



**Università degli Studi di Genova**

Scuola di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali

**Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale**

Corso di Laurea Magistrale in Scienze Chimiche

Tesi di Laurea

**SINTESI E CARATTERIZZAZIONE  
DI FOTOCATALIZZATORI SUPPORTATI A BASE DI  $\text{TiO}_2:(\text{N}, \text{F})$   
PER APPLICAZIONI AMBIENTALI**

**Relatore**

Prof. Stefano Alberti

**Primo correlatore**

Prof.ssa Barbara Benedetti

**Secondo correlatore**

Prof. Riccardo Freccero

**Candidato**

Lorenzo Viacava

Anno Accademico 2022/2023

*Alle nonne Rosa e Olga*

# INDICE

1. SCOPO DEL LAVORO.....	3
2. INTRODUZIONE E STATO DELL'ARTE.....	5
2.1 Il problema degli inquinanti emergenti.....	5
2.2 Fotocatalisi .....	6
2.3 Il biossido di titanio .....	8
2.3.1 Struttura e proprietà elettroniche .....	9
2.3.2 Sintesi.....	11
2.3.3 Meccanismo della fotocatalisi .....	13
2.3.4 Limitazioni del TiO <sub>2</sub> in fotocatalisi.....	15
2.3.4.1 Drogaggio con metalli nobili.....	17
2.3.4.2 Drogaggio con metalli di transizione .....	18
2.3.4.3 Drogaggio con non-metalli.....	18
2.3.4.4 Eterogiunzioni.....	22
2.4 I materiali luminescenti persistenti.....	27
2.5 L'experimental design.....	32
2.5.1 Il design Plackett-Burman .....	33
3. MATERIALI E METODI.....	35
3.1 Materiali.....	35
3.2 Sintesi del TiO <sub>2</sub> .....	35
3.2.1 Ottimizzazione della sintesi del TiO <sub>2</sub> .....	36
3.3 Sintesi dei campioni di TiO <sub>2</sub> supportati su PeL.....	39
3.4 Tecniche di caratterizzazione.....	43
3.4.1 Diffrazione a raggi X.....	43
3.4.2 Microscopia a scansione elettronica (SEM).....	44
3.4.3 Spettroscopia di riflettanza diffusa UV-Vis .....	45
3.4.4 Spettroscopia di assorbimento molecolare .....	46

3.5 Prove di fotocatalisi .....	46
<b>4. RISULTATI E DISCUSSIONI</b> .....	<b>49</b>
4.1 Ottimizzazione della sintesi del TiO <sub>2</sub> .....	49
4.1.1 Diffrazione a raggi X.....	53
4.1.2 Spettroscopia di riflettanza diffusa .....	56
4.1.3 Prove di fotocatalisi.....	59
4.1.4 Risultati dell'experimental design di screening.....	64
4.1.5 Sintesi di TiO <sub>2</sub> a drogaggio aumentato.....	70
4.2 Sintesi dei fotocatalizzatori supportati su PeL.....	73
4.2.1 Diffrazione a raggi X.....	74
4.2.2 Analisi di microscopia elettronica .....	79
4.2.3 Prove di fotocatalisi.....	82
<b>5. CONCLUSIONI</b> .....	<b>86</b>
<b>6. BIBLIOGRAFIA</b> .....	<b>89</b>
<b>RINGRAZIAMENTI</b> .....	<b>95</b>

## 1. SCOPO DEL LAVORO

Il mio progetto di tesi è stato svolto presso il Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale dell'Università di Genova, in particolare nei laboratori di ricerca dell'Unità Operativa *Chimica Fisica dei Materiali e dei Processi*, con il gruppo di ricerca *Nanostructures for Energy and Environment*. L'obiettivo del presente lavoro è stato la sintesi di fotocatalizzatori a base di biossido di titanio drogati con azoto e/o fluoro ( $\text{TiO}_2(\text{N}, \text{F})$ ), supportati su materiali commerciali dalle proprietà di luminescenza persistente (PeL). Quest'ultimi hanno struttura generale a base di alluminato di calcio ( $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ ) drogato con elementi appartenenti al gruppo dei lantanidi, che conferiscono le proprietà di luminescenza.

I fotocatalizzatori sono materiali che, grazie alla loro struttura elettronica a bande, quando sottoposti a un'eccitazione radiativa di opportuna frequenza, si attivano, generando una coppia lacuna-elettrone. Da qui, si innesca una serie di processi conseguenti, che può portare alla degradazione di composti organici, mediante reazioni di ossido-riduzione. In particolare, si è lavorato affinché la banda di assorbimento del fotocatalizzatore fosse compatibile con l'emissione dei PeL, in maniera tale da poter essere attivato in assenza di eccitazione radiativa diretta. I materiali preparati possono trovare applicazione nell'abbattimento di inquinanti emergenti in matrici acquose, nello specifico in impianti di depurazione delle acque reflue.

Nella prima parte del lavoro è stato ottimizzato il processo di sintesi del  $\text{TiO}_2$ . Per questo scopo, è stato adottato un approccio multivariato, applicando un *experimental design* di *screening*, nello specifico il modello *Plackett-Burman*, che consentisse di comprendere quali variabili influenzassero significativamente le proprietà del prodotto finale. In particolare, è stato investigato l'effetto della temperatura e del tempo della reazione di sintesi, del pH, del drogaggio e della quantità di solvente impiegato. Quest'ultimo aspetto ha attirato la nostra attenzione soprattutto in considerazione del fatto che risulta difficile reperire studi in letteratura che ne approfondiscano l'effetto.

Ogni campione sintetizzato veniva sottoposto a un'accurata caratterizzazione chimico-fisica e si valutava, inoltre, la sua capacità di abbattimento nei confronti di un composto, il blu di metilene, impiegato come inquinante modello. Questa molecola presenta il vantaggio di avere un intenso assorbimento nello spettro del visibile e si presta quindi a un'agevole quantificazione mediante spettroscopia UV-Vis.

In una fase successiva, tenendo conto dei risultati ottenuti nella parte di ottimizzazione, si è passati alla sintesi di fotocatalizzatori supportati sui materiali PeL commerciali. Quest'ultimi sono composti in grado di assorbire e immagazzinare radiazione luminosa, che viene poi rilasciata gradualmente nel tempo. In virtù di questa caratteristica, i PeL possono essere sfruttati per eccitare il  $\text{TiO}_2$  garantendo, in tal modo, il funzionamento del fotocatalizzatore anche dopo la rimozione della sorgente luminosa.

Nel corso di questo lavoro, l'attività fotocatalitica dei materiali compositi sintetizzati è stata valutata sottoponendoli a irraggiamento, fornito da apposite lampade solari, effettuando test su soluzioni acquose di blu di metilene. Inoltre, sono stati svolti ulteriori test alternando periodi di luce ad altri di buio, al fine di valutare la reale efficacia dei PeL e confermare la capacità di fornire energia per il processo fotocatalitico in assenza di irraggiamento diretto.

I risultati del lavoro di tesi sono stati presentati, in una comunicazione poster, al XLIX Congresso della Divisione di Chimica Fisica della Società Chimica Italiana, svoltosi a Torino tra il 4 e il 7 settembre dell'anno in corso.

## **2. INTRODUZIONE E STATO DELL'ARTE**

### **2.1 Il problema degli inquinanti emergenti**

Gli inquinanti emergenti<sup>1</sup> costituiscono una classe di contaminanti, identificati soltanto in tempi recenti oppure precedentemente non riconosciuti come tali, in cui si annoverano per lo più sostanze sintetiche. Molti di questi composti non risultano ancora normati dalle autorità competenti e anche il loro impatto sull'ambiente e sulla salute umana non è del tutto noto. A differenza dei contaminanti tradizionali, queste sostanze vengono utilizzate nella vita quotidiana e vengono quindi immesse nell'ambiente in modo continuativo. Le principali problematiche a esse connesse derivano dall'esposizione prolungata nel medio e lungo termine. Una parte di questi composti, ad esempio, rientra nella categoria degli interferenti endocrini, risultando in grado di influenzare negativamente diverse funzioni vitali degli organismi viventi quali lo sviluppo, la crescita, la riproduzione e il comportamento.

Questa classe di contaminanti include in realtà una vastissima gamma di composti chimici quali principi attivi farmaceutici, prodotti per la cura personale, pesticidi e ritardanti di fiamma. Il loro rilascio nell'ambiente può avvenire in diversi modi. Le principali fonti di inquinamento sono rappresentate dai rifiuti dell'industria farmaceutica e dagli scarichi ospedalieri, agricoli e domestici. Il comportamento degli inquinanti emergenti nelle acque dipende dalle loro proprietà chimico-fisiche, quali volatilità, polarità, persistenza. Essi, in generale, sono caratterizzati da una maggiore polarità rispetto agli inquinanti tradizionali e, conseguentemente, da una maggiore solubilità in ambienti acquosi.

I contaminanti emergenti spesso sono ritrovabili anche nei corpi idrici superficiali, sotterranei e potabili. Questo è dovuto principalmente a un'incompleta rimozione da parte dei convenzionali sistemi di depurazione delle acque reflue. Risulta quindi di cruciale importanza sviluppare nuove tecnologie di rimozione per prevenire

l'accumulo di queste sostanze. In particolare, i processi di ossidazione avanzata (*Advanced Oxidation Processes*, "AOPs") si sono rivelati molto promettenti per il trattamento chimico di acque contaminate da inquinanti emergenti. Gli AOPs sono basati sulla generazione di specie fortemente ossidanti, quali il radicale idrossile ( $\bullet\text{OH}$ ), in grado di degradare i composti organici e i loro sottoprodotti. Nel caso ideale si dovrebbe raggiungere la loro completa mineralizzazione ottenendo soltanto  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e ioni inorganici come prodotti finali. Gli AOPs includono diverse tecniche quali i processi Fenton e foto-Fenton, l'ozonazione, la *wet air oxidation*, la fotolisi UV e solare o la sonolisi. Spesso questi processi vengono anche utilizzati in combinazione<sup>2</sup>. Anche la fotocatalisi eterogenea rappresenta una tecnica AOP per la purificazione ambientale dalle interessanti potenzialità, con elevata efficienza nella rimozione di contaminanti emergenti e dei loro sottoprodotti anche a concentrazioni molto basse. La tesi si propone di sviluppare questo processo al fine di trovare una strategia per la rimozione dei contaminanti emergenti dalle acque, che rappresentano il compartimento ambientale in cui essi risultano maggiormente presenti, provocando seri problemi all'ecosistema su più livelli. In questa fase, tuttavia, si è lavorato soltanto all'ottimizzazione della sintesi dei materiali, che sono stati testati circa la loro attività fotocatalitica su un inquinante modello ma non su contaminanti e campioni reali, che rappresentano il successivo sviluppo del progetto di ricerca.

