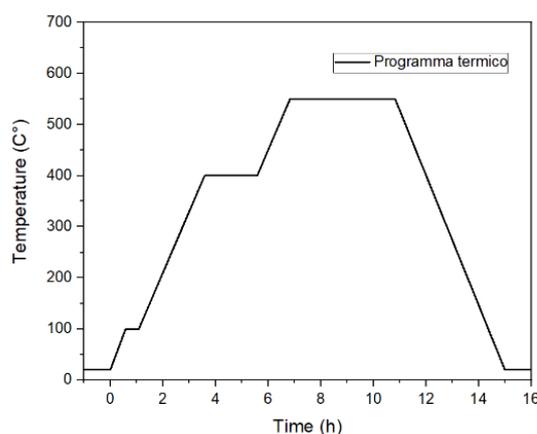


Fig. 4.6 – Rampe termiche usate per la sintesi del $g\text{-C}_3\text{N}_4$ bulk e aspetto del materiale ottenuto.

Il nitruro di carbonio ottenuto (bulk) è stato quindi polverizzato in un mortaio ottenendo una polvere dal tipico colore giallo^[49-51] (Fig. 4.6).

In seguito, il $g\text{-C}_3\text{N}_4$ bulk si è sottoposto ad un trattamento di esfoliazione con acido solforico. In questo caso, 300 mg di materiale si aggiungono in un becher con 6 mL di H_2SO_4 (98%). Il becher viene posto sotto agitazione magnetica e mantenuto in un bagno di ghiaccio. Dopo un'ora di agitazione vengono aggiunti lentamente 20 mL di acqua milli-Q goccia a goccia e la soluzione da gialla torbida diventa limpida e trasparente. Si trasferisce in una falcon e si mette a sonicare un'ora. Fatto ciò, si centrifuga a 10000 giri per 8 min e si elimina il surnatante. Si continua a centrifugare ed eliminare il surnatante aggiungendo di volta in volta 20 mL di acqua milli-Q fino a quando non si raggiunge pH 7. Si recupera il $g\text{-C}_3\text{N}_4$, si disperde in IPA e si mette a sonicare per 4h; infine si centrifuga a 3000 rpm per 8 minuti per far precipitare gli agglomerati più grandi (più pesanti) lasciando dispersi nel surnatante i foglietti più piccoli (più

leggeri) e si recupera il surnatante. Il surnatante viene quindi centrifugato a 10000 rpm per 8 min in modo da far precipitare tutto quello che è presente in soluzione: il materiale precipitato (g-C₃N₄ esfoliato) viene quindi seccato in vuoto e caratterizzato.

4.2 - Sintesi dei catalizzatori a base di singoli atomi metallici dispersi in g-C₃N₄

4.2.1 – Catalizzatori a singolo atomo (SAC) mono-metallici

Si sono preparati catalizzatori a base di singoli atomi di nickel o ferro dispersi sul g-C₃N₄ esfoliato. Il caricamento del metallo viene effettuato attraverso una sintesi a refluxo sotto flusso di azoto. In un pallone a tre colli si aggiunge 25 mL di metanolo, 30 mg di g-C₃N₄ esfoliato e la quantità necessaria del corrispondente cloruro metallico (21.4 g di FeCl₂·4H₂O per SAC di Fe, 24.3 g di NiCl₂·6H₂O per SAC di Ni) per ottenere un 20% in peso del metallo. Dopo aver sonicato la soluzione ottenuta si lascia in agitazione, a refluxo (a 90 °C) e sotto flusso di azoto per 3 ore, dopodiché si lascia raffreddare, si centrifuga a 10000 rpm e si elimina il surnatante. Il precipitato che è stato recuperato si disperde in acetonitrile (20 mL). Si fanno tre cicli di centrifugazione, eliminazione del surnatante e ridispersione in acetonitrile quindi si secca in vuoto il prodotto.

4.2.2 – Catalizzatori a singolo atomo (SAC) bi-metallici

Usando il metodo di sintesi precedente si è preparato un catalizzatore a base di singoli atomi di nickel e ferro dispersi sul g-C₃N₄. In questo caso, alla soluzione di metanolo e g-C₃N₄, sono stati aggiunti 12.14 g di NiCl₂·6H₂O e 10.68 g FeCl₂·4H₂O per ottenere un 10 % in peso di ogni metallo. Dopo aver sonicato la soluzione ottenuta si lascia in agitazione, a refluxo (a 90 °C) e sotto flusso di azoto per 3 ore, dopodiché si lascia raffreddare, si centrifuga a 10000 rpm e si elimina il surnatante. Il precipitato che è stato recuperato si disperde in acetonitrile (20 mL). Si fanno tre cicli di centrifugazione, eliminazione del surnatante e ridispersione in acetonitrile quindi si secca in vuoto il prodotto.

I campioni ottenuti sono 1) g-C₃N₄; 2) g-C₃N₄ – Exf; 3) g-C₃N₄ – Ni; 4) g-C₃N₄ – Fe; 5) g-C₃N₄ – Ni/Fe.

4.3 - Caratterizzazione chimico-fisica

I materiali a base di nitruro di carbonio ottenuti sono stati analizzati tramite XRD e i risultati sono mostrati in Fig. 4.7. L'analisi XRD permette di fare valutazioni sulla microstruttura, in particolare il riconoscimento del g-C₃N₄ viene effettuato attraverso il confronto con i dati di letteratura (JCPDS card 87-1526)^[52].

Tipicamente, il g-C₃N₄ presenta due picchi di diffrazione caratteristici (visibili nel diffrattogramma del g-C₃N₄ in Fig. 4.7) indicanti la periodicità nel piano a 13° (piano <100>^[45, 46, 51, 52]) e tra i piani a 27° (piano <002>^[45, 46, 51, 52]).

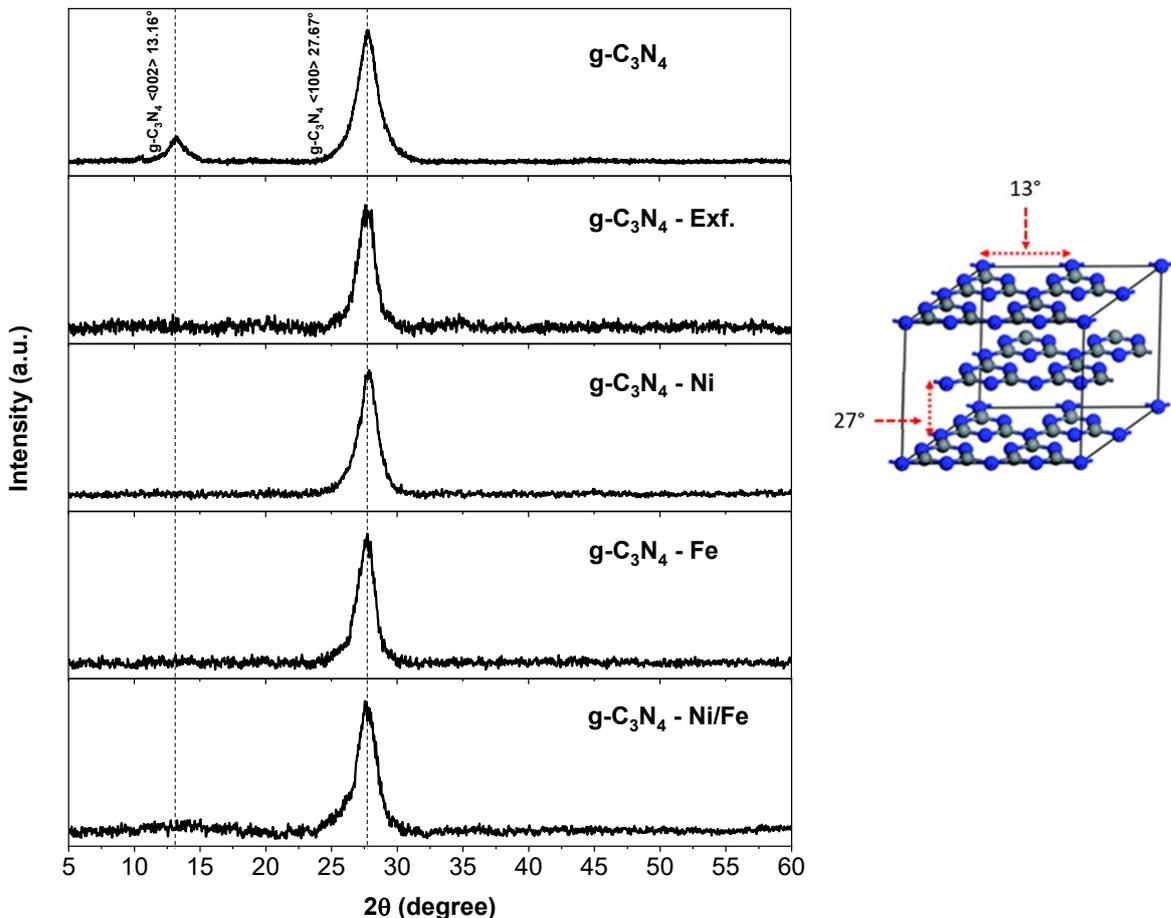


Fig. 4.7 – Diffrattogrammi dei materiali sintetizzati, Struttura periodica del g-C₃N₄.

In funzione della posizione di questi picchi è possibile valutare la distanza tra i piani e la distanza tra le unità periodiche nel piano (unità eptaziniche): Yan et al.^[21] individuano il piano <100> a 13.08° con una distanza tra i piani di 0.676nm mentre il piano <002> viene riportato a 27.41° con una distanza tra le unità eptaziniche di 0.325nm. Anche Fina et Al.^[53], Yang et Al.^[54] e Chen et Al.^[55] riportano valori paragonabili per le posizioni dei picchi e le relative distanze intrapiano e interpiano (mostrati in Tab. 4.1).

Nel nostro caso si individua il picco relativo al piano <100> a 27.67 con una distanza tra le unità eptaziniche di 0.319 nm, mentre il piano <002> viene individuato a 13.16° con una distanza interplanare di 0.669 nm. Tali valori risultano in linea con i valori proposti in letteratura.

Il passaggio alla forma esfoliata induce la sparizione del picco a 13° e questo suggerisce come si sia persa la periodicità nel piano a causa della formazione di nanosheet molto piccoli. È inoltre verificata l'assenza di fasi ossidate di NiO (JCPDS card 04-0835)^[56] e di Fe₂O₃ (JCPDS card 39-1346)^[57].

Nel caso dei catalizzatori SAC, si è inoltre verificata l'assenza di nanoparticelle metalliche di NiO (JCPDS card 04-0835)^[56] e di Fe₂O₃ (JCPDS card 39-1346)^[57], e questo ci suggerisce che potrebbero essersi depositati singoli atomi metallici. In ogni caso non si può escludere la presenza di cluster con dimensione minore di 2 nm (limite di sensibilità dello strumento).

Tab. 4.1 - Valori d intrapiano e interpiano del g-C₃N₄ da letteratura.

Ref.	2θ <100>	d Interplane	2θ <002>	d Intraplane
Yan et Al.	13.08°	0.676 nm	27.41°	0.325 nm
Fina et Al.	13°	0.680 nm	27.4°	0.326 nm
Yang. Et Al.	13.05°	0.678nm	27.47°	0.324 nm
Chen et Al.	13.1°	0.675 nm	27.36°	0.328 nm

La morfologia dei diversi materiali e la presenza di nanoparticelle metalliche si è determinata mediante TEM. Sono state acquisite delle immagini del materiale esfoliato (g-C₃N₄ exf. in Fig. 4.8) e dei SACs (g-C₃N₄ – Ni in Fig. 4.9, g-C₃N₄ – Fe in Fig. 4.10, g-C₃N₄ – Ni/Fe in Fig. 4.11).

