Università
Ca'Foscari
Venezia

Corso di Laurea
magistrale

in Chimica e
Tecnologie Sostenibili

Tesi di Laurea

Caratterizzazione elettrochimica di nuovi materiali d'interesse nel campo dell'accumulo energetico.

Relatore
Prof. Salvatore Daniele

Correlatore
Prof. Fabio La Mantia

Laureando
Marco Saccher
Matricola 843202

Anno Accademico
2018 / 2019

INDICE

INDICE .....

1. INTRODUZIONE 1

1.1 Cenni storici sulle batterie 3

1.2 Tipologie di batterie 5

1.3 Batterie di recente generazione a ioni metallici in soluzioni acquose 9

1.4 Caratteristiche chimiche e cristallografiche dei PBAs 10

1.5 Impiego di CuHCF quale polo positivo in ZIBs 12

2. SCOPO DELLA TESI 14

3. PRINCIPI TEORICI DELLE TECNICHE ELETTROANALITICHE IMPIEGATE 16

3.1 Diffusione 16

3.2 Diffusione per le diverse geometrie elettrodiche 17

3.3 Metodi voltammetrici 22

3.4 Voltammetria di stripping anodico 25

3.5 Voltammetria su strato sottile 26

3.6 Principi della SECM 29

3.7 Tecnica galvanostatica con limitazione del potenziale 40

4. PARTE SPERIMENTALE 42

4.1 Reagenti 42

4.2 Strumentazione 42

4.3 Elettrodi di riferimento e controelettrodi 43

4.4 Preparazione dei microelettrodi a disco 43

4.5 Preparazione dei microelettrodi mediante laser puller 43

4.6 Caratterizzazione dei microelettrodi di platino 46

4.7 Sintesi del materiale attivo CuHCF e preparazione dello slurry 47

5. RISULTATI E DISCUSSIONI 48

5.1 Comportamento voltammetrico del sistema CuHCF 49

5.2 Curve galvanostatiche di carica e scarica 55

5.3 Studio SECM e voltammetrico dei film di CuHCF 60

5.3.1 Comportamento voltammetrico del sistema $CuCl_2$ 61

5.3.2 Studio SECM del film di CuHCF 67

5.3.3 Comportamento voltammetrico e SECM del mediatore redox nella soluzione elettrolitica studiata 68

5.3.4 Misure SECM su film di CuHCF 72

5.3.5 Scansioni lineari e bidimensionali 83

5.4 Studio del rilascio di ioni Cu^{2+} da film di CuHCF 86

6. CONCLUSIONI 95

BIBLIOGRAFIA 97

1. INTRODUZIONE

Nel contesto storico attuale, è particolarmente acceso il dibattito incentrato sulle problematiche legate ai cambiamenti climatici e all'uso dei combustili fossili (soprattutto carbone e petrolio) per la produzione di energia. Ciò ha portato ad un incremento di nuovi sistemi e tecnologie atti all' ottenimento di energia da fonti rinnovabili. In questo ambito, lo sfruttamento di risorse eoliche e solari riveste un ruolo fondamentale per la produzione di energia più pulita e da fonti diversificate, ciò al fine di garantire per tutta l'umanità un futuro sostenibile [1]. Tuttavia, a causa della intermittenza intrinseca di queste fonti, dipendenti dalle condizioni climatiche, molto spesso di difficile previsione o addirittura imprevedibili, diventa altrettanto importante predisporre sistemi di accumulo dell'energia, per renderla disponibile al momento in cui essa necessita [1]. Pertanto, l'evoluzione dell'impiego di energia rinnovabile, insieme allo sviluppo delle sue tecnologie, è strettamente correlata allo sviluppo di adeguati sistemi di immagazzinamento dell'energia stessa. Tutto ciò si riflette nel principio dell'Energy Storage Systems (ESS), che non è scevro da considerazioni legate alla praticità e costi per la implementazione delle tecnologie sviluppate.

Il principio operativo di base dell'ESS è la conversione dell'energia elettrica, prodotta da fonti rinnovabili in altre forme di energia, quali ad esempio di tipo chimico, meccanico, termico o magnetico; queste a loro volta possono essere trasformate in altre forme di energia, mediante opportune a variegate tecnologie. In Figura 1.1 è mostrato uno schema (non completo) delle varie categorie, sottocategorie e tecnologie attualmente disponibili per trasformare e accumulare energia derivante da fonti rinnovabili.

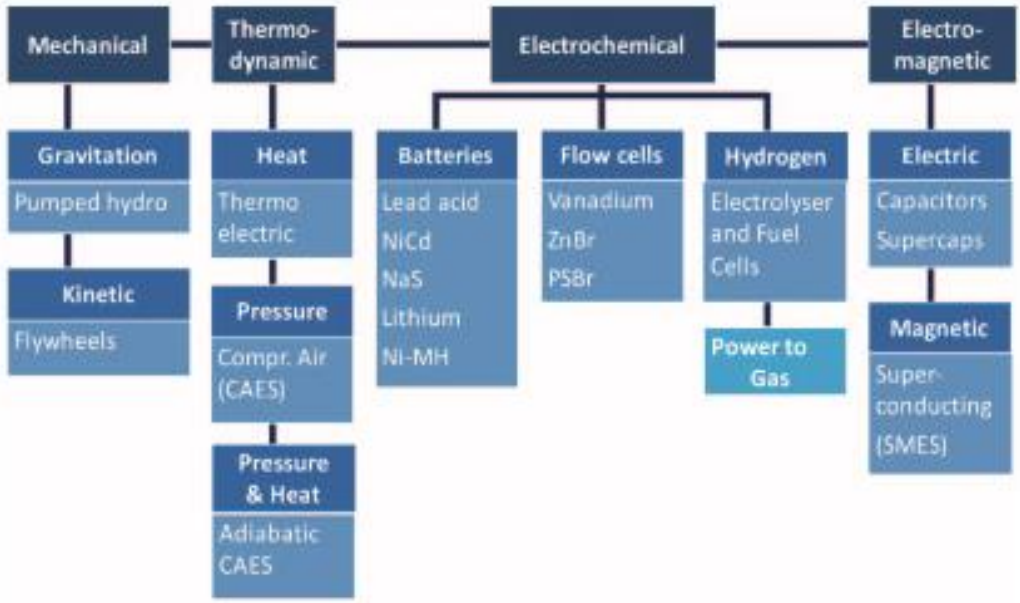


Figura 1.1: Schema per le possibili tecnologie per lo stoccaggio di energia. Ottenuta da [1]

Tutte le tecnologie sono caratterizzate da specifici parametri di progettazione e di operatività, che pongono vincoli al loro utilizzo. Tra le caratteristiche specifiche si possono menzionare quelle correlate a: capacità, efficienza, fase di carica e scarica, durata, ciclo di vita del dispositivo, costi, manutenzione, condizioni operative e ambientali adatte al loro uso. Tutto ciò fa sì che per ogni categoria/tecnologia si manifestino vantaggi e svantaggi nel loro impiego. Pertanto, la tecnologia ideale dipende da ogni specifica applicazione, che dove adattarsi alle tempistiche operative e alla scala di potenza richiesta per il suo uso finale.

Tra le sopra menzionate tecnologie di accumulo energetico, quelle basate sui processi elettrochimici hanno rappresentato, da sempre, un importante soluzione per soddisfare svariate esigenze come si può vedere dallo schema di Figura 1.2 [1,2]. In tale ambito, lo sviluppo di sistemi di accumulo energetico basati sulle batterie ha acquisito un ruolo

di primaria importanza.

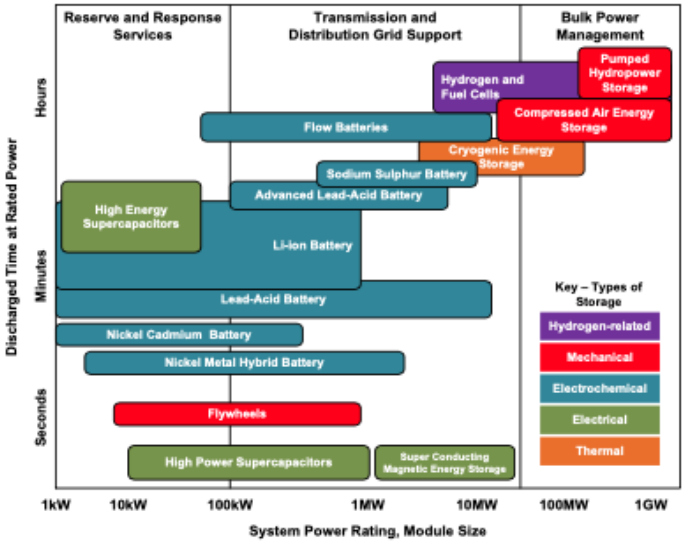


Figura 1.2: Range di immagazzinamento energetico per diverse tecnologie. Ottenuta da [1]

1.1 Cenni storici sulle batterie

Una batteria è un dispositivo costituito da una o più unità di celle galvaniche capace di convertire l'energia chimica, sviluppata a seguito di una reazione redox, in energia elettrica. La cella galvanica è in genere costituita da tre elementi, un elettrodo negativo (anodo) e un elettrodo positivo (catodo), separati da una soluzione elettrolitica che permette il trasferimento degli ioni tra i due elettrodi. Spesso, tra i due elettrodi è posta una membrana, che evita il mescolamento delle soluzioni, ma consente il passaggio degli ioni, assicurando così la chiusura del circuito elettrico.

Le batterie vengono distinte in due principali categorie: primarie e secondarie. Le prime non possono essere ricaricate, le seconde sì. Quest'ultime, vengono anche chiamate accumulatori e possono essere riutilizzate più volte [3].

La prima batteria fu inventata da Alessandro Volta nel 1799. In quell'anno, egli riferì alla comunità scientifica di un nuovo modo per ottenere energia elettrica combinando

dischi di rame e zinco con interposto un feltro (o cartone) imbevuto di una soluzione salina. Un tipico dispositivo è mostrato in Figura 1.3.

Figura 1.3: Pila di Volta

La scelta dei due diversi metalli e della soluzione che componevano la batteria non fu casuale. Lo scienziato realizza che uno dei due metalli deve avere una elevata tendenza a cedere elettroni, l'altro deve avere capacità di accettarli. Infatti, questa diversa attitudine dei metalli consente di sviluppare una differenza di potenziale e, conseguentemente, il passaggio della corrente elettrica, quando i due poli della batteria vengono collegati tra loro.

Questa scoperta ebbe un enorme impatto sulla tecnologia moderna; con l'emergere della microelettronica e della conseguente evoluzione del circuito integrato su larga scala, associata alla crescente popolarità dei dispositivi elettronici portatili (dagli orologi digitali ai registratori audio e video e ai telefoni cordless), hanno portato ad un enorme incrementato delle industrie produttrici di batterie.

1.2 Tipologie di batterie

In Figura 1.4 sono mostrati gli schemi di batterie usate in passato e/o ancora in uso.
Tra le prime pile di pratica utilità, si possono ricordare la pila Daniell, inventata nel 1836, e la pila Leclanché, inventata nel 1866. Quest'ultima, a base di biossido di zinco-manganese, oltre che variare la natura dei due elettrodi che costituiscono l'anodo e il catodo (ossidi in polvere), apportò alcune modifiche strutturali e progettuali, principalmente legate all' immobilizzazione dell'elettrolita liquido in una pasta o gel, da cui la denominazione di "pile a secco". Queste ebbero ampia applicazione e sono ancora alla base delle batterie primarie moderne e popolari, prodotte in grandissima quantità in varie dimensioni e capacità, per il mercato dell'elettronica.
Altre batterie ricaricabili (non a secco), che godono tuttora di un ampio utilizzo in campo ferroviario e automobilistico sono quelle al piombo/acido [3,4]. Queste furono inventate nel 1859 dal fisico francese Gaston Planté e perfezionate, intorno al 1890, dal lussemburghese Henri Tudor.
Tra le batterie ricaricabili, si possono ancora menzionare quelle al nickel-cadmio, che furono sviluppate nel 1899 dallo scienziato svedese Waldmar Jungner. La loro commercializzazione (l'inizio data al 1910) non fu però dirompente, in quanto esse risultavano relativamente costose e presentavano l'inconveniente di una elevata «memoria di carica» che ne riduceva notevolmente la capacità nominale, quando non venivano compiuti, con periodicità, cicli completi di scarica e carica. Un altro tipo di batteria ricaricabile è quella a nickel-idrogeno, sviluppata nei primi anni settanta principalmente come accumulatori da utilizzare sui satelliti per le telecomunicazioni. Una variante commerciale è comparsa sul mercato di largo consumo nel 1989. Quest'ultime, rispetto alle pile Ni-Cd presentano il vantaggio di una più lunga durata e di una minore memoria di carica. Sono state utilizzate con successo non solo sui piccoli apparecchi elettronici, ma anche come accumulatori per automobili ibride [3,4].

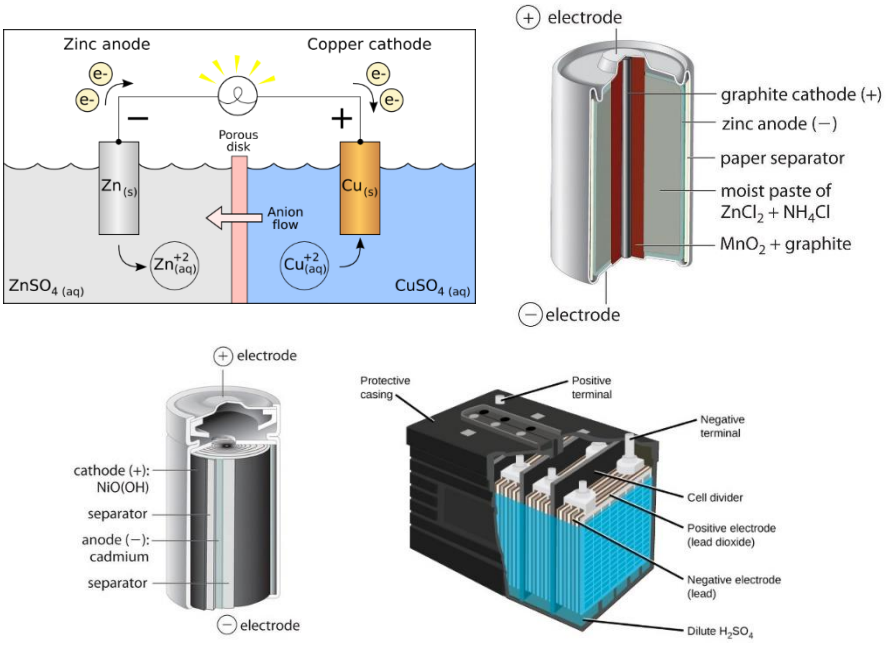


Figura 1.4: Schemi di pila Daniel (A), pila Leclanché secca (B), Accumulatore NiCd (C), Accumulatore al piombo-acido (D).

Sebbene modificati dalle innovazioni nella progettazione delle costruzioni e nell'imballaggio dei materiali, questi sistemi sono, tutt'oggi, la base delle popolari batterie commerciali, indirizzate ad applicazioni importanti, come l'alimentazione per l'accensione di auto e strumenti portatili. In effetti, non ci fu molta innovazione nel settore per più di un secolo, poiché le batterie basate sui primi concetti di Leclanché, Jungner e Planté soddisfacevano i requisiti della tecnologia dell'epoca.

La situazione è cambiata radicalmente alla fine degli anni '60 a causa di una serie di innovazioni nella domanda di energia "portatile". I più significativi sono: i) il progresso dei dispositivi medici impiantabili con l'esigenza associata di fonti energetiche affidabili ad alta densità di energia e di lunga durata; ii) la richiesta di fonti ad alta energia e ad alta potenza per scopi militari; iii) l'esplosione del mercato dell'elettronica di consumo. Ben presto, perciò, fu chiaro che le batterie convenzionali non potevano più far fronte a questi eventi in rapida evoluzione.

La maggior parte delle esigenze sopra menzionata sono oggi soddisfatte dalla famiglia delle batterie al litio. Le prime furono proposte nel 1912 da Gilbert N. Lewis [4]. Erano

celle non ricaricabili, ma che fornivano una serie di vantaggi rispetto alle altre più comuni batterie, soprattutto in termini di voltaggio. Infatti, una singola cella al litio fornisce circa 3 V rispetto ai comuni 1,5 V delle altre batterie. Ciò è dovuto al fatto che il litio è il più leggero e piccolo degli elementi solidi, ed è tra quelli che posseggono la più elevata tendenza a cedere elettroni. Conseguentemente, è capace di sviluppare un elevato potenziale elettrico. Inoltre, il litio è un metallo di tossicità contenuta e di costi moderati. Le batterie al litio non ricaricabili vennero utilizzate massicciamente per l'alimentazione di memorie di personal computer, apparecchi medicali, telecomandi, o altri dispositivi nei quali la durata nel tempo, costituiva un fattore rilevante [5-7]. Tuttavia, le elevate potenzialità energetiche, ponendo il litio tra i metalli più reattivi, limitavano l'uso dell'acqua quale solvente in cui sciogliere gli elettroliti. Infatti, il litio reagisce vigorosamente con l'acqua, fino a risultare esplosivo. Nacque perciò la necessità di usare solventi non acquosi, ed in particolare solventi organici aprotici, per la conduzione ionica.

Ulteriori sviluppi della tecnologia basata sul litio hanno portato alle batterie ricaricabili denominate "agli ioni di litio". La ricerca che ha portato alla creazione di questo tipo di batterie ricaricabili iniziò durante la crisi petrolifera degli anni '70. Il primo tipo di batterie fu messa a punto dal premio Nobel M.S. Whittingham. Erano Le prime batterie appartenenti a questa categoria facevano uso di litio metallico come anodo e di disolfuro di titanio che agiva da catodo. Tale composto è un superconduttore ed è capace di intercalare nella sua struttura cristallina gli ioni litio [5-7]. La batteria di Whittingham però mancava di praticità in quanto, come menzionato in precedenza, il litio metallico usato nell'anodo, a causa della sua elevata reattività, poteva dar luogo ad esplosioni. Per evitare tali problemi, al fine di separare gli atomi di litio tra loro, successivamente, fu introdotto l'alluminio nella struttura dell'anodo. Anche con queste modifiche, le batterie riuscivano a immagazzinare solo quantità ridotte di energia [5-7]. Miglioramenti delle pile a ioni di litio furono introdotti nel corso degli anni '80, grazie ad un altro premio Nobel J.B. Goodenough, che riprendendo il lavoro svolto da Whittingham, modificò la composizione del catodo, sostituendo il disolfuro di titanio con l'ossido di cobalto. Questo consentì di ampliare il potenziale della batteria da 2 a 4 V. Le batterie di Goodenough, come quelle di Whittingham, risultavano però piuttosto

costose, e considerando che il petrolio risultava una materia relativamente a più basso costo da cui ottenere energia, l'esigenza di produrre batterie più efficienti era poco sentita.

Fu il terzo premio Nobel A. Yoshino che diede ulteriore impulso allo sviluppo di batterie a ioni di litio commerciali, migliorando l'efficienza dell'anodo. Sperimentò così diversi materiali e infine trovò che quello ideale fosse il coke petrolifero. Questa soluzione gli permise di utilizzare solamente gli ioni di litio, producendo una batteria molto più stabile e il cui principio è alla base degli accumulatori che si usano oggi, incluse le batterie impiegate per le auto elettriche. Uno schema di batteria aioni di litio, che presenta una buona stabilità ed elevato numero di cicli di carica e scarica è mostrato in Figura 1.5 [7].

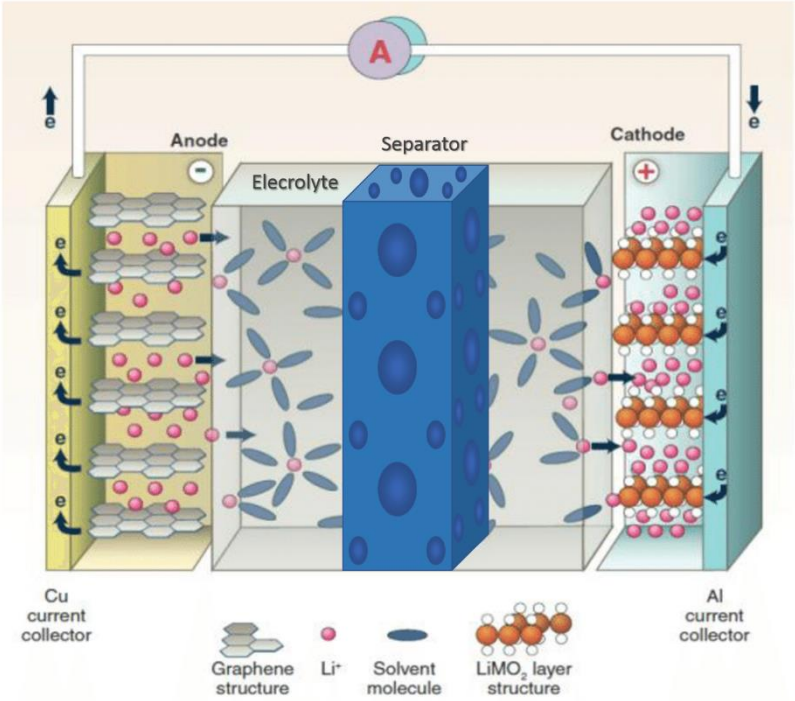


Figura 1.5: Rappresentazione schematica di una batteria gli ioni di Litio. Ottenuta da [7]

Da quando sono entrate in commercio per la prima volta nel 1991, le batterie agli ioni di litio hanno posto le basi anche di una società "senza fili", sempre connessa e potenzialmente sempre più "green" [8]. Tuttavia, a causa della loro crescente diffusione sul mercato e del fatto che le risorse di litio disponibili in natura sono molto limitate, il

loro sviluppo e impiego per ulteriori applicazioni potrebbe essere ostacolato. In particolare, potrebbe diventare problematica la costruzione dei numerosi elementi (pacchi di batterie) necessari per produrre batterie di grandi dimensioni. Per questo motivo, basandosi sui principi che hanno portato allo sviluppo di batterie ricaricabili a ioni di litio, sta emergendo nella comunità scientifica e industriale, l'interesse verso altri tipi di batterie in cui si utilizzano materiali a basso costo e molto più abbondanti sulla superficie terrestre.

1.3 Batterie di recente generazione a ioni metallici in soluzioni acquose

Come evidenziato in Figura 1.2, le prestazioni che deve fornire una batteria dipendono dal particolare settore in cui esse vengono impiegate. Ad esempio, le batterie generalmente utilizzate nell'industria automobilistica devono avere tempo di carica / scarica rapido, preferibilmente di pochi secondi. D'altra parte, nei sistemi di backup di accumulo di energia su larga scala per le reti elettriche, il tempo di risposta può variare da secondi a molte ore o più. Per dare risposte a queste necessità, nell' ultimo decennio, molti ricercatori hanno rivolto il loro interesse verso batterie ricaricabili, a ioni metallici in soluzioni acquose. Infatti, questo tipo di batterie sono caratterizzate da costi relativamente bassi, risultano sostanzialmente ecologiche, sicure e fanno uso di materiali non tossici [9-13]. Inoltre, l'acqua, vista la sua abbondanza ed economicità, rappresenta la migliore opzione come solvente per lo sviluppo di elettroliti non infiammabili ed a basso costo da utilizzare per la costruzione di batterie. Gli elettroliti acquosi sono caratterizzati da una più elevata conducibilità ionica (~ 1 S cm^{-1}) rispetto a quelli non acquosi (~ 1–10 mS cm^{-1}), circostanza che consente di far funzionare una batteria ad una più elevata capacità (*vedi infra*), mentre favoriscono i processi di trasferimento di carica alla superficie degli elettrodi [14,15].

Il principale svantaggio degli elettroliti acquosi è la limitata finestra di stabilità elettrochimica (1.23 V). Infatti, in una batteria acquosa per tensioni superiori a 1.23 V, si ha l'elettrolisi del solvente stesso, che rende il sistema termodinamicamente instabile e tendenzialmente prono ad autoscaricarsi [15,16]. Ciononostante, la scelta di opportuni materiali per la costruzione degli elettrodi e delle soluzioni elettrolitiche, hanno consentito di sviluppare molteplici prototipi di batterie acquose agli ioni metallici,

con prestazioni soddisfacenti. Sono state infatti sviluppate batterie a diversi ioni monovalenti (K^+, Li^+, o Na^+), bivalenti (Mg^{2+}, Zn^{2+} o Ca^{2+}), trivalenti (Al^{3+}) e con trasportatori di carica misti [15,16].

Tra le batterie acquose quelle a ioni zinco (ZIBs) hanno visto un crescente sviluppo [16]. ZIBs sono batterie stazionarie, ricaricabili ed economicamente vantaggiose per l'accumulo di energia e per la sua successiva immissione in rete. L'interesse verso le ZIBs è dovuto al fatto che lo zinco è un materiale poco costoso, è relativamente non tossico, ha un potenziale redox sufficientemente negativo (-0,76 V vs. SHE), è caratterizzato, in soluzioni acquose, da elevata reversibilità elettrochimica ed elevata energia [16,17].

La prima ZIB acquosa pratica fu introdotta da Kang [18a]; quale catodo fu impiegato MnO_2, mentre l'elettrolita era costituito da soluzioni 1 M $ZnSO_4$ o $Zn(NO_3)_2$. Nell'ambito delle ZIBs, la ricerca è orientata verso l'impiego di materiali, quali catodi, per intercalare nella loro struttura ioni Zn^{2+} [18b]. Tra i materiali presi in considerazione, gli esacianometallati di metalli di transizione, noti come *Prussian Blue Analogues* (PBAs), hanno visto un notevole interesse [18c,d]. Essi derivano dal capostipite Blu di Prussia (PB) di formula $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$, altamente insolubile, che viene ottenuto aggiungendo un eccesso di sali di Fe^{3+} ad una soluzione di $[Fe(CN)_6]^{4-}$. Il composto analogo, Blu di Turnbull, si ottiene per aggiunta di un eccesso Fe^{2+} a soluzione di $[Fe(CN)_6]^{3-}$.

PBAs sono interessanti per il loro ampio campo di applicabilità, ad esempio, come pigmenti, nello scambio ionico, nella sensoristica, nell' elettro- e foto-catalisi, nell' elettrocromismo e più recentemente anche nell' accumulo di energia per via elettrochimica [19]. In questo ambito, il loro impiego sembra essere promettente nella costruzione di batterie su scala di rete.

1.4 Caratteristiche chimiche e cristallografiche dei PBAs

PBAs presentano un reticolo cubico a facce centrate di formula nominale di $A_xM[M'(CN)_6]_{1-y.\gamma y} \cdot mH_2O$, dove A rappresenta un catione di metallo alcalino, M e M' sono ioni di un metallo di transizione (es. M può rappresentare atomi di Fe, Cu, Ni, Co, Ti, Zn, In, Ga e Cd; M' rappresenta atomi di Fe, Ru e Mn), γ rappresenta il numero di

vacanze presenti nella struttura dell'esacianometallato, x, y e m sono coefficienti stechiometrici[18c].

Nei PBAs, i cationi metallici mostrano un intorno ottaedrico con i leganti CN^- disposti a ponte tra uno ione metallico e l'altro. Ogni cella unitaria ha otto sub-unità, che creano siti interstiziali in cui possono essere ospitati molecole neutre e ioni che bilanciano la carica degli ioni dei metalli di transizione. All'interno della struttura dei PBAs, le molecole d'acqua possono essere distinte in due tipi, quella zeolitica che si trova al centro delle sub-unità e quella coordinata, che è chimicamente legata con gli ioni metallici [24].

I siti interstiziali, indicati con " A" (vedi Figura 1.6 per il caso dell'esacianoferrato di rame) sono di grandi dimensioni (con un diametro di 4,6 Å), e formano ampi canali (con un diametro di 3,2 Å). Grazie a questi siti e canali, la struttura del PBAs è considerata come una struttura "aperta", in cui ioni metallici possono intercalarsi e de-intercalarsi reversibilmente, con elevato coefficiente di diffusione, variabile tra da 10^{-9} a 10^{-8} cm^2 s^{-1}; ciò consente di avere nei PBAs conducibilità ioniche superiori rispetto ad altri materiali usati per la costruzione di catodi [19-23]. E' importante notare che all'interno della struttura reticolare, l'elettroneutralità dev'essere sempre mantenuta.

In soluzione acquose, oltre al catione alcalino ospitato nel sito A, i PBAs posso alloggiare anche molecole d'acqua [18c, 24].