## **2.2 Fotocatalisi**

Con il termine fotocatalisi si definisce l'accelerazione di una reazione chimica per l'azione di sostanze, chiamate fotocatalizzatori, in grado di assorbire quanti di luce di un'appropriata lunghezza d'onda, dipendente dalla loro struttura. Le sostanze più comunemente usate come fotocatalizzatori sono i semiconduttori, tipicamente ossidi di metalli di transizione. Il materiale semiconduttore più noto nella letteratura scientifica, oltre che al centro del presente progetto di tesi, è il  $\text{TiO}_2$ . Come altri possibili esempi si possono citare l'ossido di zinco ( $\text{ZnO}$ ), il solfuro di zinco ( $\text{ZnS}$ ), il solfuro di cadmio ( $\text{CdS}$ ) o il seleniuro di cadmio ( $\text{CdSe}$ ). I semiconduttori, come gli isolanti, sono



caratterizzati da una struttura elettronica che presenta una separazione tra la banda di valenza (VB), ovvero la banda elettronica occupata a più alta energia, e la banda di conduzione (CB), ovvero quella non occupata da elettroni a più bassa energia. Tale intervallo di energia è definito comunemente come banda proibita, o *band gap*, o *energy gap* ( $E_g$ ). Nei semiconduttori gli elettroni della VB possono essere eccitati termicamente o da una radiazione luminosa di energia uguale o maggiore del rispettivo *band gap* e dunque promossi alla CB. Lo stesso processo non può avvenire negli isolanti, i quali presentano una VB completamente riempita di elettroni, che però non possono essere trasferiti alla CB, in quanto posta a un livello energetico troppo elevato ( $E_g > 5$  eV). I semiconduttori si differenziano anche dai materiali conduttori, i cui elettroni possono occupare indifferentemente sia la VB sia la CB, in quanto sovrapposte. Nei semiconduttori, per ogni elettrone promosso alla CB, si ha la formazione di una lacuna elettronica nella VB. Per effetto della radiazione luminosa, quindi, viene generato un certo numero di coppie elettrone/lacuna ( $e^-_{CB} / h^+_{VB}$ ). Gli elettroni della CB sono buoni agenti riducenti, con un potenziale standard di riduzione ( $E^0$ ) compreso tra + 0.5 e - 1.5 V mentre le lacune della VB sono forti agenti ossidanti ( $E^0$  tra + 1.0 e + 3.5 V)<sup>3</sup>. Le coppie  $e^-_{CB} / h^+_{VB}$ , a condizione che la struttura cristallina del semiconduttore favorisca la separazione di carica, migrano sulla superficie del catalizzatore, dove risultano in grado di iniziare reazioni di ossido-riduzione. Lacune ed elettroni possono essere scambiati direttamente con eventuali molecole adsorbite sulla superficie, anche se nella maggior parte dei casi il trasferimento di cariche è indiretto e mediato da molecole come H<sub>2</sub>O e O<sub>2</sub>. Quest'ultime, essendo le specie maggiormente adsorbite sulla superficie del catalizzatore quando il processo avviene rispettivamente in acqua o in aria, reagendo con i portatori di carica formano specie particolarmente reattive come i radicali superossido ( $\bullet O_2^-$ ), idrossile ( $\bullet OH$ ) e superossido protonato ( $\bullet OOH$ ) (figura 1).

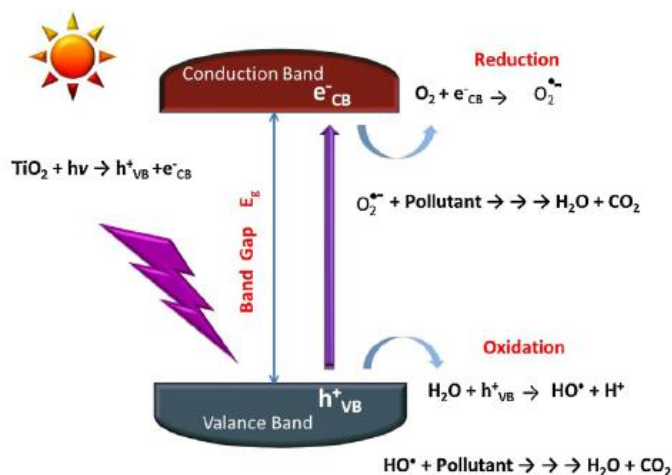


Figura 1: Schematizzazione del meccanismo della fotocatalisi con semiconduttori applicata alla degradazione di inquinanti <sup>4</sup>.

In generale, l'efficienza di una reazione fotocatalitica dipende dalla possibilità di mantenere separate le coppie lacuna / elettrone per il tempo necessario affinché queste diffondano verso la superficie e reagiscano secondo i meccanismi spiegati in precedenza. Solitamente l'aspetto cruciale è la formazione e l'utilizzo efficiente di specie reattive ossidanti (*Reactive Oxygen Species*, "ROS"). Le applicazioni della fotocatalisi con  $TiO_2$  riguardano prevalentemente la decomposizione di sostanze inquinanti ma possono interessare anche la sintesi selettiva organica<sup>5</sup>, la disinfezione mediante rimozione di virus e batteri<sup>6</sup> e il trattamento di cellule tumorali<sup>7</sup>.

### 2.3 Il biossido di titanio

Il  $TiO_2$  è un composto appartenente alla categoria degli ossidi dei metalli di transizione e ha da sempre attirato una notevole attenzione nel mondo della ricerca in virtù della sua elevata stabilità chimica, non tossicità, basso costo e alto potenziale redox. La sua produzione industriale ha avuto inizio nei primi anni del '900, quando si è iniziato a utilizzare tale materiale in pittura come pigmento bianco, in sostituzione di altri a base di ossidi di metalli tossici come il piombo. Attualmente il  $TiO_2$ , oltre a trovare impiego come pigmento in svariati settori, viene utilizzato come rivestimento

anti-riflessione in celle solari siliconiche, in prodotti per l'edilizia, in prodotti cosmetici, nelle creme solari e come additivo alimentare. In particolare, questo lavoro di tesi riguarda l'impiego di tale materiale nel campo della fotocatalisi.

### 2.3.1 Struttura e proprietà elettroniche

Il  $\text{TiO}_2$  cristallino presenta tre strutture polimorfiche principali (figura 2): l'anatasio (sistema cristallino tetragonale, gruppo spaziale  $I4_1/amd$ ,  $E_g = 3,2$  eV), il rutile (sistema cristallino tetragonale, gruppo spaziale  $P4_2/mnm$ ,  $E_g = 3,0$  eV) e la brookite (sistema cristallino ortorombico, gruppo spaziale  $Pbca$ ,  $E_g = 3,4$  eV).

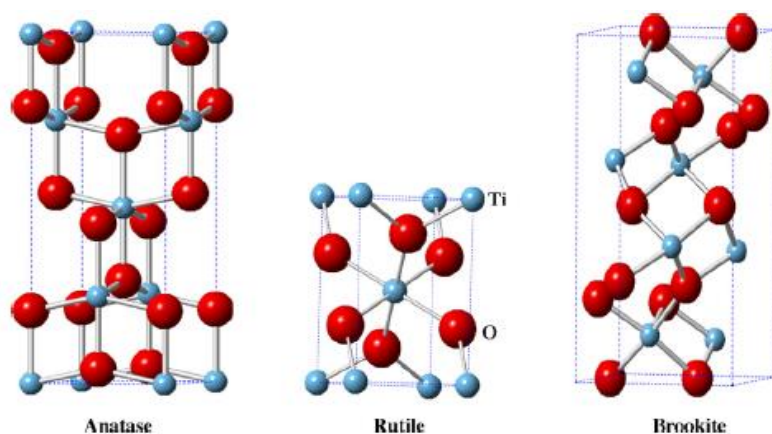
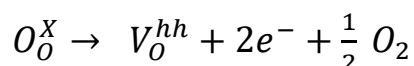


Figura 2: Struttura cristallina di anatase, rutile e brookite (gli atomi di titanio sono rappresentati in azzurro e quelli di ossigeno in rosso)<sup>8</sup>.

Delle tre fasi, il rutile è quella termodinamicamente stabile mentre le altre due risultano essere metastabili e si convertono irreversibilmente a rutile a temperature superiori a  $600$  °C<sup>9</sup>. L'anatasio è il polimorfo del  $\text{TiO}_2$  più attivo in fotocatalisi, per effetto della mobilità superiore delle coppie lacuna / elettrone. Al contrario, l'attività fotocatalitica del rutile risulta scarsa mentre quella della brookite non ancora adeguatamente investigata. Il  $\text{TiO}_2$  amorfo, invece, non è attivo in fotocatalisi. La struttura cristallina dei tre polimorfi può essere spiegata in relazione alla diversa disposizione spaziale di unità ottaedriche  $\text{TiO}_6$ , in cui ioni  $\text{Ti}^{4+}$  sono contornati da sei ioni  $\text{O}^{2-}$ . Nell'anatasio ogni ottaedro condivide i propri vertici a formare piani (001). Nel

rutilo, invece, gli ottaedri condividono gli spigoli e formano ancora piani (001) mentre nella brookite condividono sia i vertici sia gli spigoli<sup>3</sup>. In funzione delle differenti coordinazione e struttura cristallina, i tre polimorfi sono caratterizzati da diverse densità e struttura elettronica, con la conseguenza che, come già specificato, anche i relativi *band gap* e i potenziali delle rispettive VB e CB sono diversi.