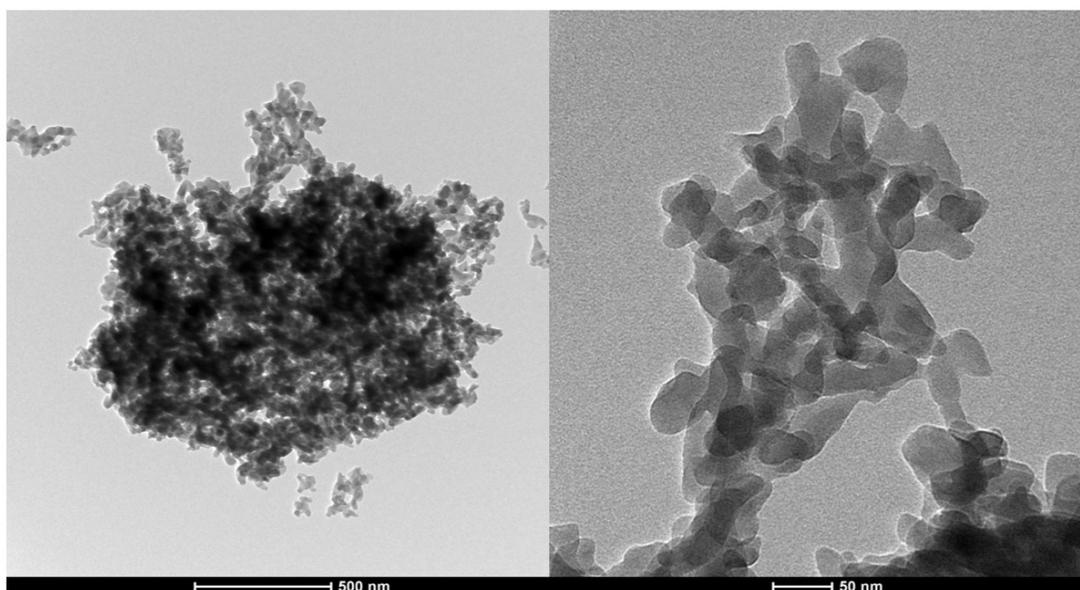


Fig. 4.8 - Immagini TEM del campione g-C₃N₄ esfoliato a bassa ed alta risoluzione.

Il processo di esfoliazione con acido solforico ha indotto una frammentazione dei piani di g-C₃N₄ impilati che mostrano una dimensione tra 50 nm e 100 nm, la cui superficie esposta è notevolmente aumentata (si noti che i piani impilati a differenza dei piani esposti non partecipano all'attività catalitica).

Sono inoltre state acquisite immagini anche dei materiali in cui è stato caricato il metallo per verificare che non si siano formate delle nanoparticelle metalliche.

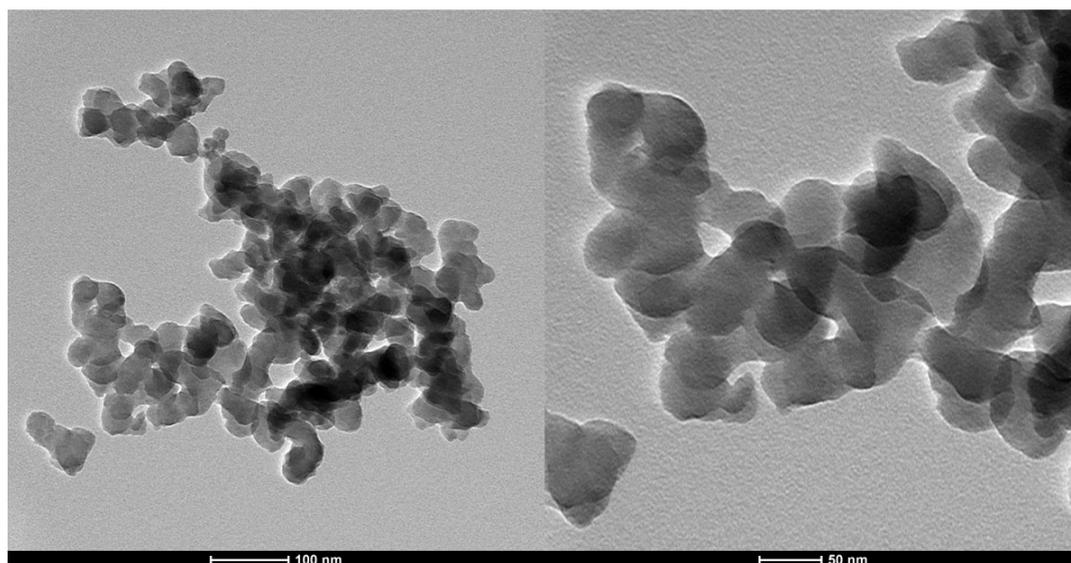


Fig. 4.9 - Immagini TEM del campione g-C₃N₄ - Ni a bassa ed alta risoluzione.

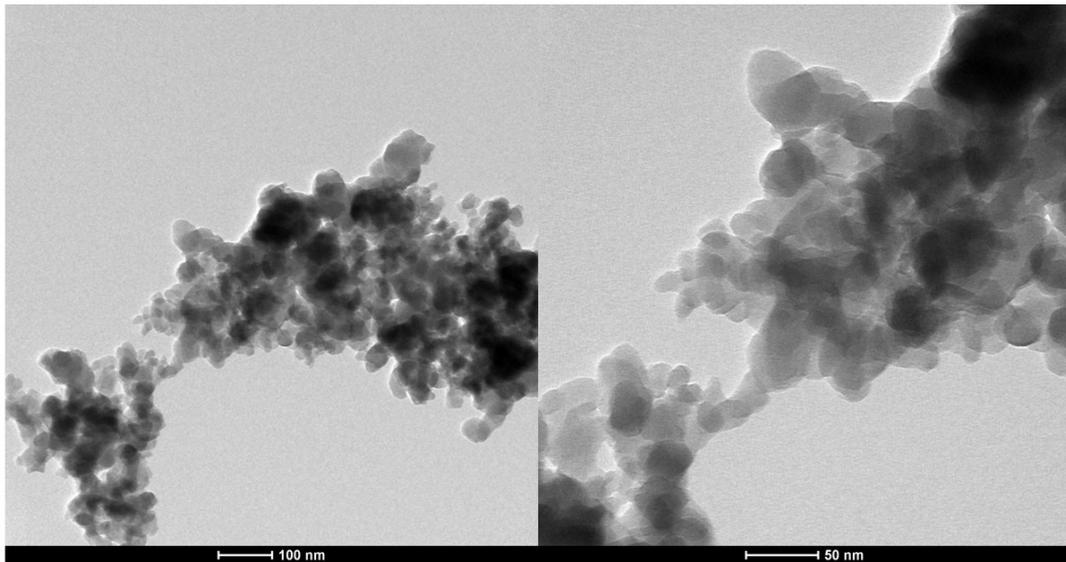


Fig. 4.10 - Immagini TEM del campione g-C₃N₄ – Fe a bassa ed alta risoluzione.

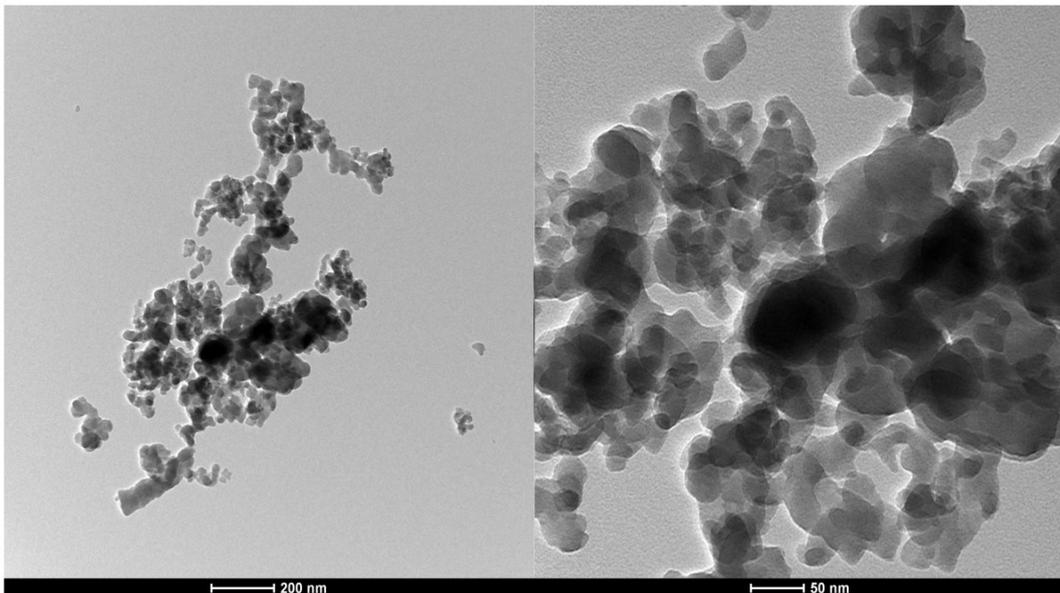


Fig. 4.11 - Immagini TEM del campione g-C₃N₄ – Ni/Fe a bassa ed alta risoluzione.

Come si osserva nelle Fig. 4.9 – 4.11, non sembrano essere presenti nanoparticelle metalliche in seguito al caricamento del metallo e non si è modificata la morfologia del g-C₃N₄. Dalle immagini proposte si può dunque vedere come l'esfoliazione abbia portato all'aumento dell'area superficiale sebbene ci sia una parte di piani ancora impilati (zone scure nelle immagini TEM).

I campioni sono stati caratterizzati tramite XPS. Sono stati acquisiti gli spettri ad alta risoluzione dei segnali C 1s e N 1s dei campioni sintetizzati e sono state ottenute le relative deconvoluzioni per valutare le singole componenti.

Nella regione C 1s si possono distinguere due componenti, la prima a 285 eV^[58-61] associata al carbonio avventizio (di contaminazione) e la seconda a 288.3 eV^[58-61] relativa al carbonio N=C-N, caratteristico del g-C₃N₄ (Fig. 4.12). La componente a 285 eV si è usata come riferimento interno dei campioni e la BE di tutti gli spettri è stata normalizzata a questo valore per risolvere i fenomeni di caricamento che solitamente mostrano i campioni semiconduttori.

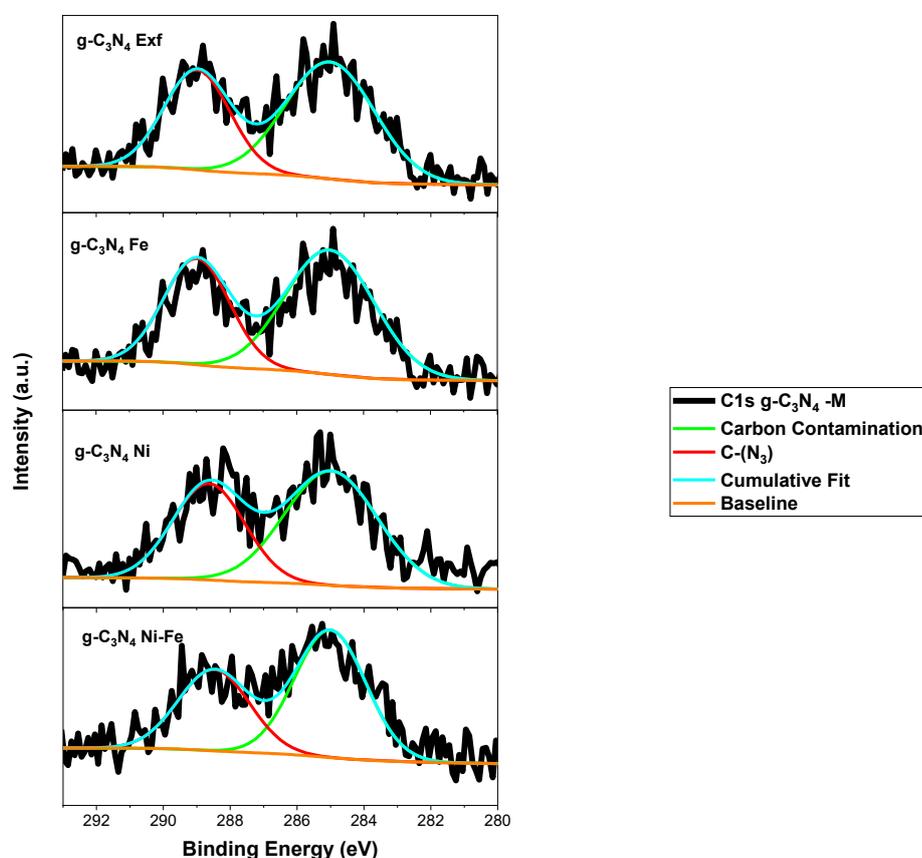


Fig. 4.12 - Spettri XPS ad alta risoluzione della regione C1s.

