

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE

**TESI DI LAUREA MAGISTRALE IN
INGEGNERIA CHIMICA E DEI PROCESSI INDUSTRIALI**

**SVILUPPO DI ELETTRODI NANOSTRUTTURATI PER
APPLICAZIONI FOTOELETTRICHE**

Relatore: Ing. Monica Giomo

Correlatore: Dott. Francesco Lamberti

Laureando: ALBERTO FINCO

ANNO ACCADEMICO 2011 – 2012

*A chi crede in me...
...e ha fatto sì che ci credessi anch'io.*

Riassunto

Questo lavoro di Tesi consiste nello sviluppo di elettrodi trasparenti assemblati con nanotubi di carbonio a parete singola. Il lavoro si presenta come uno studio delle proprietà di trasferimento di carica di un substrato di FTO (*fluorine tin oxide*) modificato covalentemente. FTO è un semiconduttore ceramico che coniuga conducibilità elettrica e trasparenza, adatto quindi per applicazioni fotoelettrochimiche. La nanostrutturazione dell'elettrodo è stata effettuata attraverso un approccio *bottom-up*, che consiste nel realizzare una struttura molecolare complessa dalla superficie del substrato verso l'alto. Gli elettrodi nanostrutturati sono stati ulteriormente funzionalizzati in due modi per due diverse applicazioni: dapprima con FAD, un coenzima utilizzato nel rilevamento di metaboliti, e quindi con Quantum Dots (QDs), nanoparticelle di ZnO in grado di emettere luce ad una lunghezza d'onda dipendente dal loro diametro, se eccitate. Nello studio è stato considerato l'effetto di diversi parametri operativi: temperatura di carbossilazione dei nanotubi, loro tempo di deposizione sulla superficie elettrodica ed eventuale presenza di uno *spacer* tra superficie dell'elettrodo e nanotubi. In particolare, l'attacco chimico dello *spacer* su FTO risulta innovativo rispetto alla letteratura scientifica a riguardo. Gli elettrodi sviluppati sono stati oggetto di caratterizzazioni elettrochimiche, ottenendo i valori dei parametri caratteristici che quantificano il trasferimento elettronico; le tecniche utilizzate sono la voltammetria ciclica (CV) e la spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS). Le caratterizzazioni chimiche condotte sono la spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS) e la spettroscopia Raman.

Indice

INTRODUZIONE	1
CAPITOLO 1 – Generalità	3
1.1 FTO E ITO COME ELETTRODI.....	3
1.2 NANOTUBI DI CARBONIO	5
1.2.1 Struttura e principali proprietà dei nanotubi di carbonio	5
1.2.2 I principali metodi di sintesi dei nanotubi di carbonio	7
1.2.2.1 Scarica ad arco.....	7
1.2.2.2 CVD (<i>chemical vapor deposition</i>).....	8
1.2.2.3 Vaporizzazione laser	9
1.2.2.4 Elettrolisi	10
1.2.2.5 Sintesi da soluzioni polimeriche	10
1.2.3 Proprietà dei nanotubi di carbonio	10
1.2.4 Applicazioni dei nanotubi di carbonio	11
1.2.4.1 Applicazioni che sfruttano le proprietà meccaniche	11
1.2.4.2 Applicazioni che sfruttano la sensibilità ai campi elettrici	11
1.2.4.3 Applicazioni che sfruttano la conduttività	12
1.2.4.4 Applicazioni che sfruttano la capacità di adsorbimento	12
1.2.4.5 Applicazioni che sfruttano le proprietà ottiche	13
1.2.5 Funzionalizzazione dei nanotubi di carbonio	13
1.3 QUANTUM DOTS E LORO APPLICAZIONI	14
1.4 PRINCIPI DI ELETTROCHIMICA.....	15
1.4.1 Reazioni controllate dal trasporto di materia.....	17
1.4.2 Esperimento a potenziale costante.....	19
1.4.3 Esperimento a scansione di potenziale	20
1.4.4 Doppio strato elettrico.....	20
1.5 TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA	21
1.5.1 Voltammetria ciclica (CV)	22
1.5.2 Spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS)	24
1.5.2.1 Cella di Randles	28
1.6 TECNICA DI CARATTERIZZAZIONE XPS.....	30
1.7 SPETTROSCOPIA RAMAN	32
CAPITOLO 2 – Materiali e metodi	35
2.1 MATERIALI UTILIZZATI.....	35
2.2 SUBSTRATO DEGLI ELETTRODI E SUA PREPARAZIONE	36

2.2.1	Vetrini di FTO	36
2.2.2	Pulizia preliminare del substrato	37
2.2.3	Soluzione piranha basica	37
2.2.4	Plasma UV-ozono	37
2.2.5	Ultrasonicazione	38
2.3	FUNZIONALIZZAZIONE-OSSIDAZIONE DEI NANOTUBI DI CARBONIO	39
2.4	CELLA ELETTROCHIMICA A TRE ELETTRODI	41
2.4.1	Irraggiamento UV dell'elettrodo lavorante	42
2.4.2	Determinazione dell'area elettrodica attiva	43
2.4.3	Fitting e circuiti equivalenti	44
2.4.4	Deconvoluzione dei picchi redox	44
2.5	CARATTERIZZAZIONI CHIMICHE	45
2.5.1	Spettroscopia Raman	45
2.5.2	Spettroscopia XPS	45
CAPITOLO 3 – Risultati e discussioni		47
3.1	PROCEDURA DI ASSEMBLAGGIO DEGLI ELETTRODI NANOSTRUTTURATI	47
3.2	ATTIVAZIONE CHIMICA DELLA SUPERFICIE DI FTO	48
3.3	STUDIO DELLA CINETICA DI DEPOSIZIONE DEI NANOTUBI DI CARBONIO	50
3.3.1	Caratterizzazione chimica dei nanotubi diversamente carbossilati	51
3.3.2	Studio della fase di deposizione dei nanotubi	53
3.4	EFFETTO DELL'AGGIUNTA DI UNO <i>SPACER</i>	57
3.4.1	Attacco chimico dello <i>spacer</i> e relativa caratterizzazione	57
3.4.2	Attacco dei nanotubi su <i>spacer</i> di AMPA	64
3.5	BIOFUNZIONALIZZAZIONE DELL'ELETTRODO CON FAD	67
3.5.1	Deconvoluzione dei picchi di ossidazione	69
3.6	FUNZIONALIZZAZIONE DELL'ELETTRODO CON QUANTUM DOTS	71
3.7	STUDIO DELL'ELETTROLISI DELL'ACQUA E DELLA FOTOCORRENTE	73
3.7.1	Fotocorrente prodotta con <i>spacer</i> di AMPA	73
3.7.2	Fotocorrente prodotta con nanotubi	74
CONCLUSIONI		77
NOMENCLATURA		79
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI		83

Introduzione

Le forti potenzialità delle nanotecnologie hanno spinto a realizzare delle superfici elettrodiche nanostrutturate che trovano applicazione in svariati ambiti, quali la sensoristica, la biosensoristica, la bioelettronica e la fotoelettrochimica.

Per nanostrutturazione si intende la realizzazione di una struttura molecolare complessa sulla superficie dell'elettrodo. A tal proposito, i nanotubi di carbonio rappresentano delle strutture versatili che possono essere usate per costituire un materiale elettrodico (Rivas *et al.*, 2007), con proprietà elettroniche e meccaniche migliori rispetto all'elettrodo di partenza.

Tra le varie applicazioni possibili, la fotoelettrochimica è particolarmente interessante dal punto di vista tecnologico. Essa ha molteplici derivazioni, tra cui la biosensoristica, la fotoelettrolisi dell'acqua, la fotocatalisi ed i dispositivi fotovoltaici. I biosensori fotoelettrochimici, in particolare, rappresentano una delle più promettenti tecniche di rilevazione di metaboliti, grazie alla elevata sensibilità che si può ottenere. Gli elementi fotosensibili nella cella elettrochimica vengono sfruttati in base alla loro capacità di convertire la radiazione luminosa in corrente elettrica. La sfida maggiore in questo senso è quindi massimizzare la resa di conversione, minimizzando eventuali perdite dovute, ad esempio, ad assorbimento da parte del materiale stesso. Una soluzione possibile consiste nell'adozione di un TCO (*transparent conductive oxide*) come substrato elettrodico. Tra i TCOs possibili, la scelta di FTO (*fluorine tin oxide*) permette di coniugare un'elevata conducibilità elettronica, maggiore rispetto ad altri ossidi ceramici come ITO (*indium tin oxide*), ed un'elevata trasparenza. Quest'ultima proprietà si presenta vantaggiosa per molte applicazioni in ambito biologico, dove la trasparenza è richiesta per le caratterizzazioni ottiche di fluorescenza.

Tuttavia, i TCOs in generale sono difficilmente attivabili chimicamente, come documentato da Bermudez *et al.* (2006). L'attacco chimico di molecole semplici, quali gli acidi fosfonici, o di nanotubi di carbonio richiede la presenza di funzioni ossidriliche disponibili sulla superficie. I gruppi ossidrilici disponibili su un ceramico sono molto pochi rispetto al numero totale di difetti d'ossigeno che si possono creare attraverso un trattamento chimico-fisico. In letteratura è documentato l'attacco chimico su ITO di nanotubi di carbonio (Guldi *et al.*, 2006) e di acidi fosfonici (Bardecker *et al.*, 2008). Non sono invece presenti lavori in cui si mostri l'effettivo coupling covalente di molecole semplici su FTO. L'unica evidenza sperimentale è il recente lavoro di Bissett *et al.* (2011) in cui nanotubi di carbonio a parete singola sono stati ancorati verticalmente agli elettrodi funzionalizzati mediante gruppi ossidrilici.

Scopo generale della Tesi è lo studio di elettrodi di FTO opportunamente modificati per massimizzare il trasferimento elettronico (ET, *electron transfer*). Tale esigenza è motivata dal

fatto che, in vista di una possibile applicazione di tali dispositivi nel campo della biosensoristica, è necessario garantire rapidità nella risposta ed elevata sensibilità. Preliminarmente è stata analizzata, tramite caratterizzazioni elettrochimiche ed attraverso l'analisi XPS, la possibilità di effettuare l'attacco di specie chimiche diverse sull'elettrodo di FTO.

La strategia sperimentale prevede la creazione di SAMs (*self-assembled monolayers*) di SWNTs (*single-walled carbon nanotubes*), a diversa lunghezza ed a diversa densità superficiale, e di AMPA (acido amminometilfosfonico) su FTO.

Per analizzare al contempo il grado di nanostrutturazione e l'attitudine alla funzionalizzazione della superficie dell'elettrodo così ottenuto, si è considerato l'attacco di una molecola redox attiva, FAD (un coenzima utilizzato nel rilevamento di metaboliti).

Per verificare che il substrato sia effettivamente utilizzabile per applicazioni fotoniche, il SAM di SWNTs è stato funzionalizzato (selettivamente rispetto a mero FTO) con Quantum Dots (QDs) di ZnO, nanoparticelle di semiconduttori in grado di emettere, se eccitate, luce ad una lunghezza d'onda specifica e dipendente dal loro diametro. Le potenzialità degli elettrodi sono state considerate con riferimento al processo di elettrolisi dell'acqua, anche in presenza di irraggiamento UV.

La letteratura riporta lavori che evidenziano come QDs di diverso diametro possano essere legati ad elementi trasportatori di carica aventi natura carboniosa, come grafene o nanotubi di carbonio (Zhang *et al.*, 2011; Guldi *et al.*, 2006) o come sia possibile ottenere un aumento di efficienza nella conversione fotoelettrica (Zhang *et al.*, 2009).

FTO e TCOs in generale sono stati recentemente utilizzati nella letteratura scientifica (Kim *et al.*, 2012; Xie *et al.*, 2012) come substrati di partenza per lo sviluppo di molteplici sistemi, ad esempio per la produzione di idrogeno. Tuttavia, non risultano presenti in letteratura studi sull'effetto di uno *spacer* di AMPA ancorato a FTO nella produzione di idrogeno molecolare.

La Tesi è strutturata come segue.

Nella prima parte del Capitolo 1 vengono illustrate le caratteristiche e le applicazioni dei materiali principali dello studio: FTO, i nanotubi di carbonio e i QDs. Nella seconda parte invece si presentano i principi di funzionamento delle tecniche di caratterizzazione elettrochimica e chimica utilizzate.

Il Capitolo 2 riporta i materiali e le metodologie utilizzate nella parte sperimentale del lavoro. Nel Capitolo 3 si analizzano i risultati ottenuti. In particolare si riportano i dati ottenuti considerando diverse tecniche di attivazione della superficie di FTO. Viene poi studiata la cinetica di deposizione dei SWNTs e l'effetto di uno *spacer* di AMPA su ET. Si presentano i risultati delle due funzionalizzazioni e dell'effetto delle modifiche chimiche sulla fotoelettrolisi dell'acqua. Infine, una discussione dei risultati ottenuti e delle prospettive di sviluppo conclude la Tesi.

Capitolo 1

Generalità

Questo Capitolo inizia con una descrizione dei materiali costituenti gli elementi principali degli elettrodi nanostrutturati sviluppati nel presente lavoro. Viene introdotto il substrato elettrodico adottato, ossia FTO (*fluorine tin oxide*). Segue una descrizione dei nanotubi di carbonio e dei relativi metodi di sintesi. Vengono brevemente descritte le nanoparticelle Quantum Dots (QDs) e le loro principali applicazioni. In seguito vengono illustrati i principi di funzionamento delle tecniche elettrochimiche adottate. Una breve descrizione dei principi di funzionamento delle caratterizzazioni chimiche utilizzate (XPS e spettroscopia Raman) chiude il Capitolo 1.

1.1 FTO e ITO come elettrodi

Nel campo delle nanotecnologie è sempre più diffusa l'adozione dei cosiddetti TCOs (*transparent conductive oxides*). Tra questi, due semiconduttori ceramici derivati dell'ossido di stagno assumono grande importanza: ITO (*indium tin oxide*) e FTO (*fluorine tin oxide*). In Figura 1.1 si riporta una rappresentazione della struttura tridimensionale di SnO₂ (ossido di stagno), che può poi essere drogato con indio o con fluoro, ottenendo rispettivamente ITO e FTO, che si presentano come soluzioni solide.

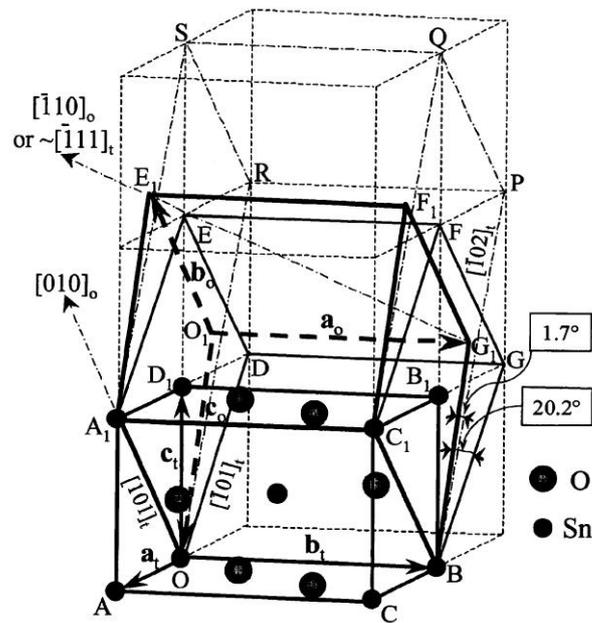


Figura 1.1. Struttura molecolare tridimensionale dell'ossido di stagno SnO_2 . Esso può poi essere drogato con indio, ottenendo ITO, o fluoro, ottenendo FTO (fonte: <http://www.freepatentsonline.com/6940086.html>).

Questi due materiali ceramici godono al contempo di due caratteristiche raramente attribuibili ad un medesimo materiale: la conducibilità elettrica e la trasparenza. Ciò è dovuto alla particolare struttura delle loro bande di valenza e di conduzione. L'elevata trasparenza dei TCOs è dovuta all'alto valore del bandgap elettronico, maggiore di 3 eV, corrispondente all'energia di un fotone di luce blu (400 nm). Pertanto i fotoni visibili, avendo un'energia compresa tra 2 e 3 eV, non sono in grado di eccitare gli elettroni del materiale dalla banda di valenza a quella di conduzione, venendo quindi trasmessi attraverso il materiale stesso. D'altro canto, gli elettroni promossi dal livello dei donori alla banda di conduzione (per un TCO tipo-*n*) garantiscono una conducibilità apprezzabile. In FTO il fluoro è responsabile della creazione di un livello di donori. In ITO invece la conducibilità elettronica è garantita dalla presenza di vacanze di atomi di ossigeno nel reticolo cristallino.

L'uso di ITO in ambito sensoristico ed ottico è largamente documentato in letteratura, per esempio nei lavori di Guldi *et al.* (2006), Habich *et al.* (2011) e Zhang *et al.* (2011).

FTO rappresenta invece un materiale d'avanguardia nelle applicazioni di cui sopra. Questo ossido risulta ideale in moltissimi settori ed applicazioni quali l'opto-elettronica, i display touch-screen e gli apparecchi fotovoltaici; tra questi ultimi, soprattutto le celle solari e le celle fotoelettrochimiche (PECs, *photoelectrochemical cells*). FTO rappresenta un materiale promettente grazie alla stabilità alle condizioni atmosferiche, all'inerzia chimica, alla resistenza meccanica e termica, all'elevata resistenza all'abrasione fisica ed al minor costo rispetto a ITO (l'indio è infatti un elemento relativamente raro e la sua estrazione è costosa).

Sono inoltre assenti problemi connessi con la diffusione dell'indio all'interno di strati polimerici usualmente accoppiati (per esempio nei LEDs) con il materiale ceramico.

Sono soprattutto la trasmittanza e la conducibilità maggiori di quelle di ITO a rendere FTO un materiale particolarmente vantaggioso. È significativo che un elettrodo di FTO fornisca ad un certo potenziale una corrente maggiore rispetto a ITO, a parità di tutte le altre condizioni (Andersson *et al.*, 1998).

Un'ulteriore proprietà rende FTO un substrato più promettente dal punto di vista elettrochimico rispetto a ITO. La conducibilità di ITO deriva dalla presenza di vacanze di ossigeno, dovute allo sbilanciamento della carica positiva all'interno del reticolo in seguito al drogaggio dell'ossido di stagno nativo con ioni In^{3+} : quando ITO viene polarizzato negativamente, i cationi al suo interno vengono ridotti ed in presenza di un buffer ad elevato contenuto salino (come PBS) possono essere rimpiazzati da altri cationi metallici privi di strutture elettroniche in grado di garantire la conducibilità dell'elettrodo. Con FTO invece ciò non accade, in quanto gli atomi di fluoro sono difficilmente ossidabili se non in condizioni estreme¹, garantendo a FTO una finestra di operatività elettrochimica molto più ampia rispetto a ITO.

Inoltre, FTO risulta un materiale particolarmente vantaggioso non solo per l'elevata conducibilità e trasparenza ma anche per la sua inerzia chimica che consente, dove necessario (ad esempio in fase di pulizia), di trattarlo con composti potenzialmente aggressivi (acidi, basi, ecc.).

La morfologia più controllabile, assieme alla maggior semplicità di produzione, completano il quadro dei vantaggi di FTO per le applicazioni sopra riportate.

Nel presente lavoro di Tesi è stata esaminata la possibilità di sviluppare degli elettrodi nanostrutturati costituiti da un substrato di FTO.

1.2 Nanotubi di carbonio

In questa parte vengono inizialmente introdotti i nanotubi di carbonio, descrivendone la struttura chimica e l'importanza per applicazioni tecnico-scientifiche. Successivamente vengono accennati i principali metodi di sintesi e descritte le proprietà di queste strutture. Si conclude con una panoramica sulle tecniche di funzionalizzazione-ossidazione, che verranno poi descritte ampiamente nel Capitolo 2.

1.2.1 Struttura e principali proprietà dei nanotubi di carbonio

La scoperta fortuita dei nanotubi di carbonio a parete multipla (MWNTs, *multiwalled carbon nanotubes*) risale al 1991 ed è attribuita a Iijima, il quale notò la presenza di queste strutture

¹ Il potenziale standard di ossidazione per il fluoro è pari a -2.85 V.

tubolari tra i prodotti secondari nella produzione di fullereni. Nel 1993 vennero invece scoperti i nanotubi di carbonio a parete singola (SWNTs, *single walled nanotubes*). Questi materiali godono di un crescente interesse in virtù delle loro uniche proprietà strutturali, meccaniche ed elettriche: l'elevata stabilità chimica e termica, assieme all'eccellente flessibilità strutturale, fanno sì che possano essere piegati, compressi o deformati in varie forme, ottenendo risposte sfruttabili in molteplici applicazioni; sono inoltre in grado di trasportare (nel senso della lunghezza del tubo) correnti anche elevate senza surriscaldarsi, secondo il principio della conduzione balistica. In particolare, le proprietà elettroniche e la possibilità di funzionalizzarli opportunamente li rendono sfruttabili come elementi sensibili all'interno di sensori elettrochimici, ottenendo dispositivi con elevata sensibilità e specificità. Per una puntuale descrizione delle proprietà dei nanotubi si rimanda a §1.2.3.

La struttura dei nanotubi di carbonio consiste in un avvolgimento di uno o più fogli piani di grafene (rispettivamente per SWNTs e MWNTs), secondo un arrangiamento a nido d'ape. L'elevatissimo rapporto altezza/diametro che li caratterizza, dell'ordine di 10^4 , li rende delle strutture praticamente monodimensionali. Ciascuna struttura, a forma d'ago, comprende dei tubi coassiali di fogli grafiteici, o di grafene, le cui estremità sono chiuse da cupole emisferiche simili ai fullereni, come si può notare in Figura 1.2. I nanotubi quindi, così come la grafite ed i fullereni, rappresentano una particolare forma allotropica del carbonio.

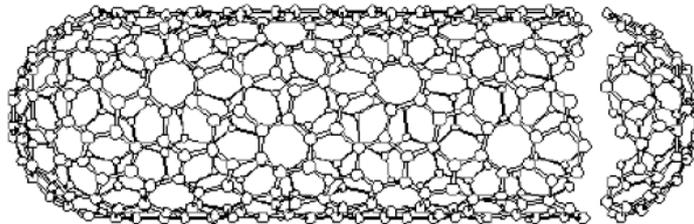


Figura 1.2. Nanotubo di carbonio a parete singola (SWNT), costituito da un unico avvolgimento con alle estremità due cupole emisferiche fullereniche.

Le principali strutture con cui si presentano i nanotubi sono:

- struttura *armchair*, in cui le maglie della rete sono disposte con due lati degli esagoni perpendicolari all'asse tubolare;
- struttura a *zig-zag*, in cui le maglie della rete sono disposte con due lati degli esagoni paralleli all'asse tubolare;
- struttura *chirale*, in cui i lati degli esagoni sono progressivamente sfalsati, definendo un andamento a spirale.

Le tre strutture descritte sono rappresentate in Figura 1.3.

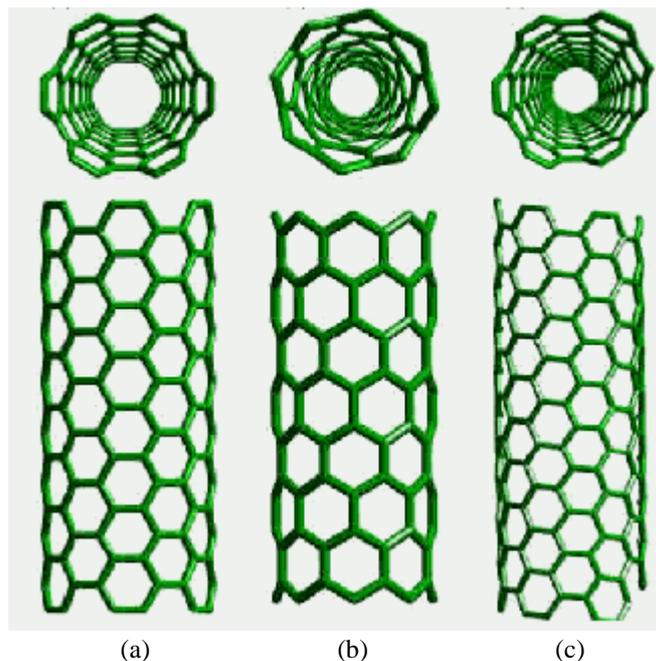


Figura 1.3. (a) *Nanotubo armchair*; (b) *nanotubo zig-zag*; (c) *nanotubo chirale*.

Il diametro di un nanotubo può variare da un minimo di 0.7 nm ad un massimo di 10 nm; tuttavia, nella stragrande maggioranza dei casi, il diametro è inferiore a 2 nm.

Oltre al diametro, ciascun nanotubo è caratterizzato da un “vettore chirale” od “elicità”, che consiste nella direzione di arrotolamento del foglio grafítico rispetto all’asse tubolare.

1.2.2 I principali metodi di sintesi dei nanotubi di carbonio

I nanotubi di carbonio vengono prodotti per sintesi, attraverso cinque processi principali, di seguito descritti: scarica ad arco, CVD (*chemical vapor deposition*), vaporizzazione laser, elettrolisi e sintesi da soluzioni polimeriche. Altri processi possibili sono HiPCO (*high-pressure carbon monoxide*) e CoMoCAT (dal nome del catalizzatore utilizzato nel processo).

1.2.2.1 Scarica ad arco

La scarica ad arco fu storicamente il primo metodo di produzione dei nanotubi di carbonio ed è simile al metodo di sintesi dei fullereni, grazie al quale Iijima osservò i MWNTs come sottoprodotti. In seguito lo stesso Autore sviluppò il metodo di sintesi specifico per la produzione di SWNTs, consistente appunto in una scarica ad arco tra due elettrodi di grafite: tra essi viene applicata una differenza di potenziale di circa 20 V. Uno dei due elettrodi è in parte riempito con un metallo (cobalto, ferro o nichel) avente la funzione di catalizzatore per la sintesi. La camera di reazione viene riempita facendo fluire un gas inerte (elio o argon, con pressione prossima a 500 torr) ed i due elettrodi vengono avvicinati fino all’instaurarsi di una carica elettrica di circa 200 A. La temperatura raggiunge i 4000 °C, permettendo la sublimazione di una parte del carbonio costituente l’anodo, la quale forma una specie di

ragnatela. La camera di reazione è generalmente raffreddata ad acqua. Si ottiene una quantità ampia di morfologie carboniose e, a seconda delle condizioni operative adottate (corrente, atmosfera inerte, quantità e tipo di catalizzatore), è possibile spingere la reazione verso i prodotti desiderati. In Figura 1.4 è riportato uno schema dell'impianto descritto per tale sintesi.

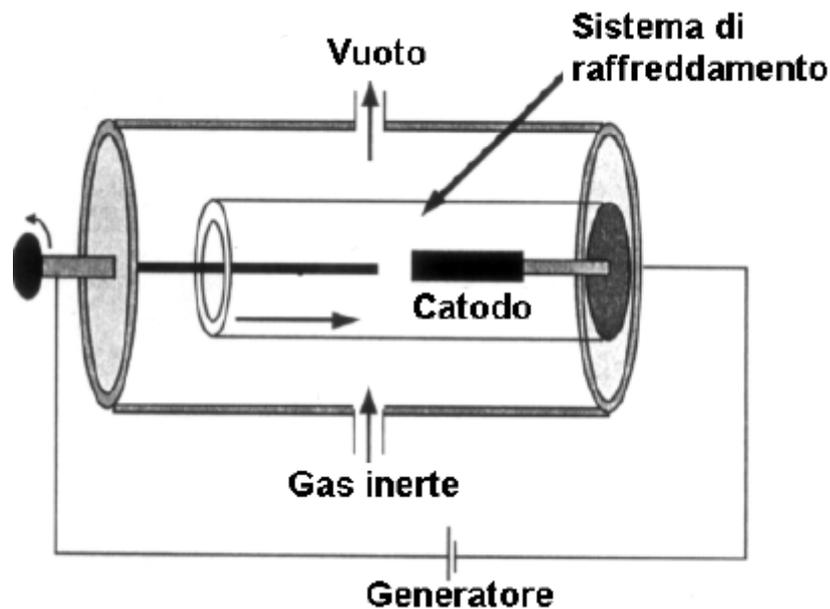


Figura 1.4. Schema dell'impianto per la sintesi di nanotubi di carbonio tramite scarica ad arco tra elettrodi di grafite (fonte: http://lem.ch.unito.it/didattica/infochimica/2006_Nanotubi/sintesi.html#3).