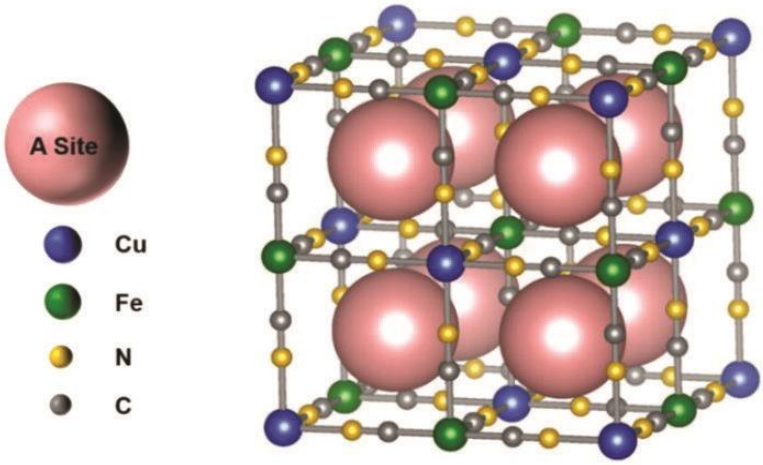


Figura 1.6: Struttura del esacianoferrato di rame (CuHCF).

Tra i possibili PBAs, studiati quali materiali per la costruzione di batterie acquose, si possono ricordare: l'esacianoferrato di rame (CuHCF), esacianoferrato di cobalto (CoHCF), esacianoferrato di zinco (ZnHCF dimorfico, cubico e romboedrico) e l' esacianoferrato di nichel (NiHCF). Questi materiali, in virtù delle loro strutture ordinate su scala nanometrica, mostrano un elevato rapporto superficie volume. Inoltre, se depositati su un substrato elettrodico facilitano un rapido trasferimento elettronico e ionico, consentendo di ottenere sistemi con elevate densità energetiche. In Figura 1.6 è mostrata la struttura del CuHCF, quale esempio per l'ampia famiglia dei PBAs. Nella struttura del CuHCF il Cu^{2+} è coordinato via -N, mentre il Fe^{3+} ad alto spin è coordinato via -C. Dato che il raggio ionico del Cu^{2+} (87 pm) è maggiore del Fe^{3+} (78.5 pm) [20], la sostituzione di un Fe^{3+} con Cu^{2+} produce una struttura distorta e più aperta rispetto al PB. Questa caratteristica ha fatto crescere l'interesse riguardo CuHCF in quanto è capace di intercalare un numero più elevato di ioni.

1.5 Impiego di CuHCF quale polo positivo in ZIBs

In Figura 1.7, è mostrato lo schema di una ZIB in cui il catodo è costituito da un elettrodo ricoperto di CuHCF.

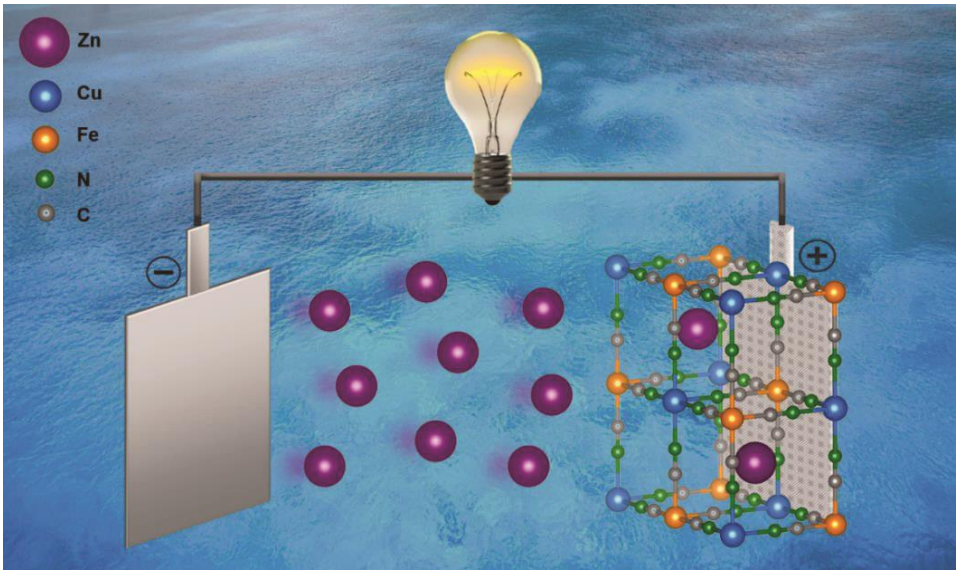


Figura 1.7: Illustrazione schematica di uno ZIB acquoso in una soluzione elettrolitica contenente ioni zinco (standard CuHCF come elettrodo positivo e foglio di zinco come elettrodo negativo). Ottenuta da [20]

Le reazioni agli elettrodi positivo e negativo, così come la reazione totale, sono le seguenti:

$$\frac{1}{2}Zn \rightleftarrows \frac{1}{2}Zn^{2+} + e^{-}$$

$$KCu[Fe^{III}(CN)_6] + \frac{1}{2}Zn^{2+} + e^{-} \rightleftarrows KZn_{1/2}Cu[Fe^{II}(CN)_6]$$

La reazione totale risulta quindi:

$$KCu[Fe^{III}(CN)_6] + \frac{1}{2}Zn + e^{-}_{catodo} \rightleftarrows KZn_{1/2}Cu[Fe^{II}(CN)_6] + e^{-}_{anodo}$$

Nella fase di scarica, Zn^0 si ossida, il Fe^{III} del CuHCF si riduce a Fe^{II}. Il potenziale medio di scarica è di 1.73 V [24]. Gli ioni Zn^{2+} trasportano la carica in soluzione; essi vengono intercalati nella struttura di CuHCF durante la scarica, mentre vengono de-intercalati durante la carica.

2. SCOPO DELLA TESI

Come menzionato nell'introduzione, batterie acquose a ioni Zn^{2+} hanno ricevuto un crescente interesse, e la configurazione che sembra dare buone prestazioni in termini di capacità teorica, potenziale di scarica e numero di cicli operativi, è quella basata sull'impiego di un elettrodo, che funziona da polo positivo, ricoperto di un film di CuHCF. Tuttavia, anche questo materiale alla lunga perde efficienza, e i motivi che portano al suo degrado non sono ancora del tutto chiari. Tra i motivi addotti per spiegare il degrado, quello che sembra avere maggiore rispondenza con evidenze sperimentali è che ioni Zn^{2+}, oltre che essere intercalati nelle vacanze del materiale, sostituiscano in modo irreversibile Cu^{2+} nella struttura cristallina del CuHCF [25]. Inoltre, relativamente al destino effettivo del rame, è stata prospettata sia la possibilità che gli ioni vengano rilasciati in soluzione [18b], sia che essi rimangano all'interno della struttura stessa, come materiale inattivo (forme ricche di Cu o Cu-Zn) ai fini dell'accumulo reversibile di ioni Zn^{2+}, che è il processo utile per il funzionamento della batteria [25].

L'eventuale rilascio in soluzione di ioni Cu^{2+} da CuHCF può dipendere dalla reattività e stabilità del materiale, dalla posizione delle specie nella matrice, nonché dalla cinetica dei fenomeni coinvolti nella modificazione della struttura cristallina. Il processo finale di rilascio interessa, soprattutto, l'interfase substrato/soluzione. Per studiare tali fenomeni, sono richieste tecniche caratterizzate da adeguata sensibilità ed elevata risoluzione spaziale.

Sulla base di queste premesse, scopo di questa tesi è stato quello di preparare e caratterizzare per via elettrochimica elettrodi ricoperti di CuHCF e verificare la loro stabilità nel tempo, quando vengono sottoposti a cicli di carica e scarica in una soluzione acquosa contenente $ZnSO_4$, quale elettrolita. Lo studio comprendeva anche lo sviluppo di metodologie elettroanalitiche per la caratterizzazione del materiale all'interfase CuHCF/soluzione con elevata risoluzione spaziale. Il materiale studiato veniva depositato su elettrodi di carbone vetroso (GCE) e inserito in una cella elettrochimica nella configurazione a tre elettrodi. Per la caratterizzazione del materiale, sono state impiegate:

- tecniche voltammetriche, per individuare i processi redox coinvolti e i fenomeni di intercalazione/de-intercalazione degli ioni Zn^{2+} nella struttura cristallina del CuHCF;
- tecniche galvanostatiche, per verificare la capacità sperimentale del CuHCF, e come essa varia al variare del numero di cicli di carica e scarica cui è sottoposto il materiale;
- tecniche di microscopia elettrochimica scansione (SECM), associata alla tecnica di stripping per evidenziare l'eventuale rilascio di ioni rame in soluzione e quantificarli.

3. PRINCIPI TEORICI DELLE TECNICHE ELETTROANALITICHE IMPIEGATE

Per comprendere meglio i risultati ottenuti in questa tesi, è opportuno descrivere brevemente alcuni aspetti teorici che riguardano sia i modelli di trasporto di massa che caratterizzano i processi elettrodici [26] sia la natura e i tipi di responsi ottenuti dall'impiego di alcune particolari tecniche elettroanalitiche impiegando elettrodi lavoranti di dimensione micro e nanometriche [26,29-33].

3.1 Diffusione

Le condizioni sperimentali che portano alla realizzazione di un trasporto di massa diffusivo di una specie elettroattiva prevedono l'uso di elettrodi stazionari, in soluzione ferma e contenente una quantità relativamente elevata di elettrolita di supporto [8]. In condizioni di trasporto di massa governato dalla sola diffusione, i profili di concentrazione (e quindi di corrente) in funzione del tempo, dipendono dalla particolare geometria dell'elettrodo.
In Figura 3 sono riportate le linee di flusso associate ad alcune geometrie elettrodiche

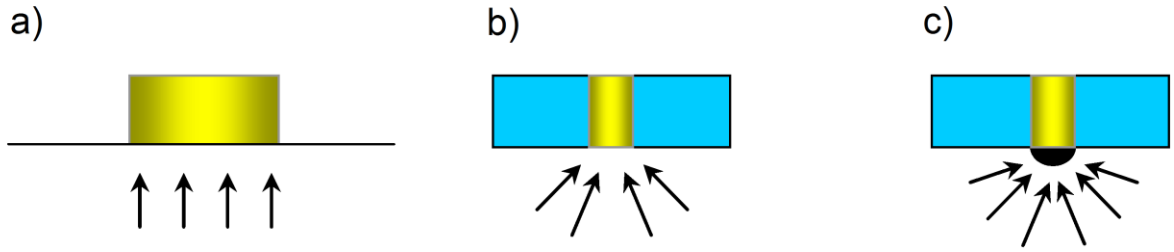


Figura 3.1: Linee di flusso per elettrodi di diverse geometrie a) elettrodo piano convenzionale b) microelettrodo a disco inserito in un piano isolante infinito c) microelettrodo emisferico in un piano isolante infinito.

Com'è noto, per gli elettrodi di dimensioni convenzionali si assume valida la condizione

di diffusione lineare semi-infinita ad un elettrodo piano, dove vengono trascurati gli effetti di bordo [26]. In questo caso il flusso dipende solo dalla direzione perpendicolare alla superficie elettrodica (Figura 3). Al diminuire delle dimensioni dell'elettrodo, gli effetti di bordo non possono più essere trascurati e le equazioni che descrivono il flusso diventano più complesse [29-33].

3.2 Diffusione per le diverse geometrie elettrodiche

Diffusione ad un elettrodo piano semiinfinito

Si consideri la generica reazione elettrodica reversibile:

$$Ox + ne \leftrightarrow Red \qquad (1)$$

L'espressione rigorosa della variazione della concentrazione della specie Ox in funzione del tempo è ottenuta dalla seconda legge di Fick in una dimensione [26]:

$$\frac{\partial C_{Ox}(x,t)}{\partial t} = D_{Ox} \frac{\partial^2 C_{Ox}(x,t)}{\partial x^2} \qquad (2)$$

dove D_{ox} è il coefficiente di diffusione della specie elettroattiva inizialmente presente in soluzione, x è la distanza dalla superficie elettrodica nella direzione perpendicolare ad essa, C_{ox} è la concentrazione della specie elettroattiva in forma ossidata.
La corrente faradica sarà data dalla combinazione del flusso con la legge di Faraday [26]:

$$\frac{i(t)}{nFA} = D_{Ox} \left[\frac{\partial C_{Ox}(x,t)}{\partial x}\right]_{x=0} \qquad (3)$$

dove F è la costante di Faraday, pari a 96500 $C \times mol^{-1}$, $i(t)$ è la corrente istantanea, n il numero di elettroni scambiati, A l'area dell'elettrodo; il termine $x = 0$ indica il flusso alla superficie dell'elettrodo. Per ottenere la corrente è necessario trovare una soluzione analitica per il gradiente di concentrazione alla superficie elettrodica. In

un'esperienza di tipo cronoamperometrico per un elettrodo piano, l'equazione risultante dalla soluzione dell'equazione (2) e successivamente dall'applicazione dell'equazione (3) è data dalla ben nota equazione di Cottrell [26].

$$i(t) = \frac{nFAD_{Ox}^{\frac{1}{2}}C_{Ox}^{b}}{\pi^{\frac{1}{2}}t^{\frac{1}{2}}} \qquad (4)$$

dove t è il tempo, C_{Ox}^{b} è la concentrazione della specie elettroattiva nel bulk della soluzione e gli altri simboli hanno il loro consueto significato. Un tipico profilo corrente-tempo ad un elettrodo piano è riportato in Figura 3.2 (linea nera).

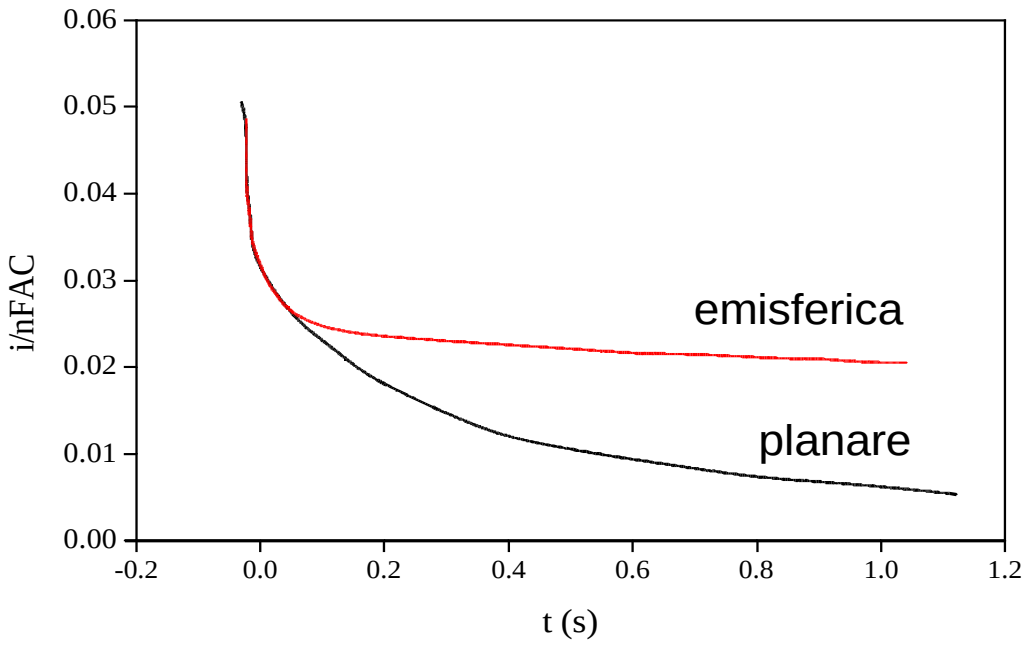


Figura 3.2: Responso corrente tempo per una esperienza cronoamperometrica di elettrodi a diverse geometrie (piano ed emisferico).

Diffusione ad un microelettrodo emisferico

La geometria elettrodica considerata è quella schematizzata in Figura 3.1 L'espressione rigorosa del profilo di concentrazione in funzione del tempo si determina

sulla base della seconda legge di Fick in coordinate sferiche [26]:

$$\frac{\partial C_{Ox}(r,t)}{\partial t} = D_{Ox}\left[\frac{\partial^2 C_{Ox}(r,t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial^2 C_{Ox}(r,t)}{\partial r}\right] \qquad (5)$$

dove *r* è la direzione radiale, e gli altri simboli hanno il loro consueto significato. Anche in questo caso la risoluzione dell'equazione differenziale è relativamente semplice in quanto il profilo di concentrazione dipende dalla sola coordinata radiale *r*. La soluzione dell'equazione differenziale (5), dopo aver combinato il flusso alla superficie dell'elettrodo con l'equazione di Faraday, fornisce la seguente relazione [26]:

$$i(t) = \frac{nFAD_{Ox}^{\frac{1}{2}}C_{Ox}^{b}}{\pi^{\frac{1}{2}}t^{\frac{1}{2}}} + \frac{nFAD_{Ox}C_{Ox}^{b}}{r} \qquad (6)$$

dove *r* è il raggio elettrodico. In questa equazione compaiono due termini: il primo funzione del tempo e il secondo indipendente da quest'ultimo. Dall'equazione (6) si possono ricavare due casi limite, corrispondenti a tempi tendenti a zero e infinito. Si può dimostrare che il limite dell'equazione (6) per $t \rightarrow 0$ è identico all'equazione di Cottrell (4). Per $t = \infty$ (o nel caso di un elettrodo con raggio r molto piccolo), il termine transiente tende a zero, e l'espressione (6) assume la forma seguente [29-33]:

$$i = 2\pi nF D_{Ox} C_{Ox}^{b} r \qquad (7)$$

ossia la corrente, ad una data concentrazione della specie elettroattiva e per un determinato elettrodo, è costante nel tempo.

In Figura 3.2 (curva rossa) è illustrato l'intero profilo corrente-tempo ad un microelettrodo emisferico. Questo profilo si differenzia da quello osservato con elettrodi convenzionali per il raggiungimento di uno stato stazionario a tempi lunghi.

Diffusione ad un microelettrodo a disco

L'espressione rigorosa del profilo di concentrazione in funzione del tempo per un microelettrodo a disco (Figura 3.1) è ottenuta dalla risoluzione della legge di Fick in

coordinate cilindriche [34]

$$\frac{\partial C_{Ox}}{\partial t} = D_{Ox}\left[\frac{\partial^2 C_{Ox}}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial C_{Ox}}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_{Ox}}{\partial z^2}\right] \qquad (8)$$

dove D_{Ox} è il coefficiente di diffusione della specie elettroattiva presente in soluzione, *r* è la dimensione radiale con origine al centro del disco, mentre *z* è la direzione perpendicolare alla superficie elettrodica (Figura 3.3).

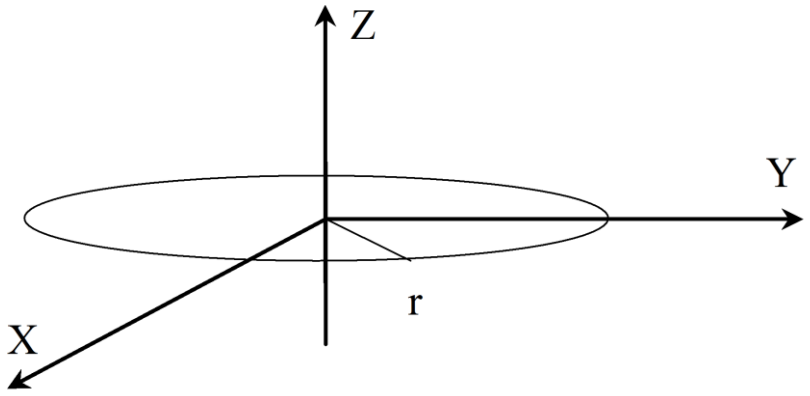


Figura 3.3: Il disco rappresenta la superficie elettroattiva con il sistema di riferimento adottato.

La soluzione dell'equazione differenziale (8) è molto complessa; si conoscono tuttavia soluzioni numeriche approssimate che si ottengono ricorrendo a metodi di simulazione digitale [29-33].

Queste soluzioni rappresentano in modo sufficientemente accurato i responsi corrente/tempo per tale geometria elettrodica.

Tra le varie soluzioni numeriche proposte si può ricordare quella proposta da Shoup e Szabo, equazione empirica, definita nel seguente modo [43]:

$$i = 4nFD_{ox}aC_{ox}^{b}f(\tau) \qquad (9)$$

dove $f(\tau)$ è espresso dalla seguente equazione:

$$f(\tau) = 0.7854 + 0.8862 \cdot \tau^{-\frac{1}{2}} + 0.2146 \cdot e^{-0.7823 \cdot \tau^{-1/2}} \qquad (10)$$

$$\tau = \frac{4D_{ox}t}{a^2} \qquad (11)$$

e a rappresenta il raggio del microdisco.

L'espressione (9) è valida in tutto l'intervallo di tempo con un'accuratezza dello 0,6% [35].

Si può dimostrare che per *t→0*, le relazioni (9) (10) si riducono all'equazione di Cottrell, mentre per *t*→∞ si ottiene la seguente equazione:

$$i = 4nFD_{ox}aC_{ox}^{b} \qquad (12)$$

Si noti che l'equazione (12) è simile alla (7) a parte il fattore $\frac{2}{\pi}$, sostituito dal fattore 4. Questa differenza consente di distinguere i profili corrente-tempo dei due diversi tipi di microelettrodo [29-33].
L'uso di elettrodi di dimensioni microscopiche comporta una serie di vantaggi rispetto agli elettrodi di dimensioni millimetriche, che vengono comunemente impiegati con i metodi elettrochimici dinamici [26]. Questi vantaggi possono venire così brevemente riassunti:

• Drastica riduzione della caduta ohmica iR, dovuta alle correnti di elettrolisi estremamente piccole (10^{-9}-10^{-12}A);

• Aumento della velocità di trasporto di massa da e all'elettrodo, riconducibile all'influenza, non trascurabile come per gli elettrodi convenzionali, degli effetti di bordo, che consentono di ottenere velocemente condizioni di stato stazionario;

• Sostanziale diminuzione della corrente capacitiva (proporzionale all'area elettrodica); ciò consente, aumentando il rapporto corrente faradica (segnale utile) / corrente capacitiva (rumore), di migliorare la qualità del segnale e di abbassare i limiti di rivelabilità nel caso in cui i microelettrodi siano impiegati quali sensori elettrochimici;

• Possibilità di eseguire misure voltammetriche in solventi che presentano scarsa

conducibilità, come ad esempio solventi organici poco polari, con basse concentrazioni di elettrolita di supporto [36].

3.3 Metodi voltammetrici

Le equazioni riportate nel precedente paragrafo sono valide per misure di tipo cronoamperometrico. Relazioni teoriche sia per elettrodi convenzionali, sia per microelettrodi possono anche essere derivate per le tecniche voltammetriche. Tra queste, le più importanti sono la voltammetria a scansione lineare (LSV) e la voltammetria ciclica (CV). Per semplicità in questa parte si descriveranno i profili corrente potenziale che si ottengono solo in modo qualitativo [26].
Per un elettrodo convenzionale, caratterizzato da una diffusione planare, si ottengono in caso di voltammetria ciclica profili come quello mostrato in Figura 3.4

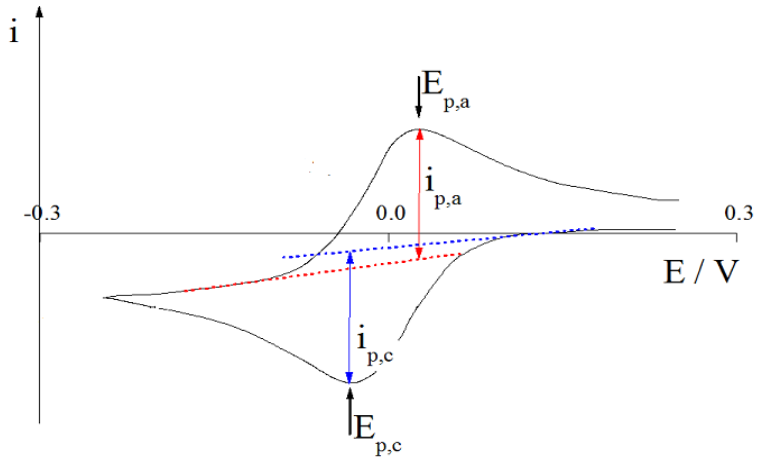


Figura 3.4: Voltammogramma ciclico registrato con elettrodi convenzionali.

I parametri più importanti di questi diagrammi sono: i potenziali di picco catodico ($E_{p,c}$) e anodico ($E_{p,a}$), le correnti di picco catodico ($i_{p,c}$) e anodico ($i_{p,a}$), indicati in Figura 3.4. L'analisi di questi parametri al variare della velocità di scansione, consente di stabilire la natura del processo elettrodico, ed in particolare la reversibilità del trasferimento eterogeneo di carica, ed eventuali reazioni chimiche ad esso associate. Da un punto di vista analitico il parametro più importante è la corrente di picco, che per un processo

diffusivo e reversibile, è espressa dalla seguente equazione [26]:

$$i_p = Kn^{3/2} AD^{1/2} Cv^{1/2} \qquad (13)$$

dove *K* è una costante, (a 25 °C K = 2.69x10^5), *v* è la velocità di scansione, *A* è la superficie dell'elettrodo e gli altri simboli hanno il loro consueto significato.
Anche per i microelettrodi sono state ricavate equazioni relative ai profili corrente/potenziale. Tuttavia, mentre per i microelettrodi a forma sferica ed emisferica esistono soluzioni analitiche rigorose [26], per i microelettrodi a disco è stato possibile ottenere risultati solo con metodi numerici. Per quest'ultima geometria elettrodica, un'equazione approssimata, ma sufficientemente accurata (l'errore è < 0.23%), che descrive la corrente massima, in funzione della velocità di scansione, è la seguente [37]:

$$\frac{\mathrm{i}}{4\mathrm{nFcDr}} = 0.34\exp\left(-0.66\mathrm{p}\right) + 0.66 - 0.13\exp\left(-\frac{11}{\mathrm{p}}\right) + 0.351\mathrm{p} \qquad (14)$$

in cui i è la corrente massima o di picco osservata, p è un parametro adimensionale definito come segue:

$$p = \left(\frac{nFr^2 v}{RTD_0}\right)^{1/2} \qquad (15)$$

dove i diversi simboli hanno il loro consueto significato.
Per velocità di scansione molto elevate, i voltammogrammi registrati con un microelettrodo assumono la stessa forma di quelli registrati ad un elettrodo piano di dimensioni convenzionali (vedi Figura 3.5a). Per basse velocità di scansione, il profilo corrente-potenziale risulta come quello mostrato in Figura 3.5b, caratterizzato dal fatto che sia nella scansione diretta, che in quella inversa, si ottengono forme sigmoidali che si sovrappongono, caratterizzate dalla presenza di un plateau di corrente di stato stazionario [29-33].

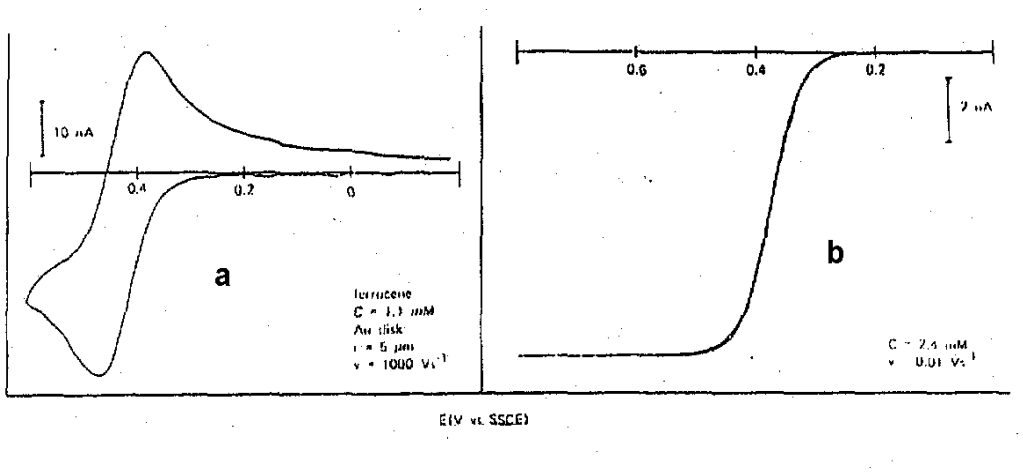


Figura 3.5: Voltammogrammi ciclici relativi all'ossidazione del ferrocene in soluzione 0.6M TEAP/acetonitrile, registrati su microelettrodo a disco d'oro (r = 5 μm); a) velocità di scansione = 1000 V/s, b) velocità di scansione = 0.01 V/s.

Se il valore del parametro $p < 0.076$, la corrente limite di diffusione ottenuta mediante LSV o CV risulta identica a quella ottenibile dall'equazione (12). Per valori del parametro p maggiori, la corrente di diffusione risulta più elevata a causa di un contributo addizionale dovuto alla diffusione planare [37].

Nella Tabella 3.1 sono riportati, per alcuni valori di p, i relativi contributi percentuali di diffusione planare semiinfinita che si aggiunge al valore di corrente di stato stazionario [37].

