



Agenzia Nazionale per le Nuove Tecnologie,
l'Energia e lo Sviluppo Economico Sostenibile



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Trasformazione di energia solare in energia chimica: produzione di
idrogeno mediante processi fotocatalitici in soluzioni acquose

Gabriele Mulas

TRASFORMAZIONE DI ENERGIA SOLARE IN ENERGIA CHIMICA: PRODUZIONE DI IDROGENO
MEDIANTE PROCESSI FOTOCATALITICI IN SOLUZIONI ACQUOSE

Gabriele Mulas, Università di Sassari

Settembre 2010

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Produzione e Fonti Energetiche

Tema: Sviluppo di tecnologie innovative per le applicazioni stazionarie cogenerative delle celle a combustibile anche con utilizzo di biogas e biomasse

Responsabile Tema: Angelo Moreno, ENEA

Accordo di Programma MSE-ENEA

Piano Annuale di Realizzazione della seconda annualità

*Tema di ricerca 5.2.5.11 "CELLE A COMBUSTIBILE PER APPLICAZIONI STAZIONARIE
COGENERATIVE"*

Accordo di Collaborazione tra ENEA e Università di Sassari per l'attività di ricerca dal
titolo:

"Trasformazione di energia solare in energia chimica: produzione di idrogeno
mediante processi fotocatalitici in soluzioni acquose."

Rapporto dell'attività svolta al 30 Settembre 2010

Nell'ambito dell'accordo di collaborazione, l'attività di ricerca ha preso spunto da alcune delle differenti problematiche aperte nella letteratura specialistica riguardanti lo studio di materiali semiconduttori con proprietà fotoelettrocatalitiche. In particolare è stata posta l'attenzione su diversi aspetti quali la messa a punto di nuove procedure sintetiche, la caratterizzazione dei sistemi colloidali, le problematiche inerenti la realizzazione degli elettrodi, l'efficienza fotoelettrochimica dei sistemi così realizzati.

L'indagine ha riguardato materiali in condizioni nanometriche a base di TiO_2 , SnO_2 , PbS e ZnS , tal quali e modificati per la presenza di ioni metallici come agenti droganti, e la valutazione delle loro prestazioni come catalizzatori nei processi di *splitting* dell'acqua a dare idrogeno gassoso. Per chiarezza espositiva sono riportati separatamente lo studio relativo alla sintesi dei materiali, le tecniche strumentali utilizzate nello studio e ed i risultati delle differenti caratterizzazioni svolte.

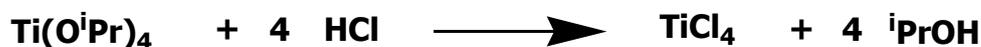
1 - SINTESI

Le sintesi delle soluzioni colloidali dei diversi sistemi oggetto di indagine sono state effettuate a partire da metodiche riportate in letteratura. In seguito queste sono state ottimizzate modificando diversi parametri di processo (es. temperatura di idrolisi, solvente, condizione di precipitazione ed essiccazione, etc). Di seguito sono presentati i dettagli dei sistemi investigati.

1.1 SINTESI DI SISTEMI NANOMETRICI DI TiO₂

1.1.1. SOLUZIONE COLLOIDALE DI TiO₂

Le soluzioni colloidali di TiO₂ sono state ottenute mediante idrolisi del titanio tetraisopropossido, Ti(OⁱPr)₄ (TTIP), variando sia il numero di moli di precursore utilizzato sia la temperatura alla quale la reazione di idrolisi ha avuto luogo (25 e 0°C).



All'interno di una beuta da 50 ml sono stati introdotti 25 ml di HCl ca. 0.1 M, ai quali sono stati aggiunti, goccia a goccia e sotto vigorosa agitazione, rispettivamente 7.6, 0.76, e 0.10 ml di TTIP, in modo che le soluzioni colloidali corrispondenti abbiano una concentrazione di circa 1.0 , 0.1 e 0.01 M in TTIP. Le soluzioni così ottenute, di colore bianco opalescente, vengono mantenute sotto costante agitazione per circa 30 minuti o a temperatura ambiente o in un bagno di ghiaccio, a seconda della temperatura di idrolisi prescelta.

Le polveri di TiO_2 corrispondenti sono state raccolte mediante trattamento in centrifuga delle soluzioni colloidali stesse, essiccate in stufa a 50°C per 30 minuti e infine calcinate all'aria in muffola, secondo la rampa di temperatura riportata in Figura 1.

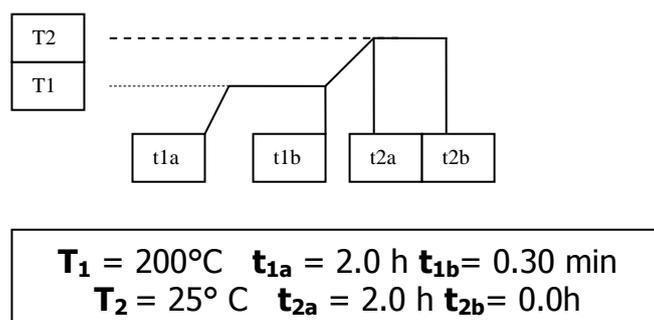


Figura 1: Rampa di temperatura utilizzata durante il trattamento termico delle polveri di TiO_2 .

Soluzioni colloidali di TiO_2 sono state preparate anche per idrolisi del TTIP in etanolo, variando la temperatura di reazione (25 e 0°C) ed utilizzando come surfattante acido acetico in quantità comprese tra il 2 e il 10% v/v. La metodica impiegata sia per le soluzioni che per le polveri è identica a quella sopra descritta per l'idrolisi in $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$.

1.1.2. SOLUZIONE COLLOIDALE DI TiO_2 -M *DOPED* (M = Cu, Pb e Ag)

Le soluzioni colloidali di TiO_2 drogate con Cu, Pb e Ag sono state ottenute preparando una soluzione 1 M in TTIP in presenza del corrispondente sale cloruro (M = Cu o Pb) o nitrato (M = Ag), in modo tale che il livello di doping ottenuto sia compreso tra lo 0.5 e il 5% molare. I sali metallici utilizzati come precursori degli ioni droganti sono: $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, PbCl_2 e AgNO_3 . Gli ioni metallici prescelti mostrano un raggio ionico (Cu^{2+} 0.87 \AA , Pb^{2+} 1.33 \AA , Ag^+ 1.29 \AA) confrontabile con quello del Ti^{4+}

(0.745 Å), e dovrebbero quindi sostituire in maniera efficace quest'ultimo nel reticolo cristallino²¹⁰.

All'interno di una beuta da 50 ml contenente 20 ml di HCl ca. 0.1M, in cui sono stati precedentemente disciolte le opportune quantità dei sali metallici precursori (Tabella 1) si aggiungono, goccia a goccia e sotto vigorosa agitazione, 6.1 ml di TTIP, in modo tale che le soluzioni colloidali risultanti abbiano una concentrazione in precursore ca. 1M e un *doping level* compreso tra lo 0.5 e il 5%.

Tabella 1: Quantità di sali precursori utilizzati per ottenere la % di *doping level* desiderata

Doping level	CuCl₂	PbCl₂	AgNO₃
0.5 % mol.	0.0170 g	0.0278 g	0.0170 g
5% mol.	0.1700 g	0.2781 g	0.1699 g

I colloidi così ottenuti (di colore verde-azzurro quello drogato con rame e di colore bianco quelli drogati con piombo o argento) vengono mantenuti sotto costante agitazione per circa 30 minuti a temperatura ambiente.

Anche in questo caso le polveri degli ossidi drogati sono state raccolte mediante trattamento in centrifuga della soluzione colloidale stessa, essiccate in stufa a 50°C per 30 minuti e calcinate all'aria in muffola secondo il trattamento termico utilizzato precedentemente (Figura 11).

1.2 SINTESI DI SISTEMI NANOMETRICI DI SnO₂

1.2.1. SOLUZIONE COLLOIDALE DI SnO₂

La soluzione colloidale di SnO_2 è stata preparata secondo la seguente metodica.

In un pallone da 250 ml sono stati introdotti 7.45 g (0.033 mol) di $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 100 ml di etanolo. La soluzione è stata riscaldata a 50°C per 1 h in un pallone di reazione chiuso.

Le polveri di SnO_2 (di colore bianco) sono state ottenute tramite trattamento della soluzione in stufa a 120°C per 4 ore, e successiva calcinazione in muffola a 500°C per 3 h.

1.2.2. SOLUZIONE COLLOIDALE DI SnO_2 -Cu DOPED.

La soluzione colloidale di SnO_2 drogata con l'1% in moli di Cu è stata così ottenuta: in un pallone da 250 ml è stata preparata una soluzione di $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ottenuta mescolando 12.90 g del sale in 70 ml di etanolo. La soluzione è stata tenuta a 74°C per 1 h sotto costante agitazione, quindi sono stati aggiunti 30 mL di una soluzione contenente 0.90 g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in etanolo. La miscela di reazione è stata lasciata reagire a 74°C per 4 h sotto costante agitazione.

Le polveri di SnO_2 -Cu doped (di colore verde-acqua tenue) sono state ottenute mediante trattamento in stufa della soluzione a 120°C per 4 h e successiva calcinazione all'aria a 500°C per 3 h.

1.3 SINTESI DI SISTEMI NANOMETRICI DI ZnS

1.3.1. SOLUZIONE COLLOIDALE DI ZnS

Le soluzioni colloidali di ZnS sono state ottenute in analogia alla metodica riportata di seguito.

A 100 ml di una soluzione acquosa 1 M di $\text{Na}_2\text{S}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sono stati aggiunti, lentamente e sotto agitazione, 100 ml di soluzione acquosa 0.2 M di $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. La soluzione colloidale di colore bianco così ottenuta è stata mantenuta sotto costante agitazione per almeno 30 minuti.

Per centrifugazione della soluzione colloidale sono state quindi ottenute le polveri di ZnS corrispondenti, che sono state successivamente essiccate in stufa a 60°C per 12 ore.

1.3.2. SOLUZIONE COLLOIDALE DI ZnS M *DOPED* (M = Cu, Pb e Ag)

La procedura di sintesi prevede la dissoluzione di 0.57 g di $\text{Na}_2\text{S}\cdot\text{H}_2\text{O}$ in 50 ml di H_2O e successivamente la loro aggiunta ad una soluzione ottenuta disciogliendo 0.17 g di M- NO_3 e 2.94 g di $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 50 ml di H_2O . Le soluzioni colloidali sono state centrifugate ed essiccate sia ad una temperatura di 60°C per circa 10 ore sia ad una temperatura di 350°C per circa 2 ore in atmosfera di Ar.

1.4 SINTESI DI SISTEMI NANOMETRICI DI PbS

1.4.1. SOLUZIONE COLLOIDALE DI PbS

La soluzione di PbS è stata preparata secondo la seguente metodica.

A 100 ml di soluzione acquosa 0.01 M di $\text{Na}_2\text{S}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sono stati aggiunti, lentamente e sotto agitazione, 100 ml di soluzione acquosa 0.05 M di $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. La soluzione, di colore scuro, è stata mantenuta sotto costante agitazione per almeno 30 minuti.

Le polveri di PbS corrispondenti sono state ottenute mediante centrifugazione delle soluzioni colloidali stesse e successivo trattamento in stufa a 50°C per 12 ore.

2. STRUMENTAZIONE, APPARECCHIATURE E REAGENTI

Tutte le caratterizzazioni elettrochimiche e fotoelettrochimiche sono state effettuate su sistema computerizzato AUTOLAB PGSTAT 12 (Ecochemie, The Netherlands) interfacciato con Personal Computer in ambiente Windows 98, usando il software di gestione GPES.

Le celle utilizzate, in vetro per le caratterizzazioni voltammetriche e in quarzo per le misure di fotocorrente, sono munite entrambe di sistema di degasaggio e di tre coni in cui inserire l'elettrodo di lavoro (ad es. TiO_2 o $\text{TiO}_2\text{-M}$, $\text{M}=\text{Cu}$, Pb , Ag , su ITO), il contro-elettrodo (barretta di grafite/filo di Pt) e l'elettrodo di riferimento (Ag/AgCl).

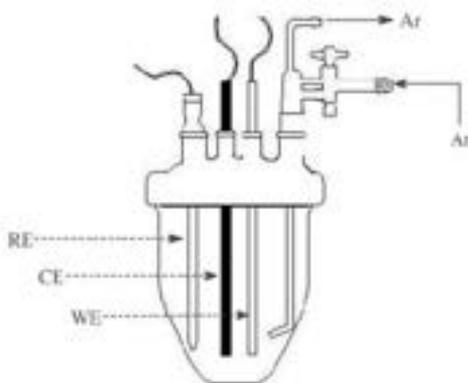


Figura 2- Cella elettrochimica in vetro. WE: elettrodo di lavoro; RE: elettrodo di riferimento; CE: contro-elettrodo

Le misure di fotocorrente sono state effettuate illuminando i film con un simulatore solare ABET TECHNOLOGIES Sun 2000 Solar Simulator, dotato di lampada allo xenon, avente una potenza di 150 W.

La registrazione degli spettri UV-Vis è stata eseguita con uno spettrofotometro Hitachi U-2010, utilizzando una cella in quarzo avente un cammino ottico di 1 cm.

Le analisi ai raggi X sono state effettuate impiegando un diffrattometro per polveri Rigaku DMax 500, in geometria Bragg-Brentano, equipaggiato con una lampada che

emette la radiazione X Cu-K α e con monocromatore sul raggio diffratto in grado di eliminare fenomeni di fluorescenza. Le analisi sono state eseguite in modalità di alta risoluzione in intervalli angolari selezionati al fine di acquisire un elevato numero di riflessi. I campioni sono stati preparati depositando una piccola quantità di polvere su di un apposito supporto e fissando quest'ultimo su un porta campioni allocato sul centro del cerchio di focalizzazione della camera di Bragg-Brentano.

La registrazione degli spettri Raman è stata eseguita con uno spettrofotometro Perkin Elmer System 2000 NIR FT-Raman, utilizzando un laser Nd: YAG.

Le analisi morfologiche sono state effettuate mediante microscopio a trasmissione elettronica (TEM) CM 30 Philips e microscopio a scansione elettronica (SEM) Ultra 55 Zeiss.

Lo studio della stabilità termica delle polveri sintetizzate è stata eseguita mediante calorimetria a scansione differenziale (DSC) e termogravimetria accoppiata ad analisi termica differenziale (TG-DTA). Si è fatto ricorso ad un DSC 7 Perkin Elmer a compensazione di potenza e ad un'apparecchiatura Labsys Setaram. Le scansioni sono state effettuate in atmosfera inerte (Ar) nell'intervallo 25-400°C, con una velocità di scansione pari a 20°C/min.

I reagenti impiegati nella sintesi, titanio tetraisopropossido (Aldrich, 97% w/w), Cu(II) cloruro (Carlo Erba, 98%), piombo(II) cloruro (Carlo Erba, 98%), argento nitrato (Carlo Erba, 99.9%), sono stati utilizzati tal quali.

I campioni commerciali di ossido di titanio(IV) (nanoparticelle <75 nm 10% wt. disperse in acqua e nanoparticelle di ossido di titanio(IV), anatasio, <25 nm, 99.7 %) sono forniti dalla Aldrich.

Gli elettroliti di supporto, tetrabutylammonio ioduro (Aldrich, puriss. electrochemical grade $\geq 99\%$), sodio solfato (Aldrich, puriss. 99%) ed idrossido di sodio (Riedel-De Haen) sono stati utilizzati tal quali.

Come solventi per le prove elettrochimiche sono stati utilizzati acqua distillata oppure CH_3CN (Aldrich, $<0.0050\%$ di H_2O , confezionato e conservato sotto argon), prelevato dalla bottiglia, dotata di setto in teflon perforabile, con siringa mediante aspirazione.

3. CARATTERIZZAZIONE

La complessità delle problematiche scientifiche affrontate, e la molteplicità dei temi coinvolti, ha richiesto l'utilizzo di differenti tecniche strumentali volte ad indagare le caratteristiche strutturali e termodinamiche dei materiali sintetizzati, sia in forma solida che in forma colloidale. È stato così possibile studiare la reattività di tali sistemi, ed in particolare le proprietà elettrofotocatalitiche nella reazione di scissione dell'H₂O.

3.1 ANALISI STRUTTURALE E MORFOLOGICA

L'analisi strutturale e morfologica dei materiali sintetizzati è stata eseguita mediante diffrazione dei raggi X e microscopia elettronica.

L'indagine diffrattometrica è stata applicata all'analisi cristallografica dei prodotti di reazione in forma di polveri, precipitate dalle soluzioni colloidali. È stata condotta l'analisi quantitativa dei diffrattogrammi attraverso il metodo di Rietveld, volta a determinare con accuratezza il massimo numero di informazioni strutturali e microstrutturali riguardanti le fasi cristalline presenti nel pattern di diffrazione. Tale approccio si basa sull'utilizzo del metodo dei minimi quadrati per la minimizzazione della funzione differenza quadratica tra il *pattern* sperimentale ed il profilo calcolato, ottenuto attraverso la simulazione delle fasi cristalline, dei fattori strumentali, degli effetti di assorbimento, degli effetti ottici, etc. Durante la procedura iterativa, il risultato di ogni "passo" di "raffinamento strutturale" viene utilizzato come elemento di partenza per il passo successivo, e la procedura è ripetuta fino ad ottenere il miglior accostamento, o *fit*, ovvero la migliore sovrapposizione tra i dati sperimentali

ed i dati calcolati. Il risultato della procedura è costituito dai dati strutturali e dai parametri strumentali, modificati rispetto ai parametri immessi inizialmente, così da riprodurre al meglio il pattern sperimentale.

Il metodo di Rietveld è stato utilizzato, attraverso il software applicativo "MAUD", per la determinazione dei parametri cristallografici delle fasi sintetizzate. E' stata posta particolare attenzione nella valutazione della abbondanza relativa delle fasi ottenute, nella determinazione dei parametri di cella e delle caratteristiche microstrutturali, dell'ampiezza media dei cristalliti, o domini coerenti di diffrazione, e della difettività o microstrain. Attraverso lo studio del profilo di linea dei picchi di diffrazione è stato possibile mettere in evidenza il raggiungimento di condizioni nanometriche sia per i grani cristallini che per le particelle vere e proprie dei materiali sintetizzati, elemento che rappresentava uno degli obiettivi delle procedure di preparazione ed uno dei requisiti per i materiali da sottoporre all'indagine fotoelettrocatalitica.

3.1.1. POLVERI DI TiO₂

Come riportato in precedenza, l'attività sperimentale ha riguardato inizialmente la sintesi dei materiali semiconduttori di biossido di Titanio. L'attenzione è stata posta sulle metodologie sol-gel che prevedono il processo di idrolisi di precursori inorganici in soluzioni acide, con formazione del gel, seguito da trattamento termico volto ad allontanare il solvente. Le diverse tecniche strumentali hanno richiesto l'utilizzo dei campioni in forme differenti: la caratterizzazione elettrochimica e i test fotoelettrochimici sono stati condotti sui depositi di TiO₂ in forma di film sottile sui vetri ITO, l'analisi strutturale e morfologica è invece stata effettuata sulle polveri precipitate dalle soluzioni colloidali. L'utilizzo di polveri anziché depositi, non comporta variazioni dal punto di vista strutturale e microstrutturale rispetto ai campioni depositati su ITO, mentre può assumere effetti rilevanti per quanto attiene

gli aspetti catalitici derivanti da fenomeni di interazione solido-liquido che avvengono sulla superficie del materiale semiconduttore.

La tecnica di preparazione sol-gel è ampiamente utilizzata per la preparazione di materiali in forma nanometrica, anche nel caso di ossidi metallici. E' ancora aperta in letteratura la problematica relativa alla relazione tra condizioni di sintesi e caratteristiche microstrutturali dei materiali risultanti. In questo lavoro si sono pertanto impiegate differenti condizioni di processo e si è cercato di mettere in evidenza la dipendenza delle caratteristiche strutturali dei prodotti dalla concentrazione del precursore nella soluzione di partenza, dalla temperatura di idrolisi, e dalle successive condizioni di trattamento termico.

Poiché, come descritto più avanti, le caratterizzazioni elettrochimiche sono state effettuate utilizzando come elettrodo di lavoro un deposito ottenuto dalla soluzione di TiO_2 1 M in TTIP (temperatura di idrolisi 25°C), le analisi diffrattometriche sono state inizialmente eseguite sulle polveri corrispondenti ottenute per centrifugazione. La Figura 3 riporta la sovrapposizione dei pattern XRD delle polveri sottoposte a trattamenti termici a temperature differenti. Il pattern del campione essiccato a 50°C (a) non mostra segnali tipici di fasi cristalline secondo Bragg, ma solamente 2 larghi aloni, assimilabili a quelli di un campione amorfo, e non permette di specificare la natura chimica del prodotto.

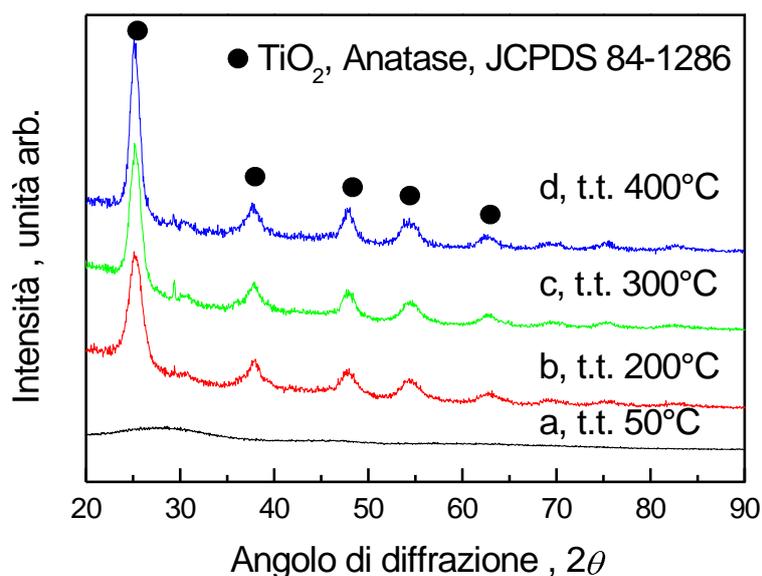


Figura 3: Sequenza di pattern XRD CuK α relativa al campione TiO₂ 1 M in TTIP tal quale (a) e dopo trattamenti termici alle temperature riportate (b-d).

Per valutarne la stabilità termodinamica il campione è stato inoltre sottoposto ad analisi termica mediante DSC e mediante TG-DTA. I termogrammi relativi sono riportati rispettivamente in Figura 4 e Figura 5. L'analisi DSC mostra un effetto endotermico rilevante che inizia intorno a 55 °C e termina a circa 200°C. Tale effetto è ascrivibile a fenomeni di desorbimento di specie legate sulla superficie, o di decomposizione di frammenti organici residui dei materiali di partenza. Il valore entalpico associato a tale fenomeno, ricavabile dall'integrazione dell'area sottesa dal segnale, è pari a 385.1 J/g, ovvero 30.77 KJ/mole se riferita alla TiO₂, valori compatibili con i fenomeni descritti.

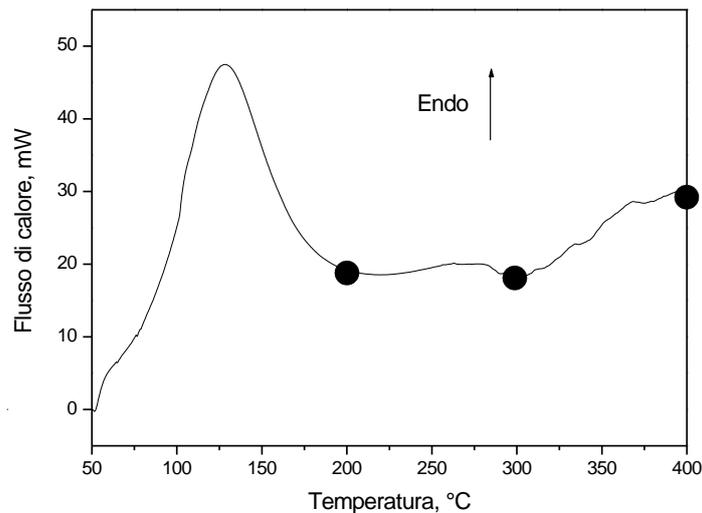


Figura 4: Termogramma DSC relativo al campione TiO_2 1M in TTIP (temperatura di idrolisi 25°C). I simboli • indicano le temperature di trattamento a cui sono stati sottoposti i campioni b, c, d riportati successivamente.