La scarica ad arco è senza dubbio il metodo più diffuso per la produzione sia di MWNTs che di SWNTs; tuttavia, i nanotubi così prodotti non sono mai puri ma mescolati con altre forme carboniose (grafite, fullereni, ecc.).

1.2.2.2 CVD (chemical vapor deposition)

Il CVD (*chemical vapor deposition*) è, attualmente, il solo metodo semi-continuo per la produzione su larga scala di nanotubi di elevata purezza e quindi quello di maggior interesse a livello industriale. Consiste nell'espore ad alte temperature una goccia di metallo liquido ad una fonte di carbonio. Il carbonio si scioglie su una faccia della goccia e precipita sull'altra faccia, generando un tubo grafítico circolare, il cui diametro dipende dalla dimensione della goccia stessa. Ha così luogo un allineamento di MWNTs sulle pareti del reattore, il quale è in genere di quarzo.

La crescita dei MWNTs è quasi istantanea e la lunghezza raggiunta è tipicamente prossima a 50 nm. I nanotubi così prodotti sono di taglia più eterogenea rispetto a quelli prodotti mediante arco elettrico o laser e sono del tipo a parete multipla, tuttavia, in determinate condizioni, si possono ottenere anche SWNTs.

Tipici catalizzatori metallici per questo processo sono il ferro, il nichel ed il cobalto. Il vantaggio maggiore di questa tecnica di sintesi consiste nell'elevata purezza dei prodotti ottenuti. Le temperature in gioco sono, tuttavia, significativamente più basse rispetto ad altre tecniche (laser, scarica ad arco) ed i nanotubi ottenuti tendono quindi ad essere caratterizzati da strutture di grafene meno definite.

1.2.2.3 Vaporizzazione laser

Anche la vaporizzazione laser, così come il metodo della scarica ad arco, è un metodo di sintesi nato come estensione di un processo per la produzione di fullerene. I primi esperimenti erano infatti volti allo sviluppo di un metodo di sintesi di metallo-fullerene.

La vaporizzazione laser è una potente tecnica di sintesi di nanotubi, che prevede di vaporizzare un pezzo di grafite in seguito ad irraggiamento laser in atmosfera inerte: il carbonio viene vaporizzato dalla superficie di un disco solido di grafite in un flusso ad alta densità di elio o argon, utilizzando un laser pulsato. In Figura 1.5 è riportato uno schema dell'impianto descritto.

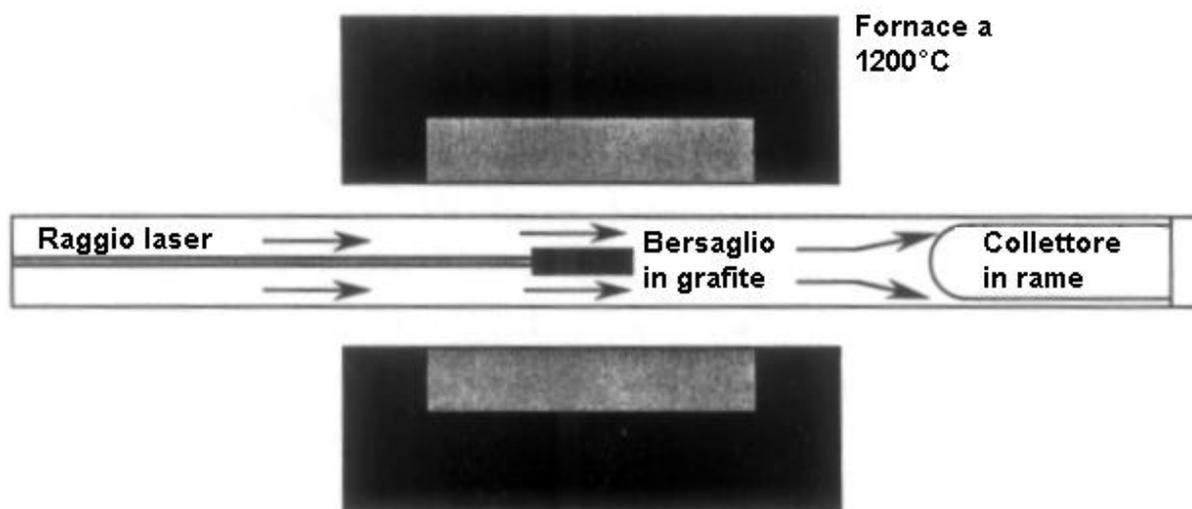


Figura 1.5. Schema di impianto per la sintesi di nanotubi di carbonio tramite vaporizzazione laser (fonte: http://lem.ch.unito.it/didattica/infochimica/2006_Nanotubi/sintesi.html#3).

Si ottengono percentuali più elevate e più pure di nanotubi rispetto alla sintesi tramite arco elettrico. Il materiale principalmente prodotto è denso, aderisce alle pareti delle varie camere ed è costituito da una frazione elevata di SWNTs. Tuttavia, così come nella sintesi via scarica ad arco, è possibile ottenere anche MWNTs.

1.2.2.4 Elettrolisi

La sintesi di nanotubi via elettrolisi prevede di instaurare una corrente elettrica in un sale ionico fuso tra elettrodi di grafite; durante la reazione il catodo si consuma. I nanotubi ottenuti possiedono un'ampia gamma di morfologie, tra cui conformazioni a spirale e ad anello.

1.2.2.5 Sintesi da soluzioni polimeriche

È possibile sintetizzare nanotubi di carbonio anche a partire da polimeri formati principalmente da carbonio, in quanto i legami tra carbonio ed altri elementi possono essere rimossi mediante semplice trattamento termico.

Come polimero si utilizza generalmente quello ottenuto in seguito a poliesterificazione tra acido citrico e glicole etilenico. I campioni ottenuti con questo metodo contengono MWNTs con diametri compresi tra 5 e 20 nm.

1.2.3 Proprietà dei nanotubi di carbonio

I nanotubi a base di carbonio rappresentano dei materiali unici proprio grazie alle loro proprietà fisiche e chimiche, di seguito descritte:

- *proprietà meccaniche*: i nanotubi sono fra i materiali più resistenti e duri, in grado di dar luogo a rigide bacchette elastiche di densità molto bassa (grazie all'elevata porosità che li caratterizza), con parametri meccanici (quali forza tensile e modulo di Young) tali da renderli dei candidati ideali per materiali compositi ad elevate prestazioni. Rispetto ai SWNTs, i MWNTs presentano migliori proprietà meccaniche. Sui fogli grafiteici possono essere presenti difetti puntuali, rimovibili mediante trattamento termico ad alta temperatura. Tuttavia i difetti possono concentrarsi, dando luogo ad una riduzione del modulo elastico e della forza tensile anche di diversi ordini di grandezza;
- *proprietà elettriche*: nonostante l'affinità, in termini di struttura, ad un foglio di grafite, che è un semiconduttore, i SWNTs possono presentare comportamento metallico o semiconduttore a seconda del modo in cui il foglio grafiteico è arrotolato. Tutti i SWNTs *armchair* hanno comportamento metallico; gli altri invece sono semiconduttori con un bandgap inversamente proporzionale al diametro. In virtù della loro struttura, il trasporto elettronico nei SWNTs e nei MWNTs ha luogo nel senso della lunghezza del tubo, per cui sono in grado di trasportare correnti elevate senza surriscaldarsi, secondo il fenomeno della conduzione balistica;
- *proprietà termiche*: per caratterizzare il comportamento termico dei nanotubi si fa riferimento al calore specifico ed alla conduttività termica, definiti in riferimento alla dimensione longitudinale. Per tale motivo i nanotubi sono dei buoni conduttori termici se

considerati nel senso della lunghezza e dei buoni isolanti se considerati trasversalmente all'asse del tubo.

Nei MWNTs, ogni singolo foglio grafítico mantiene le proprie caratteristiche e di conseguenza non è banale prevedere il comportamento risultante complessivo; inoltre i MWNTs contengono generalmente un maggior numero di difetti e questo ne limita le possibilità d'impiego.

1.2.4 Applicazioni dei nanotubi di carbonio

Come già precisato, i nanotubi a base di carbonio rappresentano dei materiali estremamente interessanti per diversi tipi di applicazioni, soprattutto in ambito elettrochimico: da questo punto di vista, infatti, i nanotubi sono in grado di facilitare processi di trasferimento elettronico (ET, *electron transfer*) tra diversi substrati ed essere quindi usati come “mediatori” tra una specie redox ed un elettrodo; in questo senso si parla di nanotubi “agganciati agli elettrodi”, elettrodi che possono anche, come in questo lavoro di Tesi, essere trasparenti (Bissett e Shapter, 2010).

È bene precisare che il meccanismo di trasporto degli elettroni attraverso il nanotubo non è ancora pienamente compreso.

Si riportano di seguito le diverse applicazioni possibili, a seconda del tipo di proprietà sfruttate.

1.2.4.1 Applicazioni che sfruttano le proprietà meccaniche

La resistenza meccanica di un manufatto dipende da numerosi fattori, tra i quali la forza dei legami atomo-atomo del materiale costruttivo e l'assenza di difetti strutturali nel reticolo cristallino. Per portare a rottura un nanotubo privo di difetti occorre quindi rompere tutti i legami covalenti carbonio-carbonio che lo compongono: essendo questi i legami più forti conosciuti in natura, di conseguenza i nanotubi hanno una resistenza meccanica elevatissima. L'inserimento di nanotubi in un materiale, ad esempio polimerico, è potenzialmente in grado di aumentarne la resistenza, a condizione però di disperdere uniformemente i nanotubi nella matrice, di generare una buona adesione nanotubo-matrice in modo da trasmettere efficacemente lo sforzo, di evitare lo scorrimento dei tubi concentrici nei MWNTs e dei fasci di nanotubi.

1.2.4.2 Applicazioni che sfruttano la sensibilità ai campi elettrici

I nanotubi possono essere trattati in modo da diventare estremamente sensibili alla presenza di intensi campi elettrici: la reazione dei nanotubi è di piegarsi per poi riprendere la forma originale non appena il campo elettrico viene interrotto, senza subire danneggiamenti. Applicando invece un campo elettrico oscillante, i nanotubi vibrano e, controllando

attentamente la frequenza di oscillazione, è possibile portarli a risonanza. Le sperimentazioni in tal senso hanno dimostrato che ogni nanotubo ha una precisa frequenza di risonanza, dipendente dalla lunghezza, dal diametro e dalla morfologia. Tale proprietà può essere sfruttata per la messa a punto di dispositivi con caratteristiche controllate.

1.2.4.3 Applicazioni che sfruttano la conduttività

Le proprietà conduttive dei nanotubi possono essere modulate “drogando” gli stessi. La dispersione di basse concentrazioni di MWNTs in matrici polimeriche genera una sostanziale diminuzione della resistività elettrica superficiale ed un aumento della conducibilità. Ciò ha una notevole valenza pratica se si considera che i polimeri usati nella produzione di componenti elettronici sono isolanti e si possono instaurare degli accumuli di carica con possibili danni dovuti alla carica elettrostatica.

L’aggiunta di nanotubi di carbonio permette di ottenere polimeri ad elevata conduttività senza modificare le altre proprietà, preservando addirittura la degradazione di caratteristiche quali le proprietà meccaniche e la bassa viscosità del polimero allo stato fuso. Le buone proprietà elettriche e la forma allungata rendono i nanotubi degli emettitori di elettroni quasi ideali. È noto che è possibile, secondo un fenomeno detto emissione per effetto di campo, estrarre elettroni da un conduttore sottoponendolo ad una differenza di potenziale sufficientemente elevata; tale processo di emissione dipende anche dalla forma del materiale, in particolare oggetti appuntiti o rugosi emettono più facilmente grazie all’intensificazione locale del campo elettrico di estrazione nelle vicinanze di una punta.

Le applicazioni di materiali emettitori per effetto di campo sono vastissime e spaziano dalla realizzazione di schermi piatti (soppiantando i tubi catodici) a quella di componenti elettronici, interruttori, microscopi elettronici, lampade a fluorescenza.

Le proprietà di ET di questi materiali sono inoltre sfruttabili nella biosensoristica elettrochimica, come documentato nel lavoro di Yao e Shiu (2007).

I nanotubi rappresentano dei materiali vantaggiosi per applicazioni elettrochimiche a condizione che siano assemblati in forma di *forest* allineata e non di *random deposition*. La conducibilità elettrica dei nanotubi è infatti riferita alla direzione longitudinale degli stessi e non a quella trasversale.

1.2.4.4 Applicazioni che sfruttano la capacità di adsorbimento

I nanotubi a base di carbonio sono caratterizzati da un elevato rapporto superficie/volume: in virtù di ciò possono essere sfruttati per l’adsorbimento di liquidi e di gas per le applicazioni in sensori di umidità.

1.2.4.5 Applicazioni che sfruttano le proprietà ottiche

Le specifiche proprietà elettroniche dei SWNTs (dovute principalmente all'elevato grado di ibridizzazione sp^2) possono essere sfruttate per generare una corrente in risposta alla luce (Bissett e Shapter, 2010). Per questo i nanotubi godono di crescente interesse in applicazioni quali le celle solari, i sensori e biosensori fotoelettrochimici, la sintesi di idrogeno via elettrolisi dell'acqua, ecc.

I nanotubi di carbonio possono quindi essere sfruttati quali elementi fotoattivi. La risposta alla luce dei nanotubi fu pubblicata per la prima volta nel 1999 (Zhang e Iijima) e da allora viene largamente indagata la generazione di fotocorrente. Infatti, la densità degli stati elettronici (DOS, *density of states*) caratteristica dei nanotubi permette la generazione di vacanze elettroniche (*electron-hole generation*) quando essi vengono esposti alla luce. La sfida in questo senso consiste nel catturare e sfruttare la coppia elettronica formata grazie all'irraggiamento. In particolare, la distribuzione spaziale dei nanotubi ed il loro allineamento sono cruciali per evitare la ricombinazione delle vacanze elettroniche (*electron-hole recombination*) ed aumentare così la fotocorrente prodotta.

Per queste applicazioni è fondamentale che i nanotubi siano agganciati su un substrato trasparente come ITO o FTO, andando così a costituire un OTE (*optically transparent electrode*). L'attacco di nanotubi su elettrodi lavoranti otticamente trasparenti è documentato in Bissett e Shapter (2010).

1.2.5 Funzionalizzazione dei nanotubi di carbonio

I nanotubi di carbonio sono caratterizzati, alle estremità, da una curvatura della struttura grafenica, la quale introduce una piramidalizzazione degli angoli di legame ed un disallineamento degli orbitali π . Tale caratteristica rende i nanotubi più reattivi rispetto ad un semplice foglio grafenico. La chimica dei nanotubi è infatti riconducibile a due distinti contributi: quella che interessa le pareti e quella che avviene alle due estremità, più reattive rispetto alla superficie laterale, a causa della piramidalizzazione di cui sopra.

Il metodo più diffuso di funzionalizzazione covalente dei nanotubi coinvolge reazioni con gruppi carbossilici, generalmente introdotti mediante ossidazione con acidi forti; in seguito a tale trattamento, i gruppi carbossilici vengono a trovarsi prevalentemente alle estremità del nanotubo, nelle sue zone più reattive od in corrispondenza di difetti, più che sulle pareti laterali.

La funzionalizzazione di SWNTs alle pareti si ottiene con altri metodi, quali la cicloaddizione di nitreni e l'arilazione con sali di diazonio.

Il metodo di funzionalizzazione delle estremità fullereniche adottato in questo lavoro di Tesi è l'ossidazione con acidi forti (acido solforico ed acido nitrico), descritta nel Capitolo 2.

1.3 Quantum Dots e loro applicazioni

I Quantum Dots (QDs) sono delle nanoparticelle di un materiale semiconduttore, in genere calcogenidi o metalli, il cui diametro è compreso tra 2 e 10 nm. In virtù delle loro ridottissime dimensioni, i QDs esibiscono proprietà ottiche ed elettriche uniche. La proprietà più evidente consiste nell'emissione di fotoni in conseguenza di un'eccitazione. L'eccitazione con luce visibile o UV fa sì che gli elettroni della banda di valenza di queste nanoparticelle siano promossi alla banda di conduzione.

Tali strutture presentano delle elevate potenzialità in applicazioni elettroniche, ottiche e catalitiche. In particolare, i complessi formati da elementi donatori di elettroni e matrici in grado di accettarli e trasportarli si rivelano sempre più promettenti in ambito fotoelettrochimico e fotovoltaico.

Nel presente lavoro di Tesi si è studiata la possibilità di attacco chimico di QDs consistenti in nanoparticelle di ZnO. La Figura 1.6 riporta l'immagine TEM (*transmission electron microscopy*) di queste nanoparticelle, aventi diametro medio pari a 8 nm.

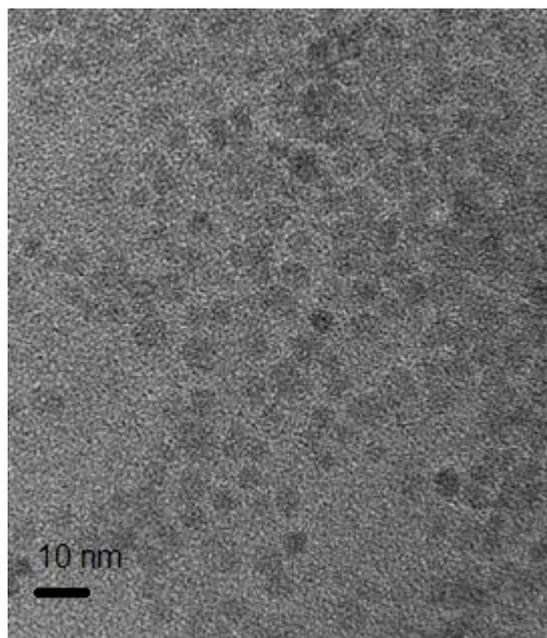


Figura 1.6. Immagine TEM di Quantum Dots consistenti in nanoparticelle di ZnO. Il diametro medio di tali strutture è pari a 8 nm.

I Quantum Dots sono in grado di legarsi chimicamente ai nanotubi di carbonio, come documentato ad esempio nel lavoro di Zhang *et al.* (2009) ed in quello di Xie *et al.* (2012) nel caso di nanoparticelle di ZnO. Tipici ambiti di applicazione in questo senso sono la sensoristica e la fotoelettrolisi dell'acqua. Tali nanoparticelle sono infatti in grado, se eccitate, di assorbire fotoni, andando rispettivamente a generare un segnale elettrico e ad ossidare delle molecole di acqua. La capacità di emissione di una radiazione avente una certa lunghezza d'onda dipende dal diametro delle nanoparticelle.

1.4 Principi di elettrochimica

In questa sezione vengono illustrate le tecniche elettrochimiche utilizzate per caratterizzare gli elettrodi sviluppati. Vengono preliminarmente esposti i principi di base dell'elettrochimica. Si descrivono poi le misure di corrente a potenziale costante, la tecnica della voltammetria ciclica ed infine la spettroscopia di impedenza elettrochimica.

Le misure analitiche elettrochimiche studiano il comportamento elettrico del sistema di studio; come tali, sono volte a determinare delle correlazioni con la concentrazione di un analita in soluzione. Ciò è possibile monitorando il passaggio di elettroni ET (*electron transfer*) dovuto al processo di ossido-riduzione (redox) che coinvolge l'analita stesso:

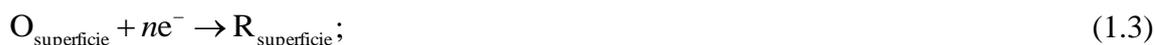


dove O e R rappresentano rispettivamente la forma ossidata e ridotta della coppia redox, n [-] è il numero di elettroni scambiati e e^- indica un elettrone. Tale reazione, apparentemente semplice, rappresenta in realtà un processo relativamente complesso, coinvolgente diversi stadi ulteriori al trasferimento elettronico: il trasporto di materia, l'adsorbimento delle specie ed altre reazioni superficiali. Sequenzialmente:

a) trasporto massivo della specie reagente dal bulk della soluzione verso l'elettrodo:



b) trasferimento elettronico (o di carica) alla superficie:



c) trasporto massivo della specie prodotta dall'elettrodo verso il bulk della soluzione:



La velocità dell'intero processo, ossia della reazione (1.1), è determinata da quella dello step limitante, il più lento; quale esso sia dipende dalla natura dell'analita e da fattori quali il materiale dell'elettrodo, la soluzione elettrolitica, il potenziale in cella, i meccanismi di trasporto di materia, la scala dei tempi caratteristici del sistema. In §1.4.1 vengono descritte le reazioni controllate dal trasporto di materia.

La reazione (1.1) avviene in regioni di potenziale tali da rendere termodinamicamente o cineticamente favorito il trasferimento di carica. Per sistemi controllati da leggi termodinamiche, l'assenza di correnti nette implica la costanza nel tempo della

concentrazione della forma ossidata c_O [$\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$] e di quella ridotta c_R [$\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$] della specie elettroattiva, nonché il raggiungimento da parte dell'elettrodo lavorante del potenziale di equilibrio E_{eq} [V]. Vale quindi la legge di Nernst, che correla tale potenziale alle concentrazioni c_O e c_R sulla superficie ($x = 0$) al tempo t [s], dove x [cm] è una coordinata spaziale perpendicolare all'elettrodo avente origine sulla superficie dello stesso:

$$E_{\text{eq}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_O(0,t)}{c_R(0,t)} = E^0 + 2.3 \frac{RT}{nF} \text{Log} \frac{c_O(0,t)}{c_R(0,t)}, \quad (1.5)$$

in cui E^0 [V] è il potenziale formale per la coppia redox in oggetto, R è la costante universale dei gas ($8.314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$), T [K] è la temperatura assoluta, n [V] è il numero di elettroni trasferiti, F è la costante di Faraday ($96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Per valori $E_{\text{eq}} < E^0$ è cineticamente favorita la reazione di riduzione della specie ossidata e la corrente associata, dipendente dallo stato di ossidazione delle specie elettroattive, è detta corrente faradica, distinta da quella capacitiva. La corrente faradica è quella che si sviluppa in corrispondenza dell'interfaccia elettrodo-elettrolita, a seguito delle reazioni tra le specie chimiche e la superficie dell'elettrodo; è quantificabile per via teorica secondo la legge di Faraday, che afferma la proporzionalità tra corrente e massa che si deposita all'elettrodo. La corrente capacitiva (o non-faradica, o di doppio strato) è invece quella necessaria a caricare o scaricare il doppio strato elettrico (vedi §1.4.4) formato all'interfaccia elettrodo-elettrolita; non è associata a reazioni chimiche ma ad un mero accumulo (o rimozione) di cariche elettriche in corrispondenza di tale strato; a differenza della corrente faradica, essa è indipendente dalla concentrazione dell'analita in soluzione e, come tale, non è quantificabile per via teorica; durante un esperimento elettrochimico si cerca quindi di minimizzarne il rispettivo contributo. I processi non faradici sono da attribuire ad una certa inerzia al trasferimento di carica da parte dell'interfaccia elettrodo-soluzione in un certo range di potenziale: ciò avviene quando i processi redox sono termodinamicamente o cineticamente sfavoriti, generalmente a causa di fenomeni di adsorbimento e desorbimento che interessano la superficie dell'elettrodo.

La corrente risultante da una prova elettrochimica (quale ad esempio la voltammetria ciclica) è sempre data dalla somma del contributo faradico e di quello non-faradico.

Si è accennato più sopra del meccanismo controllante la reazione (1.1), identificabile nel trasporto di materia o nel trasferimento di carica. Si passa quindi a considerare il caso in cui ad essere limitante sia il trasporto materiale della specie elettroattiva dal bulk all'interfaccia elettrodo-soluzione o viceversa, analizzando i diversi fenomeni di trasporto di materia in un sistema elettrochimico.

1.4.1 Reazioni controllate dal trasporto di materia

Se si considera un sistema elettrochimico (quale, ad esempio, una cella a tre elettrodi) è possibile distinguere tre meccanismi fondamentali di trasporto di materia:

- *diffusione*: è il moto spontaneo della specie dovuto ad un gradiente di concentrazione nella soluzione;
- *migrazione*: è il moto di particelle cariche dovuto ad un gradiente di potenziale elettrico indotto dal campo elettrico applicato;
- *convezione*: è il trasporto di specie associato al moto macroscopico del fluido, indotto da un gradiente di densità (nel caso della convezione naturale) o da energia meccanica esterna (nel caso della convezione forzata).

Si fa notare che il meccanismo di convezione è assente nelle prove effettuate nel presente lavoro: si opera infatti in condizioni di fluidi stagnanti.

Il flusso puntuale J [$\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$] di specie elettroattiva, definito come la quantità di materia che attraversa un piano di sezione unitaria nell'unità di tempo, all'istante di tempo t , è esprimibile matematicamente attraverso l'equazione generale di Nernst-Planck, qui riportata assumendo come unica direzione significativa quella lungo la coordinata x :

$$J(x,t) = -\mathcal{D} \frac{\partial c(x,t)}{\partial x} - \frac{zF\mathcal{D}c(x,t)}{RT} \frac{\partial E(x,t)}{\partial x} + c(x,t) \cdot v_x(x,t), \quad (1.6)$$

dove \mathcal{D} [$\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$] è il coefficiente di diffusione della specie in soluzione, c [$\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$] è la concentrazione della specie in soluzione, $\partial c(x,t)/\partial x$ [$\text{mol}\cdot\text{cm}^{-4}$] è il gradiente di concentrazione lungo la coordinata di interesse, z [-] è la carica della specie elettroattiva, $\partial E(x,t)/\partial x$ [$\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$] è il gradiente di potenziale lungo la coordinata di interesse e v_x [$\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$] è la velocità idrodinamica del fluido lungo x . I tre addendi al secondo membro della (1.6) rappresentano, nell'ordine, il contributo diffusivo, migratorio e convettivo.

È possibile esprimere la corrente associata ad una reazione redox attraverso:

$$i = -nFAJ, \quad (1.7)$$

data la proporzionalità diretta della corrente al flusso ed all'area elettrodica attiva A [cm^2].

Risulta particolarmente utile legare la concentrazione di analita in soluzione alla corrente misurata, ricavando una correlazione univoca tra le due grandezze; ciò è però particolarmente complesso qualora tutti e tre i meccanismi elencati concorrano al trasporto di materia. Tale situazione può essere semplificata operando in condizioni tali da poter trascurare uno o più addendi al secondo membro della (1.6). Ad esempio, in presenza di un eccesso (rispetto agli ioni elettroattivi) di elettrolita di supporto, i cui ioni non si scaricano all'elettrodo nelle condizioni di lavoro, è possibile aumentare la conduttività della soluzione ed allo stesso

tempo schermare il campo elettrico: il contributo migratorio al trasporto di specie risulta così trascurabile. La convezione può invece non essere considerata lavorando con sistemi quiescenti e, come sopra accennato, questa è la condizione adottata in tutto questo lavoro di Tesi.

In assenza quindi di effetti migratori e convettivi, il trasporto delle specie elettroattive è puramente diffusivo, associato al gradiente di concentrazione che si instaura in prossimità della superficie elettrodica per effetto della reazione redox. L'equazione che governa tale flusso diffusivo si riduce quindi alla prima legge di Fick:

$$J(x,t) = -\mathcal{D} \frac{\partial c(x,t)}{\partial x}. \quad (1.8)$$

In tali condizioni, combinando la (1.7) e (1.8), il legame tra corrente misurata e concentrazione dell'analita risulta:

$$i = nFA \mathcal{D} \frac{\partial c(x,t)}{\partial x}. \quad (1.9)$$

Per quanto riguarda invece la dipendenza dal tempo, il flusso diffusivo è governato dalla seconda legge di Fick:

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = \mathcal{D} \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2}, \quad (1.10)$$

valida nel caso di superficie elettrodica piana, nel qual caso le linee di flusso sono parallele tra loro e perpendicolari alla superficie dell'elettrodo. Se invece la superficie elettrodica è sferica, le linee di flusso non sono tutte parallele tra loro, essendo ortogonali alla tangente della superficie sferica in ogni punto; in questo caso la seconda legge di Fick assume la forma:

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = \mathcal{D} \left[\frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right], \quad (1.11)$$

dove r [cm] è la coordinata radiale, coincidente con la distanza dal centro dell'elettrodo.