Tabella 3.1: Parametri p e relativa % di contributo di diffusione planare.

p	% di diffusione planare
0.6	10 %
0.33	5 %
0.21	3 %
0.076	1 %

3.4 Voltammetria di stripping anodico

La voltammetria di stripping è una tecnica voltammetrica che permette di effettuare analisi quantitative di specie presenti in tracce. La tecnica si compone di due fasi successive:
la preconcentrazione dell'analita sulla superficie elettrodica
la successiva ridissoluzione (stripping) della specie accumulata sulla superficie elettrodica

Nel caso della voltammetria di stripping anodico (ASV) la deposizione avviene per riduzione dell'analita sulla superficie di un elettrodo mantenuto ad un opportuno potenziale catodico per un certo tempo. Nella fase di stripping, l'analita precedentemente depositato viene riportato in soluzione facendo avvenire la reazione redox opposta con un'opportuna scansione di potenziale.
Il responso di corrente ottenuto durante lo stripping, sarà correlato alla quantità di analita preconcentrato e quindi, a parità di altre condizioni, alla concentrazione iniziale in soluzione. La tecnica consente di aumentare notevolmente la sensibilità perché durante la fase di accumulo si concentrano nel piccolo volume dell'elettrodo una gran quantità di materiale, consentendo di registrare correnti di ridissoluzione notevolmente più elevate rispetto a quelle ottenibili con altre tecniche che non prevedono l'accumulo dell'analita s. Si ottengono così limiti di rivelabilità inferiori ai µg/L [38-42].
In Figura 3.6 viene rappresentato schematicamente un tipico esperimento di ASV per l'analisi di elementi in tracce.

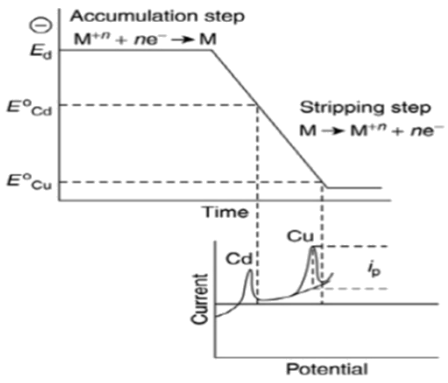


Figura 3.6: Schema di un tipico esperimento di ASV per l'analisi di elementi in tracce.

3.5 Voltammetria su strato sottile

La voltammetria su strato sottile si realizza nelle condizioni in cui uno strato sottile di soluzione elettrolitica è contenuta tra l'elettrodo e la parete della cella elettrochimica generalmente ad una distanza inferiore a 100 micron. In Figura 3.7 è mostrato un tipico schema di cella elettrochimica a strato sottile.

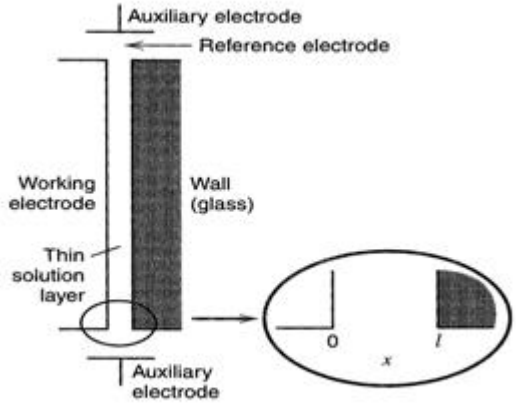


Figura 3.7: Tipica configurazione di cella per voltammetria su strato sottile.[26]

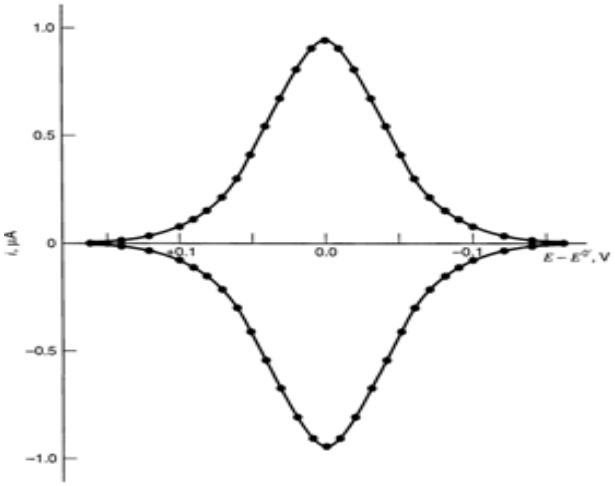
In queste condizioni, in molte misure voltammetriche, lo spessore del film di soluzione (l) risulta minore dello spessore dello strato di diffusione. Cioè:

$$l < (2D_{Ox})^{1/2} \quad (16)$$

La conseguenza di tale configurazione di cella è che tutta la specie Ox si trasforma in Red o viceversa; cambiando la direzione del potenziale Red può essere riconvertito in Ox. Un comportamento di cella a strato sottile implica, in altre parole, che i fenomeni legati al trasporto di massa sia di Ox che di Red sono praticamente assenti, e che la concentrazione di Ox e di Red ad ogni potenziale sono uniformi nello strato di soluzione considerato.

Un comportamento da cella a strato sottile fa si che i principi legati al processo elettrodico risultino diversi rispetto quelli visti in precedenza.

Considerando una condizione nelle quale si applica una scansione di potenziale, lineare o ciclica, la forma dei voltammogrammi cambia sensibilmente ed assume andamenti come quelli mostrati in Figura 3.8(b):



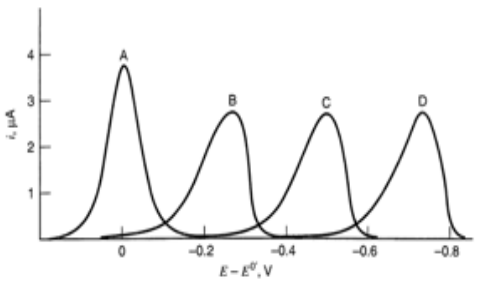


Figura 3.8(a) Figura 3.8(b)

(a) è relativa ad un processo reversibile; (b) è relativa a processi non reversibili con diverso valore della costante di trasferimento di carica.

Considerando in particolare il voltammogramma mostrato in Figura 3.8(a) si possono definire alcuni parametri che lo caratterizzano:

Il potenziale di picco (E_{pc}) ha un valore corrispondente al potenziale formale, perciò $E_{pc} = E^{0\prime}$. La corrente di picco (i_{pc}), data dall' equazione (17):

$$\mathrm{i_{pc}} = \frac{\alpha \mathrm{F^2 V v C_{Ox}^*}}{4\mathrm{RT}} \qquad (17)$$

Dove V è il volume di elettrolita coinvolto e gli altri simboli hanno il loro usuale significato.
Da questa equazione si osserva che la corrente di picco è proporzionale alla concentrazione dell'analita e alla velocità di scansione. Pertanto, un criterio diagnostico rapido per stabilire se un'onda voltammetrica ha un comportamento di thin layer, è quello di verificare che i_{pc} sia linearmente dipendente da v. D'altra parte, l'area sottesa al picco (anodico o catodico), corrisponde alla carica Q coinvolta nell'elettrolisi dell'analita presente nello strato sottile. Quindi, sulla base della legge di Faraday, essa corrisponde al numero di moli dell'analita elettrolizzato, ottenibile dalla seguente equazione:

$$\mathrm{Q = nFN_0} \qquad (18)$$

Dove N_0 è il numero di moli della specie che si ossida o si riduce.

Per un processo irreversibile, la corrente e i potenziali dei picchi dipendono, oltre che dai parametri visti in precedenza, anche dal coefficiente di trasferimento α e dalla costante di trasferimento di carica k^0.
In particolare $\mathrm{i_{pc}}$ è data dalla relazione:

$$\mathrm{i_{pc}} = \frac{\alpha \mathrm{F^2 V v C_{Ox}^*}}{2.718\mathrm{RT}} \qquad (19)$$

Mentre, il potenziale di picco ($\mathrm{E_{pc}}$), è dato da:

$$E_{pc} = E^{0\prime} + \frac{RT}{\alpha F} \ln\left(\frac{ARTk^0}{\alpha FVv}\right) \quad (20)$$

Dove i simboli hanno il loro significato usuale.
Dall'equazione (19) si osserva che anche in questo caso la i_{pc} dipende linearmente sia dalla concentrazione che dalla velocità di scansione, comportamento simile a quello osservato per un processo reversibile. Per quanto riguarda E_{pc} esso è spostato rispetto al valore $E^{0\prime}$ di una quantità che dipende sia dal coefficiente di trasferimento che dalla costante cinetica di trasferimento di carica.
L'area del picco, anche in queste condizioni, corrisponde al numero di moli di sostanza elettrolizzata.
Basato sul modello dello strato sottile, si derivano anche le relazioni che identificano fenomeni di adsorbimento di una specie coinvolta in un processo elettrodico.

3.6 Principi della SECM

La microscopia elettrochimica a scansione o brevemente SECM [43-45] è una tecnica che consente di svolgere indagini di tipo chimico e chimico-fisico su superfici di varia natura, e all'interfase di sistemi solido/liquido, liquido/liquido, liquido/gas.
Tale tecnica si basa sul movimento controllato di un microelettrodo voltammetrico [30] in prossimità della superficie oggetto di studio (vedi Figura 3.9A). Il segnale misurato è la corrente faradica associata alla ossidazione/riduzione di una specie elettroattiva presente nella soluzione che, con la superficie campione, forma l'interfase in esame.
L'aspetto fondamentale della SECM è che il segnale viene perturbato in modalitàriproducibile sulla base della distanza tra la superficie campione e il microelettrodo. Tale perturbazione è in relazione al fatto che la superficie del campione può costituire sia un impedimento al trasporto di materia verso l'elettrodo (vedi Figura 3.9B), sia una fonte locale di specie elettroattiva (vedi Figura 3.9C) [43].

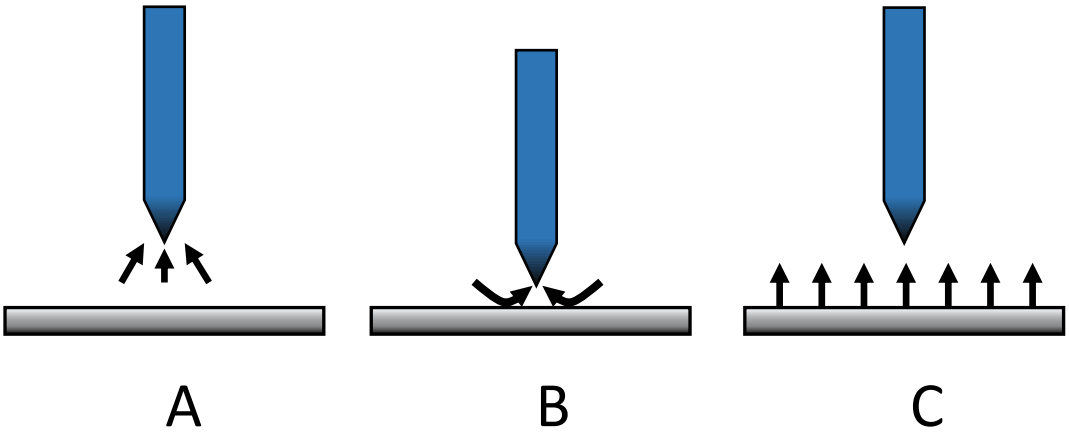


Figura 3.9.: Effetto dell'avvicinamento del microelettrodo alla superficie sulla diffusione della specie elettroattiva.

Lo schema di un tipico strumento SECM è riportato in figura 3.10. Esso è costituito da un microelettrodo [30,31], cioè un elettrodo con raggio ≤ 25 μm, un elettrodo di riferimento e un potenziostato (o bipotenziostato) per il controllo del potenziale applicato all'elettrodo lavorante e/o indipendentemente al substrato in esame, se esso è un conduttore. Gli elettrodi sono immersi nella soluzione contenuta in una cella il cui fondo è costituito dalla superficie indagata. Il potenziostato è normalmente interfacciato ad un calcolatore per l'acquisizione dei segnali di corrente e potenziale e li elabora per una rappresentazione a due o tre dimensioni.

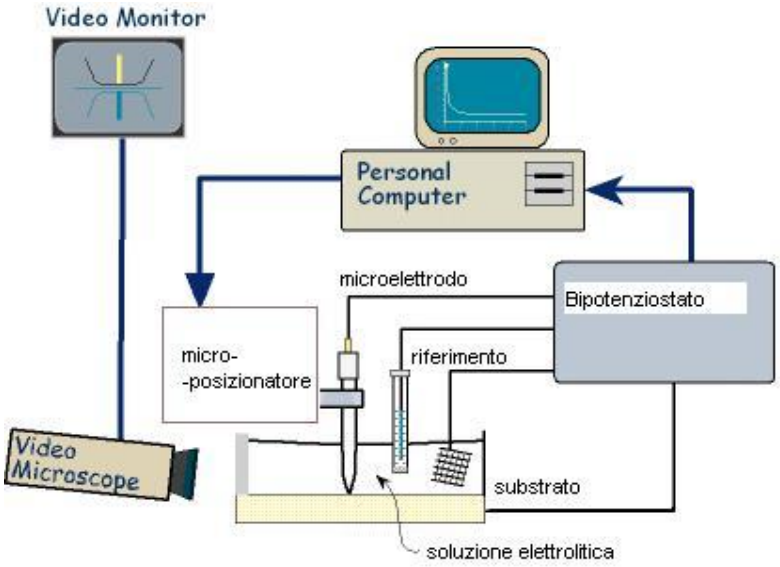


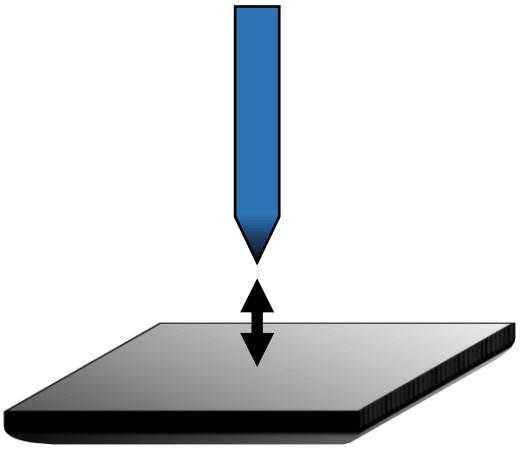
Figura 3.10: Schema di un tipico strumento SECM

Ciò che distingue l'apparecchiatura SECM da un circuito elettrochimico convenzionale è la presenza di microposizionatori che consentono di collocare l'elettrodo sonda nello spazio con estrema precisione.

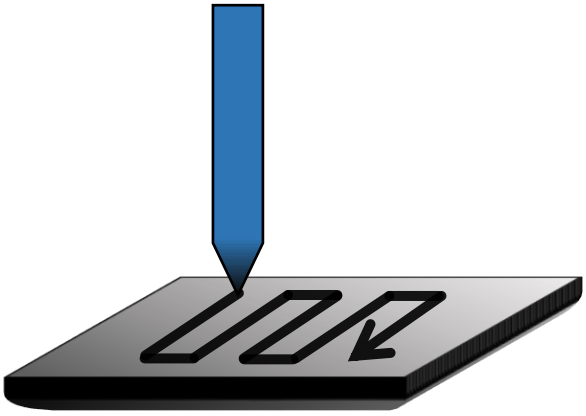
Metodologie della SECM

In ambito SECM ci sono più modalità operative classificabili sulla base del tipo di spostamento dell'elettrodo sonda nello spazio [43]. Le principali sono:

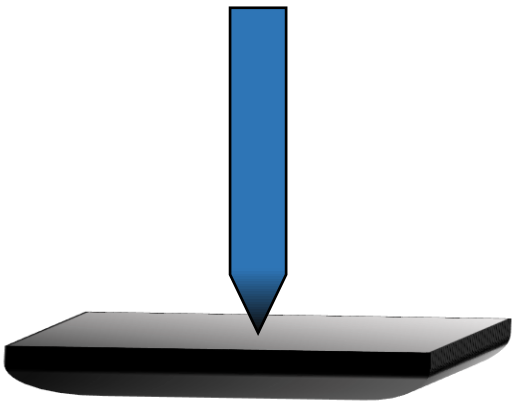
Feedback mode: il microelettrodo viene allontanato-avvicinato perpendicolarmente alla superficie (asse Z)



Scanning mode : il microelettrodo, posto sull'asse z in prossimità della superficie, viene traslato parallelamente alla superficie sugli assi X e Y



Proximity mode: il microelettrodo viene portato il più vicino possibile alla superficie dove vengono registrate le variazioni dei fenomeni chimico-fisici che hanno luogo all'interfase.



Lavorando in feedback mode si ottengono dati che consentono la costruzione di curve d'approccio [43], in scanning mode è possibile, attraverso la rielaborazione dei dati acquisiti, costruire un'immagine della superficie con risoluzione micro e nanometrica; in proximity mode, oltre che registrare i fenomeni all'interfase, il microelettrodo può intervenire direttamente sulla superficie stessa, provocando, ad esempio la solubilizzazione del materiale, la deposizione elettrolitica di metalli, o l'elettrodeposizione di materiale polimerico [43].

Applicazioni della SECM

La SECM è in grado di unire la risoluzione spaziale offerta dal sistema di posizionamento e la sensibilità analitica tipica dei microelettrodi [46]. Grazie a queste proprietà, la SECM è stata impiegata per eseguire studi in svariati settori scientifici. Solo per citare alcuni esempi, con la SECM è stato possibile studiare selettivamente il flusso di numerose specie chimiche attraverso membrane porose, seguendo le variazioni di permeabilità in diverse condizioni [47], individuare la distribuzione superficiale dei siti catalitici, seguendo le variazioni di concentrazione della specie elettroattiva in prossimità della superficie stessa [48,49]; possono essere studiati anche fenomeni di trasferimento di massa all'interfase liquido-liquido di due liquidi non miscibili, o all'interfase aria-liquido, grazie alla possibilità di collocare l'elettrodo lavorante esattamente all'interfase senza alterarne le proprietà chimico-fisiche [49].
Interessanti applicazioni sono state anche riportate in sistemi biologici sia per individuare i meccanismi di trasporto e la permeabilità di membrane dei tessuti biologici stessi [50-52], sia per studiare processi redox su superfici biologiche come, ad esempio, processi di fotosintesi e l'attività di enzimi immobilizzati su superfici solide [53,54]. La SECM è stata utilizzata per lo studio di un numero elevato di processi elettrodici sia di tipo eterogeneo che omogeneo all'interfase solido-liquido e aria-liquido [50]. In fine questa tecnica ha recentemente trovato applicazione nello studio delle proprietà fotochimiche e fotocatalitiche di molti semiconduttori e nanocompositi contenenti semiconduttori.

Microelettrodi per la SECM

Nella maggior parte delle applicazioni SECM, i microelettrodi impiegati possiedono geometrie a disco. Pertanto, molte delle considerazioni che verranno descritte in seguito si riferiranno a tale geometria elettrodica.

Il parametro RG

La risoluzione della SECM dipende dal parametro RG definito dalla seguente relazione:

$$RG = R/a \qquad (21)$$

dove *R* è il raggio del puntale elettrodico (isolante+elettrodo), mentre *a* è il raggio del microdisco come indicato in Figura 3.11.

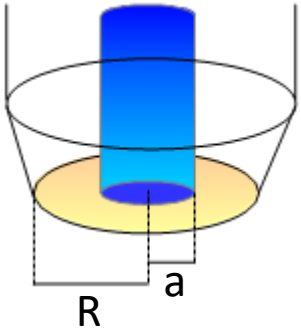


Figura 3.11: Schema di un microelettrodo dove vengono individuati i valori di R ed a per determinare il parametro RG.

La diffusione ad un microelettrodo a forma di disco può essere influenzata anche dal parametro RG come mostrato in Figura 3.12 [55,56].

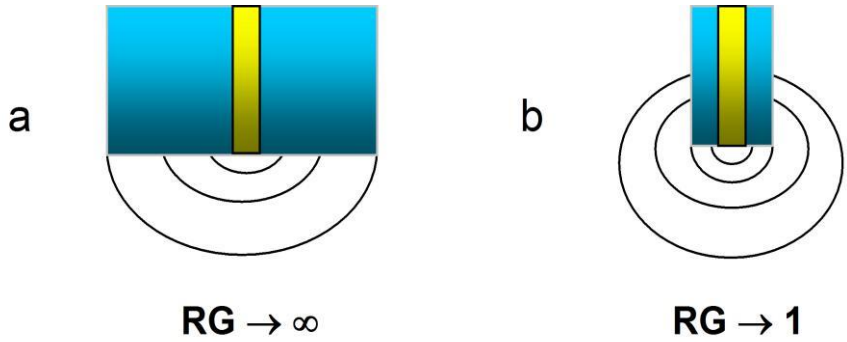


Figura 3.12: rappresentazione schematica dei possibili tipi di flusso che si instaurano alla superficie del microelettrodo in funzione del parametro RG. a) RG grande, il profilo di diffusione è quasi emisferico b) RG → 1 il profilo di diffusione è quasi sferico.

Con RG tendente a infinito, gli effetti di bordo sono limitati alla zona adiacente sottostante al piano dell'elettrodo; in queste condizioni come si è visto in precedenza si realizza un profilo di diffusione quasi emisferico (Figura 3.12a).

Per RG piccolo, cioè quando lo spessore dell'isolante è di dimensioni confrontabili con

il raggio elettrodico, si stabilisce un flusso di materia anche dalla zona superiore rispetto al piano dell' elettrodo stesso. In queste condizioni, il profilo di diffusione tende ad assumere una forma approssimativamente sferica (Figura 3.12b) e il coefficiente di trasferimento di massa risulta più elevato rispetto a quello relativo alla condizione di Figura 3.12a.

Le correnti di stato stazionario, associate a quest'ultimo tipo di geometria sono, a parità di altre condizioni, più elevate rispetto a quelle previste sulla base dell'equazione (12) di pag.21 [55,56]. Anche per queste geometrie elettrodiche esistono delle equazioni che consentono di esprimere il valore delle correnti di stato stazionario [55].

Effetti di feedback

La corrente di stato stazionario ad un microelettrodo risulta affetta dalla presenza della superficie del substrato studiato quando la distanza che separa quest'ultima dal microelettrodo è inferiore allo strato di diffusione [57].

Se il microelettrodo si trova ad una distanza dalla superficie minore di dieci volte il raggio elettrodico, si ottengono due diversi risultati a seconda del tipo di superficie e delle condizioni di lavoro cui è sottoposta la superficie stessa. Se quest'ultima è un isolante, la corrente di stato stazionario del microelettrodo diminuisce man mano che esso dal bulk della soluzione viene avvicinato alla superficie. Questo fenomeno, associato ad un impedimento della diffusione, viene chiamato di feedback negativo [43] (vedi Figura 3.13).

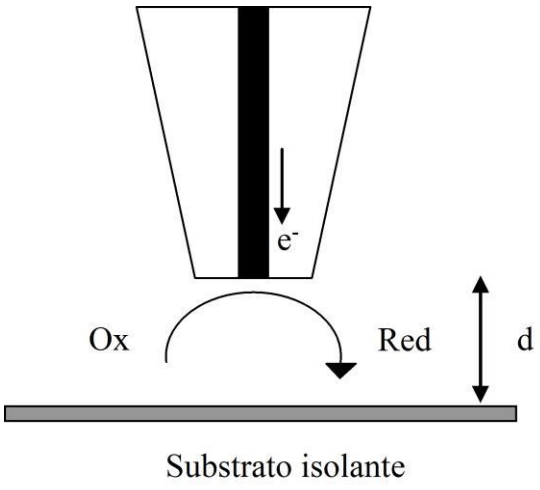


Figura 3.13: Rappresentazione schematica del feedback negativo.

Se la superficie studiata è costituita di un materiale conduttore di dimensioni relativamente più elevate della superficie del microelettrodo, o ad essa viene applicato un potenziale tale da dar luogo a processi elettrodici con la molecola probe, (vedi Figura 3.14), la corrente di stato stazionario crescerà al diminuire della distanza che separa il microelettrodo dalla superficie. In questo caso il fenomeno è detto di feedback positivo [43].

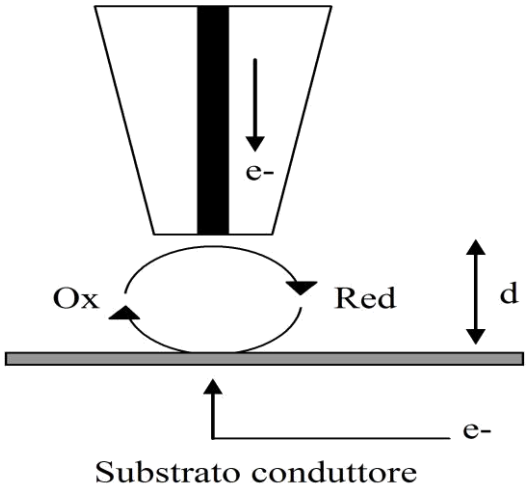


Figura 3.14: Rappresentazione schematica del feedback positivo.

Curve d'approccio

Per conoscere la posizione del microelettrodo relativamente alla superficie campione, vengono generalmente costruite delle curve corrente-distanza dette curve d'approccio [28]. Queste si ottengono riportando i valori della corrente di stato stazionario, i_M, ottenuta per differenti posizioni assunte dal microelettrodo sull'asse perpendicolare alla superficie, in funzione della distanza. Al fine di avere curve d'approccio indipendenti dal raggio elettrodico e dalla concentrazione del mediatore redox e

parametriche ad RG, i valori di corrente i_M e distanza elettrodo-substrato d, vengono normalizzati rispettivamente per la corrente $i_{L,\infty}$ registrata nel bulk della soluzione, ovvero quando il microelettrodo si trova ad una distanza sufficientemente elevata da non avvertire la presenza della superficie (cioè la corrente data dall'equazione (12)), e per il raggio elettrodico. In altri termini, le curve d´approccio non sono altro che dei diagrammi $i_M/ i_{L,\infty}$ vs *L* con:

$$L = \frac{d}{a} \qquad (22)$$

Le curve d'approccio teoriche si possono ricavare dalle equazioni differenziali già presentate nei paragrafi precedenti per ciascuna geometria elettrodica, imponendo le opportune condizioni iniziali e al contorno che caratterizzano i fenomeni di feedback. Le soluzioni delle equazioni differenziali che descrivono il flusso per i fenomeni di feedback sono estremamente complesse e in genere non vengono risolte per via analitica. Al momento, la descrizione quantitativa, in termini di corrente, dei due fenomeni di feedback è ottenuta mediante procedure di simulazione digitale [44]. Basandosi su queste procedure, sono state ricavate le equazioni analitiche approssimate (23) e (24), per un processo elettrodico veloce, reversibile e controllato solo dalla diffusione. In condizioni di feedback negativo si ha:

$$\frac{i_{SS}}{i_{L,\infty}} = \frac{1}{k_1 + \frac{k_2}{L} + k_3 e^{\frac{k_4}{L}}} \qquad (23)$$

dove k_1 , k_2 , k_3 , k_4 , sono costanti che dipendono dal parametro RG.

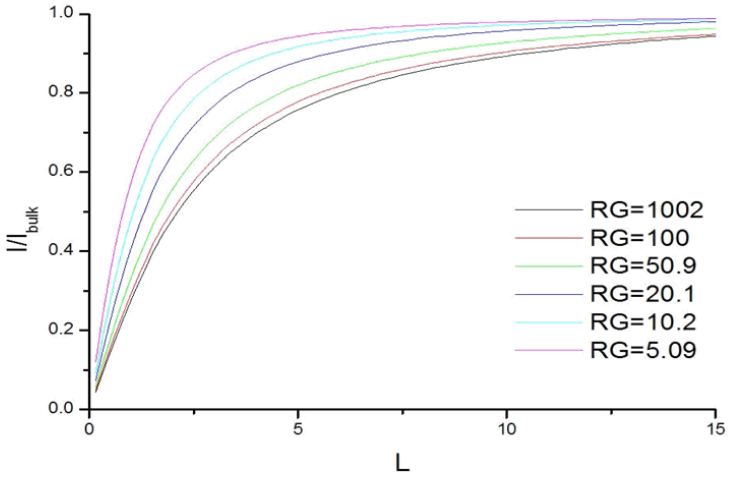


Figura 3.15: Curve d'approccio teoriche in condizioni di feedback negativo ottenute per diversi valori del parametro RG.

Dalla Figura 3.15 si osserva che per elevate distanze elettrodo-superficie studiata (L grande), il parametro RG ha relativamente poca influenza; ciò è evidente dalla relativamente bassa pendenza delle curve in corrispondenza di un dato valore di L. Per valori di L piccoli, il parametro RG influisce sensibilmente sulla pendenza della curva. In particolare, al diminuire di RG la variazione di corrente è più elevata e questo indica una maggiore sensibilità nella direzione z della sonda voltammetrica a parità di distanza dalla superficie.

In caso di feedback positivo la relazione ottenuta è la seguente:

$$\frac{i_{SS}}{i_{L,\infty}} = k_1 + \frac{k_2}{L} + k_3 e^{\frac{k_4}{L}} \qquad (24)$$

dove k_1 , k_2 , k_3 , k_4 ,sono costanti che dipendono dal parametro RG.