I dati DSC sono confermati dalla analisi termica associata alla variazione in peso, come mostrato in Figura 5. La perdita in peso inizia esattamente in corrispondenza dell'onset dell'effetto endotermico, e raggiunge valori di circa il 45% con un andamento molto più lento sopra i 250°C . Deve essere sottolineato che non sono osservabili segnali esotermici relativi a processi di cristallizzazione di fasi amorphe, che potrebbero però essere oscurati dall'effetto endotermico su citato. Tali evidenze hanno suggerito di trattare termicamente aliquote di campione a temperature di 200, 300 e 400°C per 30 minuti.

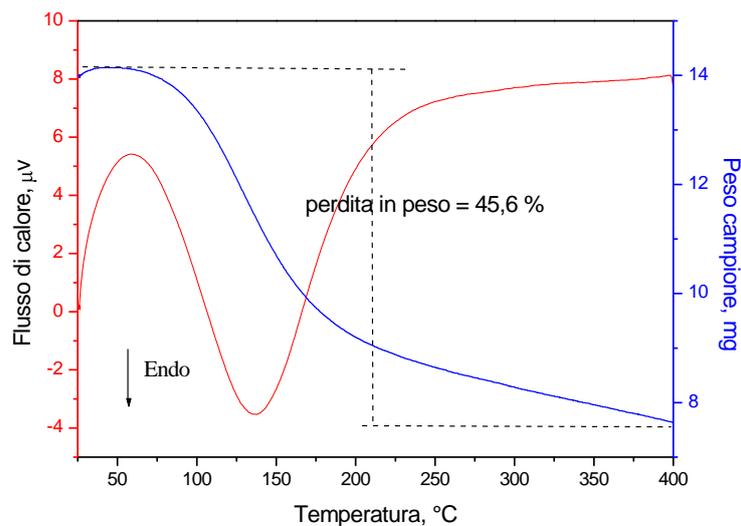


Figura 5: Tracce relative alle analisi TG (curva blu) e DTA (curva rossa) eseguite sul campione TiO_2 1M in TTIP (temperatura di idrolisi 25°C).

Dal confronto delle analisi XRD su tali campioni (Figura 3, curve b, c, d) si osserva che tutte le curve sono caratterizzate dai segnali cristallini propri della fase TiO_2 nel polimorfo anatasio, tetragonale, (JCPDS 84-1286), con l'allargamento dei picchi di diffrazione dovuti a fenomeni di disordine reticolare e ridotta dimensionalità dei cristalliti. L'analisi quantitativa, eseguita con il metodo di Rietveld, indica una debole differenza dei parametri di cella (inferiore all'1%) rispetto ai dati cristallografici JCPDS. Tale analisi evidenzia inoltre la dipendenza delle condizioni microstrutturali dalla temperatura di trattamento termico, con il valore delle dimensioni medie dei domini coerenti di diffrazione che aumentano nei campioni trattati a temperature più alte, mentre non si osservano significative variazioni del disordine reticolare (microstrain). I dati cristallografici ottenuti sono riportati in Tabella 2.

Tabella 2: Dati cristallografici dei campioni riportati in Figura 13.

Polveri	Dimensioni medie (nm)	Parametri di cella	Micro-Strain
TiO ₂ amorfa trattata a 200°C	7.28	a = 3.796 c = 9.464	7.57 x 10 ⁻³
TiO ₂ amorfa Trattata a 300°C	11.81	a = 3.786 c = 9.462	1.00 x 10 ⁻²
TiO ₂ amorfa Trattata a 400°C	12.95	a = 3.789 c = 9.498	8.46 x 10 ⁻³

I risultati della analisi XRD sembrano indicare che la condizione strutturale del materiale trattato a 50°C non sia attribuibile solo ad una fase amorfa, ma corrisponda anche ad una condizione intermedia nel processo di formazione della TiO₂, nella quale nuclei di anatasio formano aggregati che includono ancora frammenti molecolari propri dei precursori.

Nei diffrattogrammi b e c (Figura 3) è presente un debole segnale, tra i due riflessi principali dell'anatasio, probabilmente attribuibile ancora a fasi dipendenti dai precursori, le quali diffondono all'interno della matrice della TiO₂ nei campioni trattati a temperature più elevate. Non sono invece presenti segnali attribuibili agli altri due polimorfi della TiO₂, ovvero rutilo, tetragonale (JCPDS 82-0514), e brookite, ortorombico (JCPDS 75-1582).

Al fine di valutare le dimensioni particellari, l'indagine diffrattometrica è stata affiancata da analisi di microscopia elettronica. Aliquote di campioni trattati termicamente a 300°C sono stati sottoposti a misure SEM che hanno messo in evidenza la presenza di aggregati di particelle con valori medi delle dimensioni inferiori al micron (Figura 6). Le immagini SEM non permettono peraltro di valutare le dimensioni medie dei cristalliti all'interno degli aggregati.

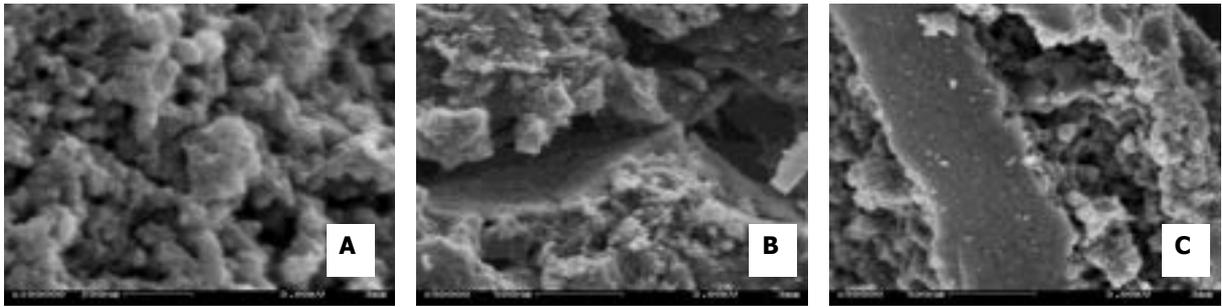


Figura 6: Immagini SEM dei campioni di TiO_2 a concentrazione di precursore TTIP 1 M (A), 0.1 M (B), 0.01 M (C) (temperatura di idrolisi 25°C , temperatura di calcinazione 200°C).

Misure di microscopia elettronica in trasmissione, TEM, sono state quindi effettuate sui campioni trattati a 200°C e a 300°C . Per tali analisi le polveri sono state disperse in dietilere mediante trattamento con ultrasuoni.

La Figura 7 riporta le immagini TEM registrate sui campioni corrispondenti alla Figura 6. Le immagini morfologiche mostrano particelle efficacemente disperse, le cui dimensioni medie variano tra 1 e 15 nanometri.

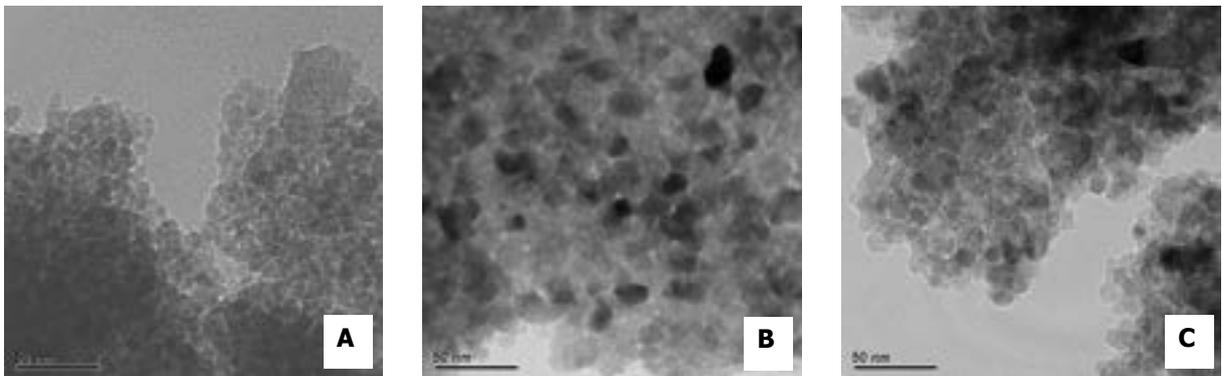


Figura 7: Immagini TEM dei campioni di TiO_2 a concentrazione di precursore TTIP 1 M (A), 0.1 M (B), 0.01 M (C) (temperatura di idrolisi 25°C , temperatura di calcinazione 200°C).

In Figura 8 sono riportati i pattern di diffrazione elettronica di un campione di TiO_2 1 M TTIP e di un campione commerciale con particelle $<25\text{ nm}$. Le distanze tra i cerchi, proiezioni dei coni di diffrazione nello spazio reciproco, corrispondono al reciproco

delle distanze interplanari osservabili negli spettri XRD e permettono di confermare l'avvenuta sintesi della TiO_2 nella singola fase anatasio, come indicato anche dall'analisi degli spettri Raman.

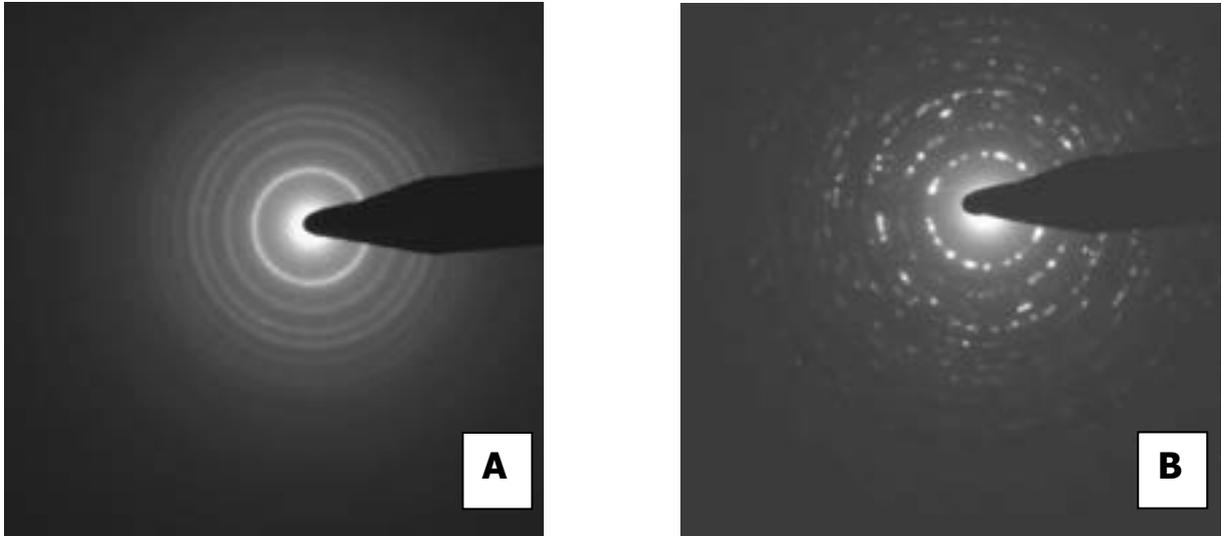


Figura 8: Pattern di diffrazione elettronica registrato durante le misure TEM relative ai campioni TiO_2 1 M TTIP (temperatura di idrolisi 25°C , temperatura di calcinazione 200°C) (A) e TiO_2 commerciale (dimensione particelle <25 nm) (B).

I dati dell'analisi TEM suggeriscono la coincidenza tra dimensioni dei cristalliti e delle particelle delle polveri, ovvero la coincidenza tra domini coerenti di diffrazione e particelle di TiO_2 , confermando l'efficacia delle metodiche utilizzate per la preparazione di particelle nanometriche di anatasio. Per tale motivo nella trattazione che segue si farà riferimento all'analisi diffrattometrica come tecnica diagnostica per la valutazione delle dimensioni dei cristalliti e delle particelle, mentre l'analisi microscopica su tutti i campioni sintetizzati è ancora in corso di svolgimento. E' stata quindi esaminata la dipendenza delle caratteristiche microstrutturali dalle condizioni di sintesi. Le polveri sono state ottenute dal precursore in differenti concentrazioni (1 M, 0.1 M, e 0.01 M) e differenti temperature di idrolisi (0°C e 25°C) e calcinate a 200°C .

Nella Figura 9 è riportato il pattern sperimentale relativo al campione TiO_2 1 M TTIP insieme con il profilo calcolato mediante il metodo di Rietveld. I dati sperimentali sono riportati come punti in rosso, mentre il profilo di interpolazione come una curva continua nera. Nella parte inferiore è riportata la funzione differenza. I dati cristallografici ottenuti dalla procedura di fitting sono riportati in Tabella 3, Nell'immagine sono evidenti i segnali propri della fase anatase. Inoltre tra i 2 picchi principali si osserva un debole segnale attribuibile a residui di precursore o ad una piccola frazione di brookite in concentrazione inferiore al 2%. In Tabella 3 sono riportati anche i dati cristallografici relativi a tutti i campioni analizzati.

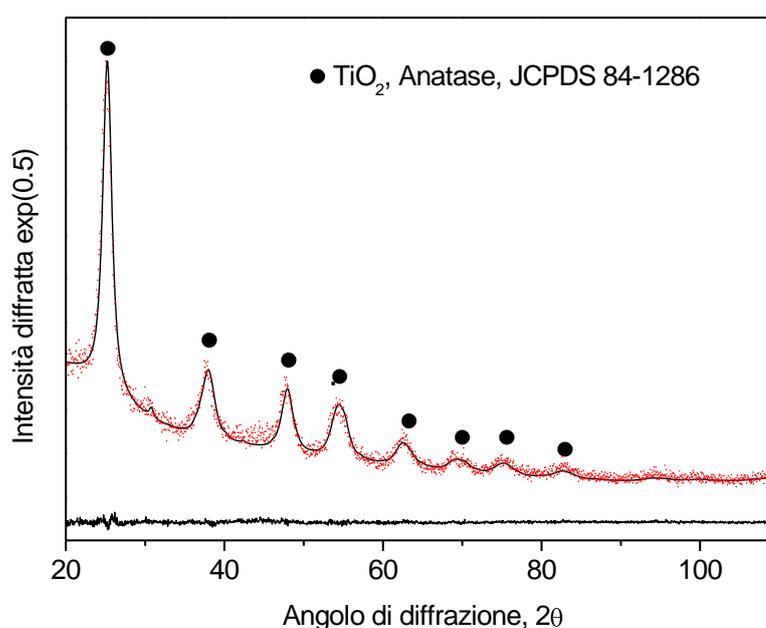


Figura 9: Analisi XRD e profilo calcolato mediante il metodo di Rietveld relativi al campione TiO_2 1 M in TTIP (temperatura di idrolisi 25°C , temperatura di calcinazione 200°C).

Tabella 3: Dati cristallografici relativi a polveri di TiO_2 a diversa concentrazione di precursore e diversa temperatura di idrolisi.

Polveri	Dimensioni medie (nm)	Parametri di cella	Micro-Strain
TiO ₂ 1M 25C	8.48	a = 3.792 c = 9.47	6.97 x 10 ⁻³
TiO ₂ 1M 0C	8.58	a = 3.786 c = 9.455	4.66 x 10 ⁻³
TiO ₂ 0.1M 25C	7.19	a = 3.792 c = 9.501	2.94 x 10 ⁻³
TiO ₂ 0.1M 0C	7.39	a = 3.794 c = 9.500	3.76 x 10 ⁻⁴
TiO ₂ 0.01M 25C	8.46	a = 3.789 c = 9.490	3.34 x 10 ⁻³
TiO ₂ 0.01M 0C	9.61	a = 3.789 c = 9.495	3.21 x 10 ⁻³

L'unica fase presente nei prodotti è ancora l'anatasio, e tutti i campioni mostrano valori simili di disordine reticolare. Le dimensioni sono inferiori a 10 nanometri, con valori leggermente più bassi per i campioni idrolizzati a 25 °C ed in particolare per la concentrazione di precursore 0.1 M.

La temperatura di calcinazione ha mostrato un effetto rilevante nei processi di crescita e coalescenza delle particelle, come emerge dall'analisi dei dati riportati nella Tabella 4, dove sono confrontati i dati dei campioni precedenti con i corrispondenti sottoposti a calcinazione a 300°C.

Tabella 4: Dati cristallografici relativi a polveri di TiO₂ a diversa concentrazione di precursore e diversa temperatura di idrolisi e di calcinazione.

	Polveri	Dimensioni medie (nm)	Parametri di cella	Micro-Strain
1	TiO ₂ 1M 25C (200°C)	8.48	a = 3.791 c = 9.470	6.97 x 10 ⁻³
7	TiO ₂ 1M 25C (300°C)	22.29	a = 3.784 c = 9.497	3.407 x 10 ⁻³
2	TiO ₂ 1M 0C (200°C)	8.58	a = 3.786 c = 9.455	4.66 x 10 ⁻³
8	TiO ₂ 1M 0C (300°C)	21.37	a = 3.786 c = 9.498	3.24 x 10 ⁻³
3	TiO ₂ 0.1M 25C (200°C)	7.19	a = 3.792 c = 9.501	2.94 x 10 ⁻³
9	TiO ₂ 0.1M 25C (300°C)	16.57	a = 3.786 c = 9.503	3.48 x 10 ⁻³
4	TiO ₂ 0.1M 0C (200°C)	7.39	a = 3.794 c = 9.500	9.36 x 10 ⁻⁴
10	TiO ₂ 0.1M 0C (300°C)	15.11	a = 3.7855 c = 9.5021	3.56 x 10 ⁻³
5	TiO ₂ 0.01M 25C (200°C)	8.46	a = 3.789 c = 9.490	3.34 x 10 ⁻³
11	TiO ₂ 0.01M 25C (300°C)	13.46	a = 3.7848 c = 9.4965	3.34 x 10 ⁻³
6	TiO ₂ 0.01M 0C (200°C)	9.61	a = 3.789 c = 9.495	3.21 x 10 ⁻³
12	TiO ₂ 0.01M 0C (300°C)	15.43	a = 3.785 c = 9.5039	2.59 x 10 ⁻³

Mentre i valori di disordine reticolare non mostrano significative differenze e variano tra 1×10^{-3} e 7×10^{-3} , i valori medi delle dimensioni dei cristalliti crescono di circa il 100%. Tale risultato è rappresentato nel grafico in Figura 10, e può essere colto immediatamente dal confronto tra i pattern di diffrazione mostrato nella Figura 11, ed in particolare dal differente allargamento dei profili dei picchi di due campioni preparati nelle medesime condizioni ma sottoposti a differente temperatura di calcinazione.

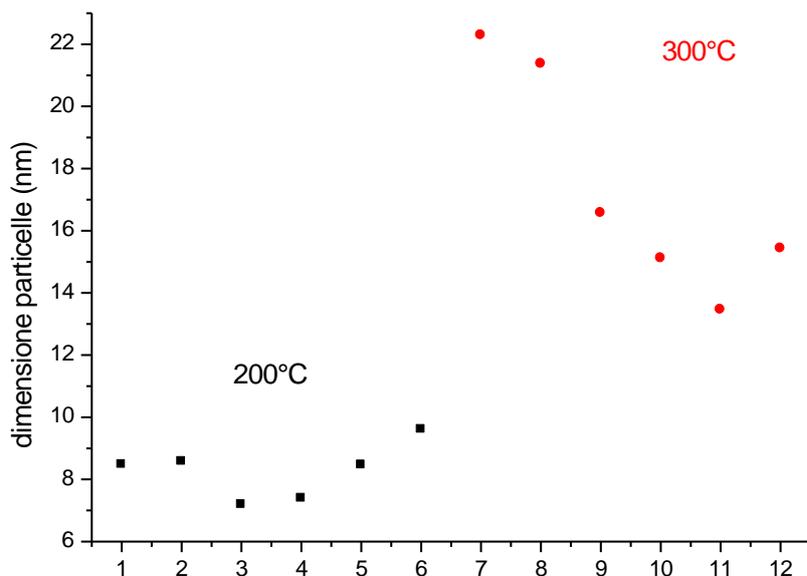


Figura 10: Variazione delle dimensioni delle particelle con la temperatura di calcinazione.

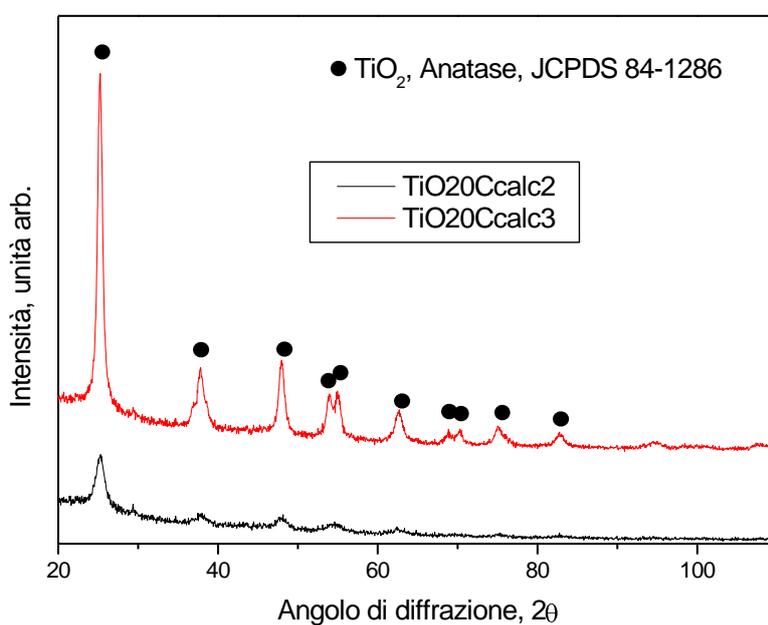


Figura 11: Pattern XRD CuK α relativa ai campioni TiO₂ 1 M in TTIP, idrolizzati a 0°C e calcinati a 200°C (linea nera) e a 300°C (linea rossa).

Per quanto riguarda le polveri di titania ottenute per idrolisi in etanolo, in presenza o meno di acido acetico, valutazioni strutturali e morfologiche indicano la formazione di aggregati di dimensioni medie di 0.5 μm , con particelle dell'ordine dei 100 nm. Di conseguenza, le successive caratterizzazioni sono state effettuate solo sui campioni ottenuti per idrolisi in soluzione acquosa.

3.1.2. POLVERI DI TiO_2 -M DOPED (M = Cu, Pb, Ag)

Si è quindi posta l'attenzione sulla sintesi di campioni di TiO_2 drogati con metalli di transizione, Cu, Pb ed Ag, aggiunti in quantità differenti come descritto in precedenza. Anche questi campioni mostrano la struttura cristallografica dell'anatasio, ma con valori di parametri di cella aventi differenze rispetto ai dati della fase pura, molto significative nel caso dell'aggiunta di Pb. I dati, riportati nella Tabella 5, sembrano indicare l'efficacia nel processo di drogaggio attraverso la dispersione del metallo nel reticolo della fase ossido ospitante. I valori di microstrain sono variabili entro un intervallo limitato, mentre le dimensioni particellari sembrano cambiare notevolmente in dipendenza del drogante.

Tabella 5: Dati cristallografici polveri di TiO₂-M doped (M = Cu, Pb, Ag).