Entrambe le leggi di Fick rappresentano delle equazioni differenziali, risolvibili tramite la trasformata di Laplace dopo aver definito le opportune condizioni iniziali ed al contorno per il sistema di studio.

1.4.2 Esperimento a potenziale costante

Si analizza ora il caso in cui si mantiene costante il potenziale applicato all'elettrodo, noto come *potential-step experiment*; durante tale prova la specie ossidata O, inizialmente l'unica presente in soluzione (elettrolita a parte), viene ridotta alla forma R.

Il legame tra corrente e tempo può essere indagato considerando l'andamento dei profili di concentrazione della specie nel tempo. Poiché infatti l'applicazione di un certo potenziale induce la riduzione della specie ossidata secondo la (1.1), si instaura un gradiente di concentrazione tra il bulk della soluzione e l'interfaccia elettrodo-soluzione. Si chiama *strato di diffusione* la zona, prossima a tale interfaccia, in cui la concentrazione di O diminuisce fino ad annullarsi; allo strato di diffusione è associato uno spessore δ [cm], all'inizio relativamente ridotto (corrispondente ad un gradiente ripido) ma crescente nel tempo, con conseguente appiattimento del gradiente. Considerando il caso di un elettrodo planare, tale espansione dello strato di diffusione viene descritta analiticamente integrando rispetto al tempo la (1.10) con opportune condizioni iniziali ed al contorno:

$$\begin{cases} c_O(x, t = 0) = c_{O,b} & \forall x \\ c_O(x, t > 0) = 0 & x = 0 \\ c_O(x, t > 0) = c_{O,b} & x \rightarrow \infty \end{cases}, \quad (1.12)$$

dove c_O [mol·cm⁻³] è la concentrazione di specie nella forma ossidata O, $c_{O,b}$ [mol·cm⁻³] è la concentrazione di O nel bulk della soluzione. Applicando la (1.10) alla specie ossidata O con le condizioni (1.12) si ottiene la seguente espressione per il gradiente di concentrazione in corrispondenza della superficie:

$$\left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{x=0} = \frac{c_{O,b}}{\sqrt{\pi \mathcal{D}_O t}}. \quad (1.13)$$

Sostituendo tale espressione nella (1.9) si ottiene l'equazione di Cottrell:

$$i = nFA \mathcal{D}_O \frac{c_{O,b}}{\sqrt{\pi \mathcal{D}_O t}}, \quad (1.14)$$

secondo cui la corrente è inversamente proporzionale alla radice del tempo. Il termine $\sqrt{\pi \mathcal{D}_O t}$ rappresenta lo spessore δ del layer diffusivo.

1.4.3 Esperimento a scansione di potenziale

Considerando un esperimento in cui si effettua una scansione lineare del potenziale in una soluzione quiescente, la forma ossidata O inizialmente presente viene completamente ridotta a R.

La variazione della concentrazione di O è data dal rapporto $(c_{O,b} - c_{O,s})/\delta$, dove $c_{O,s}$ [$\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$] rappresenta la concentrazione di O in corrispondenza della superficie elettrodica. Entrambe le concentrazioni sono funzioni del tempo. Il gradiente di concentrazione e la corrente risultante dipendono quindi sia dalle concentrazioni che dallo spessore δ .

Quando il potenziale iniziale è inferiore al potenziale standard E^0 della coppia redox, la concentrazione superficiale di O decresce secondo la legge di Nernst (1.5). Applicando un potenziale pari a E^0 si ha una concentrazione di O alla superficie elettrodica coincidente con la concentrazione di R. All'aumentare in valore assoluto del potenziale, la concentrazione di R supera quella di O e lo spessore dello strato diffusivo aumenta, in quanto cresce la quantità di O che si scarica sull'elettrodo, convertendosi in R.

Nel momento in cui la concentrazione di O alla superficie si annulla, la corrente raggiunge un valore limite. In tali condizioni si ha che la variazione di concentrazione nello strato di diffusione coincide con $c_{O,b}$, pertanto il valore della corrente limite è dato dall'equazione di Cottrell (1.14).

A potenziali maggiori in valore assoluto di E^0 , la velocità di variazione della corrente diminuisce in conseguenza del calo della concentrazione di O in prossimità dell'elettrodo.

1.4.4 Doppio strato elettrico

In prossimità dell'interfaccia elettrodo-soluzione è possibile individuare una struttura chiamata doppio strato elettrico (*electric double layer*), all'interno del quale si instaura un trasferimento di carica elettrica associato a delle semireazioni redox. Secondo il modello di Helmholtz, due superfici parallele delimitano questo strato: la prima (IHP, *inner Helmholtz plane*) è quella coincidente con la superficie elettrodica, la seconda (OHP, *outer Helmholtz plane*) con lo strato di ioni adsorbiti sull'elettrodo stesso. A causa dell'agitazione termica della soluzione, gli ioni non specificatamente adsorbiti sono distribuiti nello strato diffusivo che si estende da OHP al bulk della soluzione. Le due superfici sono caricate una positivamente ed una negativamente, analogamente alle piastre di un condensatore di capacità C [F], per il quale:

$$C = \frac{q}{\Delta E}, \quad (1.15)$$

dove q [C] rappresenta la carica (in valore assoluto) associata alle due piastre e ΔE [V] la differenza di potenziale applicata all'elettrodo. La struttura del doppio strato influenza la velocità dei vari processi che avvengono all'elettrodo.

Il doppio strato elettrico è una struttura significativa in quanto ad esso è associata la corrente capacitiva che, assieme alla corrente faradica, va a comporre la corrente totale all'elettrodo.

1.5 Tecniche di caratterizzazione elettrochimica

Le caratterizzazioni elettrochimiche in questo lavoro sono state effettuate attraverso un potenziostato-galvanostato (Autolab PGSTAT 128N Ecochemie, NL).

Il potenziostato è in grado:

- di misurare la corrente tra un elettrodo lavorante (WE o W, *working electrode*) ed un contro elettrodo (CE o C, *counter electrode*);
- di applicare una differenza di potenziale tra elettrodo lavorante ed un elettrodo di riferimento (RE o R, *reference electrode*).

Il funzionamento dello strumento è basato su un programma definito da un generatore di funzioni. Il segnale digitale elaborato dal calcolatore viene inviato allo strumento attraverso un convertitore digitale-analogico (DAC, *digital to analog converter*).

Il potenziostato viene collegato ad una cella elettrochimica a tre elettrodi, costituita da:

- un elettrodo lavorante, che costituisce l'interfaccia di studio;
- un elettrodo di riferimento, che controlla il potenziale dell'elettrodo di lavoro;
- un contro elettrodo, che sostiene e misura la corrente all'elettrodo di lavoro.

A seconda dello scopo della caratterizzazione, gli elettrodi vengono immersi in semplice elettrolita di supporto (qui PBS 1X) od in soluzione elettrolitica contenente un tracciante redox (qui ferrocene-metanolo 10 mM in etanolo). Nelle misure con tracciante redox, quando viene applicata all'elettrodo lavorante una differenza di potenziale di circa 0.25 V rispetto all'elettrodo di riferimento in Ag/AgCl, si instaura la reazione di ossidazione del ferrocene. Si ha il conseguente passaggio dalla forma ridotta (ione ferrocianuro) ad ione ferricianuro, secondo:



La risposta in corrente è proporzionale alla concentrazione di analita presente in soluzione, in base all'equazione di Cottrell (1.14).

1.5.1 Voltammetria ciclica (CV)

Una delle tecniche elettrochimiche più utilizzate è la *voltammetria ciclica*, o *ciclovoltammetria (CV)*. Si tratta di una misura potenziodinamica in grado di fornire rapidamente informazioni sulla termodinamica dei processi redox aventi luogo all'interfaccia elettrodo-elettrolita; viene utilizzata per indagare le proprietà elettrochimiche di un analita in soluzione. L'analisi CV consiste nel far variare linearmente il potenziale di un elettrodo lavorante stazionario, in una soluzione stagnante, secondo una forma d'onda triangolare nel tempo, con una precisa velocità di scansione. A differenza della voltammetria a scansione lineare (LSV, *linear sweep voltammetry*), qui il potenziale viene invertito (eventualmente ripetute volte nella stessa prova) dopo aver raggiunto un valore massimo. Ad essere rilevata durante tale scansione di potenziale tra elettrodo lavorante ed elettrodo di riferimento è la corrente tra elettrodo lavorante e contro elettrodo: la corrente consegue allo scambio di elettroni generato. La corrente misurata viene riportata contro il potenziale applicato ed il grafico ottenuto è detto *voltammogramma ciclico* o *ciclovoltammogramma*: in quello riportato in Figura 1.7 è possibile osservare la risposta tipica per coppie redox reversibili. Forma ed intensità della curva dipendono dai processi che intervengono nella reazione all'elettrodo.

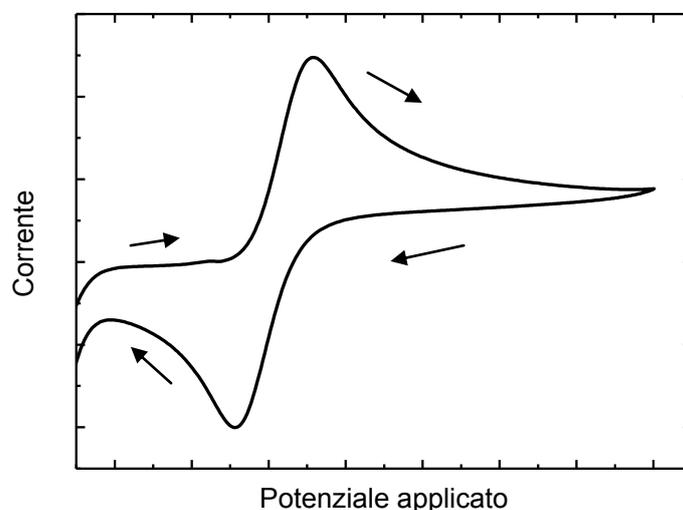


Figura 1.7. Voltammogramma ciclico (o ciclovoltammogramma) che riporta l'andamento della corrente al variare del potenziale applicato.

Per ciascuna specie redox (ossia che può essere ridotta od ossidata nel range di potenziale esplorato) ha luogo uno scambio di elettroni con l'elettrodo lavorante e ciò si traduce in un picco, rispettivamente di riduzione o di ossidazione, nel ciclovoltammogramma. È quindi necessario che l'analita sia elettroattivo nel range di potenziale esplorato e deve manifestare un comportamento idealmente reversibile. Alla soluzione si aggiunge inoltre un elettrolita di

supporto, avente la funzione di garantire una sufficiente conduttività ed assicurare che il trasporto della specie in oggetto avvenga per diffusione.

La scansione lineare di potenziale viene fatta partire da un valore al quale non avvengono processi redox; quando il potenziale aggiunge valori prossimi a E^0 , caratteristico di quella coppia redox, si instaura un picco di corrente anodica, corrispondente all'ossidazione della specie; la direzione di scansione del potenziale viene quindi invertita e si instaura un picco di corrente catodica, corrispondente alla riduzione della specie. La formazione dei picchi caratteristici di ciascuna specie riflettono la formazione di uno strato di diffusione in prossimità della superficie elettrodica. La continua variazione della concentrazione alla superficie, ossia del gradiente di concentrazione, è legata alla corrente di picco, corrispondendo al raggiungimento di un controllo di tipo diffusivo.

Il potenziale formale di un processo redox è connesso al valore del potenziale in corrispondenza dei due picchi, rispettivamente E_A [V] per l'anodico (ossidazione) e E_C [V] per il catodico (riduzione), in base alla:

$$E^0 = \frac{E_A + E_C}{2}. \quad (1.17)$$

Per una coppia redox reversibile ed in condizioni standard (25 °C), la separazione ΔE_p [V] tra il potenziale ai due picchi è data da:

$$\Delta E_p = E_A - E_C = \frac{0.059}{n}, \quad (1.18)$$

dove n è il numero di elettroni trasferiti. La (1.18) è in accordo con l'equazione di Nernst (1.5).

Per quanto detto, il potenziale di picco rappresenta il parametro voltammetrico in grado di caratterizzare qualitativamente una coppia redox e di rilevarne la presenza in soluzione.

L'intensità della corrente di picco (per convenzione anodica) i_A [A], sempre riferita a condizioni standard, è data dall'equazione di Randles-Sevcik:

$$i_A = 2.69 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} A \mathcal{D}^{1/2} v^{1/2} c, \quad (1.19)$$

dove v [$V \cdot s^{-1}$] è la velocità di scansione del potenziale, \mathcal{D} [$cm^2 \cdot s^{-1}$] è il coefficiente di diffusione bulk dell'analita in soluzione e c [$mol \cdot cm^{-3}$] la concentrazione dell'analita stesso.

Dalla (1.19) si nota una dipendenza lineare dell'intensità della corrente di picco in funzione della concentrazione: pertanto la corrente di picco rappresenta un parametro voltammetrico quantitativo per il sistema in esame.

Nei casi in cui la diffusione non limita il trasferimento elettronico, come quando la sostanza elettroattiva in oggetto è adsorbita stabilmente sulla superficie dell'elettrodo, la corrente di picco risulta essere linearmente proporzionale alla velocità di scansione e non più alla radice di quest'ultima.

Per processi semi-reversibili od irreversibili, nelle analisi CV effettuate all'aumentare della velocità di scansione si osserva un abbassamento ed allontanamento reciproco dei picchi redox: il trasferimento elettronico infatti diventa uno stadio cineticamente lento, non più trascurabile come per i sistemi idealmente reversibili. Sulla base di eventuali abbassamento ed allontanamento dei picchi (od anche di un loro cambio di forma), è possibile ottenere informazioni sulla perdita di reversibilità da parte dell'elettrodo.

1.5.2 Spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS)

La spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS) è una tecnica elettrochimica estremamente importante in quanto consente lo studio dei fenomeni aventi luogo all'interfaccia elettrodo-elettrolita direttamente *in situ*. Grazie a tale tecnica è possibile evidenziare e separare i contributi dei vari fenomeni elettrochimici che interessano il sistema in esame.

La resistenza elettrica è l'abilità che un elemento di circuito manifesta opponendosi al flusso di corrente elettrica. La legge di Ohm definisce la resistenza elettrica R_e [Ω] come il rapporto tra il potenziale E [V] e la corrente I [A]:

$$R_e = \frac{E}{I}. \quad (1.20)$$

La validità di tale legge è però limitata al resistore ideale, che gode delle proprietà seguenti:

- segue la legge di Ohm per qualsiasi valore di E e I ;
- è caratterizzato da un valore di R_e indipendente dalla frequenza di I ;
- è caratterizzato da un valore di E in fase con il segnale di I .

Tuttavia nella realtà si hanno dei comportamenti più complessi, che per essere descritti necessitano del concetto più generale di *impedenza*: si riescono così a superare le limitazioni intrinseche al concetto di resistenza.

Impiegando l'analisi EIS, l'impedenza elettrochimica viene misurata applicando un potenziale in corrente alternata ad una cella elettrochimica. Viene rilevata la corrente che conseguentemente attraversa la cella stessa. Il sistema viene sollecitato con un segnale di modesta entità, tale da favorire una risposta lineare:

$$E = E_0 \sin(\omega t), \quad (1.21)$$

dove E è il potenziale applicato al tempo t , E_0 [V] è l'ampiezza del segnale, ω [rad·s⁻¹] è la frequenza angolare del segnale espressa come $\omega = 2\pi f$, dove f [Hz] indica la frequenza.

In un sistema lineare, per il quale vale il principio di sovrapposizione dei segnali, la risposta della corrente I ad un potenziale sinusoidale E è anch'essa di tipo sinusoidale con la stessa frequenza, ma spostata di fase con uno scostamento φ [rad] e con una diversa ampiezza I_0 [A]:

$$I = I_0 \text{sen}(\omega t + \varphi), \quad (1.22)$$

come è possibile osservare nella Figura 1.8.

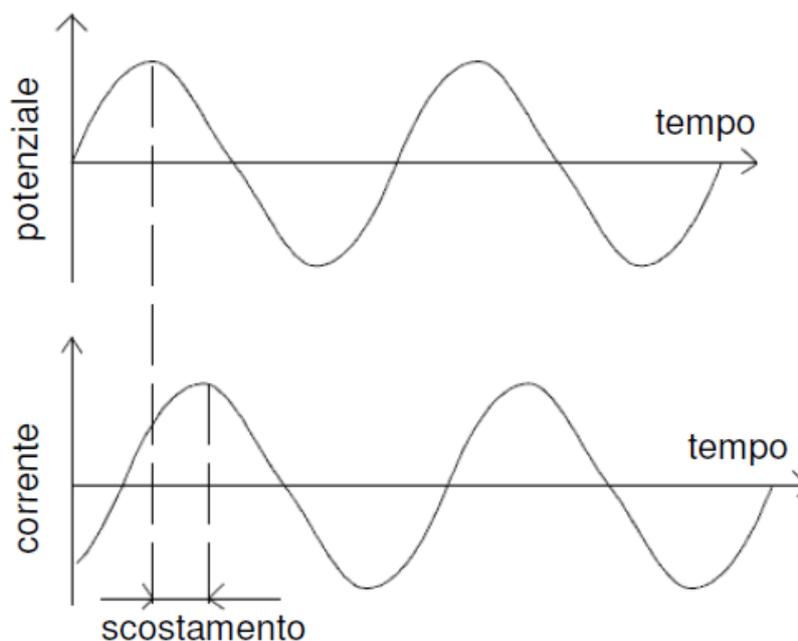


Figura 1.8. Risposta della corrente ad un potenziale sinusoidale applicato ad un sistema lineare.

Analogamente alla legge di Ohm per la resistenza, è possibile definire l'impedenza Z [Ω] come segue:

$$Z = \frac{E}{I} = \frac{E_0 \text{sen}(\omega t)}{I_0 \text{sen}(\omega t + \varphi)} = Z_0 \frac{\text{sen}(\omega t)}{\text{sen}(\omega t + \varphi)}, \quad (1.23)$$

in termini di ampiezza Z_0 [Ω] e sfasamento φ .

Avvalendosi della relazione di Eulero:

$$e^{j\varphi} = \cos \varphi + j \text{sen} \varphi, \quad (1.24)$$

è possibile riscrivere il potenziale, la corrente e l'impedenza rispettivamente nella forma:

$$E = E_0 \cdot e^{j\omega t}, \quad (1.25)$$

$$I = I_0 \cdot e^{j\omega t - \varphi}, \quad (1.26)$$

$$Z(\omega) = \frac{E}{I} = Z_0 \cdot e^{j\varphi} = Z_0(\cos \varphi + j \operatorname{sen} \varphi). \quad (1.27)$$

In particolare, nella (1.27) è possibile distinguere la parte reale da quella immaginaria. Rappresentando i due contributi in un grafico avente la parte reale sull'asse delle ascisse e l'opposto della parte immaginaria sull'asse delle ordinate, si ottiene il diagramma di Nyquist ("Nyquist plot"), che riporta i valori dell'impedenza ad una determinata frequenza. Questo grafico presenta valori a basse frequenze sulla zona a destra e ad alte frequenze sulla zona a sinistra.

Il luogo dei punti dei valori di impedenza del circuito può essere definito anche mediante un vettore applicato nell'origine degli assi, con modulo $|Z|$ e formante un angolo con l'asse delle ascisse pari all'angolo di fase $\varphi = \arg Z$, come si può vedere in Figura 1.9a.

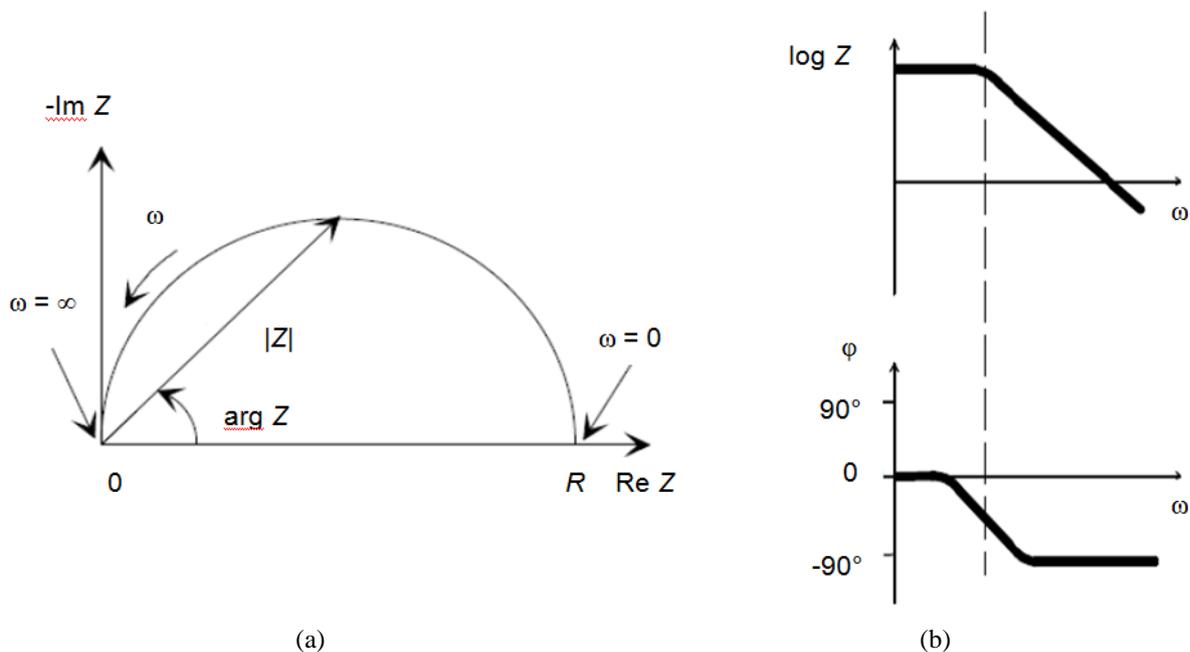


Figura 1.9. (a) Diagramma di Nyquist; (b) diagramma di Bode, in modulo (sopra) ed in fase (sotto).

Un metodo alternativo di rappresentare l'impedenza è il diagramma di Bode ("Bode plot"), che riporta la frequenza, in scala logaritmica, sull'asse delle ascisse ed il valore assoluto dell'impedenza, sempre in scala logaritmica, oppure lo sfasamento sull'asse delle ordinate, come si vede in Figura 1.9b. A differenza del diagramma di Nyquist, il diagramma di Bode fornisce informazioni sulla frequenza del sistema.

Sulla base dei dati ottenuti da un'analisi EIS non si ha una misura diretta dei processi elettrochimici che hanno luogo nel sistema in esame. È necessaria un'elaborazione tramite la costruzione di un modello in grado di rappresentare tutti i processi osservabili nel sistema stesso. Tale modello viene definito associando ai diversi fenomeni aventi luogo nel sistema opportuni elementi tipici dei circuiti elettrici: si ottiene così un modello che coincide di fatto con un circuito elettrico, detto *circuito equivalente*.

In generale, la scelta del modello più appropriato con cui rappresentare i dati ottenuti da un'analisi EIS richiede un'analisi approfondita dei fenomeni fisici che interessano il sistema elettrochimico in esame. Nei casi più complessi e di non idealità è necessaria la presenza di elementi circuitali privi di significato fisico ma che trovano giustificazione nel tipo di modello utilizzato per rappresentare il fenomeno fisico che si sta osservando.

Gli elementi circuitali maggiormente impiegati in questi modelli sono i resistori, gli induttori ed i condensatori: ciascuno di questi assume un preciso significato nella modellazione del sistema in esame. La Tabella 1.1 riporta le principali proprietà di questi elementi. L [H] rappresenta l'induttanza, Q_0 [$s^N \cdot \Omega^{-1}$] il coefficiente di CPE (elemento a fase costante, *constant phase element*) e N [-] l'esponente di CPE (con $0 \leq N \leq 1$).

Tabella 1.1. *I principali elementi dei circuiti elettrici con relative proprietà.*

Componente	Lettera	Simbolo	Impedenza
Resistore	R_e		$Z = R_e$
Induttore	L		$Z = j\omega L$
Condensatore	C		$Z = 1/(j\omega C)$
Impedenza infinita di Warburg	W		$Z = \sigma/(j\omega)^{1/2}$
Elemento a fase costante (CPE)	Q		$Z = 1/[Q_0(j\omega)^N]$

In un resistore, l'impedenza è indipendente dalla frequenza e ha solo la componente reale. La corrente che attraversa un resistore è in fase con il potenziale applicato.

In un induttore, l'impedenza aumenta all'aumentare della frequenza e ha solo la componente immaginaria. La corrente che attraversa l'induttore presenta uno sfasamento di 90° rispetto alla fase del potenziale applicato.

In un condensatore, l'impedenza diminuisce all'aumentare della frequenza e ha solo la componente reale. La corrente che attraversa la capacità presenta anch'essa uno sfasamento di 90° rispetto alla fase del potenziale applicato.

A questi elementi se ne associano altri due: l'impedenza infinita di Warburg e l'elemento a fase costante, cui si accennerà in seguito.

Solo in pochi casi un singolo elemento è sufficiente a modellizzare un sistema elettrochimico: per i sistemi più complessi, che rappresentano il caso più comune, ci si avvale di un'opportuna combinazione degli elementi del circuito, che possono essere disposti in serie od in parallelo.

L'impedenza equivalente $Z_{eq,serie} [\Omega]$ o $Z_{eq,parallelo} [\Omega]$ di più elementi, ciascuno con impedenza $Z_i [\Omega]$, collegati rispettivamente in serie od in parallelo, è data rispettivamente dalle seguenti relazioni:

$$Z_{eq,serie} = \sum_i Z_i, \quad (1.28)$$

$$\frac{1}{Z_{eq,parallelo}} = \sum_i \frac{1}{Z_i}. \quad (1.29)$$

I modelli che si ottengono sono quindi caratterizzati da dei parametri il cui valore viene determinato tramite fitting dei dati sperimentali.

Di seguito viene illustrato il modello usato per descrivere i sistemi elettrochimici oggetti di questo lavoro di Tesi.

1.5.2.1 Cella di Randles

La diffusione stessa può dar luogo ad un'impedenza nel sistema, la cosiddetta impedenza di Warburg, in funzione della frequenza del potenziale applicato in cella. Questa impedenza assume dei valori elevati a basse frequenze in quanto i reagenti diffondono percorrendo maggiori distanze.

L'impedenza infinita di Warburg $Z_W [\Omega]$ è esprimibile in funzione della frequenza secondo la seguente relazione:

$$Z_W = \sigma \omega^{-1/2} (1 - j), \quad (1.30)$$

dove $\sigma [\Omega \cdot s^{-1/2}]$ rappresenta il coefficiente di Warburg, espresso come:

$$\sigma = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2}} \cdot \left(\frac{1}{c_{O,b} \sqrt{\mathcal{D}_O}} + \frac{1}{c_{R,b} \sqrt{\mathcal{D}_R}} \right), \quad (1.31)$$

nella quale \mathcal{D}_O e \mathcal{D}_R rappresentano rispettivamente i coefficienti di diffusione delle specie ossidata e ridotta. La (1.31) è valida solo se lo strato di diffusione ha uno spessore infinito. Nel caso invece di strati di diffusione confinati ci si riferisce ad una impedenza finita di Warburg $Z_O [\Omega]$, definita dalla:

$$Z_o = \sigma \omega^{-1/2} (1 - j) \tanh \left(\delta \sqrt{\frac{j\omega}{\mathcal{D}}} \right), \quad (1.32)$$

nella quale \mathcal{D} [$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$] è il valore medio dei coefficienti di diffusione delle specie soggette a diffusione.

Si può notare che per frequenze elevate ($\omega \rightarrow \infty$) o per spessori infiniti ($\delta \rightarrow \infty$), la (1.32) si riduce alla (1.30).

Considerando una cella elettrochimica nella quale sia presente (oltre alla resistenza della soluzione R_s , al doppio strato capacitivo C ed alla resistenza di polarizzazione R_p), anche il fenomeno diffusivo che controlla la cinetica, è usuale rappresentare il sistema con un circuito $R(C(RW))$, dove W rappresenta l'impedenza di Warburg. La Figura 1.10 è una rappresentazione di questo tipo di circuito equivalente, detto cella di Randles ideale.