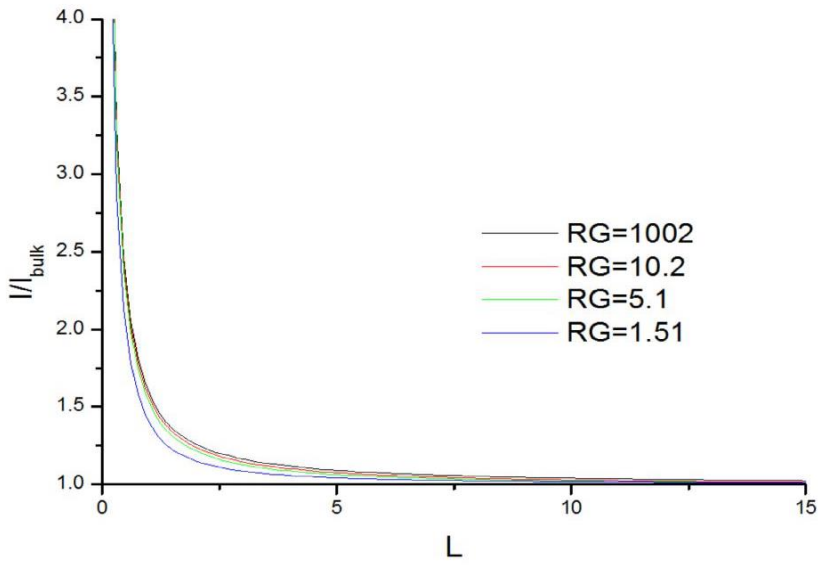


Figura 3.16: Curve d'approccio teoriche in condizioni di feedback positivo ottenute per diversi valori del parametro RG.

Le curve d'approccio risultanti hanno la forma mostrata in Figura 3.16. Come evidenzia quest'ultima figura, per fenomeni di feedback positivo, il parametro RG è relativamente poco importante nel determinare la forma della curva d 'approccio. Infatti, sia per valori di L grandi che per valori di L piccoli, l 'elettrodo lavorante risulta, rispettivamente, poco o molto sensibile indipendentemente dal valore di RG.

Le curve d'approccio sono estremamente utili dal punto di vista pratico in quanto, una volta costruite, a ciascun valore di corrente è associata una distanza elettrodo-superficie. Infatti conoscendo il raggio dell'elettrodo si può risalire alla distanza elettrodo-superficie attraverso le relazioni (23)-(24).

Inoltre la forma delle curve acquisite sperimentalmente fornisce indicazioni sulla natura del processo elettrodico sia alla superficie del microelettrodo sia a quella del substrato. Consente inoltre, attraverso il confronto con le curve teoriche, di ottenere informazioni quantitative nelle cinetiche coinvolte, sia eterogenee che omogenee.

3.7 Tecnica galvanostatica con limitazione del potenziale

In questa tecnica viene applicata una corrente costante mentre si registra la variazione del potenziale in un prefissato intervallo, tale da comprendere i processi elettrodici di interesse [26].
In Figura 3.17 mostra tipiche forma d'onda applicate all'elettrodo lavorante e relativi responsi ottenuti.

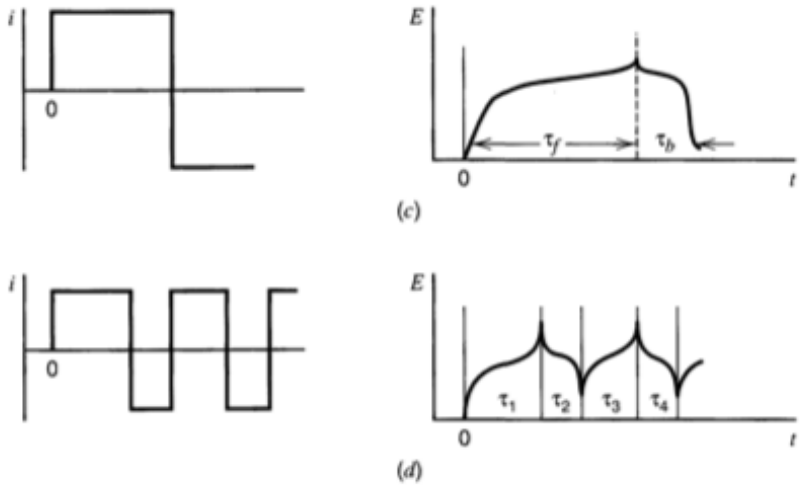


Figura 3.17: Tecniche a corrente controllata: crono potenziometria con inversione della corrente c), cronopotenziometria ciclica d).

Questa tecnica è impiegata nello studio delle performance delle batterie e consente di ottenere la carica coinvolta nei processi di carica e scarica, la capacità (Q) e l'efficienza coulombica dopo aver eseguito un certo numero di cicli di carica e scarica. Sulla base della quantità di materiale responsabile del processo di accumulo, si definisce anche una capacità teorica (Q_t). Queste caratteristiche hanno delle definizioni quantitative come riportato di seguito.
La quantità di carica (q) di carica (o scarica) è semplicemente ottenibile dalla relazione:

$$q = I x t \qquad (25)$$

dove *I* è l'intensità di corrente costante applicata, *t* è il tempo trascorso per raggiugere il limite di potenziale prefissato.

La capacità teorica di una cella elettrochimica è la quantità di carica elettrica teoricamente immagazzinata nella cella [28]; è espressa dall'equazione (26),

$$Qt = \frac{nF}{3.6\ x\ MW} \qquad (26)$$

dove *n* è il numero di elettroni scambiati per unità di formula, *F* è la costante di Faraday e *M.W.* è la massa molecolare del materiale.

Nel caso specifico, la capacità teorica di CuHCF in una ZIB, assumendo una massa molare di 310.316 $gmol^{-1}$, è uguale a 86.38 $mAhg^{-1}$ [28]. Dalla letteratura è noto che, nelle ZIB con un catodo di CuHCF, la capacità sperimentale (*Q*) è sempre inferiore a Q_t . Le differenze osservate sono dovute al metodo utilizzato nella procedura di sintesi (co-precipitazione), che fornisce una polvere con il 30% di vacanze e con molecole di H_2O presente negli interstizi della struttura cristallina. Il numero di molecole di H_2O può variare in dipendenza della temperatura e dell'umidità dell'ambiente in cui il materiale viene sintetizzato.

Quando una batteria viene sottoposta a cicli di carica e scarica subisce il fenomeno dell'invecchiamento, con perdita di capacità. Tale fenomeno può essere rappresentato in termini numerici sulla base della quantità di carica ritenuta dopo un certo numero di cicli di carica e scarica. Pertanto, la ritenzione della capacità (*RC*) della batteria può essere calcolata dalla seguente relazione [28]:

$$RC = \frac{capacità\ dell'ultimo\ ciclo\ di\ scarica}{massima\ capacità\ di\ scarica} \qquad (27)$$

Un altro parametro che dà informazioni sull'invecchiamento di una batteria è il cosiddetto "*calendar aging*". Esso rappresenta la percentuale di perdita irreversibile della capacità durante la conservazione (quindi quando la batteria non è in uso).

Infine, l'efficienza coulombica del sistema è definita come il rapporto tra la carica coinvolta nella fase di carica rispetto a quella di scarica.

4. PARTE SPERIMENTALE

4.1 Reagenti

Tutti i reagenti impiegati per le indagini elettrochimiche sono di grado analitico. KNO_3, KCl, $ZnSO_4$, $Ru(NH3)_6Cl_3$, $K_3Fe(CN)_6$, $K_2Fe(CN)_6$, sono stati forniti dalla Sigma Aldrich e dalla Carlo Erba reagenti. Il (ferrocenilmetil)trimetilammonio esafluorofosfato $[FcTMA]^+[PF6]^-$ è stato fornito dal laboratorio del professor Scarso. L'azoto, utilizzato per deaerare (quando necessario) le soluzioni elettrolitiche, è stato fornito dalla SIAD (purezza del gas 99.99%). Tutte le soluzioni acquose utilizzate sono state preparate con acqua purificate mediante il sistema Milli-Q.

4.2 Strumentazione

Le misure elettrochimiche sono state eseguite utilizzando celle elettrochimiche sia nella configurazione a tre che a due elettrodi in dipendenza del tipo di elettrodi utilizzati. La cella elettrochimica veniva posta in una gabbia di Faraday di alluminio per evitare disturbi del segnale dovuti a campi elettrici esterni. I cavi elettrici di collegamento utilizzati presentavano doppia schermatura.

Le misure voltammetriche sono state eseguite impiegando una workstation elettrochimica CH Instruments mod. 920C e 720b. La workstation CH Instruments mod. 920C veniva gestita dal software CHI versione 8.15.

I micro- nano-elettrodi, con diametri inferiori a 12.5 μm, sono stati preparati utilizzando un laser puller (P-2000, Sutterinstruments Company, Novato, CA USA.) come descritto in uno dei paragrafi successivi. I microelettrodi con diametri di 25 μm sono stati preparati con un sistema di inclusione di fibre metalliche messo a punto nel laboratorio di ricerca [58].

Per controllare i microelettrodi è stato utilizzato un microscopio ottico Wild Heerbrug.

4.3 Elettrodi di riferimento e controelettrodi

Gli elettrodi di riferimento utilizzati sono stati un elettrodo Ag/AgCl saturo di KCl, o pseudo-riferimenti costituiti da una spirale di platino (prPt) o da una lamina di Zn (prZn)

4.4 Preparazione dei microelettrodi a disco

I micro elettrodi a disco di Pt di 12.5 μm di raggio venivano preparati impiegando la seguente procedura:
In un capillare di vetro lungo circa 20 cm si inserisce, facendolo sporgere da un'estremità, un filo di Pt di raggio pari a 12.5 μm. Si procede alla fusione di questa estremità andando ad inglobare il filo metallico nel vetro.
Per creare il contatto elettrico con il circuito esterno si introducono dalla estremità opposta un filo di rame e delle scaglie di indio metallico. Il contatto si realizza fondendo l'indio che andrà a "saldare" il filo di Pt con il filo di Cu.
L'estremità contenente la fibra di platino inclusa nel capillare viene levigata con carta smeriglio in modo da esporre un micro disco di platino. La superficie elettrodica viene quindi pulita meccanicamente impiegando in successione, carte smeriglio di granulometria via via decrescente e polvere di allumina di dimensioni variabili tra 5 e 0.5 μm.

4.5 Preparazione dei microelettrodi mediante laser puller

La preparazione dei microelettrodi mediante laser puller è stata eseguita utilizzando la procedura sotto indicata:
In un capillare di quarzo, 0.5 mm I.D., di 15 cm è stata inserita una microfibra metallica di Pt con un diametro di 25 μm e lunga circa 2 cm. Il filo metallico è stato posizionato al centro del capillare.
Il capillare viene quindi fissato al laser puller mediante i due morsetti, avendo cura di

posizionarlo in modo che la parte contenente il filo metallico sia fissato in corrispondenza della finestra dove incide il raggio laser. (Figura 4.1)
Si rimuove preventivamente l'aria contenuta nel capillare per evitare la formazione di bolle durante la chiusura collegando gli estremi del capillare ad una pompa meccanica tramite dei tubicini di Teflon.

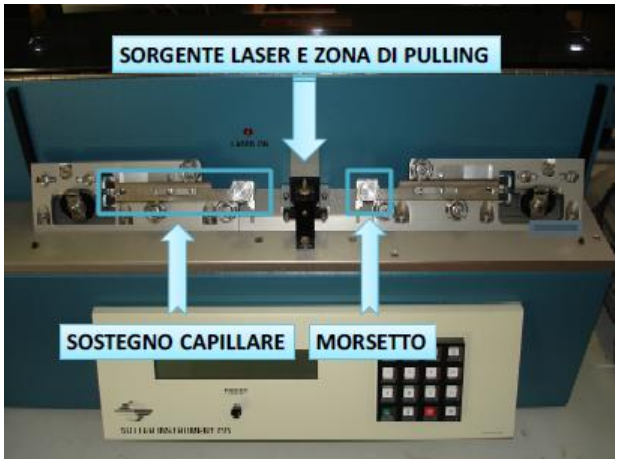


Figura 4.1: Laser puller.

La procedura di costruzione dei micro-elettrodi comprende l'inclusione del metallo nel vetro. Queste operazioni vengono condotte mediante un accurato controllo dei parametri del puller quali la temperatura, e la velocità di pulling. I parametri sopracitati dipendono dalla tipologia del vetro utilizzato e dal metallo che compone il filo.
L'inclusione del filo metallico nel capillare di vetro avviene mediante cicli di riscaldamento alternati a cicli di raffreddamento. Gli elettrodi utilizzati in questa tesi venivano preparati utilizzando cicli di riscaldamento di 40 s, cui seguiva un ciclo di raffreddamento di 20 s.
I parametri utilizzati per le fasi di chiusura sono riportati in Tabella 4.

Tabella 4.1: Parametri di chiusura per i microelettrodi di platino.

Inclusione	
parametri	platino
HEAT	865
FILAMENT	5
VELOCITY	150
DELAY	120
PULL	0

Alla fase di pulling segue la pulizia meccanica della superficie elettrodica. Per gli elettrodi di dimensioni fino a pochi micron, la procedura impiegata era identica a quella impiegata per i microelettrodi, descritta nel paragrafo precedente. Per elettrodi di dimensioni sub-micrometriche, la pulizia meccanica veniva eseguita utilizzando una lappatrice assemblata “in laboratorio” (vedi Figura 4.2). L’elettrodo, montato su un apposito supporto, è stato avvicinato al piano rotante mediante un posizionatore micrometrico (con risoluzione 1 μm). Sul piano rotante venivano applicate carte abrasive di granulometria differente.

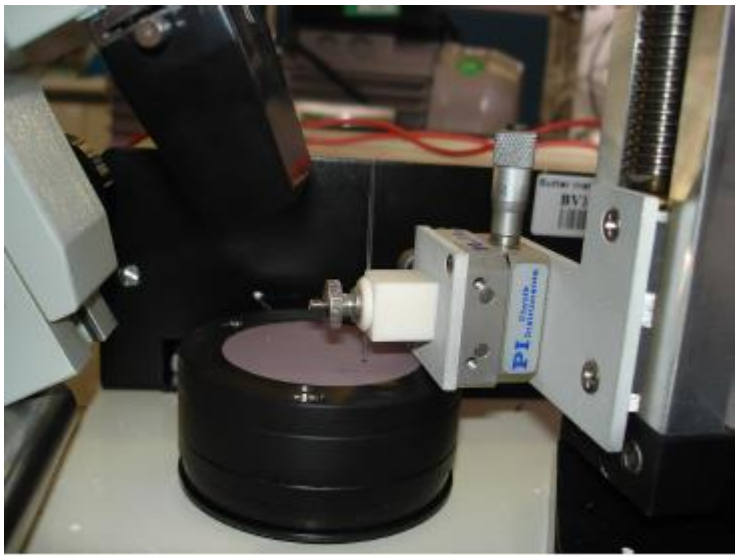


Figura 4.2: Lappatrice utilizzata e microposizionatore.

Se necessario dopo la levigatura, per eliminare residui di possibili polveri ancora presenti sulla superficie elettrodica, è stato necessario immergere l'elettrodo in bagno ad ultrasuoni.

4.6 Caratterizzazione dei microelettrodi di platino

La determinazione del raggio elettrodico dei microelettrodi a disco di platino è stata effettuata misurando la corrente di stato stazionario in una soluzione contenente 1mM $[Ru(NH_3)_6]Cl_3$ che dà luogo al seguente processo elettrodico:

$$[Ru(NH_3)_6]^{3+} + e^- \rightarrow [Ru(NH_3)_6]^{2+}$$

E utilizzando l'equazione (12) si è risaliti al raggio elettrodico.

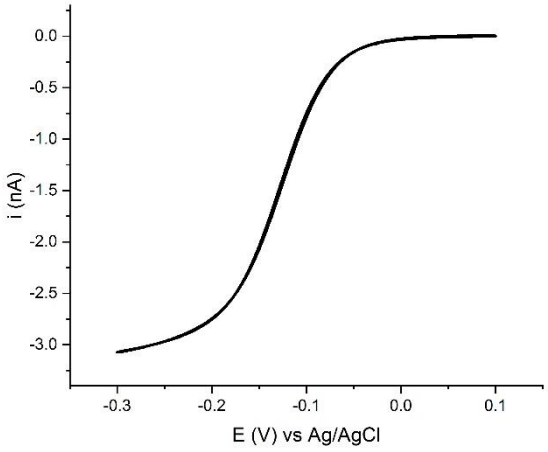


Figura 4.3: Voltammogramma registrato nella soluzione contenente 1mM $[Ru(NH_3)_6]Cl_3$ e 0.1 M KCl a $v = 5\ mV\ s^{-1}$.

4.7 Sintesi del materiale attivo CuHCF e preparazione dello slurry

La polvere di CuHCF è stata sintetizzata utilizzando un metodo di co-precipitazione riportato in letteratura [28]. In un becker contenente 60 ml di H_2O venivano aggiunte simultaneamente goccia a goccia due soluzioni di $Cu(NO)_3*3H_2O$ 0.1 M (120 ml) e 0.05M $K_3Fe(CN)_6$ (120 ml) sotto vigorosa agitazione. Si ha l'immediata formazione di un precipitato marrone. Dopo sonicazione per 30' si lasciava decantare la sospensione per una notte. Il precipitato veniva filtrato mediante centrifugazione e lavato inizialmente con una soluzione contenente 1 M KNO_3 e 10 mM HNO_3 e successivamente ripetutamente con H_2O, asciugato a 70 °C e pestato in un mortaio, la polvere risultante è visibile in Figura 4.4A .

Per preparare gli elettrodi con depositato CuHCF, uno slurry contenente 80 % w/w CuHCF, 9 % w/w carbone amorfo (Timcal Super P C60), 9 % w/w di una soluzione 25 mg mL^{-1} di polivinilidene fluoruro (PVDF) in N-metil-2-pirrolidone (Solef S5130, Solvay), 2 % w/w grafite (Timcal SFG6) venivano mescolati e dispersi usando un agitatore magnetico e un vortex-mixer. Si prelevava lo slurry formato e per drop-casting si depositava sulla superficie dei GCE. L'elettrodo veniva posto in stufa a 105 °C sotto vuoto ad asciugare per 2 ore. Una immagine degli elettrodi così preparati è visibile in Figura 4.4B e C.

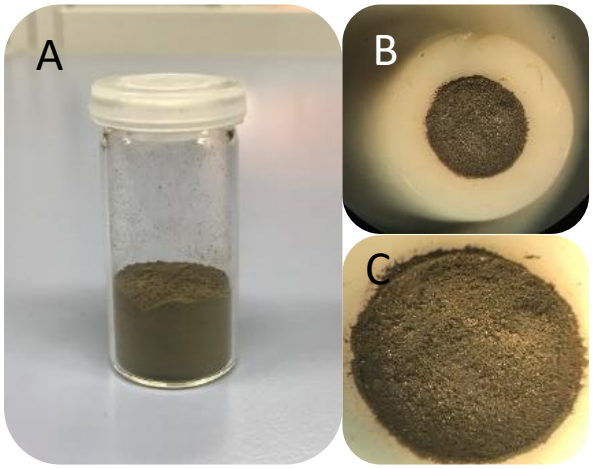


Figura 4.4: Polvere di CuHCF alla fine della procedura di sintesi (A), elettrodo con depositato lo slurry di CuHCF (B) e ingrandimento della zona del deposito (C).

5. RISULTATI E DISCUSSIONI

Considerazioni generali relative alle misure presentate in questo capitolo

Lo slurry, costituito da CuHCF, carbone amorfo, soluzione di polivinilidene in N-metil-2-pirrolidone e grafite (vedi dettagli nella parte sperimentale) viene, generalmente, pennellato su substrati costituiti da maglie di grafite, caratterizzate da elevata porosità [59]. Con questa procedura, fatto evaporare il solvente, rimane sui substrati un film del composito altamente poroso, sufficientemente conduttore, tale da poter essere impiegato quale catodo nelle batterie a ioni Zn^{2+}. Questa procedura viene, normalmente impiegata anche per preparare elettrodi lavoranti, per la caratterizzazione elettrochimica di questi materiali.
In questo lavoro di tesi, i substrati impiegati per formare il film di materiale attivo, erano costituiti da classici elettrodi lisci a disco di grafite vetrosa (GCE). Questa diversa strategia di preparazione del materiale attivo era dettata dalla necessità di utilizzare substrati che potessero essere usati, oltre che per misure voltammetriche e galvanostatiche, anche per eseguire misure mediante microscopia elettrochimica a scansione (SECM). Infatti, i substrati porosi, caratterizzati da elevata rugosità, quali sono quelli impiegati in batterie reali, si prestano poco per eseguire misure in cui viene utilizzata una tecnica a elevata risoluzione spaziale come la SECM. Per verificare che la diversa modalità di deposizione e generazione del deposito di CuHCF, non influisse anche sui relativi responsi elettrochimici, preliminarmente, è stato eseguito uno studio di caratterizzazione di GCE (3 e 5 mm di diametro) modificati con diverse quantità di CuHCF (GCE-CuHFC), impiegando tecniche potenziodinamiche e galvanostatiche.

5.1 Comportamento voltammetrico del sistema CuHCF

Misure poteziodinamiche per la caratterizzazione del deposito di CuHFC sono state condotte in un intervallo di potenziale compreso tra 0.2 e 1.2 V vs prPt, intervallo nel quale ha luogo il processo elettrodico del sistema $[Fe^{III}(CN)_6]^{3-}$ /$[Fe^{II}(CN)_6]^{2-}$. La prima scansione di potenziale veniva eseguita partendo dall' open circuit potential (ocp), determinato di volta in volta, in una soluzione acquosa contenente 20 mM $ZnSO_4$, utilizzato, quale elettrolita di base, nella maggior parte delle indagini condotte in questa tesi. In questi esperimenti, veniva misurata la variazione del potenziale (*E*) nel tempo (*t*), fino ad avere valori costanti entro 1 – 2%. Tipici responsi *E vs. t* ottenuti utilizzando elettrodi di CuHCF preparati con lo stesso materiale, ma aventi masse attive e film di spessori diversi, sono riportati in Figura 5.1.

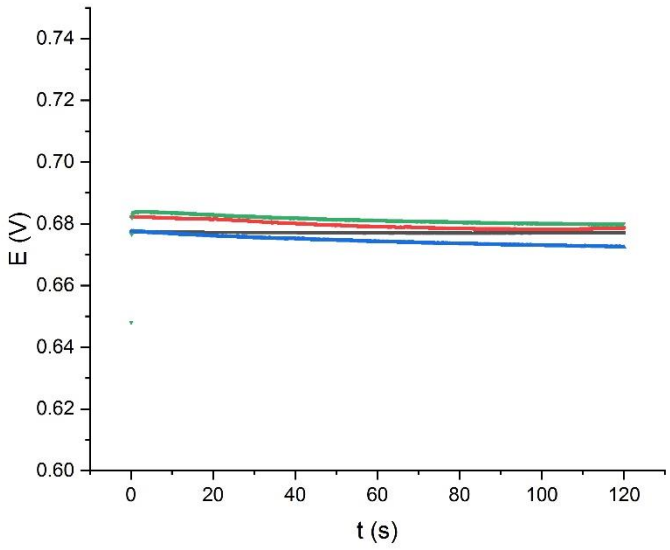


Figura 5.1: Andamenti dell'open circuit potential per diversi elettrodi.

Dalla figura si osserva che, in tutti i casi, il potenziale si colloca rapidamente a un valore iniziale di circa 0.68 V e rimane essenzialmente costante (entro il 1%) per l'intera durata di acquisizione del responso. i valori di ocp venivano determinati a *t* =120 s e fornivano un valor medio di 0.678 ± 0.007 V. Dal valore di ocp venivano quindi eseguiti cicli voltammetrici a velocità di scansione variabili tra 0.1 e 20 mV s^{-1} fino ad ottenere voltammogrammi stazionari. Il numero di cicli necessari per raggiungere quest' ultima condizione dipendeva, in certa misura, dallo spessore del film di CuHCF (e conseguentemente dalla quantità di materiale depositato), dalla uniformità del deposito prodotto sull'elettrodo a disco, dalle dimensioni del disco stesso. Con gli elettrodi e le quantità di materiale qui utilizzati, una condizione di stazionarietà si raggiungeva dopo un numero di cicli variabili tra 4 e 20. Un tipico voltammogramma ciclico registrato dopo 10 cicli, seguendo lo schema sopra definito, è mostrato in Figura 5.2, mentre nell'inserto è mostrato il primo ciclo ottenuto partendo dall'ocp. La forma generale del voltammogramma è quella aspettata per processi che coinvolgono reazioni redox in fase solida associati a intercalazione di ioni presenti in soluzione, ed è consistente con quanto riportato in letteratura per composti analoghi derivati dal blu di prussia [60].

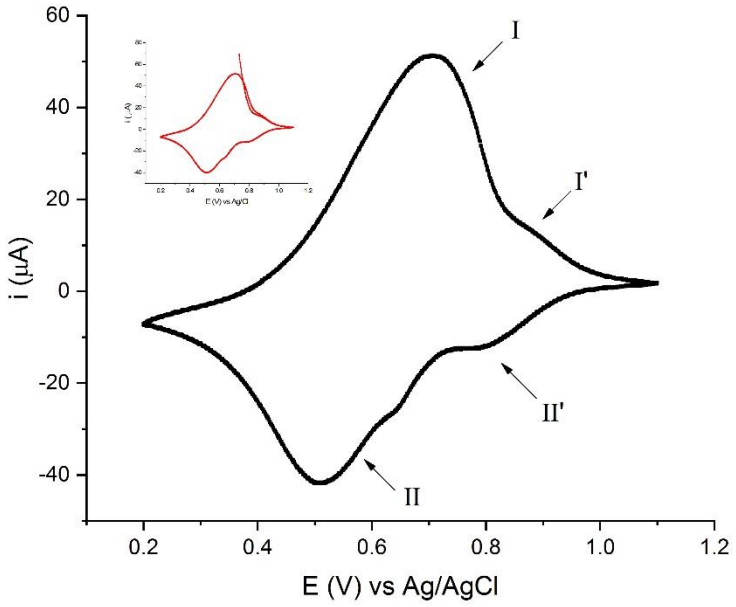


Figura 5.2: Voltammogramma ciclico registrato con GCE di raggio 2.5 mm ricoperto di CuHCF. Velocità di scansione 0.2 mV s^{-1}.

Il voltammogramma, in particolare, mostra due coppie di picchi sia in scansione anodica (I,I') sia in quella catodica (II', II); questo comportamento è in accordo con quanto riportato in letteratura per film di CuHCF depositati su maglie di grafite e in soluzioni contenenti ZnSO4, quale elettrolita [60]. Pertanto, in accordo con il processo elettrodico riportato in precedenza, i picchi (I-II) sono da attribuire al sistema redox $[Fe(CN)_6]^{3-}/Fe(CN)_6]^{2-}$; mentre i picchi (I'-II') sono da assegnare alla de-intercalazione/intercalazione di Zn^{2+} nella struttura del CuHCF. Il processo elettrodico complessivo, all'elettrodo modificato con CuHCF considerando la formula nominale $KCuFe^{III}(CN)_6$, [59] è la seguente:

$$KCuFe^{III}(CN)_6 + xZn^{2+} + 2x\ e^- \leftrightarrow Zn_xKCu[Fe^{III}(CN)_6]_{1-2x}[Fe^{II}(CN)_6]_2 \quad (28)$$

È da osservare inoltre che nelle condizioni operative di una batteria al secondo elettrodo che serve per chiudere il circuito, ha luogo la seguente reazione:

$$x\ Zn \leftrightarrow x\ Zn^{2+} + 2x\ e^- \quad (29)$$

Il processo di intercalazione nella struttura cristallina di CuHCF comporta che due atomi di Fe^{III} a basso spin vengano simultaneamente convertiti in due atomi Fe^{II} a basso spin [28]. Il processo di carica e scarica della della struttura di CuHCF corrispondono al ramo catodico e anodico, rispettivamente, del voltammogramma mostrato in Figura 5.2; in Figura 5.3 è mostrato in modo schematico il processo reversibile di intercalazione/de-intercalazione di ioni Zn^{2+}.

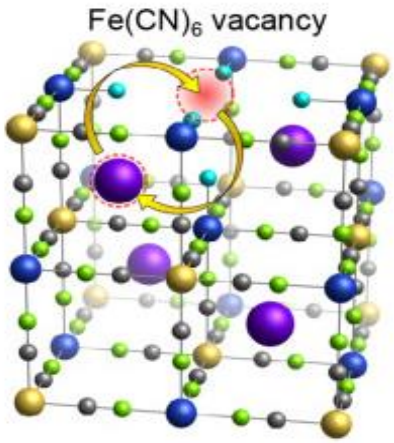


Figura 5.23: Schema del processo di intercalazione/de-intercalazione di Zn2+ nella struttura cristallina di CuHFC. Dal [61].

E' da osservare che, il quadro voltammetrico sopra descritto è valido per soluzioni elettrolitiche contenenti ioni Zn^{2+}. Elettroliti aventi cationi diversi da quest'ultimo, possono dare luogo a responsi anche più complessi, in dipendenza della carica e dimensioni degli ioni solvatati stessi [63].