Il TiO<sub>2</sub> viene classificato come semiconduttore di tipo n, in relazione alla presenza di vacanze di ossigeno all'interno della struttura cristallina<sup>10</sup>. Tali vacanze, aventi doppia carica positiva, si formano in seguito al rilascio di due elettroni e ossigeno molecolare in una reazione che può essere indotta da energia termica (equazione 1).



*Equazione 1: Reazione di formazione delle vacanze di ossigeno nella struttura cristallina del TiO<sub>2</sub>.*

Nell'equazione precedente si fa uso della notazione di *Kröger-Vink*, un insieme di convenzioni che ha la funzione di descrivere la carica elettrica e la posizione dei difetti reticolari nelle strutture cristalline. Per ciascuna specie chimica riportata, i simboli al pedice rappresentano il sito reticolare da essa occupato mentre all'apice viene indicata la carica elettrica relativamente al sito che occupa. Il simbolo "x" viene utilizzato per rappresentare la carica nulla mentre con il simbolo "h" si indicano le cariche positive.

Tra i requisiti che un fotocatalizzatore ideale dovrebbe avere, possiamo annoverare l'essere chimicamente e biologicamente inerte, fotocataliticamente stabile, facilmente sintetizzabile e utilizzabile, attivabile dalla luce solare, in grado di catalizzare reazioni con elevata efficienza e senza rischi per l'ambiente e per l'uomo. Il TiO<sub>2</sub> soddisfa la maggior parte di tali requisiti, con l'eccezione, tuttavia, di non essere in grado di assorbire la luce visibile. Il valore di E<sub>g</sub> è legato alla lunghezza d'onda della radiazione necessaria per attivare il fotocatalizzatore mediante la seguente relazione (equazione 2):

$$\frac{hc}{\lambda} \geq E_g \leftrightarrow \lambda \leq \frac{hc}{E_g} \leftrightarrow \lambda \text{ (nm)} \leq \frac{1240}{E_g}$$

*Equazione 2:  $h$  = costante di Planck =  $6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ ;  $c$  = velocità della luce nel vuoto =  $2,998 \cdot 10^8 \text{ m/s}$ ;  $\lambda$  = massima lunghezza d'onda utilizzabile per l'attivazione del fotocatalizzatore.*

L'eccitazione degli elettroni dalla VB alla CB dell'anatasio richiede fotoni di energia maggiore o uguale di 3,2 eV, valore che corrisponde a lunghezze d'onda minori o uguali di 390 nm, che rientrano quindi nel range UV dello spettro elettromagnetico.

Come già detto, l'anatasio è la fase maggiormente attiva in fotocatalisi, presumibilmente a causa del più alto livello energetico di Fermi e del maggior grado di idrossilazione, ovvero del maggior numero di gruppi idrossili presenti in superficie. Tuttavia, in letteratura sono stati riportati anche lavori in cui le due fasi possono mostrare una fotoreattività simile o in cui il rutilo risulta maggiormente attivo<sup>11</sup>. Altri studi affermano invece che una struttura cristallina che comprenda sia anatasio (tra il 70 e il 75%) sia rutilo (tra il 30 e il 25%) sia più attiva dell'anatasio puro<sup>12</sup>. Queste discrepanze dipendono da numerosi fattori che possono influenzare contemporaneamente l'attività fotocatalitica di questo materiale, ad esempio l'area superficiale specifica, la distribuzione dimensionale dei pori, la dimensione dei cristalliti o il metodo di preparazione. Il TiO<sub>2</sub> commerciale Degussa P25, la cui struttura cristallina comprende anatasio e rutilo (rispettivamente all'80 e 20%) risulta più attivo di entrambe le fasi pure, a causa di una più efficiente separazione lacuna / elettrone dovuta alla natura multifase delle particelle. Un altro fotocatalizzatore commerciale a base di solo anatasio, chiamato Sachtelbem Hombikat UV 100, mostra un'elevata fotoreattività dovuta ad un'alta velocità di trasferimento elettronico interfacciale.

### **2.3.2 Sintesi**

La tecnica più utilizzata per la sintesi del TiO<sub>2</sub> in laboratorio, nonché quella adottata nel corso di questo lavoro, è quella del sol-gel. Essa costituisce un semplice

metodo per la sintesi di nanoparticelle a temperatura ambiente e pressione atmosferica e garantisce diversi vantaggi, quali la purezza, l'omogeneità, la flessibilità nell'introduzione di droganti e l'elevato controllo stechiometrico. È basata sulla formazione di un *network* inorganico a seguito di successivi processi di idrolisi e condensazione di un precursore metallico. Esistono due categorie di sol-gel: la via alcossido e quella non-alcossido. Quest'ultima, come fonte di titanio, prevede l'utilizzo di sali inorganici, quali nitrati, cloruri o carbonati<sup>13</sup>. La via alcossido, invece, utilizza alcossidi metallici, come il tetraisopropossido di titanio (TTIP). In particolare, il metodo prevede l'iniziale miscelazione di un determinato volume dell'alcossido e di un solvente organico, tipicamente un alcol. Una volta ottenuta una soluzione omogenea, viene aggiunto un determinato volume di acqua, regolandone opportunamente il pH con un acido o una base in relazione alle caratteristiche volute nel prodotto finale; infatti, numerosi parametri possono influenzare le proprietà finali del materiale sintetizzato. Il pH dell'ambiente di reazione, in particolare, sembra avere notevole effetto sulla dimensione delle particelle, che a sua volta è strettamente correlata all'area superficiale, e sull'agglomerazione dei cristalli. A bassi valori di pH lo stato di transizione della reazione ha parziale carica positiva che viene meglio stabilizzata dai gruppi -OR dell'alcossido piuttosto che dai gruppi -OH. Di conseguenza, il processo di idrolisi risulta meno favorito e le specie idrolizzate hanno una maggiore velocità di condensazione che porta a particelle poco ramificate e di dimensione maggiore. Al contrario, se il processo sol-gel avviene in ambiente basico, lo stato di transizione ha carica negativa e viene meglio stabilizzato dai gruppi -OH. Di conseguenza sarà presente un elevato numero di specie idrolizzate che, condensando, daranno origine a particelle molto ramificate e di piccola dimensione<sup>14</sup>.

Nelle reazioni sol-gel, in seguito al proseguimento delle reazioni di idrolisi e condensazione, la soluzione di  $TiO_2$  formatosi nel solvente si trasforma in un gel, in cui il solvente risulta intrappolato nel  $TiO_2$ . Il gel può essere quindi sottoposto a diversi trattamenti, che forniscono strutture differenti in relazione al trattamento impiegato. Se il

solvente viene fatto evaporare in maniera veloce si ottiene uno xerogel, il quale, una volta macinato, fornisce polveri solitamente amorfe. Allo scopo di indurre la cristallizzazione del  $\text{TiO}_2$ , il gel ottenuto deve essere sottoposto a un trattamento termico, ad esempio una calcinazione o un trattamento idrotermale. La calcinazione, che consiste nel riscaldamento in muffola ad elevata temperatura per un periodo prolungato, si esegue sulle polveri macinate di  $\text{TiO}_2$ , ed è un procedimento che può presentare delle criticità in quanto prevede un dispendio energetico non indifferente con il rischio che particelle organiche rimangano nel prodotto, impedendone la completa cristallizzazione. Allo stesso tempo, una temperatura troppo alta rischia di provocare transizioni di fase indesiderate, oltre che una crescita delle dimensioni particelle dovuta a fenomeni di coalescenza e accrescimento. La sintesi idrotermale rappresenta, invece, un semplice metodo per ottenere  $\text{TiO}_2$  ad alta cristallinità, elevata purezza di fase, piccola dimensione particellare ed elevata area superficiale. La tecnica prevede l'utilizzo di un'autoclave di acciaio che viene riempita con un preciso volume di gel amorfo, senza pretrattamento, il quale viene sottoposto a un riscaldamento di temperatura di norma intorno ai  $150\text{ }^\circ\text{C}$ , per un determinato periodo di tempo. Il grado di riempimento del reattore rappresenta un fattore critico, in quanto determina la pressione che si sviluppa internamente al reattore alla temperatura di sintesi (solitamente maggiore del punto di ebollizione del solvente). Questa, a sua volta, influenza alcune proprietà del solvente, come la densità, la viscosità o la costante dielettrica, grazie alle quali si possono ottenere prodotti cristallini a temperature non elevate e con tempi relativamente brevi.