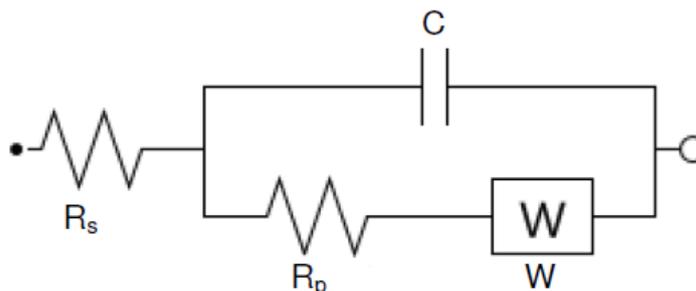


Figura 1.10. Circuito elettrico equivalente per una cella di Randles ideale.

Il caso più generale corrisponde alla sostituzione della capacità C con un elemento a fase costante Q : il corrispondente circuito elettrico equivalente $R(Q(RW))$ è riportato in Figura 1.11 ed è detto cella di Randles non ideale.

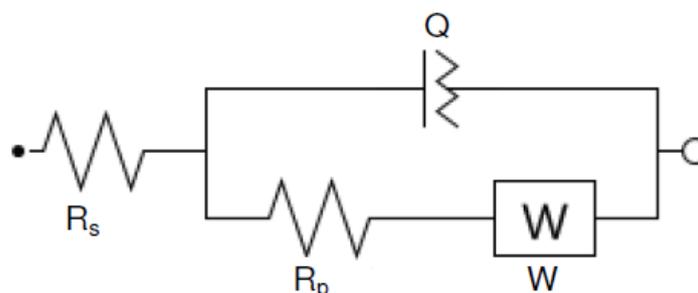
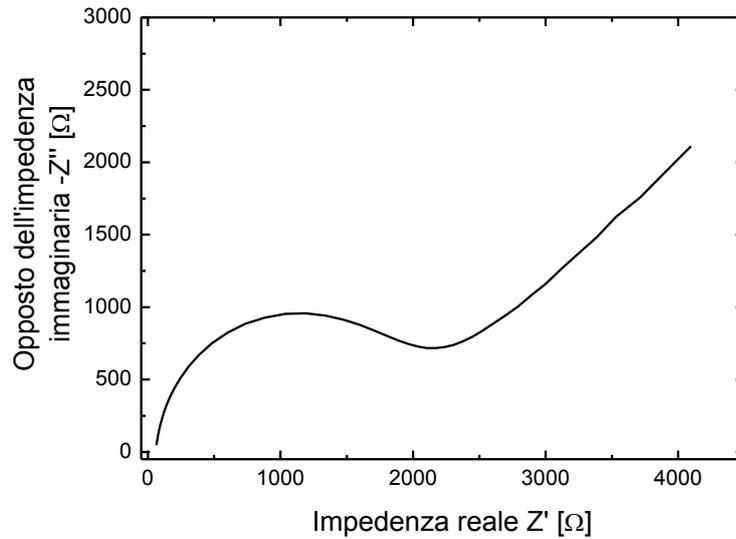
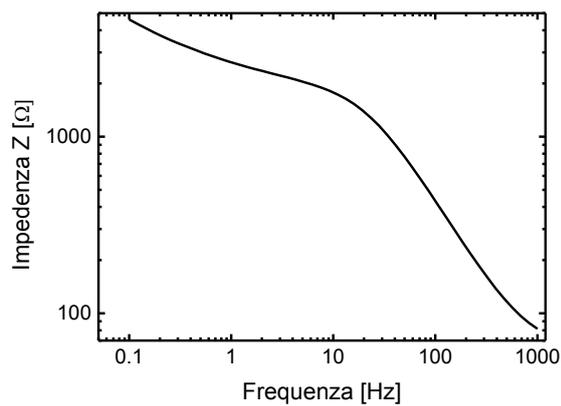


Figura 1.11. Circuito elettrico equivalente per una cella di Randles non ideale.

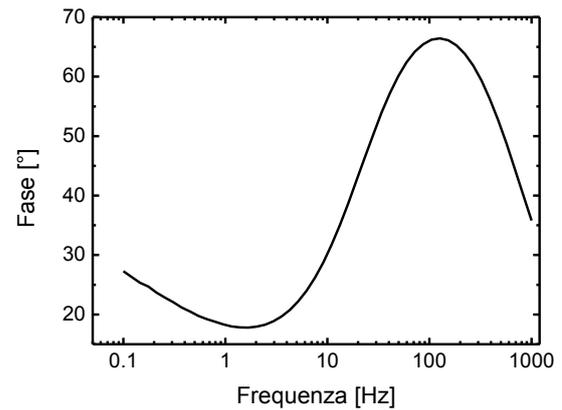
Esempi dei diagrammi di Nyquist e Bode per quest'ultimo tipo di circuito sono riportati in Figura 1.12.



(a)



(b)



(c)

Figura 1.12. (a) Diagramma di Nyquist, (b) di Bode-modulo e (c) di Bode-fase per un circuito elettrico equivalente ad una cella di Randles non ideale.

Questo modello rappresenta quindi un sistema elettrochimico nel quale la polarizzazione avviene in seguito alla combinazione di fenomeni cinetici e di diffusione.

1.6 Tecnica di caratterizzazione XPS

La spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS) è una tecnica di caratterizzazione quantitativa utilizzata per valutare la composizione della superficie dei materiali. Essa consente infatti di conoscere l'entità e la quantità degli elementi chimici che compongono una superficie, in base all'energia di legame caratteristica per ciascun gruppo.

Le misure XPS prevedono di irradiare il campione con un fascio di raggi X e di rilevare il numero e l'energia degli elettroni che vengono espulsi dalla superficie. Le condizioni operative sono di vuoto quasi assoluto (*ultra-high vacuum*, UHV).

XPS rappresenta una tecnologia ESCA (*electron spectroscopy for chemical analysis*) poiché permette lo studio della chimica di superficie di un materiale, al suo stato inalterato o dopo aver subito dei trattamenti chimico-fisici.

I fotoni che colpiscono ed entrano nel materiale con una certa energia E_{ph} [eV] subiscono alcune interazioni, quali l'effetto fotoelettrico e l'emissione Auger. Il risultato finale è l'espulsione di elettroni dalla superficie del campione in esame, con un'energia cinetica E_k [eV] che dipende dall'energia di legame (*binding energy*) E_b [eV] indicativa dell'elemento chimico interessato:

$$E_b = E_{ph} - (E_k + \Phi), \quad (1.33)$$

dove Φ [eV] è la funzione lavoro dello spettrometro, chiamata anche lavoro di estrazione, ossia l'energia necessaria per strappare un elettrone da un metallo. L'energia dei fotoni E_{ph} è data dal prodotto tra la costante di Planck h ($6.6260755 \cdot 10^{-34}$ J·s) e la frequenza ν [Hz] dei fotoni.

La tecnica XPS permette di analizzare i primi strati atomici che compongono la superficie, con profondità dell'ordine di alcuni nanometri. Infatti, solo gli elettroni eccitati in prossimità della superficie riescono a fuoriuscire dal campione senza subire interazioni che dissipano parte dell'energia che li caratterizza e fornendo con precisione le informazioni che li caratterizzano.

La Figura 1.13 rappresenta l'impianto per ottenere le misure di caratterizzazione XPS.

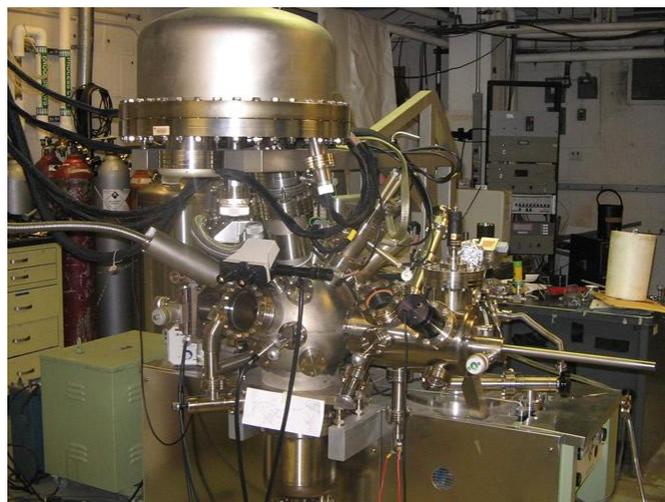


Figura 1.13. Impianto per spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS).

Una misura XPS necessita di un tempo di analisi di alcune ore, in base all'ampiezza dello spettro di emissione che si vuole ottenere. Nel caso in cui si desideri indagare la presenza di molteplici elementi sullo stesso campione, il tempo necessario cresce considerevolmente. Inoltre è necessaria una preliminare fase di accurata pulizia e preparazione del campione, il quale deve soddisfare alcune esigenze strutturali e dimensionali.

L'analisi XPS rappresenta un metodo di caratterizzazione molto accurato e sensibile, in grado di rilevare elementi presenti in superficie a concentrazioni dell'ordine dei 100 ppm. La grande potenzialità di questa tecnica è dovuta anche alla capacità di riconoscere univocamente il tipo di legame chimico caratteristico di un singolo atomo.

1.7 Spettroscopia Raman

A partire dalla sua scoperta nel 1928, la spettroscopia Raman è stata largamente utilizzata per l'identificazione e la caratterizzazione dei materiali. Questa tecnica si basa sui principi del "Raman scattering": il campione viene irradiato e si misura la luce di scattering. La maggior parte dei fotoni di luce sono soggetti a scatter elastico, conservando tutta la propria energia con frequenza invariata; questo fenomeno è chiamato "Rayleigh scattering". Tuttavia, una frazione piccolissima (circa 1 su 10^7) dei fotoni è soggetta a scattering anelastico, dovuto all'interazione con il substrato o con il materiale su di esso adsorbito. Tale perdita di energia, causata dall'interazione con gli stati vibrazionali del campione, porta ad uno shift di frequenza del fotone soggetto a scattering, che è valutato da uno spettrometro.

In un microscopio Raman confocale la luce proveniente da un laser è diretta sul campione e la luce di scattering è captata da uno spettrometro. In Figura 1.14. è rappresentato un impianto per analisi Raman.

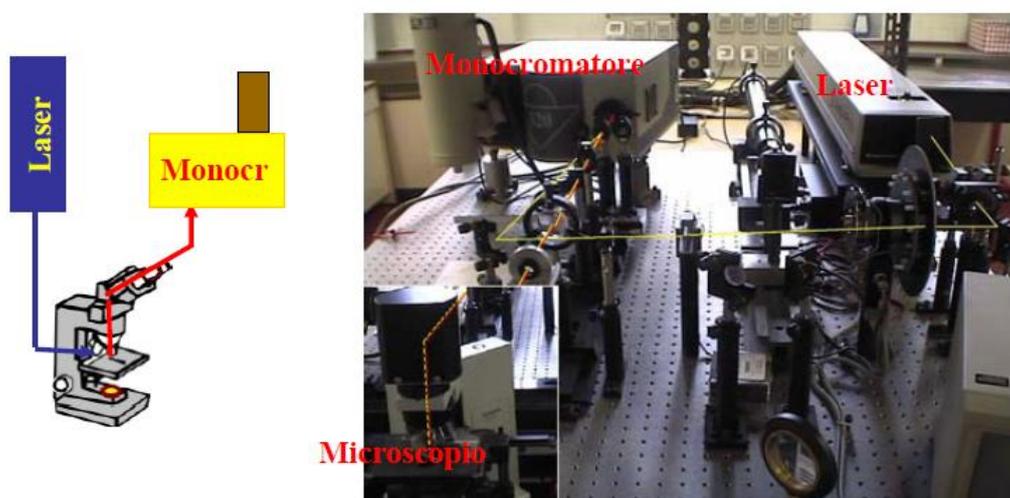


Figura 1.14. *Impianto per spettroscopia Raman* (fonte: <http://www.chimica.unipd.it/camilla.ferrante/pubblica/files/RamanSpectroscopy.pdf>).

I nanotubi di carbonio sono caratterizzati da una caratteristica DOS (densità degli stati elettronici, *density of states*). Uno spettro Raman è quindi in grado di fornire moltissime informazioni sulla natura dei nanotubi e sul loro stato di ossidazione. La posizione dei picchi nel grafico risultante dipende dal diametro dei nanotubi in oggetto. La cosiddetta “G-band” (*graphitic band*) è causata dal carbonio ibridizzato sp^2 presente nella grafite e nei nanotubi. La cosiddetta “D-band” (*disorder band*) è invece causata dalle disgregazioni di DOS del carbonio ibridizzato sp^2 presente, in genere generate dalla presenza di carbonio amorfo od ibridizzato sp^3 .

Il rapporto tra carbonio D e carbonio G (“D/G ratio”) è un indice della purezza dei nanotubi: nanotubi estremamente puri sono caratterizzati da una “D band” trascurabile od assente, mentre a nanotubi fortemente funzionalizzati o a parete multipla corrisponde un’elevata intensità di “D band”.

La cosiddetta RBM (*radial breathing mode*) è invece un indice della presenza di nanotubi metallici rispetto a nanotubi semiconduttori.

Capitolo 2

Materiali e metodi

In questo Capitolo vengono inizialmente elencati i materiali utilizzati nella parte sperimentale di questo lavoro. Segue una descrizione delle modalità di preparazione degli elettrodi sviluppati. Viene poi descritta nel dettaglio la tecnica impiegata per l'ossidazione dei nanotubi di carbonio utilizzati per modificare la superficie degli elettrodi. Si descrive quindi la cella elettrochimica a tre elettrodi impiegata per le caratterizzazioni elettrochimiche; si presentano le condizioni di lavoro usate nella fase di irraggiamento UV dell'elettrodo e vengono brevemente esaminate alcune importanti tecniche di interpretazione dei dati sperimentali. Infine vengono descritte le tecniche di analisi usate per le caratterizzazioni chimiche effettuate sugli elettrodi oggetto di studio.

2.1 Materiali utilizzati

Si riporta di seguito una lista dei materiali utilizzati nella parte sperimentale di questo lavoro di Tesi:

- acido amminometilfosfonico (AMPA), Sigma-Aldrich, USA;
- acido nitrico 69% (v/v) min, Sigma-Aldrich, USA;
- acido solforico 95% (v/v), Sigma-Aldrich, USA;
- acqua MilliQ (resistività 18.3 M Ω -cm);
- ammoniaca 14.5 M, Labochimica, Italia;
- bagno ad ultrasuoni CP104, Ceia, Italia;
- sistema di controllo termico a glicole etilenico Lauda C6-CP, Triad Scientific, USA;
- centrifuga Heraeus Megafuge 1.0, Italia;
- Micro-90[®] *concentrated cleaning solution*, Sigma-Aldrich, USA;
- controelettrodo in platino, Mettler Toledo, Italia;
- dicicloesilcarbodiimide (DCC), Sigma-Aldrich, USA;
- dimetilsolfossido (DMSO), Sigma-Aldrich, USA;
- *N*-(3-Dimethylaminopropyl)-*N'*-ethylcarbodiimide hydrochloride (EDC), Sigma-Aldrich, USA;
- elettrodo di riferimento in Ag/AgCl/KCl, Amel Instruments, Italia;
- etanolo 96°, Carlo Erba, Italia;
- flavin adenine dinucleotide disodium salt hydrate (FAD), Sigma-Aldrich, USA;

- ferrocene-metanolo, Sigma-Aldrich, USA;
- lampada UV Blue Wave 50, Dymax, USA;
- membrane filtranti da 0.22 μm in Teflon, Millipore, USA;
- nanoparticelle di ZnO (diametro medio 8 nm);
- nanotubi di carbonio a parete singola (SWNTs), Carbon Nanotechnologies, USA;
- nastro conduttivo a base d'argento e particelle di nichel;
- nastro isolante Kapton, 3M, USA;
- *N*-Hydroxysuccinimide (NHS), Sigma-Aldrich, USA;
- *N*-Methyl-2-Pyrrolidinone (NMP) Sigma-Aldrich, USA;
- perossido di idrogeno 14.7 M in acqua, Sigma-Aldrich, USA;
- Phosphate Buffered Saline (PBS), Gibco[®] (Life Technologies), USA;
- potenziostato-galvanostato Autolab PGSTAT 128N, Ecochemie, NL;
- vetrini di FTO (7 Ω/sq) su borosilicato, Sigma-Aldrich, USA.

Di seguito, anche dove non specificato, si intenderà sempre acqua MilliQ.

2.2 Substrato degli elettrodi e sua preparazione

In questa sezione si descrive come si è utilizzato FTO quale substrato per gli elettrodi sviluppati. Segue una descrizione delle tecniche di pulizia preliminare e delle tecniche di idrossilazione sperimentate.

2.2.1 Vetrini di FTO

La base degli elettrodi sviluppati in questo lavoro di Tesi è FTO commerciale depositato su un vetro di borosilicato. In Figura 2.1 è raffigurato un esempio di campione di FTO utilizzato come elettrodo.

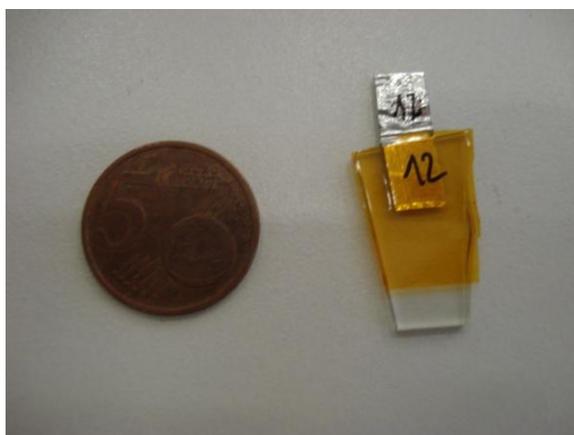


Figura 2.1. Vetrino di FTO (la moneta è ad esso affiancata per un confronto dimensionale). La superficie elettrodica attiva è quella scoperta. Il nastro arancione è Kapton isolante, quello grigio è nastro conduttivo (a base di argento e particelle di nichel) per il trasporto del segnale elettrico al potenziostato.

A ciascun vetrino viene applicato del Kapton. La porzione scoperta costituisce la superficie elettrodica attiva, che verrà nanostrutturata. All'altro estremo viene applicato del nastro conduttivo per il trasporto del segnale; sulla funzione specifica di questo nastro si rimanda al §2.4.

2.2.2 Pulizia preliminare del substrato

Il vetrino viene inizialmente lavato, a mezzo di una comune spruzzetta, in sequenza con acqua, etanolo, acqua, *cleaning solution* e di nuovo con acqua. L'etanolo serve a rimuovere le impurezze organiche mentre la *cleaning solution* è una soluzione acquosa concentrata di sapone in grado di rimuovere anche le impurezze fortemente adsorbite. Infine il vetrino viene asciugato in flusso di azoto a 3 bar.

È molto importante che la pulizia venga effettuata subito prima dell'idrossilazione od in generale delle modifiche chimiche eseguite sul vetrino, evitando così che depositi di polvere e di impurezze sullo stesso compromettano l'efficacia delle operazioni successive.

2.2.3 Soluzione piranha basica

In questo lavoro si sono sperimentate due possibili tecniche di idrossilazione della superficie elettrodica. La prima di queste prevede di immergere il vetrino in una soluzione detta piranha basica. Come suggerisce il nome, questa soluzione è molto pericolosa a causa del fortissimo potere ossidante.

La preparazione della soluzione piranha basica prevede di mescolare perossido di idrogeno (14.7 M in acqua) ed ammoniaca (14.5 M in acqua) in rapporto volumetrico rispettivamente 1:3, aggiungendo il perossido all'ammoniaca e non viceversa. La reazione è fortemente esotermica e la soluzione va maneggiata con molta cura.

La soluzione va usata appena preparata, in quanto perde il proprio potere ossidante nel giro di pochi minuti.

Tutte le immersioni in soluzione piranha basica sono state realizzate in una falcon chiusa. Al termine dei 15 minuti di trattamento, la superficie presenta dei gruppi -OH funzionali all'attacco chimico e può essere soggetta a modifiche successive.

Al fine di valutare l'efficacia di questo trattamento, il campione viene immerso per 24 h in soluzione acquosa 5 mM di AMPA e sottoposto ad analisi XPS.

2.2.4 Plasma UV-ozono

L'altra tecnica di idrossilazione considerata consiste in un trattamento in plasma UV-ozono. L'apparecchiatura utilizzata a tal scopo è raffigurata in Figura 2.2.



Figura 2.2. Apparecchiatura per plasma UV-ozono utilizzata nel trattamento idrossilativo (durata: 15 minuti) della superficie di FTO.

Si tratta di una tecnica che sfrutta il principio del *dielectric barrier discharge* (DBD), in base al quale si fa avvenire una sequenza di scariche elettriche tra due elettrodi separati da un dielettrico, in questo caso aria atmosferica. L'ossigeno molecolare O_2 , in seguito alla ionizzazione dell'aria, viene scisso in radicali ossigeno $O\cdot$ che si ricombinano per dare ozono O_3 : il trattamento con ozono facilita la formazione di gruppi $-OH$ sulla superficie. Questa tecnica ha però l'ulteriore effetto di erodere parzialmente la superficie da trattare.

È fondamentale, affinché il trattamento sia efficace, che il substrato sia perfettamente asciutto. Analogamente alla tecnica precedente, al termine del trattamento in plasma UV-ozono la superficie presenta dei gruppi $-OH$ funzionali all'attacco chimico e può essere soggetta a modifiche successive.

Il campione così idrossilato viene poi immerso per 24 h in soluzione acquosa 5 mM di AMPA e sottoposto ad analisi XPS per caratterizzare l'idrossilazione effettuata.

2.2.5 Ultrasonificazione

In questo lavoro si è fatto uso dell'ultrasonificazione per diversi scopi (ossidazione dei nanotubi, pulizia degli elettrodi, ecc.). In Figura 2.3 è raffigurato il bagno ad ultrasuoni utilizzato.



Figura 2.3. Bagno ad ultrasuoni utilizzato (CP 104, Ceia, Italia). La potenza viene mantenuta costante a 500 W.

In tutte le applicazioni la potenza del bagno viene mantenuta costante a 500 W.

L'ultrasonificazione dei nanotubi (in fase di carbossilazione) viene realizzata in una beuta di vetro.

Al termine di ogni *time-point* nella deposizione dei nanotubi di carbonio, gli elettrodi vengono ultrasonificati immergendoli in una falcon, a sua volta immersa nel bagno, la quale contiene NMP od etanolo.

2.3 Funzionalizzazione-ossidazione dei nanotubi di carbonio

La preparazione dei nanotubi viene realizzata seguendo il protocollo riportato in Lamberti *et al.* (2010). Si trattano 10 mg di SWNTs in una miscela solfonitrica 3:1, composta da 15 mL di H₂SO₄ 95% (v/v) e 5 mL di HNO₃ 65% (v/v), in ultrasonificazione. La potenza del bagno ultrasonico viene mantenuta costante a 500 W per 3 h. Il controllo della temperatura avviene per mezzo di uno scambiatore di calore esterno a glicole etilenico: il fluido attraversa una spirale metallica immersa nel bagno, concepita in modo da garantire un efficiente scambio termico. Nel bagno viene immersa anche una sonda collegata allo scambiatore di calore ed avente la funzione di controllare accuratamente la temperatura del bagno stesso. Questa regolazione termica avviene raffreddando o riscaldando il glicole etilenico e consente di mantenere la temperatura impostata con un'incertezza di ± 0.5 °C.

Al termine della reazione di ossidazione, i nanotubi vengono filtrati tramite una membrana in Teflon da 0.22 μ m. La filtrazione avviene in tiraggio, fino a quando il filtrato risulta completamente secco. Viene aggiunta acqua fino al raggiungimento di un pH neutro. In Figura 2.4 è possibile vedere il sistema di filtrazione adottato.



Figura 2.4. Sistema di filtrazione per i nanotubi ossidati. La membrana che trattiene i nanotubi è in Teflon da $0.22 \mu\text{m}$. La filtrazione avviene in depressione per favorire l'essiccazione dei nanotubi. Si aggiunge acqua fino al raggiungimento di un pH neutro.

Successivamente, la membrana che ha trattenuto i nanotubi ossidati viene immersa in 50 mL di NMP, ottenendo una concentrazione di nanotubi pari a $0.2 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$. Segue un'ultrasonificazione di 15 minuti per il rilascio dei nanotubi nel solvente da parte della membrana; quest'ultima viene poi rimossa. I nanotubi vengono quindi centrifugati ad una velocità angolare di 6000 rpm per 4 minuti, allo scopo di rimuovere i nanotubi più grossolani. La Figura 2.5 riporta un'immagine della centrifuga utilizzata.



(a)



(b)

Figura 2.5. (a) Centrifuga (Heraeus Megafuge 1.0) utilizzata per eliminare i nanotubi più grossolani dopo il trattamento ossidativo. La macchina prevede di impostare una certa velocità angolare ed un certo numero di minuti di lavoro. (b) Particolare dell'interno della centrifuga.

Al termine della centrifugazione si preleva il surnatante e vi si aggiungono 10 mg di DCC, avente quindi concentrazione di $0.2 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$. Il tutto è sottoposto ad ultrasonificazione per 15 minuti, in modo da sciogliere completamente la DCC aggiunta.

La soluzione ottenuta viene utilizzata per assemblare *forest* di nanotubi sull'elettrodo tramite immersione.

Sono stati scelti cinque *time-points* per la fase di immersione: dopo 1 h, 2 h, 3 h, 4 h e 17 h. Trascorso il tempo prefissato i vetrini vengono tolti dalla soluzione e sonicati per 10 minuti in etanolo, per rimuovere i nanotubi adsorbiti ma non legati covalentemente all'elettrodo. Dopo un abbondante lavaggio in MilliQ i campioni sono pronti per le caratterizzazioni elettrochimiche.

2.4 Cella elettrochimica a tre elettrodi

Per la caratterizzazione elettrochimica degli elettrodi si utilizza una cella elettrochimica a tre elettrodi collegata ad un potenziostato-galvanostato, osservabile in Figura 2.6, interfacciato ad un computer e gestito da un apposito software (Nova 1.8).



Figura 2.6. (a) Potenziostato-galvanostato; (b) cella elettrochimica a tre elettrodi posta all'interno di una gabbia di Faraday.

L'elettrodo di riferimento è costituito da argento cloruro Ag/AgCl/KCl con un potenziale di 0.197 V contro NHE (*normal hydrogen electrode*); quando non utilizzato, questo elettrodo va tenuto in una soluzione di KCl.

Il controelettrodo è costituito da platino e, quando non utilizzato, va tenuto in una soluzione di HNO₃.

L'elettrodo lavorante è costituito di volta in volta dai diversi elettrodi sviluppati nel presente lavoro; tale elettrodo è collegato al macchinario tramite un morsetto metallico che si aggancia al nastro conduttivo.

La cella elettrochimica è alloggiata all'interno di una gabbia di Faraday per poter schermare le radiazioni elettromagnetiche provenienti dall'ambiente esterno.

Tutte le misure elettrochimiche vengono effettuate a temperatura e pressione ambiente. Gli elettrodi vengono immersi in una soluzione elettrolitica. A seconda dello scopo si impiega:

- PBS 1X;
- una soluzione 500 μM in PBS 1X di ferrocene-metanolo (10 mM in etanolo); quest'ultimo è un tracciante redox che evidenzia un comportamento reversibile, seguendo la legge di Nernst.

Durante le voltammetrie cicliche (CV) in solo PBS, lo sportello della gabbia di Faraday viene tenuto aperto quando l'elettrodo lavorante viene irradiato con luce UV (vedi §2.4.1). Lo sportello viene, invece, tenuto chiuso quando si opera in condizione "dark", adottata per le CV in PBS in sequenza (esperimento a velocità di scansione variabile) e per le misure (CV e EIS) con tracciante redox: l'analisi EIS (spettroscopia di impedenza elettrochimica) risulta infatti particolarmente sensibile alle interferenze esterne.

Le voltammetrie cicliche, se non diversamente indicato, vengono effettuate sempre con velocità di scansione del potenziale $v = 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Il range di potenziale esplorato è $-1 \div 1.5 \text{ V}$ per CV in solo PBS mentre è $-0.5 \div 1.2 \text{ V}$ per CV in tracciante redox.

La Tabella 2.1 riporta le condizioni operative dell'analisi EIS.