Un altro aspetto da considerare per stabilire le caratteristiche dei responsi voltammetrici è la velocità di scansione. Infatti, la componente attiva del materiale essendo depositata come film solido sulla superficie elettrodica, effetti legati alle cadute ohmiche, possono cambiare in modo anche drammatico la forma dei voltammogrammi. Questo aspetto è stato studiato, eseguendo misure voltammetriche a diverse velocità di scansione variabili tra 0.1 e 20 mV s^{-1}. Per velocità di scansioni fino a 0.5 mVs^{-1} si ottenevano voltammogrammi simili a quelli mostrati in Figura 5.2 per velocità di scansione superiori (soprattutto nell'intervallo 2-20 mV s^{-1}), i voltammogrammi diventavano molto più irriproducibili e sdraiati (Fig. 5.4), causando un allargamento della differenza tra il potenziale di picco anodico e catodico (ΔEp) del sistema $[Fe(CN)_6]^{3-}/Fe(CN)_6]^{2-}$, mentre era del tutto assente o, probabilmente oscurato dalla corrente di fondo, il processo legato all'intercalazione/de-intercalazione degli ioni Zn^{2+} (come mostrato in Figura 5.3). In Tabella 5.1, a titolo di esempio, sono riportati i valori dei potenziali di picco anodico (E_{PA}) e catodico (E_{PC}) e la loro differenza (ΔE_p)

ottenuti alle diverse velocità di scansione, con un elettrodo CGE (GCE, 2.5 mm di raggio), ricoperto con 0.13 mg di CuHCF.

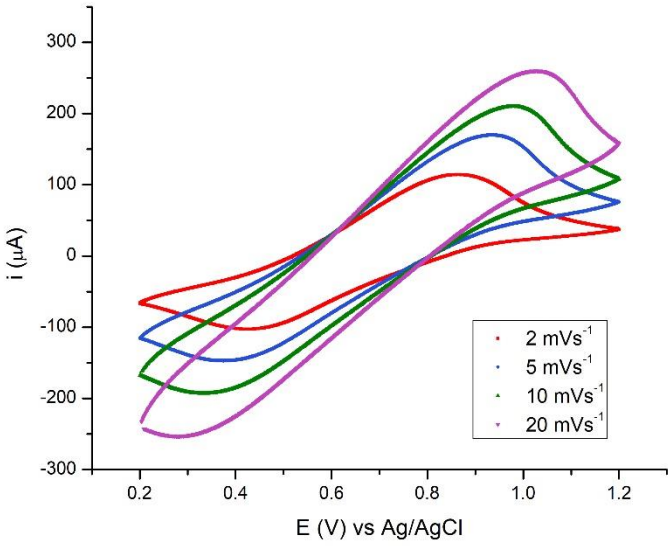


Figura 5.4: CV registrati a v come indicato in figura con un GCE modificato con CuHCF.

In Tabella sono riportati tipici valori di potenziale anodico *(E_{PA})* e catodico (E_{PC}) e la loro differenza (ΔE_p) ottenuti alle diverse velocità di scansione.

Tabella 5-1: Valori di potenziale di picco e ΔE_p per diverse velocità di scansione

v (mVs^{-1})	E_{PA} (V)	E_{PC} (V)	ΔE_p (mV)
0.2	0.507	0.707	200
2	0.864	0.425	439
5	0.934	0.362	572
10	0.976	0.327	649
20	1.03	0.273	757

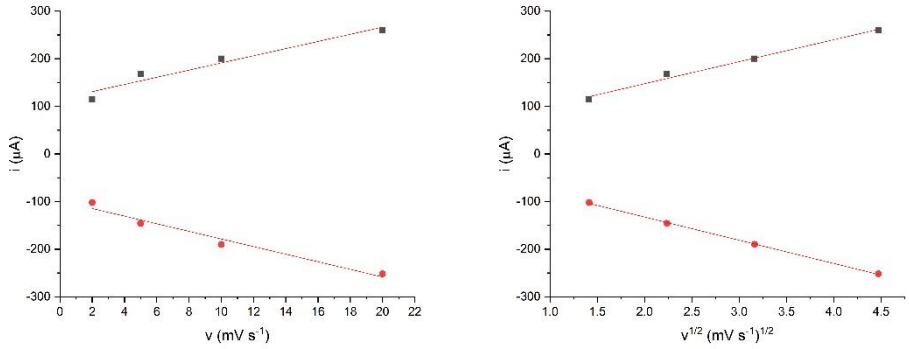


Figura 5.5: andamento della corrente di picco anodico e catodico in funzione di v e di $v^{1/2}$.

L'analisi di *I vs.* sia *v* che $v^{1/2}$ forniva in entrambi i casi andamenti sufficientemente lineari (R^2 di 0.944 e 0.988, per le correnti anodiche, e di 0.969 e 0.999, per le correnti catodiche, rispettivamente) come mostrato in Figura 5.5. Questi dati suggeriscono un controllo misto di superficie e diffusivo, quest'ultimo verosimilmente legato al trasporto di Zn^{2+} in soluzione [63,64].

Sulla base di questi risultati, al fine di ottenere responsi sufficientemente riproducibili e poco affetti da cadute ohmiche, la registrazione dei voltammogrammi veniva condotta a velocità di scansione di 0.1 o 0.2 mVs^{-1}. Quest'ultima velocità consentiva di dimezzare i tempi di esecuzione di un singolo ciclo voltammetrico (circa 167 min contro 334 min).

I voltammogrammi ciclici registrati in condizione stazionarie venivano impiegati per stabilire la massa realmente presente sulla superficie elettrodica. Tale valutazione era basata sulla carica (*q*) associata al processo di ossidazione o riduzione e utilizzando la legge di Faraday (equazione 18). In Tabella 5.2 sono riportati i valori di carica e relativa massa (m) di CuHCF depositate su elettrodi con i quali successivamente sono state eseguite le misure galvanostatiche.

Tabella 5.2: Valori di carica e massa di materiale depositato su GCE di raggio diverso.

Raggio del GCE (mm)	*q* (mC)	m (mg)	i (μA)
2.5 (1)	71.4	0.33	25
2.5 (2)	49.7	0.16	13.4
2.5 (3)	49.7	0.16	13.4
2.5 (4)	49.7	0.16	13.4
1.5	53	0.17	13.5

5.2 Curve galvanostatiche di carica e scarica

Come descritto brevemente nella sezione 3.7, queste misure vengono condotte applicando una corrente costante e, conseguentemente, viene registrato un segnale variabile di potenziale in un determinato e prefissato intervallo. Questa tecnica è stata usata per determinare alcuni parametri che caratterizzano una batteria, in particolare la capacità specifica (reale), *Q* (mA h g^{-1}), l'efficienza coulombica, *EQ%* e la ritenzione di capacità (*RQ*).

I valori delle correnti costanti da applicare all'elettrodo di lavoro erano definiti sulla base della massa di fase attiva presente sull'elettrodo (cioè di CuHCF), e della velocità di carica e scarica del materiale elettrodico.

Nel caso specifico, l'intervallo di potenziale entro cui venivano eseguiti i cicli di carica e scarica era compreso tra 0.2 e 1.1 V. Sapendo che la *Q* teorica per il CuHCF anidro è di 84 mA h g^{-1} [18c] (vedi parte teorica, pag. 41), la corrente (i_t) necessaria per la completa scarica (ovvero carica) del materiale depositato sugli elettrodi impiegati (Tabella 5.2) corrisponde ai valori inclusi nella medesima tabella, quarta colonna. Tuttavia, al fine di verificare l'effetto della *C-rate (*cioè la velocità di scarica*)*, curve galvanostatiche sono state anche ottenute a correnti (i_{ap}) maggiori del valore teorico. Nelle Figure 5.6 e 5.7A sono mostrate tipiche curve galvanostatiche ottenute applicando diversi valori di i_{ap} e per un numero di cicli sufficientemente elevato per poter definire la stabilità del materiale elettrodico nel tempo. Negli inserti, sono mostrati,

in dettaglio, le forme degli andamenti *E vs. t* per un singolo ciclo di carica e scarica. In Tabella 5.3 sono riportati i valori di i_{ap}, Q_{exp} media per ogni GCE-CuHCF, i relativi *C-rate*, il tempo di scarica (t_{sc}) (o carica) per ogni singolo ciclo, e il numero complessivo di cicli (di scarica) (*N*) effettuati.

Dalle figure e dai dati riportati in Tabella 5.3, si evince che, come aspettato, il tempo richiesto per un singolo ciclo di carica dipende dalla corrente applicata e dalla quantità di CuHCF presente sulla superficie elettrodica. Inoltre, $Q_{exp,media}$ generalmente diminuisce all'aumentare della *C-rate*, in misura tanto più elevata quanto maggiore è I_{ap} rispetto al valore teorico I_t (vedi Tabella 5.2). E' da osservare che, anche per il caso dell'elettrodo 2.5 (1), per il quale è stata impiegato un valore di corrente costante vicino a quello teorico previsto per ottenere un valore ottimale di *Q*, il valore $Q_{exp,media}$ è risultato di 63 mA h g^{-1}, inferiore a quello teorico. Il valore sperimentale qui ottenuto è, tuttavia, in linea con quanto riportato in letteratura per batterie con catodi a base di CuHFC [18c]. La differenza tra valori teorici aspettati e sperimentalmente ottenuti è stata attribuita all'incertezza del numero di molecole di H_2O presenti nella struttura cristallina di CuHCF, e quindi sulla massa molecolare impiegata per il calcolo della *Q* teorica (vedi sezione 3.7).

Tabella 5.3:Valori caratteristici delle misure galvanostatiche per i vari elettrodi

elettrodo	i_{ap}	Q_{exp} *media (± 4) mA h* g^{-1}	C-rate	t_{sc} (s)	N
2.5 (2)	0.2 mA	40	80C	45	50
2.5 (3)	50 µA	45	6.7C	530	24
2.5(4)	30 µA	49	4.1C	900	14
2.5 (1)	25 µA	63	1.1C	3300	16

Per dare una visione completa di quanto ottenuto dai risultati sperimentali dai vari CGE-CuHCF impiegati, in Figura 5.7, che si riferisce ai risultati ottenuti per l'elettrodo 2.5(1), oltre alle curve galvonostatiche (Fig. 5.7A-B), sono mostrati i diagrammi

potenziale contro la capacità specifica sperimentale, Q_{exp} (Fig. 5.7C-D) e l'andamento di Q_{exp} in funzione del numero di cicli (Fig. 5.7E). Da quest'ultime figure, si può verificare che a 1.1 *C-rate* sono necessari quasi 3600 *s* (sia per la scarica che per la carica), e che Q_{exp} è essenzialmente costante, almeno per tutto il tempo impiegato. Infatti, al 16° ciclo, la carica ritenuta corrisponde al 98% rispetto a Q_{exp} *media*. Un'altra osservazione che può essere fatta dai dati mostrati in Figura 5.7E, è la crescita inziale di Q_{exp}, che può essere attribuita alla decomposizione dell'acqua residua assorbita negli interstizi di maggiori dimensioni, presenti nel materiale, durante l'esecuzione dei cicli galvanostatici.

Uno studio completo, simile a quello descritto sopra, eseguito con l'elettrodo 2.5(3), a cui è stata applicata I_{ap} = 50 μA per 149 cicli (circa 55 h), ha evidenziato che la carica ritenuta alla fine del 149° ciclo, corrispondeva a circa il 92% del valore iniziale.

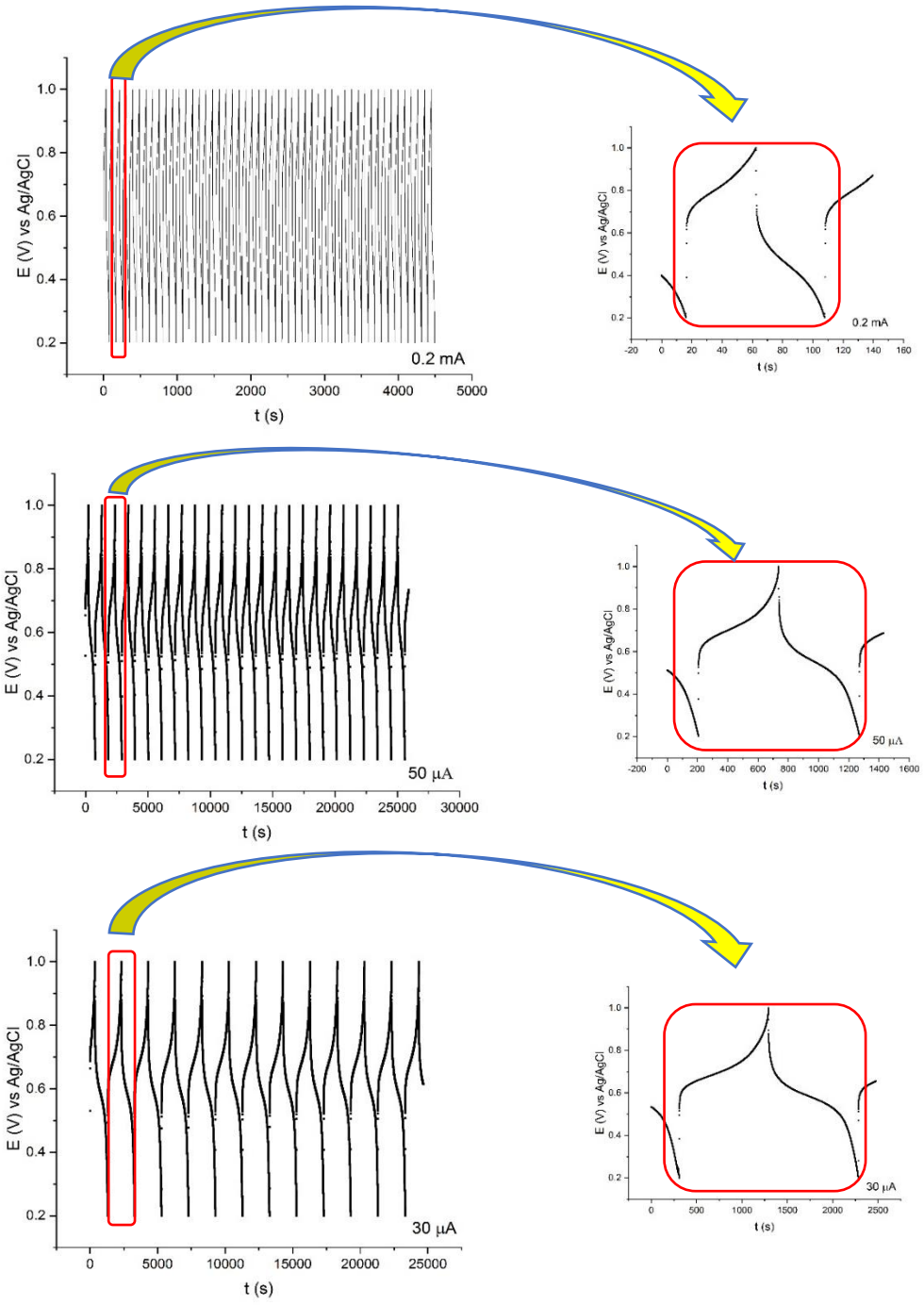


Figura 5.6: Profili galvanostatici ottenuti per varie intensità di corrente come indicato in figura.

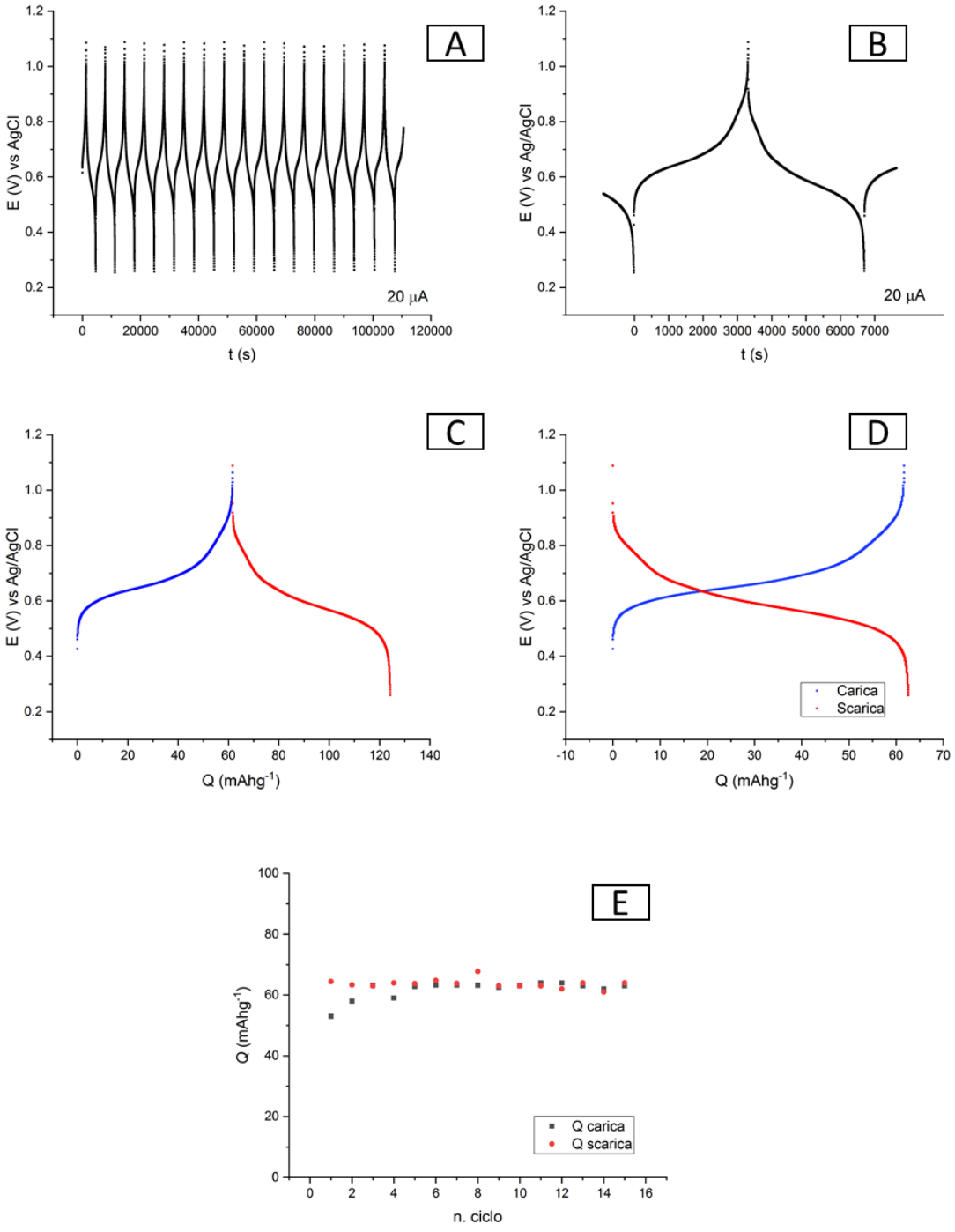


Figura 5.7: Profilo galvanostatico per una corrente applicata di 20 µA (A); Dettaglio di un singolo ciclo completo scarica-carica; Andamento del potenziale in funzione della capacita specifica (C,D); Valori di capacità specifica per numero di cicli (E).

Per quanto riguarda l'efficienza coulombica, a parte i primi cicli, in tutti i casi esaminati, roisultava essere di 97 (± 2)% anche dopo aver ripetuto il ciclo di carica e scarica per un numero di volte superiore a 100.

I risultati sopra descritti risultano, in generale, congruenti con quanto riportato in letteratura [18] e indicano che CuHCF risulta stabile, fornisce risultati soddisfacenti in termini di capacità specifica, e quindi, potenzialmente, idoneo per essere utilizzato quale materiale catodico per batterie stazionarie di CuHCF/Zn. Tuttavia, l'uso di questi materiali in batterie "pilota", fatte funzionare per un numero di cicli molto più elevato, rispetto a quelli sopra utilizzati, o a più elevate *C-rate*, hanno dimostrato una perdita consistente di capacità specifica [25]. Per spiegare i motivi di perdita di tale fenomeno da parte del sistema CuHCF in soluzioni di Zn^{2+}, è stato ipotizzato [18b], e recentemente anche supportato da misure di microscopia elettronica [25], che il rame all'interno della struttura cristallina venga sostituito irreversibilmente dallo zinco. Il rame può essere rilasciato in soluzione, ma anche ritenuto nella stessa struttura cristallina. Poiché i fenomeni coinvolti hanno luogo all'interfase del deposito CuHCF e la soluzione elettrolitica, nella sezione che segue sarà descritto uno studio SECM e voltammetrico per chiarire i meccanismi relativi alla cinetica di rilascio di Cu^{2+} e per la determinazione quantitativa dello ione stesso all'interfase deposito CuHCF / soluzione.

5.3 Studio SECM e voltammetrico dei film di CuHCF

In questa sezione vengono illustrati i risultati ottenuti nelle indagini voltammetriche e SECM relativi al sistema $Cu^{2+}/Cu^{+}/Cu^{0}$, specie che, plausibilmente, possono essere coinvolte nella fase dell'eventuale rilascio di rame dal deposito CuHCF. E' noto infatti che la chimica e l'elettrochimica delle specie $Cu^{2+}/Cu^{+}/Cu^{0}$ in soluzioni acquose dipendono fortemente dalla composizione del mezzo e in modo particolare dalla presenza di ioni Cl^{-}, che possono stabilizzare la forma intermedia Cu^{+}. Lo studio è stato condotto in una cella elettrochimica nella configurazione a due elettrodi, utilizzando un microelettrodo a disco di platino (12.5 μm di raggio) sia quale elettrodo lavorante (nelle misure voltammetriche), che sonda SECM; un filo di platino fungeva da pseudoriferimento/controelettrodo. Le misure sono state condotte in una soluzione acquosa aerata contenente 50 mM di $ZnSO_4$.

5.3.1 Comportamento voltammetrico del sistema $CuCl_2$

Uno studio voltammetrico preliminare riguardante il sistema $Cu^{2+}/Cu^{+}/Cu^{0}$, è stato eseguito nel bulk della soluzione. Lo studio era rivolto alla determinazione della stabilità e dei potenziali delle diverse coppie redox coinvolte nel sistema stesso, in presenza di quantità limitate di ioni Cl^-, che possono essere presenti in una soluzione quali contaminanti o derivanti dal rilascio di elettrodi di riferimento come ad esempio ad Ag/AgCl [65]. Comunque, per avere quantità controllate di Cl^-, il sale di rame utilizzato per ottenere le soluzioni è stato $CuCl_2$.
In Figura 5.8 è mostrato un tipico voltammogramma ciclico eseguito a 10 mV s^{-1} contenente 0.45 mM di $CuCl_2$.

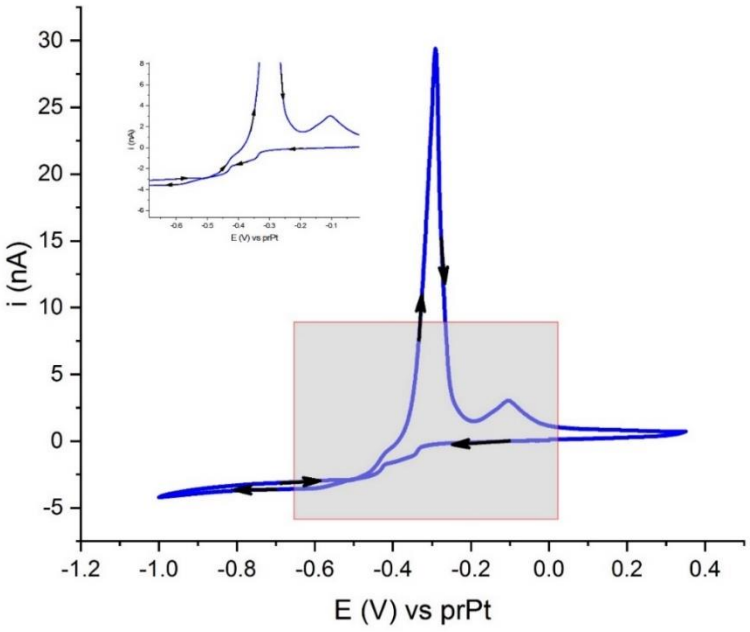


Figura 5.8: Tipico voltammogramma registrato con un microelettrodo di raggio pari a 12.5 µm in una soluzione contenente 0.45 mM $CuCl_2$ a 10 mVs^{-1}.

La scansione inizia da +0.4 V, un potenziale a cui non si ha la riduzione di Cu^{2+};

procede in direzione catodica fino ad -1 V, al quale la riduzione di Cu^{2+} decorre completamente. La scansione viene quindi invertita in direzione anodica per ritornare al potenziale iniziale. Il voltammogramma registrato ha la forma tipica aspettata per la riduzione e ridissoluzione di ioni metallici a microelettrodi in cui prevalgono fenomeni di trasporto di massa di tipo radiale [65-67]. In particolare, durante la scansione di andata, la corrente è essenzialmente coincidente con quella di fondo, registrata in assenza di $CuCl_2$. A potenziali più negativi si osservano tre onde sigmoidali, le prime due dovute alla riduzione di Cu^{2+} in due stadi:

$$Cu^{2+} + e^- \rightleftarrows Cu^+$$
$$Cu^+ + e^- \rightleftarrows Cu^0$$

la terza onda, in parte sovrapposta alla seconda, è dovuta alla riduzione di O_2 (la soluzione è satura di aria), ad H_2O.

La stabilizzazione di Cu^+, dovuta allo ione Cl^-, è solo parziale, in quanto la formazione del complesso stabile $CuCl_2^-$, richiederebbe rapporti di concentrazioni di Cl^-/Cu^{2+} molto più elevati [65,68].

Il coinvolgimento di O_2 nella zona di potenziale compreso tra -0.5 e -0.6 V, è stato verificato eseguendo misure nel solo elettrolita, in assenza di $CuCl_2$, dopo aver fatto gorgogliare azoto nella soluzione, per tempi diversi. Infatti, come mostrato in Figura 5.9, nella soluzione aerata appare un picco di riduzione piuttosto largo (curva nera), che diminuisce all'aumentare del tempo di de-areazione con azoto (curve rossa e blu).

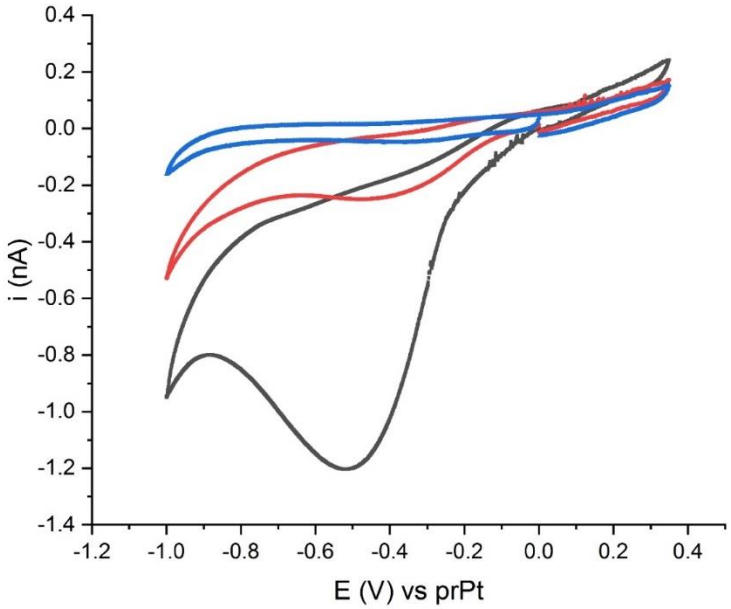


Figura 5.9: Voltammogrammi ciclici registrati nella soluzione contenente 20 mM $ZnSO_4$ a diversi tempi di de-areazione.

Ritornando al voltammogramma di Figura 5.8, nella scansione di ritorno si osserva un loop di corrente, tipico di fenomeni di nucleazione e crescita di un deposito metallico sulla superficie elettrodica [65,67]. A potenziali maggiori (meno negativi) si ottiene un primo picco di stripping, legato all'ossidazione del rame metallico, depositato sulla superficie elettrodica, a Cu^{2+} (anche attraverso la reazione di dismutazione 2 Cu^{+} = Cu^{2+} + Cu°, alla superficie dell'elettrodo), seguito da un picco di stripping d'intensità minore, attribuito all'ossidazione di Cu_2O, formato sulla superficie elettrodica, a Cu^{2+} [68,69].

E' da osservare anche che, nella finestra di potenziali negativi esplorata, non è presente nessun processo legato alla riduzione dello ione Zn^{2+}, congruente con la circostanza che la sua riduzione ha luogo a potenziali molto negativi [42] e, in soluzioni acquose, osservabile solo con elettrodi per i quali la reazione di evoluzione di idrogeno è affetta da elevata sovratensione (ad esempio, con mercurio o grafite vetrosa). Con elettrodi di platino, già a -1 V vs. PrPt comincia a decorrere il processo di riduzione dell'acqua (vedi Figura 5.9), che comunque maschererebbe la riduzione di Zn^{2+}.