### ***2.3.3 Meccanismo della fotocatalisi***

Analizzando nel dettaglio i vari passaggi del meccanismo della fotocatalisi con  $\text{TiO}_2$ , il primo step è rappresentato dalla promozione di un numero  $n$  di elettroni dalla VB alla CB, con conseguente generazione di un uguale numero di lacune nella VB, a seguito dell'assorbimento di  $n$  fotoni di radiazione aventi frequenza uguale/maggiore dell' $E_g$ . Questo meccanismo è in accordo con le leggi della fotochimica di *Grotthus-Draper* e di *Stark-Einstein*. La prima afferma che l'azione fotochimica richiede

necessariamente l'assorbimento di radiazione mentre la seconda enuncia che il numero di elettroni eccitati è pari a quello di quanti di radiazione assorbiti. L'ossidazione diretta delle sostanze organiche adsorbite sul catalizzatore a opera delle lacune elettroniche della VB è difficile anche se in alcuni casi tale fenomeno è stato riportato in letteratura<sup>15</sup>. Più frequentemente, il trasferimento delle lacune avviene attraverso la formazione del radicale idrossile, che è la specie ossidante più attiva tra quelle che si generano in seguito all'attivazione del TiO<sub>2</sub>. Tale meccanismo è stato confermato grazie all'individuazione di specie idrossilate durante il processo di decomposizione fotocatalitica di composti organici. La formazione dei radicali idrossile ( $\bullet\text{OH}$ ) e idroperossido ( $\bullet\text{OOH}$ ) durante l'irraggiamento di sospensioni acquose di TiO<sub>2</sub> è stata confermata anche mediante l'utilizzo della spettroscopia di risonanza paramagnetica elettronica (*Electron Paramagnetic Resonance*, "EPR"), tecnica che consente di determinare specie chimiche paramagnetiche, ovvero aventi elettroni spaiati. Anche il coinvolgimento del perossido di idrogeno nella decomposizione di composti inorganici o organici è stato talvolta riscontrato. Al centro di questo meccanismo vi è ancora una volta la formazione di radicali  $\bullet\text{OH}$ , in seguito alla scissione omolitica di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, a sua volta derivante dalla riduzione di O<sub>2</sub> per mezzo degli elettroni della CB. In assenza di ossigeno, invece, i radicali idrossili legati alla superficie del TiO<sub>2</sub> rappresentano la specie ossidante più attiva. È interessante notare come anche la differenza di attività fotocatalitica tra i due principali polimorfi del TiO<sub>2</sub> possa essere spiegata in termini di facilità di formazione dei radicali idrossili. Nell'anatasio tali specie si formano in seguito alla conversione di lacune intrappolate all'interno della struttura cristallina; nel rutilo, invece, il perossido di titanio (Ti-OO-Ti) formato in seguito alla combinazione di lacune intrappolate agisce da catalizzatore per la generazione di radicali  $\bullet\text{OH}$  da H<sub>2</sub>O (figura 3).



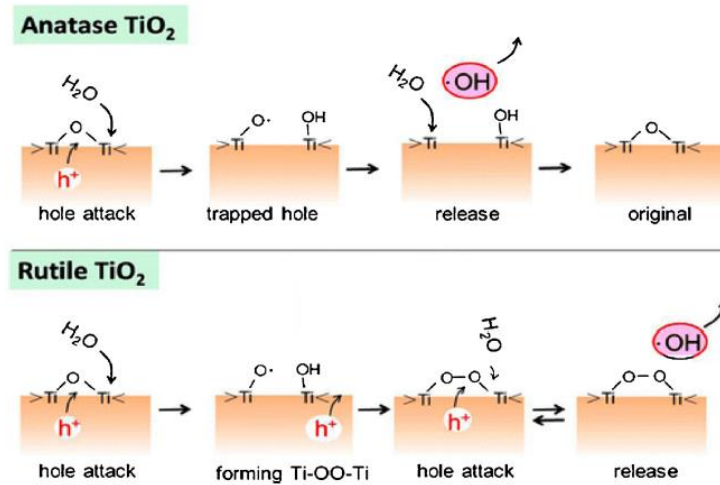


Figura 3: Rappresentazione schematica del differente meccanismo di produzione di radicali  $\cdot\text{OH}$  nei due principali polimorfi del  $\text{TiO}_2$  <sup>16</sup>.

Questi studi inerenti al meccanismo d'azione sono stati di fondamentale importanza al fine di comprendere e ottimizzare l'attività fotocatalitica del  $\text{TiO}_2$ . L'efficienza quantica complessiva del processo fotocatalitico è determinata dalla competizione tra vari processi che possono interessare i portatori di carica. In una scala temporale che varia dai pico- ai nanosecondi, si instaura una prima competizione tra i processi di *trapping* (“intrappolamento”) e ricombinazione delle coppie lacuna/elettrone fotogenerate. Successivamente, in una scala temporale dai milli- ai microsecondi, vi è una seconda tipologia di competizione tra i processi di trasferimento di carica interfacciale e la ricombinazione dei portatori di carica intrappolati. L'efficienza quantica della reazione fotocatalitica aumenta all'aumentare del tempo di vita delle coppie lacuna / elettrone e della velocità del processo di trasferimento di carica interfacciale<sup>3</sup>.

### 2.3.4 Limitazioni del $\text{TiO}_2$ in fotocatalisi

L'utilizzo su scala reale del  $\text{TiO}_2$ , al netto dei numerosi vantaggi che questo materiale presenta, è ostacolato da una serie di limitazioni. Una delle principali problematiche dell'impiego del  $\text{TiO}_2$  in fotocatalisi è rappresentata dalla ricombinazione

dei portatori di carica fotogenerati, che riduce drasticamente l'efficienza quantica della reazione globale. In questo processo gli elettroni fotoeccitati tornano nella VB in maniera radiativa o non radiativa. Tale fenomeno, che può avvenire sia in superficie sia nel *bulk*, è favorito dalla presenza di difetti e impurezze nel reticolo cristallino. Diverse strategie, che verranno in seguito dettagliate, sono state messe in atto per tentare di minimizzare questo fenomeno. Nel già citato Degussa P25, ad esempio, una maggiore efficienza fotocatalitica è ottenuta mediante trasferimento degli elettroni dalla CB dell'anatasio a quella del rutilo<sup>17</sup>.

Un altro degli svantaggi del TiO<sub>2</sub> è legato al processo di fotocatalisi eterogenea, che prevede l'interazione tra due fasi diverse (solido-liquido) che avviene dunque all'interfaccia e pertanto richiede la massimizzazione dell'area superficiale. Perciò, a parità di quantità di sostanza, le polveri nanometriche rappresentano la morfologia con area superficiale maggiore. Recentemente, però, si è scoperto che la dispersione di nanoparticelle nell'ambiente può avere effetti molto dannosi per gli ecosistemi ma anche per l'uomo.

Un'altra importante problematica legata all'utilizzo del TiO<sub>2</sub> in fotocatalisi è quella relativa all'E<sub>g</sub> dell'anatasio, pari a 3,2 eV, che ne limita l'utilizzo alla luce ultravioletta. Questo comporta che soltanto una piccola porzione della luce solare possa essere utilizzata per l'attivazione di tale materiale, in quanto la componente UV non rappresenta soltanto il 5-10 % della luce emessa dal Sole. Va sottolineato anche che la necessità della radiazione UV implica l'utilizzo di apposite lampade che, oltre a essere costose, rappresentano un potenziale rischio per la salute. L'attività del TiO<sub>2</sub>, inoltre, è limitata alla fase di irraggiamento in quanto intrinsecamente, nel momento in cui viene rimossa la sorgente di eccitazione, il fotocatalizzatore smette di funzionare. Tutti questi aspetti costituiscono importanti limitazioni alla commercializzazione e all'utilizzo su scala industriale di fotocatalizzatori a base di TiO<sub>2</sub>.

Nei successivi paragrafi verranno illustrate alcune strategie che hanno consentito di ottenere fotocatalizzatori a base di  $\text{TiO}_2$  con un *band gap* più stretto, in grado di assorbire e utilizzare efficientemente sia la luce ultravioletta sia quella visibile, e con caratteristiche di efficienza e applicabilità notevolmente migliorate.

#### 2.3.4.1 Drogaggio con metalli nobili

Metalli nobili come Ag, Au, Pd, Pt e Rh si sono rivelati droganti molto efficaci al fine di migliorare l'efficienza dei fotocatalizzatori a base di  $\text{TiO}_2$ . Il livello di Fermi di tali metalli risulta inferiore a quello del  $\text{TiO}_2$ , con la conseguenza che gli elettroni fotogenerati possano essere trasferiti dalla CB del  $\text{TiO}_2$  al metallo. In questa maniera si verifica il fenomeno dell'intrappolamento elettronico, che previene quello della ricombinazione lacuna/elettrone (figura 4).

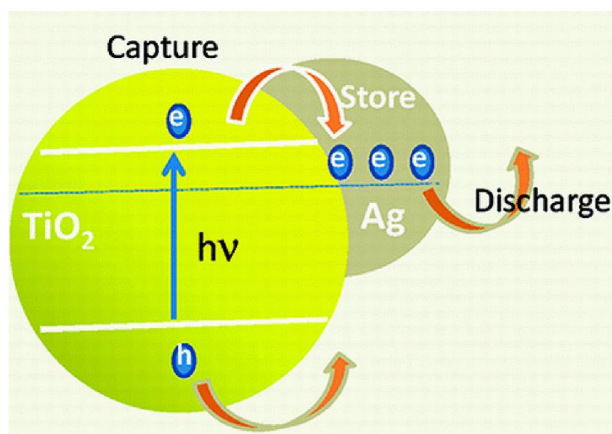


Figura 4: Meccanismo del trasferimento di carica nel  $\text{TiO}_2$  accoppiato con Ag<sup>18</sup>.

Tali materiali possono essere sintetizzati mediante i classici metodi sol-gel o per via idrotermale e la loro efficienza fotocatalitica dipende sia dal metodo sintetico sia dal tipo di metallo nobile coinvolto. Anche il quantitativo di drogante utilizzato è importante: oltre una certa soglia, infatti, si registra un decremento della performance, dovuto al fatto che un eccesso di metallo può esso stesso diventare un centro di ricombinazione lacuna/elettrone.