Polveri	Dimensioni medie (nm)	Parametri di cella	Micro-Strain
TiO ₂ 1M 25C	8.48	a = 3.791 c = 9.470	6.97 x 10 ⁻³
TiO ₂ -Cu 0.1%	10.15	a = 3.791 c = 9.453	7.53 x 10 ⁻³
TiO ₂ -Cu 0.5%	7.53	a = 3.794 c = 9.445	5.11 x 10 ⁻³
TiO ₂ -Cu 5%	6.09	a = 3.792 c = 9.484	6.80 x 10 ⁻⁴
TiO ₂ -Pb 0.5%	13.83	a = 3.807 c = 9.480	8.62 x 10 ⁻³
TiO ₂ -Pb 5%	98.07	a = 3.847 c = 8.181	1.68 x 10 ⁻³
TiO ₂ -Ag 0.5%	5.53	a = 3.811 c = 9.371	1.77 x 10 ⁻⁴
TiO ₂ -Ag 5%	5.56	a = 3.810 c = 9.240	1.77 x 10 ⁻⁴

La Figura 12 riporta, a titolo di esempio, i pattern di diffrazione dei campioni drogati con aliquote differenti di Cu: sono percettibili deboli variazioni nella posizione dei massimi dei picchi di diffrazione.

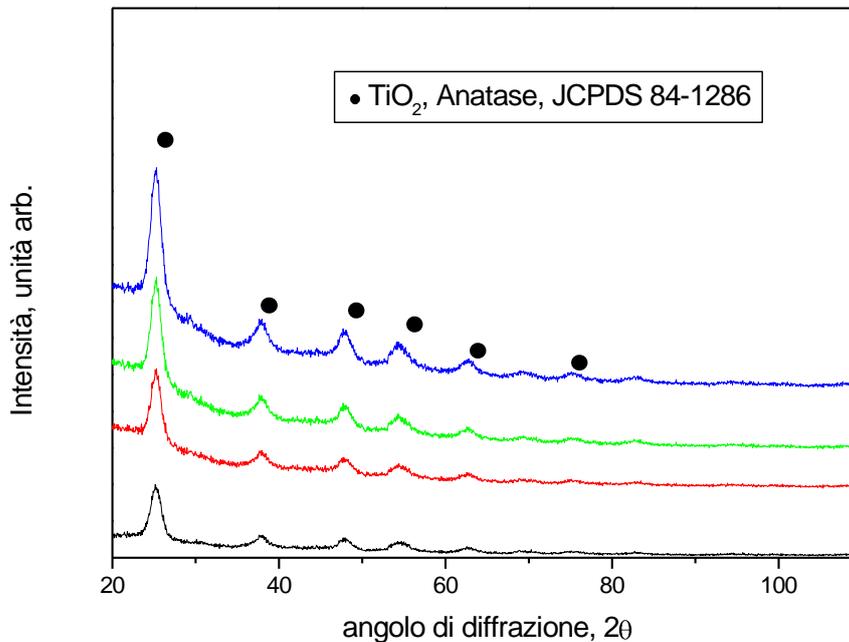


Figura 12: Sequenza di diffrattogrammi X Cu-K α relativa ai campioni di TiO₂ 1M in TTIP tal quale (linea nera), e drogati con Cu in concentrazioni 0.1% (linea rossa), 0.5% (linea verde) e 5% (linea blu) molare.

3.1.3. POLVERI DI SnO₂ E SnO₂-Cu DOPED

Si è quindi posta l'attenzione sulla sintesi di campioni di SnO₂. L'analisi strutturale condotta sulle polveri precipitate dalla soluzione colloidale ha messo in evidenza l'avvenuta sintesi della fase tetragonale SnO₂ sia per il sistema non drogato che per quello con drogaggio di Cu 1% M (Figura 13). Le dimensioni medie delle particelle sono circa 20 nm per il campione "undoped" ed aumentano a circa 30 nm per il

campione drogato con Cu. Va sottolineato che non si osservano tra i due campioni differenze significative nel disordine microstrutturale e nei parametri di cella.

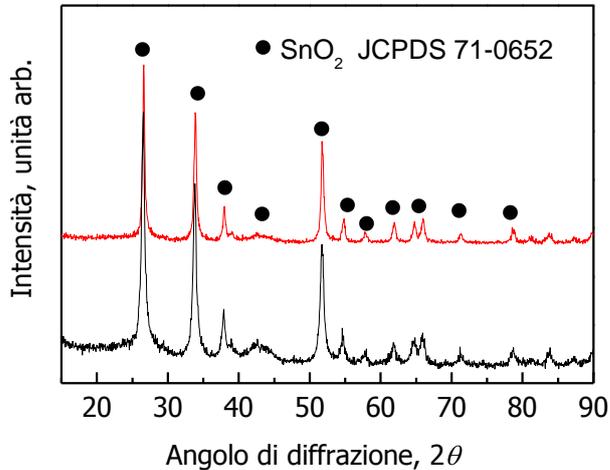


Figura 13: Sequenza di diffrattogrammi X Cu-K α relativa ai campioni di SnO₂ tal quale (linea nera), e drogati con Cu in concentrazione 1% (linea rossa) molare.

3.1.4. POLVERI DI ZnS E ZnS-M DOPED (M = Cu, Pb, Ag)

La sintesi di sistemi puri di ZnS nella forma di particelle nanometriche in soluzione è stata condotta sia in assenza sia in presenza di citrato tribasico di Na. Quest'ultimo agisce come agente protettivo della superficie delle particelle di solido che si formano mediante processi di nucleazione e crescita. L'analisi XRD indica in entrambi i casi (Figura 14) che è riconoscibile un'unica fase solida corrispondente a ZnS, wurtzite (PDF 12-0688). L'analisi di Rietveld mette in luce solo piccole differenze tra i due campioni. Le dimensioni dei domini coerenti di diffrazione, coincidenti con le dimensioni delle particelle sono comprese tra 10 e 20 nm.

Per quanto riguarda il sistema drogato con Pb, le particelle nanometriche ottenute in soluzione sono state essiccate sia a T ambiente, sia alle temperature di 60 e 350°C, allo scopo di valutare la stabilità termica. I relativi diffrattogrammi sono riportati in

Figura 15. Il processo essiccativo a T ambiente porta alla formazione esclusiva di ZnS nella forma wurtzitica. All'aumentare della T si osserva invece la formazione di PbS (galena) e ZnO accanto alla fase ZnS. Il disordine strutturale nei diversi sistemi è limitato, mentre le dimensioni medie dei cristalliti (e delle particelle) sono significativamente maggiori rispetto al caso precedente, a causa di fenomeni di aggregazione avvenuti durante l'essiccazione. Gli stessi trattamenti termici sono stati effettuati sul sistema ZnS drogato con Cu. Quest'ultimo ha presentato una notevole sensibilità all'ossidazione.

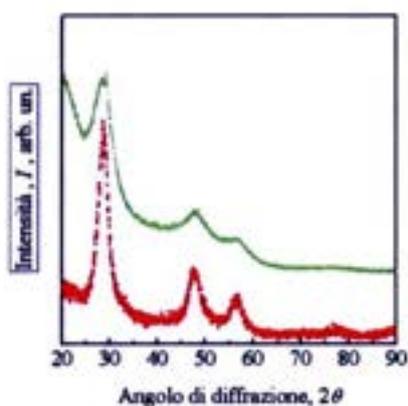


Figura 14: XRD relativi alla fase solida ZnS ottenuta per co-precipitazione in presenza o assenza di citrato tribasico di Na, rispettivamente curva verde e rossa.

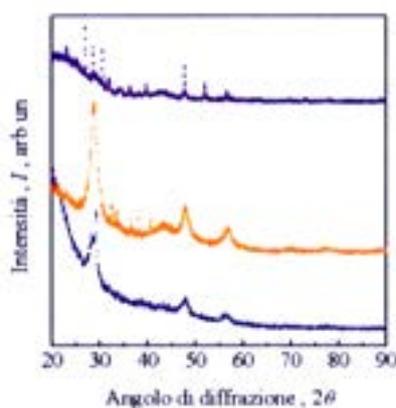


Figura 15: XRD relativi al sistema ZnS drogato con Pb prima dei trattamenti termici, curva in basso, dopo trattamento a 60°C per 10 ore , curva intermedia, e trattamento a 350°C per 2 ore, curva in alto.

3.1.5. POLVERI DI PbS

L'ultimo sistema preso in considerazione è stato il PbS. L'analisi diffrattometrica riportata in Figura 16 mostra l'avvenuta sintesi della fase desiderata, con contemporanea presenza di altre fasi minoritarie, probabilmente attribuibili a forme di ossido. L'analisi di Rietveld indica valori medi dei domini di PbS dell'ordine dei 5 nm. L'indagine su questo sistema è ancora in corso per valutare la dimensione delle particelle e la reale efficacia del processo di sintesi.

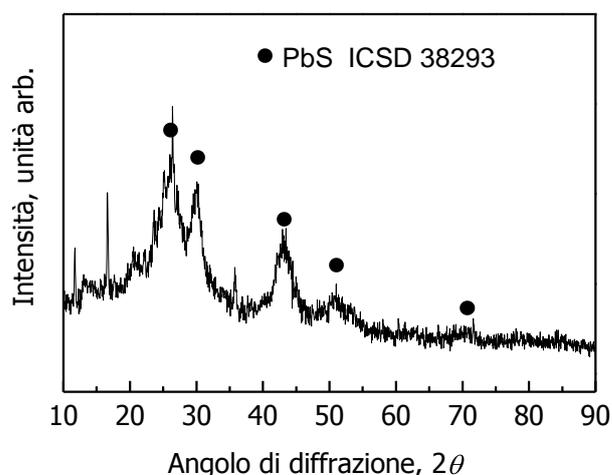


Figura 16: Analisi Cu-K α XRD relativi al sistema PbS come preparato.

3.2 CARATTERIZZAZIONE SPETTROSCOPICA UV-VIS

Le soluzioni colloidali di TiO_2 e $\text{TiO}_2\text{-M}$ *doped* ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Pb}, \text{Ag}$) sono state sottoposte a caratterizzazione spettroscopica mediante la registrazione degli spettri di assorbimento nell'UV-Vis, in un intervallo di lunghezze d'onda compreso tra 250 e 700 nm.

L'utilizzo della spettroscopia UV-Vis permette di determinare il valore di band gap (E_g) del materiale in esame, ossia la differenza tra l'energia dell'orbitale molecolare occupato a più alta energia (HOMO) e quella dell'orbitale molecolare non occupato a più bassa energia (LUMO).

Dall'analisi degli spettri UV-Vis è possibile inoltre determinare l'efficacia del drogaggio, la variazione dell'intensità dell'assorbimento molecolare e del valore di E_g del materiale, in funzione sia della natura e della percentuale di drogante utilizzato che della concentrazione di TTIP utilizzata.

La valutazione dei valori di band gap dei sistemi nanometrici messi a punto è stata effettuata tramite la determinazione della lunghezza d'onda di onset, λ_{ons} , ovvero la lunghezza d'onda corrispondente al punto in cui la retta tangente alla curva nel punto di massimo assorbimento interseca l'asse delle ascisse (Figura 17). Dalla relazione $E = hc/\lambda$ ($h = 6.626 \times 10^{-34}$ J·s, costante di Plank; $c = 2.998 \times 10^8$ m/s, velocità della luce nel vuoto), considerando il fattore di conversione da J ad eV ($1\text{J} = 6.242 \cdot 10^{18}$ eV), si ottiene l'espressione $E = 1239.81/\lambda$ (eV), che permette di calcolare il valore di band gap del materiale in esame.

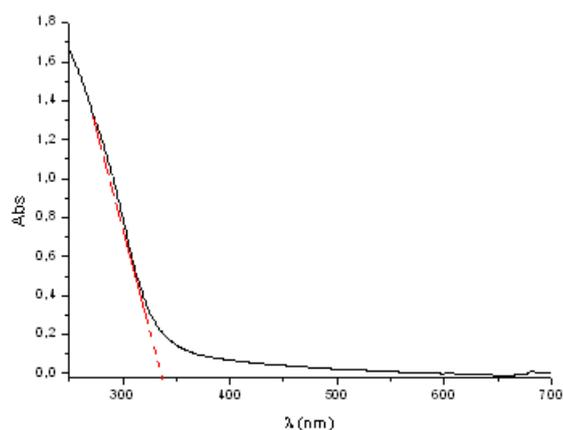


Figura 17: Valutazione della lunghezza d'onda di onset dallo spettro UV-Vis.

3.2.1. SOLUZIONI COLLOIDALI DI TiO₂

I valori di lunghezza d'onda di onset e di band gap (Tabella 6) delle soluzioni colloidali di TiO₂ non drogata sono stati analizzati in funzione della temperatura di idrolisi e della concentrazione di precursore.

Tabella 6: Valori di λ_{ons} e E_g ricavati dagli spettri UV-Vis relativi alle soluzioni di TiO₂ non drogate al variare della concentrazione di TTIP e della temperatura di idrolisi.

Soluzione colloidale	λ_{ons} (nm)	E_g (eV)
TiO ₂ 1M 25C	347.70	3.57
TiO ₂ 1M 0C	332.90	3.72
TiO ₂ 0.1M 25C	330.36	3.75
TiO ₂ 0.1M 0C	322.82	3.84
TiO ₂ 0.01M 25C	337.47	3.67
TiO ₂ 0.01M 0C	311.18	3.98

Effettuando l'idrolisi a temperatura ambiente e passando da concentrazioni di TTIP 1 M a 0.1 M si osserva una diminuzione del valore di λ_{ons} e di conseguenza un aumento del valore del band gap ottico. Si osserva inoltre un'inversione di tendenza nel

diminuire la concentrazione di precursore a 0.01 M (Figura 18). Andamento analogo è stato osservato per quanto riguarda le dimensioni delle particelle delle polveri ottenute nelle stesse condizioni di concentrazione di precursore e di temperatura di idrolisi .

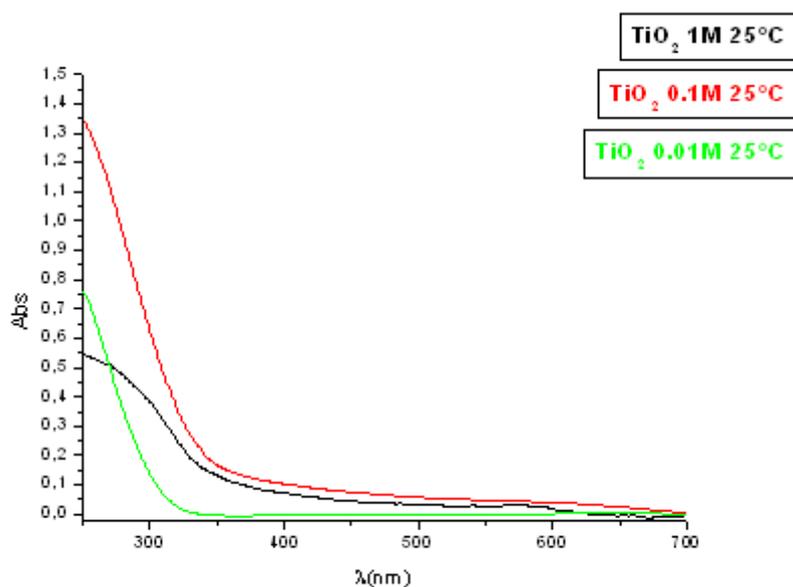


Figura 18: Confronto spettri UV-Vis soluzioni TiO₂ 1M (linea nera), 0.1M (linea rossa) e 0.01M (linea verde) in TTIP ottenute ad una temperatura di idrolisi di 25°C.

Un confronto simile è stato fatto per i campioni sottoposti ad idrolisi alla temperatura di 0°C (Tabella 6 e Figura 19): si osserva che, mentre la variazione delle dimensioni delle particelle ha lo stesso andamento di quello evidenziato per temperature di idrolisi di 25°C, il valore di λ_{ons} diminuisce (e quindi E_g aumenta) al diminuire della concentrazione di TTIP utilizzata.

Da un confronto tra i dati cristallografici e i dati spettrofotometrici si può dedurre, in prima analisi, che la miglior combinazione di proprietà strutturali e ottiche è rappresentata dal sistema TiO₂ 1 M in TTIP, ottenuto per idrolisi a 25°C. Questo campione, infatti, è caratterizzato dal minor valore di E_g , corrispondente ad un più efficiente assorbimento nell'UV-Vis. Le dimensioni delle particelle corrispondenti, pur

non essendo le più basse tra i campioni considerati, sono comunque inferiori a 10 nm.

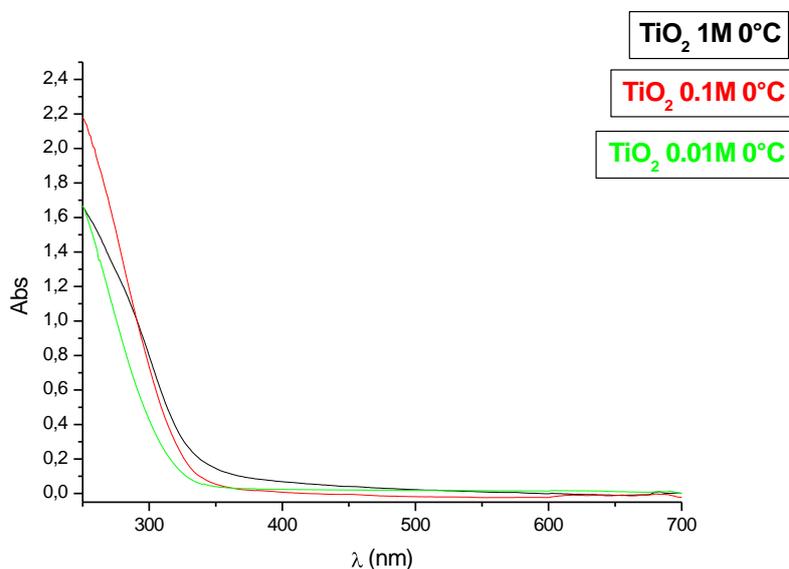


Figura 19: Confronto spettri UV-Vis di soluzioni di TiO₂ 1M (linea nera), 0.1M (linea rossa) e 0.01M (linea verde) in TTIP ottenute ad una temperatura di idrolisi di 0°C.

3.2.2. SOLUZIONI COLLOIDALI DI TiO₂-M *DOPED* (M = Cu, Pb, Ag)

Dal confronto tra gli spettri della soluzione di TiO₂ 1M in TTIP e quelli ottenuti dalle soluzioni di TiO₂ drogate con Cu, Pb e Ag (Figura 20) si osserva immediatamente come la regione di assorbimento dei materiali drogati si estenda maggiormente nella regione del visibile rispetto a quella della TiO₂ non drogata.

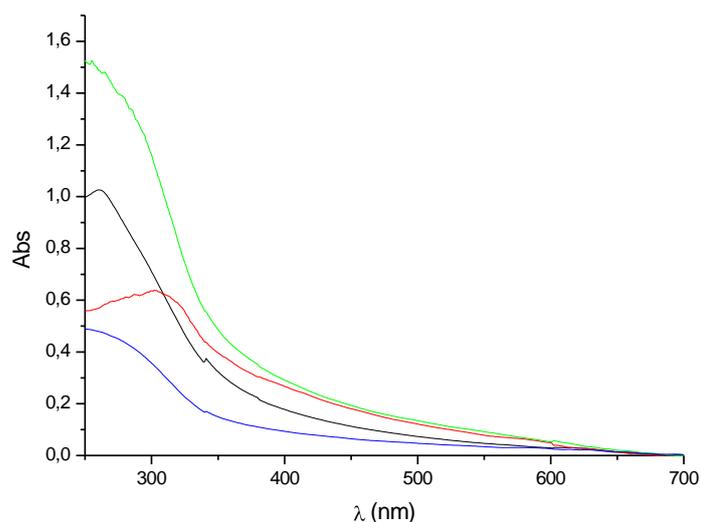


Figura 20: Confronto spettri UV-Vis TiO_2 1M in TTIP (linea blu), $\text{TiO}_2\text{-Cu}$ (linea rossa), $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ (linea nera) e $\text{TiO}_2\text{-Pb}$ (linea verde) 5% mol.

Infatti se si confrontano i valori di lunghezza d'onda di onset dei sistemi drogati e non drogati, riportati in Tabella 7, si nota come nel passare dalla TiO_2 tal quale a quella drogata si ha uno spostamento dell'onset del responso dalla regione ultravioletta a quella del visibile. Tale fenomeno rappresenta di conseguenza una prova dell'effettivo drogaggio della TiO_2 e quindi dell'aumento dell'attività ottica della stessa.

Tabella 7: Valori di λ_{ons} e E_g ricavati dagli spettri UV-Vis relativi alle soluzioni di TiO_2 drogate con Cu, Pb e Ag al variare della percentuale di drogante utilizzato.

Soluzione colloidale	λ_{ons} (nm)	E_g (eV)
TiO_2 1M 25C	347.70	3.57
$\text{TiO}_2\text{-Cu}$ 0.5%	367.40	3.37
$\text{TiO}_2\text{-Cu}$ 5%	361.50	3.43
$\text{TiO}_2\text{-Pb}$ 0.5%	359.17	3.45
$\text{TiO}_2\text{-Pb}$ 5%	356.70	3.48
$\text{TiO}_2\text{-Ag}$ 0.5%	361.88	3.43
$\text{TiO}_2\text{-Ag}$ 5%	371.10	3.34

I valori di λ_{ons} e di E_g ricavati dagli spettri delle soluzioni drogate mostrano inoltre come la natura e la percentuale di ione drogante utilizzato influenzino i valori di band gap dei materiali in esame.

Esaminando i dati dal punto di vista della natura del drogante utilizzato si nota che il materiale drogato con la maggior percentuale di Ag^+ è caratterizzato da una lunghezza d'onda di onset maggiormente estesa nel visibile, quindi un valore di band gap ottico minore, che comporta un'attività ottica superiore.

Per quanto riguarda la percentuale di drogante utilizzato si nota che nei sistemi drogati con Cu (Figura 21) e Pb (Figura 22) il valore di E_g tende a diminuire passando dal sistema non drogato al sistema avente un doping level dello 0.5%, e quindi ad aumentare quando si arriva ad una percentuale di drogaggio del 5%, pur rimanendo sempre inferiore al valore del sistema non drogato. Questo suggerisce che la percentuale di drogaggio ottimale dovrebbe essere inferiore al 5% o, in alternativa, che non tutto il drogante utilizzato è riuscito a sostituire efficacemente lo ione Ti(IV) nel reticolo cristallino

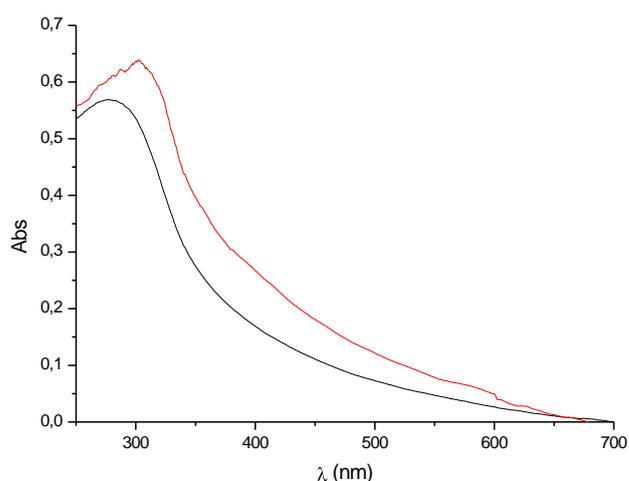


Figura 21: Confronto degli spettri UV-Vis ottenuti dalle soluzioni colloidali di $\text{TiO}_2\text{-Cu}$ 0.5% (linea nera) e 5% (linea rossa) *doped*, aventi una concentrazione ca. 1M in TTIP.