L'effetto della concentrazione di $CuCl_2$ sui responsi voltammetrici è stato studiato per ricavare curve di calibrazione, che sono state successivamente utilizzate nello studio SECM per determinare la quantità di Cu^{2+} rilasciata dal CuHCF. Le misure sono state condotte in due diverse modalità.

Nella prima, veniva utilizzata la voltammetria ciclica a 10 mV s^{-1}, esplorando lo stesso intervallo di potenziale impiegato per registrare il voltammogramma mostrato in Figura 5.8. Per cui nella scansione diretta, verso potenziali negativi, aveva luogo il processo di riduzione di Cu^{2+} a Cu^0, che veniva quindi ridisciolto durante la scansione anodica. Il tempo di deposizione (di accumulo del metallo sulla superficie elettrodica, t_{acc}), in queste condizioni operative può essere stimato sulla base dalla seguente relazione [38]:

$$t_{acc} = 2\,\frac{E_p + E_{inv}}{v}$$

dove E_p è il potenziale di picco anodico e E_{inv} è il potenziale al quale viene invertita la direzione del potenziale; v è la velocità di scansione.

In Figura 5.10 è mostrata una serie di voltammogrammi ottenuti con la prima modalità a diverse concentrazioni di $CuCl_2$.

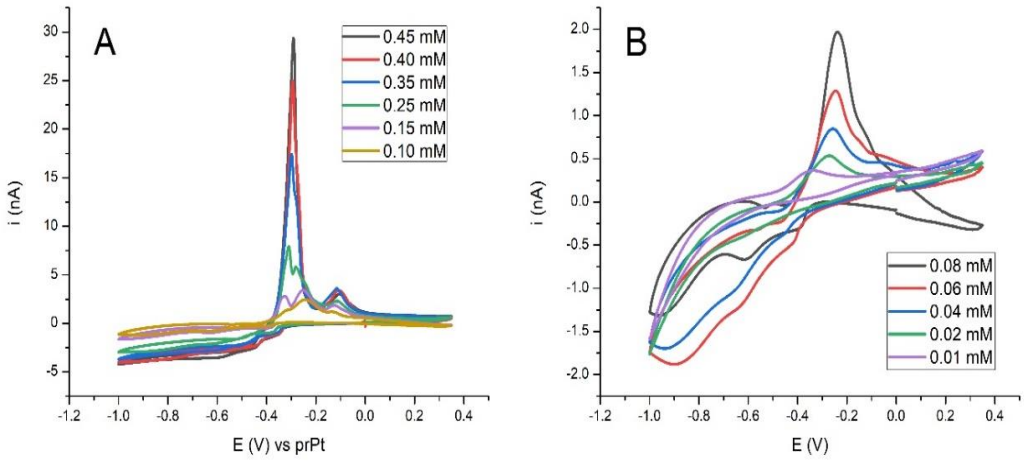


Figura 5.10: Voltammogrammi ciclici registrati con un microelettrodo di raggio pari a 12.5 um in una soluzione contenente diverse concentrazioni di $CuCl_2$ (come indicato in figura) e 20 mM $ZnSO_4$.

Dalla figura si osserva che il quadro voltammetrico generale presenta gli stessi elementi che caratterizzano il processo di riduzione e ossidazione del sistema $Cu^{2+}/Cu^{+}/Cu^{0}$ già discusso in precedenza (cioè relativo alla Figura 5.8). Al diminuire della concentrazione di Cu^{2+}, emergono tuttavia alcune differenze, soprattutto in zona anodica, degne di essere messe in evidenza. In zona catodica, le onde voltammetriche, sono distinguibili dalla corrente di fondo fino a una concentrazione prossima a 0.02 mM (Figura 5.10A). A concentrazioni più basse, la zona catodica è essenzialmente oscurata dalla corrente di fondo (Figura 5.10B). In zona anodica, i picchi di stripping oltre che diminuire di intensità al diminuire della concentrazione, cambiano anche forma. In particolare, il picco di stripping più intenso, alle concentrazioni più alte, risulta più stretto e presenta solo una spalla a potenziali meno negativi. Al diminuire della concentrazione, il picco si divide in due, di intensità confrontabili (Figura 5.10A); alle concentrazioni più basse, il picco si allarga, probabilmente a causa della sovrapposizione dei due picchi adiacenti (Figura 5.10B). Questo comportamento può essere spiegato sulla base del trattamento teorico riportato in [70,71], nel quale si evidenzia che i picchi di stripping assumono forme diverse in dipendenza del numero, forma, dimensione e polidispersità delle nanoparticelle depositate sulla superficie elettrodica.

Il picco meno intenso, che cade a potenziali meno negativi, attribuito al Cu_2O, non cambia forma, ma diminuisce solo d'intensità.

Vista la complessità dei responsi registrati, per la costruzione della curva di calibrazione, sono state valutate le cariche totali associate ai picchi di stripping. Una tipica curva di calibrazione ottenuta è riportata in Figura 5.11.

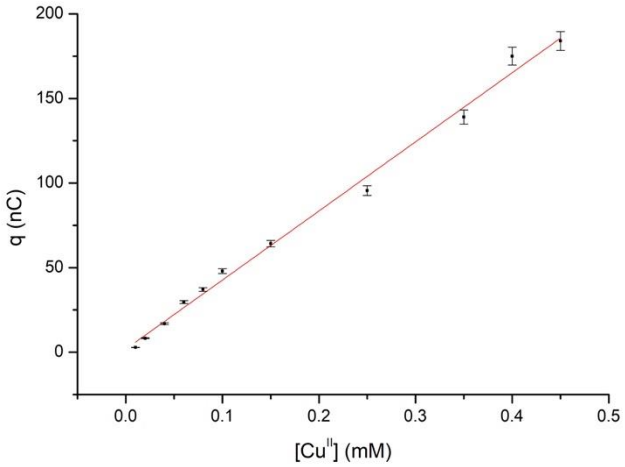


Figura 5.11: Curva di calibrazione calcolata dalla carica sottesa ai picchi di stripping.

La regressione lineare dei punti sperimentali forniva la seguente equazione.

$$q\ (nC) = 408.39C\ (mM) + 1.87\ , \qquad R^2 = 0.993$$

Il limite di rivelabilità (LOD), ottenuto utilizzando come segnale utile 3 volte la deviazione standard del bianco. Per questa modalità di quantificazione LOD è risultato essere 0.004 mM utilizzando $LOD = \frac{3\sigma}{m}$. , dove *m* è la pendenza della retta.
La riproducibilità ottenuta da tre misure replicate è risultata essere di 3% RSD.

La seconda modalità di quantificazione era basata sulla classica tecnica di stripping anodico (ASV), nella quale all'elettrodo lavorante veniva applicato un potenziale costante (-0.5 V vs. prPt) per 120 s, cui seguiva una scansione di potenziale a 100 mV s^{-1} fino a 0.4 V. In Figura 5.12 sono mostrati tipici voltammogrammi di stripping ottenuti, mentre la Figura 5.13 mostra la relativa retta di calibrazione.

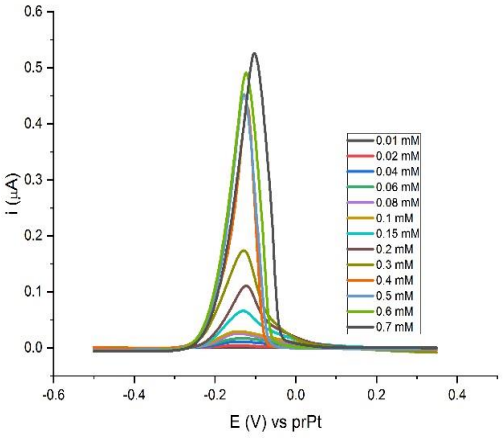


Figura 5.12: ASVs registrati con un microelettrodo di raggio pari a 12.5 µm a 100 mV s^{-1} a diverse concentrazioni.

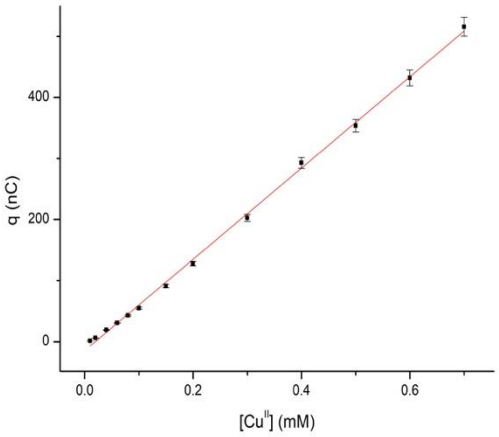


Figura 5.13: Curva di calibrazione ottenuta dalle misure di ASV.

La regressione lineare dei punti sperimentali forniva la seguente equazione.

$$q\ (nC) = 747.64\ C(mM) - 14.77\ , \qquad R^2 = 0.998$$

In questo caso, il LOD è risultato essere di 0.001 mM.

5.3.2 Studio SECM del film di CuHCF

Le misure SECM su film di CuHCF sono state inizialmente condotte in modalità feedback, registrando curve d'approccio impiegando [FcTMA][PF_6], quale mediatore redox. Tale composto è stato preso in considerazione in quanto, a differenza di altri sistemi redox analoghi del ferrocene, è sufficientemente solubile nelle soluzioni acquose. Inoltre, la carica positiva di $FcTMA^+$ è bilanciata dall'anione $[PF_6]^-$, che a differenza di ioni quali Cl^-, non forma complessi con gli eventuali ioni Cu^{2+} / Cu^+ che, come sarà illustrato in seguito, possono essere rilasciate in soluzione dal film di CuHCF. Le misure sono state condotte in una cella di teflon in cui veniva posto 1 ml di soluzione

acquosa, contenente 20 mM $ZnSO_4$ come elettrolita di supporto. Quale sonda SECM, è stato utilizzato un microelettrodo di platino; come pseudoriferimento/controelettrodo, oltre a prPt, veniva anche impiegata una lamina di Zn (prZn). Il substrato era alloggiato sul fondo della cella come mostrato nella Figura 5.14.

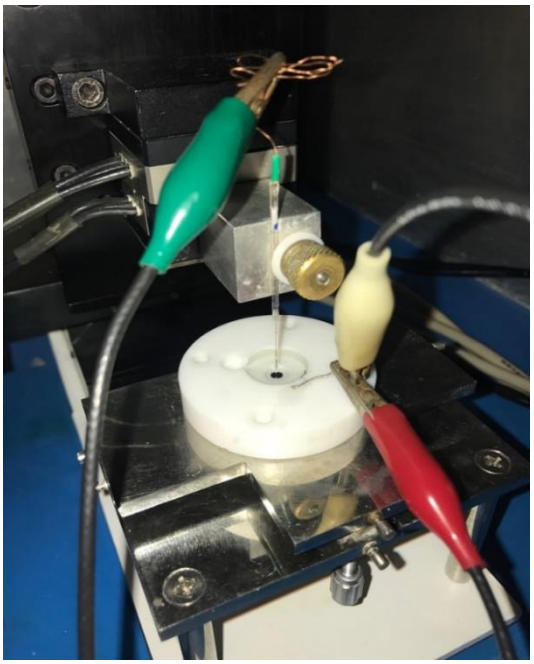


Figura 5.14: Cella utilizzata per le misure SECM.

5.3.3 Comportamento voltammetrico e SECM del mediatore redox nella soluzione elettrolitica studiata

Lo studio del comportamento voltammetrico nella soluzione contenente 20 mM $ZnSO_4$ era rivolto a stabilire i potenziali del mediatore redox riferiti ai due pseudo-riferimenti impiegati, nonché la congruenza con quanto riportato in letteratura nelle soluzioni acquose, contenenti altri elettroliti di supporto.

Dalla letteratura è noto che $FcTMA^+$ dà luogo al seguente processo monoelettronico reversibile:

$$FcTMA^+ \rightleftarrows FcTMA^{2+} + e^- \qquad (30)$$

In Figura 5.15, sono mostrati tipici CVs registrati a 10 mVs^{-1} da cui si osserva la classica forma aspettata per un processo elettrodico in cui prevalgono condizioni di diffusione radiale.

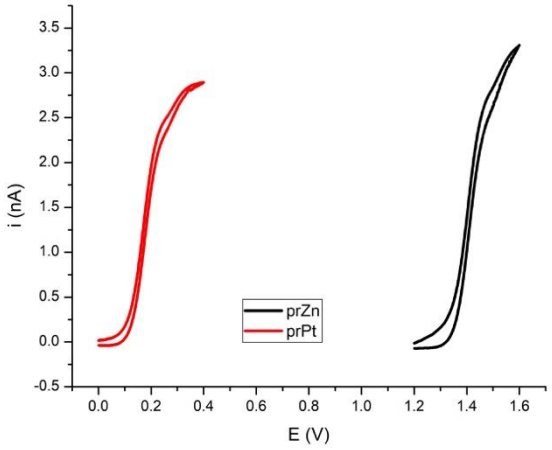
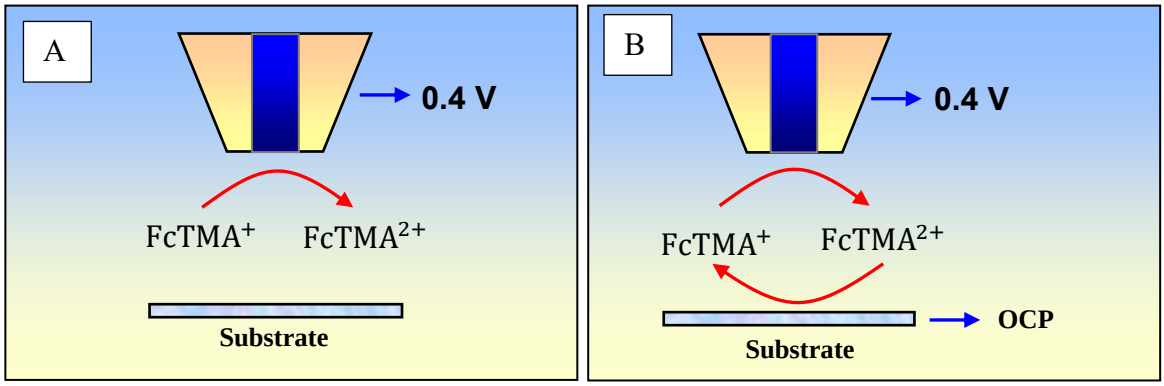


Figura 5.15: CVs registrati a 10 mV s^{-1}in una soluzione contenente 1mM $FcTMA^+$ e 20 mM $ZnSO_4$.

I potenziali di semionda ($E_{1/2}$), valutati dai voltammogrammi, sono 0.173 V e 1.41 V vs. prPt e prZn, rispettivamente. Dalla corrente limite, utilizzando l'equazione (12), e assumendo n= 1, è stato ricavato un coefficiente di diffusione pari a 6.07 (±0.26) x 10^{-6} cm^2s^{-1}.

Utilizzando soluzioni acquose di $ZnSO_4$, sono state quindi costruite curve di approccio, per determinare in parametro *RG* dei microelettrodi, che successivamente sono stati impiegati per le misure SECM. Il substrato considerato era il GCE 1.5 mm di raggio. Le curve di approccio sono state registrate imponendo al microelettrodo un potenziale di 0.4 V vs. prPt, al quale il processo redox (30) è controllato solo dalla diffusione. Al substrato non era applicato nessun potenziale esterno (Schema 1A).



Schema 1: Schema dei processi elettrodici che hanno luogo tra microelettrodo e substrato per superfici isolanti (A) e conduttrici (B).

In Figura 5.16 sono mostrate tipiche curve d'approccio registrate sulla parte attiva del GCE e, per confronto, quella ottenuta sula parte dell'isolante che circonda il disco di carbone vetroso.

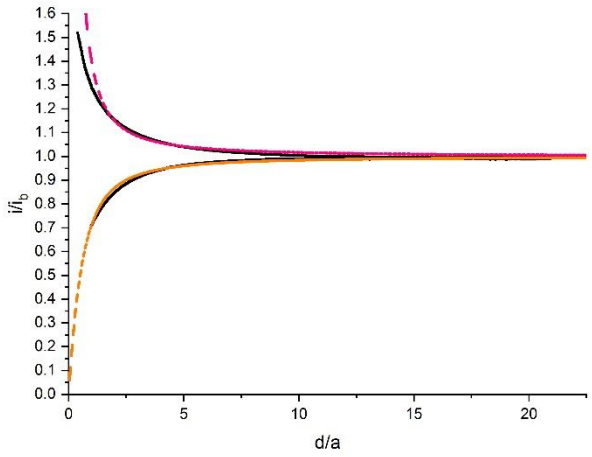
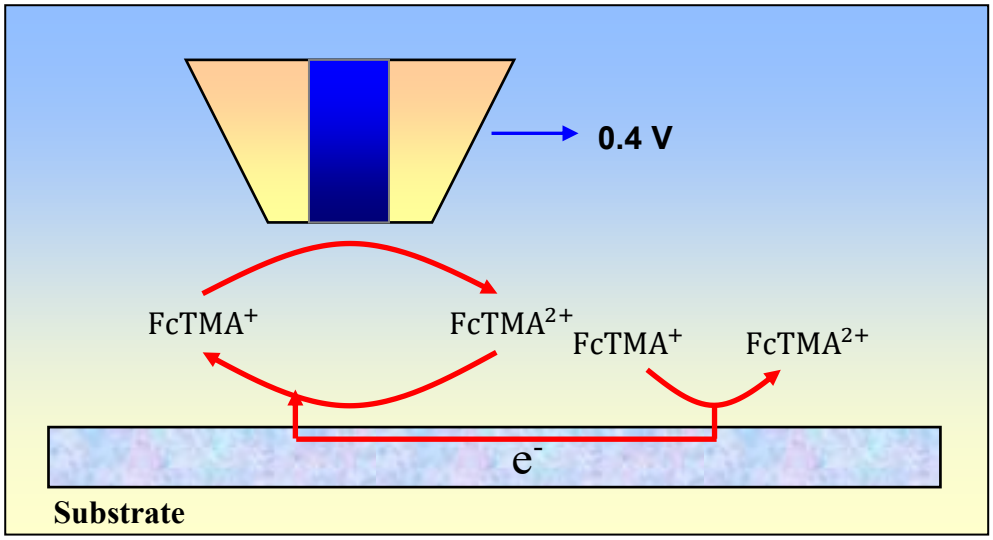


Figura 5.16: Curve d'approccio registrate sulla parte attiva del GCE e sulla parte isolante.

Come aspettato, quando il microelettrodo è posto sulla parte isolante del substrato, si registra una curva d'approccio di tipo feedback negativo; quando esso si trova sulla

superficie del GCE si ottiene una curva di feedback positivo. Nelle condizioni impiegate, quest'ultimo comportamento è legato all' effetto del trasferimento di carica laterale, come mostrato nello Schema 2.



Schema 2: Schematizzazione dell'effetto di trasferimento di carica laterale.

La superficie del substrato, infatti, essendo conduttrice, assume un valore di potenziale che nella soluzione di $FcTMA^+$ risulta meno positivo rispetto a quello che si genera nel gap sottostante al microelettrodo. Si realizza così una pila a concentrazione, responsabile del fenomeno di riciclo del mediatore redox anche in assenza di un potenziale applicato al substrato [43].

Per dimostrare che l'aumento della corrente era legata al mediatore redox, sono state eseguite misure voltammetriche nel bulk della soluzione e per confronto in prossimità del substrato. In Figura 5.17A, sono mostrati tipici voltammogrammi così ottenuti, da cui si osserva la congruenza con quanto registrato con le curve di approccio.

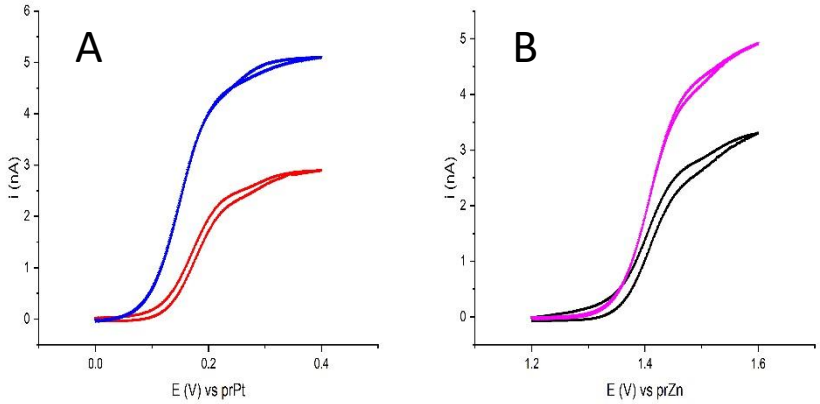


Figura 5.17: CVs registrati in bulk e in prossimità del GCE in una soluzione contenente 1mM [FcTMA][PF6] e 20 mM $ZnSO_4$ a 10 mV s^{-1} (A) vs. prPt ; (B) vs. prZn.

Uno studio simile a quello descritto in precedenza è stato eseguito impiegando la lamina di zinco quale pseudoriferimento. Come esempio, in Figura 5.17B sono mostrati due tipici voltammogrammi ottenuti in bulk della soluzione e in prossimità del GCE, polarizzando il microelettrodo a 1.55 V *vs.* prZn.

5.3.4 Misure SECM su film di CuHCF

Prima di procedere con lo studio SECM, l'elettrodo GCE ricoperto del film di CuHCF veniva esaminato in una cella elettrochimica nella configurazione a tre elettrodi come descritto nella Sezione 5.1. Questa esperienza era volta a verificare che il materiale depositato fornisse un quadro voltammetrico simile a quelli registrati su depositi di CuHCF preparati sui GCE di dimensioni maggiori. Le misure eseguite fornivano un valore di opc di 0.679 (± 5) V *vs.* prPt, (misurato lasciando equilibrare l'elettrodo nella soluzione per 120 s) essenzialmente identico ai precedenti, e un quadro voltammetrico generale, registrato a 0.2 mV s^{-1} (vedi Figura 5.18), analogo con quelli riportati in precedenza.

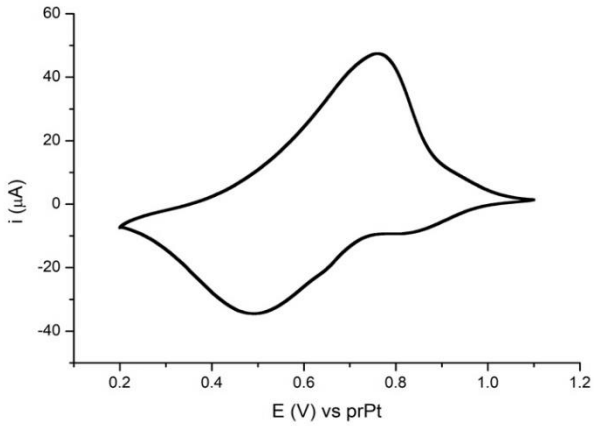


Figura 5.18: CV ottenuto con il GCE-CuHCF (r del disco 1.5 mm) in $ZnSO_4$ 20 mM. v = 0.2 mV s^{-1}.

E' da osservare che, a parte questa fase iniziale di polarizzazione, nelle misure che saranno illustrate di seguito, al substrato non veniva applicato nessun potenziale esterno.

L'elettrodo posto in cella SECM veniva quindi studiato in modalità feedback, impiegando $FcTMA^+$ come mediatore redox. Il voltammogramma registrato nel bulk della soluzione, anche in quest'ultime condizioni, forniva il comportamento voltammetrico aspettato, come mostrato in Fig. 5.19

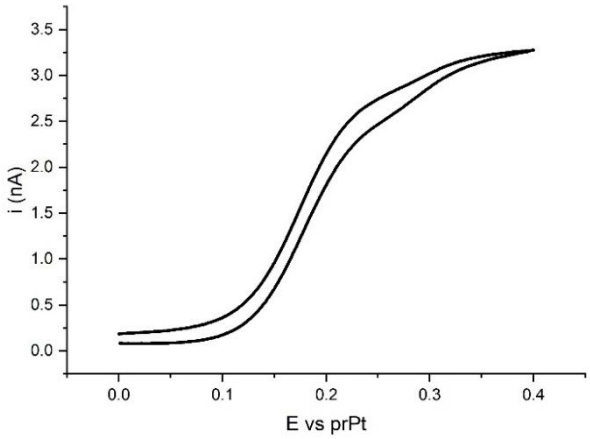


Figura 5.19: CV registrato nel bulk di una soluzione contenente $[FcTMA]^+$ 1mM e ZnSO4 20mM. V = 10 mV s^{-1}.

Per stabilire la posizione del microelettrodo in prossimità del substrato, curve di approccio venivano registrate preliminarmente sulla parte dell'isolante di Teflon che circondava il substrato ricoperto di CuHCF; successivamente esso veniva posizionato sopra la zona attiva del materiale. In tutti e due i casi, al microelettrodo veniva applicato un potenziale di 0.4 V vs. prPt., al quale l'ossidazione di $FcTMA^+$ è controllata dalla diffusione.

Dalla figura si osserva che sul materiale isolante si ottengono, come aspettato, curve di feedback negativo (Figura 5.20).

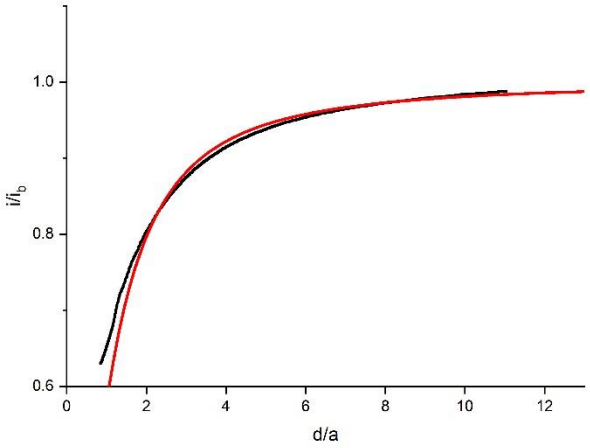


Figura 5.20: Curva di approccio registrata sulla superficie di Teflon.

Sulla superficie di CuHCF, le curve di approccio risultavano più complesse e di forma inusuale, non congruenti con curve teoriche né di feedback negativo né di feedback positivo (Figura 5.21). In particolare, le curve presentavano le seguenti caratteristiche: i) la corrente normalizzata risultava inferiore rispetto a quella di bulk (I/Ib <1) anche a distanze normalizzate molto elevate (d/a > 25-30); ii) I/Ib vs. d/a presentava un andamento tipo feedback negativo attenuato fino a d/a di circa 4-5; iii) in prossimità del

substrato, i/i_b aumentava repentinamente, suggerendo andamenti di tipo feedback positivo (vedi anche inserto in Figura 5.21). E' da sottolineare che la registrazione della prima curva di approccio era effettuata dopo circa 14-15 minuti dal momento in cui il substrato veniva messo in contatto con la soluzione.

Curve di approccio registrate in tempi successivi, pur mantenendo le caratteristiche viste in precedenza, fornivano valori i/i_b inferiori, anche se la diminuzione di corrente, a parità di *d/a* risultava più contenuta (vedi ad esempio Figura 5.21 curve rossa, blu e nera).

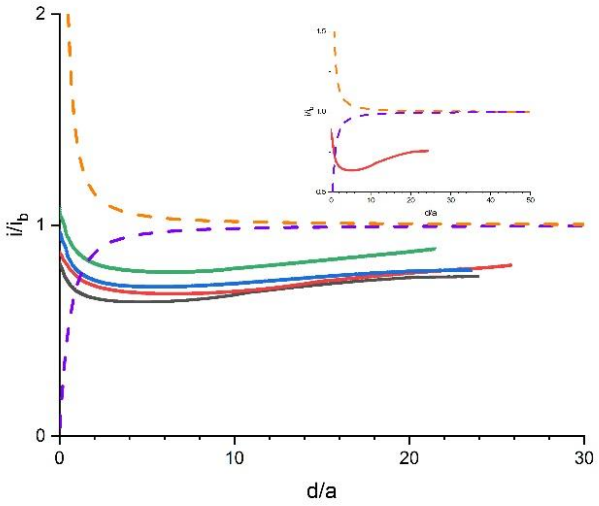
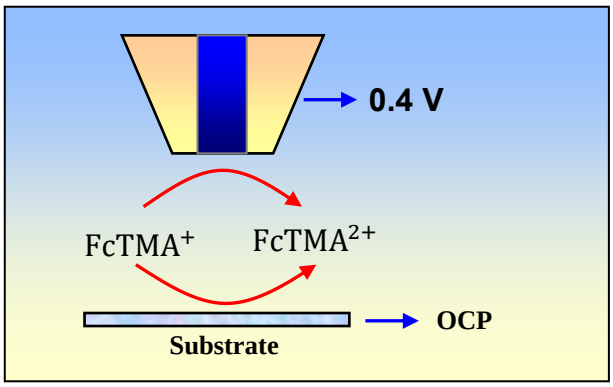


Figura 5.21: Curva di approccio registrato sul deposito di CuHCF.