Dall'analisi sulla regione C 1s non si notano variazioni di posizione dei picchi in seguito al caricamento del metallo per cui si suppone che gli atomi di carbonio non contribuiscano alla coordinazione degli atomi metallici.

La regione N 1s è stata risolta utilizzando quattro componenti a 398.5 eV^[46, 58-62], a 399.3 eV, a 400.2 eV e a 401.3 eV, rispettivamente assegnate ai segnali C-N=C, C-N-H₂, (C₂)-N-H e N-(C₃).

Per quanto riguarda il segnale a 400.2 eV si considera come la sovrapposizione di due segnali cioè quello degli azoti a ponte tra due atomi di carbonio saturati da un atomo di idrogeno ((C₂)-NH) e quello degli atomi di azoto a ponte tra le varie unità eptaziniche ((C₃)-N). L'assegnazione di tali segnali in letteratura è controversa e non è universalmente accettata in quanto si tende a confondere spesso la posizione dei tre segnali a BE maggiori (il segnale C-N=C è l'unico ad essere riconosciuto ad una BE di 398.5 eV da tutte le pubblicazioni analizzate). Si è dunque deciso di assegnare gli altri tre segnali come fatto da Cometto et al.^[46] in uno studio sulla riduzione della CO₂ usando single atom di Cu supportati su g-C₃N₄: in tale studio le assegnazioni sono fatte sulla base di calcoli DFT pertanto si ritengono accettabili e vengono prese come riferimento per le assegnazioni di questa analisi.

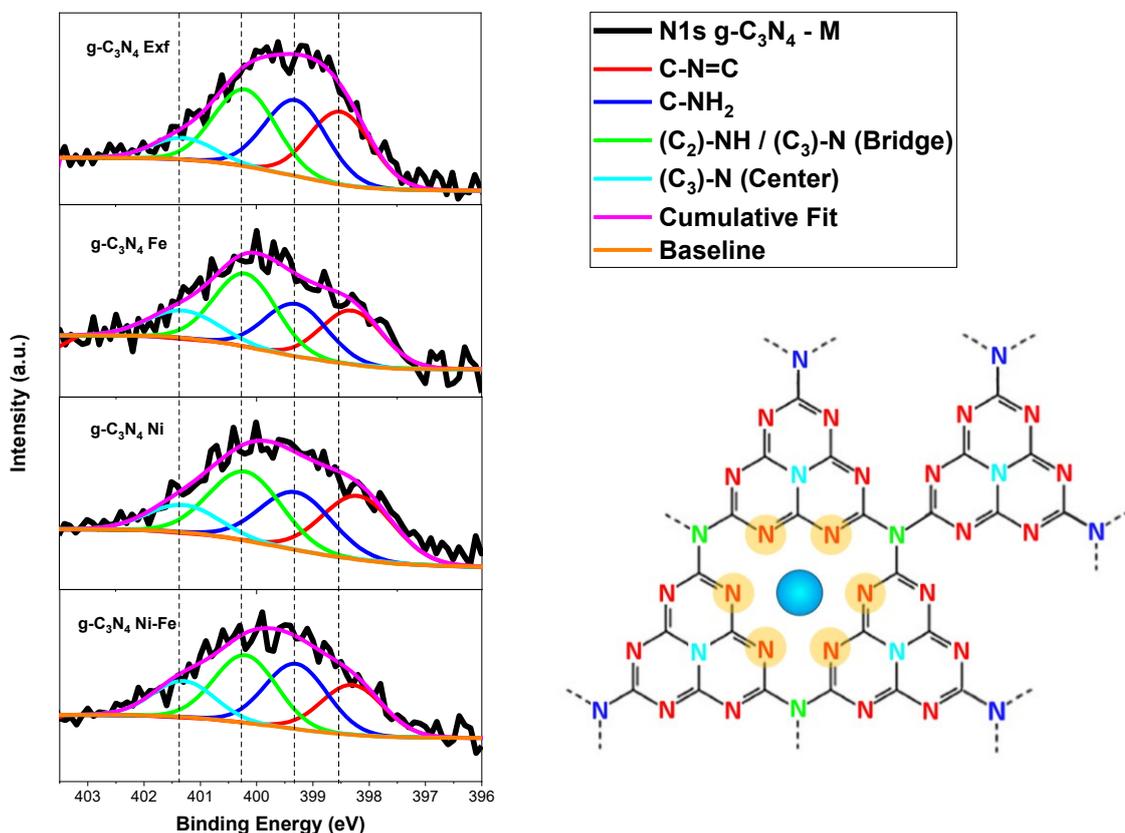


Fig. 4.13 - Spettri XPS ad alta risoluzione della regione N 1s.

Dall'analisi della regione N 1s si può osservare come il picco a 398.5 eV (C=N-C) in seguito all'aggiunta degli atomi metallici tenda a spostarsi a BE minori, pertanto, in questo caso si può supporre che gli azoti esposti nella cavità tra le varie eptazine possano coordinare l'atomo metallico (come mostrato in Fig. 4.13).

In Tab. 4.2 sono riportati i risultati del fit degli spettri XPS della regione N1s.

Tab. 4.2 - Risultati del fit degli spettri N1s.

Materiale	Specie	BE	% at.
g-C ₃ N ₄ exf.	C-N=C	398.5	26.8
	C-NH ₂	399.3	27.3
	(C ₂)-NH/(C ₃)-N (Bridge)	400.2	29.0
	(C ₃)-N (Center)	401.3	16.7
g-C ₃ N ₄ Ni	C-N=C	398.2	24.6
	C-NH ₂	399.3	27.7
	(C ₂)-NH/(C ₃)-N (Bridge)	400.1	28.7
	(C ₃)-N (Center)	401.2	18.7
g-C ₃ N ₄ Fe	C-N=C	398.2	21.1
	C-NH ₂	399.2	25.3
	(C ₂)-NH/(C ₃)-N (Bridge)	400.2	31.2
	(C ₃)-N (Center)	401.3	22.2
g-C ₃ N ₄ NiFe	C-N=C	398.2	20.5
	C-NH ₂	399.3	29.5
	(C ₂)-NH/(C ₃)-N (Bridge)	400.2	28.3
	(C ₃)-N (Center)	401.3	21.5

Per valutare le proprietà ottiche dei campioni g-C₃N₄ – M, sono stati depositati dei film sottili tramite spray coater (specifiche delle procedure usate nel capitolo 4) da sospensioni dei catalizzatori in IPA (conc. 1 mg/mL, 4 layer spruzzati): tali film risultando opachi vengono sottoposti a misure UV-Vis in riflettanza diffusa per la valutazione dei bandgap tramite la funzione di Kubelka Munk (in Fig. 4.14).

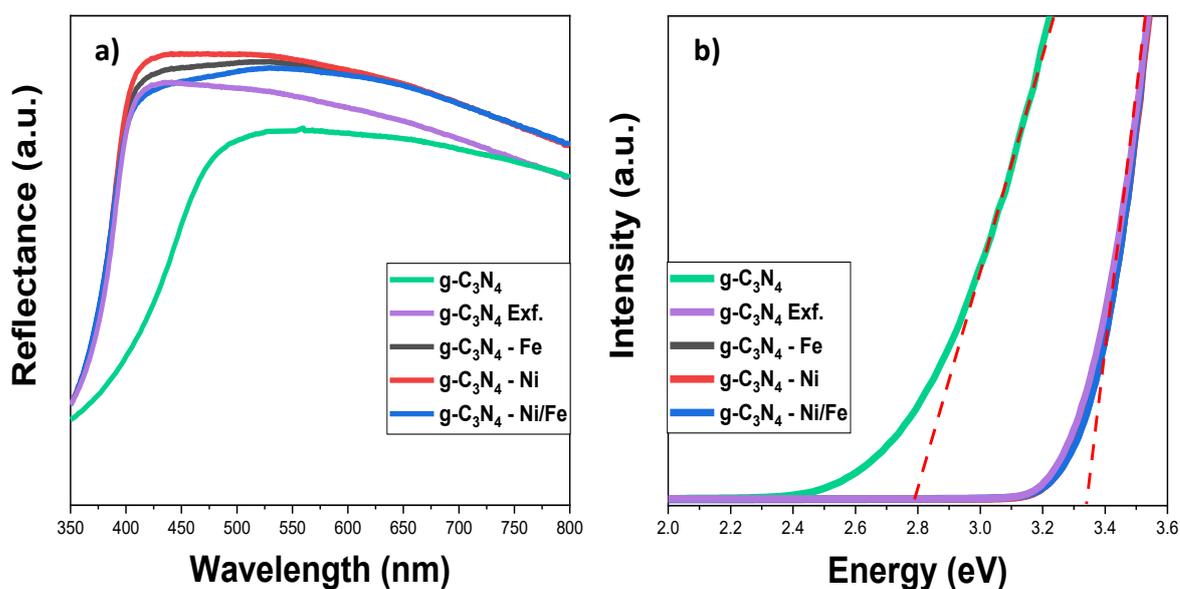


Fig. 4.14 – Spettri d'assorbimento UV-Vis (a) e Kubelka Munk Plot (b).

Dalla costruzione del Kubelka Munk Plot sono stati ottenuti i seguenti bandgap:

- g-C₃N₄ $E_{\text{gap}} = 2.79$ eV
- g-C₃N₄ Exf. $E_{\text{gap}} = 3.31$ eV
- g-C₃N₄ – Ni $E_{\text{gap}} = 3.33$ eV
- g-C₃N₄ – Fe $E_{\text{gap}} = 3.32$ eV
- g-C₃N₄ – Ni/Fe $E_{\text{gap}} = 3.33$ eV

Il valore di bandgap del g- C₃N₄ risulta perfettamente in linea con i valori trovati in letteratura.^[5, 6, 63, 64] Anche Tong et Al.^[36] verificano un aumento del bandgap in seguito all'esfoliazione con acido solforico registrando un bandgap di 2.93 eV: nel nostro caso si è ottenuto un aumento eccessivo del bandgap (fino a 3,31 eV) e questo valore si mantiene per lo più costante anche in seguito all'aggiunta dei metalli.

4.4 - Caratterizzazione elettrochimica

I campioni sono stati testati come elettrocatalizzatori per la reazione di riduzione della CO₂ (CO₂RR) seguendo la procedura sperimentale descritta nella Sezione 2.1. In Fig. 4.15 vengono riportate le LSV relative a g-C₃N₄, g-C₃N₄ exf., g-C₃N₄ – Ni, g-C₃N₄ – Fe e g-C₃N₄ Ni/Fe, mentre in Fig. 4.16 sono riportati i corrispondenti plot di Tafel relativi alle LSV acquisite sotto flusso di CO₂. Le pendenze di Tafel (b) e i potenziali di onset (V_{onset}) determinati sono invece mostrati in Tab 4.3.

Le LSV considerate sono relative alla condizione di stabilità ottenuta attraverso l'acquisizione di CV successive.