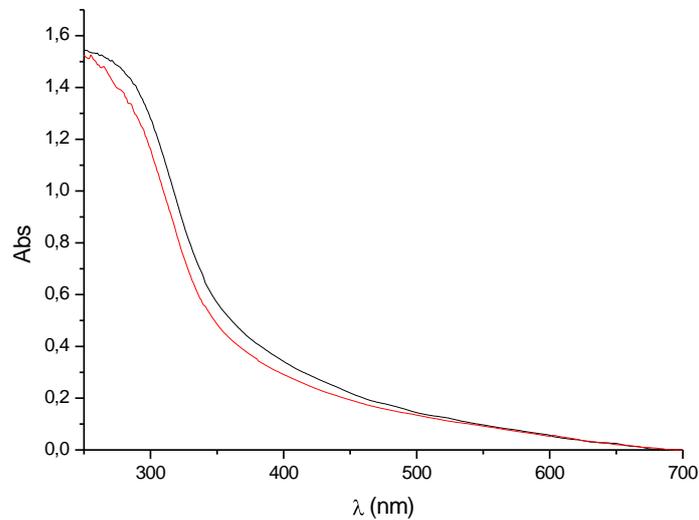


Figura 22: Confronto degli spettri UV-Vis ottenuti dalle soluzioni colloidali di $\text{TiO}_2\text{-Pb}$ 0.5% (linea nera) e 5% (linea rossa) *doped* aventi una concentrazione ca. 1M in TTIP.

Usando invece come drogante l'argento (Figura 23) i valori di band gap tendono a diminuire all'aumentare della percentuale di *doping level*. Da queste prime valutazioni sembra quindi che l'argento abbia la maggiore efficacia nel sostituire il titanio nel reticolo cristallino tra i droganti presi in esame.

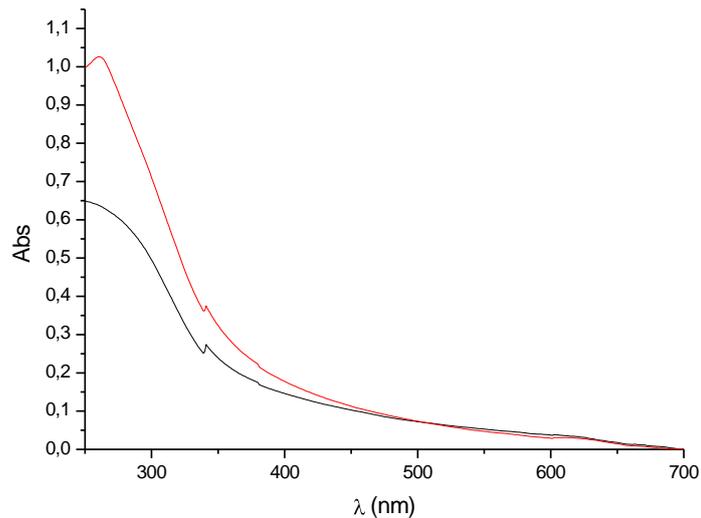


Figura 23: Confronto degli spettri UV-Vis ottenuti dalle soluzioni colloidali di $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ 0.5% (linea nera) e 5% (linea rossa) *doped* aventi una concentrazione ca. 1M in TTIP.

Il confronto tra dati cristallografici e dati spettrofotometrici suggerisce che valori di E_g inferiori corrispondano a dimensioni inferiori delle particelle del sistema drogato. In particolare questo si verifica nel caso del sistema $\text{TiO}_2\text{-Ag}$, dove le dimensioni medie risultano di circa 5 nanometri, indipendentemente dalla percentuale di drogante.

3.2.2. SOLUZIONI COLLOIDALI DEGLI ALTRI SISTEMI.

Le polveri di ZnS ottenute per centrifugazione e successiva essiccazione a 60°C per 12 ore sono state sottoposte caratterizzate tramite spettroscopia UV-Vis, allo scopo di valutarne il valore di band-gap. La caratterizzazione è stata effettuata depositando su un vetro ITO la soluzione acquosa dalla quale erano state ottenute le polveri. Il valore di band-gap calcolato dagli spettri UV-Vis è pari a 3.55 eV, valore confrontabile con i dati riportati in letteratura (3.7 eV) per sistemi di ZnS nanometrici.

Analoga caratterizzazione è stata eseguita sui campioni di SnO_2 tal quale e di $\text{SnO}_2\text{-Cu}$ *doped*. Il valore di band-gap calcolato per SnO_2 è pari a 3.4 eV, inferiore al valore

riportato in letteratura (4.2 eV). Per il sistema drogato con Cu (per il quale non sono disponibili dati di letteratura) si ottiene un valore di band-gap di 3.5 eV.

La caratterizzazione UV-Vis delle polveri di PbS è al momento in corso di ottimizzazione a causa della difficoltà di dispersione delle polveri, che non permette di ottenere un campione adatto alla registrazione di uno spettro di assorbimento, né di depositare il campione su un vetro ITO.

3.3 CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA

Di seguito è presentata la caratterizzazione elettrochimica relativa al sistema TiO_2 .

Per gli altri sistemi tale indagine è attualmente in corso di svolgimento.

L'indagine elettrochimica mediante voltammetria ciclica è volta a valutare i diversi processi redox a carico dei sistemi in soluzione come pure a carico della superficie elettrodica. Dai responsi di voltammetria ciclica è inoltre possibile stimare i valori di energia di HOMO e LUMO, e quindi il valore di band gap, del sistema. Il valore di energia degli orbitali di frontiera può essere stimato sulla base del valore del potenziale di *onset* catodico e anodico (rispettivamente per LUMO e HOMO), ovvero il potenziale corrispondente al punto in cui la tangente alla curva nel punto di massima intensità di corrente, catodica o anodica rispettivamente, interseca l'asse delle ascisse (Figura 24).

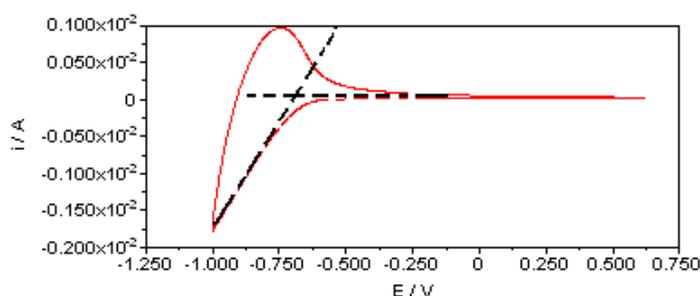


Figura 24: Valutazione del potenziale di onset catodico dal responso voltammetrico.

Dalla valutazione del potenziale di onset si procede alla determinazione del valore di HOMO e LUMO utilizzando le seguenti espressioni:

$$\text{HOMO: } -e (4.71 \text{ V} + E_{\text{ons-an}})$$

$$\text{LUMO: } -e (4.71 \text{ V} + E_{\text{ons-cat}})$$

dove 4.71 V è il valore di potenziale dell'elettrodo di riferimento ad Ag/AgCl rispetto all'elettrodo standard ad idrogeno (SHE) nel vuoto, $E_{\text{ons-cat}}$ il potenziale di *onset* catodico e $E_{\text{ons-an}}$ quello di *onset* anodico.

Nel caso dei sistemi da noi considerati nel corso di questo studio, è stata valutata la variazione dei parametri voltammetrici anche in funzione della natura e della percentuale di agente drogante.

Al fine di valutare le differenze di comportamento in funzione del sistema solvente, le caratterizzazioni voltammetriche sono state effettuate in soluzione di Na_2SO_4 1 M in H_2O e in soluzione di tetrabuttilammonio ioduro (TBAI) 0.1M in CH_3CN .

3.3.1. FILM OTTENUTI DA SOLUZIONI COLLOIDALI DI TiO_2

Tra le diverse soluzioni colloidali di TiO_2 non drogate, messe a punto nel corso di questo lavoro, soltanto quella avente una concentrazione in TTIP di ca. 1M, se diluita 1 1000, è in grado di fornire film nanometrici uniformi ed omogenei da utilizzare sia come materiali elettrodici nel corso degli esperimenti di voltammetria ciclica che come fotoanodi nei processi fotocatalitici.

Non è invece stato possibile ottenere film dalle polveri in quanto è risultato estremamente difficile disperdere queste ultime nei più comuni solventi.

Nella Figura 25 è riportato il responso voltammetrico registrato in $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ 1M, alla velocità di scansione di 100mV/s, in un intervallo di potenziali compreso tra - 1.0 e 0.6 V. La caratterizzazione evidenzia la presenza di un processo di riduzione piuttosto "sdraiato" intorno a - 0.75 V ascrivibile alla riduzione da Ti(IV) a Ti(III). Dal valore del potenziale di *onset* catodico, pari a -0.67 V, è possibile calcolare un valore

di LUMO pari a -4.04 eV. Questo valore risulta in accordo con i dati di letteratura che riportano un valore di LUMO pari a -4.20 eV.

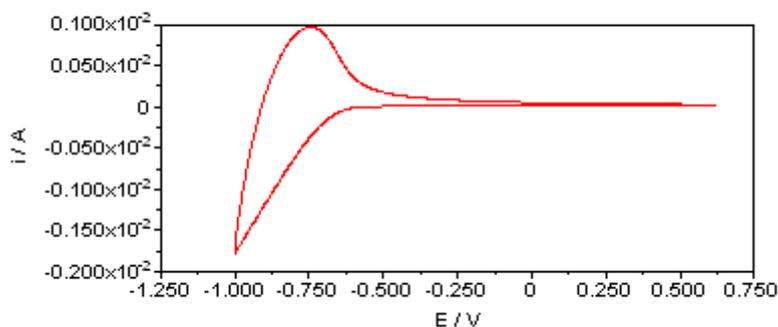


Figura 25: Caratterizzazione voltammetrica in $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ 1M di un film di TiO_2 (ottenuto da una soluzione 1M in TTIP) depositato su ITO; RE: Ag/AgCl; CE: grafite; v: 100 mV/s.

Il film nanometrico di TiO_2 è stato successivamente caratterizzato in CH_3CN utilizzando come elettrolita di supporto TBAI in concentrazione 0.1 M. Il responso voltammetrico, registrato a 100 mV/s in un intervallo di potenziali compreso tra -1.3 e 0.5 V, evidenzia il processo di riduzione $\text{Ti(IV)}/\text{Ti(III)}$ in corrispondenza di una "spalla" a ca. -1 V (Figura 26).

Il valore di potenziale di *onset* catodico (-0.71V) determina invece un valore di energia del LUMO di -4.00 eV.

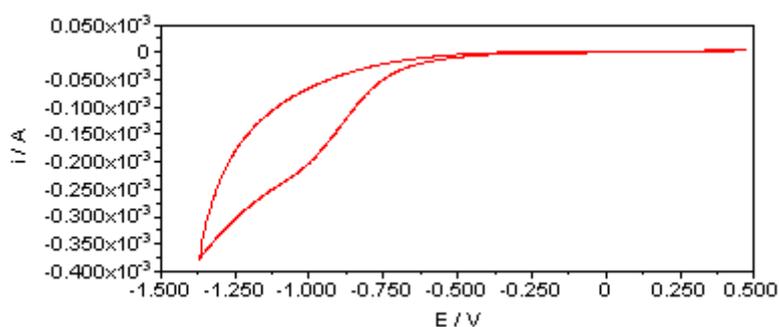


Figura 26: Caratterizzazione voltammetrica in $\text{CH}_3\text{CN/TBAI}$ 0.1 M di un film di TiO_2 (ottenuto da una soluzione 1M in TTIP) depositato su ITO; RE: Ag/AgCl; CE: grafite; v: 100 mV/s.

Dal confronto dei voltammogrammi dei nano-film di TiO_2 non drogata, registrati nei due sistemi solvente (Figura 27), appare evidente che le intensità di corrente dei responsi registrati in soluzione acquosa sono nettamente superiori rispetto allo stesso sistema in soluzione di acetonitrile.

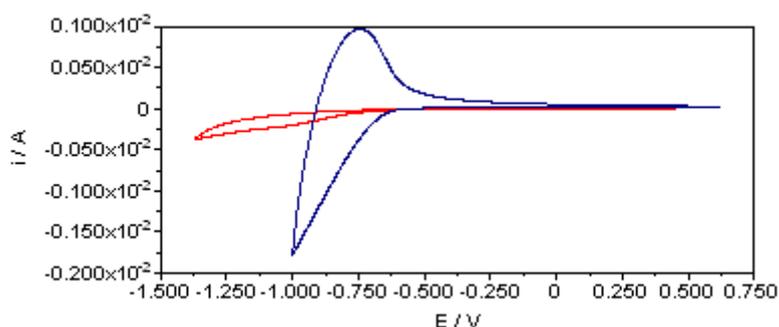


Figura 27: Confronto dei responsi voltammetrici di un film di TiO_2 (ottenuto da una soluzione 1M in TTIP) depositato su ITO, registrati in $\text{H}_2\text{O/Na}_2\text{SO}_4$ 1M (linea blu) e $\text{CH}_3\text{CN/TBAI}$ 0.1 M (linea rossa).

I responsi voltammetrici dei film sintetizzati sono stati confrontati con i voltammogrammi, registrati negli stessi sistemi solvente, relativi a film analoghi ottenuti a partire da due soluzioni di TiO_2 commerciale, aventi rispettivamente particelle di diametro <25 e <75 nm.

Dal confronto dei responsi registrati in soluzione acquosa (Figura 28) è evidente come le intensità di corrente registrate per il film da noi messo a punto siano di circa un ordine di grandezza superiore rispetto a quelle ottenute utilizzando come elettrodo lavorante i film di TiO_2 commerciale.

L'esame dei valori dei potenziali di onset ed i corrispondenti valori di energia del LUMO (Tabella 8) per il film di TiO₂ 1M in TTIP risultano intermedi tra i corrispondenti valori dei due campioni commerciali. Questi dati suggeriscono che il nostro deposito sia costituito da aggregati di particelle di dimensioni comprese tra i 25 e 75 nm, e quindi risultano in accordo con i dati strutturali e morfologici che indicavano, per le polveri ottenute dalle soluzioni TiO₂ 1M in TTIP a 25°C, dimensioni di circa 10 nm.

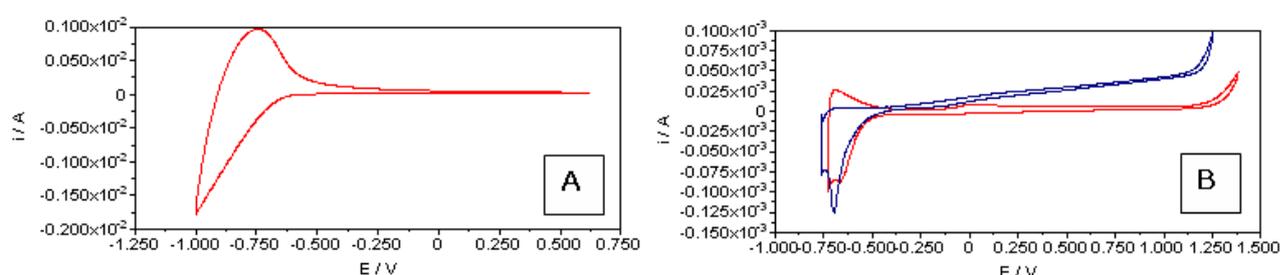


Figura 28: Confronto responsi voltammetrici relativi ai film di TiO₂ 1M in TTIP (grafico A), TiO₂ Aldrich <25 nm (linea rossa, grafico B) e TiO₂ Aldrich <75 nm (linea blu, grafico B), registrati in una soluzione 1 M di Na₂SO₄ in H₂O.

Tabella 8: Valori di E_{ons} e di LUMO ricavati dai voltammogrammi relativi ai film di TiO₂ 1M in TTIP e a quelli di TiO₂ commerciale, registrati in H₂O/Na₂SO₄ 1 M.

	E_{ons}	Energia LUMO
	(V)	(eV)
TiO₂ 1M in TTIP	- 0.67	- 4.04
TiO₂ Aldrich <25 nm	- 0.49	- 4.22
TiO₂ Aldrich <75 nm	- 0.74	- 3.97

Anche in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{TBAI}$ 0.1M (Figura 29) la situazione appare abbastanza simile a quella riscontrata in soluzione acquosa. I valori di onset e di energia del LUMO del film da noi preparato risultano infatti di poco inferiori a quelli della TiO_2 commerciale <25 nm e nettamente superiori a quelli della TiO_2 con particelle inferiori ai 75 nm di diametro.

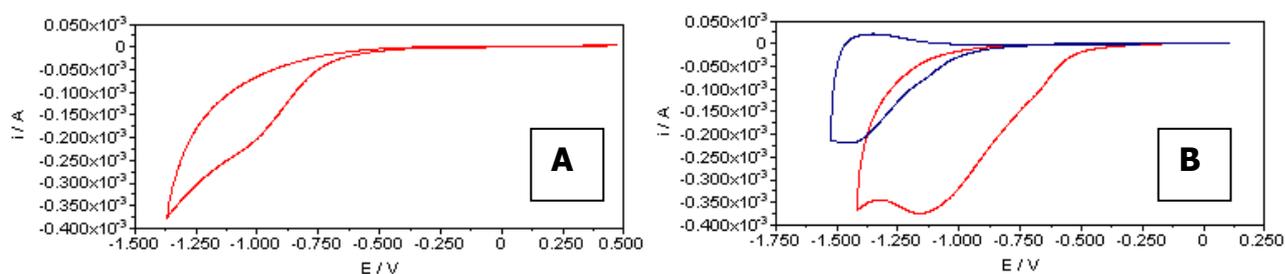


Figura 29: Confronto responsi voltammetrici relativi ai film di TiO_2 1M in TTIP (grafico A), TiO_2 <25 nm (linea rossa, grafico B) e TiO_2 <75 nm (linea blu, grafico B), registrati in TBAI 0.1M in CH_3CN .

Tabella 9: Valori di E_{ons} e di LUMO ricavati dai voltammogrammi relativi ai film di TiO_2 1M in TTIP e a quelli di TiO_2 commerciale, registrati in TBAI 0.1M in CH_3CN .

	E_{ons} (V)	Energia LUMO (eV)
TiO_2 1M in TTIP	- 0.71	- 4.00
TiO_2 Aldrich <25 nm	- 0.56	- 4.15
TiO_2 Aldrich <75 nm	- 1.42	- 3.29

Il film nanometrico di TiO_2 1M in TTIP è stato infine sottoposto ad un ultimo studio elettrochimico, registrando le curve voltammetriche a velocità di scansione comprese tra 20 e 200 mV/s (Figura 30). L'analisi è stata effettuata esclusivamente in Na_2SO_4

1M in H₂O, dove il deposito ha mostrato una maggiore stabilità relativamente al numero di scansioni alle quali il film stesso viene sottoposto, rispetto al sistema solvente CH₃CN/TBAI 0.1M.

Indipendentemente dalla velocità di scansione del potenziale, i voltammogrammi evidenziano un picco catodico poco risolto, a cui è associato un picco anodico ben definito tra -0.95 e -0.75 V. Tali sistemi possono essere attribuiti al processo di riduzione/ossidazione del film di titania, accompagnato da fenomeni di inserzione/estrazione del catione dell'elettrolita di supporto (Na⁺). La relazione quasi lineare tra intensità di corrente del picco anodico e la radice quadrata della velocità di scansione suggerisce che tale fenomeno tenda ad essere il *rate determining step* nel processo di riossidazione dei film di titania.

Dal confronto dei voltammogrammi in Figura 30 si nota che la variazione della velocità di scansione non sembra influenzare la posizione del potenziale di *onset* (Tabella 10).

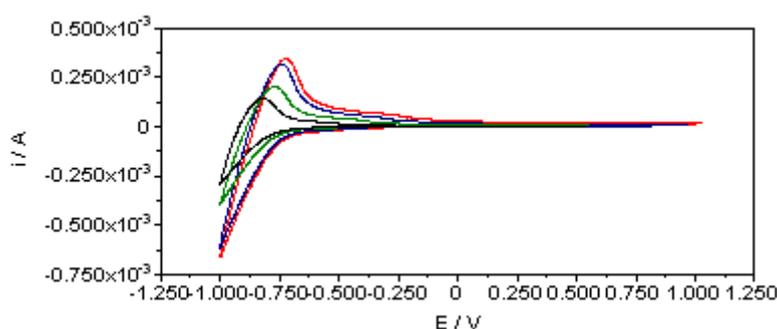


Figura 30: Confronto responsi voltammetrici relativi al sistema TiO₂ 1M in TTIP registrato a 20 (linea nera), 50 (linea verde), 100 (linea blu) e 200 mV/s (linea rossa) in H₂O/Na₂SO₄ 1M.

Tabella 10: Valori di energia del LUMO per il sistema TiO₂ 1M in TTIP, ricavati dai voltammogrammi registrati in Na₂SO₄ 1M in H₂O a differenti velocità di scansione.

Scan rate (mV/s)	Energia LUMO (eV)
20	- 3.93
50	- 3.94
100	- 3.96
200	- 3.95

3.3.2. FILM OTTENUTI DA SOLUZIONI COLLOIDALI DI TiO₂-M *DOPED* (M = Cu, Pb e Ag)

Le soluzioni colloidali di TiO₂ drogata con Cu, Pb e Ag, se diluite 1:100, permettono di ottenere film uniformi e stabili sulla superficie del vetro conduttivo, almeno per il tempo necessario alle caratterizzazioni elettrochimiche.

3.3.2.1. TiO₂-Cu 0.5% *DOPED*

Nella Figura 31 è riportato il responso voltammetrico relativo al sistema TiO₂-Cu 0.5% molare, registrato in H₂O/Na₂SO₄ 1M, in un intervallo di potenziali compreso tra -1.0 e 0.7 V. Analogamente a quanto notato per il sistema non drogato, anche in questo caso il voltammogramma ciclico mostra la presenza di un picco catodico poco definito, associato alla riduzione del Ti(IV). Il potenziale di *onset* catodico pari a -0.69 V determina energia del LUMO pari a -4.02 eV.

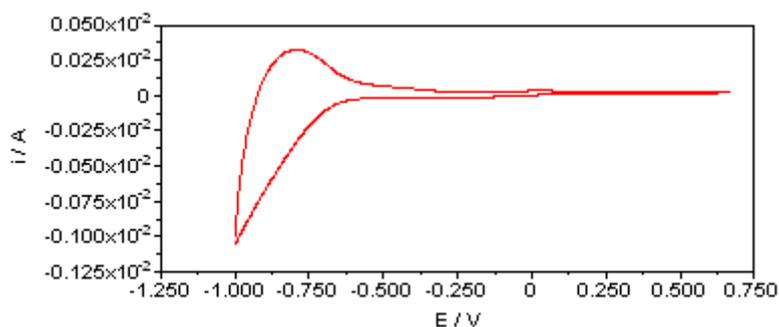


Figura 31: Caratterizzazione voltammetrica in H₂O/Na₂SO₄ 1M di un film di TiO₂-Cu 0.5% mol, depositato su ITO; RE: Ag/AgCl; CE: grafite; v: 100 mV/s.

Dal confronto dei voltammogrammi ottenuti dal film avente una percentuale in Cu dello 0.5% molare, con quello del film derivante dalla TiO_2 non drogata, si evidenzia un leggero spostamento verso potenziali maggiormente catodici del responso corrispondente al sistema drogato. Questo dovrebbe comportare un aumento del valore del potenziale di onset catodico e di conseguenza una diminuzione del valore di energia ascrivibile al LUMO del materiale drogato rispetto a quello non drogato (Figura 32).

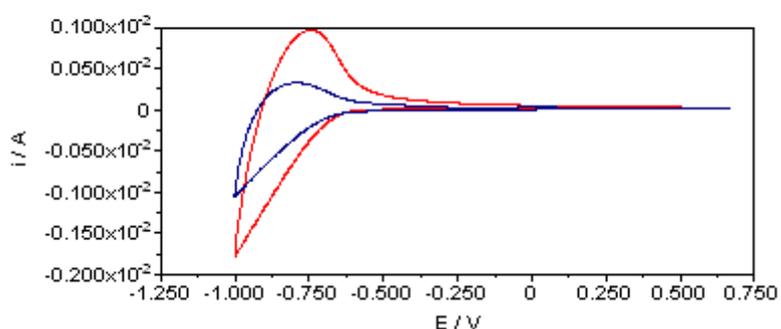


Figura 32: Confronto responsi voltammetrici di un film di $\text{TiO}_2\text{-Cu}$ 0.5% (linea blu) e di un film di TiO_2 , 1M in TTIP, (linea rossa), registrati in Na_2SO_4 1M in H_2O .