Tabella 2.1. *Condizioni operative dell'analisi EIS (spettroscopia di impedenza elettrochimica) condotta con tracciante redox in soluzione elettrolitica. Il passo per le frequenze è logaritmico e si sceglie "Single sine" come Wave type. Oltre ai valori riportati, va scelto un potenziale da applicare in cella: esso deve essere compreso tra quello dei picchi redox presenti nella rispettiva voltammetria ciclica.*

Prima frequenza applicata [Hz]	Ultima frequenza applicata [Hz]	Numero di frequenze [-]	Significant digits [-]	Ampiezza [V]	Tempo di integrazione (massimo) [s]	Numero di cicli di integrazione (minimo) [-]
1000	0.1	50	5	0.01	1	1

Le frequenze vengono variate con passo logaritmico e come *Wave type* si utilizza "Single sine". Le analisi EIS vengono condotte ad un potenziale intermedio tra quello dei due picchi redox del tracciante, individuato per ciascun caso dalla rispettiva CV.

2.4.1 Irraggiamento UV dell'elettrodo lavorante

Alcune misure elettrochimiche in PBS sono effettuate irradiando l'elettrodo lavorante con un fascio di luce UV. Ciò è stato possibile tramite un'apposita fibra ottica, raffigurata in Figura 2.7.



Figura 2.7. Fibra ottica usata per irradiare l'elettrodo lavorante con un fascio UV durante le caratterizzazioni elettrochimiche in PBS 1X.

La fibra ottica è collegata ad un pulsante che permette l'accensione della lampada UV. Le misure sono condotte mantenendo sempre la stessa distanza tra elettrodo e fibra ottica.

2.4.2 Determinazione dell'area elettrodica attiva

I vetrini di FTO, come illustrato in §2.2.1, vengono preparati in modo da lasciare una porzione scoperta che va a costituire l'area elettrodica attiva. Quest'area che, nel caso in esame, è stimata pari a $5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$, può essere determinata sulla base di voltammetrie cicliche con tracciante redox, avvalendosi dell'equazione di Randles-Sevcik, posta nella forma:

$$i_A = 0.4463 \cdot nFAc \left(\frac{nFv\mathcal{D}}{RT} \right)^{1/2}, \quad (2.1)$$

dove:

- i_A [A] è la corrente di picco anodica;
- n [-] è il numero di elettroni coinvolti nel processo redox del tracciante, pari a 1 nel caso del ferrocene-metanolo;
- A [cm^2] è l'area elettrodica attiva;
- F [$\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$] è la costante di Faraday;
- \mathcal{D} [$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$] è il coefficiente di diffusione della specie redox in soluzione;
- c [$\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$] è la concentrazione della specie redox in soluzione;
- R [$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$] è la costante universale dei gas perfetti;

- T [K] è la temperatura assoluta, pari a 298.15 K.

Il valore di \mathcal{D} , non essendo noto da dati di letteratura, è stato determinato per via sperimentale. A tal fine si è preparato un elettrodo di FTO con area nota e lo si è sottoposto a voltammetria ciclica in ferrocene-metanolo. Dai valori di i_A misurati si è ricavato il valore di \mathcal{D} , pari a $2.146 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Esplicitando quindi A dalla (2.1) ed utilizzando il valore di \mathcal{D} stimato sperimentalmente è stato possibile ricavare l'area attiva per i diversi vetrini.

2.4.3 Fitting e circuiti equivalenti

I risultati delle analisi EIS, rappresentati in forma di “Nyquist plot”, possono essere utilizzati per determinare il valore della resistenza di polarizzazione sulla superficie dell'elettrodo (R_p). A tal scopo, i diversi sistemi oggetti di studio sono modellizzati attraverso il circuito equivalente detto “cella di Randles”, la cui sigla è R(Q(RW)), per il quale si rimanda al §1.3.2.1.

Il valore di R_p risultante dal fitting è quello utilizzato per il calcolo dei parametri elettrochimici. In particolare, la costante di trasferimento di carica apparente k_{app} viene calcolata come nel lavoro di Nkosi *et al.* (2010). dal valore di R_p secondo la:

$$k_{app} = \frac{RT}{n^2 F^2 A R_p c}, \quad (2.2)$$

dove c [$\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$] rappresenta la concentrazione del tracciante redox e gli altri simboli hanno il significato usuale.

Dal punto di vista prettamente matematico, la determinazione dei parametri dal fitting richiede la soluzione di un sistema di equazioni non lineari complesse, che viene condotta con opportuni metodi di calcolo, tra cui il metodo non lineare dei minimi quadrati (*non-linear least squares*, NLLS). Il software Nova rende disponibili specifici algoritmi di calcolo a seconda del problema da risolvere.

2.4.4 Deconvoluzione dei picchi redox

Si è riscontrata la necessità di deconvolvere dei picchi redox ottenuti dalle voltammetrie cicliche in PBS 1X. Questa operazione viene effettuata tramite il software OriginPro 8 utilizzando il comando “Fit Multi-peaks”. È sufficiente selezionare i punti costituenti il picco e specificare il numero di picchi in cui si desidera suddividerlo.

2.5 Caratterizzazioni chimiche

2.5.1 Spettroscopia Raman

Gli spettri Raman sono ottenuti con una *exciting line* di 633 nm (He Ne laser, 0.85 mW, in Via Renishaw collegato ad un microscopio Leica).

La banda a 1330 cm^{-1} (D-band) deriva da un doppio processo di risonanza coinvolgente un fonone ed un evento di *scattering* prodotto da un difetto. La corrispondente densità è quindi collegata alla densità di difetti sul nanotubo.

2.5.2 Spettroscopia XPS

L'analisi XPS è stata condotta su due campioni diversamente idrossilati (rispettivamente con immersione in piranha basica e con plasma UV-ozono) per 15 minuti e successivamente immersi per 24 h in soluzione acquosa 5 mM di AMPA.

L'analisi è condotta con sorgente a doppio anodo Mg/Al non monocromatizzata. Nello specifico si è utilizzata la riga a 1253.6 eV del magnesio ed un analizzatore emisferico VG MKII con un valore di *pass energy* pari a 20 eV. La risoluzione totale è pari a circa 0.9 eV e la geometria di acquisizione è quasi normale (10° off).

Capitolo 3

Risultati ottenuti e discussioni

In questo Capitolo sono presentati i risultati ottenuti nella parte sperimentale di questo lavoro di Tesi. Il Capitolo si divide in sei parti. Dopo la presentazione della metodologia utilizzata per l'assemblaggio degli elettrodi, nella prima parte viene analizzata la possibilità di attivazione chimica della superficie di FTO. Nella seconda si presentano i risultati relativi allo studio condotto sulla cinetica di deposizione dei nanotubi di carbonio. La terza è relativa all'indagine condotta per valutare la possibilità dell'utilizzo dell'acido amminometilfosfonico (AMPA) come *spacer* per i nanotubi. La quarta e la quinta illustrano la possibilità di funzionalizzazione della *forest* di nanotubi rispettivamente con il coenzima flavina adenina dinucleotide (FAD) e con Quantum Dots (QDs) consistenti in nanoparticelle di ZnO. Nella sesta parte infine si analizza l'effetto sia dello *spacer* sia dei nanotubi sulla corrente prodotta nell'elettrolisi dell'acqua.

3.1 Procedura di assemblaggio degli elettrodi nanostrutturati

La realizzazione degli elettrodi nanostrutturati messi a punto in questo lavoro è stata condotta con un approccio *bottom-up*, composto da diversi stadi.

La funzionalizzazione di una superficie richiede preliminarmente una sua attivazione chimica. In questo lavoro sono state considerate due possibili tecniche di attivazione della superficie di FTO al fine di ottenere, sulla superficie stessa, un numero di funzioni ossidriliche $-OH$ tale da assicurare un efficace svolgimento dei trattamenti previsti.

Nella successiva fase di nanostrutturazione degli elettrodi sono stati utilizzati SWNTs, opportunamente carbossilati ed attivati. Si è considerata anche la possibilità di inserire tra la superficie dell'elettrodo ed i nanotubi uno *spacer*, valutandone gli effetti sulle prestazioni dell'elettrodo. Infine, i nanotubi sono stati funzionalizzati con l'attacco di elementi sensibili, rispettivamente il coenzima FAD e QDs.

La Figura 3.1 riporta uno schema della procedura di assemblaggio degli elettrodi nanostrutturati sviluppati.

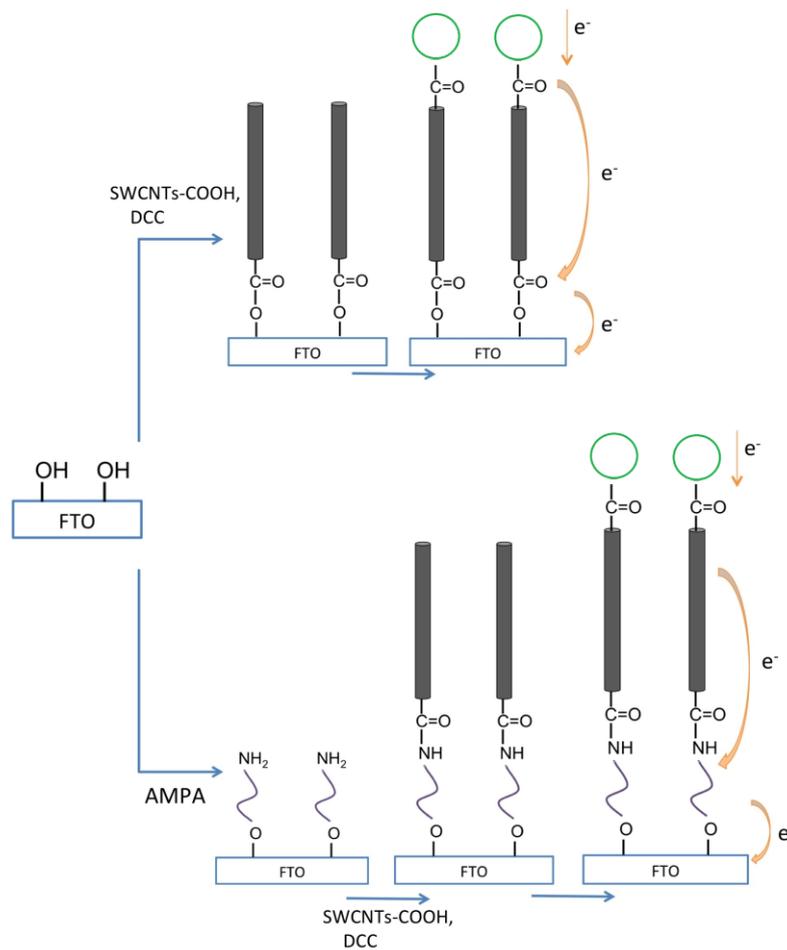


Figura 3.1. Schema di assemblaggio degli elettrodi nanostrutturati sviluppati. Dopo l'idrossilazione preliminare si assembla una foresta di nanotubi legata rispettivamente alle funzioni ossidriliche o ad uno spacer di AMPA. Il gruppo carbossilico terminale uscente dei nanotubi viene legato, dopo opportuna attivazione, ad un elemento sensibile (coenzima FAD e QDs).

I passaggi fondamentali del processo di nanostrutturazione sono:

- l'idrossilazione preliminare del substrato di FTO;
- l'eventuale attacco chimico di AMPA (acido aminometilfosfonico) sulle funzioni ossidriliche disponibili;
- l'attacco chimico dei nanotubi carbossilati ed attivati con DCC;
- la funzionalizzazione dei nanotubi rispettivamente con il coenzima FAD e con QDs.

3.2 Attivazione chimica della superficie di FTO

Il primo problema che si è affrontato è la messa a punto di una metodologia per l'attivazione chimica della superficie elettrodica. Questa operazione è propedeutica per procedere alla

modifica dell'elettrodo di FTO. Per poter realizzare una chimica di superficie è infatti necessario inserire delle funzioni chimiche sulla superficie stessa. Un materiale ceramico come FTO può essere attivato chimicamente mediante opportuni trattamenti che comportano la formazione di gruppi ossidrilici –OH. Tale trattamento prende il nome di idrossilazione. La sua efficacia è fortemente condizionata dalla pulizia preliminare del substrato. L'accuratezza con cui queste due operazioni vengono svolte è di fondamentale importanza ed una mancanza in tal senso può essere causa di risultati non riproducibili, così come documentato in Lamberti *et al.* (2011).

L'idrossilazione di una superficie di ITO (*indium tin oxide*), come documentato in Bermudez *et al.* (2006), è un'operazione con efficienze estremamente ridotte: il ricoprimento superficiale di –OH su ITO è dell'ordine di 1 nm^{-2} . Su FTO l'efficienza cala ulteriormente, a causa della maggiore inerzia chimica di questo materiale ceramico. Su tale materiale sono presenti in letteratura studi molto recenti, come quelli di Bissett e Shapter (2010), di Bissett *et al.* (2011a) e di Bissett *et al.* (2011b). Tuttavia sono documentate solamente modifiche chimiche con nanotubi. Nel presente lavoro invece si indaga la possibilità di creare sulla superficie dei SAMs di altre molecole, utili per ulteriori funzionalizzazioni.

Si sono considerate due tecniche di idrossilazione della superficie: il trattamento in plasma UV-ozono e l'immersione in soluzione piranha basica.

La prima tecnica consiste nel sottoporre l'elettrodo di FTO, dopo la fase di pulizia preliminare, ad un trattamento in plasma UV-ozono. Sui principi di funzionamento di tale apparecchiatura si rimanda al Capitolo 2.

La seconda tecnica prevede l'immersione dell'elettrodo di FTO, sempre dopo aver provveduto alla pulizia dello stesso, in soluzione piranha basica. Tale metodologia trova un ampio riscontro nella letteratura scientifica (Bissett e Shapter, 2010; Bissett *et al.*, 2011a; Bissett *et al.*, 2011b). Sulle modalità di preparazione della soluzione piranha basica si rimanda al Capitolo 2.

Campioni di FTO sono stati sottoposti alle due tecniche di modifica superficiale, per valutarne l'effetto. La durata del trattamento è stata la medesima per tutti e pari a 15 minuti.

Al termine del trattamento, i campioni sono stati immersi per 24 h in una soluzione acquosa 5 mM di AMPA (acido amminometilfosfonico). Si è scelto tale composto in vista di un suo utilizzo come possibile *spacer* tra la superficie di FTO ed i nanotubi di carbonio.

Al termine della fase di modifica chimica con AMPA, i campioni sono stati lavati in MilliQ e sottoposti ad analisi XPS. In Figura 3.2 vengono confrontati gli spettri di fotoemissione relativi a due campioni sottoposti ai due diversi trattamenti.

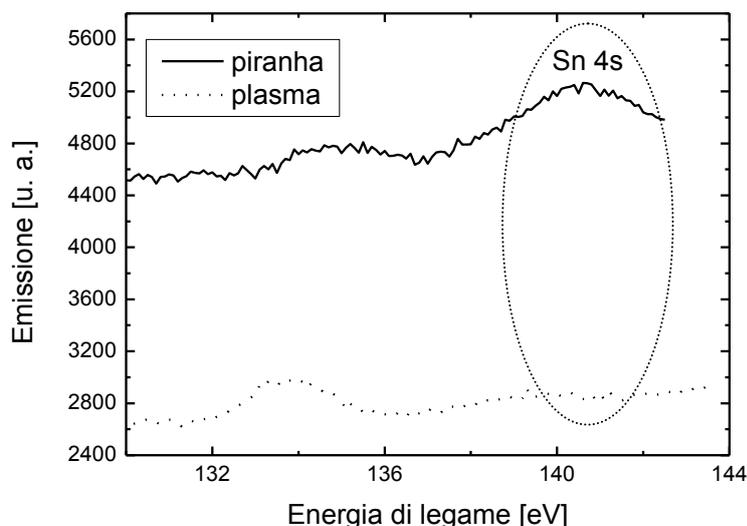


Figura 3.2. Spettro di fotoemissione da analisi XPS per due campioni di FTO diversamente trattati per 15 minuti (rispettivamente con immersione in soluzione piranha basica e con trattamento in plasma UV-ozono) e successiva immersione di 24 h in soluzione acquosa 5 mM di AMPA. Il fatto che per il campione trattato con plasma UV-ozono la fotoemissione di Sn 4s sia molto ridotta è indice di parziale erosione di FTO.

Dall'analisi dello spettro XPS si nota che per il campione trattato con plasma UV-ozono la fotoemissione di Sn 4s è molto ridotta rispetto al campione trattato con soluzione piranha basica: ciò corrisponde ad una parziale erosione dell'FTO stesso.

I risultati ottenuti dall'analisi XPS evidenziano che la tecnica idrossilativa tramite soluzione piranha basica è in grado di garantire condizioni idonee per la successiva funzionalizzazione chimica, senza arrecare danni irreversibili al campione. Per tali motivi, tale tecnica viene scelta per la fase preliminare di preparazione dell'elettrodo alle modifiche chimiche successive.

3.3 Studio della cinetica di deposizione dei nanotubi di carbonio

La seconda parte del lavoro è consistita in uno studio della cinetica di deposizione dei nanotubi di carbonio sull'elettrodo di FTO.

Si riportano preliminarmente i risultati della caratterizzazione chimica dei nanotubi carbossilati a diverse temperature.

Si è poi indagato l'effetto delle condizioni operative sull'assemblaggio di una *forest* di nanotubi, al fine di individuare quelle che assicurano il miglior trasferimento di carica verso l'elettrodo (ET). Le variabili manipolate sono due: la temperatura di carbossilazione dei nanotubi ed il tempo di deposizione dei nanotubi in soluzione di NMP. Le variabili controllate sono i parametri ottenibili dalla caratterizzazione elettrochimica (CV e EIS in soluzione di

ferrocene-metanolo) di ciascun campione a diversi *time-points*: la distanza ΔE_p [V] tra il potenziale dei picchi redox e la costante di trasferimento di carica apparente k_{app} [$\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$]. Gli andamenti di queste grandezze vengono riportati in termini di variazione percentuale rispetto all'elettrodo di FTO non modificato.

3.3.1 *Caratterizzazione chimica dei nanotubi diversamente carbossilati*

I nanotubi carbossilati a diverse temperature (come descritto in §2.3) sono caratterizzati mediante spettroscopia Raman, allo scopo di valutare l'aumento dei difetti e dei gruppi funzionali introdotti al variare della temperatura di carbossilazione.

In Figura 3.3a e 3.3b sono riportati gli spettri Raman per nanotubi carbossilati alle varie temperature considerate (20 °C, 40 °C e 60 °C) e per nanotubi puri non ossidati. La Figura 3.3c riporta i corrispondenti valori del rapporto tra intensità del picco di “D-band” ed intensità del picco di “G-band”: dal valore di tale rapporto è possibile valutare la densità di difetti presenti sui nanotubi.

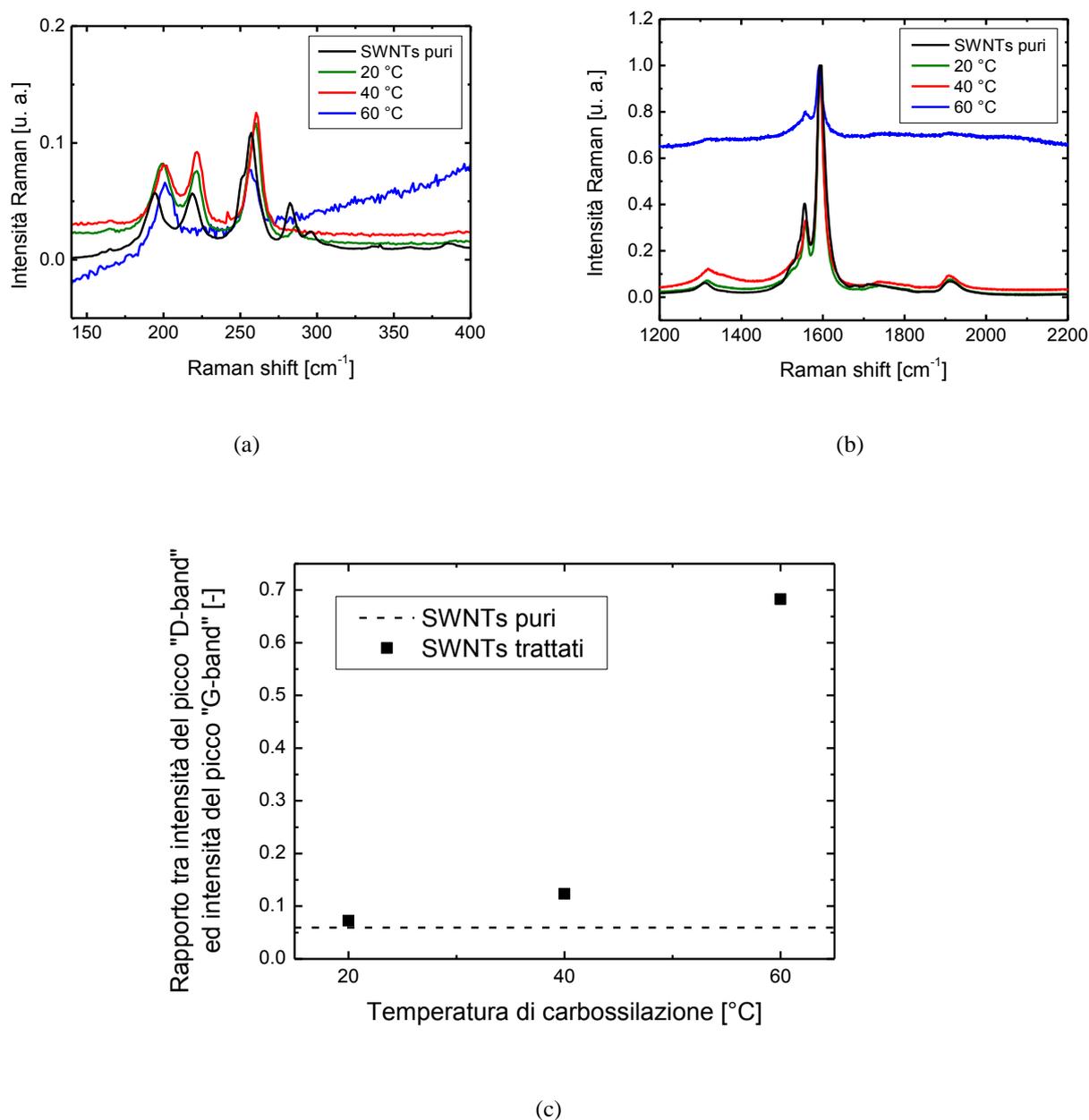


Figura 3.3. Spettro Raman di SWNTs rispettivamente puri e carbossilati a diverse temperature con trattamento in miscela solfonitrica 3:1 (v/v) in bagno ultrasonico per 3 h a 500 W. (a) Range di RBM; (b) range di “D-band” e di “G-band”; legenda: nanotubi puri non sottoposti a carbossilazione (curva nera), nanotubi carbossilati a 20 °C (curva verde), nanotubi carbossilati a 40 °C (curva rossa), nanotubi carbossilati a 60 °C (curva blu). (c) Andamento del rapporto tra intensità del picco di “D-band” e di quello di “G-band” al variare della temperatura di carbossilazione; la riga tratteggiata rappresenta il valore di tale rapporto per nanotubi non sottoposti a carbossilazione.

Nel range $200 \div 300 \text{ cm}^{-1}$ si nota la riduzione progressiva di RBM all’aumentare della temperatura di carbossilazione. Ciò è indice di una diminuzione dei nanotubi metallici e di una maggior presenza di nanotubi semiconduttori.

Dagli spettri di Figura 3.3b si evince come il trattamento carbossilativo riduca fortemente la “G-band” (situata a circa 1600 cm^{-1}) ed amplifichi corrispondentemente la “D-band” (situata a circa 1330 cm^{-1}). La temperatura di carbossilazione pari a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ risulta avere un effetto molto pronunciato sull’ossidazione dei nanotubi, con un aumento importante del rapporto tra i due picchi, indicando un incremento significativo della densità di difetti presenti sui nanotubi.

A quanto evidenziato si deve aggiungere che, agendo sulla temperatura di carbossilazione dei nanotubi, è possibile controllare non solo la densità dei difetti superficiali ma anche l’altezza delle *forests*, come dimostrato nel lavoro di Lamberti *et al.* (2010).

3.3.2 Studio della fase di deposizione dei nanotubi

I campioni di FTO, dopo l’usuale pulizia, vengono idrossilati tramite immersione di 15 minuti in soluzione piranha basica. Successivamente vengono immersi in soluzioni in NMP di nanotubi carbossilati a diversa temperatura: $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. I campioni vengono quindi caratterizzati dal punto di vista elettrochimico.

Nelle Figure 3.4 e 3.5 si riportano a titolo di esempio gli andamenti, per i diversi *time-points*, rispettivamente di CV e EIS in soluzione di ferrocene-metanolo per FTO modificato per immersione in una soluzione di nanotubi carbossilati a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

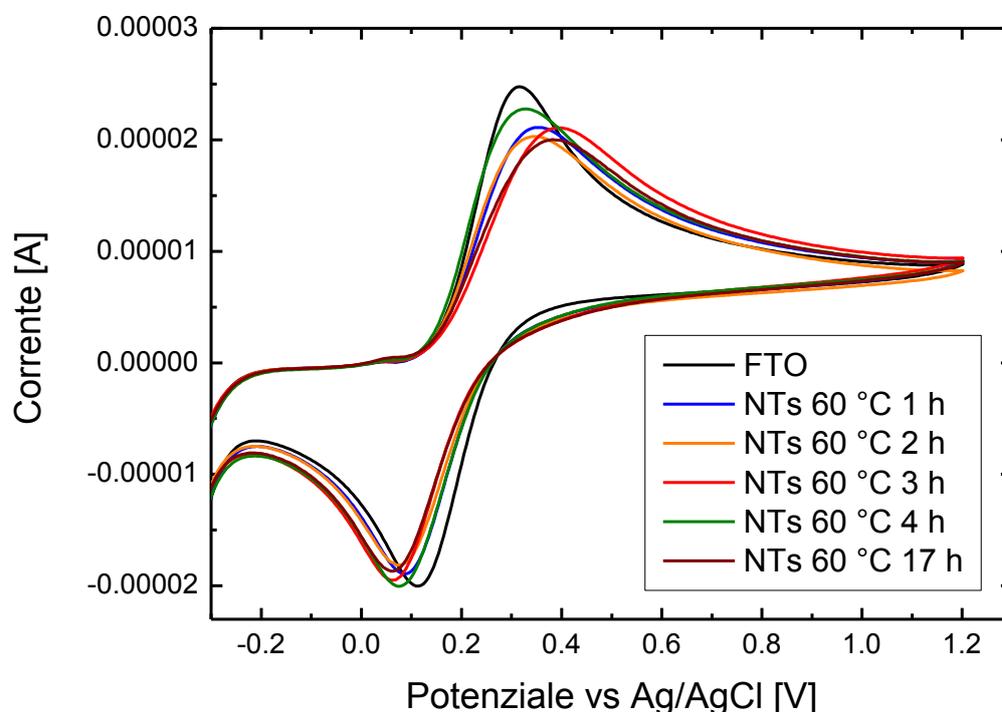


Figura 3.4. Voltammetria ciclica ($v = 50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) in soluzione di ferrocene-metanolo a diversi *time-points* per FTO idrossilato (per immersione di 15 minuti in soluzione piranha basica) ed immerso in soluzione $0.2\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ in NMP di nanotubi carbossilati a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Legenda: nero FTO non modificato, blu dopo 1 h di immersione, arancio dopo 2 h, rosso dopo 3 h, verde dopo 4 h, marrone dopo 17 h.

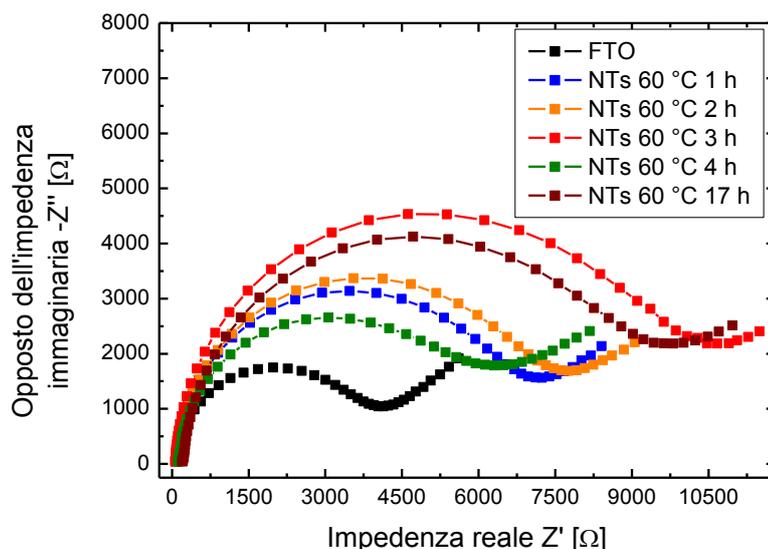


Figura 3.5. Diagramma di Nyquist da analisi EIS a 0.21 V in soluzione di ferrocene-metanolo ai diversi time-points per FTO idrossilato (per immersione di 15 minuti in soluzione piranha basica) ed immerso in soluzione $0.2 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ in NMP di nanotubi carbossilati a 60 °C. Legenda: nero FTO non modificato, blu dopo 1 h di immersione, arancio dopo 2 h, rosso dopo 3 h, verde dopo 4 h, marrone dopo 17 h; i punti rappresentano i dati sperimentali, le linee continue le curve risultanti dal fitting con circuito equivalente $R(Q(RW))$.