Come si osserva in Fig. 4.15, il nitrato di carbonio usato come substrato non risulta essere molto attivo per la CO₂RR. In atmosfera di Ar si osserva una corrente negativa a potenziali più negativi di -1.7 V vs SCE che si attribuisce alla reazione di evoluzione dell'idrogeno. In presenza di CO₂, le correnti aumentano leggermente, indicando che a potenziali più negativi di -1.7 V vs SCE il g-C₃N₄ potrebbe ridurre la CO₂. Paragonando i risultati del materiale bulk ed esfoliato, si osserva un leggero aumento della corrente per il materiale esfoliato che potrebbe essere dovuta all'aumento di siti attivi dopo il trattamento con H₂SO₄.

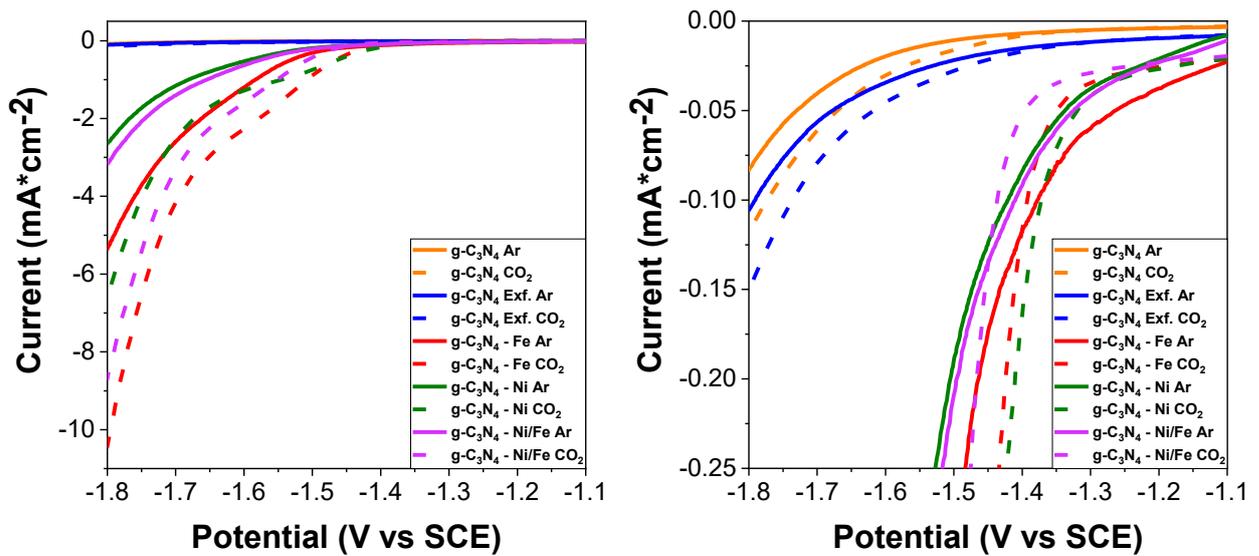


Fig. 4.15 – LSV in KHCO_3 saturo in Ar (linea solida) e CO_2 (linea tratteggiata) per i catalizzatori a base di SAC dispersi in $\text{g-C}_3\text{N}_4$. I risultati ottenuti per il $\text{g-C}_3\text{N}_4$ bulk ed esfoliato si mostrano come riferimento. (Per correttezza è mostrato uno zoom del plot in modo da poter apprezzare le LSV del $\text{g-C}_3\text{N}_4$).

Con l'aggiunta dei metalli, si osserva un significativo aumento della densità di corrente e uno spostamento del potenziale di onset a valori meno negativi rispetto alle LSV in atmosfera di Ar, attribuibili alla riduzione della CO_2 . Il catalizzatore $\text{g-C}_3\text{N}_4 - \text{Fe}$ ($-10.46 \text{ mA cm}^{-2}$ a -1.8 V vs SCE) risulta essere più attivo del $\text{g-C}_3\text{N}_4 - \text{Ni}$ (-6.67 mA cm^{-2} a -1.8 V vs SCE), mentre il catalizzatore bimetallico $\text{g-C}_3\text{N}_4 - \text{Ni/Fe}$ (-8.78 mA cm^{-2} a -1.8 V vs SCE) presenta un'attività intermedia. In termini di corrente raggiunta risulta dunque un netto aumento passando dal $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ai SACs, inoltre, tra i campioni analizzati, quello con atomi di ferro permette di raggiungere elevate correnti.

Zhang et Al.^[65] propone uno studio su catalizzatori a singolo atomo supportati su MOF a base di carbonio e azoto in cui analizza le configurazioni monometalliche di Ni, Fe e la configurazione bimetallica Ni/Fe ottenendo correnti a -1.5 V vs SCE paragonabili a quelle da noi ottenute (8.5 mA cm^{-2} , 11 mA cm^{-2} e 15 mA cm^{-2} , rispettivamente per le configurazioni Ni, Ni/Fe, Fe) confermando anche che la configurazione bimetallica produca una attività intermedia tra le attività delle configurazioni mono metalliche.

Sono anche stati ricavati i plot di Tafel per valutare le reazioni limitanti nel processo di CO_2 RR, e i vari valori ottenuti sono mostrati in Tab 4.3.

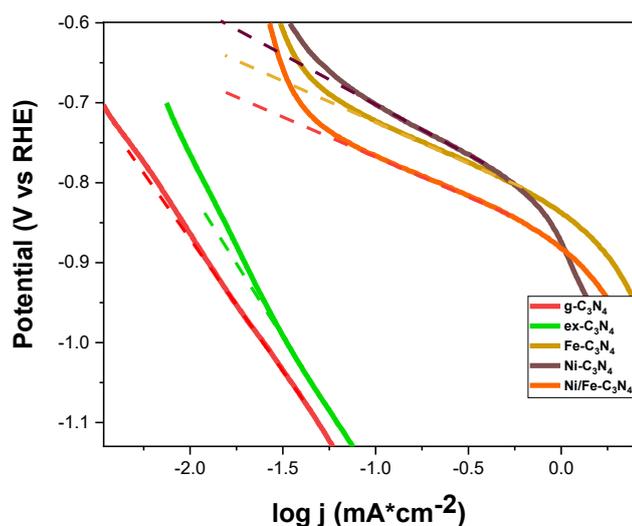


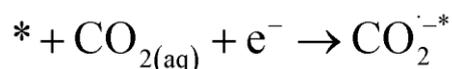
Fig. 4.16 – Plot di Tafel relativi alle LSV acquisite sotto flusso di CO₂.

Tab. 4.3 – Potenziali di onset, correnti raggiunte ad un potenziale di -1.8 V vs SCE e pendenze di Tafel.

	V _{onset} (V vs SCE)	j at -1.8 V vs SCE	b (mV/dec)
g-C ₃ N ₄ Ar	-1.632	-0.084	X
g-C ₃ N ₄ CO ₂	-1.602	-0.118	345
g-C ₃ N ₄ Exf. Ar	-1.601	-0.106	X
g-C ₃ N ₄ Exf. CO ₂	-1.591	-0.152	361
g-C ₃ N ₄ - Fe Ar	-1.482	-5.452	X
g-C ₃ N ₄ - Fe CO ₂	-1.436	-10.496	103.6
g-C ₃ N ₄ - Ni Ar	-1.485	-2.714	X
g-C ₃ N ₄ - Ni CO ₂	-1.387	-6.679	121.7
g-C ₃ N ₄ - Ni/Fe Ar	-1.477	-3.241	X
g-C ₃ N ₄ - Ni/Fe CO ₂	-1.461	-8.788	97.6

I catalizzatori a base di SAC g-C₃N₄ – M mostrano pendenze di Tafel tra 97 e 121 mV/dec, mentre il g-C₃N₄ mostra un valore intorno a 350 mV/dec. Il catalizzatore bimetallico mostra il valore minore indicando comunque una sinergia tra i due metalli.

Lu et Al.^[66, 67] riporta come *rate determining step* (RDS) la formazione dell'intermedio CO₂^{-*} attraverso il trasferimento di un elettrone per pendenze di Tafel b = 118 mV/dec, pertanto, si presuppone che anche nel nostro caso l'RDS sia proprio la formazione di tale intermedio di reazione attraverso la seguente reazione:



Tale valore di pendenza di Tafel viene confermato anche da Lee et Al.^[67], il quale però specifica che step intermedio è comune sia nel caso in cui il prodotto finale sia CO sia nel caso in cui si ottenga lo ione HCOO^- . Zhang et Al.^[65] nel loro studio (precedentemente menzionato) analogo alla configurazione da noi utilizzata (SAC di Ni, Fe e Ni/Fe supportati su MOF a base di carbonio e azoto) ottiene anche valori di pendenza di Tafel paragonabili a quelli ottenuti in questo lavoro, associati anche da loro allo step di formazione dell'intermedio CO_2^- .

Le pendenze di Tafel ottenute ci fanno dunque presupporre che il RDS sia proprio quello proposto benché i valori di b per i campioni g- C_3N_4 -Fe e g- C_3N_4 -Ni/Fe siano più bassi.

Ovviamente per avere un'analisi completa dell'attività di questi materiali sarebbe necessario procedere con un'analisi dei prodotti valutando la concentrazione dei prodotti in fase gas (tramite gas cromatografia) e in fase liquida tramite NMR: purtroppo la durata del tirocinio non ha permesso di procedere con questa analisi ma visto i risultati ottenuti dalle varie caratterizzazioni, si suggerisce di proseguire con lo studio del materiale analizzato in questo lavoro.

4.5 - Bibliografia

1. Ye, S., et al., *A review on g-C₃N₄ for photocatalytic water splitting and CO₂ reduction*. Applied Surface Science, 2015. **358**: p. 15-27.
2. Wen, J., et al., *A review on g-C₃N₄-based photocatalysts*. Applied Surface Science, 2017. **391**: p. 72-123.
3. Liang, J., et al., *A review on g-C₃N₄ incorporated with organics for enhanced photocatalytic water splitting*. Journal of Materials Chemistry A, 2021. **9**(22): p. 12898-12922.
4. Ismael, M., *A review on graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) based nanocomposites: Synthesis, categories, and their application in photocatalysis*. Journal of Alloys and Compounds, 2020. **846**: p. 156446.
5. Alaghmandfard, A. and K. Ghandi, *A Comprehensive Review of Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄)–Metal Oxide-Based Nanocomposites: Potential for Photocatalysis and Sensing*. Nanomaterials, 2022. **12**(2).
6. Chen, Z., et al., *Synthesis and fabrication of g-C₃N₄-based materials and their application in elimination of pollutants*. Science of The Total Environment, 2020. **731**: p. 139054.
7. Zhang, Y., et al., *Research progress on g-C₃N₄-based photocatalysts for organic pollutants degradation in wastewater: From exciton and carrier perspectives*. Ceramics International, 2021. **47**(22): p. 31005-31030.
8. Wang, H., et al., *One-step calcination method for synthesis of mesoporous g-C₃N₄/NiTiO₃ heterostructure photocatalyst with improved visible light photoactivity*. RSC Advances, 2015. **5**(116): p. 95643-95648.
9. Ming, L., et al., *Hydrothermal synthesis of oxidized g-C₃N₄ and its regulation of photocatalytic activity*. Journal of Materials Chemistry A, 2014. **2**(45): p. 19145-19149.
10. Uddin, M.N. and Y.S. Yang, *Sol-gel synthesis of well-crystallized C₃N₄ nanostructures on stainless steel substrates*. Journal of Materials Chemistry, 2009. **19**(19): p. 2909-2911.
11. Montigaud, H., et al., *Solvothermal synthesis of the graphitic form of C₃N₄ as macroscopic sample*. Diamond and Related Materials, 1999. **8**(8): p. 1707-1710.
12. Chubenko, E.B., et al., *Chemical Vapor Deposition of 2D Crystallized g-C₃N₄ Layered Films*. The Journal of Physical Chemistry C, 2022. **126**(9): p. 4710-4714.
13. Xu, Z., et al., *Structure Transition Mechanism of Single-Crystalline Silicon, g-C₃N₄, and Diamond Nanocone Arrays Synthesized by Plasma Sputtering Reaction Deposition*. The Journal of Physical Chemistry C, 2015. **119**(52): p. 29062-29070.
14. Wang, L., et al., *One-step, high-yield synthesis of g-C₃N₄ nanosheets for enhanced visible light photocatalytic activity*. RSC Advances, 2019. **9**(67): p. 39304-39314.
15. Liu, R., et al., *Ag-Modified g-C(3)N(4) Prepared by a One-Step Calcination Method for Enhanced Catalytic Efficiency and Stability*. ACS omega, 2020. **5**(31): p. 19615-19624.
16. Narkbuakaew, T. and P. Sujaridworakun, *Synthesis of Tri-S-Triazine Based g-C₃N₄ Photocatalyst for Cationic Rhodamine B Degradation under Visible Light*. Topics in Catalysis, 2020. **63**(11): p. 1086-1096.
17. Mamba, G. and A.K. Mishra, *Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) nanocomposites: A new and exciting generation of visible light driven photocatalysts for environmental pollution remediation*. Applied Catalysis B: Environmental, 2016. **198**: p. 347-377.
18. Yang, L., et al., *Enhanced photocatalytic activity of g-C₃N₄ 2D nanosheets through thermal exfoliation using dicyandiamide as precursor*. Ceramics International, 2018. **44**(17): p. 20613-20619.