Analogamente a quanto fatto prima per il film non drogato, il responso voltammetrico del film drogato è stato registrato anche in TBAI 0.1M in CH_3CN , in un intervallo di potenziali compreso tra -1.1 e 0.5 V. La caratterizzazione evidenzia la presenza di un picco non ben definito a circa -0.95 V associato al tipico processo di riduzione della titania. Il valore di onset, di circa -0.64 V, determina un valore di energia del LUMO di -4.07 eV (Figura 33).

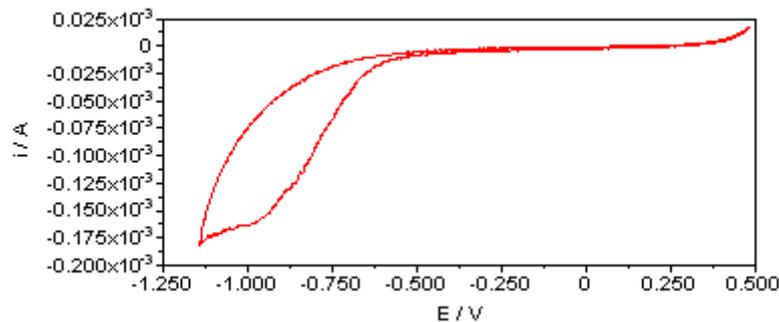


Figura 33: Caratterizzazione voltammetrica in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{TBAI}$ 0.1M di un film di $\text{TiO}_2\text{-Cu}$ 0.5% mol, depositato su ITO; RE: Ag/AgCl; CE: grafite; v: 100 mV/s.

Dal confronto con il responso ottenuto dal film di TiO_2 non drogata (Figura 34) si osserva invece un andamento opposto a quello riscontrato nel primo sistema solvente. I potenziali di onset passano da un valore di -0.71 V della TiO_2 tal quale ad un valore di circa -0.64 V corrispondente a quella drogata con lo 0.5% molare in Cu, comportando un leggero aumento dei valori di LUMO da -4.04 eV a -4.07 eV rispettivamente.

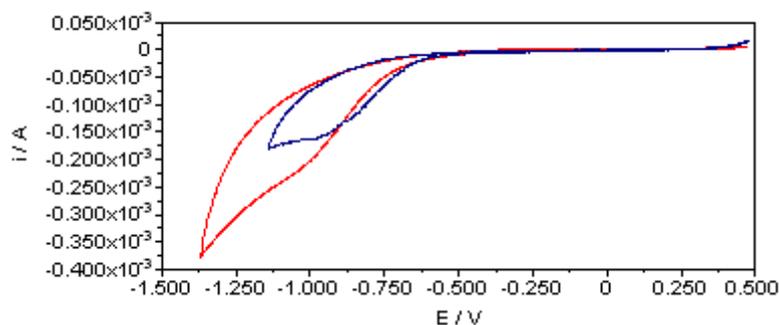


Figura 34: Confronto responsi voltammetrici di un film di $\text{TiO}_2\text{-Cu}$ 0.5% (linea blu) e di un film di TiO_2 , 1M in TTIP, (linea rossa), registrati in TBAI 0.1M in CH_3CN .

Nella Figura 35 è mostrato infine il confronto dei responsi voltammetrici, registrati in $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0.1 M a differenti velocità di scansione, relativi al sistema $\text{TiO}_2\text{-Cu}$ 0.5% *doped*. In questo caso si nota una leggera diminuzione del valore di energia del LUMO al diminuire della velocità di scansione: si passa infatti da un valore di -3.93 eV ad uno di -3.87 eV diminuendo la velocità di scansione da 200 a 20 mV/s.

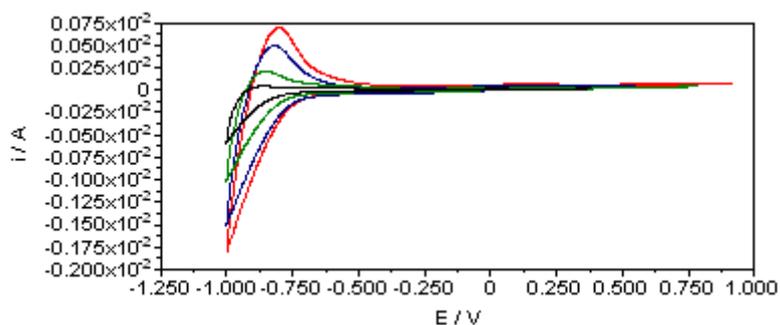


Figura 35: Confronto dei responsi voltammetrici in $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0.1 M relativi al sistema $\text{TiO}_2\text{-Cu}$ 0.5% molare, registrato a 20 (linea nera), 50 (linea verde), 100 (linea blu) e 200 mV/s (linea rossa).

Tabella 11: Valori di energia del LUMO per il sistema $\text{TiO}_2\text{-Cu}$ 0.5% molare, ricavati dai voltammogrammi registrati in Na_2SO_4 1M in H_2O a differenti velocità di scansione.

Scan rate (mV/S)	Energia LUMO (eV)
20	- 3.87
50	- 3.89
100	- 3.92
200	- 3.93

Nel caso del sistema drogato con Cu 0.5% si nota una dipendenza lineare tra intensità di corrente e radice quadrata della velocità di scansione più marcata rispetto a quanto osservato per il sistema non drogato, indice di una maggiore dipendenza del processo redox dal fenomeno di inserzione dello ione Na^+ .

3.3.2.2. $\text{TiO}_2\text{-Cu}$ 5% *DOPED*

In Figura 36 è riportato il voltammogramma ciclico relativo al film di $\text{TiO}_2\text{-Cu}$ con la massima percentuale di drogaggio utilizzata, registrato nel sistema solvente acquoso, in un intervallo di potenziali compreso tra -1.0 e 0.5 V, alla velocità di scansione di 100 mV/s. La scansione catodica diretta evidenzia la presenza di un processo di riduzione a -0.20 V, con un processo di ritorno associato a 0.10 V, relativo alla

riduzione a Cu(I) del Cu(II) presumibilmente presente sullo strato superficiale del film.

È inoltre possibile osservare la presenza di un ulteriore processo di riduzione, riconducibile alla riduzione del Ti(IV). Il potenziale di onset catodico relativo a quest'ultimo processo è pari a -0.75 V e determina un corrispondente valore di LUMO di -3.96 eV.

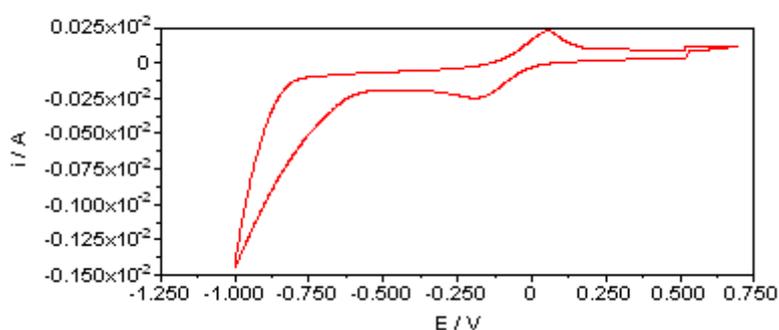


Figura 36: Caratterizzazione voltammetrica in H₂O/Na₂SO₄ 1M di un film di TiO₂-Cu 5% mol, depositato su ITO; RE: Ag/AgCl; CE: grafite; v: 100 mV/s.

Se si confronta il voltammogramma relativo al film TiO₂-Cu 5% con quello corrispondente alla TiO₂ non drogata (Figura 37) si osserva un leggero spostamento del potenziale di onset verso valori più catodici e la corrispondente diminuzione del valore del LUMO da -4.04 eV a -3.96 eV nel passare dal sistema non drogato a quello drogato.

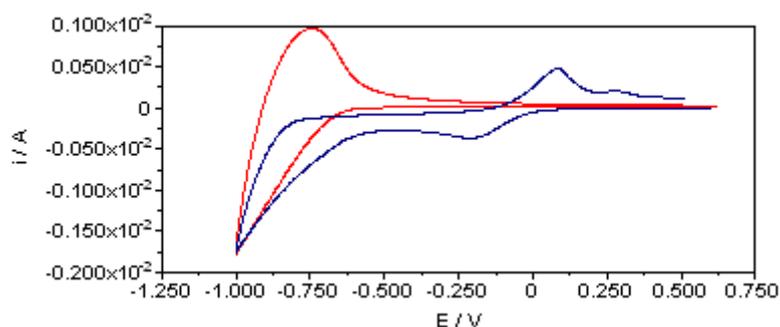


Figura 37: Confronto responsi voltammetrici di un film di $\text{TiO}_2\text{-Cu}$ 5% (linea blu) e di un film di TiO_2 , 1M in TTIP, (linea rossa), registrati in Na_2SO_4 1M in H_2O .

Infine, il confronto dei responsi voltammetrici relativi ai sistemi aventi una differente percentuale di drogante (Figura 38) e dei corrispondenti valori di E_{ons} e di LUMO (Tabella 12) indica che il valore del LUMO tende a diminuire non soltanto passando dal sistema non drogato a quello drogato ma anche all'aumentare della quantità di ione drogante utilizzato.

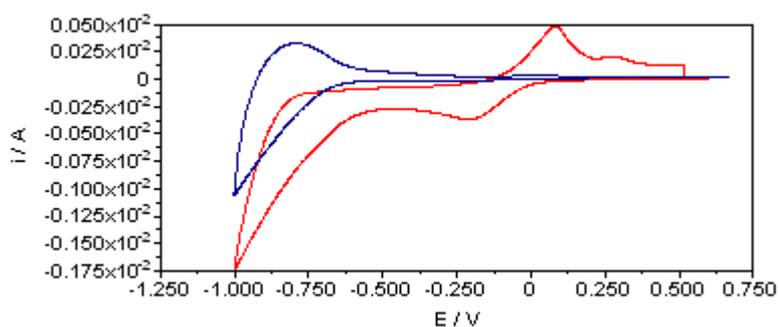


Figura 38: Confronto responsi voltammetrici di un film di TiO_2 avente un *doping level* in Cu dello 0.5% molare (linea blu) e dello 5% molare (linea rossa), registrati in Na_2SO_4 1M in H_2O .

Tabella 12: Valori di E_{ons} e di LUMO ricavati dai voltammogrammi, registrati in Na_2SO_4 1M in H_2O , relativi ai film di TiO_2 1M in TTIP e $\text{TiO}_2\text{-Cu}$ *doped* al variare della percentuale di drogante.

	E_{ons} (V)	Energia LUMO (eV)
TiO_2 1M in TTIP	- 0.67	- 4.04
$\text{TiO}_2\text{-Cu}$ 0.5%	- 0.69	- 4.02
$\text{TiO}_2\text{-Cu}$ 5%	- 0.75	- 3.96

Il sistema drogato con il 5% molare in rame è stato caratterizzato anche in TBAI 0.1M in CH₃CN, in un intervallo di potenziali compreso tra -1.5 e 0.5 V, mantenendo sempre una velocità di scansione di 100 mV/s (Figura 39). Si osserva, come di consueto, la presenza di una spalla intorno a -1.26 V riconducibile alla riduzione della TiO₂ ma, a differenza di quanto notato in soluzione acquosa, non si evidenzia la presenza di un sistema reversibile relativo alla coppia redox Cu(II)/Cu(I).

Il valore di potenziale di onset ricavato dal voltammogramma e pari a circa -0.80 V determina un valore di LUMO di -3.91 eV, di poco inferiore a quello registrato in H₂O/Na₂SO₄.

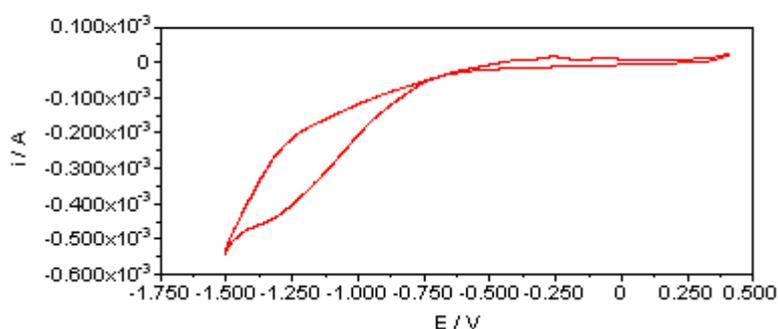


Figura 39: Caratterizzazione voltammetrica di un film di TiO₂-Cu 5% mol, depositato su ITO; TBAI 0.1M in CH₃CN; RE: Ag/AgCl; CE : grafite; v : 100 mV/s.

Dal confronto con il sistema non drogato (Tabella 13) si nota un aumento del valore di onset catodico e la corrispondente diminuzione del valore del LUMO nel passare dal sistema non drogato a quello drogato al 5% in rame.

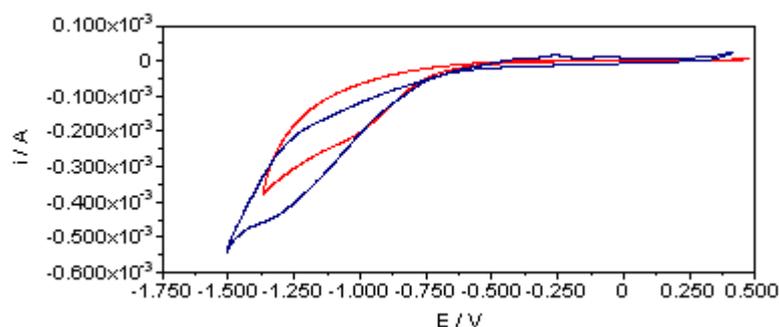


Figura 40: Confronto responsi voltammetrici di un film di $\text{TiO}_2\text{-Cu}$ 5% (linea blu) e di un film di TiO_2 , 1M in TTIP, (linea rossa), registrati in TBAI 0.1M in CH_3CN .

Inoltre se si osservano i responsi voltammetrici relativi ai film drogati con percentuali differenti di rame si evince che, analogamente a quanto accade nel sistema solvente acquoso, il valore di LUMO tende a diminuire all'aumentare del doping level.

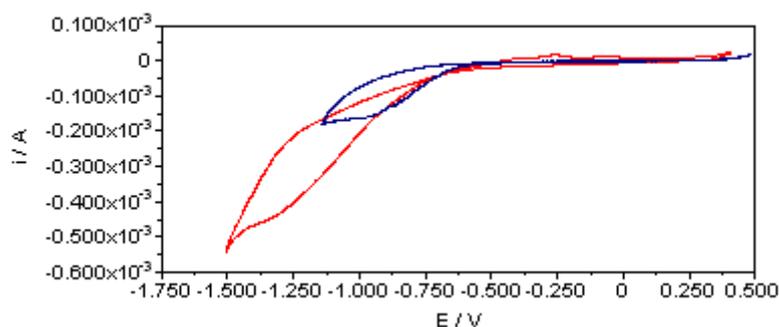


Figura 41: Confronto responsi voltammetrici di un film di TiO_2 avente un doping level in Cu dello 0.5% molare (linea blu) e dello 5% molare (linea rossa), registrati in TBAI 0.1M in CH_3CN .

Tabella 13: Valori di E_{ons} e di LUMO ricavati dai voltammogrammi, registrati in TBAI 0.1M in CH_3CN , relativi ai film di TiO_2 1M in TTIP e $\text{TiO}_2\text{-Cu}$ *doped* al variare della percentuale di drogante.

	E_{ons} (V)	Energia LUMO (eV)
TiO_2 1M in TTIP	-0.71	-4.00
$\text{TiO}_2\text{-Cu}$ 0.5%	-0.64	-4.07
$\text{TiO}_2\text{-Cu}$ 5%	-0.80	-3.91

Anche per il sistema $\text{TiO}_2\text{-Cu}$ 5% sono stati registrati i voltammogrammi a velocità di scansione comprese tra 20 e 200 mV/s. Dall'analisi della Figura 42 si osserva, innanzitutto, che nell'intervallo di velocità di scansione utilizzato è sempre possibile osservare il sistema Cu(II)/Cu(I) . Inoltre si evidenzia una leggera diminuzione del valore di energia del LUMO del materiale nel passare da velocità di 200 a 100 e 50 mV/s ed al contrario un piccolo aumento nel passare da velocità di 50 a 20 mV/s.

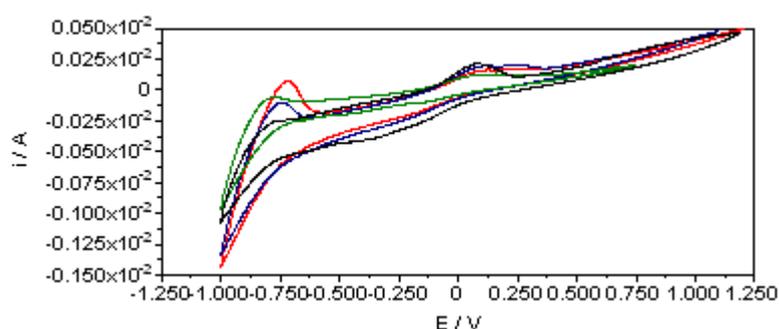


Figura 42: Confronto responsi voltammetrici relativi al sistema $\text{TiO}_2\text{-Cu}$ 5% molare, registrato a 20 (linea nera), 50 (linea verde), 100 (linea blu) e 200 mV/s (linea rossa); sistema solvente Na_2SO_4 1M in H_2O .

Tabella 14: Valori di energia del LUMO per il sistema $\text{TiO}_2\text{-Cu}$ 5% molare, ricavati dai voltammogrammi registrati in Na_2SO_4 1M in H_2O a differenti velocità di scansione

Scan rate	Energia LUMO (eV)
20	- 3.96
50	- 3.92
100	- 4.03
200	- 4.02

3.3.2.3. $\text{TiO}_2\text{-Pb}$ 0.5% *DOPED*

La caratterizzazione elettrochimica del film di $\text{TiO}_2\text{-Pb}$ 0.5% molare è stata inizialmente effettuata in Na_2SO_4 1M in H_2O , ad una velocità di scansione di 100 mV/s, in un intervallo di potenziali compreso tra -1.0 e -0.1 V. Il responso voltammetrico mostra la presenza di un processo di riduzione a ca. -0.85 V ascrivibile alla riduzione del Ti(IV) al Ti(III). Il valore del potenziale di onset da esso ricavato, circa -0.77 V, porta ad un valore di LUMO di -3.94 eV.

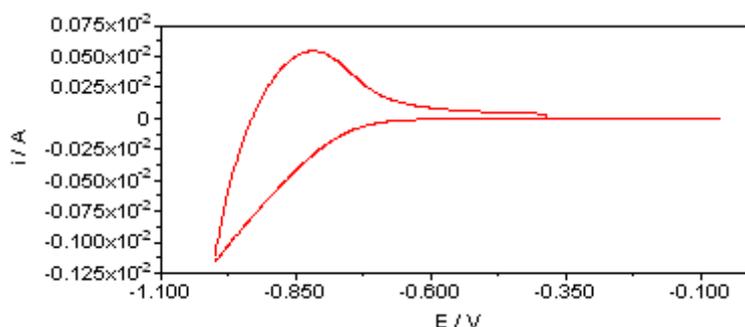


Figura 43: Caratterizzazione voltammetrica di un film di $\text{TiO}_2\text{-Pb}$ 0.5% mol, depositato su ITO; Na_2SO_4 1M in H_2O ; RE: Ag/AgCl; CE : grafite; v : 100 mV/s.

Il confronto con il voltammogramma relativo al film di TiO_2 non drogata (Figura 44) evidenzia lo spostamento del valore di onset verso potenziali maggiormente catodici e la relativa diminuzione del valore di LUMO nel sistema drogato.

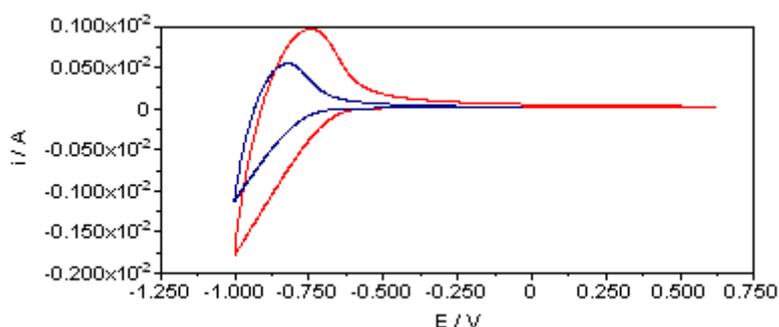


Figura 44: Confronto responsi voltammetrici di un film di $\text{TiO}_2\text{-Pb}$ 0.5% (linea blu) e di un film di TiO_2 , 1M in TTIP, (linea rossa), registrati in Na_2SO_4 1M in H_2O .

La registrazione del responso voltammetrico del sistema in esame in TBAI 0.1M in CH_3CN , in un range di potenziali compreso tra -1.1 e 0.3 V e ad una velocità di 100

mV/s, evidenzia che il processo di riduzione relativo alla titania si sposta a potenziali maggiormente catodici, circa -0.87 V. Dal grafico si ricava dunque il valore di E_{ons} , -0.57 V, da cui si determina il corrispondente valore di energia del LUMO (-4.14 eV).

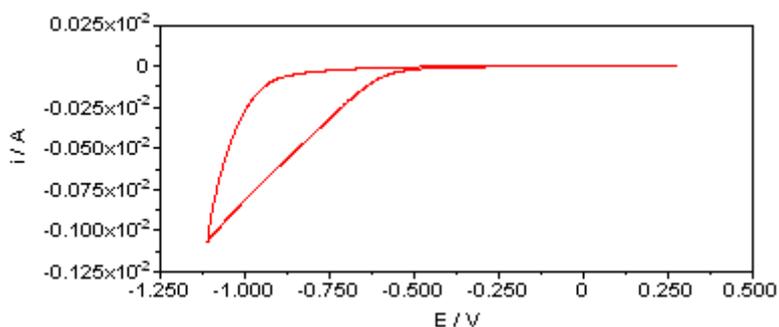


Figura 45: Caratterizzazione voltammetrica di un film di $\text{TiO}_2\text{-Pb}$ 0.5% mol, depositato su ITO; TBAI 0.1M in CH_3CN ; RE: Ag/AgCl; CE : grafite; v : 100 mV/s.

Dal confronto con il sistema non drogato (Figura 46) risulta inoltre una tendenza opposta a quella osservata in $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ 1M. Infatti il valore di onset diminuisce da -0.71 V a -0.57 V e il corrispondente valore del LUMO aumenta da -4.00 a -4.14 eV nel passare dal film non drogato a quello drogato.

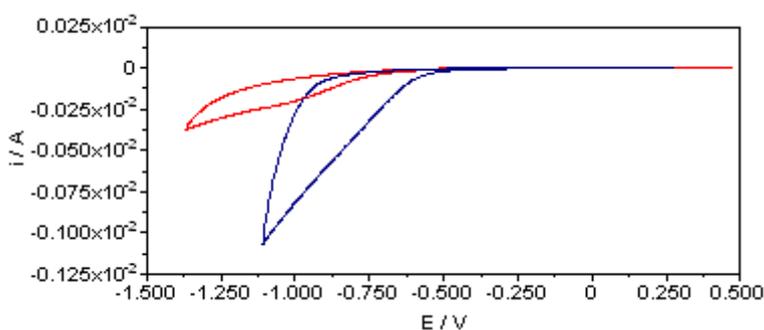


Figura 46: Confronto responsi voltammetrici di un film di $\text{TiO}_2\text{-Pb}$ 0.5% (linea blu) e di un film di TiO_2 , 1M in TTIP, (linea rossa), registrati in TBAI 0.1M in CH_3CN .

La caratterizzazione dei film di $\text{TiO}_2\text{-Pb}$ 0.5% *doped* a differenti velocità di scansione (Figura 47) permette di osservare anche in questo caso (come per il sistema drogato con Cu) una dipendenza lineare intensità di corrente/radice quadrata della velocità di

scansione. Non si nota invece una sostanziale influenza della velocità di scansione sui valori di energia del LUMO (Tabella 15).