#### ***2.3.4.2 Drogaggio con metalli di transizione***

Il drogaggio del TiO<sub>2</sub> con metalli di transizione favorisce un miglioramento dell'attività fotocatalitica alla luce visibile. Ciò avviene per l'effetto dell'introduzione di nuovi livelli energetici, forniti dal drogante e situati tra la VB e la CB del semiconduttore, a cui gli elettroni possono essere promossi. L'eccitazione degli elettroni può quindi essere ottenuta mediante l'impiego di radiazioni a frequenza inferiore rispetto a quella che sarebbe necessaria in assenza di drogaggio. È possibile, inoltre, che si verifichi il trasferimento elettronico tra il TiO<sub>2</sub> e gli ioni dei metalli di transizione. L'introduzione di metalli come Fe e Cu, ad esempio, crea dei livelli energetici vicini alla VB e alla CB del TiO<sub>2</sub> che possono fungere da siti di intrappolamento<sup>19</sup>.

Gli ioni metallici possono anche essere impiantati nel semiconduttore mediante bombardamento con un fascio ionico ad alta energia. Si verifica, in questo modo, una collisione tramite la quale gli ioni metallici penetrano nella struttura cristallina nel semiconduttore migliorando il suo assorbimento nello spettro del visibile mediante l'introduzione di livelli energetici addizionali<sup>20</sup>.

#### ***2.3.4.3 Drogaggio con non-metalli***

Il drogaggio con elementi non metallici, in particolare con azoto, fluoro, carbonio e zolfo, risulta un metodo molto efficace per migliorare il comportamento fotocatalitico dei semiconduttori. Tale strategia si è rivelata anche più efficace rispetto al drogaggio metallico, in relazione alla minor formazione di siti di ricombinazione. Il drogaggio con azoto, in particolare, ha mostrato le potenzialità migliori e risulta quello più investigato.

La struttura elettronica e la tipologia di specie drogante del TiO<sub>2</sub> drogato azoto (TiO<sub>2</sub>:N) è ancora oggi oggetto di dibattito e dipende dal metodo di sintesi. Secondo alcuni ricercatori gli atomi di azoto possono sostituirsi a quelli di ossigeno all'interno della struttura dell'anatasio, con una conseguente co-presenza di livelli energetici relativi a O 2p e a N 2p, che porta a un decremento dell'E<sub>g</sub>. Altri studi affermano che il

drogaggio sia di tipo interstiziale, con l'azoto che entra nel reticolo sottoforma di  $N^{3-}$ . Per determinare quale sia l'effettiva specie drogante sono utilizzate tecniche di caratterizzazione come la spettroscopia fotoelettronica a raggi X (*X ray Photoelectron Spectroscopy* "XPS").

Le fonti di azoto possono essere molteplici. Il drogaggio può essere effettuato scaldando le polveri di  $TiO_2$  in atmosfera di  $NH_3$  gassosa<sup>21</sup> oppure utilizzando una soluzione acquosa di  $NH_3$  nell'ambito della sintesi sol-gel. All'aumento della concentrazione di  $NH_3$  si ottiene una diminuzione dell' $E_g$ <sup>22</sup>. Altra possibile fonte di drogaggio con azoto è l'acido nitrico: anche in questo caso analisi XPS rivelano la presenza di specie di ossidi di azoto nella struttura cristallina del  $TiO_2$ <sup>23</sup>. Alcuni gruppi di ricerca hanno, infine, dimostrato la possibilità di utilizzare fonti meno convenzionali di drogaggio con azoto, quali l'esametiltetrammina (HMT)<sup>24</sup>, la dipropilammina o la dietilammina<sup>25</sup>.

Un'altra promettente tipologia di drogaggio è quella con atomi di fluoro. Questi, oltre a migliorare l'attività fotocatalitica del  $TiO_2$ , sembrano anche in grado di aumentarne la stabilità termica, inibendo la transizione da anatasio a rutilo, che normalmente avviene ad alte temperature<sup>26</sup>. Una possibile spiegazione del miglioramento del comportamento fotocatalitico dovuto al drogaggio con fluoro è che gli ioni  $F^-$  provochino la trasformazione per compensazione di carica di alcuni ioni  $Ti^{4+}$  a  $Ti^{3+}$ , i quali generano nuovi livelli energetici che ricadono all'interno dell' $E_g$  del  $TiO_2$ . Tali stati sono in grado di catturare gli elettroni della CB, per poi trasferirli alle specie adsorbite sulla superficie del catalizzatore, riducendo così la velocità di ricombinazione lacuna/elettrone (figura 5)<sup>27</sup>.

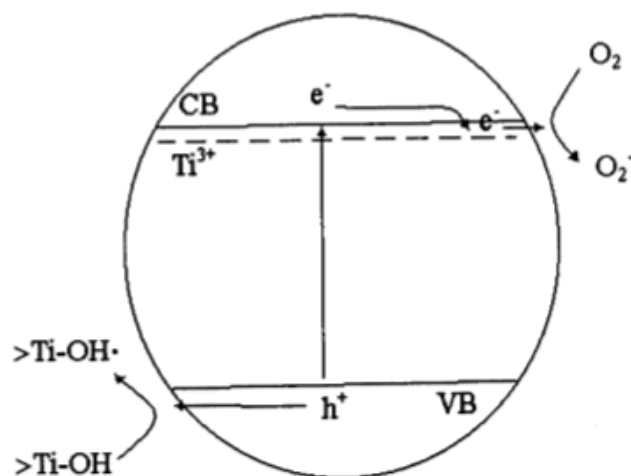


Figura 5: Diagramma energetico del  $\text{TiO}_2:\text{F}$  con rappresentazione dell'effetto dello stato energetico relativo agli ioni  $\text{Ti}^{3+}$ <sup>27</sup>.

È possibile, inoltre, adottare la strategia del co-drogaggio, che consiste nell'incorporazione all'interno del reticolo cristallino del semiconduttore di più di un elemento drogante. Questo è l'obiettivo che si è tentato di perseguire in questo lavoro di tesi. Si è preso spunto, in particolare, da un lavoro presente in letteratura in cui il  $\text{TiO}_2:(\text{N}, \text{F})$  è stato sintetizzato via sol-gel utilizzando  $\text{NH}_4\text{F}$  come fonte di N e  $\text{F}^{28}$ . La caratterizzazione dei campioni mediante spettroscopia di fotoluminescenza (PL), tecnica che consente di rivelare l'emissione luminosa che si verifica in seguito a fenomeni di ricombinazione di carica, ha consentito di dimostrare come nei campioni drogati la velocità del processo di ricombinazione lacuna/elettrone fosse inferiore rispetto al  $\text{TiO}_2$  non drogato, preso come riferimento, fenomeno visualizzabile mediante la diminuzione dell'intensità dei picchi a 390 e 470 nm (figura 6).

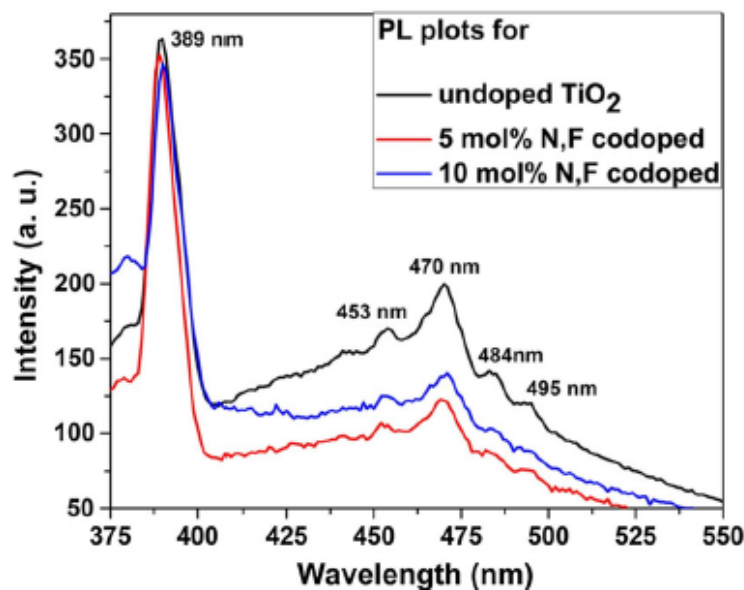


Figura 6: Spettri di emissione di campioni di  $\text{TiO}_2$  non drogato e  $\text{TiO}_2$  drogati con N e F a diversa percentuale acquisiti mediante PL <sup>28</sup>.

Nel campione drogato al 10%, tuttavia, l'intensità di tali segnali è superiore rispetto a quello drogato al 5%. Questo è spiegabile dal fatto che, aumentando il drogaggio si generi un eccesso di difetti nel network cristallino, che possono fungere da siti di ricombinazione. Questo aspetto si può notare anche analizzando i risultati relativi alle prove di fotocatalisi a cui i campioni sono stati sottoposti, nelle quali è stata testata la capacità di degradazione del malathion, un insetticida. Per le ragioni già spiegate, anche in questo caso il campione drogato al 5% ha fornito i risultati migliori (figura 7).

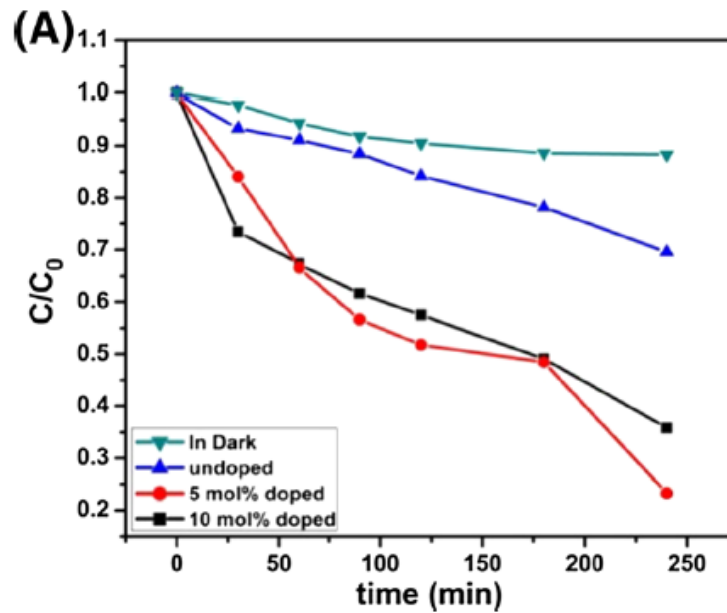


Figura 7: Andamento della concentrazione di insetticida (malathion) in funzione del tempo durante le prove fotocatalitiche effettuate con  $\text{TiO}_2$  non drogato e  $\text{TiO}_2$  co-drogato N e F al 5 e 10%<sup>28</sup>.