19. Chidhambaram, N. and K. Ravichandran, *Single step transformation of urea into metal-free g-C₃N₄ nanoflakes for visible light photocatalytic applications*. *Materials Letters*, 2017. **207**: p. 44-48.
20. Hong, Y., et al., *A direct one-step synthesis of ultrathin g-C₃N₄ nanosheets from thiourea for boosting solar photocatalytic H₂ evolution*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019. **44**(14): p. 7194-7204.
21. Yan, S.C., Z.S. Li, and Z.G. Zou, *Photodegradation Performance of g-C₃N₄ Fabricated by Directly Heating Melamine*. *Langmuir*, 2009. **25**(17): p. 10397-10401.
22. Jiang, X., et al., *The photocatalytic performance of g-C₃N₄ from melamine hydrochloride for dyes degradation with peroxymonosulfate*. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2017. **336**: p. 54-62.
23. Zhang, Y., et al., *Synthesis and luminescence mechanism of multicolor-emitting g-C₃N₄ nanopowders by low temperature thermal condensation of melamine*. *Sci Rep*, 2013. **3**: p. 1943.
24. Sharma, P., et al., *One-step synthesis of highly reactive g-C₃N₄*. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2021.
25. Suter, T., et al., *Synthesis, Structure and Electronic Properties of Graphitic Carbon Nitride Films*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018. **122**(44): p. 25183-25194.
26. Guo, Y., et al., *A strategy for enhancing the photoactivity of g-C₃N₄-based single-atom catalysts via sulphur doping: a theoretical study*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2021. **23**(11): p. 6632-6640.
27. Zhang, Y., et al., *Synthesis and luminescence mechanism of multicolor-emitting g-C₃N₄ nanopowders by low temperature thermal condensation of melamine*. *Scientific Reports*, 2013. **3**(1): p. 1943.
28. Xu, Y. and S.-P. Gao, *Band gap of C₃N₄ in the GW approximation*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012. **37**(15): p. 11072-11080.
29. Zuluaga, S., et al., *Structural band-gap tuning in g-C₃N₄*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015. **17**(2): p. 957-962.
30. Meng, J., et al., *Facile synthesis of g-C₃N₄ nanosheets loaded with WO₃ nanoparticles with enhanced photocatalytic performance under visible light irradiation*. *RSC Advances*, 2017. **7**(39): p. 24097-24104.
31. Lei, M., et al., *Complete debromination of 2,2',4,4'-tetrabromodiphenyl ether by visible-light photocatalysis on g-C₃N₄ supported Pd*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020. **261**: p. 118236.
32. Wang, Z., et al., *In situ g-C₃N₄ self-sacrificial synthesis of a g-C₃N₄/LaCO₃OH heterostructure with strong interfacial charge transfer and separation for photocatalytic NO removal*. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018. **6**(3): p. 972-981.
33. Shaheer, A.R.M., et al., *Dual role of a g-C₃N₄/carbon intra-Schottky junction in charge carrier generation and separation for efficient solar H₂ production*. *Catalysis Science & Technology*, 2019. **9**(13): p. 3493-3503.
34. Xiao, M., et al., *Solar energy conversion on g-C₃N₄ photocatalyst: Light harvesting, charge separation, and surface kinetics*. *Journal of Energy Chemistry*, 2018. **27**(4): p. 1111-1123.
35. Pawar, R.C., et al., *In situ reduction and exfoliation of g-C₃N₄ nanosheets with copious active sites via a thermal approach for effective water splitting*. *Catalysis Science & Technology*, 2019. **9**(4): p. 1004-1012.
36. Tong, J., et al., *Rapid and high-yield production of g-C₃N₄ nanosheets via chemical exfoliation for photocatalytic H₂ evolution*. *RSC Advances*, 2015. **5**(107): p. 88149-88153.
37. Yuan, Y.-J., et al., *Liquid exfoliation of g-C₃N₄ nanosheets to construct 2D-2D MoS₂/g-C₃N₄ photocatalyst for enhanced photocatalytic H₂ production activity*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019. **246**: p. 120-128.

38. Hang, N.T., S. Zhang, and W. Yang, *Efficient exfoliation of g-C₃N₄ and NO₂ sensing behavior of graphene/g-C₃N₄ nanocomposite*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017. **248**: p. 940-948.
39. Xu, J., et al., *Chemical exfoliation of graphitic carbon nitride for efficient heterogeneous photocatalysis*. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013. **1**(46): p. 14766-14772.
40. Tong, J., et al., *An efficient top-down approach for the fabrication of large-aspect-ratio g-C₃N₄ nanosheets with enhanced photocatalytic activities*. *Phys Chem Chem Phys*, 2015. **17**(36): p. 23532-7.
41. Jiang, H., et al., *Recent Advances in Heteroatom Doped Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄) and g-C₃N₄/Metal Oxide Composite Photocatalysts*. *Current Organic Chemistry*, 2020. **24**(6): p. 673-693.
42. He, X., et al., *One-Pot Exfoliation of Graphitic C₃N₄ Quantum Dots for Blue QLEDs by Methylamine Intercalation*. *Small*, 2019. **15**(44): p. 1902735.
43. Zhang, L., et al., *Ultrasound exfoliation of g-C₃N₄ with assistance of cadmium ions and synthesis of CdS/g-C₃N₄ ultrathin nanosheets with efficient photocatalytic activity*. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2016. **60**: p. 643-650.
44. Zhang, M., et al., *Exfoliation method matters: The microstructure-dependent photoactivity of g-C₃N₄ nanosheets for water purification*. *Journal of Hazardous Materials*, 2022. **424**: p. 127424.
45. Chebanenko, M.I., et al., *Ultrasonic-Assisted Exfoliation of Graphitic Carbon Nitride and its Electrocatalytic Performance in Process of Ethanol Reforming*. *Semiconductors*, 2019. **53**(16): p. 2072-2077.
46. Cometto, C., et al., *Copper single-atoms embedded in 2D graphitic carbon nitride for the CO₂ reduction*. *npj 2D Materials and Applications*, 2021. **5**(1): p. 63.
47. Gao, G., et al., *Single Atom (Pd/Pt) Supported on Graphitic Carbon Nitride as an Efficient Photocatalyst for Visible-Light Reduction of Carbon Dioxide*. *Journal of the American Chemical Society*, 2016. **138**(19): p. 6292-6297.
48. Ren, W., et al., *Isolated Diatomic Ni-Fe Metal–Nitrogen Sites for Synergistic Electroreduction of CO₂*. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019. **58**(21): p. 6972-6976.
49. Li, H.-J., et al., *Preparation of water-dispersible porous g-C₃N₄ with improved photocatalytic activity by chemical oxidation*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015. **17**(5): p. 3309-3315.
50. Zhang, H., et al., *Graphitic carbon nitride nanosheets doped graphene oxide for electrochemical simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid*. *Electrochimica Acta*, 2014. **142**: p. 125-131.
51. Kumar, S., S. Karthikeyan, and A.F. Lee, *g-C₃N₄-Based Nanomaterials for Visible Light-Driven Photocatalysis*. *Catalysts*, 2018. **8**(2).
52. Wojtyła, S. and T. Baran, *Multi-technical study of copper oxide on graphitic carbon nitride and its role in the photocatalytic reactions*. *Nano Select*, 2021. **2**(2): p. 389-397.
53. Fina, F., et al., *Structural Investigation of Graphitic Carbon Nitride via XRD and Neutron Diffraction*. *Chemistry of Materials*, 2015. **27**(7): p. 2612-2618.
54. Yang, S.J., et al., *Easy synthesis of highly nitrogen-enriched graphitic carbon with a high hydrogen storage capacity at room temperature*. *Carbon*, 2009. **47**(6): p. 1585-1591.
55. Chen, Z., et al., *Single-atom heterogeneous catalysts based on distinct carbon nitride scaffolds*. *National Science Review*, 2018. **5**(5): p. 642-652.
56. Kim, J.K., *PEG-assisted Sol-gel Synthesis of Compact Nickel Oxide Hole-Selective Layer with Modified Interfacial Properties for Organic Solar Cells*. *Polymers*, 2019. **11**(1).
57. Bhosale, M.A., et al., *Magnetically separable γ -Fe₂O₃ nanoparticles: An efficient catalyst for acylation of alcohols, phenols, and amines using sonication energy under solvent free condition*. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2015. **404-405**: p. 8-17.

58. Dementjev, A.P., et al., *X-Ray photoelectron spectroscopy reference data for identification of the C₃N₄ phase in carbon–nitrogen films*. *Diamond and Related Materials*, 2000. **9**(11): p. 1904-1907.
59. Shen, C., et al., *Superior adsorption capacity of g-C₃N₄ for heavy metal ions from aqueous solutions*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015. **456**: p. 7-14.
60. Che, W., et al., *Fast Photoelectron Transfer in (Cring)–C₃N₄ Plane Heterostructural Nanosheets for Overall Water Splitting*. *Journal of the American Chemical Society*, 2017. **139**(8): p. 3021-3026.
61. Yang, X., et al., *Facile fabrication of acidified g-C₃N₄/g-C₃N₄ hybrids with enhanced photocatalysis performance under visible light irradiation*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016. **193**: p. 22-35.
62. Zhang, G., et al., *Photoactuation Healing of α -FeOOH@g-C(3) N(4) Catalyst for Efficient and Stable Activation of Persulfate*. *Small*, 2017. **13**(41).
63. Inagaki, M., et al., *Graphitic carbon nitrides (g-C₃N₄) with comparative discussion to carbon materials*. *Carbon*, 2019. **141**: p. 580-607.
64. Srinivasan, P., et al., *Insights into g-C₃N₄ as a chemi-resistive gas sensor for VOCs and humidity – a review of the state of the art and recent advancements*. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021. **9**(17): p. 10612-10651.
65. Zhang, T., et al., *Quasi-double-star nickel and iron active sites for high-efficiency carbon dioxide electroreduction*. *Energy & Environmental Science*, 2021. **14**(9): p. 4847-4857.
66. Lu, Q., et al., *Engineering graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) for catalytic reduction of CO₂ to fuels and chemicals: strategy and mechanism*. *Green Chemistry*, 2021. **23**(15): p. 5394-5428.
67. Lee, C.W., et al., *New challenges of electrokinetic studies in investigating the reaction mechanism of electrochemical CO₂ reduction*. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018. **6**(29): p. 14043-14057.