Rispetto alla situazione precedente la modifica, l'elettrodo presenta dei picchi redox più bassi e più distanziati, cui corrisponde un calo della reversibilità dei processi redox; inoltre la resistenza di polarizzazione R_p sulla superficie aumenta, determinando una diminuzione corrispondente di k_{app} . Pertanto, per effetto della deposizione dei nanotubi sulla superficie, l'elettrodo di FTO presenta sempre un peggioramento dei parametri elettrochimici: esso risulta quindi maggiormente conduttivo prima della modifica con i nanotubi. A giustificazione di tale comportamento si ipotizza che le funzioni ossidriliche disponibili sulla superficie siano poche e che una parte dei nanotubi sia disposta perpendicolarmente all'elettrodo solo grazie alle forze di attrazione di Van der Waals reciproche; complessivamente, quindi, i nanotubi sarebbero troppo radi per costituire una *forest* significativa in grado di migliorare le proprietà di trasferimento di carica.

Le condizioni ideali per un elettrodo nanostrutturato prevedono la presenza di nanotubi ordinati e perpendicolari alla superficie, in quanto i nanotubi sono dei conduttori monodimensionali. Sulla base di ciò, la presenza di un massimo relativo per i_A e k_{app} e di un minimo relativo per ΔE_p può essere associata ad una disposizione più ordinata dei nanotubi sulla superficie dell'elettrodo.

Dall'analisi degli andamenti riportati si vede come, nel caso di tempo di immersione pari a 4 h, i picchi redox si riavvicinano e si rialzano: si ha quindi una diminuzione di ΔE_p ed un aumento di i_A . Allo stesso tempo, l'impedenza diminuisce e torna ad assumere valori prossimi

a quelli dell'elettrodo di FTO non modificato. Ne consegue che, se si utilizzano nanotubi carbossilati a 60 °C, un tempo di immersione di 4 h rappresenta la condizione migliore per ottenere una *forest* sulla superficie dell'elettrodo. Per tutti gli altri tempi, il peggioramento delle proprietà elettrodiche suggerisce che i nanotubi siano disposti in modo non ordinato sulla superficie dell'elettrodo, in una forma detta *random distribution*; dal punto di vista fisico, quest'ultima situazione corrisponde a fenomeni di *clustering* dei nanotubi.

Analogamente, esaminando i dati relativi ai campioni ottenuti con campioni carbossilati a temperature diverse, è possibile individuare, per ciascuna temperatura considerata, un tempo di immersione corrispondente ad una condizione di minimo relativo per ΔE_p .

La Figura 3.6 riporta la variazione percentuale di ΔE_p contro diversi tempi di deposizione dei nanotubi; le curve sono parametrizzate nella temperatura di carbossilazione dei nanotubi stessi. Similmente, la Figura 3.7 riporta la variazione percentuale di k_{app} .

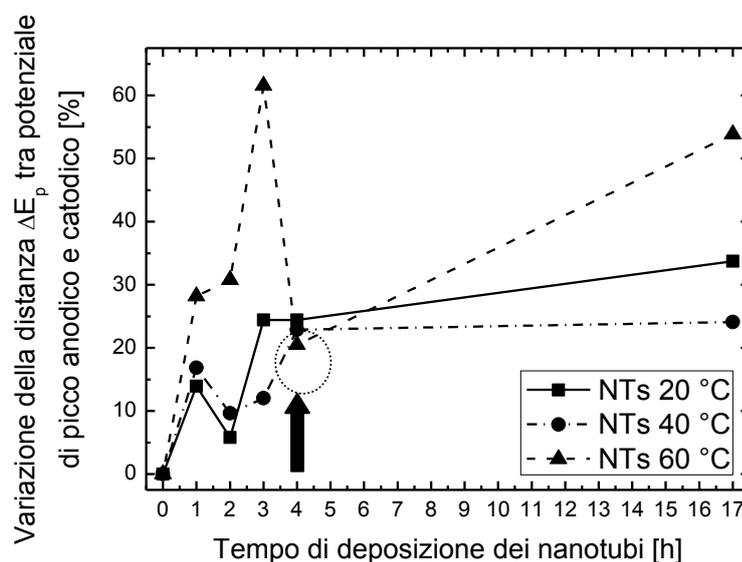


Figura 3.6. Variazione percentuale della distanza ΔE_p tra il potenziale dei picchi redox (voltammetrie cicliche in soluzione di ferrocene-metanolo, $v = 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) per FTO idrossilato (con immersione in soluzione piranha basica per 15 minuti) ed immerso in soluzione di nanotubi ($0.2 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ in NMP) a diversi tempi di deposizione e per diverse temperature di carbossilazione dei nanotubi. I simboli rappresentano i punti sperimentali.

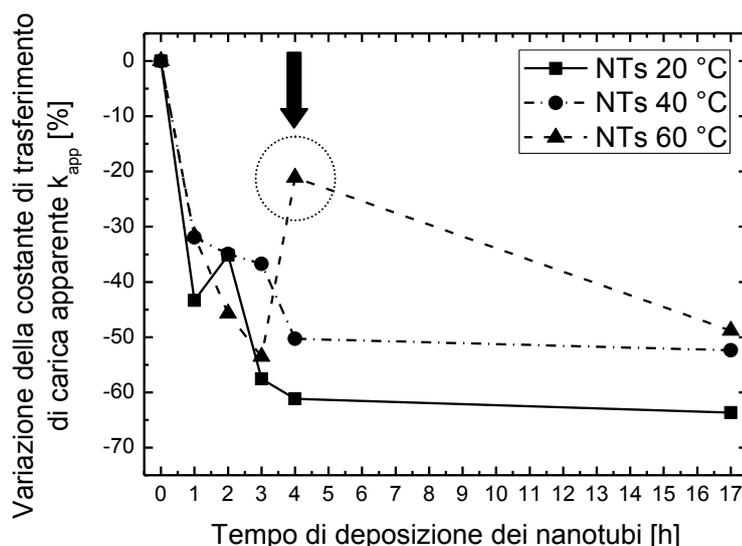


Figura 3.7. Variazione percentuale della costante di trasferimento di carica apparente k_{app} (voltammetrie cicliche in soluzione di ferrocene-metanolo, $v = 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) per FTO idrossilato (con immersione in soluzione piranha basica per 15 minuti) ed immerso in soluzione di nanotubi ($0.2 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ in NMP) a diversi tempi di deposizione e per diverse temperature di carbossilazione dei nanotubi. I simboli rappresentano i punti sperimentali.

Dagli andamenti riportati si evince che i nanotubi carbossilati a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ e depositati per 4 h presentano la situazione elettrochimica piú favorevole in termini di k_{app} : tale grandezza subisce la diminuzione minore possibile, pari a circa il 20% rispetto a FTO non modificato. Allo stesso tempo, il valore di ΔE_p corrispondente subisce un aumento simile, pari a circa il 20% rispetto a FTO non modificato.

Da un'analisi piú approfondita della Figura 3.6 si nota tuttavia che per 1 h o 2 h di deposito, i nanotubi carbossilati a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ e $40 \text{ }^\circ\text{C}$ presentano degli incrementi di ΔE_p anche minori rispetto ai nanotubi carbossilati a $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Tuttavia, in base all'ipotesi sopra esposta, si ritiene che tempi di deposizione cosí ridotti non siano sufficienti per l'allineamento di una *forest*: tale considerazione trova conferma nella corrispondente maggiore diminuzione di k_{app} , superiore al 30%. Sulla base del comportamento di k_{app} si può affermare che la modifica piú vantaggiosa dal punto di vista elettrochimico si ha con nanotubi carbossilati a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ e depositati per un tempo pari a 4 h.

In tali condizioni il valore stimato di k_{app} risulta pari a $2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$.

I risultati ottenuti trovano conferma in quanto già sottolineato nel lavoro di Gooding (2005), ossia che le proprietà elettrochimiche di elettrodi modificati con nanotubi di carbonio risultano essere sensibili al metodo con cui i nanotubi sono stati trattati prima della modifica. Nello specifico, infatti, a nanotubi depositati per gli stessi tempi ma carbossilati a temperature diverse corrispondono elettrodi aventi proprietà diverse.

3.4 Effetto dell'aggiunta di uno *spacer*

Come si è sottolineato in §3.3, la modifica con nanotubi di carbonio, con le temperature di carbosilazione ed i tempi di deposito considerati, provoca sempre un rallentamento del trasferimento di carica all'elettrodo di FTO. I nanotubi si legano ai gruppi ossidrilici formando un legame estereo, secondo un certo ricoprimento superficiale. Al fine di migliorare le prestazioni dell'elettrodo, è stata considerata l'aggiunta di uno *spacer* tra FTO e la *forest* di nanotubi, valutandone l'effetto su ET e sul ricoprimento superficiale di nanotubi. Allo stesso tempo si è verificato se le *forests* di nanotubi così assemblate siano più stabili.

Il ricoprimento superficiale di nanotubi viene in seguito stimato in base alla funzionalizzazione degli stessi con il coenzima FAD (vedi §3.5), assumendo che quest'ultimo si leghi allo stesso modo su tutti i nanotubi.

Come *spacer* si è scelto l'acido aminometilfosfonico (AMPA), la cui struttura molecolare è rappresentata in Figura 3.8.

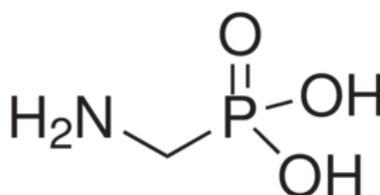


Figura 3.8. Struttura molecolare dell'acido aminometilfosfonico (AMPA).

In letteratura è documentata la formazione di SAMs stabili di acidi fosfonici su superfici di ossidi metallici (Xia e Whitesides, 1998). Nel lavoro di Bardecker *et al.* (2008), così come in quello di Habich *et al.* (2011), il substrato non è FTO ma ITO. Da questo punto di vista, il presente lavoro risulta quindi innovativo.

3.4.1 Attacco chimico dello *spacer* e relativa caratterizzazione

Prima di valutarne l'effetto su ET e sul ricoprimento superficiale di nanotubi, si è preliminarmente verificato l'effettivo attacco chimico dello *spacer* di AMPA sulla superficie di FTO.

I due gruppi ossidrilici di AMPA sono in grado legarsi covalentemente a quelli presenti sulla superficie di FTO, permettendo così la formazione di un SAM. In realtà, come documentato da Bardecker *et al.* (2008), il meccanismo di attacco contempla la protonazione da parte di AMPA sia delle funzioni ossidriliche che delle funzioni epossidiche presenti sulla superficie. Ciò costituisce un vantaggio perché il numero di molecole di AMPA che riescono a legarsi è limitato quindi in maniera meno forte dal numero di -OH instaurati. In Figura 3.9 si riporta uno schema del meccanismo di attacco chimico di AMPA su FTO idrossilato.

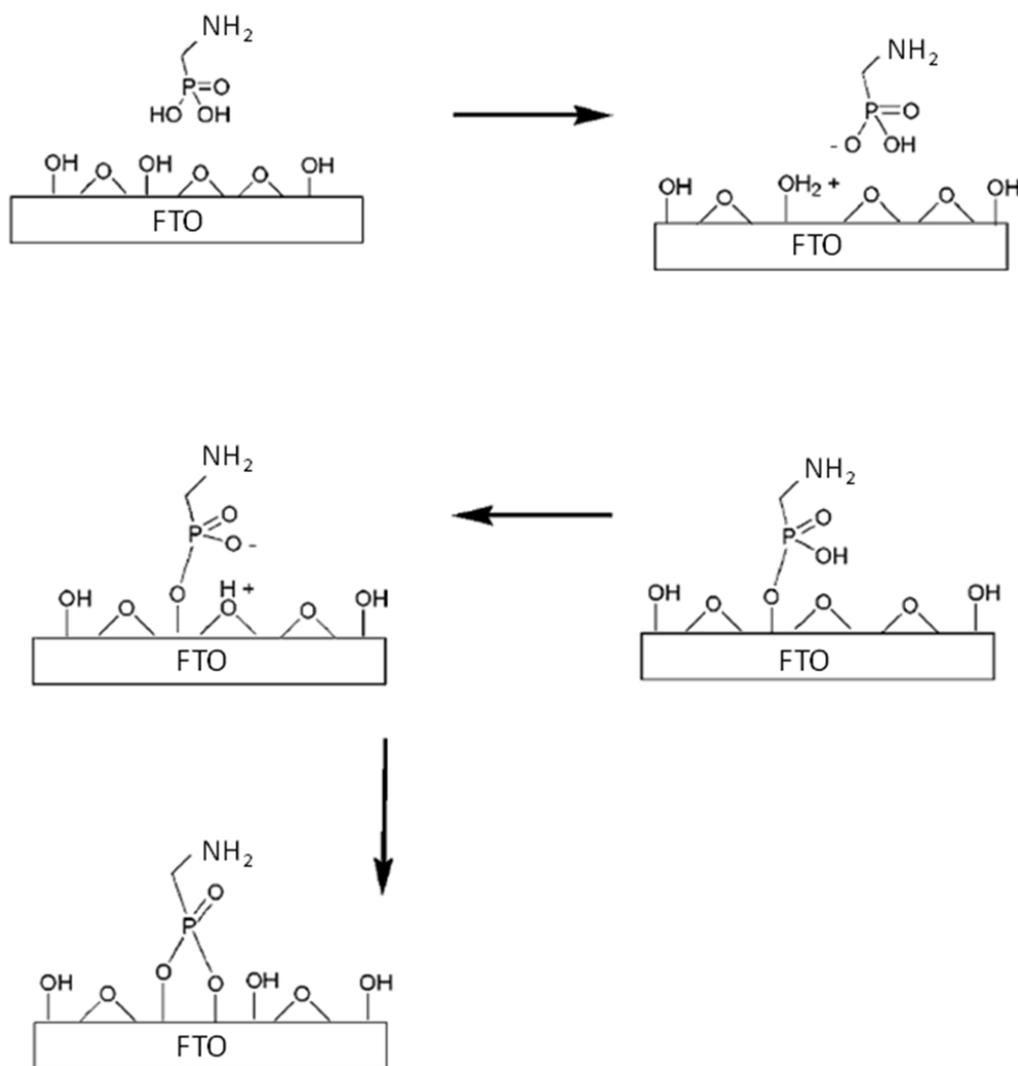


Figura 3.9. Meccanismo di attacco chimico di AMPA (acido aminometilfosfonico) sulla superficie di FTO idrossilata. I due gruppi ossidrilici della molecola di AMPA sono in grado di legarsi chimicamente sia ai gruppi ossidrilici che ai gruppi epossidici (per protonazione) presenti sulla superficie di FTO.

Per realizzare l'attacco chimico di AMPA su FTO, i vetri vengono puliti e successivamente immersi per 15 minuti in soluzione piranha basica allo scopo di idrossilare la superficie. Dopo l'idrossilazione il vetrino viene immerso per 24 h in una soluzione acquosa 5mM di AMPA per garantire la formazione di un monostrato di AMPA. Tale metodologia estende a FTO quanto già sperimentato solo su ITO come documentato nel lavoro di Bardecker *et al.* (2008). Al termine delle 24 h di immersione, l'elettrodo viene risciacquato abbondantemente in MilliQ per rimuovere le molecole di AMPA adsorbite ma non legate covalentemente. Sulla base della caratterizzazione chimica tramite analisi XPS è possibile verificare se l'attacco chimico di AMPA sulla superficie idrossilata è avvenuto o meno. In Figura 3.10 si riporta lo spettro di fotoemissione per FTO così idrossilato.

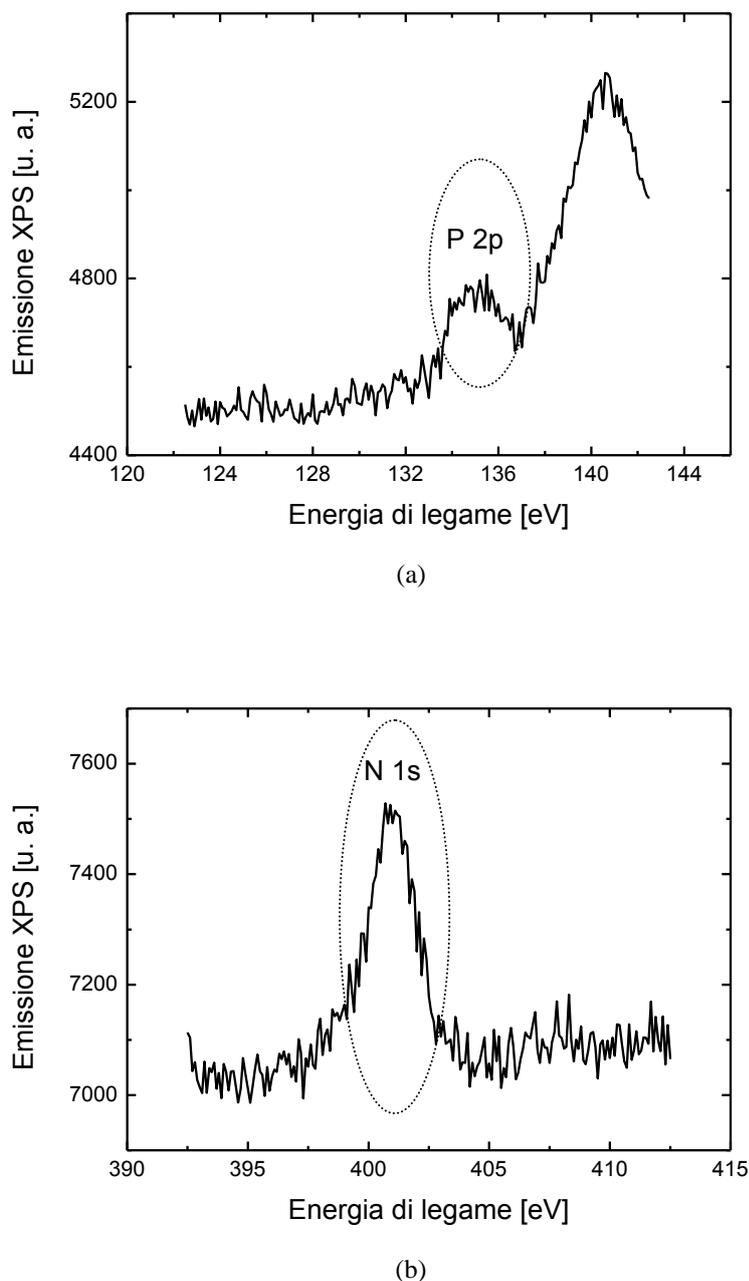


Figura 3.10. Spettro di fotoemissione da analisi XPS per due campioni di FTO diversamente trattati per 15 minuti (rispettivamente con immersione in soluzione piranha basica e con trattamento in plasma UV-ozono) e successiva immersione di 24 h in soluzione acquosa 5 mM di AMPA. (a) Range del fosforo P 2p; (b) range dell'azoto N 1s.

Dall'analisi degli spettri di fotoemissione si evince la presenza di fosforo P 2p e di azoto N 1s sulla superficie di FTO idrossilata come previsto.

Un'ulteriore conferma dell'attacco di AMPA è possibile sulla base della caratterizzazione elettrochimica. La Figura 3.11 riporta il confronto tra una voltammetria ciclica in PBS 1X (velocità di scansione $v = 0.24 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$) effettuata prima della modifica con AMPA (FTO non modificato) e dopo la modifica stessa.

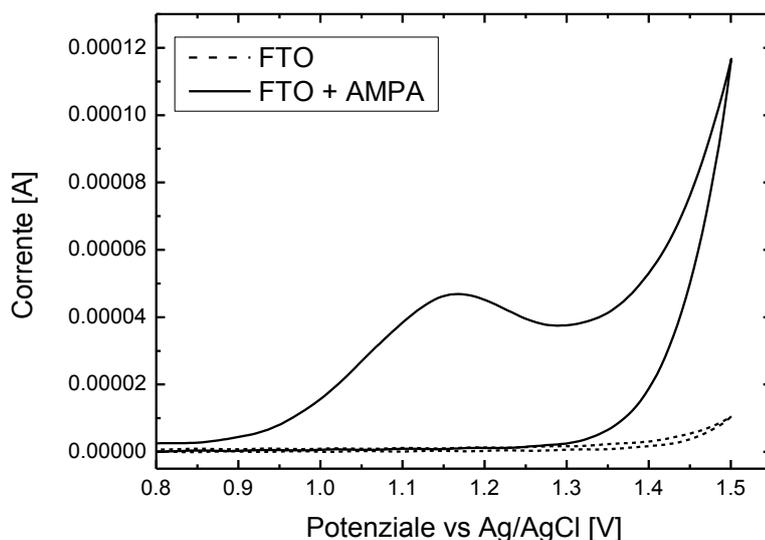


Figura 3.10. Confronto tra la voltammetria ciclica in PBS 1X alla medesima velocità di scansione ($0.24 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$) per FTO non modificato (curva tratteggiata) e FTO idrossilato (per immersione di 15 minuti in soluzione piranha basica) ed immerso per 24 h in soluzione acquosa 5 mM di AMPA (curva continua).

Il picco a circa 1.2 V, corrispondente all'ossidazione irreversibile del gruppo amminico di AMPA, è completamente assente per FTO non modificato.

Effettuando poi una serie di voltammetrie cicliche in PBS 1X a velocità di scansione crescente ($0.025 \div 3 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, con step di $0.2125 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$), riportate in Figura 3.11, è possibile osservare la crescita dei picchi a circa 1.2 V, corrispondenti all'ossidazione del gruppo amminico della molecola di AMPA.

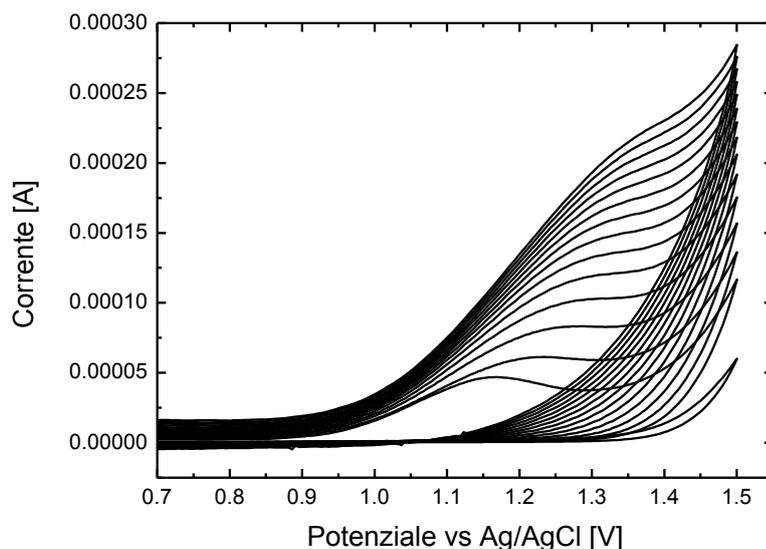


Figura 3.11. Voltammetria ciclica in PBS 1X a velocità di scansione crescente ($0.025 \div 3 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$) per FTO dopo idrossilazione (per immersione di 15 minuti in soluzione piranha basica) ed immersione di 24 h in soluzione acquosa 5 mM di AMPA. Le curve a corrente minore sono caratterizzate da una velocità di scansione minore. I picchi a circa 1.2 V corrispondono all'ossidazione irreversibile del gruppo amminico caratteristico della molecola di AMPA.

Dall'analisi delle curve in Figura 3.11 è possibile verificare l'effettiva stabilità del legame di AMPA sull'elettrodo. Considerando infatti l'altezza di picco a velocità di scansione diverse, si osserva che l'intensità della corrente è lineare con la velocità di scansione stessa, come rappresentato in Figura 3.12. In virtù dell'equazione di Randles-Sevcik (1.19) è quindi possibile affermare che AMPA è legato covalentemente all'elettrodo.

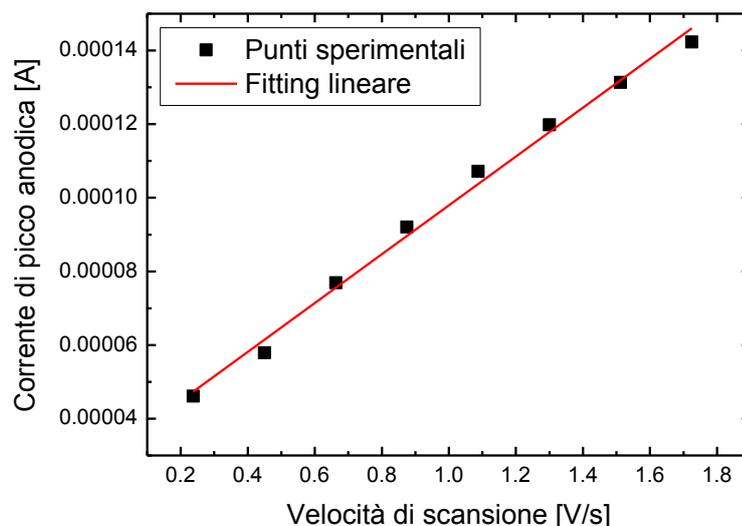


Figura 3.12. Andamento della corrente di picco anodica (ossidazione) del gruppo amminico di AMPA contro velocità di scansione (voltammetrie cicliche in PBS 1X) per FTO idrossilato (per immersione di 15 minuti in soluzione piranha basica) ed immerso per 24 h in soluzione acquosa 5 mM di AMPA. L'indice di correlazione R_f del fitting è pari a 0.99289, pertanto si può considerare una proporzionalità diretta tra le variabili.

I risultati ottenuti confermano la formazione di un SAM di AMPA su una superficie di FTO: questa modifica chimica rappresenta un risultato innovativo non essendo presente alcun riscontro in tal senso nella letteratura esistente.

Dalla Figura 3.11 è possibile inoltre, applicando la teoria di Laviron (1979), ricavare il corrispondente valore della costante di trasferimento eterogeneo di carica k_{et} . A tal scopo si riporta il potenziale del picco di ossidazione contro il logaritmo decimale della velocità di scansione, ottenendo il grafico in Figura 3.13.

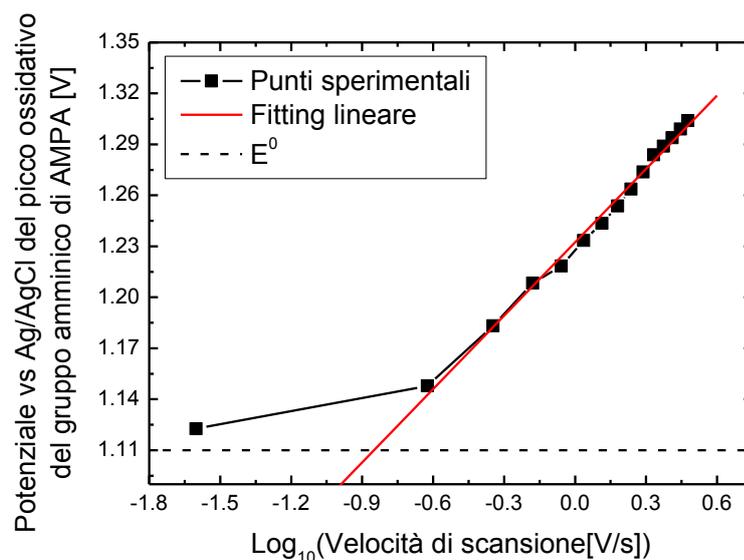


Figura 3.13. Andamento del potenziale del picco ossidativo del gruppo amminico di AMPA contro il logaritmo decimale della velocità di scansione (voltammetrie cicliche in PBS 1X) per FTO idrossilato (per immersione di 15 minuti in soluzione piranha basica) ed immerso per 24 h in soluzione acquosa 5 mM di AMPA. Il fitting lineare, eseguito su tutti i punti ad eccezione di quello ad ascissa minore (facente parte della zona non lineare), fornisce un indice di correlazione R_f pari a 0.99325. Il potenziale formale E^0 , rappresentato dalla linea tratteggiata, corrisponde ad un valore di stima.