#### 2.3.4.4 Eterogiunzioni

Le eterogiunzioni rappresentano un'importante strategia per minimizzare il fenomeno della ricombinazione di carica. Sebbene ne esistano diverse tipologie, in questa sede verranno descritte quelle semiconduttore-semiconduttore (S-S), costituite dall'accoppiamento tra semiconduttori aventi diversi valori di *band gap*. Le eterogiunzioni S-S a loro volta possono essere distinte in due categorie: le eterogiunzioni p-n e quelle non p-n.

Si parla di giunzione p-n (figura 8) quando vengono messi in contatto semiconduttore di tipo p, ovvero avente un eccesso di lacune, e uno di tipo n, cioè con un eccesso di elettroni.



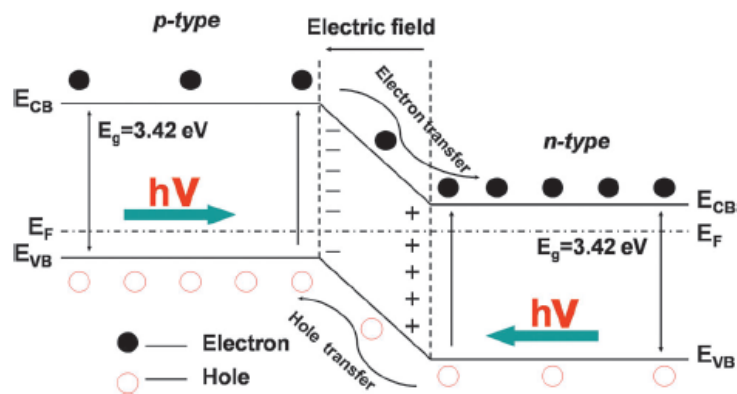


Figura 8: Diagramma schematico rappresentante il meccanismo di funzionamento delle eterogiunzioni p-n<sup>29</sup>.

Tali eccessi di carica vengono ottenuti mediante drogaggio del materiale con elementi aventi determinate caratteristiche. All'interfaccia tra i due semiconduttori si crea la cosiddetta regione di svuotamento, nella quale i portatori di carica, rispettivamente del lato  $p$  e del lato  $n$ , in seguito al forte gradiente dovuto al diverso tipo di drogaggio, diffondono nel semiconduttore adiacente, generando una corrente di diffusione. Gli atomi ionizzati dei droganti, a loro volta, genereranno una differenza di potenziale e una corrente di trascinamento, che si oppone a quella di diffusione, per spostamento dei portatori. Nel momento in cui l'eterogiunzione viene irradiata da un fotone di energia uguale/maggiore dell' $E_g$ , le coppie elettrone-lacuna vengono rapidamente separate dal campo elettrico. Rispettivamente, gli elettroni vengono trasferiti nella CB del semiconduttore di tipo  $n$  e le lacune nella VB del semiconduttore di tipo  $p$ . In questo modo si ottiene un'efficiente separazione di carica con conseguente maggiore tempo di vita delle coppie elettrone-lacuna.

Tra le eterogiunzioni non p-n, invece, le più adatte per applicazioni fotocatalitiche sono quelle a *band gap* sfalsato, ottenute accoppiando due semiconduttori A e B (figura 9).

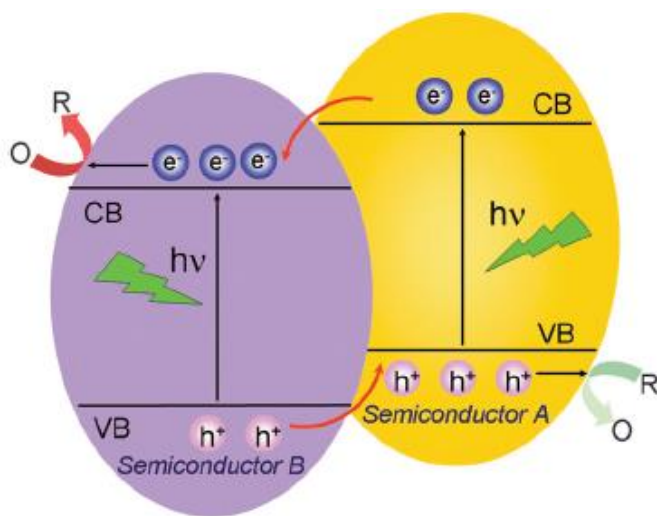


Figura 9: Diagramma schematico rappresentante il meccanismo di funzionamento delle eterogiunzioni non p-n<sup>29</sup>.

Per effetto di una radiazione di appropriata frequenza, quando il livello energetico della CB del semiconduttore B è più basso di quello del semiconduttore A, gli elettroni della CB del semiconduttore A vengono trasferiti nella CB del semiconduttore B. Al contrario, dal momento che il livello energetico della VB del semiconduttore B è inferiore a quello del semiconduttore A, le lacune della VB del semiconduttore B vengono trasferite nella VB del semiconduttore A. Conseguentemente, la separazione e la migrazione dei portatori di carica fotogenerati viene favorita da un campo elettrico interno e un maggiore numero di elettroni sulla superficie del semiconduttore B e di lacune sulla superficie del semiconduttore A può prendere parte alle reazioni redox che portano alla degradazione delle sostanze adsorbite sul catalizzatore.

Negli ultimi anni si è lavorato molto allo sviluppo di eterogiunzioni a base di  $\text{TiO}_2$ . Tali materiali mostrano elevata capacità di adsorbimento, ottima capacità di assorbimento della radiazione luminosa in un esteso range di frequenze, migliorata efficienza nella separazione di cariche e, in generale, una maggiore efficienza fotocatalitica. Ad esempio, un fotocatalizzatore composito a base di  $\text{TiO}_2 / \text{SnO}_2$  ha

dimostrato un'elevata attività fotocatalitica sotto radiazione UV nei confronti della rodamina B, quasi 2,5 volte superiore rispetto a quella del TiO<sub>2</sub> puro<sup>30</sup>.

Il sistema delle eterogiunzioni rappresenta un'ottima strategia per migliorare la separazione di carica e ridurre in tal modo la possibilità di ricombinazione. Tuttavia, è importante sottolineare come la potenzialità redox degli elettroni e delle lacune fotogenerate risulti indebolita dopo il trasferimento di carica in quanto, facendo sempre riferimento al diagramma in figura 9, il potenziale della VB del semiconduttore A risulta meno positivo di quello della VB del semiconduttore B e, contestualmente, il potenziale della CB del semiconduttore B è meno negativo di quello della CB del semiconduttore A. In considerazione di ciò, risulta complicato progettare eterogiunzioni caratterizzate, simultaneamente, da alta efficienza di separazione di carica e da capacità di innescare reazioni redox con elevati potenziali.

È stato quindi sviluppato un nuovo sistema fotocatalitico, che prende il nome di *Z-scheme* e si basa, come le eterogiunzioni, sulla separazione spaziale dei portatori di carica anche se sfrutta un meccanismo differente. Il suo funzionamento, che richiama ciò che in natura avviene nella fotosintesi, coinvolge due sistemi fotochimici (PS I e PS II), che tipicamente sono due semiconduttori, e un mediatore elettronico. Gli elettroni della VB (PS II) vengono eccitati da una radiazione di appropriata frequenza e promossi alla BC. Successivamente tali elettroni vengono trasferiti, tramite il mediatore elettronico, alla VB del PS I per poi essere eccitati alla corrispondente CB. Al termine del processo, quindi, gli elettroni fotogenerati si trovano nella CB del PS I e le lacune nella VB del PS II. Come mediatore elettronico tra i due fotosistemi può essere sfruttata una coppia elettronica accettore/donatore (A/D)<sup>31</sup>. L'accettore viene ridotto da un elettrone fotogenerato nella CB del PS II al corrispondente donatore che, a sua volta, viene riossidato all'accettore ad opera di una lacuna fotogenerata nella VB del PS I. Tuttavia la coppia A/D è soggetta a reazioni collaterali indesiderate, ad esempio con gli elettroni della CB del PS I e con le lacune della VB del PS II, che provocano un consistente

decremento del numero effettivo di lacune ed elettroni fotogenerati<sup>32</sup>. Per ovviare a questa problematica, l'attenzione si è spostata sullo sviluppo di sistemi fotocatalitici *Z-scheme* in cui l'interfaccia tra i due fotosistemi è costituita da un conduttore (sistema PS-C-PS) oppure da un contatto diretto solido-solido (sistema PS-PS). Il primo esempio di sistema PS-C-PS, riportato nel 2006<sup>33</sup>, è lo *Z-scheme* TiO<sub>2</sub>-Au-CdS, in cui a svolgere il ruolo di mediatore elettronico sono delle nanoparticelle di Au. Negli *Z-scheme* di tipo PS-PS (figura 10) il contatto solido-solido all'interfaccia tra i due PS può essere generato per via fisica, sfruttando l'adsorbimento elettrostatico interparticellare oppure mediante l'azione di una forza meccanica, o chimica, sfruttando una reazione chimica tra i due PS. Ad esempio, lo *Z-scheme* TiO<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> è stato realizzato mediante calcinazione di una miscela di P25 e urea, che ha portato alla formazione di C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sulla superficie delle particelle di P25<sup>34</sup>.