5 – Giunzioni p-n a base di Cu_2O e $\text{g-C}_3\text{N}_4$

Il Cu_2O , come detto precedentemente, ha all'interno del bandgap i potenziali di ossidazione e riduzione rispettivamente a Cu (II) e Cu (0) , pertanto quando viene illuminato e si producono le coppie elettrone lacuna invece di sfruttare queste cariche per compiere reazioni all'interfaccia le utilizza per i processi di ossidazione e riduzione portando alla fotodegradazione del film sottile^[1]. D'altro canto, il $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ha una elevata velocità di ricombinazione delle cariche, pertanto, quando viene illuminato le cariche foto-generate si ricombinano prima di poter essere utilizzate per le reazioni all'interfaccia^[2-4]. Tali problemi potrebbero essere risolti creando una giunzione p-n dei due materiali (il Cu_2O e un SC di tipo p, il $\text{g-C}_3\text{N}_4$ è un SC di tipo n): infatti secondo quanto riportato in letteratura^[5-7] la posizione dei bordi di banda dei due materiali permette il passaggio degli elettroni foto-generati nel Cu_2O dalla relativa banda di conduzione del Cu_2O alla banda di conduzione del $\text{g-C}_3\text{N}_4$, viceversa le lacune foto-generate nella banda di valenza del $\text{g-C}_3\text{N}_4$ sarebbero spinte a migrare nella banda di valenza del Cu_2O : in tal modo migliora la separazione delle cariche foto-generate risolvendo i problemi esposti precedentemente.

Si procede alla preparazione di giunzioni p-n $\text{Cu}_2\text{O/g-C}_3\text{N}_4 - \text{M}$ (con $\text{M}=\text{Fe, Ni, Fe/Ni}$). Sono molte le pubblicazioni su nanocompositi basati su giunzioni $\text{Cu}_2\text{O/g-C}_3\text{N}_4$ ^[5, 6, 8-10], da cui si trovano vari spunti per la sintesi della nostra giunzione.

Yan et Al.^[5] per la creazione di un nanocomposito $\text{Cu}_2\text{O/g-C}_3\text{N}_4$ utilizza il metodo di Hummer, semplicemente aggiungendo Cu_2O e $\text{g-C}_3\text{N}_4$ in una soluzione acquosa di acido ascorbico e conducendo una reazione a 50° a refluxo.

Zhang et Al.^[6] creano una giunzione p-n $\text{Cu}_2\text{O/g-C}_3\text{N}_4$ su FTO ancorando il nitrato di carbonio sul film di Cu_2O (ottenuto per elettrodeposizione) utilizzando l'elettroforesi.

Ma et Al.^[7] sintetizza una giunzione p-n $\text{Cu}_2\text{O(foam)/g-C}_3\text{N}_4$ per dip-coating, immergendo il Cu_2O in una sospensione acquosa di $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ottenendo un aumento degli elettroni fotogenerati e aumentando la fotostabilità del Cu_2O .

Sima et Al.^[11] utilizza lo spray coater per depositare strati omogenei di g-C₃N₄ ottenendo delle giunzioni TiO₂/g-C₃N₄ con una elevata densità di portatori di carica è una bassa velocità di ricombinazione dei portatori di carica generati.

Tra i vari metodi presenti in letteratura per ottenere la giunzione è stato utilizzato la deposizione per spray coating vista sia la facilità della tecnica e sia la disponibilità di tale strumento in laboratorio.

5.1 – Preparazione delle giunzioni a base di Cu₂O e g-C₃N₄

Le giunzioni sono state ottenute depositando il film di g-C₃N₄, con e senza metalli, per spray coating (con le modalità descritte anche nella sezione 2.4) sui film di Cu₂O preparati mediante elettrodeposizione e caratterizzati nel Capitolo 2.

Nello specifico, una sospensione di g-C₃N₄ in IPA (1 mg/mL) è stata spruzzata sul substrato di Cu₂O riscaldato a 90-100°. In questo modo, si ottiene l'evaporazione del solvente e l'adesione delle specie solide sul substrato. Tale metodo permette di controllare vari parametri della deposizione come la concentrazione del g-C₃N₄ nella sospensione e la quantità di strati depositati, in modo da valutare la quantità di materiale depositato (conoscendo l'area geometrica dell'elettrodo). Inoltre, è possibile ottenere film molto omogenei in quanto lo spruzzo dello spray coater spazza in maniera sistematica tutto il campione in orizzontale e in verticale.

Per valutare infatti quale fosse la quantità di strati ottimale da depositare si è proceduto ad effettuare dei plot Mott Schottky in modo da verificare la formazione della giunzione p-n: si è infatti notato che se lo spessore dello strato di g-C₃N₄ è troppo elevato il plot Mott-Schottky della giunzione non risentirà degli effetti dello strato di Cu₂O sottostante per cui la forma della curva e il potenziale di banda piatta registrato risulta uguale al caso del g-C₃N₄ da solo.

In seguito a varie prove si è scoperto che usando una concentrazione di 1 mg/mL, con una portata di 8 mL/h il risultato migliore si ottiene depositando quattro strati di g-C₃N₄.

Considerando un'area di deposizione di 2.25 cm^2 (FTO $1.5 \text{ cm} \times 1.5 \text{ cm}$), una concentrazione della soluzione pari a 1 mg/mL , una portata di 8 ml/h , una velocità di scan di 0.4 cm/s ed un passo passo di 0.3 cm si ottiene una quantità di materiale depositato di circa $0.42 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ (tale valore è da intendersi sovrastimato e teorico in quanto non sono considerate le perdite dovute agli spruzzi lungo i bordi).

La Fig. 5.1 mostra il plot Mott Schottky ottenuto per il materiale $\text{Cu}_2\text{O/g-C}_3\text{N}_4$ Exf depositato con le modalità descritte precedentemente. Per confronto si mostrano anche i plot Mott Schottky dei film Cu_2O e $\text{g-C}_3\text{N}_4$ Exf da soli. Il film Cu_2O mostra una pendenza negativa caratteristica dei semiconduttori di tipo p, mentre il film di $\text{g-C}_3\text{N}_4$ mostra una pendenza positiva caratteristica dei semiconduttori di tipo n.^[7] Il materiale $\text{Cu}_2\text{O/g-C}_3\text{N}_4$ Exf, invece mostra un plot con una forma triangolare indicativo della formazione della giunzione p-n.

Inoltre, grazie ai plot Mott Schottky è stato possibile ricavare i potenziali di banda piatta per la determinazione della posizione delle bande (incrociando tali valori con i valori dei bandgap ottici ricavati con le misure di assorbimento UV-Vis). Ovviamente per ottenere dei valori quanto più precisi possibili sarebbe necessario valutare la banda di valenza con una misura VB-XPS, ma comunque il valore di potenziale di banda piatta rappresenta una buona approssimazione dei valori di banda di conduzione (nei semiconduttori di tipo n) e della banda di valenza (nei semiconduttori di tipo p) per cui sommando il valore del bandgap ottico è possibile ottenere un'idea del posizionamento delle bande^[12].

Dall'analisi della Fig. 5.1, si ottengono rispettivamente i valori $0,83 \text{ V}$, -1.12 V e $0,49 \text{ V}$ vs RHE per i campioni Cu_2O , $\text{g-C}_3\text{N}_4$ Exf e $\text{Cu}_2\text{O/g-C}_3\text{N}_4$ Exf come potenziali di banda piatta. Gelderman et Al.^[12] suggerisce che il valore della pendenza del Mott Schottky contiene al suo interno anche un termine K_bT/e corrispondente a 25 mV da sottrarre per ottenere il potenziale di banda piatta per cui i valori reali 0.81 V , -1.15 V e 0.47 V vs RHE per i rispettivi campioni.

I risultati ottenuti sono stati confrontati con i valori riportati in letteratura, Liu et Al.^[10] ad esempio, sintetizza una giunzione $\text{Cu}_2\text{O/g-C}_3\text{N}_4$ e propone dei potenziali di banda piatta per i singoli materiali di -0.93 V vs NHE per lo strato di $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (pendenza positiva) confermando il carattere n del $\text{g-C}_3\text{N}_4$ e di 1.13 V vs NHE per il Cu_2O (pendenza negativa) confermando il carattere p del Cu_2O ; Dong et Al.^[13] ottiene un potenziale di banda piatta di -1.02 V vs NHE per

un catalizzatore di g-C₃N₄; Ma et Al.^[7] sintetizza un nanocomposito Cu₂O (foam)/ g-C₃N₄ e propone dei potenziali di banda piatta per la giunzione di 0.8 V vs RHE, per il Cu₂O di 0.64 V vs RHE e per il g-C₃N₄ di -0.58 V vs RHE.

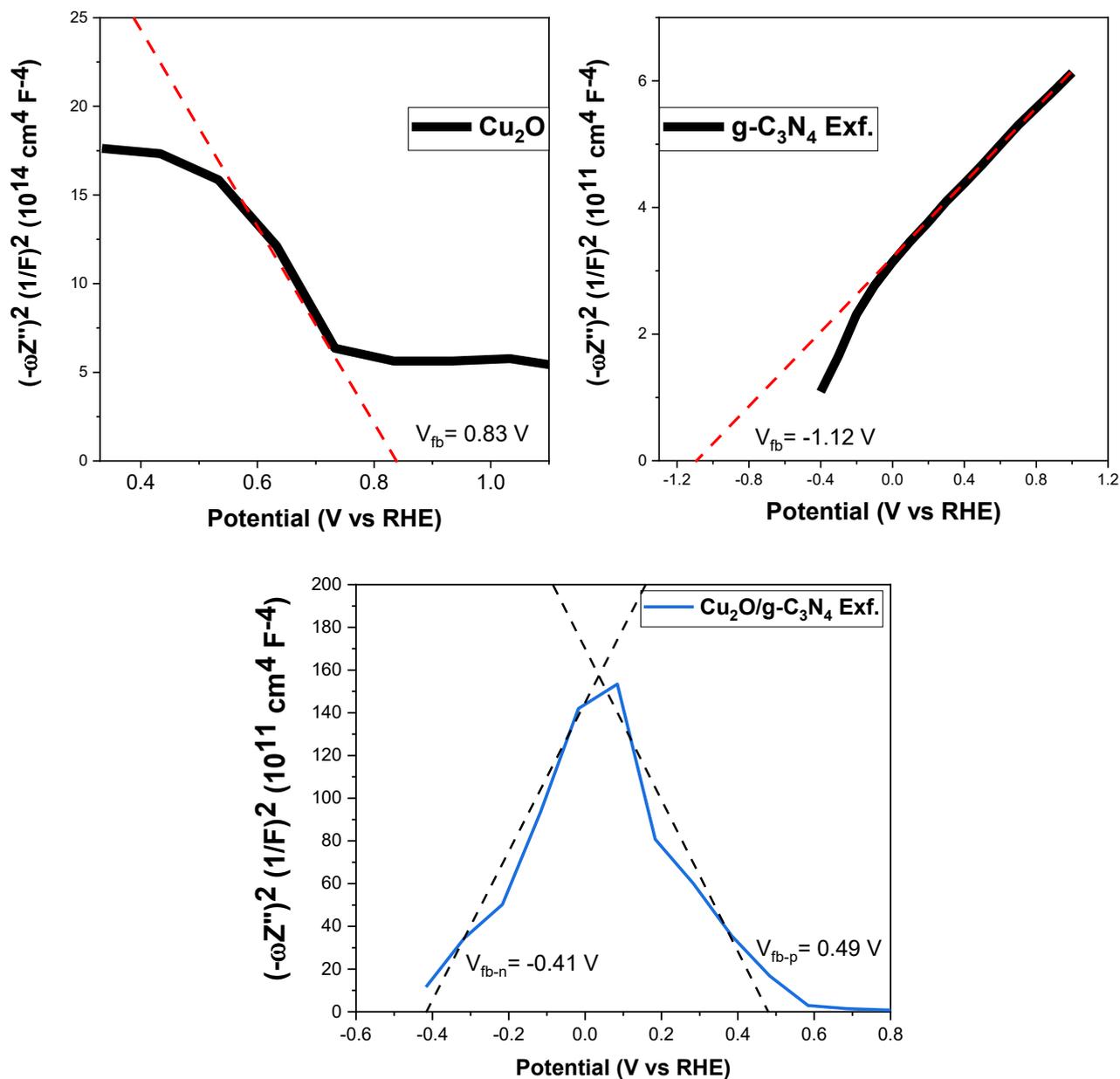


Fig. 5.1 – Mott Schottky plot per Cu₂O, g-C₃N₄ Exf. e Cu₂O/g-C₃N₄ Exf.