La retta di fitting ha pendenza p [V] pari a circa 0.144 V ed intercetta pari a circa 1.232 V.

La larghezza a metà altezza del picco $\delta_{0.5}$ [mV] corrispondente a $\nu = 0.025 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ (la minore velocità di scansione sperimentata) è pari a 88.05 mV. In base alla relazione di Laviron:

$$\delta_{0.5} = \frac{92.5}{n}, \quad (3.1)$$

è possibile ricavare il numero n di elettroni coinvolti nel processo redox, ottenendo $n = 1.03 \cong 1$. Si conferma quindi che il fenomeno a 1.2 V è relativo ad un'ossidazione che coinvolge un elettrone, qual è l'ossidazione irreversibile dell'ammina. Il carattere di irreversibilità della reazione di ossidazione si quantifica sempre in base alla teoria di Laviron, studiando la larghezza a metà altezza del picco ad alte velocità di scansione.

La larghezza a metà altezza del picco corrispondente a $\nu = 3 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ (la maggiore velocità di scansione sperimentata) è pari a $\delta_{0.5} = 186.95 \text{ mV}$. In base alla relazione di Laviron:

$$\alpha = \frac{62.5}{\delta_{0.5} n}, \quad (3.2)$$

si calcola il coefficiente di trasferimento di carica α [-], ottenendo $\alpha = 0.33$.

Il valore di α può essere valutato anche dalla pendenza p della retta secondo la:

$$\alpha = \frac{2.3RT}{pnF}, \quad (3.3)$$

ottenendo $\alpha = 0.41$, valore prossimo a quello precedente.

È necessario poi individuare il potenziale formale E^0 per la reazione: tuttavia, non essendovi la reazione di riduzione, tale potenziale è individuato approssimativamente nell'asintoto orizzontale della curva stessa, ossia circa 1.11 V. L'ascissa a cui la retta di fitting interseca tale asintoto è pari a circa -0.85, cui corrisponde una velocità $v = 0.14 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. In corrispondenza di tale velocità, in base alla relazione:

$$k_{\text{et}} = \frac{\alpha n F v}{RT}, \quad (3.4)$$

si ottiene $k_{\text{et}} = 2.26 \text{ s}^{-1}$.

A conclusione di questa fase, è stata effettuata la caratterizzazione elettrochimica dell'elettrodo modificato, mediante CV ed analisi EIS, in soluzione di ferrocene-metanolo. In Tabella 3.1 si riportano le variazioni in termini percentuali di i_A , ΔE_p e k_{app} , conseguenti alla modifica con AMPA.

Tabella 3.1. *Variazione percentuale di i_A , ΔE_p e k_{app} per FTO prima e dopo idrossilazione (per immersione di 15 minuti in soluzione piranha basica) ed immersione per 24 h in soluzione acquosa 5 mM di AMPA. Voltammetria ciclica a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ed analisi EIS a 0.23 V in soluzione di ferrocene-metanolo.*

Variazione di i_A [%]	Variazione di ΔE_p [%]	Variazione di k_{app} [%]
-25	+64	-65

Lo *spacer* di AMPA risulta essere non conduttivo, come si evince dalla significativa riduzione del trasferimento di carica all'elettrodo.

Il valore stimato della costante k_{app} per FTO modificato con AMPA è pari a $8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$.

3.4.2 Attacco dei nanotubi su spacer di AMPA

Dopo aver modificato la superficie di FTO con l'attacco di AMPA, si è quindi sperimentato l'attacco chimico dei nanotubi di carbonio su tale *spacer*, allo scopo di valutare l'effetto di questa nuova struttura sulle proprietà elettrochimiche dell'elettrodo.

Dall'analisi descritta nel §3.3 si è evidenziato come i nanotubi carbossilati a 60 °C (la più elevata delle tre temperature considerate) sono quelli che permettono di ottenere una struttura

più ordinata e quindi possono essere considerati i migliori dal punto di vista del trasferimento di carica. Per contro, la condizione più sfavorevole può essere ricondotta ai nanotubi carbossilati ad una temperatura di 20 °C. Per analizzare l'effetto dell'attacco dei nanotubi si sono, pertanto, studiate quattro condizioni diverse:

- FTO modificato con nanotubi di carbonio carbossilati a 20 °C;
- FTO modificato con nanotubi di carbonio carbossilati a 20 °C legati ad uno *spacer* di AMPA;
- FTO modificato con nanotubi di carbonio carbossilati a 60 °C;
- FTO modificato con nanotubi di carbonio carbossilati a 60 °C legati ad uno *spacer* di AMPA.

Ci si basa sui risultati della caratterizzazione elettrochimica in soluzione di ferrocene-metanolo per valutare il trasferimento di carica all'elettrodo. La Figura 3.14 riporta la variazione percentuale della corrente di picco anodica i_A contro il tempo di deposizione dei nanotubi.

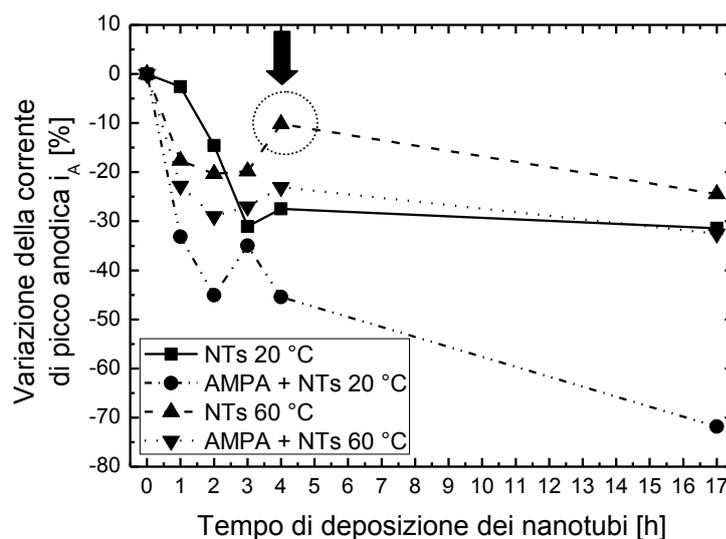


Figura 3.14. Variazione percentuale della corrente di picco anodica i_A per diversi tempi di deposizione dei nanotubi carbossilati ($0.2 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ in NMP) e per diverse modifiche all'elettrodo di FTO. Idrossilazione preliminare per immersione di 15 minuti in soluzione piranha basica. Spacer ottenuto per immersione di 24 h in soluzione acquosa 5mM di AMPA. Dati da voltammetria ciclica in soluzione di ferrocene-metanolo a velocità di scansione $v = 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. I simboli rappresentano i punti sperimentali.

La Figura 3.15 riporta invece la variazione percentuale della distanza ΔE_p tra il potenziale dei picchi redox contro il tempo di deposizione dei nanotubi.

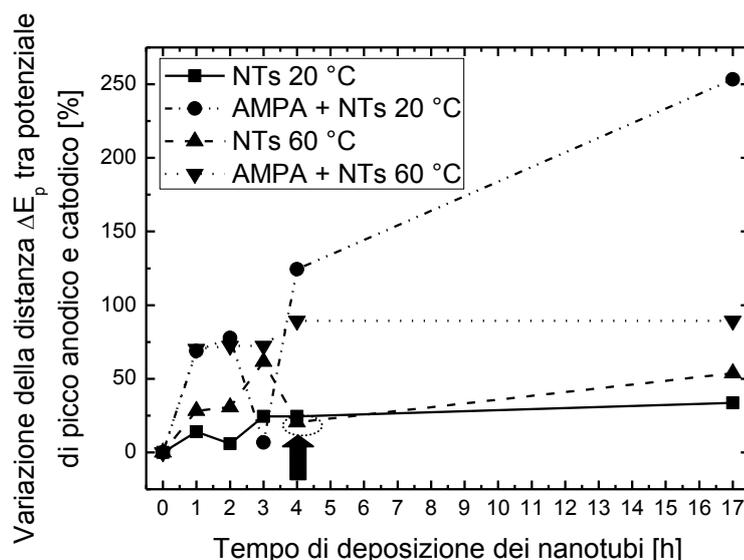


Figura 3.15. Variazione percentuale della distanza ΔE_p tra il potenziale dei picchi redox per diversi tempi di deposizione dei nanotubi carbossilati ($0.2 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ in NMP) e per diverse modifiche all'elettrodo di FTO. Idrossilazione preliminare per immersione di 15 minuti in soluzione piranha basica. Spacer ottenuto per immersione di 24 h in soluzione acquosa 5mM di AMPA. Dati da voltammetria ciclica in soluzione di ferrocene-metanolo a velocità di scansione $v = 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. I simboli rappresentano i punti sperimentali.

La Figura 3.16 riporta infine la variazione percentuale della costante di trasferimento di carica apparente k_{app} contro il tempo di deposizione dei nanotubi.

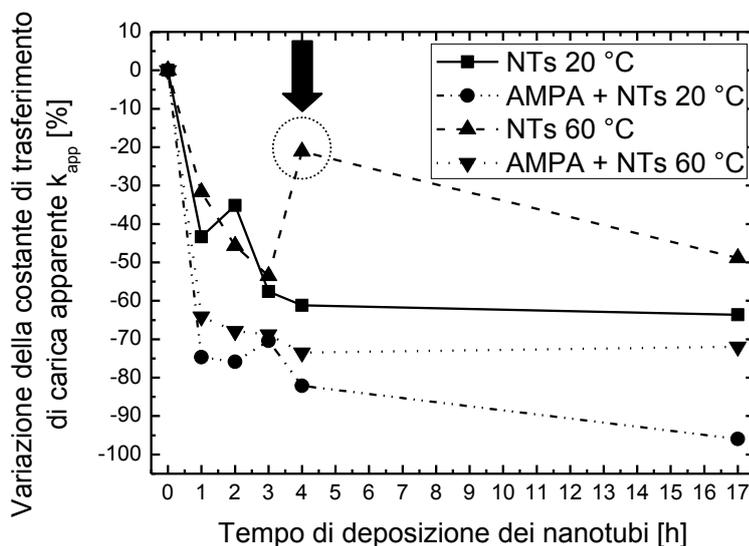


Figura 3.16. Variazione percentuale della costante di trasferimento di carica apparente k_{app} per diversi tempi di deposizione dei nanotubi carbossilati ($0.2 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ in NMP) e per diverse modifiche all'elettrodo di FTO. Idrossilazione preliminare per immersione di 15 minuti in soluzione piranha basica. Spacer ottenuto per immersione di 24 h in soluzione acquosa 5mM di AMPA. Dati da voltammetria ciclica in soluzione di ferrocene-metanolo a velocità di scansione $v = 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. I simboli rappresentano i punti sperimentali.

Da un'analisi degli andamenti riportati si confermano i risultati ottenuti nello studio descritto in §3.3: i nanotubi di carbonio carbossilati a 60 °C, in assenza di *spacer* di AMPA, risultano i migliori dal punto di vista del trasferimento di carica all'elettrodo. La diminuzione di i_A e l'aumento di ΔE_p sono entrambi modesti, pertanto la reversibilità dei processi redox subisce un calo ragionevolmente contenuto. Al contempo, il valore di k_{app} corrispondente è quello che più si avvicina a quello di FTO non modificato.

Si può ipotizzare che l'uso di uno *spacer* di AMPA permetta di assemblare *forests* più stabili, a vantaggio della successiva fase di funzionalizzazione, anche se risulta ritardare il trasferimento di carica in tutti i casi considerati.

3.5 Biofunzionalizzazione dell'elettrodo con FAD

I nanotubi di carbonio, grazie alle proprietà elettrocatalitiche, sono in grado di aumentare l'elettroattività delle biomolecole e di promuovere la reazione di ET delle proteine.

Nei biosensori basati su SWNTs, le biomolecole vengono comunemente immobilizzate attraverso due possibili approcci: l'attacco non covalente (adsorbimento fisico ed intrappolamento) ed il legame covalente, come illustrato nel lavoro di Patolsky *et al.* (2004). Tuttavia il legame covalente risulta migliore in termini di stabilità del biosensore stesso.

Come biomolecola oggetto di studio viene scelto il coenzima FAD (flavina adenina dinucleotide), la cui struttura molecolare è rappresentata in Figura 3.17.

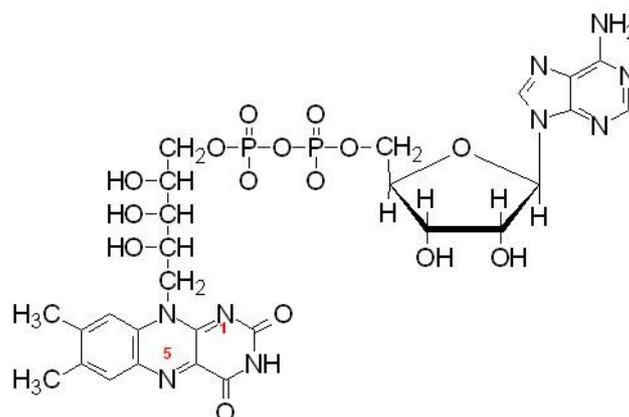


Figura 3.17. Struttura molecolare del coenzima flavina adenina dinucleotide FAD (fonte: <http://themedicalbiochemistrypage.org/vitamins.php>).

La scelta di questa biomolecola è dettata dalla grande importanza da essa assunta nella biosensoristica in quanto essa è legata direttamente ai processi ossido-riduttivi dei metaboliti in alcune tipologie di enzimi. La biofunzionalizzazione con FAD ha anche lo scopo di valutare l'effetto dello *spacer* di AMPA sul ricoprimento superficiale di nanotubi, assumendo che FAD si leghi allo stesso modo su tutti i nanotubi.

Sulla base dei risultati ottenuti precedentemente, si sceglie di funzionalizzare le *forests* di nanotubi carbossilati a 60 °C e depositati per un tempo pari a 4 h: ci si pone cioè nelle condizioni più vantaggiose dal punto di vista del trasferimento di carica all'elettrodo. Si sperimenta l'attacco sia sui nanotubi legati allo *spacer* di AMPA che in assenza di quest'ultimo.

Per realizzare il legame covalente è necessario l'utilizzo di agenti *cross-link*, sotto forma di una soluzione attivante. Sulla base di quanto descritto da Liu *et al.* (2004), al fine di realizzare l'attacco covalente di FAD sui gruppi carbossilici terminali del SAM di nanotubi si deposita in goccia una soluzione acquosa 40 mM di EDC e 10 mM di NHS per un tempo pari a 1 h. Tale metodologia è impiegata anche nel lavoro di Staros *et al.* (1986). Successivamente all'attivazione, l'elettrodo viene lavato abbondantemente in MilliQ. A questo punto può avvenire il coupling con la biomolecola tramite immersione in una soluzione 5 mM di FAD in PBS 1X a pH 7.4; la durata del trattamento è di 24 h. Al termine dell'immersione, il vetrino viene risciacquato in MilliQ.

La caratterizzazione elettrochimica, avente lo scopo di valutare l'efficacia della biofunzionalizzazione, si basa su voltammetrie cicliche in PBS 1X.

La Figura 3.18 rappresenta il confronto tra CV (a diverse velocità di scansione del potenziale) per due campioni, entrambi aventi una *forest* di nanotubi, di cui solo una biofunzionalizzata con FAD.

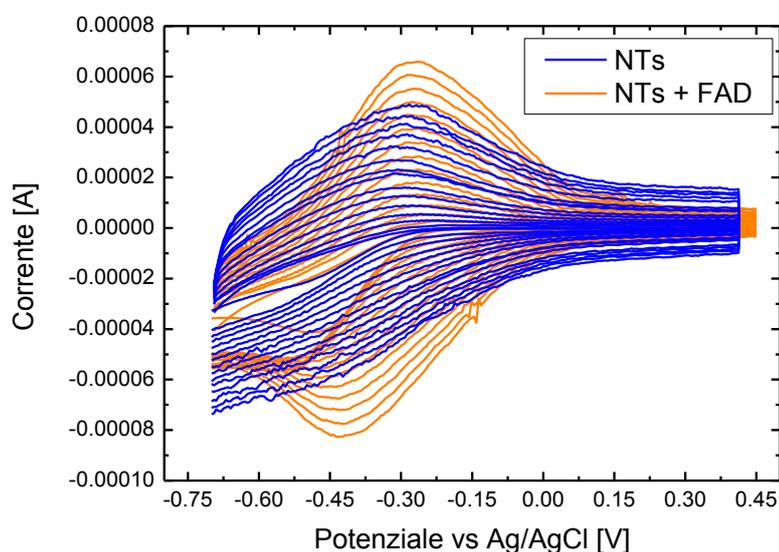


Figura 3.18. Voltammetrie cicliche in PBS 1X a diverse velocità di scansione ($v = 0.025 \div 3 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$) per FTO con sola forest di nanotubi (curve blu) e FTO con forest di nanotubi biofunzionalizzata con FAD (curve arancioni). Per questo secondo caso, il coupling viene realizzato tramite immersione di 24 h in soluzione 5 mM di FAD in PBS 1X (a pH 7.4) dopo 1 h di attivazione tramite deposito in goccia di soluzione acquosa 10 mM di NHS e 40 mM di EDC.

Per *forest* biofunzionalizzata con FAD si hanno dei picchi ossidativi molto pronunciati a circa -0.3 V, assenti invece nel caso di *forest* non biofunzionalizzata.

In Patolsky *et al.* (2007) è documentata la presenza dei picchi di FAD a valori di potenziale simili considerando un elettrolita di supporto a medesimo pH. Il fatto che ΔE_p cambi al variare di v dipende dalle strutture interposte tra FAD e FTO, ossia ai nanotubi con o senza *spacer*.

3.5.1 Deconvoluzione dei picchi di ossidazione

I picchi ossidativi riscontrabili a circa -0.3 V per un SAM di nanotubi biofunzionalizzati con FAD non rappresentano, tuttavia, solamente l'ossidazione di questa biomolecola.

Dalle voltammetrie cicliche in PBS 1X a diverse velocità di scansione per un FTO pulito si rilevano dei picchi ossidativi con potenziale prossimo a quelli di cui sopra, nel range tra -0.2 V e -0.15 V. Tali picchi sono attribuibili all'ossidazione di parte della materia costituente FTO stesso. Pertanto, nel caso di *forest* biofunzionalizzata con FAD, si hanno dei picchi ossidativi risultanti da due contributi diversi: quello riconducibile a FTO, quindi intrinseco al materiale elettrodico, e quello di FAD. Nasce quindi la necessità di isolare i due contributi, attraverso la tecnica della *deconvoluzione* dei picchi.

In Figura 3.19 si riporta un esempio di questa operazione.

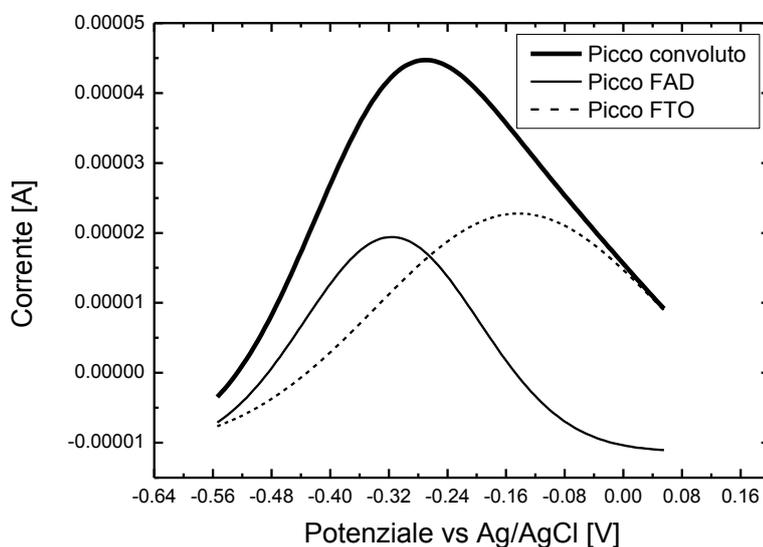


Figura 3.19. Esempio di deconvoluzione dei picchi. Voltammetria ciclica in PBS 1X (velocità di scansione $v = 2.15 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$) per FTO con forest di nanotubi carbossilati a 60°C , immerso poi per 1 h in soluzione acquosa attivante (40 mM di EDC e 10 mM di NHS) e per 24 h in soluzione 5mM di FAD in PBS 1X (a pH 7.4). Il picco convoluto (linea spessa) è formato dal contributo di FAD (linea fine continua) e dal contributo di FTO (linea fine tratteggiata).

Si applica la teoria di Laviron (1979) sia a campioni con *spacer* di AMPA che a campioni privi di tale *spacer*, come sopra descritto. Per quelli senza *spacer* si considerano le voltammetrie cicliche in PBS 1X a velocità di scansione $v = 1.51 \div 3 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ (con step di $0.21 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$), assumendo un potenziale formale E^0 pari a circa -0.312 V . Per quelli con *spacer* si considerano voltammetrie con $v = 2.15 \div 3 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ e E^0 pari a circa -0.26 V . I risultati ottenuti sono riassunti in Tabella 3.2, tenendo conto che il numero n di elettroni coinvolti nell'ossidazione di FAD è pari a 2.

Tabella 3.2. Risultati (coefficiente di trasferimento di carica α e costante di trasferimento di carica eterogeneo k_{et}) dell'analisi di Laviron (1979) per FTO con forest di nanotubi carbossilati a 60°C , immerso poi per 1 h in soluzione acquosa attivante (40 mM di EDC e 10 mM di NHS) e per 24 h in soluzione 5mM di FAD in PBS 1X (a pH 7.4). Lo spacer di AMPA è ottenuto per immersione di 24 h in soluzione acquosa 5 mM di AMPA. Idrossilazione preliminare di FTO per immersione di 15 minuti in soluzione piranha basica.

	α [-]	k_{et} [s^{-1}]
FAD su NTs senza AMPA	0.38	59.45
FAD su NTs con AMPA	0.04	7.15

Nel caso di nanotubi agganciati su AMPA il valore di k_{et} si riduce al 12% circa rispetto al valore assunto nel caso senza AMPA. Questo risultato è coerente con quelli ottenuti in precedenza: ancora una volta, AMPA su FTO risulta essere uno *spacer* non conduttivo, che peggiora ET.

Si è poi cercato di stimare il ricoprimento superficiale Γ [$\text{pmol}\cdot\text{cm}^{-2}$] di FAD. Ciò è possibile dall'analisi dei picchi osservabili nelle CV in PBS 1X, in base alla relazione:

$$\Gamma = \frac{Q}{nvFA}, \quad (3.5)$$

nella quale Q [W] è l'area di picco, n [-] è il numero di elettroni coinvolti nell'ossidazione, v [$\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$] è la velocità di scansione del potenziale, F [$\text{C}\cdot\text{pmol}^{-1}$] è la costante di Faraday e A [cm^2] è la superficie elettrodica. In Tabella 3.3 si riportano i risultati ottenuti per i due elettrodi diversamente modificati.

Tabella 3.3. Ricoprimento superficiale Γ di FAD per FTO con forest di nanotubi carbossilati a 60 °C, immerso poi per 1 h in soluzione acquosa attivante (40 mM di EDC e 10 mM di NHS) e per 24 h in soluzione 5mM di FAD in PBS 1X (a pH 7.4). Lo spacer di AMPA è ottenuto per immersione di 24 h in soluzione acquosa 5 mM di AMPA. Idrossilazione preliminare di FTO per immersione di 15 minuti in soluzione piranha basica.

	Γ valutato a $v = 1.51$ V/s [pmol·cm ⁻²]	Γ valutato a $v = 3.00$ V/s [pmol·cm ⁻²]
FAD su NTs senza AMPA	50	30
FAD su NTs con AMPA	85	45

Trattandosi di una stima da dati sperimentali, il valore di v scelto condiziona il Γ risultante. Nel caso considerato, si vede che da dati relativi a velocità di scansione v maggiori si ottiene una stima per difetto del ricoprimento superficiale.

Il valore di Γ risulta maggiore per nanotubi agganciati ad uno *spacer* di AMPA. Da questa evidenza si può ipotizzare che la *forest* di nanotubi, in presenza di AMPA, risulti più allineata, stabile, uniforme e funzionale all'attacco di una biomolecola come FAD. Si ricorda tuttavia che i valori di k_{et} e di k_{app} risultano notevolmente diminuiti² adottando questo *spacer*. Pertanto l'eventuale adozione di AMPA come *spacer* in un contesto sensoristico deve tener conto di questo fenomeno.

Il risultato da porre in evidenza è quindi che, a prescindere dall'adozione o meno di AMPA, si riesce a realizzare un ricoprimento superficiale di FAD avente come ordine di grandezza 10 pmol·cm⁻². Un riscontro di tale valore in letteratura si trova in Liu *et al.* (2005).

3.6 Funzionalizzazione dell'elettrodo con Quantum Dots

Come applicazione in ambito fotoelettrochimico si è indagata la possibile funzionalizzazione degli elettrodi con Quantum Dots (QDs), elementi fotosensibili consistenti in nanoparticelle di ZnO. Questi ultimi sono infatti in grado di assorbire la luce andando ad incrementare l'elettrolisi delle molecole d'acqua presenti. Un tale dispositivo può trovare quindi applicazione nelle PECs, così come nella sensoristica fotoelettrochimica.

Questi QDs sono in grado di legarsi chimicamente ai gruppi carbossilici terminali dei nanotubi di carbonio. Si è perciò sperimentato l'attacco su FTO con *forest* di nanotubi carbossilati a 60 °C e su FTO pulito, per confronto. Su tutti i campioni è stata depositata in goccia una soluzione acquosa 40 mM di EDC e 10 mM di NHS; tale trattamento attivante ha avuto la durata di 1 h. Successivamente sono stati depositati i QDs (soluzione in DMSO con concentrazione nominale pari a 0.5 M) tramite *spin coating* per 10 minuti. Infine i vetrini sono stati risciaquati prima in DMSO e poi in MilliQ.

² Si veda a questo proposito anche la Figura 3.16.

La caratterizzazione di questi campioni è consistita in voltammetrie cicliche in PBS 1X (con velocità di scansione $v = 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) in condizioni “dark”. In Figura 3.20 si riportano i risultati della caratterizzazione.

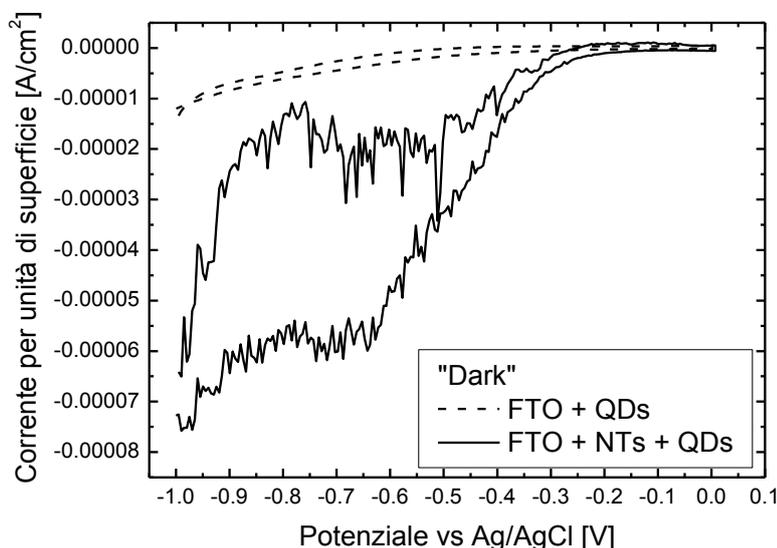


Figura 3.20. Voltammetrie cicliche in PBS 1X a velocità $v = 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ per FTO rispettivamente pulito e con forest di nanotubi (carbossilati a $60 \text{ }^\circ\text{C}$) dopo 1 h di attivazione (in soluzione acquosa 40 mM di EDC e 10 mM di NHS) e deposizione di ZnO (diametro medio 8 nm, 0.5 M in DMSO) tramite 10 minuti di spin coating. Condizioni “dark” (sportello chiuso della gabbia di Faraday).