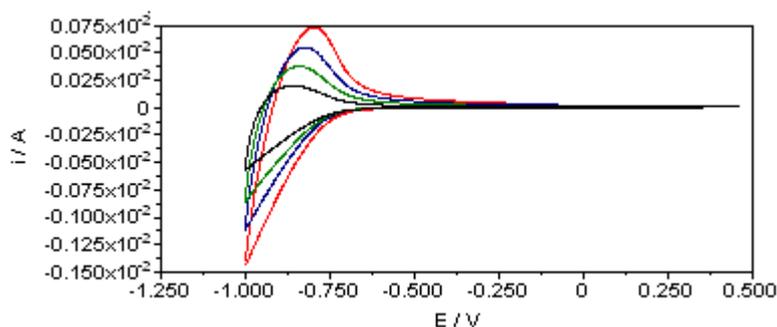


Figura 47: Confronto responsi voltammetrici relativi al sistema $\text{TiO}_2\text{-Pb}$ 0.5% registrato a 20 (linea nera), 50 (linea verde), 100 (linea blu) e 200 mV/s (linea rossa).

Tabella 15: Valori di energia del LUMO per il sistema $\text{TiO}_2\text{-Pb}$ 0.5% molare *doped*, ricavati dai voltammogrammi registrati in Na_2SO_4 1M in H_2O a differenti velocità di scansione Na_2SO_4 1M in H_2O .

Scan rate	Energia LUMO (eV)
20	- 3.93
50	- 3.94
100	- 3.96
200	- 3.97

3.3.2.4. $\text{TiO}_2\text{-Pb}$ 5% *DOPED*

In Figura 48 è riportato il voltammogramma relativo al sistema $\text{TiO}_2\text{-Pb}$ 5% molare registrato in Na_2SO_4 1M in H_2O , ad una velocità di scansione di 100 mV/s, fra -1.0 e 0.5 V. Anche in questo caso il responso mostra la presenza del processo di riduzione della titania a circa -0.78 V. Il valore di onset catodico pari a -0.71 V determina invece un LUMO con un energia di -4.00 eV.

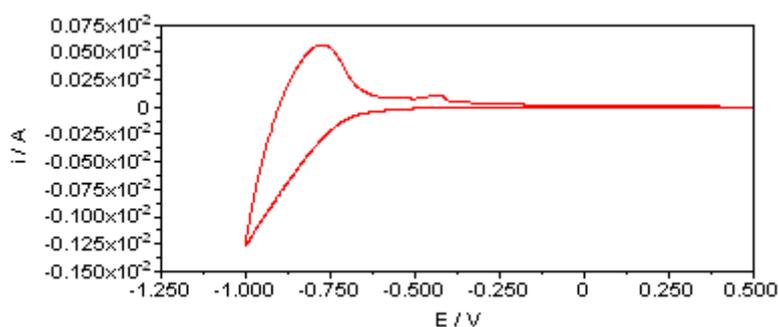


Figura 48: Caratterizzazione voltammetrica di un film di $\text{TiO}_2\text{-Pb}$ 5% mol, depositato su ITO; Na_2SO_4 1M in H_2O ; RE: Ag/AgCl; CE : grafite; v : 100 mV/s.

Dal confronto con il voltammogramma del sistema non drogato (Figura 49) si evince che, anche se in misura minore rispetto a quanto riscontrato per il nano-film di $\text{TiO}_2\text{-Pb}$ 0.5% in solfato di sodio, il valore dell'energia del LUMO tende leggermente a diminuire da -4.04 a -4.00 eV nel passare dal sistema tal quale a quello avente la massima concentrazione di ione drogante.

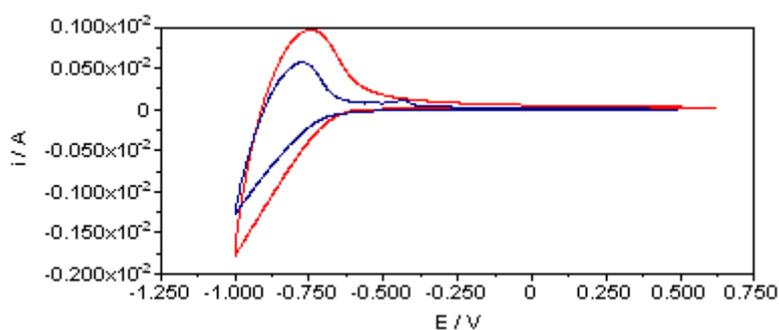


Figura 49: Confronto responsi voltammetrici di un film di $\text{TiO}_2\text{-Pb}$ 5% (linea blu) e di un film di TiO_2 , 1M in TTIP, (linea rossa), registrati in Na_2SO_4 1M in H_2O .

Inoltre se si prendono in esame i responsi ottenuti per i film drogati con lo 0.5 e il 5% molare in piombo è facile notare un andamento opposto a quanto riscontrato, nelle medesime condizioni, per i sistemi drogati con rame, in quanto il valore più basso di energia del LUMO è quello corrispondente al sistema a minor *doping level*.

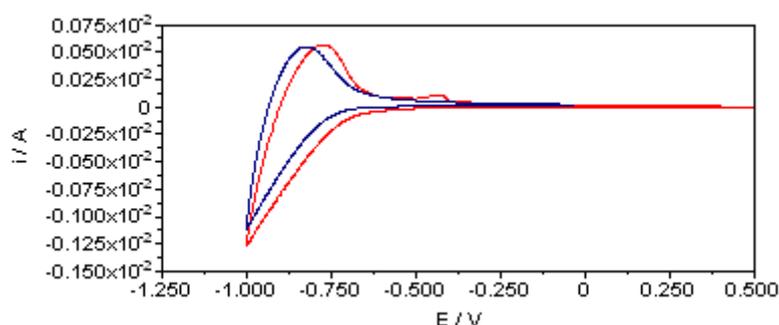


Figura 50: Confronto responsi voltammetrici di un film di TiO_2 avente un doping level in Pb dello 0.5% molare (linea blu) e dello 5% molare (linea rossa), registrati in Na_2SO_4 1M in H_2O .

Tabella 16: Valori di E_{ons} e di LUMO ricavati dai voltammogrammi, registrati in Na_2SO_4 1M in H_2O , relativi ai film di TiO_2 1M in TTIP e TiO_2 -Pb *doped* al variare della percentuale di drogante.

	E_{ons} (V)	Energia LUMO (eV)
TiO_2 1M in TTIP	- 0.67	- 4.04
TiO_2-Pb 0.5%	- 0.77	- 3.94
TiO_2-Pb 5%	- 0.71	- 4.00

Il film nanometrico di TiO_2 -Pb 5% *doped* è stato inoltre caratterizzato in TBAI 0.1M in CH_3CN (Figura 51). Il responso voltammetrico, registrato tra -1.2 e 0.5 V, mostra la presenza di un processo di riduzione piuttosto "sdraiato", tipicamente riconducibile alla riduzione del Ti(IV). Il valore di onset catodico derivante è di ca. -0.79 V mentre il LUMO ha un valore di energia pari a -3.92 eV, ben inferiore a quello ottenuto in solfato di sodio (-4.00 eV).

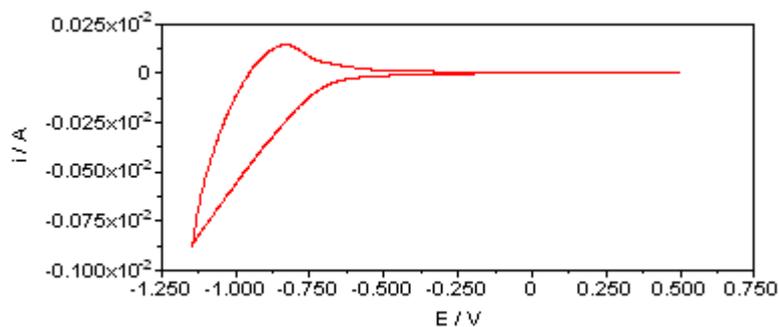


Figura 51: Caratterizzazione voltammetrica di un film di $\text{TiO}_2\text{-Pb}$ 5% mol, depositato su ITO; TBAI 0.1M in CH_3CN ; RE: Ag/AgCl; CE : grafite; v : 100 mV/s.

A differenza di quanto osservato per il sistema $\text{TiO}_2\text{-Pb}$ 0.5% in TBAI 0.1M, il film avente una maggior concentrazione di drogante in piombo, se confrontato con il responso relativo al deposito non drogato, mostra una diminuzione del valore di energia del LUMO da -4.00 a -3.92 eV, tendenza analoga a quella in solfato di sodio.

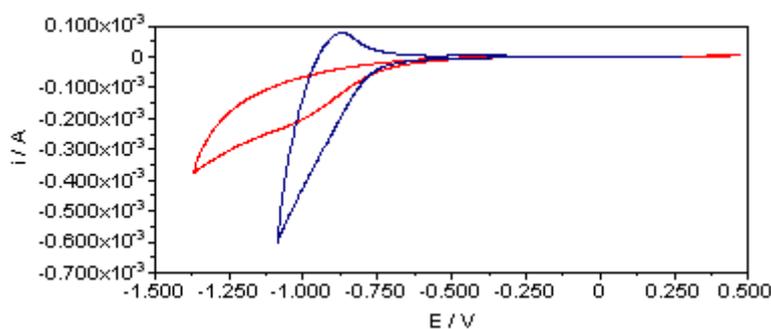


Figura 52: Confronto responsi voltammetrici di un film di $\text{TiO}_2\text{-Pb}$ 5% (linea blu) e di un film di TiO_2 , 1M in TTIP, (linea rossa), registrati in TBAI 0.1M in CH_3CN .

Se si esaminano infine i responsi voltammetrici, registrati in acetonitrile, dei film di TiO_2 drogati con differenti percentuali di Pb, si nota come, al contrario di quanto osservato nel primo sistema solvente, all'aumentare della percentuale di ione drogante il valore del potenziale di onset diventa sempre più catodico e il valore del

LUMO sempre più piccolo, secondo l'andamento riscontrato nel sistema $\text{TiO}_2\text{-Cu}$ *doped*.

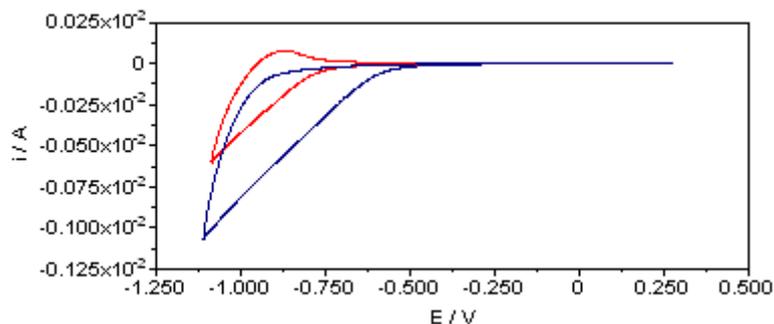


Figura 53: Confronto responsi voltammetrici di un film di TiO_2 avente un doping level in Pb dello 0.5% molare (linea blu) e dello 5% molare (linea rossa), registrati in TBAI 0.1M in CH_3CN .

Tabella 17: Valori di E_{ons} e di LUMO ricavati dai voltammogrammi, registrati in TBAI 0.1M in CH_3CN , relativi ai film di TiO_2 1M in TTIP e $\text{TiO}_2\text{-Pb}$ *doped* al variare della percentuale di drogante.

	E_{ons} (V)	Energia LUMO (eV)
TiO_2 1M in TTIP	- 0.71	- 4.00
$\text{TiO}_2\text{-Pb}$ 0.5%	- 0.57	- 4.14
$\text{TiO}_2\text{-Pb}$ 5%	- 0.79	- 3.92

I valori di LUMO sembrano ancora scarsamente influenzati dalla velocità di scansione del potenziale (Figura 54 e Tabella 18), mentre la dipendenza della corrente del picco di riossidazione da \sqrt{v} tende ad una maggiore linearità rispetto ai casi sin qui illustrati.

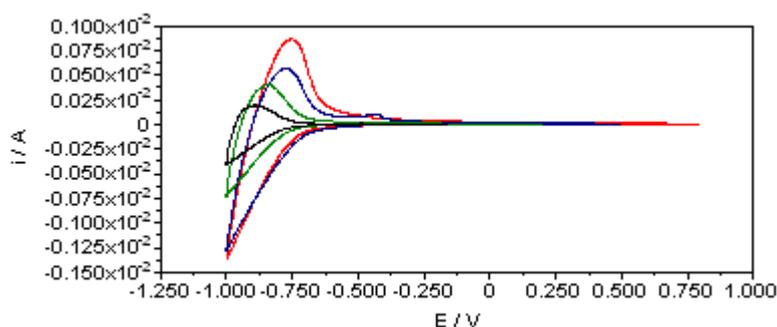


Figura 54: Confronto responsi voltammetrici relativi al sistema $\text{TiO}_2\text{-Pb}$ 5% registrato a 20 (linea nera), 50 (linea verde), 100 (linea blu) e 200 mV/s (linea rossa); Na_2SO_4 1M in H_2O .

Tabella 18: Valori di energia del LUMO per il sistema $\text{TiO}_2\text{-Pb}$ 5% molare *doped*, ricavati dai voltammogrammi registrati in Na_2SO_4 1M in H_2O a differenti velocità di scansione.

Scan rate (mV/s)	Energia LUMO (eV)
20	-3.92
50	-3.93
100	-3.99
200	-3.96

3.3.2.5. $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ 0.5% *DOPED*

I film ottenuti dal colloide $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ 0.5% molare sono stati sottoposti a caratterizzazione elettrochimica registrando inizialmente il responso voltammetrico in solfato di sodio, in un intervallo di potenziali compreso tra -1.0 e 0.75 V, ad una velocità di scansione di 100 mV/s. Anche in questo caso il voltammogramma ciclico mostra la presenza del processo di riduzione del Ti(IV) a ca. -0.75 V. Il valore di onset ricavato dal grafico è pari a -0.66 V mentre il valore di energia del LUMO si attesta intorno a -4.05 eV.

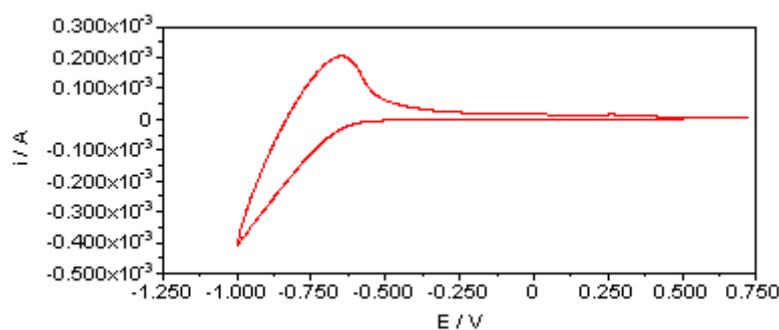


Figura 55: Caratterizzazione voltammetrica di un film di $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ 0.5% molare, depositato su ITO; Na_2SO_4 1M in H_2O ; RE: Ag/AgCl; CE : grafite; v : 100 mV/s.

Dal confronto con il voltammogramma relativo al sistema non drogato (Figura 56) si evidenzia una leggerissima diminuzione del potenziale di onset e il corrispondente aumento del valore di energia del LUMO dal sistema non drogato a quello drogato.

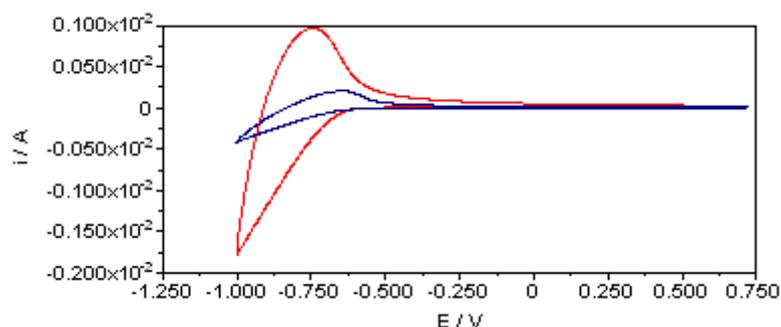


Figura 56: Confronto responsi voltammetrici di un film di $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ 0.5% (linea blu) e di un film di TiO_2 , 1M in TTIP, (linea rossa), registrati in Na_2SO_4 1M in H_2O .

Il film nanometrico di $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ 0.5% *doped* è stato successivamente caratterizzato in TBAI 0.1M in CH_3CN , ad una velocità di scansione di 100 mV/s e in un intervallo di potenziali compresa tra -1.25 e 0.50 V. Il responso voltammetrico evidenzia la presenza di un picco catodico poco definito intorno a ca. -0.9 V, associato alla riduzione della TiO_2 . Il valore di onset catodico ricavato dal voltammogramma, pari a -0.66 V, determina un valore di LUMO di -4.05 eV, come nel solvente acquoso.

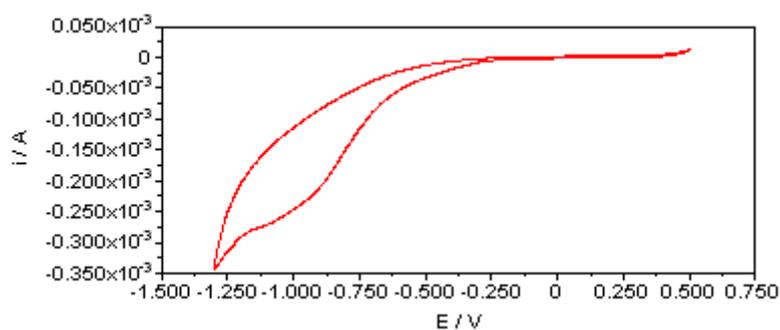


Figura 57: Caratterizzazione voltammetrica di un film di $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ 0.5% molare, depositato su ITO; TBAI 0.1M in CH_3CN ; RE: Ag/AgCl; CE : grafite; v : 100 mV/s.

Se si confrontano i voltammogrammi relativi al sistema non drogato e a quello avente una percentuale in ione Ag^+ dello 0.5% molare (Figura 58) si osserva come il valore di onset catodico diventi meno catodico e di conseguenza il valore del LUMO leggermente più grande nel passare dal sistema non drogato a quello drogato.

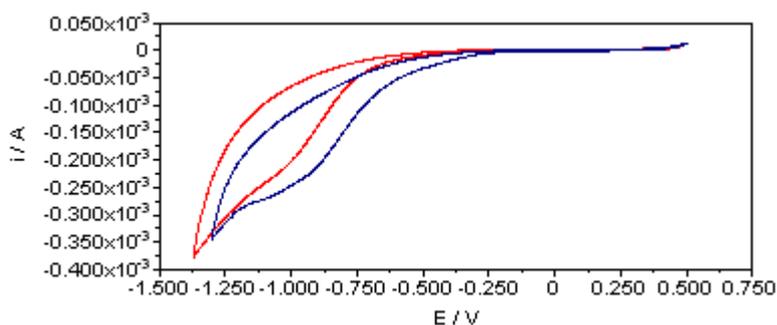


Figura 58: Confronto responsi voltammetrici di un film di $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ 0.5% (linea blu) e di un film di TiO_2 , 1M in TTIP, (linea rossa), registrati in TBAI 0.1M in CH_3CN .

Analogamente a quanto fatto per il film esaminati fino ad ora, anche in questo caso i sistemi nanometrici sono stati sottoposti ad un'ulteriore caratterizzazione elettrochimica, registrando il relativo responso voltammetrico a differenti velocità di

scansione (Figura 59). Dal confronto con i responsi registrati in soluzione acquosa a velocità di scansione tra 20 e 500 mV/s non si evidenzia una sostanziale variazione del valore di LUMO (Tabella 19). Si osserva invece una buona linearità corrente/ \sqrt{v} .

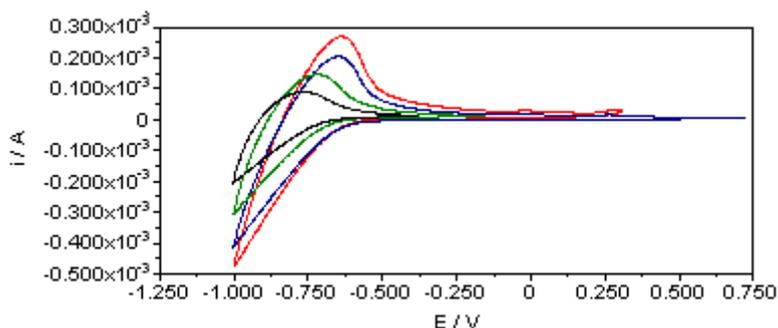


Figura 59: Confronto responsi voltammetrici relativi al sistema $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ 0.5% registrato a 20 (linea nera), 50 (linea verde), 100 (linea blu), e 200 (linea rossa) mV/s; Na_2SO_4 1M in H_2O .

Tabella 19: Valori di energia del LUMO per il sistema $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ 0.5% molare *doped*, ricavati dai voltammogrammi registrati in Na_2SO_4 1M in H_2O a differenti velocità di scansione

Scan rate (mV/s)	Energia LUMO (eV)
20	- 4.00
50	- 4.01
100	- 4.05
200	- 4.04

3.3.2.6. $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ 5% *DOPED*

L'ultimo sistema ad essere sottoposto a caratterizzazione elettrochimica è il sistema avente un drogaggio del 5% in argento. Il responso voltammetrico registrato $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ (Figura 60) evidenzia, in scansione anodica diretta, un processo di ossidazione a circa 0.25 V, probabilmente relativo all'ossidazione di tracce di argento metallico presenti sulla parte superficiale del film. In scansione catodica diretta è

presente il tipico processo di riduzione della titania, il quale porta alla determinazione di un valore di onset di circa -0.73 V e quindi ad un LUMO con un'energia pari a -3.98 eV.

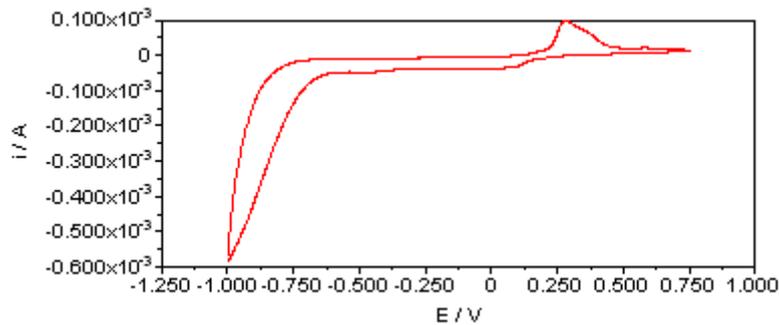


Figura 60: Caratterizzazione voltammetrica di un film di $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ 5% molare, depositato su ITO; Na_2SO_4 1M in H_2O ; RE: Ag/AgCl; CE : grafite; v : 100 mV/s.

Se si esaminano i voltammogrammi del sistema non drogato e di quello drogato 5% molare in argento (Figura 61) si evince che, contrariamente a quanto riscontrato per il nano-film di $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ 0.5% in solfato di sodio, il valore dell'energia del LUMO tende a diminuire da -4.04 a -3.98 eV nel passare dal sistema tal quale a quello avente la massima concentrazione di ione drogante.

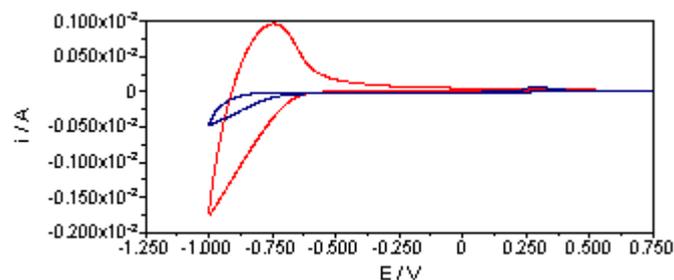


Figura 61: Confronto responsi voltammetrici di un film di $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ 5% (linea blu) e di un film di TiO_2 , 1M in TTIP, (linea rossa), registrati in Na_2SO_4 1M in H_2O .

Confrontando inoltre i responsi voltammetrici relativi ai sistemi aventi una differente percentuale di drogante (Figura 62) e i corrispondenti valori di E_{ons} e LUMO (Tabella 20) si conclude che il valore del LUMO tende a diminuire non soltanto passando dal sistema non drogato a quello drogato ma anche all'aumentare della quantità di ione drogante utilizzato.