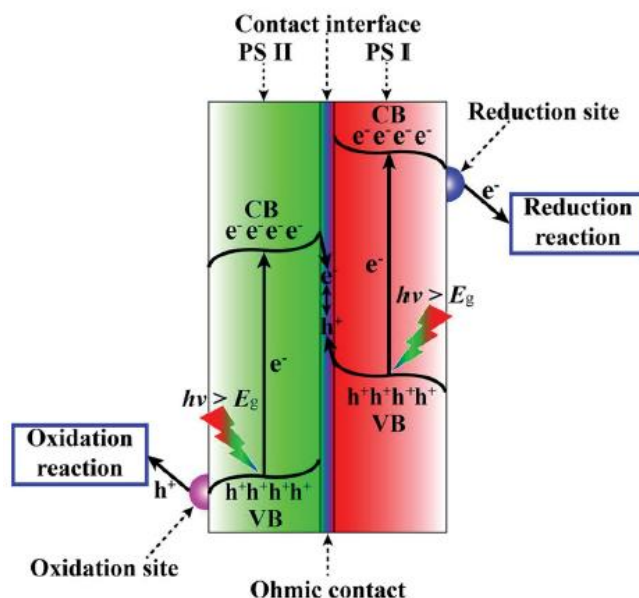


Figura 10: Diagramma schematico del trasferimento elettronico *Z-scheme* in un sistema PS-PS<sup>33</sup>.

## 2.4 I materiali luminescenti persistenti

I materiali luminescenti persistenti (PeL) suscitano notevole interesse nel mondo della ricerca in relazione alla loro ampia applicabilità e versatilità. Si tratta di materiali composti da una matrice ospite, avente solitamente struttura cristallina, drogati con ioni lantanidi o di metalli di transizione che svolgono la funzione di centro emettitore. Tali materiali sono caratterizzati da un'emissione luminosa che può essere molto duratura, in grado di proseguire anche in seguito all'interruzione dell'eccitazione radiativa. Questo fenomeno è presumibilmente dovuto a un meccanismo di *trapping* e *detrapping* degli elettroni e lacune generate nel centro di emissione a seguito di un'eccitazione radiativa, che vengono trattenuti per un determinato intervallo di tempo all'interno di siti trappola presenti nel reticolo dell'ospite, prima che possano ricombinare dando luogo a un'emissione radiativa. La luminescenza persistente si basa quindi sull'esistenza di livelli metastabili, situati tra la VB e la CB del reticolo dell'ospite, in grado di immagazzinare temporaneamente l'energia di eccitazione<sup>35</sup>. I centri emettitori possono essere ioni lantanidi ( $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ) con transizioni  $5d \rightarrow 4f$  o  $4f \rightarrow 4f$ , o ioni di metalli di transizione ( $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ) con transizioni  $d \rightarrow d$ , ioni di metalli di post-transizione ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ) con transizioni  $p \rightarrow s$ . I lantanidi sono, tuttavia, i droganti più diffusi. Per la maggior parte di essi l'emissione deriva da transizioni  $4f \rightarrow 4f$  e ha lunghezza d'onda approssimativamente costante e indipendente dall'ospite in cui sono inseriti. In particolare,  $\text{Eu}^{2+}$  è l'elemento che accomuna i PeL con le migliori prestazioni finora conosciute. Alcuni studi dimostrano come, ottimizzando la percentuale di drogante, possa essere regolata la durata dell'emissione di luminescenza<sup>36,37</sup>. I centri trappola possono essere difetti reticolari o intrinseci, elementi in tracce ( $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$ ) o co-droganti aggiunti intenzionalmente ( $\text{Dy}^{3+}$  in  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ :  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  in  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ :  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  in  $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ :  $\text{Ce}^{3+}$ )<sup>38</sup>.

Il meccanismo della luminescenza persistente può essere riassunto in quattro passaggi, illustrati in figura 11:

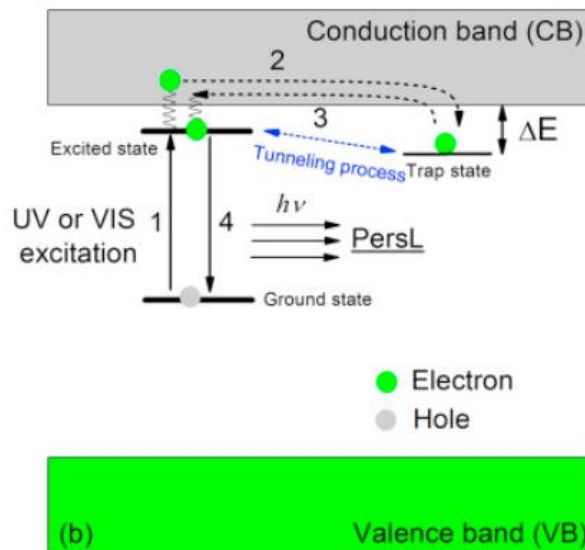


Figura 11: Rappresentazione schematica del meccanismo della luminescenza persistente<sup>39</sup>.

- 1) Per effetto dell'assorbimento di una radiazione, alcuni elettroni passano in uno stato energetico eccitato, generando altrettante lacune nello stato fondamentale.
- 2) Gli elettroni vengono catturati in modo non radiativo dagli stati trappola, distanti un certo  $\Delta E$  dalla banda di conduzione.
- 3) Avviene il *de-trapping*, ossia i portatori di carica catturati possono essere rilasciati principalmente tramite stimolo di energia termica ( $\Delta E$ ) o tramite processo di *tunneling* quantistico atermico (linea tratteggiata in blu).
- 4) I portatori di carica rilasciati tornano allo stato fondamentale grazie alla ricombinazione elettrone-lacuna, producendo la luminescenza<sup>39</sup>.

Per comprendere meglio il funzionamento dei PeL si può osservare il grafico riportato in figura 12 che deriva dallo spettro di fotoluminescenza di un PeL commerciale già utilizzato da questo gruppo di ricerca.

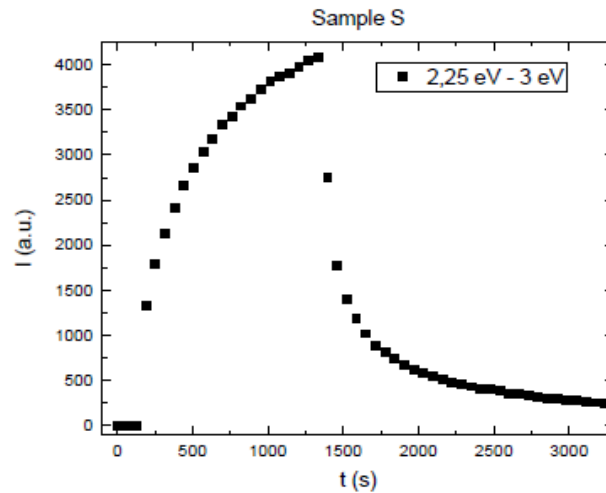


Figura 12: Andamento dell'intensità di emissione in funzione del tempo per un PeL commerciale.

Esso raffigura l'andamento dell'emissione luminosa in funzione nel tempo. Il punto di massimo rappresenta il momento in cui la sorgente di eccitazione viene rimossa. Inizia quindi il periodo di scarica del PeL e la radiazione persistente è rilevabile strumentalmente anche dopo 40 minuti. Il meccanismo della luminescenza persistente non va confuso con quello della fosforescenza, che può essere essa stessa duratura nel tempo ma si basa su un meccanismo differente, rappresentato da una transizione radiativa tra due stati elettronici spin proibiti.

#### 2.4.1 Applicazione dei PeL in fotocatalisi

Negli ultimi anni è stato riscontrato un crescente interesse nei confronti dell'applicazione dei PeL nel campo della fotocatalisi. Tali materiali possono infatti essere combinati con un fotocatalizzatore e far sì che il luminescente possa diventarne la fonte di attivazione, anche dopo che l'illuminazione diretta è cessata. In letteratura si possono trovare dei lavori che dimostrano come supportare il  $\text{TiO}_2$  su un materiale luminescente persistente possa portare all'ottenimento di un fotocatalizzatore in grado di funzionare anche in assenza di luce diretta<sup>40,41</sup>. L'effettivo contributo apportato dal PeL al processo fotocatalitico può essere verificato effettuando dei test di abbattimento su un

inquinante modello come il blu di metilene in cui vengono alternati in sequenza dei periodi di luce ad altri di buio. Nell'esempio riportato in figura 13 si può osservare come l'attività fotocatalitica del campione di  $\text{TiO}_2$  supportato sul PeL, un materiale di sintesi composto da una soluzione solida di zinco, gallio e germanio con drogaggio di Cr come centro di emissione, l'attività fotocatalitica prosegua anche nei periodi al buio, al contrario di quanto avviene per il  $\text{TiO}_2$  per il quale, nei periodi di buio, non si registra abbattimento.

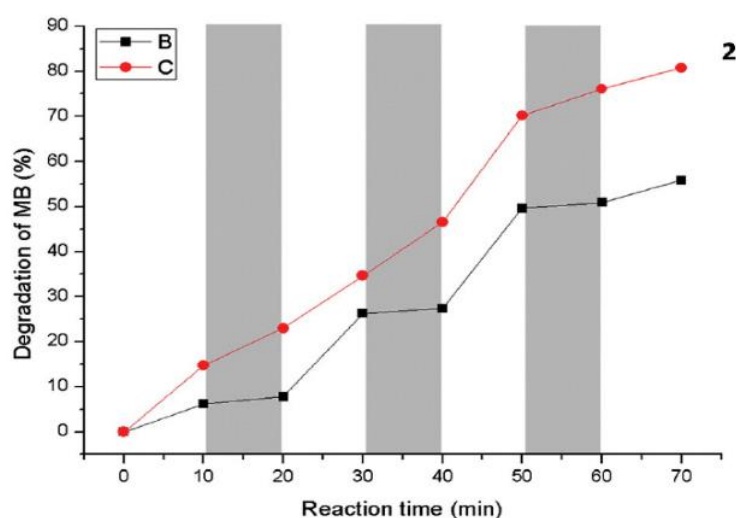


Figura 13: Degradazione del MB con fotocatalisi di  $\text{TiO}_2 + \text{PeL}$  (C) e  $\text{TiO}_2$  (B). Le zone in grigio indicano gli intervalli di buio<sup>40</sup>.