L’andamento per i due substrati è significativamente diverso. È possibile notare, per il campione modificato con nanotubi, delle strutture caratteristiche a potenziali minori di -0.5 V: quest’ultimo valore corrisponde al potenziale critico di iniezione elettronica per ZnO, in corrispondenza del quale si svuota la banda di conduzione dei portatori e si forma una vacanza elettronica aumentando così la capacità del semiconduttore. Tale allargamento del grafico CV appare solo nel caso di FTO modificato con nanotubi; nel caso di FTO pulito tali strutture mancano completamente.

Le strutture nella CV qui descritte per ZnO a potenziali minori di -0.5 V (vs Ag/AgCl) sono documentate in letteratura (Hoyer e Weller, 1995).

Nel presente lavoro ci si è limitati a dimostrare qualitativamente l’attacco selettivo di questi QDs su un substrato di FTO con forest di nanotubi carbossilati a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ rispetto ad un FTO pulito. Gli approfondimenti che si prospettano riguardano la quantificazione del ricoprimento superficiale, l’effetto di concentrazioni diverse della soluzione e di nanoparticelle di ZnO con diametri diversi. Va inoltre quantificato il valore di k_{et} per ogni condizione sperimentale: lo scopo è massimizzare il valore di questo parametro cinetico in modo tale da sfavorire la ricombinazione della vacanza elettronica.

Di fatto, questo risultato preliminare mostra che il substrato nanostrutturato con SWNTs risulta funzionale all'attacco di QDs. Riuscendo quindi ad essere sensibile alla luce, può trovare applicazione nella sensoristica fotoelettrochimica e come fotoanodo nelle PECs per la produzione di idrogeno molecolare.

3.7 Studio dell'elettrolisi dell'acqua e della fotocorrente

Si è studiata la corrente generata a 1.5 V vs Ag/AgCl, corrispondente al potenziale necessario all'elettrolisi dell'acqua (*splitting*), secondo la reazione complessiva:



Tale tipo di studio su fotoanodi di diversa entità è diffuso nella letteratura scientifica ed i lavori di Kim *et al.* (2012) e di Xie *et al.* (2012) ne sono degli esempi. La corrente prodotta viene studiata per valutare l'efficacia dell'elettrodo in una cella fotoelettrochimica (PEC) per la produzione di idrogeno molecolare.

La corrente generata è stata valutata a due condizioni di luce diverse: irradiando l'elettrodo con un fascio di luce UV (come descritto nel Capitolo 2) e senza tale irraggiamento, tenendo chiuso lo sportello della gabbia di Faraday (condizioni "dark").

Un'ulteriore grandezza di interesse per questo studio diventa la differenza Δi_s [$\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$] tra la fotocorrente prodotta (per unità di superficie) a 1.5 V con irraggiamento UV e la corrente prodotta in condizioni "dark".

3.7.1 Fotocorrente prodotta con spacer di AMPA

Inizialmente si è valutata la corrente prodotta per FTO modificato con AMPA. Le modalità di trattamento per la formazione del SAM di AMPA sono quelle descritte in precedenza. In Figura 3.21 si riportano le voltammetrie cicliche in PBS 1X (con velocità $v = 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) nelle due condizioni per campioni così trattati.

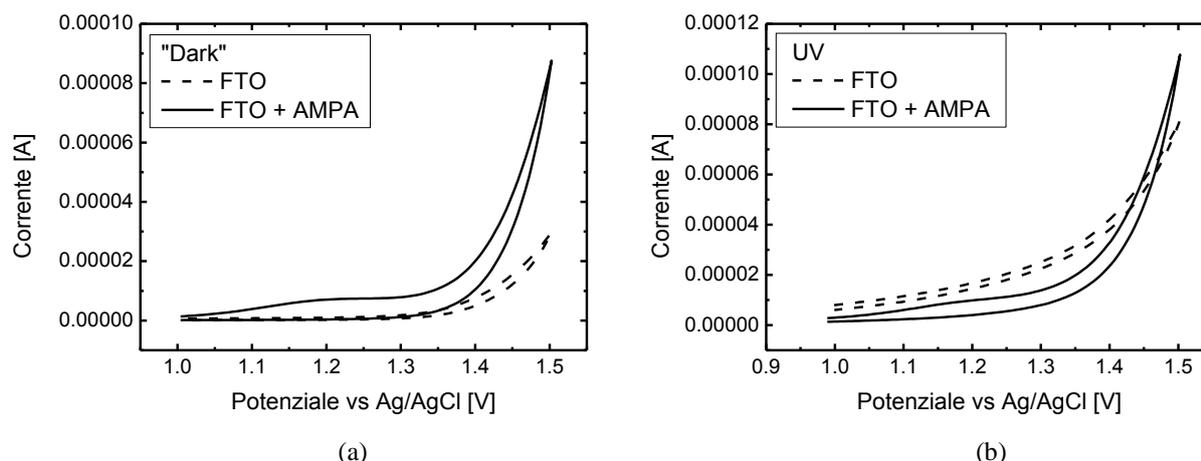


Figura 3.21. Incremento della corrente prodotta a 1.5 V (vs Ag/AgCl) per FTO rispettivamente pulito ed immerso, dopo idrossilazione preliminare per immersione di 15 minuti in soluzione piranha basica, in soluzione acquosa 5 mM di AMPA. Voltammetrie cicliche in PBS 1X con velocità di scansione $v = 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. (a) Condizioni "dark" (sportello chiuso della gabbia di Faraday) e (b) con irraggiamento UV dell'elettrodo.

La Tabella 3.4 riporta dei valori di riferimento a riguardo.

Tabella 3.4. Variazione percentuale (rispetto a FTO non modificato) della corrente prodotta a 1.5 V (vs Ag/AgCl) dalla voltammetria ciclica in PBS 1X ($v = 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) per FTO dopo idrossilazione (per immersione di 15 minuti in soluzione piranha basica) ed immersione di 24 h in soluzione acquosa 5mM di AMPA. Condizioni di luce considerate: "dark" (sportello chiuso della gabbia di Faraday) e con irraggiamento UV dell'elettrodo.

	"Dark"	UV
Variazione della corrente a 1.5 V [%]	+80	+50

Il SAM di AMPA risulta incrementare la corrente prodotta a 1.5 V, in entrambe le condizioni di luce considerate.

3.7.2 Fotocorrente prodotta con nanotubi

Si è quindi valutata la fotocorrente prodotta per le quattro situazioni già considerate in §3.4.2. La temperatura di carbossilazione più elevata (60 °C) fa sì che la presenza di nanotubi metallici diminuisca a favore della presenza di nanotubi semiconduttori. Di converso, i nanotubi carbossilati a 20 °C, essendo più lunghi, hanno potenziali capacità di "antenna" per la luce: è necessaria infatti una lunghezza d'onda dell'ordine della luce visibile per avere un effetto antenna.

La modifica dell'elettrodo con i nanotubi è stata valutata, così come nello studio precedente, a diversi *time-points*. Dopo ogni interruzione dell'immersione, i vetri sono stati sonicati per 10 minuti in etanolo o in NMP e di seguito sottoposti ad un abbondante lavaggio con MilliQ.

A ciascun *time-point* si effettuano caratterizzazioni elettrochimiche: CV in PBS 1X, esplorando il potenziale fino a 1.5 V, sia con irraggiamento UV che in condizioni “dark”.

La Figura 3.22 riporta la variazione percentuale di Δi_s , a ciascun *time-point*, rispetto a FTO non modificato.

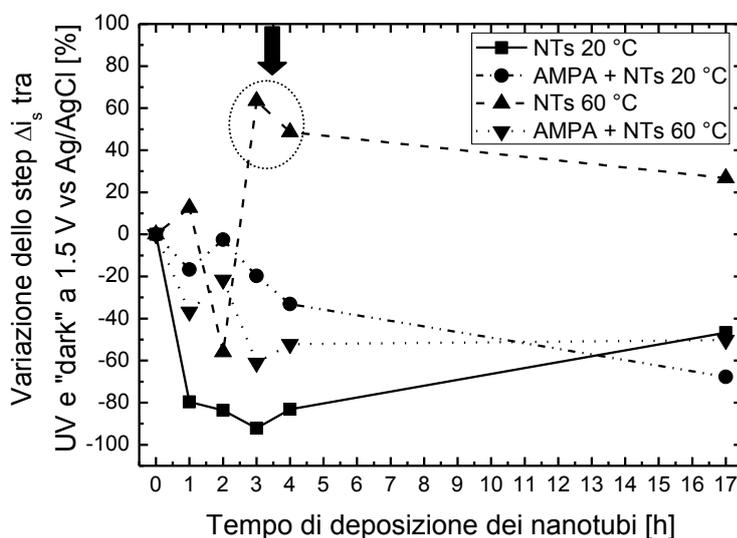


Figura 3.22. Variazione percentuale dello step Δi_s (con irraggiamento UV ed in condizioni “dark” con sportello chiuso della gabbia di Faraday) della corrente prodotta a 1.5 V (vs Ag/AgCl) per diversi tempi di deposizione dei nanotubi carbossilati ($0.2 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ in NMP) e per diverse modifiche all’elettrodo di FTO. Idrossilazione preliminare per immersione di 15 minuti in soluzione piranha basica. Spacer ottenuto per immersione di 24 h in soluzione acquosa 5mM di AMPA. Dati da voltammetria ciclica in PBS 1X a velocità di scansione $v = 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. I simboli rappresentano i punti sperimentali.

Si vede immediatamente come le situazioni più vantaggiose, in termini di “salto” tra le due condizioni di luce, siano attribuibili ai nanotubi carbossilati a 60 °C, depositati per 3 h o 4 h, in assenza di *spacer* di AMPA. Di converso, la diminuzione più drastica di Δi_s si ha con nanotubi carbossilati a 20 °C, soprattutto nelle prime quattro ore di deposizione.

L’aumento di Δi_s indica che, anche da questo punto di vista, i nanotubi carbossilati a 60 °C sono quelli più vantaggiosi. Verosimilmente si può ipotizzare, nelle condizioni indicate, l’instaurarsi di una *forest* di nanotubi.

Questo risultato assume rilevante importanza in tutte le applicazioni elettrochimiche che necessitano di massimizzare la corrente prodotta, ad esempio la produzione di idrogeno molecolare via elettrolisi dell’acqua.

Conclusioni

Nel presente lavoro di Tesi si sono sviluppati degli elettrodi nanostrutturati trasparenti che possono trovare applicazione nel settore della fotoelettrochimica così come in sistemi che accoppiano la rilevazione mediante trasduzione elettrochimica a misure ottiche.

L'obiettivo generale si identifica nell'individuazione delle condizioni che massimizzano il trasferimento di carica (ET) tra specie redox in soluzione ed elettrodi di FTO opportunamente modificati.

Il primo stadio dello studio ha riguardato l'attivazione chimica della superficie di FTO. Questo semiconduttore ceramico è difficilmente attivabile a causa della sua inerzia chimica, responsabile di efficienze di idrossilazione (creazione di gruppi ossidrilici) ridottissime, che possono essere ulteriormente limitate da una pulizia iniziale non accurata dei substrati. Si sono sperimentate due tecniche diverse di attivazione-idrossilazione: l'immersione in soluzione piranha basica ed il trattamento in plasma UV-ozono. Poiché la seconda tecnica è risultata troppo aggressiva per la superficie, provocando una parziale erosione del substrato, si è deciso di realizzare l'attivazione-idrossilazione mediante immersione in soluzione piranha basica.

Una volta avvenuta l'idrossilazione, la superficie è stata funzionalizzata realizzando dapprima una *forest* di SWNTs su FTO, in accordo con quanto già documentato in letteratura.

Successivamente è stato realizzato e caratterizzato un SAM di AMPA su FTO per valutare l'effetto di uno *spacer* sulla disposizione dei nanotubi. La struttura così ottenuta risulta innovativa, non essendoci riscontri in letteratura.

Sono stati preparati campioni diversi, con e senza *spacer* di AMPA, utilizzando SWNTs ottenuti con temperature di carbosilazione pari a 20, 40 e 60 °C e tempi di deposizione sull'elettrodo via via crescenti (1, 2, 3, 4 e 17 h). La caratterizzazione elettrochimica condotta sui singoli campioni ha permesso di evidenziare come quelli ottenuti con SWNTs carbosilati alla temperatura di 60 °C assicurano un maggior ET, conferendo all'elettrodo modificato una maggior sensibilità. A parità di temperatura di carbosilazione, si può osservare che ET non presenta un andamento monotono con il tempo di deposizione, ma è caratterizzato da un massimo. In particolare, nel caso di SWNTs carbosilati alla temperatura di 60 °C, questa condizione viene raggiunta dopo un tempo di deposizione pari a 4 h, in assenza di *spacer* di AMPA.

Benché la presenza dello *spacer* riduca ET, in quest'ultimo caso del 20%, essa si è dimostrata efficace per la successiva fase di funzionalizzazione.

In particolare, se si considerano i dati relativi alla biofunzionalizzazione dei SWNTs con il coenzima FAD, si vede che è possibile incrementare del 60% il ricoprimento superficiale.

La seconda funzionalizzazione sperimentata coinvolge delle nanoparticelle QDs di ZnO, che sono state legate covalentemente su una *forest* di SWNTs, in maniera selettiva rispetto ad un elettrodo di FTO non modificato.

Date le numerose applicazioni di FTO nel campo dell'*energy storage*, si è studiato l'effetto di AMPA e dei SWNTs sulla corrente prodotta nell'elettrolisi dell'acqua. In questo caso lo *spacer* di AMPA ha permesso di incrementare la resa elettrolitica rispetto a FTO non modificato, anche se, in accordo con il caso precedentemente considerato, il maggiore incremento di corrente con irraggiamento UV si ha depositando per 3 o 4 h SWNTs carbossilati a 60 °C, in assenza di *spacer* di AMPA.

Le tecniche utilizzate per caratterizzare gli elettrodi sono sia elettrochimiche (voltammetria ciclica e spettroscopia di impedenza elettrochimica) che chimiche (spettroscopia fotoelettronica a raggi X XPS e spettroscopia Raman).

Gli incoraggianti risultati ottenuti non solo confermano la possibilità di ottenere elettrodi nanostrutturati partendo da FTO, ma indicano la loro idoneità ad essere utilizzati per la realizzazione di sensori od in altri settori della fotoelettrochimica, quale ad esempio la fotoelettrolisi dell'acqua per la produzione di idrogeno molecolare.

Si ritiene che per un loro sviluppo siano importanti l'ottimizzazione della fase preliminare di attivazione chimica e l'individuazione di uno *spacer* maggiormente conduttivo rispetto a AMPA. Inoltre, la possibilità di miniaturizzazione e le modalità di ottenimento ne prefigurano la facile integrazione in piattaforme microfluidiche in qualità di microbiosensori elettrochimici o fotoelettrochimici per l'analisi in linea di metaboliti.

Nomenclatura

A	=	area elettrodica attiva [cm^2]
c	=	concentrazione molare di specie [$\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$]
C	=	capacità di un condensatore [F]
c_{O}	=	concentrazione molare della forma ossidata di una specie redox [$\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$]
$c_{\text{O,b}}$	=	concentrazione molare della forma ossidata di una specie redox nel bulk [$\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$]
$c_{\text{O,s}}$	=	concentrazione molare della forma ossidata di una specie redox alla superficie dell'elettrodo [$\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$]
c_{R}	=	concentrazione molare della forma ridotta di una specie redox [$\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$]
\mathcal{D}	=	coefficiente (eventualmente medio) di diffusione di specie [$\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$]
\mathcal{D}_{O}	=	coefficiente di diffusione della forma ossidata di una specie redox [$\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$]
\mathcal{D}_{R}	=	coefficiente di diffusione della forma ridotta di una specie redox [$\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$]
E	=	potenziale elettrico [V]
E_{A}	=	potenziale di picco anodico [V]
E_{b}	=	energia di legame (<i>binding energy</i>) [eV]
E_{C}	=	potenziale di picco catodico [V]
E_{eq}	=	potenziale di equilibrio [V]
E_{k}	=	energia cinetica [eV]
E_{ph}	=	energia di un fotone [eV]
E^0	=	potenziale formale redox [V]
E_0	=	ampiezza del segnale di potenziale [V]
f	=	frequenza [Hz]
F	=	costante di Faraday 96485.309 [$\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$]
h	=	costante di Planck $6.6260755\cdot 10^{-34}$ [$\text{J}\cdot\text{s}$]
i_{A}	=	corrente di picco anodica [A]
I	=	corrente [A]
I_0	=	ampiezza del segnale di corrente [A]
J	=	flusso puntuale di specie elettroattiva [$\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$]
k_{app}	=	costante di trasferimento di carica apparente [$\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$]
k_{et}	=	costante di trasferimento eterogeneo di carica [s^{-1}]
L	=	induttanza [H]
n	=	numero di elettroni coinvolti in un processo redox [-]
N	=	esponente di CPE [-]
q	=	carica elettrica [C]

Q	=	area di picco [W]
Q_0	=	coefficiente di CPE [$s^N \cdot \Omega^{-1}$]
r	=	coordinata radiale [cm]
R	=	costante universale dei gas perfetti 8.31451 [$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$]
R_e	=	resistenza elettrica [Ω]
R_f	=	indice di correlazione di fitting [-]
R_p	=	resistenza di polarizzazione sulla superficie di un elettrodo [Ω]
R_s	=	resistenza di una soluzione elettrolitica [Ω]
t	=	tempo [s]
T	=	temperatura assoluta [K]
v	=	velocità di scansione del potenziale [$V \cdot s^{-1}$]
v_x	=	velocità idrodinamica di un fluido lungo la coordinata x [$cm \cdot s^{-1}$]
x	=	coordinata spaziale avente origine sulla superficie dell'elettrodo [cm]
z	=	carica di una specie elettroattiva [-]
Z	=	impedenza elettrica [Ω]
Z'	=	parte reale dell'impedenza [Ω]
Z''	=	parte immaginaria dell'impedenza [Ω]
$Z_{eq,serie}$	=	impedenza equivalente di elementi circuitali in serie [Ω]
$Z_{eq,parallelo}$	=	impedenza equivalente di elementi circuitali in parallelo [Ω]
Z_i	=	impedenza dell'elemento circuitale i [Ω]
Z_O	=	impedenza finita di Warburg [Ω]
Z_W	=	impedenza infinita di Warburg [Ω]
Z_0	=	ampiezza del segnale di impedenza [Ω]

Lettere greche

α	=	coefficiente di trasferimento di carica [-]
Γ	=	ricoprimento superficiale [$pmol \cdot cm^{-2}$]
δ	=	spessore dello strato di diffusione [cm]
$\delta_{0.5}$	=	larghezza a metà altezza di picco [mV]
ΔE	=	differenza di potenziale [V]
ΔE_p	=	distanza tra il potenziale dei picchi redox [V]
Δi_s	=	differenza tra corrente (per unità di superficie) prodotta a 1.5 V (vs Ag/AgCl) con e senza irraggiamento UV [$A \cdot cm^{-2}$]
ν	=	frequenza di un fotone [Hz]
φ	=	scostamento angolare [rad]
Φ	=	lavoro di estrazione di uno spettrometro [eV]
σ	=	coefficiente di Warburg [$\Omega \cdot s^{-1/2}$]

ω = frequenza angolare [$\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$]

Acronimi

AMPA	=	acido amminometilfosfonico (<i>aminomethylphosphonic acid</i>)
CE (oppure C)	=	controlettrodo (<i>counter electrode</i>)
CPE	=	elemento a fase costante (<i>constant phase element</i>)
CV	=	voltammetria ciclica (<i>cyclic voltammetry</i>)
CVD	=	<i>chemical vapor deposition</i>
DAC	=	<i>digital to analog converter</i>
DBD	=	<i>dielectric barrier discharge</i>
DOS	=	densità di stati elettronici (<i>density of states</i>)
DMSO	=	dimetilsolfossido
EDC	=	1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimide hydrochloride
EIS	=	spettroscopia di impedenza elettrochimica (<i>electrochemical impedance spectroscopy</i>)
ESCA	=	<i>electron spectroscopy for chemical analysis</i>
ET	=	trasferimento elettronico (<i>electron transfer</i>)
FAD	=	flavina adenina dinucleotide (<i>flavin adenine dinucleotide</i>)
FTO	=	<i>fluorine tin oxide</i>
IHP	=	<i>inner Helmholtz plane</i>
ITO	=	<i>indium tin oxide</i>
LEDs	=	<i>light emitting diodes</i>
LSV	=	voltammetria a scansione lineare (<i>linear sweep voltammetry</i>)
MW(C)NTs	=	nanotubi di carbonio a parete multipla (<i>multi-walled nanotubes</i>)
NHE	=	<i>normal hydrogen electrode</i>
NHS	=	<i>N-hydroxysuccinimide</i>
NLLS	=	metodo non lineare dei minimi quadrati (<i>non-linear least squares</i>)
NMP	=	normal-metil-pirrolidone
NTs	=	nanotubi di carbonio
OHP	=	<i>outer Helmholtz plane</i>
OTE	=	<i>optically transparent electrode</i>
PBS	=	<i>Phosphate Buffered Saline</i>
PEC	=	cella fotoelettrochimica (<i>photoelectrochemical cell</i>)
QDs	=	Quantum Dots
RBM	=	<i>radial breathing mode</i>
RE (oppure R)	=	elettrodo di riferimento (<i>reference electrode</i>)

SAM	=	monostrato autoassemblante (<i>self-assembled monolayer</i>)
TCOs	=	ossidi conduttivi trasparenti (<i>transparent conductive oxides</i>)
SW(C)NTs	=	nanotubi di carbonio a parete singola (<i>single-walled nanotubes</i>)
TEM	=	<i>transmission electron microscopy</i>
u. a.	=	unità (di misura) arbitrarie
UHV	=	ultra-alto vuoto (<i>ultra-high vacuum</i>)
UV	=	radiazione ultravioletta
WE (oppure W)	=	elettrodo lavorante (<i>working electrode</i>)
XPS	=	spettroscopia fotoelettronica a raggi X (<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>)

Riferimenti bibliografici

- Andersson, A., N. Johansson, P. Bröms, N. Yu, D. Lupo e W. R. Salaneck (1998). Fluorine tin oxide as an alternative to indium tin oxide in polymer LEDs. *Adv. Mater.*, **10**, 859-863.
- Bardecker, J. A., H. Ma, T. Kim, F. Huang, M. S. Liu, Y.-J. Cheng, G. Ting e A. K.-Y. Jen (2008). Self-assembled electroactive phosphonic acids on ITO: maximizing hole-injection in polymer light-emitting diodes. *Adv. Funct. Mater.*, **18**, 3964-3971.
- Bermudez, V. M., A. D. Berry, H. Kim e A. Piqué (2006). Functionalization of indium tin oxide. *Langmuir*, **22**, 11113-11125.
- Bissett, M. A. e J. G. Shapter (2010). Photocurrent response from vertically aligned single-walled carbon nanotube arrays. *J. Phys. Chem. C*, **114**, 6778-6783.
- Bissett, M. A., I. Köper, J. S. Quinton e J. G. Shapter (2011a). Dendron growth from vertically aligned single-walled carbon nanotube thin layer arrays for photovoltaic devices. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 6059-6064.
- Bissett, M. A., I. Köper, J. S. Quinton e J. G. Shapter (2011b). Dye functionalisation of PAMAM-type dendrons grown from vertically aligned single-walled carbon nanotube arrays for light harvesting antennae. *J. Mater. Chem.*, **21**, 18597-18604.
- Gooding, J. J. (2005). Nanostructuring electrodes with carbon nanotubes: A review on electrochemistry and applications for sensing. *Electrochimica Acta*, **50**, 3049-3060.
- Guldi, D. M., G. M. Aminur Rahman, V. Sgobba, N. A. Kotov, D. Bonifazi e M. Prato (2006). CNT-CdTe versatile donor-acceptor nanohybrids. *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 2315-2323.
- Habich, D. B., M. Halik e G. Schmid. Cyclic voltammetry on n-alkylphosphonic acid self-assembled monolayer modified large area indium tin oxide electrodes (2011). *Thin Solid Films*, **519**, 7809-7812.
- Hoyer, P. e H. Weller (1995). Potential-dependent electron injection in nanoporous colloidal ZnO films. *J. Phys. Chem.*, **99**, 14096-14100.
- Kim, J. Y., J.-W. Jang, D. H. Youn, E. S. Kim e J. S. Lee (2012). Graphene/carbon nanotube composite as an effective conducting scaffold to enhance photoelectrochemical water oxidation activity of hematite film. *RSC Adv.*, **2**, 9415-9422.
- Lamberti, F., S. Agnoli, M. Meneghetti e N. Elvassore (2010). Nanotubes oxidation temperature controls the height of single-walled carbon nanotube forests on gold micropatterned thin layers. *Langmuir*, **26**, 11344-11348.
- Lamberti, F., M. Giomo e N. Elvassore (2011). Electrochemical biosensing with carbon nanotubes. In: *Carbon Nanotubes – Growth and Applications* (M. Naraghi, Ed.), InTech.

- Lamberti, F., D. Ferraro, M. Giomo e N. Elvassore (2012). Enhancement of heterogeneous electron transfer dynamics tuning SWCNT forest height and density. Preprint submitted to *Electrochimica Acta*.
- Laviron, E. (1979). General expression of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusionless electrochemical systems. *J. Electroanal. Chem.*, **101**, 19-28.
- Liu, J., M. N. Paddon-Row e J. J. Gooding (2004). Heterogeneous electron-transfer kinetics for flavin adenine dinucleotide and ferrocene through alkanethiol mixed monolayers on gold electrodes. *J. Phys. Chem. B*, **108**, 8460-8466.
- Liu, J., A. Chou, W. Rahmat, M. N. Paddon-Row e J. J. Gooding (2005). Achieving direct electrical connection to glucose oxidase using aligned single walled carbon nanotube arrays. *Electroanalysis*, **17**, 38-46.
- Nkosi, D., J. Pillay, K. I. Ozoemena, K. Nouneh e M. Oyama (2010). Heterogeneous electron transfer kinetics and electrocatalytic behaviour of mixed self-assembled ferrocenes and SWCNT layers. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 604-613.
- Patolsky, F., Y. Weizmann e I. Willner (2004). Long-range electrical contacting of redox enzymes by SWCNT connectors. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 2113-2117.
- Rivas, G. A., M. D. Rubianes, M. C. Rodríguez, N. F. Ferreyra, G. L. Luque, M. L. Pedano, S. A. Miscoria e C. Parrado. (Review) Carbon nanotubes for electrochemical biosensing (2007). *Talanta*, **74**, 291-307.
- Staros, J.V., R. W. Wright e D. M. Swingle (1986). Enhancement by N-hydroxysulfosuccinimide of water-soluble carbodiimide-mediated coupling reactions. *Anal. Biochem.*, **156**, 220.
- Turrión, M., J. Bisquert e P. Salvador (2003). Flatband potential of F:SnO₂ in a TiO₂ dye-sensitized solar cell: an interference reflection study. *J. Phys. Chem. B*, **107**, 9397-9403.
- Xie, S., X. Lu, T. Zhai, W. Li, M. Yu, C. Liang e Y. Tong (2012). Enhanced photoactivity and stability of carbon and nitrose co-treated ZnO nanorod arrays for photoelectrochemical water splitting. *J. Mater. Chem.*, **22**, 14272-14275.
- Yao, Y. e K.-K. Shiu (2007). Electron-transfer properties of different carbon nanotube materials, and their use in glucose biosensors. *Anal. Bioanal. Chem.*, **387**, 303-309.
- Zhang, W.-D., L.-C. Jiang e J.-S. Ye (2009). *J. Phys. Chem. C*, **113**, 16247-16253.
- Zhang, X., S. Li, X. Jin e S. Zhang (2011). A new photoelectrochemical aptasensor for the detection of thrombin based on functionalized graphene and CdSe nanoparticles multilayers. *Chem. Commun.*, **47**, 4929-4931.

Siti web

http://lem.ch.unito.it/didattica/infochimica/Idrogeno_2005/frame_sintesisnano.htm (ultimo accesso: 21/08/2012)

http://lem.ch.unito.it/didattica/infochimica/2006_Nanotubi/sintesi.html#3 (ultimo accesso: 21/08/2012)

<http://themedicalbiochemistrypage.org/vitamins.php> (ultimo accesso: 05/10/2012)

<http://www.chimica.unipd.it/camilla.ferrante/pubblica/files/RamanSpectroscopy.pdf> (ultimo accesso: 06/10/2012)

<http://www.freepatentsonline.com/6940086.html> (ultimo accesso: 04/10/2012)