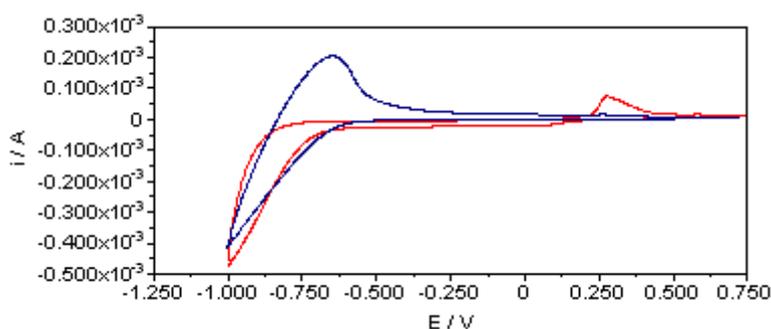


Figura 62: Confronto responsi voltammetrici di un film di TiO_2 avente un doping level in Ag dello 0.5% molare (linea blu) e dello 5% molare (linea rossa), registrati in Na_2SO_4 1M in H_2O .

Tabella 20: Valori di E_{ons} e di LUMO ricavati dai voltammogrammi, registrati in Na_2SO_4 1M in H_2O , relativi ai film di TiO_2 1M in TTIP e $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ *doped* al variare della percentuale di drogante.

	E_{ons} (V)	Energia LUMO (eV)
TiO_2 1M in TTIP	- 0.67	- 4.04
$\text{TiO}_2\text{-Ag}$ 0.5%	- 0.66	- 4.05
$\text{TiO}_2\text{-Ag}$ 5%	- 0.73	- 3.98

Il voltammogramma ciclico registrato in TBAI 0.1M in CH_3CN , a 100 mV/s, in un intervallo di potenziali compreso tra -1.25 e 0.5 V, mostra la presenza di un processo di riduzione poco definito intorno a -0.85 V, associato alla riduzione del Ti(IV) a

Ti(III). Il valore del potenziale di onset catodico è pari a -0.76 V, mentre il valore di energia del LUMO, da esso ricavato, è di -3.99 eV.

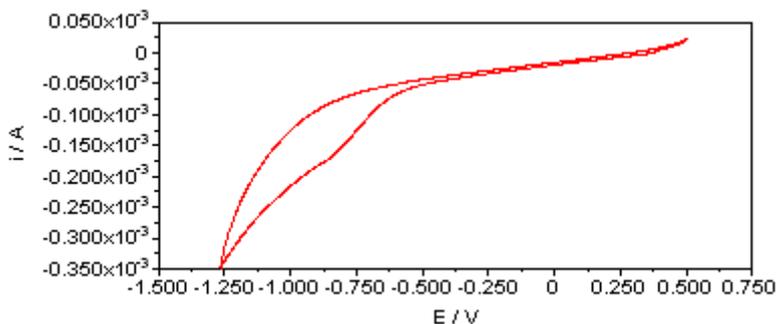


Figura 63: Caratterizzazione voltammetrica di un film di TiO_2 -Ag 5% molare, depositato su ITO; TBAI 0.1M in CH_3CN ; RE: Ag/AgCl; CE : grafite; v : 100 mV/s.

Dal confronto con il responso ottenuto dal sistema non drogato è evidente come il valore di energia del LUMO tenda a diminuire nel passare dal film di TiO_2 tal quale a quello avente un *doping level* del 5% molare.

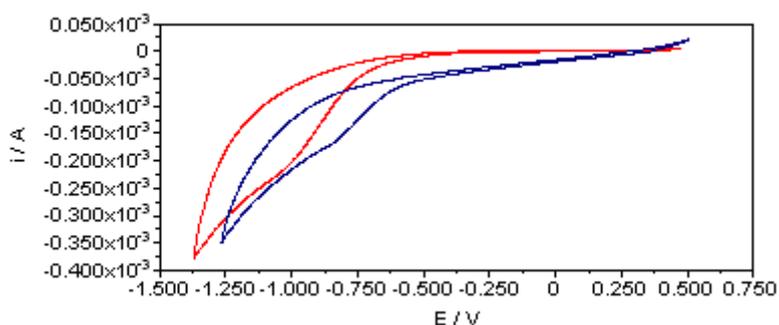


Figura 64: Confronto responsi voltammetrici di un film di TiO_2 -Ag 5% (linea blu) e di un film di TiO_2 , 1M in TTIP, (linea rossa), registrati in TBAI 0.1M in CH_3CN .

Se si analizzano inoltre i voltammogrammi ottenuti per i film drogati con lo 0.5 e il 5% molare in argento (Figura 65) si osserva un andamento analogo a quello riscontrato sia per i sistemi drogati con rame che con piombo, in quanto il valore più

basso di energia del LUMO è quello corrispondente al sistema avente maggior *doping level*.

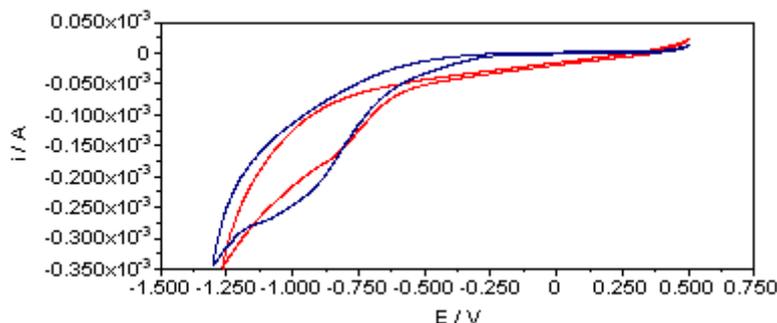


Figura 65: Confronto responsi voltammetrici di un film di TiO_2 avente un doping level in Ag dello 0.5% molare (linea blu) e dello 5% molare (linea rossa), registrati in TBAI 0.1M in CH_3CN .

Tabella 21: Valori di E_{ons} e di LUMO ricavati dai voltammogrammi, registrati in TBAI 0.1M in CH_3CN , relativi ai film di TiO_2 1M in TTIP e TiO_2 -Ag *doped* al variare della percentuale di drogante.

	E_{ons} (V)	LUMO (eV)
TiO_2 1M in TTIP	- 0.71	- 4.00
TiO_2-Ag 0,5%	- 0.66	- 4.05
TiO_2-Ag 5%	- 0.76	- 3.99

Infine il film di TiO_2 -Ag 5% molare *doped* è stato anch'esso caratterizzato a differenti velocità di scansione onde verificare come varia il responso voltammetrico al variare della velocità di scansione. I dati riportati in Tabella 22 mostrano come i valori di energia del LUMO aumentino leggermente da velocità di 20 a 50 a 100 mV/s per poi diminuire quando si raggiungono valori di 200mV/s.

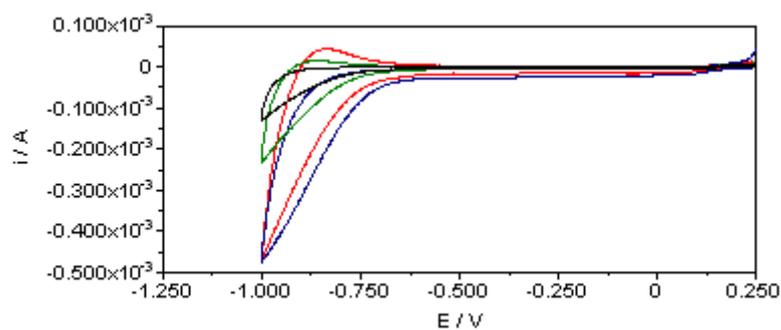


Figura 66: Confronto responsi voltammetrici relativi al sistema $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ 5% registrato a 20 (linea nera), 50 (linea verde), 100 (linea blu) e 200 (linea rossa) mV/s; Na_2SO_4 1M in H_2O .

Tabella 22: Valori di energia del LUMO per il sistema $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ 5% molare *doped*, ricavati dai voltammogrammi registrati in Na_2SO_4 1M in H_2O a differenti velocità di scansione

Scan rate (mV/s)	Energia LUMO (eV)
20	- 3.91
50	- 3.94
100	- 3.98
200	- 3.93

Una volta analizzate tutte le caratterizzazioni elettrochimiche riguardanti i film nanometrici di TiO₂ drogati con Cu, Pb e Ag è necessario fare un piccolo riassunto circa i dati e le informazioni ottenute dai responsi voltammetrici fin qui registrati.

Esaminando la Figura 67, nella quale è riportato il confronto tra i voltammogrammi, registrati in soluzione acquosa, dei film di TiO₂ non drogata e di quelli drogati con lo 0.5% molare in Cu, Pb e Ag rispettivamente, si osserva come l'operazione di *drogaggio* con Pb determini uno spostamento del valore di E_{ons} catodico verso potenziali più negativi, comportando una, seppur leggera, diminuzione del valore di energia del LUMO. Quando lo ione drogante è Cu²⁺ o Ag⁺ il valore di energia del LUMO rimane sostanzialmente invariato, suggerendo una scarsa efficacia del *drogaggio* in queste condizioni di natura/concentrazione di drogante.

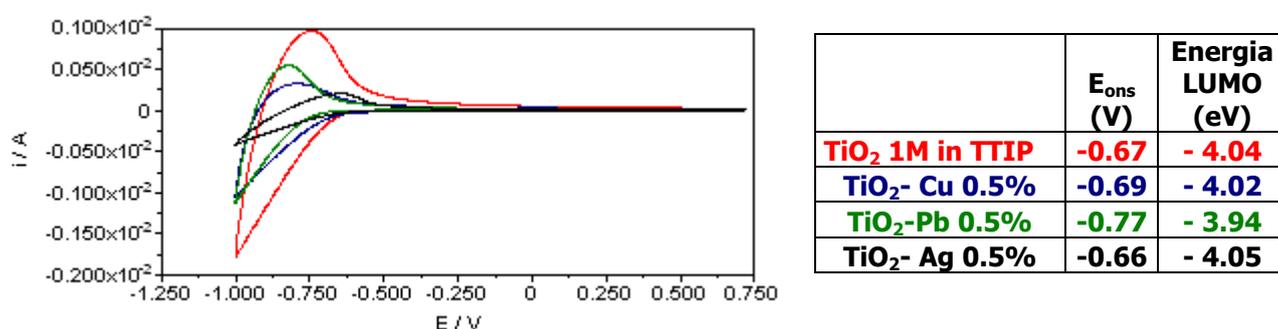
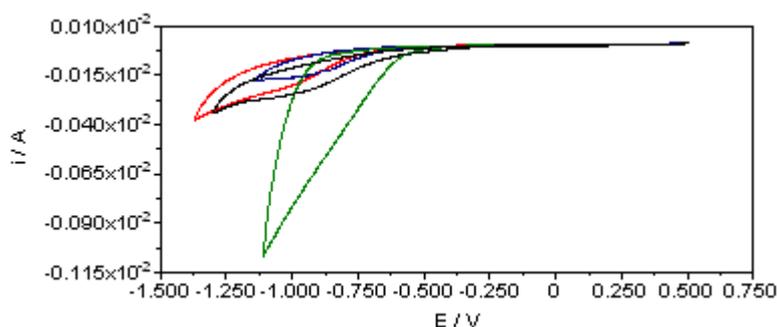


Figura 67: Confronto responsi voltammetrici relativi ai film di TiO₂ 1M in TTIP (linea rossa), TiO₂-Cu (linea blu), TiO₂-Pb (linea verde) e TiO₂-Ag (linea nera) 0.5% *doped*, registrati in Na₂SO₄ 1M in H₂O.

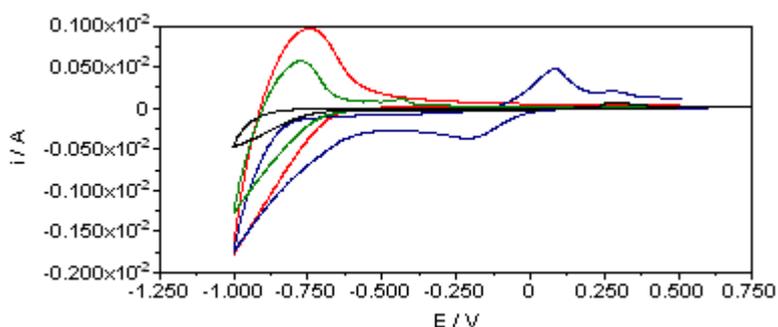
Analizzando i voltammogrammi registrati in soluzione di CH₃CN/TBAI (Figura 68) si osserva come il drogaggio sembra determinare un aumento nel valore di energia del LUMO, in particolare per il sistema TiO₂-Pb.



	E_{ons} (V)	LUMO (eV)
TiO₂ 1M in TTIP	-0.67	- 4.00
TiO₂- Cu 0.5%	-0.64	- 4.07
TiO₂-Pb 0.5%	-0.57	- 4.14
TiO₂- Ag 0.5%	-0.66	- 4.05

Figura 68: Confronto responsi voltammetrici relativi ai film di TiO₂ 1M in TTIP (linea rossa), TiO₂-Cu (linea blu), TiO₂-Pb (linea verde) e TiO₂-Ag (linea nera) 0.5% *doped*, registrati in TBAI 0.1M in CH₃CN.

Per quanto riguarda le caratterizzazioni elettrochimiche dei sistemi drogati con una percentuale di ione drogante del 5% molare, effettuate in H₂O/Na₂SO₄ 1M, si osserva come il *drogaggio* con tutti e tre gli ioni utilizzati comporti una leggera diminuzione del valore di energia del LUMO del materiale e che, tra Cu, Pb e Ag, sia il rame lo ione drogante che porta al materiale avente attività superiore.

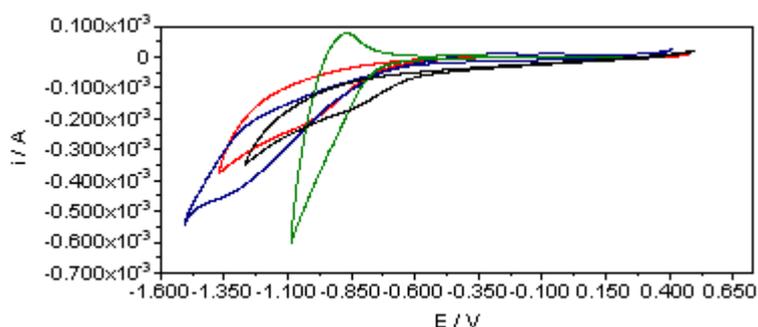


	E_{ons} (V)	Energia LUMO (eV)
TiO₂ 1M in TTIP	- 0.67	- 4.04
TiO₂-Cu 5%	- 0.75	- 3.96
TiO₂-Pb 5%	- 0.71	- 4.00
TiO₂-Ag 5%	- 0.73	- 3.98

Figura 69: Confronto responsi voltammetrici relativi ai film di TiO₂ 1M in TTIP (linea rossa), TiO₂-Cu (linea blu), TiO₂-Pb (linea verde) e TiO₂-Ag (linea nera) 5% *doped*, registrati in Na₂SO₄ 1M in H₂O.

Dall'esame dei dati ottenuti dai voltammogrammi in TBAI 0.1M in CH₃CN si osserva che il drogaggio con Cu, Pb e Ag comporta ancora una leggera diminuzione del

valore di energia del LUMO del materiale e che rame e piombo portano ad una maggiore attività del materiale in esame rispetto all'argento.



	E_{ons} (V)	Energia LUMO (eV)
TiO₂ 1M in TTIP	- 0.67	- 4.00
TiO₂- Cu 5%	- 0.80	- 3.91
TiO₂- Pb 5%	- 0.79	- 3.92
TiO₂- Ag 5%	- 0.76	- 3.99

Figura 70: Confronto responsi voltammetrici relativi ai film di TiO₂ 1M in TTIP (linea rossa), TiO₂-Cu (linea blu), TiO₂-Pb (linea verde) e TiO₂-Ag (linea nera) 5% *doped*, registrati in TBAI 0.1M in CH₃CN.

La valutazione dei valori di LUMO dai dati voltammetrici suggerisce quindi che in soluzione acquosa l'effetto maggiore corrisponde ai sistemi drogati con Pb 0.5% e Cu 5%, mentre in CH₃CN/TBAI 0.1 M tali valori sembrano influenzati maggiormente dal drogaggio con Cu e Pb, ma entrambi a valori di *doping level* del 5%. L'osservazione che i valori di E_g (ottenuti dai dati spettrofotometrici) risultano invece inferiori per il sistema drogato con Ag 5% suggerisce che, come prevedibile, il processo di doping influenza in maniera diversa sia il valore di LUMO del sistema che il valore di HOMO.

3.4 CARATTERIZZAZIONE FOTOELETTROCHIMICA E MISURE DI EVOLUZIONE DI IDROGENO

I film nanometrici di TiO_2 , sia non drogati che drogati, sono stati successivamente sottoposti a caratterizzazione fotoelettrochimica al fine di valutarne l'applicabilità come fotoanodi nel processo foto elettrochimico di produzione di idrogeno mediante *splitting* dell'acqua.

Al fine di minimizzare gli effetti di ricombinazione dei trasportatori di carica, le misure di fotocorrente sono state eseguite in NaOH 1M in H_2O , irraggiando i film nanocristallini con una luce avente una densità di potenza di 60 W/cm^2 ed applicando una rampa di potenziale, a velocità costante (5 mV/s), dal potenziale di circuito aperto, E_{oc} , sino a circa 1.3 V. L'irraggiamento è stato interrotto ad intervalli regolari di tempo e la differenza tra il valore registrato sotto irraggiamento e quello in assenza di luce è stata utilizzata per determinare la densità di fotocorrente a ciascun valore di potenziale.

Il valore di tensione (misurato rispetto ad Ag/AgCl acquoso) corrispondente alla maggior densità di fotocorrente registrata viene dunque utilizzato per effettuare un'elettrolisi a potenziale controllato della soluzione stessa al fine di verificare l'efficienza del sistema nanometrico in esame come fotoanodo nella produzione di idrogeno. La quantità di idrogeno sviluppatasi nel corso della fotoelettrolisi viene ricavata dal valore della carica finale, ovvero la carica necessaria per la completa conversione redox del nostro analita.

3.4.1. FILM OTTENUTI DA SOLUZIONI COLLOIDALI DI TiO_2

In Figura 71 è riportato il grafico densità di corrente(J)-tensione(V) relativo al sistema di TiO_2 non drogata registrato sotto illuminazione intermittente in NaOH 1M, in un intervallo di potenziali compreso tra il valore di potenziale di circuito aperto (-0.74 V) e 1.3 V alla velocità di scansione di 5 mV/s.

Dal responso voltammetrico si osserva che già a valori di potenziale di -0.25 V si inizia a notare una, seppur piccola, differenza tra le correnti misurate in presenza e in assenza di illuminazione. Il film di TiO_2 dà luogo a fotocorrenti anodiche, tanto più elevate quanto maggiore è il potenziale applicato, secondo l'andamento riscontrato nella maggior parte dei semiconduttori *n-type*. Il valore massimo di fotocorrente che il deposito di TiO_2 tal quale è in grado di produrre è di circa $4.57 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, registrato al potenziale di circa 0.82V.

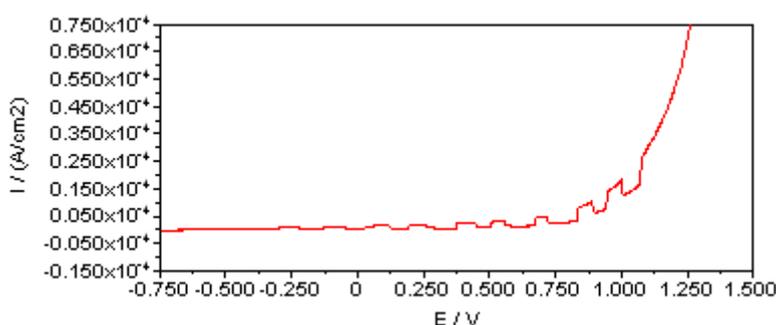


Figura 71: Curva $J(\text{A}/\text{cm}^2)/E(\text{V})$ di un film di TiO_2 1M in TTIP, depositato su ITO, registrate alternando buio e luce alla velocità di scansione di 5 mV/s in NaOH_{aq} 1M.

Per ciascun deposito sono state inoltre registrate le relative curve J–V sia in presenza che in assenza di luce. La Figura 72 mostra ancora più chiaramente come la corrente anodica registrata esponendo il film alla radiazione solare (curva verde) sia nettamente superiore alla corrente ottenuta al buio (curva blu), e come il responso registrato sotto luce intermittente (curva rossa) coincida alternativamente con le singole curve luce-buio.

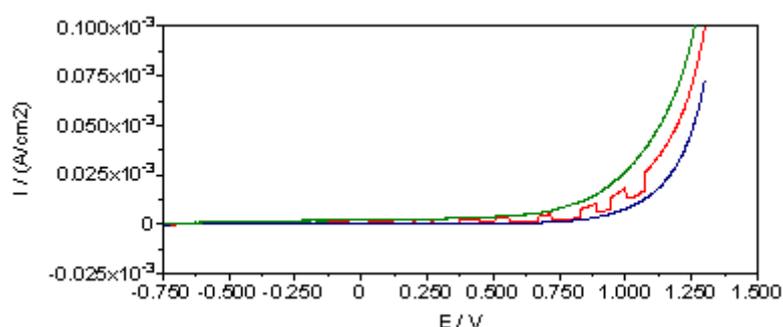


Figura 72: Confronto curve J-V relative al sistema nanometrico di TiO_2 1M in TTIP registrate al buio (linea blu), sotto radiazione intermittente (linea rossa) e alla luce (linea verde) in NaOH_{aq} 1M.

La soluzione analizzata in presenza e in assenza di illuminazione è stata sottoposta ad esperimenti di fotoelettrolisi, utilizzando il film di titania non drogato come fotoanodo e un filo di Pt come catodo, registrando le curve carica-tempo ad un valore di potenziale di circa 1.0 V per 30 minuti. La quantità di idrogeno gassoso sviluppatasi al contro-elettrodo è pari a 2.40×10^{-7} moli, determinando una velocità di evoluzione di idrogeno di $0.48 \mu\text{mol}(\text{H}_2)/\text{h}$.

Il responso voltammetrico registrato sotto radiazione solare è stato confrontato con quello relativo al film ottenuto a partire da una soluzione di TiO_2 commerciale, avente particelle di dimensione inferiori ai 25 nm. Dal confronto riportato in Figura 73 è possibile vedere come il film di TiO_2 commerciale mostri una finestra anodica ridotta rispetto a quella del film di TiO_2 1M in TTIP. Inoltre anche le densità di foto-corrente del film di TiO_2 commerciale ($4.23 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, $E_{\text{mis}} = 0.65 \text{ V}$) risultano inferiori rispetto al film di TiO_2 sintetizzato ($4.57 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, $E_{\text{mis}} = 0.82 \text{ V}$). La velocità di evoluzione di idrogeno è stata valutata tramite esperimento di elettrolisi eseguita ad un potenziale di 0.7V per 30 minuti, usando come fotoanodo il film di TiO_2 commerciale, ed è risultata pari a $0.10 \mu\text{mol}(\text{H}_2)/\text{h}$ contro le $0.48 \mu\text{mol}(\text{H}_2)/\text{h}$ ottenute con la TiO_2 di

sintesi. Questo risultato evidenzia dunque la maggior efficienza come fotoanodo nel processo di *splitting* dell'acqua del film di TiO₂ 1M in TTIP rispetto a quello ottenuto dalla titania disponibile in commercio.

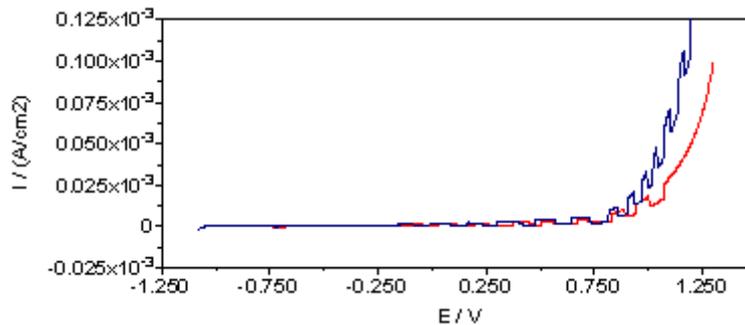


Figura 73: Confronto delle curve J-V relative ai film di TiO₂ 1M in TTIP (linea rossa) e TiO₂ Aldrich <25nm (linea blu), registrate con luce intermittente in NaOH 1M in H₂O alla velocità di 5mV/s.