La diminuzione di corrente al diminuire del parametro *d/a* può essere giustificata ammettendo che, sia al substrato che al microelettrodo, decorra lo stesso processo di ossidazione di $FcTMA^+$ a $FcTMA^{2+}$, operando così in modalità "*competition*" (vedi Schema 3).



Schema 3: Rappresentazione schematica del fenomeno di competition mode.

Secondo questa ipotesi, il microelettrodo registra il profilo di concentrazione di $FcTMA^+$ dovuta al processo di ossidazione che ha luogo all'interfase CuHCF/soluzione. Si spiegherebbe così anche l'estensione del calo di corrente a *d/a* molto maggiori rispetto a quelle previste per condizioni di puro feedback negativo (vedi Figure 5.16 e 5.20). L'ossidazione di $FcTMA^+$ alla superficie del substrato è compatibile con il valore di $E_{1/2}$ del sistema $FcTMA^{+/2+}$ (0.145 *vs.* prPt) e dell'ocp del film CuHCF (circa 0.68 V *vs.* prPt). Quest'ultimo infatti può agire da ossidante nei confronti di $FcTMA^+$. Tuttavia, il calo di corrente non è così drammatico, e soprattutto, non assume valori vicino a zero in prossimità del substrato; viceversa in queste ultime condizioni la corrente aumenta. Per giustificare tale incremento, si può ammettere che la cinetica di ossidazione del mediatore redox sul substrato sia più lenta rispetto a quella che ha luogo alla superficie del microelettrodo, come schematizzato nelle reazioni seguenti:

$$\mathrm{CuHCF}_{ox} + \mathrm{FcTMA}^+ \overset{\kappa}{\rightleftarrows} \mathrm{CuHCF}_{red} + \mathrm{FcTMA}^{2+} \quad \text{al substrato (lento)} \qquad (31)$$

$$FcTMA^+ \rightleftarrows FcTMA^{2+} + e^- \quad al\ microelettrodo\ (veloce) \qquad (32)$$

Dove $CuHCF_{ox}$ e $CuHCF_{red}$ indicano il film di CuHCF con centri attivi in forma ossidata

e ridotta, rispettivamente. Considerando, inoltre, i tempi coinvolti nelle misure in questione, assumendo che il trasporto di massa di $FcTMA^{2+}$ dalla superficie del substrato verso il bulk segua la legge di Fick, si possono stimare, tramite la relazione $d = (2\ D\ t)^{1/2}$ [26], spessori di strati diffusivi che si estenderebbero nel bulk fino a 1000 – 1500 μm con $d = 6.07 * 10^{-6}$ cm^2 s^{-1}. In realtà, a causa di fenomeni legati alla convezione naturale, i valori di *d*, cui si espande lo spessore dello strato di diffusione, possono essere anche minori di quelli previsti sulla base dell'equazione precedente.

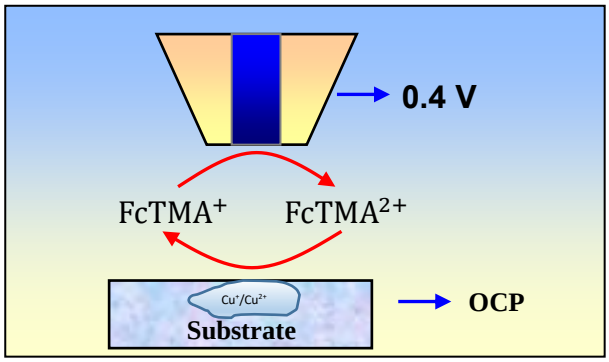
L'elevata velocità di trasferimento di carica alla superficie del microelettrodo è assicurata dal fatto che a 0.4 V, l'ossidazione di $FcTMA^{+}$ è effettivamente sotto controllo diffusivo (vedi paragrafo precedente).

La rigenerazione del mediatore redox in prossimità del substrato si può spiegare considerando le seguenti circostanze:

I) l'effetto del trasferimento di carica laterale, dovuto sia al fatto che il film di CuHCF e il GCE su cui esso è depositato sono conduttori. Infatti, il film di CuHCF è poroso e la soluzione di $FcTMA^{+}$ può, conseguentemente, permeare fino a raggiungere il GCE sottostante, come da Schema 2.

II) il CuHCF è in realtà costituito da forme di Fe(III) e Fe(II), che al potenziale di ocp sono entrambe presenti [74]. Questa situazione, associata al fatto che si opera in soluzioni aerate, può portare, nella modalità feedback adottata, a locali condizioni di "*mixed potential*", che possono modificare anche in misura non trascurabile il valore di ocp. Fenomeni simili, sono stati riportati in letteratura in studi SECM in cui la sonda operava in modalità potenziometrica [73,74].

III) Nella struttura di CuHCF, come ipotizzato in letteratura [25], sono presenti zone ricche di composti Cu-Zn [25], con Cu anche in stato di ossidazione (I), stabilizzato dalla presenza di gruppi CN- [75], quest'ultimo caratterizzato da un potenziale minore di $FcTMA^{+}$, come da schema 4.



Schema 4: Rigenerazione del mediatore redox per la presenza di centri riducenti nel film di CuHCF.

Una o l'insieme delle circostanze sopra menzionate possono causare nella zona sottostante al microelettrodo l'inversione della direzione della reazione che decorre al substrato, e quindi contribuire alla rigenerazione chimica del mediatore redox.

Per confermare l'operatività del meccanismo sopra descritto, sono state eseguite voltammetrie cicliche con il microelettrodo posizionato a un valore *d/a* in cui $I/I_b > 1$. Un tipico responso così ottenuto è mostrato in Figura 5.22 (curva rossa); per confronto è riportato anche il voltammogramma di $FcTMA^+$ registrato nel bulk della soluzione (curva nera).

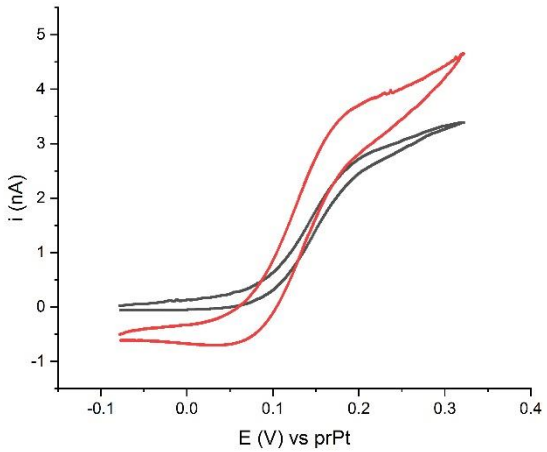


Figura 5.22: CVs registrati rispettivamente in bulk (curva nera) e a una distanza tale per cui $I/I_b > 1$ (curva rossa). $v = 10\ mV\ s^{-1}$.

Dalla figura si osserva che il voltammogramma registrato in prossimità del substrato, si anticipa (circa 60 mV) e presenta valori di corrente più elevati sia in zona catodica che anodica. Curve di questo tipo, catanodiche, indicano la presenza contemporanea di entrambe le forme del mediatore redox. Il ramo catodico è dovuto alla riduzione di $FcTMA^{2+}$ (tramite la reazione inversa alla (32)) formatosi alla superficie del film di CuHCF, che tende a diffondere verso il bulk della soluzione. Il ramo anodico rappresenta l'ossidazione di $FcTMA^{+}$ alla superficie del microelettrodo; la corrente associata risulta più elevata di quella in bulk, evidentemente, per effetto della rigenerazione di $FcTMA^{+}$ nel sottile gap tra microelettrodo e substrato.

Risultati analoghi a quelli descritti sopra sono stati ottenuti ponendo il microelettrodo in zone diverse del film di CuHCF. In Figura 5.23 è riportato un ulteriore esempio di curva di approccio, registrata dopo circa 40 min dal momento di immersione del campione nella soluzione, partendo da *d/a* di circa 25. Nella figura sono anche mostrati i voltammogrammi ciclici di $FcTMA^{+}$ registrati sia nel bulk della soluzione, all'inizio della serie di misure (curva blu) e dopo aver registrato la curva di approccio (curva verde), sia in prossimità del substrato (curva rossa). In Figura 5.23 sono evidenziate le distanze a cui sono state eseguite le misure voltammetriche.

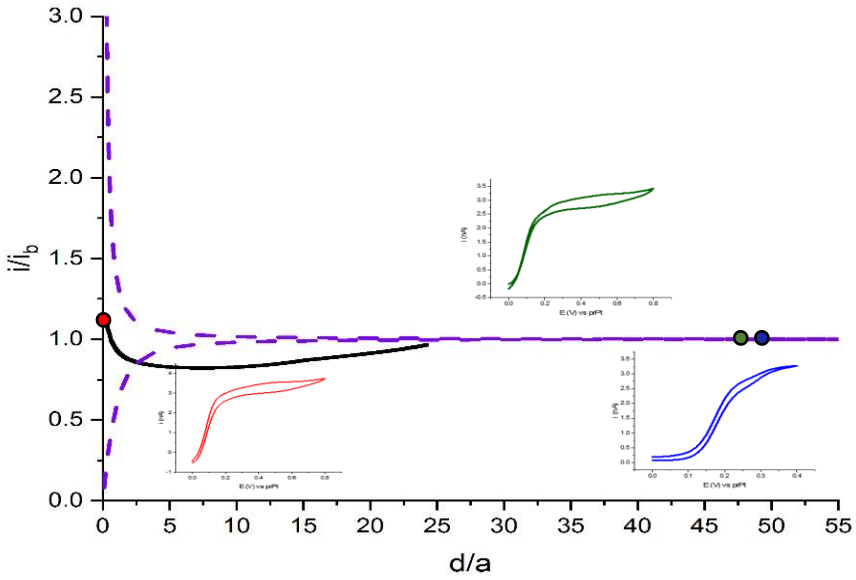


Figura 5.23: Curva di approccio registrata dopo 40' dall' immersione del substrato in soluzione, per determinate distanze d/a (punto rosso, verde, blu) si riportano i corrispondenti CVs di $FcTMA^+$.

Dalla figura si osserva che, congruentemente con quanto descritto in precedenza, in prossimità della superficie è presente un profilo catoanodico, dovuto alla simultanea presenza dei due mediatori redox, con quantità sempre limitate di $FcTMA^{2+}$. Nel bulk della soluzione, indipendentemente dal tempo in cui è stata eseguita la misura, il quadro voltammetrico rimane essenzialmente inalterato. È da osservare inoltre che, nell'esempio illustrato in Figura 5.23, il potenziale di inversione dei voltammogrammi è stato esteso a 0.8 V, al fine di verificare l'eventuale presenza di specie elettroattive prodotte dalla reazione tra $FcTMA^{2+}$ e il film di CuHCF. Tuttavia, nessun processo aggiuntivo era osservato.

La complessità delle curve di approccio sopra descritte evidenzia la difficoltà di usare la normale procedura SECM per stabilire l'interdistanza microelettrodo/substrato, basata sulle curve di approccio sperimentali, tipicamente sovrapponibili a quelle quelle teoriche per un definito valore di *RG* [43]. Tuttavia, limitando l'osservazione nella zona

in cui si sviluppa una corrente di feedback positivo, e assumendo quale corrente di bulk quella relativa alla zona in cui la curva di approccio cambia pendenza, è stato possibile verificare che la curva di approccio sperimentale si sovrappone in modo soddisfacente a quella teorica, prevista per un processo puramente diffusivo (vedi Figura 5.24, curva rossa). In questo modo è stato possibile stimare valori di *d* con accuratezza adeguata (±15%), almeno per le finalità del lavoro svolto in questa tesi.

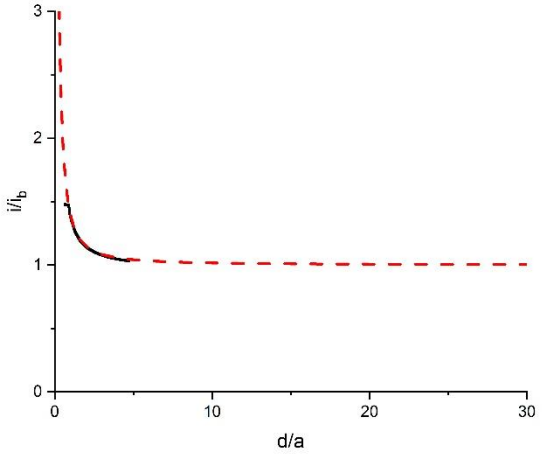


Figura 5.24: Curva di approccio sperimentale per d/a < 5.

Un supporto della sostanziale validità di questa procedura per stimare la distanza substrato/microelettrodo, è stata ottenuta eseguendo una serie di misure in cui, inizialmente, il microelettrodo veniva manualmente, e delicatamente, appoggiato sul film di CuHCF; successivamente veniva retratto verso il bulk della soluzione di circa 300-400 µm e, da questa posizione si registrava una curva di approccio fino a che non si sviluppava un evidente incremento di corrente. In Figura 5.25 sono mostrate una tipica curva di approccio reale (curva nera) e ricalcolata con la procedura descritta sopra (curva blu). È evidente che nell'intervallo di *d/a* compreso tra 0 e 5, la curva ricalcolata si sovrappone in modo soddisfacente a quella teorica (curva rossa tratteggiata).

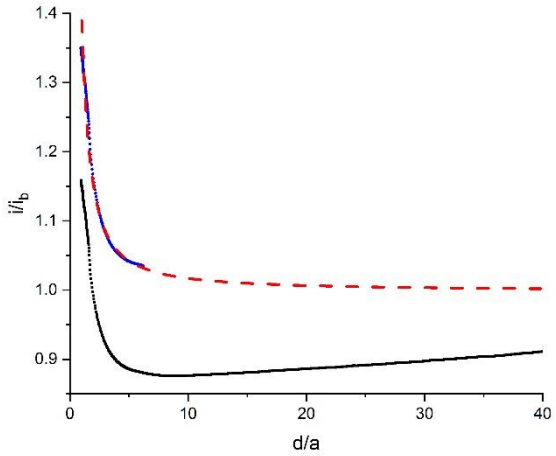


Figura 5.25: Validità della procedura di stima della distanza substrato/microelettrodo.

Tutte le misure illustrate in precedenza sui film di CuHCF, sono state condotte usando Pt come pseudoriferimento/controelettrodo. Misure analoghe a quelle descritte in precedenza sono state eseguite impiegando una lamina di Zn, come pseudoriferimento/controelettrodo. prZn è stato preso in considerazione per mettersi nelle medesime condizioni in cui opera una batteria a ioni Zn^{2+}, in cui CuHCF è utilizzato come catodo.

Al microelettrodo è stato applicato un potenziale di 1.55 V, corrispondente al plateau di corrente, desumibile dal voltammogramma mostrato in Figura 5.17B.

I risultati sono essenzialmente uguali a quelli descritti in precedenza, in cui è stato usato il prPt. Come esempio in Figura 5.26 è riportata una curva di approccio (curva nera) e i voltammogrammi ottenuti nel bulk della soluzione e in prossimità del substrato, da cui si evince l'analogia con quanto descritto in precedenza.

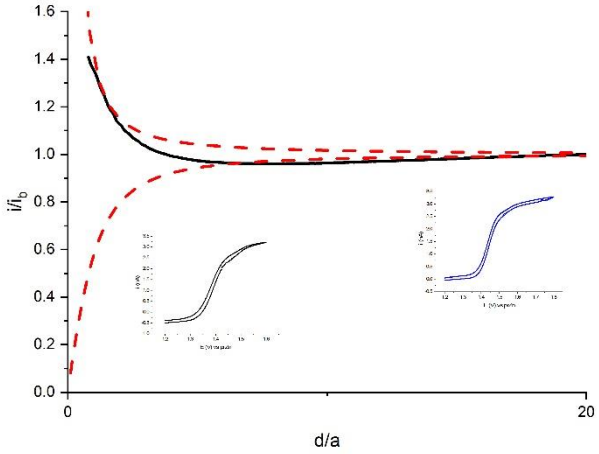


Figura 5.26: Curva di approccio registrata sul deposito di CuHCF, e relativi CVs registrati in bulk (linea blu) e in prossimità (linea nera) utilizzando uno pseudoriferimento di zinco. Curve di approccio teoriche teoriche (linea rossa tratteggiata).

5.3.5 Scansioni lineari e bidimensionali

Per stabilire il grado di omogeneità del film CuHCF, dal punto di vista dei centri attivi, sono state eseguite scansioni lineari e bidimensionali per coprire zone più ampie di quelle valutabili mediate una curva di approccio. A questo scopo, il microelettrodo veniva posto a 15 – 25 µm sopra il substrato, dove l'effetto feedback positivo risulta sufficientemente elevato, utilizzando curve di approccio del tipo viste in precedenza. Le scansioni lineari venivano eseguite in più direzioni X-Y parallele al piano su cui era poggiata la cella SECM, coprendo distanze fino a 1000 µm. Inoltre, per ogni curva eseguita in una data direzione, veniva registrata la corrispondente in senso opposto, così da verificare che i segnali osservati non fossero artefatti dovuti a fenomeni non controllati (rumore di fondo, *spike* di correnti legati a variazioni di tensione di rete, inavvertiti movimenti del banco su cui era posta la strumentazione da parte dell'operatore, etc). Famiglie di scansioni lineari così ottenute sono mostrate in Figura 5.27.

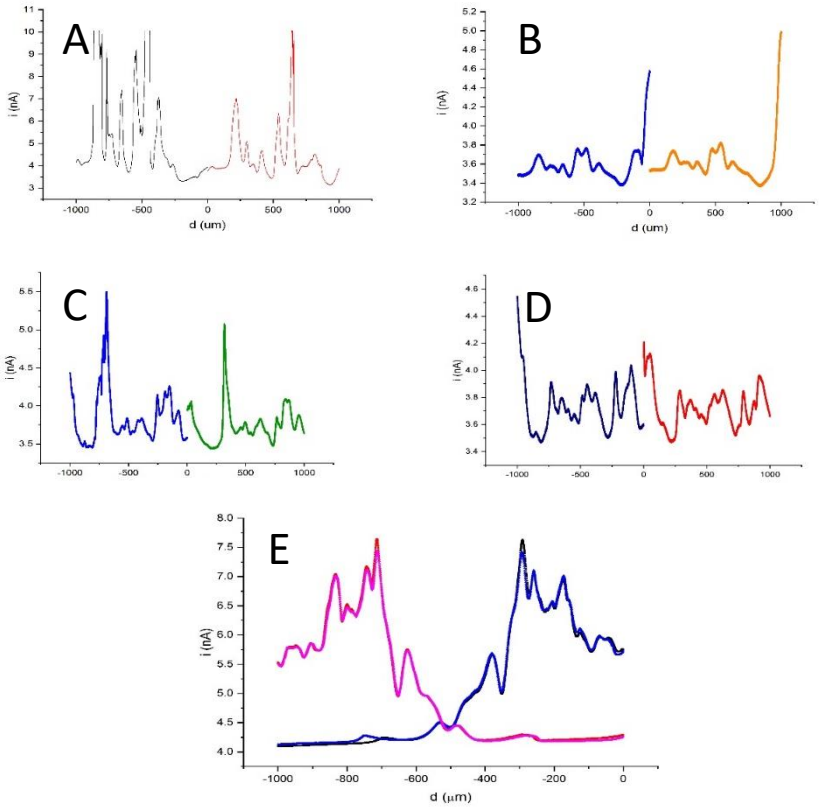


Figura 5.27: Famiglie di scansioni lineari eseguite in più punti sul deposito di CuHCF.

In esse, in generale, si osserva che le immagini per ciascuna serie di curve sono essenzialmente speculari, indicando la significatività dei segnali, legati in buona misura all'attività elettrochimica del deposito. L' affidabilità dei responsi ottenuti è stata anche stabilita eseguendo due serie di misure nella stessa direzione e verso opposto (Figura 5.25 E). E' da sottolineare che, per avere responsi significativi, la posizione del microelettrodo, rispetto al substrato studiato, va scelta con attenzione al fine di evitare

letture non corrette dei risultati. Nel caso specifico, i problemi possono nascere da fenomeni di *tilting* (mancanza di allineamento perpendicolare del microelettrodo rispetto al substrato); film di materiale di spessore non uniforme. Ad esempio, problemi legati al non perfetto allineamento del microelettrodo, rispetto al piano su cui giace il substrato, sono evidenti in Figura 5.27E, relativamente ai primi 400 µm della scansione in un verso e, specularmente, negli ultimi 400 µm della scansione in senso opposto. Per il resto, le due serie di voltammogrammi sono sorprendentemente sovrapponibili. Problemi legati alla variazione locale dello spessore del materiale depositato, sono evidenti in Figura 5.27A in cui i responsi di corrente, in alcuni punti, risultano ampiamente fuori del limite del plausibile fondo scala selezionato. Infatti, la stessa misura ripetuta, mantenendo il microelettrodo ad una distanza superiore (25 µm rispetto a 15µm), fornisce profili compatibili, anche se con segnali attenuati.
Usando gli stessi criteri sopra definiti, si possono registrare mappe della superficie in 2D (3D) e un esempio è mostrato in Figura 5.28.

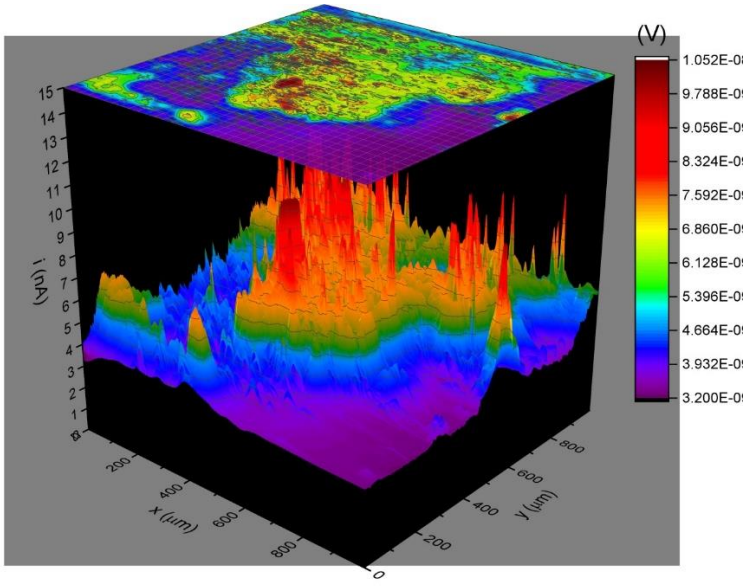


Figura 5.28: Mappa della superficie di CuHCF.

In essa sono chiaramente distinguibili le zone più attive e meno attive presenti nel film di CuHCF.

5.4 Studio del rilascio di ioni Cu^{2+} da film di CuHCF

Come menzionato in precedenza, uno dei motivi addotti per spiegare il degrado del materiale attivo durante l'esecuzione dei cicli di scarica e carica, è stato quello di assumere che ioni Zn^{2+}, oltre che essere intercalati nelle vacanze del materiale, sostituiscano in modo irreversibile Cu^{2+} nella struttura cristallina del CuHCF [25]. Inoltre, relativamente al destino effettivo del rame, è stata prospettata sia la possibilità che gli ioni vengano rilasciati in soluzione [18b], sia che essi diano luogo a composti ricchi di rame legato al -CN, che rimangano all'interno della struttura stessa del CuHCF, come materiale inattivo per il funzionamento delle batterie. In altri lavori, riguardanti la sintesi e caratterizzazione per via elettrochimica di film di CuHCF, è stato anche ipotizzato che ioni Cu^{2+} possano rimanere negli interstizi della struttura cristallina [75]. Il processo finale di rilascio interessa, soprattutto, l'interfase substrato/soluzione, che può essere studiato accoppiando la SECM con tecniche voltammetriche di stripping (SECM-SV) [38-40]. Di seguito saranno presentati i risultati ottenuti mediante tale approccio nel definire se e quanto rame passa in soluzione dai film di CuHCF. Per quanto riguarda la SV da associare alla SECM, sono state impiegate le due procedure descritte nella sezione 5.3.1.

I film di CuHCF, prima di essere esaminati mediante SECM-SV sono stati preliminarmente sottoposti a cicli voltammetrici, come riportato nella sezione 5.1, per valutare la quantità di specie attiva presente sulla superficie del GCE. In Tabella 5.4 sono raccolte le masse attive calcolate per i tre campioni esaminati, il numero di cicli voltammetrici eseguiti per ottenere un profilo corrente/potenziale stazionario e il metodo impiegato per determinare di Cu^{2+}.

Tabella 5.4. Caratteristiche dei film di CuHCF esaminati, e modalità adottata nella fase di stripping per la quantificazione di Cu^{2+} rilasciato.

Campione di CuHCF	massa materiale attivo (mg)	Metodo di quantificazione Cu^{2+}	Numero cicli voltammetrici
1	0.17	CV(1)	5
2	0.20	ASV(2)	10
3	0.22	ASV(2)	9

(1): Intervallo di potenziale esplorato -1 - 0.35 V ; v = 10 mV s^{-1}
(2): Potenziale di deposizione E = -0.7 V ; tempo di deposizione t= 120 s ; Stripping mediante LSV ; v = 100 mV s^{-1}

Per eseguire le misure SECM-SV, la procedura di lavoro prevedeva il posizionamento del microelettrodo a una data distanza dal substrato, utilizzando $FcTMA^+$ quale mediatore redox. Ad ogni distanza venivano quindi eseguite CV a 10 mV s^{-1} o ASV (come specificato in Tabella 5.4) per i diversi campioni esaminati. In ogni caso, nello step di stripping, il voltammogramma veniva esteso alla regione di potenziale comprendente l'ossidazione di $FcTMA^+$ a $FcTMA^{2+}$; questo per effettuare un ulteriore controllo dell'interdistanza tra microelettrodo e substrato. Inoltre, per verificare che non ci fossero contaminazioni di ioni Cu^{2+}, derivanti da fonti diverse dal campione, subito dopo l'immersione (circa 5 min) veniva eseguita una misura voltammetrica/stripping nel bulk della soluzione (*d/a* > 70-80). Il microelettrodo veniva quindi spostato verso il substrato (di 100 – 200 µm alla volta, per elevate distanze; 10-20 µm, per distanze prossime al substrato), e ad ogni passo veniva eseguita una CV/ASV. Questa operazione veniva ripetuta nel tempo, fino a che non si registravano segnali sensibili di stripping legati al rame, sia in prossimità che a distanze di circa 600-1000 µm dal substrato.

In Figura 5.29 è mostrata una famiglia di voltammogrammi registrati a diverse distanze microelettrodo/substrato nella modalità CV (identificata come prima modalità, nella sezione 5.3.1), dopo circa 60 min di immersione del campione 1 nella soluzione contenente 20 mM $ZnSO_4$.

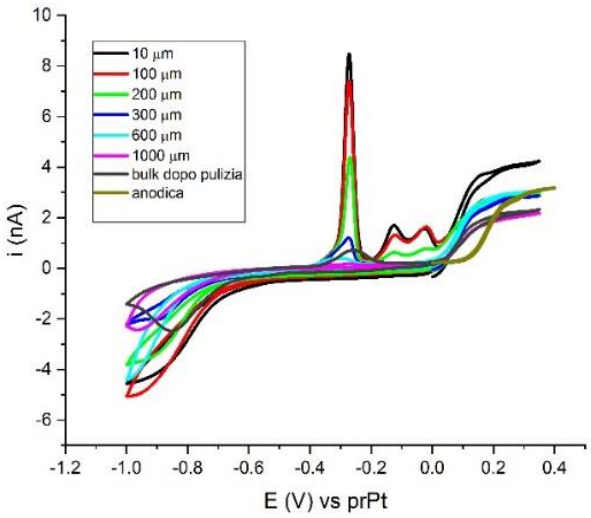


Figura 5.29: CVs registrati a diverse distanze microelettrodo substrato. v = 10 mV s^{-1}.

La forma generale dei voltammogrammi di stripping è simile a quella già vista nella sezione 5.3.1 (vedi Figura 5.9), con la differenza che, nelle misure qui riportate, nella scansione catodica, non sono evidenti le onde di stato stazionario legate alla riduzione di Cu^{2+}, verosimilmente, per la minor concentrazione dello ione presente all'interfase CuHCF/soluzione. Inoltre, l'intensità del picco di stripping dipende in modo marcato dalla distanza a cui la misura viene eseguita. Infatti, il picco risulta più alto in prossimità del substrato (curva nera, registrata a 10 µm), mentre è molto più bassa nel bulk della soluzione (600 – 1000 µm curva blu e viola). Dalla figura, è anche osservabile il responso legato a $FcTMA^{+}$, la cui corrente di plateau è funzione della distanza del microelettrodo dal substrato, congruentemente con quanto descritto nella sezione 5.3.4.