Considerando che Cu₂O ha un bandgap pari a 2.4 eV mentre g-C₃N₄ Exf. ha un bandgap di 3.31 eV sono state ottenute le posizioni dei bordi di banda (banda di valenza e banda di conduzione) dei due strati della giunzione mostrati in Fig. 5.2.

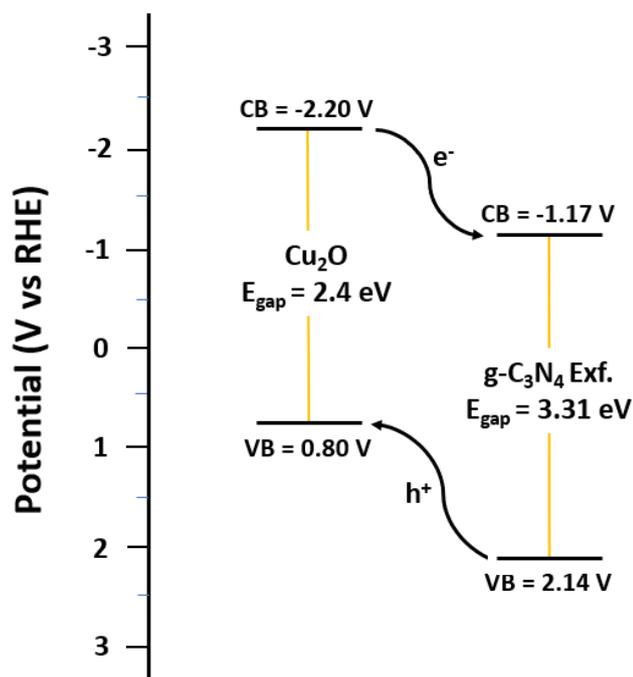


Fig. 5.2 – Posizione delle bande nella giunzione $\text{Cu}_2\text{O}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ Exf.

La posizione dei bordi di banda ottenuti (nonostante i bandgap dei singoli materiali siano un po' alti) dovrebbe consentire la migrazione degli elettroni fotogenerati nel Cu_2O verso la banda di conduzione del $\text{g-C}_3\text{N}_4$, e delle lacune fotogenerate nel $\text{g-C}_3\text{N}_4$ verso la banda di valenza del Cu_2O , garantendo così una buona separazione di carica nella giunzione.

Definito il numero di layer di $\text{g-C}_3\text{N}_4$ - M da spruzzare (con $M = \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Ni/Fe}$), sono state ottenute tre giunzioni con i SAC di $\text{g-C}_3\text{N}_4$:

- $\text{Cu}_2\text{O}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ - Fe
- $\text{Cu}_2\text{O}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ - Ni
- $\text{Cu}_2\text{O}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ - Ni/Fe

Lo strato di Cu_2O dei vari campioni è stato ottenuto come spiegato in Sez. 3.1. I campioni ottenuti sono stati lavati con acqua milli-Q e asciugati sotto flusso di gas inerte.

5.2 – Caratterizzazione elettrochimica delle giunzioni p-n a base di Cu_2O e $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (-M)

I diversi sistemi ottenuti sono stati testati nella reazione di riduzione della CO_2 . Per ogni elettrodo ottenuto è stata valutata la densità di corrente generata sotto irradiazione luminosa con un Led interfacciato al potenziostato e al buio e sotto flusso di N_2 e CO_2 . In tal modo riusciamo a valutare l'aumento della corrente dovuto all'illuminazione e l'aumento di corrente dovuto alla presenza della CO_2 in cella. L'elettrolita usato è KHCO_3 0,5M sotto flusso di N_2 (con pH 8,36) e di CO_2 (con pH 7,23). Prima di ogni misura la cella è stata degasata per 30 min (con N_2 o CO_2).

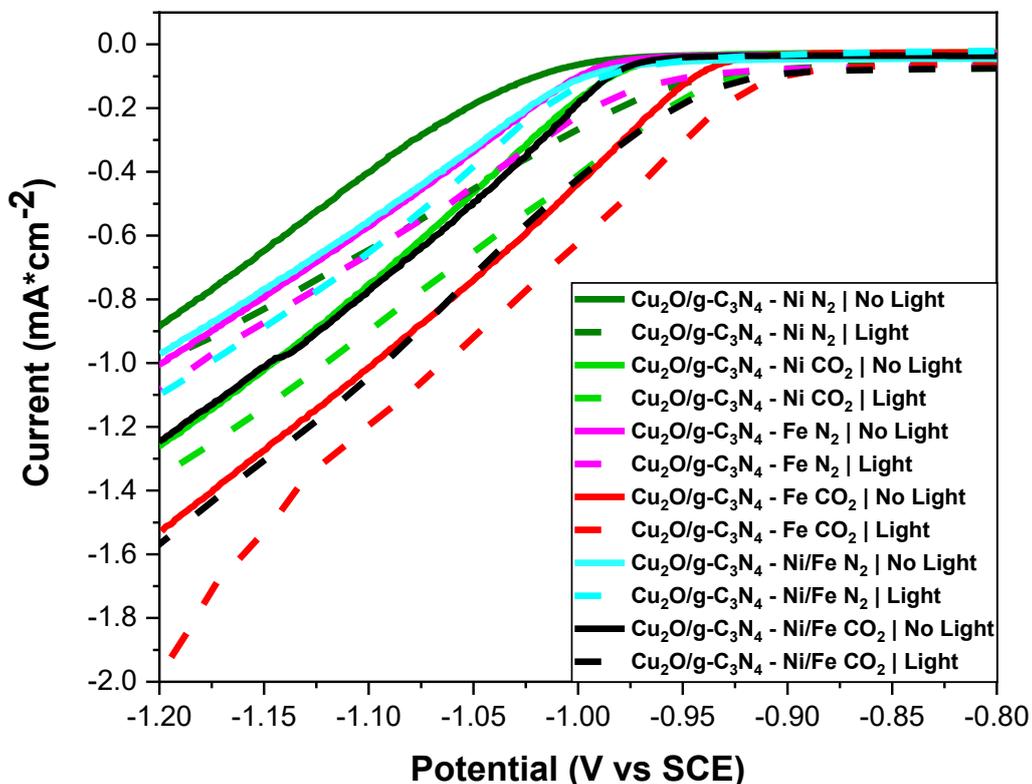


Fig. 5.3 - LSV sotto flusso di N_2 e CO_2 , con luce e senza luce dei vari campioni.

In Fig. 5.3 sono mostrate le LSV ottenute dai vari materiali nelle condizioni definite precedentemente.

In Tab 5.1 e Tab. 5.2 sono tabulati i valori di densità di corrente registrata a -1.2 V vs SCE sotto illuminazione e al buio (e sotto flusso di N_2 o CO_2), per confronto sono inoltre stati inseriti i dati dello stesso esperimento eseguito sul campione Cu_2O da solo. Per tutti i materiali,

confrontando i risultati ottenuti in buio, si osserva un aumento della densità di corrente in presenza di CO₂, confermando l'attività dei diversi sistemi per questa reazione.

Tab. 5.1 – Densità di corrente raggiunta a -1.2V vs SCE nelle varie condizioni (per confronto sono inseriti anche i relativi dati del Cu₂O già mostrati in sez. 2.3).

	j at -1.2 V vs SCE in dark in N ₂ (mA*cm ⁻²)	j at -1.2 V vs SCE in light in N ₂ (mA*cm ⁻²)	j at -1.2 V vs SCE in dark in CO ₂ (mA*cm ⁻²)	j at -1.2 V vs SCE in light in CO ₂ (mA*cm ⁻²)
Cu ₂ O	-0.40	-0.54	-0.49	-0.75
Cu ₂ O /g-C ₃ N ₄ Ni	-0.88	-1.01	-1.25	-1.35
Cu ₂ O /g- C ₃ N ₄ Fe	-1.00	-1.20	-1.53	-1.98
Cu ₂ O /g- C ₃ N ₄ Ni/Fe	-0.97	-1.09	-1.24	-1.57

Tab. 5.2 – Onset del processo di riduzione delle varie curve (per confronto sono inseriti anche i relativi dati del Cu₂O già mostrati in sez. 2.3).

	Onset in dark in N ₂ (V vs SCE)	Onset in light in N ₂ (V vs SCE)	Onset in dark in CO ₂ (V vs SCE)	Onset in light in CO ₂ (V vs SCE)
Cu ₂ O	-1.05	-1.02	-1.06	-0.97
Cu ₂ O /g-C ₃ N ₄ Ni	-1.02	-0.95	-0.97	-0.93
Cu ₂ O /g- C ₃ N ₄ Fe	-0.98	-0.96	-0.93	-0.89
Cu ₂ O /g- C ₃ N ₄ Ni/Fe	-0.99	-0.98	-0.97	-0.93

Nelle misure sotto illuminazione si ottengono in tutti i casi maggiori densità di corrente, confermando la fotoattività dei sistemi.

L'elevato aumento di corrente (registrato in tutte le condizioni di illuminazione e flusso gassoso) tra il film di Cu₂O e le giunzioni Cu₂O/g-C₃N₄ – M suggerisce che la giunzione p-n aumenta effettivamente la fotoattività grazie alla più efficiente separazione di carica.

In Tab. 5.3 si può verificare anche un elevato aumento di densità di corrente (circa due ordini di grandezza) tra le polveri g-C₃N₄ – M e le giunzioni, pertanto, si conclude che effettivamente la giunzione funziona in maniera più efficiente rispetto ai materiali da soli. Come già osservato nella caratterizzazione dei corrispondenti catalizzatori di SAC dispersi in g-C₃N₄, il sistema che mostra la maggiore attività è quello contenente il Fe. Il materiale meno attivo è quello a base di Ni, mentre il sistema bimetallico Ni/Fe mostra un comportamento intermedio.

Tab. 5.3 – Confronto delle densità di corrente a -1.2 V vs SCE (al buio e sotto flusso di CO₂) tra i materiali g-C₃N₄ – M da soli e le relative giunzioni, pendenze di Tafel.

	j at -1.2 (mA*cm ⁻²)	Onset (V vs SCE)	b (mV/dec)
Cu ₂ O/g-C ₃ N ₄ – Fe	-1.53	-0.97	102
Cu ₂ O/g-C ₃ N ₄ - Ni	-1.25	-0.93	123
Cu ₂ O/g-C ₃ N ₄ - Ni/Fe	-1.24	-0.97	92
g-C ₃ N ₄ – Fe	-2.6*10 ⁻²	-1.43	103.6
g-C ₃ N ₄ - Ni	-2.5*10 ⁻²	-1.43	121.7
g-C ₃ N ₄ - Ni/Fe	2.3*10 ⁻²	-1.46	97.6

È da sottolineare che le correnti ottenute con questi sistemi a base di Cu₂O e g-C₃N₄ - M sono maggiori a quelle ottenute con i corrispondenti g-C₃N₄ - M da soli, confermando il miglioramento del comportamento di questi sistemi grazie alla giunzione p-n. Lo stesso risultato positivo si osserva anche nei potenziali di onset.