3.4.2. FILM OTTENUTI DA SOLUZIONI COLLOIDALI DI TiO₂-M *DOPED* (M = Cu, Pb e Ag)

3.4.2.1. TiO₂-Cu 0.5% *DOPED*

Il film nanometrico di TiO₂ drogato con lo 0.5% molare in rame è stato sottoposto a caratterizzazione foto-elettrochimica registrando la curva J-V sotto luce intermittente, in NaOH 1M in H₂O, in un intervallo di potenziali compreso tra -0.5 e 1.3 V e alla velocità di scansione di 5 mV/s.

Dalla Figura 74, in cui si riporta l'ingrandimento di una parte del grafico J-V, è stata valutata una densità di corrente di circa di circa 4.76 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ al valore di potenziale di 0.67V.

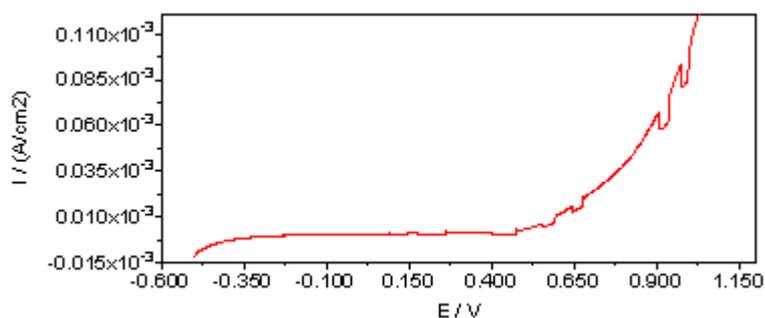


Figura 74: Curva $J(\text{A}/\text{cm}^2)/E(\text{V})$ di un film di $\text{TiO}_2\text{-Cu}$ 0.5% molare, depositato su ITO, registrata alternando buio e luce alla velocità di 5 mV/s in NaOH 1M in H_2O .

Se si confronta il responso ottenuto esponendo alla radiazione solare il film di $\text{TiO}_2\text{-Cu}$ 0.5% molare con quello relativo al sistema non drogato (Figura 75), si nota come l'operazione di drogaggio determini un aumento della densità di corrente, e quindi dell'efficienza, del dispositivo stesso: si passa infatti da un valore di $4.57 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ($E_{\text{mis}} = 0.82 \text{ V}$) della titania tal quale (curva rossa) ad un valore di $4.76 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ($E_{\text{mis}} = 0.67 \text{ V}$) del sistema drogato con lo 0.5% di rame (curva blu).

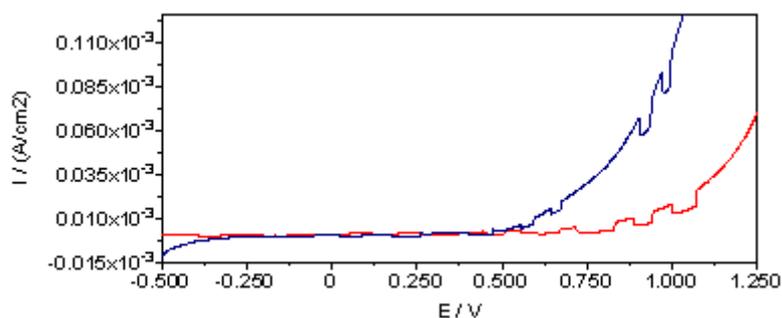


Figura 75: Confronto curve J-V relative ai film di TiO_2 1M in TTIP (linea rossa) e $\text{TiO}_2\text{-Cu}$ 0.5% (linea blu), registrate con luce intermittente in NaOH 1M in H_2O alla velocità di 5mV/s.

L'elettrolisi della soluzione sotto irraggiamento, con il fotoanodo costituito dal film $\text{TiO}_2\text{-Cu}$ 0.5%, al potenziale di 0.7 V per un tempo di 30 minuti, determina lo sviluppo di 2.52×10^{-7} moli di idrogeno, corrispondenti ad una velocità di evoluzione

di circa $0.50 \mu\text{mol}(\text{H}_2)/\text{h}$, di poco superiore al valore ottenuto con la TiO_2 non drogata.

3.4.2.2. TiO_2 -Cu 5% *DOPED*

In Figura 76 viene riportata la curva densità di corrente-tensione del sistema TiO_2 -Cu 5%, in NaOH 1M in H_2O alla velocità di scansione di 5mV/s, interrompendo l'irraggiamento ad intervalli regolari di tempo. Anche in questo caso il responso evidenzia la presenza di una corrente anodica generata dalla foto-eccitazione del sistema nanometrico, che raggiunge il suo valore massimo, $5.19 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, ad un valore di potenziale di ca. 0.67 V.

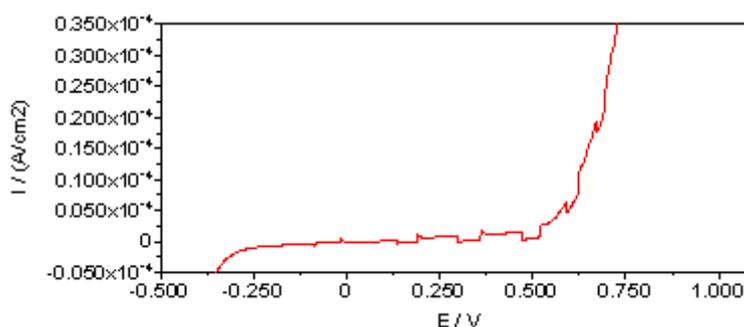


Figura 76: Curva $J(\text{A}/\text{cm}^2)/E(\text{V})$ di un film di TiO_2 -Cu 5% molare, depositato su ITO, registrate alternando buio e luce alla velocità di 5 mV/s in NaOH 1M in H_2O .

Dai dati riportati in Tabella 23 si nota che la densità di fotocorrente risultante per il sistema TiO_2 -Cu 5% è sensibilmente superiore a quella del film di TiO_2 1M in TTIP. La tabella evidenzia anche che per i film di TiO_2 drogati con lo 0.5 e il 5% molare in rame i valori di densità di fotocorrente tendono ad essere tanto maggiori quanto più elevata è la percentuale di ione drogante utilizzata.

Tabella 23: Valori di densità di corrente ricavate dai grafici J-V relativi ai film di TiO₂ 1M in TTIP eTiO₂-Cu 0.5% e 5% molare.

	J ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
TiO₂ 1M in TTIP	4.57
TiO₂-Cu 0.5%	4.76
TiO₂-Cu 5%	5.19

L'elettrolisi della soluzione al potenziale di 0.7 V per 30 minuti utilizzando il film di TiO₂-Cu 5% come fotoanodo, determina lo sviluppo di circa 1.47×10^{-6} moli di H₂. La velocità di evoluzione di idrogeno da esso calcolata sarà dunque uguale a 2.94 $\mu\text{mol}(\text{H}_2)/\text{h}$, valore nettamente superiore a quella ottenuto con i TiO₂ non drogata e drogata allo 0.5% (Tabella 24).

Tabella 24: Moli di H₂ e valori di velocità di evoluzione di idrogeno ottenuti usando i film di TiO₂ 1M in TTIP e TiO₂-Cu 0.5 e 5% molare come foto-anodi durante lo splitting dell'acqua.

	E_{app} (V)	mol H₂ (mol)	Velocità evol. H₂ ($\mu\text{molH}_2/\text{h}$)
TiO₂ 1M in TTIP	1	2.40×10^{-7}	0.48
TiO₂-Cu 0.5%	0.7	2.52×10^{-7}	0.50
TiO₂-Cu 5%	0.7	1.47×10^{-6}	2.94

3.4.2.3. TiO₂-Pb 0.5% *DOPED*

Il grafico riportato in Figura 77 mostra la curva densità di corrente-tensione relativa al sistema di TiO₂ drogata con lo 0.5% in Pb, registrata sempre sotto irraggiamento intermittente, in NaOH 1M in H₂O e alla velocità di scansione di 5mV/s. La fotocorrente, misurabile da valori di potenziale di circa -0.20 V, tende ad aumentare progressivamente con la tensione applicata, fino a raggiungere un valore massimo di 1.38 μA/cm² a circa 0.73 V.

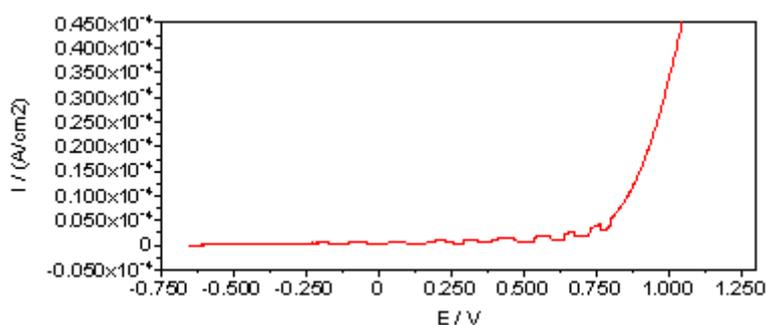


Figura 77: Curva $J(\text{A}/\text{cm}^2)/E(\text{V})$ di un film di TiO₂-Pb 0.5% molare, depositato su ITO, registrate alternando buio e luce alla velocità di 5 mV/s in NaOH 1M in H₂O.

Dal confronto con il responso voltammetrico relativo al sistema non drogato (Figura 78) si nota che, contrariamente a quanto osservato per il film drogato con rame, la densità di fotocorrente tende a diminuire nel passare dal sistema non drogato a quello drogato con lo 0.5% in piombo. Questo risultato potrebbe essere attribuibile alla scarsa efficienza dell'operazione di drogaggio.

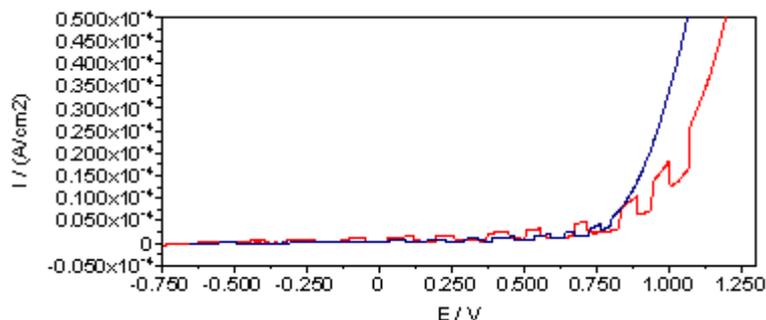


Figura 78: Confronto curve J-V buio-luce relative ai film di TiO₂ 1M in TTIP (linea rossa) e TiO₂-Pb 0.5% (linea blu), in NaOH 1M in H₂O alla velocità di 5mV/s.

Se si utilizza il film di TiO₂-Pb 0.5% molare come fotoanodo per effettuare l'elettrolisi dell'acqua, al potenziale di 1V, si ottiene una quantità di idrogeno gassoso di ca. 3.52×10^{-7} moli, corrispondente ad una velocità di $0.70 \mu\text{mol}(\text{H}_2)/\text{h}$.

3.4.2.4. TiO₂-Pb 5% *DOPED*

La caratterizzazione fotoelettrochimica del sistema nanometrico drogato con il 5% molare in piombo è stata eseguita registrando la curva J-V sotto luce intermittente, in NaOH 1 M e alla velocità di scansione di 5mV/s. Il grafico riportato in Figura 79 evidenzia la presenza di una spalla a circa 0.6 V, attribuibile ad un processo di ossidazione a carico del Pb(II), probabilmente dovuto alla presenza di ioni metallici presenti sulla superficie del deposito, e che non sono quindi efficaci dal punto di vista del drogaggio. Il valore massimo di densità di fotocorrente registrato è pari a $7.33 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, corrispondente ad un valore di potenziale di 0.92 V.

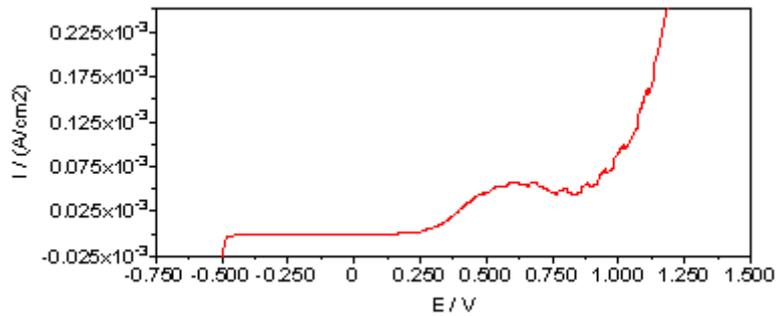


Figura 79: Curva $J(\text{A}/\text{cm}^2)/E(\text{V})$ di un film di $\text{TiO}_2\text{-Pb}$ 5% molare, depositato su ITO, registrate alternando buio e luce alla velocità di scansione di 5 mV/s in NaOH 1M in H_2O .

Dal confronto con il responso voltammetrico relativo al film di TiO_2 non drogata (Figura 80) si nota come il valore di densità di fotocorrente tenda ad aumentare significativamente per effetto del drogaggio del materiale con una percentuale in moli di drogante Pb pari al 5%.

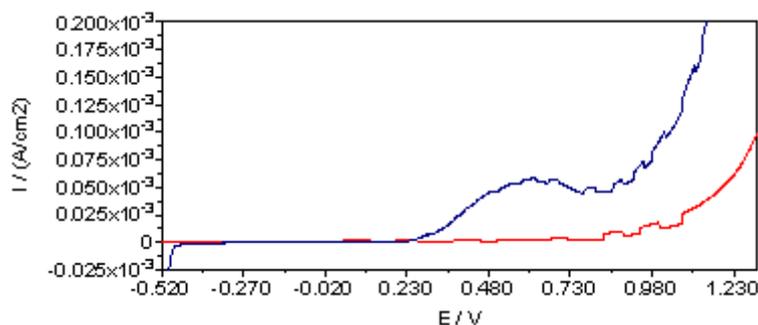


Figura 80: Confronto curve J-V relative ai film di TiO_2 1M in TTIP (linea rossa) e $\text{TiO}_2\text{-Pb}$ 5% (linea blu), registrate con luce intermittente in NaOH 1M in H_2O alla velocità di scansione di 5mV/s.

Se si esaminano inoltre i grafici J-V relativi ai film di TiO_2 aventi differente percentuale in Pb (Figura 81) si deduce che, a parità di ione drogante, l'efficienza del dispositivo tende ad essere tanto più elevata quanto maggiore è la quantità di ione drogante utilizzata.

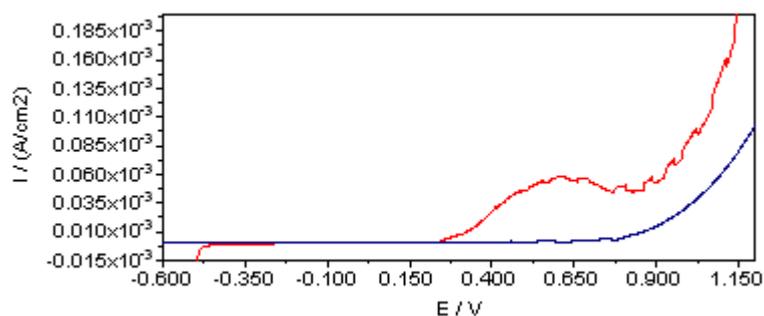


Figura 81: Confronto curve J-V relative ai film di $\text{TiO}_2\text{-Pb}$ 5% (linea rossa) e $\text{TiO}_2\text{-Pb}$ 0.5% molare *doped* (linea blu), registrate con luce intermittente in NaOH 1M in H_2O alla velocità di scansione di 5mV/s.

Tabella 25: Valori di densità di corrente ricavate dai grafici J-V relativi ai film di TiO_2 1M in TTIP e $\text{TiO}_2\text{-Cu}$ 0.5% e 5% molare.

	J ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
TiO_2 1M in TTIP	4.57
$\text{TiO}_2\text{-Pb}$ 0.5%	1.38
$\text{TiO}_2\text{-Pb}$ 5%	7.33

Si procede infine con la fotoelettrolisi della soluzione, registrando le curve carica-tempo ad un valore di potenziale di circa 1.0 V per 30 minuti. La quantità di idrogeno gassoso sviluppatasi al contro-elettrodo è pari a 8.17×10^{-7} moli, corrispondente ad una velocità di evoluzione di H_2 di circa $1.63 \mu\text{mol}(\text{H}_2)/\text{h}$, superiore a quella ottenuto con il sistema non drogato (tabella 26).

Tabella 26: Moli di H₂ e valori di velocità di evoluzione di idrogeno ottenuti usando i film di TiO₂ 1M in TTIP e TiO₂-Pb 0.5 e 5% molare come foto-anodi durante lo splitting dell'acqua.

	E_{app} (V)	mol H₂ (mol)	Velocità evol. H₂ (μmol(H₂)/h)
TiO₂ 1M in TTIP	1.0	2.40 x 10 ⁻⁷	0.48
TiO₂-Pb 0.5%	1.0	3.52 x 10 ⁻⁷	0.70
TiO₂-Pb 5%	1.0	8.17 x 10 ⁻⁷	1.63

3.4.2.5. TiO₂-Ag 0.5% *DOPED*

In Figura 82 è riportata la curva J-V relativa al nano-film di TiO₂-Ag 0.5 % molare *doped*, registrata interrompendo ad intervalli regolari l'irraggiamento con il simulatore solare, in NaOH 1M in H₂O e alla velocità di scansione di 5mV/s. Il responso evidenzia la presenza di una corrente anodica generata dalla foto-eccitazione del nano-materiale, che raggiunge un valore massimo di 5.30 μA/cm² ad un potenziale di 0.81 V.

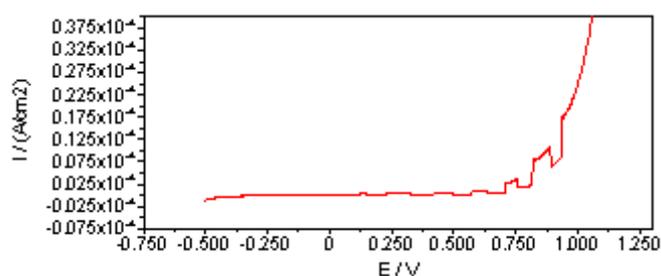


Figura 82: Curva J(A/cm²)/E(V) buio-luce di un film di TiO₂-Ag 0.5% molare, depositato su ITO, in NaOH 1M in H₂O; v= 5 mV/s.

Dal confronto con la curva ottenuta per il film di titania non drogata si osserva come la densità di fotocorrente registrata per il sistema drogato con lo 0.5% molare in argento è superiore a quella ottenuta dal film non drogato.

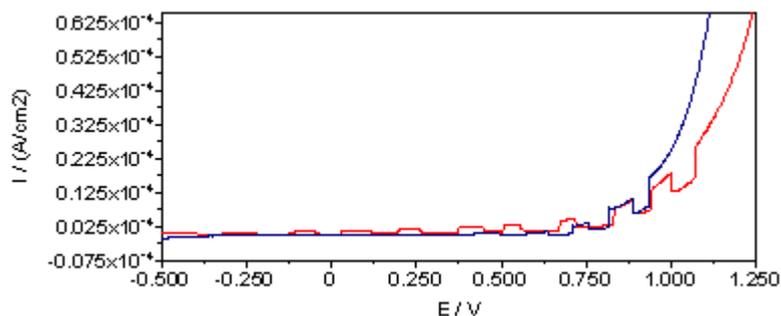


Figura 83: Confronto curve J-V relative ai film di TiO_2 1M in TTIP (linea rossa) e TiO_2 -Ag 0.5% (linea blu), registrate con luce intermittente, in NaOH 1M in H_2O , alla velocità di scansione di 5 mV/s.

Si esegue infine l'elettrolisi della soluzione, applicando ai capi degli elettrodi una tensione di 1 V per 30 minuti, ottenendo lo sviluppo di circa 1.72×10^{-6} moli di idrogeno gassoso, corrispondente ad una velocità di $3.43 \mu\text{mol}(\text{H}_2)/\text{h}$.

3.4.2.6. TiO_2 -Ag 5% *DOPED*

L'ultimo sistema ad essere sottoposto a caratterizzazione fotoelettrochimica e alle misure di evoluzione di idrogeno mediante *splitting* dell'acqua è il sistema avente un drogaggio del 5% in argento.

Registrando il responso J-V sotto radiazione intermittente in NaOH 1M in H_2O ad velocità di scansione di 5 mV/s (Figura 84) si osserva la presenza di diversi processi di ossidazione a carico di alcune forme in cui è presente l'argento e la totale assenza di fotocorrente. Questo comportamento potrebbe essere dovuto alla scarsa efficacia dell'operazione di drogaggio e alla presenza di Ag metallico (ottenuto probabilmente per riduzione da Ag^+ in seguito all'esposizione del campione alla radiazione solare)

sulla superficie del deposito che probabilmente altera in maniera significativa le caratteristiche del film stesso.

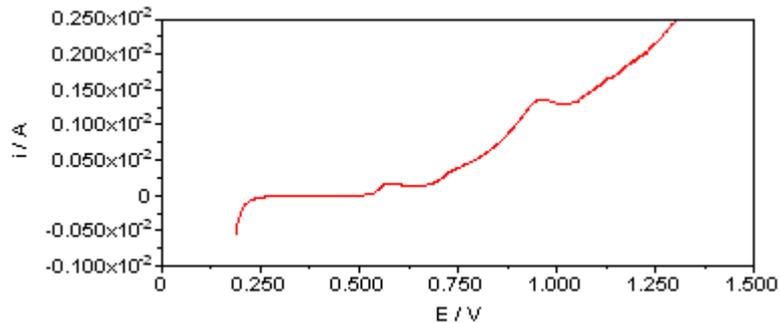


Figura 84: Curva $J(\text{A}/\text{cm}^2)/E(\text{V})$ di un film di $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ 5% molare, depositato su ITO, registrate alternando buio e luce ad una velocità di 5 mV/s in NaOH 1M in H_2O .

Non potendo generare fotocorrente il film di $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ 5% molare *doped* non è in grado di funzionare come fotoanodo nel processo di splitting dell'acqua utilizzato per la produzione di idrogeno gassoso.

Tabella 27: Valori di densità di corrente ricavate dai grafici J-V relativi ai film di TiO_2 1M in TTIP e $\text{TiO}_2\text{-Cu}$ 0.5% e 5% molare.

	J ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
TiO_2 1M in TTIP	4.57
$\text{TiO}_2\text{-Ag}$ 0.5%	5.30
$\text{TiO}_2\text{-Ag}$ 5%	--

Tabella 28: Moli di H₂ e valori di velocità di evoluzione di idrogeno ottenuti usando i film di TiO₂ 1M in TTIP e TiO₂-Ag 0.5 e 5% molare come foto-anodi durante lo splitting dell'acqua.

	E_{app} (V)	mol H₂ (mol)	Velocità evol. H₂ (μmol(H₂)/h)
TiO₂ 1M in TTIP	1.0	2.40 x 10 ⁻⁷	0.48
TiO₂-Ag 0.5%	1.0	1.72 x 10 ⁻⁶	3.43
TiO₂-Ag 5%	--	--	--

I risultati degli esperimenti di fotoelettrolisi riportati, nelle condizioni sperimentali da noi adottate, suggeriscono che tale processo dipenda in maniera non banale dalla combinazione di diversi fattori, principalmente dimensioni delle particelle e natura e percentuale dello ione drogante utilizzato. Questi fattori influenzano la risposta del materiale alla radiazione UV-Vis e l'efficacia del materiale stesso nei confronti di processi fotoelettrochimici, quali appunto lo *splitting* dell'acqua.