Per la quantificazione del rame rilasciato in soluzione, sono state valutate le cariche associate ai picchi di stripping (Figura 5.30A), e tramite le rette di calibrazione costruite come descritto nella sezione 5.3.1, le concentrazioni (Figura 5.30B) alle diverse distanze microelettrodo/substrato. I valori delle concentrazioni ottenute, sono calcolate assumendo che la soluzione in ogni strato esaminato sia omogenea. Inoltre, per

tenere conto della diversa condizione sperimentale (la presenza in soluzione di $FcTMA^+$) e del fatto che le cariche convolte sono minori di quelle ottenute nella sezione 5.3.1, nuove curve di calibrazione sono state costruite in un intervallo di concentrazioni inferiore, tali da fornire picchi di stripping aventi carica compresa tra 0 e 50 nC. La regressione lineare dei punti sperimentali forniva la seguente equazione:

$$q\ (nC) = 448.29C\ (mM) + 0.12\ ,\ R^2 = 0.988 \quad (33)$$

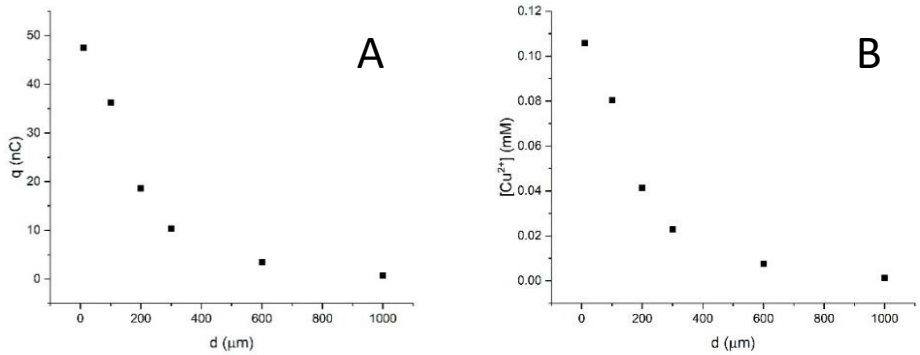


Figura 5.30: Andamenti delle cariche associate ai picchi di stripping (A) e delle relative concentrazioni di Cu^{2+} (B) ottenute da misure di voltammetria in funziona della distanza microelettrodo substrato.

Nelle Figure 5.31 e 5.32 sono mostrate due famiglie di voltammogrammi registrate a diverse distanze microelettrodo/substrato nella modalità ASV (identificata come seconda modalità, nella sezione 5.3.1). Anche in questo caso, le prime misure venivano eseguite dopo circa 60 minuti di immersione del campione 2 nella soluzione contenente 20 mM $ZnSO_4$. Per questo campione, le misure sono state protratte per circa 210 minuti. La Figura 5.31 si riferisce ad una prima serie di misure eseguita nell'arco di circa 90 minuti. Mentre la Figura 5.32 si riferisce a una serie di misure ripetute sullo stesso campione e nella stessa soluzione, eseguite nelle due ore successive.

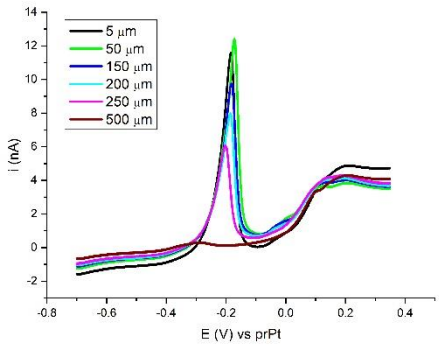


Figura 5.31: ASVs ottenuti a diverse d microelettrodo substrato (prima serie).

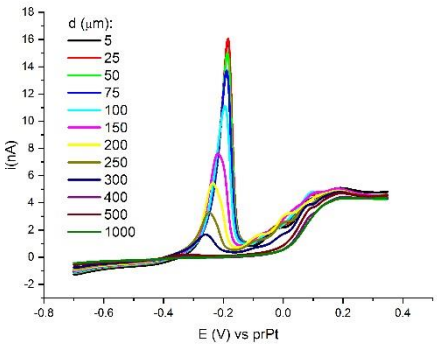


Figura 5.32: ASVs ottenuti a diverse d microelettrodo substrato (seconda serie).

Anche con la ASV i picchi di stripping mostrano un andamento simile a quello osservato mediante CV: essi sono più bassi a elevate distanze e più elevate in prossimità del substrato.

Le cariche associate ai picchi di stripping e le relative concentrazioni sono riportate nelle Figure 5.33 e 5.34 per la prima e la seconda serie di misure, rispettivamente. Per valutare le concentrazioni è stata utilizzata la seguente equazione:

$$q\ (nC) = 592.51C\ (mM) - \ 5.01\ ,\ R^2 = 0.998 \quad (34)$$

ottenuta dalla regressione lineare di punti sperimentali *q* vs. *d*, registrati in un intervallo più limitato di concentrazioni che includesse i valori ottenuti sperimentalmente e applicando un potenziale di deposizione di – 0.7 V vs prPt.

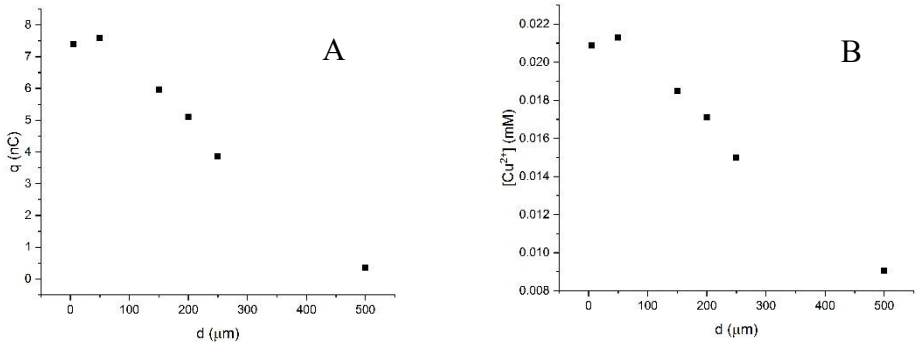


Figura 5.33: Andamenti delle cariche associate ai picchi di stripping (A) e delle relative concentrazioni di Cu^{2+} (B) in funzione della distanza microelettrodo substrato, relativi alla prima serie di misure ASV.

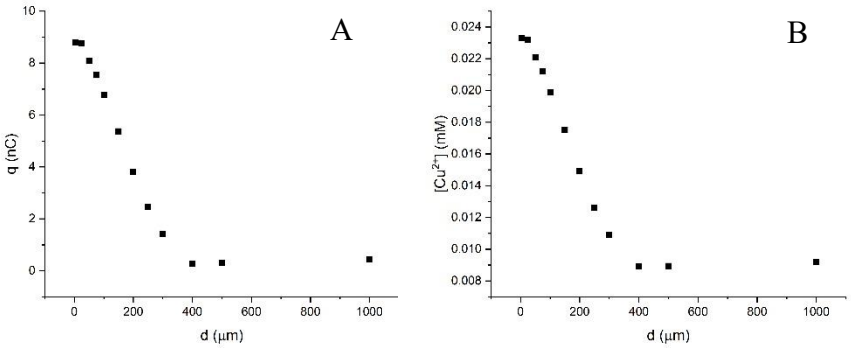


Figura 5.34: Andamenti delle cariche associate ai picchi di stripping (A) e delle relative concentrazioni di Cu^{2+} (B) in funzione della distanza microelettrodo substrato, relativi alla seconda serie di misure ASV.

Dalle Figure 5.33 e 5.34 si osserva che il profilo di *[Cu^{2+}] vs. d* è simile sia per la prima che per la seconda serie di misure, indicando un sostanziale raggiungimento di un profilo costante, almeno nell'arco di tempo in cui sono state eseguite le misure.
Considerando le concentrazioni valutate, alle diverse distanze e soprattutto quelle a *d* comprese tra 500 -1000 µm, dove le concentrazioni tendono a non variare, noto il volume della soluzione (1 ml), sono state valutate le µmoli di Cu rilasciate. In Tabella 5.5 sono riportati i valori ottenuti per i vari campioni riferiti a un grammo di materiale attivo.

Tabella 5.5: Quantità di Cu^{2+} rilasciato nelle misure SECM-SV da CuHCF in funzione delle distanze microelettrodo substrato.

Campione di CuHCF	massa materiale attivo / mg	Distanza tra microelettrodo substrato / µm	Cu^{2+} / µmol g^{-1}
1	0.17	600	43.5
		1000	7.1
2	0.20	500 (1)	44.9 (1)
		500 (2)	44.5 (2)
		1000 (2)	45.9 (2)

(1): Prima serie di misure

(2): Seconda serie di misure

Infine, per studiare la cinetica di rilascio di ioni Cu^{2+}, è stata eseguita una serie di misure con il campione 3 (vedi Tabella 5.5), utilizzando la modalità ASV, ponendo il microelettrodo alla distanza fissa di 150 µm (*d/a* = 12) e registrando i voltammogrammi a diversi tempi per circa 200 min dal momento di immersione del campione nella soluzione (contenete 20 mM di Zn^{2+} e $FcTMA^{+}$ come mediatore redox). La distanza microelettrodo/substrato, *d/a* = 12, relativamente elevata, è stata scelta onde evitare fenomeni di rilascio indotto, conseguenti alla modifica locale dell'equilibrio Cu^{2+} presente nel solido e quello presente in soluzione [76].

In Figura 5.35 sono mostrati tipici voltammogrammi così ottenuti, mentre in Figura 5.36 sono riportati i profili delle cariche associate a picchi di stripping (Figura 5.36 A) e le relative concentrazioni (Figura 5.36B), ottenute mediante la retta di calibrazione fornita dall'equazione (34).

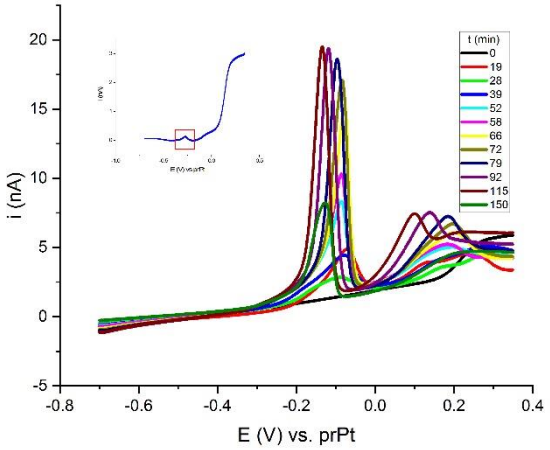


Figura 5.35: ASVs ottenuti a d = 150 µm in tempi successivi. v = 100 mV s^{-1}.

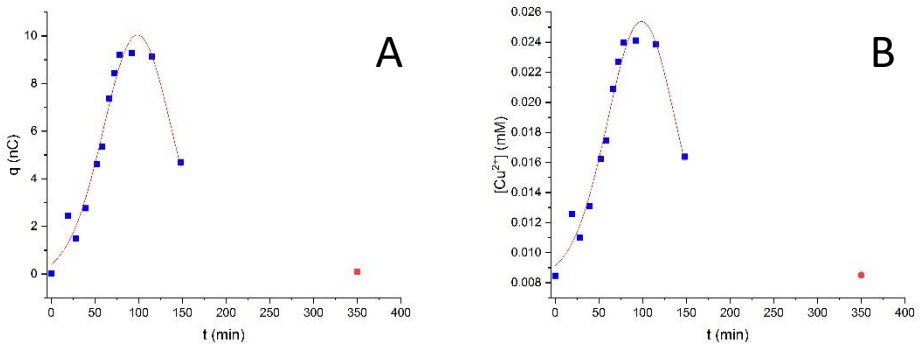


Figura 5.36: Andamenti delle cariche associate ai picchi di stripping (A) e delle relative concentrazioni di Cu^{2+} (B) a d = 150 µm, a tempi successivi. Punto rosso = bulk soluzione.

Dalle figure si osserva che la carica, e conseguentemente la concentrazione, in funzione del tempo, hanno un andamento a massimo. Questo comportamento può essere spiegato considerando i due fenomeni, tra loro in competizione, coinvolti: la dissoluzione dello ione rame all'interfase e la sua diffusione verso il bulk della soluzione. Inizialmente, prevale la quantità di Cu^{2+} rilasciata all'interfase, e il profilo *$[Cu^{2+}]$ vs. t* (o *q vs. t*) aumenta. Dopo circa 90 min prevale l'effetto di diffusione, cui consegue la diluizione di Cu^{2+} verso il bulk della soluzione. Infatti, dopo la serie di misure sopra riportate, eseguendo misure di stripping a distanze *d/a* elevate (circa 1200 µm), la quantità di Cu^{2+} è molto bassa, come mostrato dal voltammogramma riportato nell'inserto in Figura 5.35 e dalla carica e la relativa concentrazione riportate nella Figura 5.36, con il simbolo rosso.

E' interessante osservare che il valore della concentrazione nella zona del massimo è di circa 110 µmoli g^{-1}, simile a quelli determinati alla stessa distanza e per tempi di immersioni simili, nelle esperienze descritte in precedenza.

Considerando l'insieme dei risultati presentati in questa sezione, si può concludere che i valori di concentrazione di Cu^{2+} in soluzione trovati in questa tesi risultano

relativamente più alti rispetto a quelli riportati in letteratura [18b], dove però la concentrazione di Cu^{2+} era stata valutata nell'intera soluzione prelevata da una ZIB fatta funzionare per circa 200 cicli. Tuttavia, I valori qui riportati possono essere considerati ragionevolmente non dissimili da quelli in [18b], tenuto conto del fatto che le concentrazioni di Cu^{2+} sono state valutate in prossimità della fonte da cui si generano e non in una soluzione resa omogenea prima dell'analisi.

Questi risultati, indipendentemente dai valori assoluti delle concentrazioni ottenute, indicano che, ioni rame vengono rilasciati in soluzione. Essi possono formarsi sia direttamente, conseguentemente alla sostituzione di Zn^{2+} con Cu^{2+} nel reticolo cristallino, sia indirettamente da eventuali prodotti solidi di rame, inglobati nella struttura stessa [25] o di ioni Cu^{2+} inglobati negli interstizi del reticolo cristallino [75].

Per chiarire questi aspetti in maggio dettaglio, si rende necessario sviluppare procedure analitiche a più alta risoluzione spaziale, mediante tecniche combinate tipo SECM e Atomic Force Microscopy (AFM).

6. CONCLUSIONI

In questo lavoro di tesi è stato studiato il comportamento elettrochimico del sistema esacianoferrato di rame, CuHCF, in prospettiva di un suo utilizzo come materiale per la costruzione di batterie a ioni Zn^{2+} in soluzione acquosa. il CuHCF è stato preso in considerazione, oltre che per motivi legati al costo e alla relativamente elevata disponibilità in natura degli elementi che lo compongono, anche per la sua struttura cristallina "aperta" che consente di intercalare/de-intercalare ioni Zn^{2+} durante il processo redox che coinvolge la coppia redox ferro-/ferri-cianuro, stadio fondamentale per il funzionamento di uno degli elettrodi della batteria. Lo studio è stato condotto utilizzando tecniche di tipo voltammetrico, galvanostatico e di microscopia elettrochimica a scansione (SECM). CuCHF è stato sintetizzato partendo da semplici soluzioni di $K_3Fe(CN)_6$ e $Cu(NO_3)_2$. Il solido è stato quindi depositato su elettrodi CGE ed utilizzati come elettrodi lavoranti.

Dallo studio voltammetrico, a bassa velocità di scansione, è stato verificato l'effettivo fenomeno di intercalazione/de-intercalazione degli ioni Zn^{2+}, mentre dalla carica associata ai picchi redox è stata valutata la massa attiva del materiale presente sul substrato.

Cicli di carica e scarica del materiale attivo sono stati eseguiti per via galvanostatica. Da queste misure è stata calcolata la capacità specifica media (Q_{media}) coinvolta durante la fase di scarica, per un elevato numero di cicli (fino a circa 160), ed è risultata essere di 63 (± 4) $mA\ h\ g^{-1}$. La carica specifica ritenuta dopo numerosi cicli variava tra 98% al 16° ciclo, con velocità di scarica di 1.1 *C;* diminuiva al 92% al 149° ciclo a 6.7 *C*. Queste caratteristiche risultano in linea con quelle riportate in letteratura per CuHCF sintetizzato in modo analogo e in soluzioni contenenti ioni Zn^{2+} in concentrazioni simili a quella impiegata in questa tesi.

L'impiego della SECM, associata a tecniche di stripping anodico, ha consentito di studiare la stabilità di CuHCF, e di evidenziare che all'interfase materiale attivo/soluzione - valutata con una risoluzione spaziale fino ad alcune unità o poche decine di micron- vengono rilasciate quantità non trascurabili ioni Cu^{2+}. Questo

fenomeno che, sulla base di ipotesi avanzate in letteratura, ha luogo attraverso un complesso meccanismo che coinvolge anche la sostituzione di Cu con Zn nella struttura cristallina di CuHCF, sembra essere una delle cause che porta al degrado del materiale attivo all'aumentare del numero di cicli. Lo studio condotto qui ha messo in evidenza che il rilascio di ioni Cu^{2+} ha luogo anche dopo un numero limitato di cicli (come quelli condotti, per questioni di tempo in questa tesi), e ciò chiaramente supporta l'ipotesi avanzate in precedenza [18b, 75].

Per quanto riguarda lo studio SECM, è opportuno evidenziare che, per ottenere i risultati sopra indicati, è stato necessario sviluppare una procedura originale per stabilire l'interdistanza microelettrodo/substrato. Ciò si è reso necessario a causa della reattività intrinseca di CuHCF e per il fatto che al substrato, nelle misure SECM, non veniva applicato nessun potenziale esterno. Infatti, in queste condizioni, il mediatore redox impiegato subiva esso stesso un processo redox spontaneo, che complicava l'interpretazione dei segnali legati alle correnti di feedback. Questi sono normalmente utilizzati per stabilire con esattezza sia la posizione della sonda SECM (cioè il microelettrodo) rispetto al substrato, sia la sua reattività [43].

BIBLIOGRAFIA

[1] F. C. Lucchese, L. N. Canha, W.S. Brignol, B. K. Hammerschmitt, L. N.F. Da Silva, C. C. Martins (*2019) 54th International Universities Power Engineering Conference (UPEC)*

[2] L. Brandeis, D. Sprake, Y. Vagapov and H. Tun, IEEE NW Russia Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering Conference (EIConRusNW), St. Petersburg (2016) 513-518

[3] H. H. Girault, *Analytical and physical electrochemistry* EPFL Press (2004)

[4] B. Scrosati, *J Solid State Electrochem* 15 (2011) 1623–1630

[5] M. S. Whittingham, *Science* 192 (1976) 1126-1127.

[6] L. Selva Roselin, R-S. Juang, C-T. Hsieh, S. Sagadevan, A. Umar, R. Selvin, H.H. Hegazy, *Materials* 12 (2019) 1229.

[7] H. Lee, M. Yanilmaz, O. Toprakci, K. Fu, X. Zhang, *Energy Environ. Sci. 7* (2014) 3857.

[8] A. Arya1, A. L. Sharma, *Ionics* 23 (2017) 497–540.

[9] Z. Yang, J. Zhang, M. C. W. Kintner-Meyer, X. Lu, D. Choi, J. P. Lemmon, J. Liu, *Chem. Rev.* 111 (2011) 3577.

[10] Y. J. Kim, W. Wu, S.-E. Chun, J. F. Whitacre, C. J. Bettinger, *Proc. Natl. Acad. Sci*. *110* (2013) 20912.

[11] J. Liu, J. G. Zhang, Z. Yang, J. P. Lemmon, C. Imhoff, G. L. Graff, L. Li, J. Hu, C. Wang, J. Xiao, G. Xia, V. V. Viswanathan, S. Baskaran, V. Sprenkle, X. Li, Y. Shao, B. Schwenzer, *Adv. Funct. Mater.* 23 (2013) 929.

[12] J. Liu, G. Cao, Z. Yang, D. Wang, D. Dubois, X. Zhou, G. L. Graff, L. R. Pederson, J. G. Zhang, *ChemSusChem*, 1 (2008) 676.

[13] P. Butler, J. L. Miller, P. a Taylor, Energy Storage Opportunities Analysis Phase II Final Report, A Study for the DOE Energy Storage Systems Program, (2002).

[14] D. Kundu, B. D. Adams, V. Duffort, S. H. Vajargah, L. F. Nazar, *Nat. Energy* (2016) 1.

[15] F. Beck, P. Rüetschi, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 2467

[16] D. Kundu, S. Hosseini Vajargah, L. Wan, B. Adams, D. Prendergast, L. F. Nazar, *Energy Environ. Sci. 11* (2018) 881

[17] C. Xia, J. Guo, Y. Lei, H. Liang, C. Zhao, H. N. Alshareef, *Adv. Mater.* 30 (2018) 1

[18] a) C. Xu, B. Li, H. Du, F. Kang, *Angew. Chemie Int. Ed. 51* (2012) 933.

b) G. K., R. Tròcoli, A. B, Hashemi, F. La Mantia, *Electrochimica Acta* 222 (2016) 74-83

c) C. Wessells, R. Huggins, Y. Cui, *Nat Commun* 2 (2011) 550

d) C. Zhang, Y. Xu, M. Zhou, L. Liang, H. Dong, M. Wu, Y. Yang, Y. Lei, *Adv. Funct. Mater. 27* (2017) 1604307

[19] Y. Xu, S. Zheng, H. Tang, X. Guo, H. Xue, H. Pang, *Energy Storage Mater. 9* (2017) 11

[20] G. K. Bidhendi, Tesi dottorato, UNIVERSITÄT BREMEN 2019

[21] J. Qian, C. Wu, Y. Cao, Z. Ma, Y. Huang, X. Ai, H. Yang, *Adv. Energy Mater.* 8 (2018), *1702619*.

[22] V. Jassal, U. Shanker, S. Shankar, *J. Environ. Anal. Chem.* 2015, *2*, 1000128.

[23] D. O. Ojwang, J. Grins, D. Wardecki, M. Valvo, V. Renman, L. Häggström, T. Ericsson, T. Gustafsson, A. Mahmoud, R. P. Hermann, G. Svensson, *Inorg. Chem.* 55 (2016) 5924-5934.

[24] R. Trocòli, G. Kasiri, F. La Mantia, *Journal of Power Sources, 400 (2018) 167-171*

[25] Lim, J., Kasiri, G., Sahu, R., Schweinar, K., Hengge, K., Raabe, D., La Mantia, F. and Scheu, C. (2020) *Chem Eur. J.* in stampa 10.1002/chem.201905384.

[26] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, Wiley, (2000).

[27] W. Wang, X. Wei, D. Choi, X. Lu, G. Yang, C. Sun, *Adv. Batter. Mediu. Large-Scale Energy Storage*, Elsevier Ltd., (2015).

[28] S. Liu, G. L. Pan, G. R. Li, X. P. Gao, *J. Mater. Chem. A 3* (2015) 959-962.

[29] R.M. Winghtman, D.O. Wipf, A. Bard (Ed.), *Electroanalytical Chemistry*, M. Dekker

[30] M.I. Montenegro, M.A. Queiros, J.L. Dashbach, *Microelectrodes Theory and Applications* (NATO ASI series) Kluver (1992).

[31] M. Fleischmann, S. Pons, D.R. Rolison, P.P. Schmidt, Ultramicroelectrodes, Datatech (1987).

[32] C.G. Zoski, *Handbook of Electrochemistry*, Elsevier (2007).

[33] K. Stulik, C. Amatore, K. Hoiub, V. Marecek, W. Kunter, *Pure and Appl. Chem.* 72 (2000) 1483-1492.

[34] *J. O. Bockris, A. K. N. Reddy, Modern Electrochemistry, vol. 1, Plenum, New York. 1970.*

[35] D. Shoup, A. Szabo, *J. Electroanal. Chem.* 160 (1984) 27-31.

[36] *S. Daniele, C. Bragato in Environmental Analysis by Electrochemical Sensor and Biosensor, L.M Moretto, K. Kalcher (Eds.), Spriger (2014) vol. 1 373-401.*

[37] *K. Aoki, K. Akimoto, K. Tokuda, H. Matsuda, J. Osteryoung; J. Electroanal Chem. 171 (1984) 219.*

[38] S. Daniele, I. Ciani, M.A. Baldo, C. Bragato, *Electroanalysis* 19 (2007) 2067-2076.

[39] D. Battistel, F. Baldi, M. Gallo, C. Faleri, S. Daniele, *Talanta* 132 (2015) 294-300.

[40] G. Pecchielan, D. Battistel, S. Daniele, *ChemElectroChem*, 3 (2016) 2297-2304

[41] R.M. Souto, Y. Gonzalez-Garcia, D. Battistel, S. Daniele, *Chem. Eur. J.* 18 (2012) 230-236

[42] S. Daniele, M.A. Baldo, C. Bragato, *Cur. Anal. Chem.* 4 (2008) 215-228

[43] A. J. Bard, M. V. Mirkin, *Scanning Electrochemical Microscopy*, M. Dekker, New York, 2001

[44] J.Bard, F.F.Fan, M.V.Mirkin, *Scanning Electrochemical Microscopy in Electro-analytical Chemistry*, A.J.Bard Ed., M.Dekker, New York, vol. 18, p.243

[45] Kwak, A. J.Bard, *Anal.Chem.*, 61, (1989), 1221.

[46] M.I.Montenegro, M.A.Queiros, J.L.Dashbach, *Microelectrodes theory and applications* (NATO ASI series), Kluver, Dordrecht(1992)

[47] S.Nugues, G.Denuault,*J.Electroanal.Chem.*, 408 (1996) 125

[48] S.B.Basame, H.S.White, *J.Phis.Chem.*, 102 (1998) 9818

[49] P.R.Unwin, J.Bard, Anal.Chem., 64 (1992) 113

[50] A.L.Barker, M.Gonzalves, J.V.Macpherson, C.J.Slevin, P.R.Unwin, *Anal.Chim. Acta*, 385 (1999) 223

[51] B.D.Bath, R.D.Lee, H.S.White, E.Scott, *Anal.Chem.* 70 (1998) 1047

[52] J.V.Macpherson, D.O′Hare, P.R.Unwin, C.P.Winlove, *Biophis.J.* 73 (1997) 277

[53] M.Tsionsky, Z.G.Cardon, A.J.Bard, R.B.Jackson, *PlantPhysiol.* 113 (1997) 895

[54] C.Kranz, G.Wittstock, H.Wohlschlager, W.Schumann, *Electrochim. Acta*, 42 (1997) 3105

[55] Y.Fang, J.Leddy, *Anal.chem.* 67 (1995) 1259.

[56] I. Ciani, S. Daniele, *Anal. Chem.*, 76 (2004) 6575

[57] K.A.Oki ,J.Osteryoung, *J.Electroanal.Chem.*, 122 (1981) 19

[58] A. Citron Tesi di laurea Ca Foscari 2012/2013
[59] R. Trocòli, F. La Mantia, *ChemSusChem*, 8 (2015) 481 – 485
[60] G. Kasiri, J. Glenneberg, A. B. Hashemi, R. Kun, F. La Mantia, *Energy Storage Materials, 19 (2019) 360-369*
[61] *V. Renman, D. O. Ojwangb, M. Valvo. C. P. Gómez, T. Gustafsson, G. Svensson, Journal of Power Sources* 369 (2017) 146-153
[62] S. Phadke, R. Mysyk and M. Anouti, *Journal of Energy Chemistr*y 40 (2020) 31–38
[63] A. Lovric M, F. Scholz, J. Solid. State Electrochem. 1 (1997) 108-
[64] K B. Oldham, J Solid State Electrochem., 2 (1998) 367 - 377
[65] S. Daniele, M.J. Pena, *Electrochimica Acta* 39 (1993) 165-174
[66] K.B.Oldman, *J.Electroanal.Chem.*122 (1981) 1
[67] B. Scharifker, G. J. Hills, *J. Electroanal. Chem*. 130 (1981) 81-97
[68] M Fleischmann, IR Hill, G Mengoli, MM Musiani, J Akhavan, *Electrochimica Acta* 30 (7) (1985) 965-970
[69] I.G. Casella, M. Gatta, *J. Electroanal. Chem.,* 494 (2000) 12-20
[70] Kh. Z. Brainina , L. G. Galperin , T. Yu. Kiryuhina , A. L. Galperin, N. Yu. Stozhko ,A. M. Murzakaev ,O. R. Timoshenkova, *J Solid State Electrochem*, 16 (2012) 2365
[71] Kh. Z. Brainina ,L. G. Galperin , E. V. Vikulova , A. L. Galperin, *J Solid State Electrochem*. 17 (2013) 43
[72] M. Pasta, C. D. Wessells, R. A. Huggins, Y. Cui, *Nat. Commun.* 3 114
[73] M. Serrapede, G. Denault, M. Sosna, G. L. Pesce, R. J. Ball, *Anal Chem, 85 (2013) 8341-8346*
[74] J. H. Park, H. Zhou, S. J. Percival, B. Zhang. F. F. Fan, A, Bard, *Anal. Chem*, 85 (2013) 964-970
[75] O. Makowski, J. Stroka, P.J. Kulesza, M.A. Malik, Z. Galus, *J. Electroanal. Chem.* 532 (2002) 157 - 164
[76] J.V. Macpherson, P.R. Unwin, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 1704 -1713