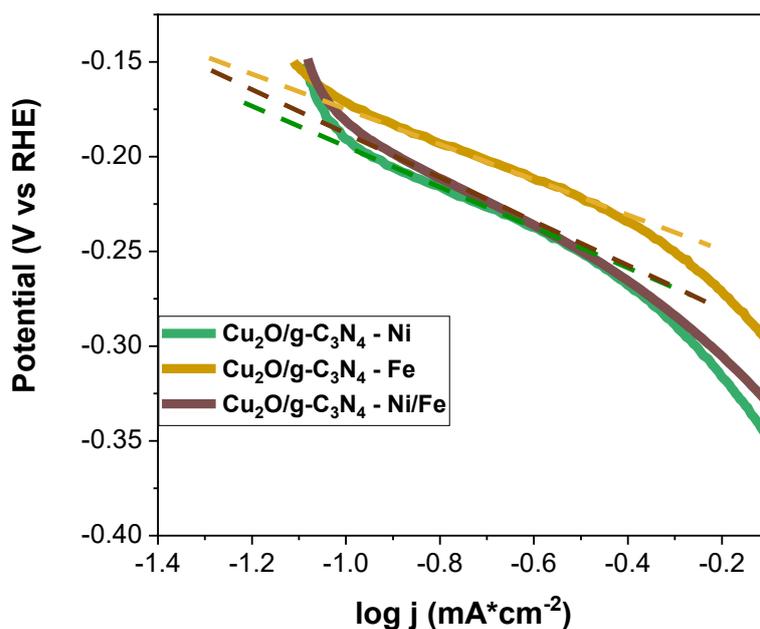
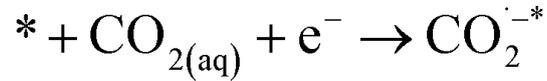


Fig. 5.4 – Plot di Tafel relativi alle LSV acquisite sotto flusso di CO₂ e in luce.

Sono anche stati ricavati i plot di Tafel (in Fig. 5.4) per valutare le reazioni limitanti nel processo di CO₂ RR, e i vari valori ottenuti sono mostrati in Tab 5.3.

Come già riportato nella sezione 4.4, il valore di riferimento di pendenza di Tafel per le reazioni di CO₂ RR è 118 mV/dec, associato alla formazione dell'intermedio di reazione:



Anche in questo caso i valori di pendenza di Tafel ottenuti suggerisco che il RDS sia proprio quello riportato in letteratura^[14, 15] per la formazione dello ione CO₂^{·-}, e osservando il confronto in Tab. 5.3 risultano molto simili a quelli ottenuti dai plot di Tafel per le polveri di g-C₃N₄-M.

Ovviamente anche in questo per avere un'analisi completa dell'attività di questi materiali sarebbe necessario procedere con un'analisi dei prodotti valutando la concentrazione dei prodotti in fase gas (tramite gas cromatografia) e in fase liquida tramite NMR: purtroppo la fine del periodo di tirocinio non ha permesso di eseguire ulteriori analisi ma visto i risultati ottenuti dalle varie caratterizzazioni, si suggerisce di proseguire con lo studio del materiale analizzato in questo lavoro.

5.3 - Bibliografia

1. Wang, D., et al., *Improved propane photooxidation activities upon nano Cu₂O/TiO₂ heterojunction semiconductors at room temperature*. RSC Advances, 2015. **5**(28): p. 22038-22043.
2. Wang, Z., et al., *In situ g-C₃N₄ self-sacrificial synthesis of a g-C₃N₄/LaCO₃OH heterostructure with strong interfacial charge transfer and separation for photocatalytic NO removal*. Journal of Materials Chemistry A, 2018. **6**(3): p. 972-981.
3. Shaheer, A.R.M., et al., *Dual role of a g-C₃N₄/carbon intra-Schottky junction in charge carrier generation and separation for efficient solar H₂ production*. Catalysis Science & Technology, 2019. **9**(13): p. 3493-3503.
4. Xiao, M., et al., *Solar energy conversion on g-C₃N₄ photocatalyst: Light harvesting, charge separation, and surface kinetics*. Journal of Energy Chemistry, 2018. **27**(4): p. 1111-1123.
5. Yan, X., et al., *Enhanced photocatalytic activity of Cu₂O/g-C₃N₄ heterojunction coupled with reduced graphene oxide three-dimensional aerogel photocatalysis*. Materials Research Bulletin, 2017. **96**: p. 18-27.
6. Zhang, S., et al., *Electrodeposition of Cu₂O/g-C₃N₄ heterojunction film on an FTO substrate for enhancing visible light photoelectrochemical water splitting*. Chinese Journal of Catalysis, 2017. **38**(2): p. 365-371.
7. Ma, X., et al., *Hierarchical Cu₂O foam/g-C₃N₄ photocathode for photoelectrochemical hydrogen production*. Applied Surface Science, 2018. **427**: p. 907-916.
8. Peng, B., et al., *Synthesis and characterization of g-C₃N₄/Cu₂O composite catalyst with enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation*. Materials Research Bulletin, 2014. **56**: p. 19-24.
9. Surikanti, G.R., P. Bajaj, and M.V. Sunkara, *g-C₃N₄-Mediated Synthesis of Cu₂O To Obtain Porous Composites with Improved Visible Light Photocatalytic Degradation of Organic Dyes*. ACS Omega, 2019. **4**(17): p. 17301-17316.
10. Liu, H., et al., *Study on the internal electric field in the Cu₂O/g-C₃N₄ p-n heterojunction structure for enhancing visible light photocatalytic activity*. New Journal of Chemistry, 2020. **44**(5): p. 1795-1805.
11. Sima, M., et al., *Graphitic carbon nitride based photoanodes prepared by spray coating method*. International Journal of Hydrogen Energy, 2019. **44**(45): p. 24430-24440.
12. Gelderman, K., L. Lee, and S.W. Donne, *Flat-Band Potential of a Semiconductor: Using the Mott-Schottky Equation*. Journal of Chemical Education, 2007. **84**(4): p. 685.
13. Dong, G., et al., *A fantastic graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) material: Electronic structure, photocatalytic and photoelectronic properties*. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2014. **20**: p. 33-50.
14. Lee, C.W., et al., *New challenges of electrokinetic studies in investigating the reaction mechanism of electrochemical CO₂ reduction*. Journal of Materials Chemistry A, 2018. **6**(29): p. 14043-14057.
15. Lu, Q., et al., *Engineering graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) for catalytic reduction of CO₂ to fuels and chemicals: strategy and mechanism*. Green Chemistry, 2021. **23**(15): p. 5394-5428.

6 - Conclusioni

L'obiettivo di questo progetto di tesi era quello di sviluppare un catalizzatore a singolo atomo utilizzando come supporto una giunzione p-n di ossido di rame (I) e nitruro di carbonio.

Vista la tendenza del Cu_2O a fotodegradare se esposto ad una illuminazione, si è tentato di aumentarne la fotostabilità aggiungendo una piccola quantità di atomi di Zn (II) nel reticolo in quanto è noto in letteratura che il doping cationico con Zn (II) del Cu_2O ne aumenta la fotostabilità. Inizialmente si è cercato di ottenere una co-deposizione a singolo step utilizzando una soluzione per l'elettrodeposizione contenente entrambi i precursori, ma questo sistema è risultato inefficace in quanto non ha portato alla formazione di $\text{Zn}:\text{Cu}_2\text{O}$. Si è dunque tentato di utilizzare una strategia analoga trovata in letteratura che consiste nell'eseguire la co-deposizione di Zn (II) in presenza di NaClO_4 poiché tale additivo permette l'aumento del pH locale all'interfaccia elettrolita-substrato permettendo di ottenere una migliore stabilità della fase Zn (II) in soluzione e quindi di agevolare l'entrata dei suddetti ioni nel reticolo Cu_2O . Tale strategia si è rivelata efficace in quanto è stata verificata la presenza di zinco nel film ottenuto (confermato da XPS e XRD), ciononostante non si è verificato un sostanziale aumento della fotostabilità dell'elettrodo, pertanto vista la difficoltà nell'ottenere film di $\text{Zn}:\text{Cu}_2\text{O}$ si è abbandonata questa strada utilizzando semplicemente film di Cu_2O per la preparazione delle giunzioni.

È stato ottenuto il nitruro di carbonio (bulk) per via termica e caratterizzato verificando la struttura grafitica di tale materiale (analisi XRD). In seguito, il g- C_3N_4 è stato esfoliato per ottenere foglietti 2D (condizione verificata con analisi TEM), sebbene la dimensione di questi non fosse tanto elevata (la scomparsa del picco della periodicità nel piano nei diffrattogrammi XRD è stata attribuita alla riduzione del piano dei fogli).

Sono dunque stati utilizzati questi foglietti per la preparazione di SAC di Ni, Fe e Ni/Fe. La scelta di tali metalli di transizione è stata fatta in funzione dei risultati riportati in letteratura in esperimenti analoghi e del fatto che tali elementi risultano abbondanti e poco costosi.

I SAC metallici sono stati ottenuti attraverso una sintesi a refluxo con i precursori metallici in metanolo. Dalle analisi chimico-fisiche è stato osservato che il processo di caricamento dei singoli atomi metallici non ha portato alla formazione di nanoparticelle di ossidi metallici (confermato da analisi XRD e analisi TEM). Attraverso le analisi XPS, si è verificato che l'aggiunta degli atomi metallici al g-C₃N₄ è avvenuta e che tali metalli vengono coordinati all'interno delle cavità tra le unità eptaziniche dagli atomi di azoto grafiteo esposti nelle cavità.

Si è dunque proceduto alla preparazione delle giunzioni dei vari materiali per spray coating, spruzzando una sospensione di g-C₃N₄ esfoliato (oppure g-C₃N₄ – M, M = Fe, Ni, Ni/Fe) su film sottili di Cu₂O ottenuti per elettrodeposizione su substrati FTO. Il successo della preparazione delle giunzioni p-n è stato verificato tramite misure Mott-Schottky.

Infine, sono state testate le attività catalitiche dei vari materiali nei confronti della reazione di riduzione della CO₂. Dalle analisi svolte risulta che l'attività dei materiali singoli (Cu₂O, g-C₃N₄ e SAC g-C₃N₄ – M) risulta molto blanda (sebbene sia comunque stata verificata l'attività dal confronto tra LSV in N₂ e CO₂) se confrontata con l'attività delle relative giunzioni Cu₂O/g-C₃N₄ – M: risultati ottenuti in termini di densità di corrente raggiunta a determinati potenziali risultano in linea con i risultati di esperimenti analoghi trovati in letteratura e ci permettono di supporre l'effettiva attività dei materiali testati. Sono inoltre stati effettuati test sulla fotoattività delle giunzioni attraverso LSV in condizioni di illuminazione (in CO₂) da cui è risultato che la formazione delle giunzioni p-n permette un buon assorbimento della luce e dal confronto con i risultati in buio si è stabilito che effettivamente si ottiene una diminuzione dei potenziali necessari per indurre reazioni di riduzione della CO₂.

6.1 – Sviluppi futuri

Purtroppo, la fine del periodo di tirocinio non ha permesso di continuare il processo di caratterizzazione di tali materiali che dovrà sicuramente proseguire con un'analisi dei prodotti per verificare verso quale prodotto di reazione di riduzione della CO₂ si abbia selettività e per verificare anche l'efficienza nella conversione da CO₂ al suddetto prodotto. Inoltre, sarebbe necessario confermare la presenza degli atomi metallici nel materiale (sebbene con l'XPS si sia

verificato che in seguito all'aggiunta del metallo si hanno variazioni nella coordinazione) e stabilire l'effettiva coordinazione degli atomi metallici che può essere verificata solo tramite spettroscopia di assorbimento di raggi X, non disponibile nei laboratori dell'Università di Padova. Per concludere, confermato che i metodi sintetici e la struttura del materiale (SAC supportati su giunzione p-n) utilizzati siano promettenti nel catalizzare reazioni di riduzione della CO₂, si potrebbe provare con semiconduttori di tipo p differenti (vista la difficoltà nella stabilizzazione del Cu₂O).