In assenza di illuminazione esterna, infatti, il PeL è in grado di fornire al  $\text{TiO}_2$  l'energia necessaria per la sua attivazione. Il fosforo agisce caricandosi nei periodi di luce per poi rilasciare gradualmente l'energia immagazzinata nei successivi periodi di buio. È interessante notare come la degradazione aumenti linearmente anche nei periodi di buio, a dimostrazione del fatto che il PeL mantiene un'emissione sufficientemente intensa e compatibile per l'attivazione del  $\text{TiO}_2$ , che quindi può essere considerato attivato dai fotoni emessi dal fosforo anche durante i 10 minuti trascorsi senza essere sottoposto a irraggiamento diretto. I PeL, impiegati in questo modo, sembrano



rappresentare quindi una strategia potenzialmente molto vantaggiosa per effettuare fotocatalisi anche in assenza di luce, con un conseguente notevole risparmio energetico.

Per poter realizzare in maniera efficace l'accoppiamento di un PeL con il  $\text{TiO}_2$  è importante scegliere accuratamente il materiale luminescente da impiegare e sintetizzare il  $\text{TiO}_2$  in maniera tale che l'emissione del fosforo si sovrapponga con il *band gap* del semiconduttore. L'ipotesi più accreditata riguardo al meccanismo di funzionamento del PeL, infatti, è proprio basata su un meccanismo di emissione del luminescente seguita da assorbimento da parte del semiconduttore. Questo lavoro di tesi è stato impostato prendendo spunto da un lavoro presente in letteratura in cui si è dimostrato che effettuando il drogaggio con azoto del  $\text{TiO}_2$  si riusciva ad abbassare il relativo  $E_g$  fino a farlo coincidere con l'emissione del PeL, in questo caso a base di  $\text{CaAl}_2\text{O}_4:(\text{Eu}, \text{Nd})$  (figura 14).

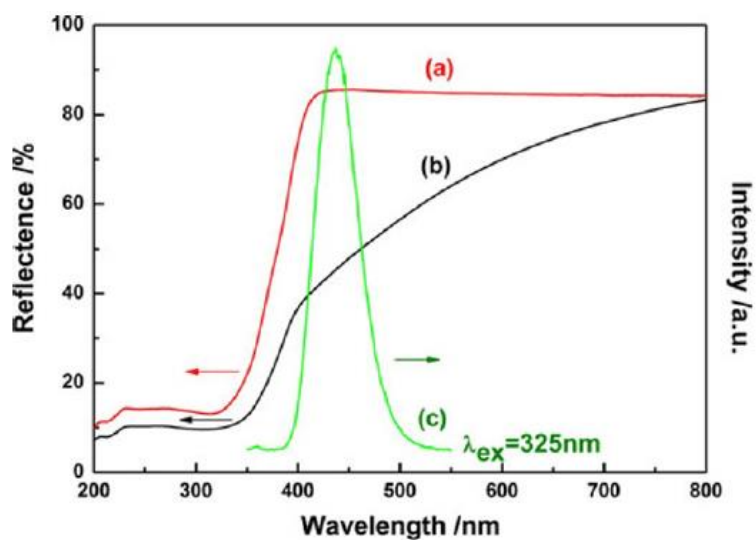


Figura 14: Sovrapposizione dello spettro di riflettanza del  $\text{TiO}_2$  non drogato (a) e del  $\text{TiO}_2:\text{N}$  con lo spettro di emissione del  $\text{CaAl}_2\text{O}_4:(\text{Eu}, \text{Nd})^{41}$ .

Il materiale composito ottenuto ha dimostrato un'emissione di luminescenza di intensità sufficiente per la fotocatalisi anche tre ore dopo la rimozione della sorgente luminosa.

Nel caso descritto in precedenza, l'accoppiamento tra  $\text{TiO}_2$  e PeL è stato realizzato mediante macinazione delle rispettive polveri mediante la tecnica del *ball milling*. Questa non è soltanto una tecnica di macinazione ma anche una vera e propria tecnica di sintesi in quanto, essendo molto energetica, può portare alla formazione anche di composti metastabili o difficilmente ottenibili con altri metodi. In alternativa si può ricorrere al metodo della sintesi allo stato solido, come già sperimentato da questo stesso gruppo di ricerca<sup>42,43</sup>. Nel primo dei due lavori citati le nanoparticelle di  $\text{TiO}_2$  sintetizzate mediante la tecnica sol-gel sono state miscelate, in pochi mL di acqua, con le polveri di un PeL di sintesi a base di ossidi di zinco, gallio e germanio drogato cromo e successivamente sottoposte a trattamento termico in muffola. Mediante l'approccio multivariato è stato ottimizzato il processo sintetico, investigando l'effetto di diverse variabili sulle proprietà dei materiali prodotti e il fotocatalizzatore così ottenuto ha dimostrato un'ottima efficacia nell'abbattimento di inquinanti modello e reali. In particolare, è stata testata con successo la degradazione fotocatalitica dell'ofloxacin, un antibiotico che rientra nella categoria degli inquinanti emergenti. Nel secondo lavoro citato, il  $\text{TiO}_2$  è stato supportato con procedura analoga su un PeL commerciale a base di  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ , verificando poi l'efficienza del materiale composito ottenuto nell'abbattimento del salbutamolo, un farmaco broncodilatatore.

In questa tesi si è scelto di realizzare l'accoppiamento tra PeL e  $\text{TiO}_2$  mediante il metodo idrotermale, che presenta il vantaggio di garantire migliori proprietà superficiali nel prodotto finale, oltre a consentire un notevole risparmio energetico, dal momento che la sintesi può essere effettuata alla temperatura di  $150^\circ\text{C}$ , molto inferiore a quella necessaria per la reazione allo stato solido.

## **2.5 L'*experimental design***

Il concetto di *experimental design*<sup>44</sup> rappresenta un insieme di tecniche impiegate per la progettazione matematica di una serie di esperimenti, che consenta di massimizzare l'informazione ottenuta. Queste tecniche vengono impiegate per

l'ottimizzazione multivariata, che prevede lo studio simultaneo di diverse variabili (fattori) al fine di definire le loro relazioni con le proprietà finali (risposte) di uno specifico sistema. Le risposte possono essere scelte arbitrariamente, e spesso rappresentano delle caratteristiche chimico-fisiche misurabili strumentalmente. Ad esempio, nel caso dell'ottimizzazione di una reazione chimica, l'*experimental design* può essere applicato al fine di valutare la relazione tra diversi parametri di sintesi, quali la temperatura, il tempo o il tipo di solvente impiegato e determinate caratteristiche del prodotto ottenuto. Questo approccio si contrappone a quello tradizionale univariato, nel quale le variabili vengono studiate una alla volta, considerandole indipendenti le une dalle altre. La principale differenza è rappresentata dal fatto che, mentre nell'approccio univariato è possibile ottenere informazioni soltanto dai punti in cui sono stati effettuati gli esperimenti, l'*experimental design* fornisce un modello che consente di prevedere la risposta anche in punti non direttamente investigati, purché siano all'interno del dominio sperimentale. Inoltre, questo approccio consente di tenere conto delle interazioni presenti tra le variabili e di ridurre in maniera considerevole il numero di esperimenti massimizzando, però, l'informazione ottenuta. Spesso un solo *experimental design* non risulta sufficiente per pervenire alla soluzione del problema ma le informazioni ottenute possono essere sfruttate per pianificare un nuovo modello dopo aver, ad esempio, eliminato le variabili non significative o cambiato il dominio sperimentale.

### **2.5.1 Il design Plackett-Burman**

Tale modello viene spesso applicato nella prima fase del processo di ottimizzazione con la finalità di effettuare uno *screening* di tutte le variabili in gioco, individuando quelle che realmente esercitano un effetto significativo ed eliminando le altre. Il modello *Plackett-Burman*<sup>45</sup> prevede la realizzazione di un numero di esperimenti pari al primo multiplo di 4 maggiore del numero di fattori considerati. Le variabili investigabili con questo modello possono essere sia quantitative (es. pH, temperatura, tempo) sia qualitative (es. tipo di reagente, tecnica di sintesi) e ciascuna di esse viene studiata su due livelli. Nel caso delle variabili quantitative convenzionalmente viene

definito “-1” il livello minore e “+1” il livello maggiore mentre nel caso di variabili quantitative le etichette vengono assegnate in maniera arbitraria. Ciascuna variabile nella metà degli esperimenti avrà il valore “-1” e nell’altra metà il valore “+1”. Il modello studiato dal design *Plackett-Burman* tiene conto soltanto del termine costante e dei termini lineari e può essere schematizzato secondo l’equazione 3:

$$y = b_0 + \sum b_i \cdot x_i$$

*Equazione 3: y = risposta da ottimizzare, b<sub>0</sub> = termine costante, b<sub>i</sub> = termini lineari, x<sub>i</sub> = livelli dei fattori.*

Sulla base delle risposte misurate si effettua una stima del valore dei coefficienti. Quelli con valore positivo pesano in maniera diretta sulla risposta e, al contrario, quelli con valore negativo pesano in maniera inversa. Ad esempio, se l’obiettivo di un’indagine è quello di massimizzare una determinata risposta, converrà portare le variabili con coefficiente positivo al livello maggiore e quelle con coefficiente negativo al livello minore. La stima dei coefficienti è sempre seguita dalla valutazione della loro significatività, mediante metodi statistici. In questa maniera si riesce a valutare quali siano le variabili che conviene ottimizzare mediante un successivo modello di *experimental design* e anche a individuare quelle che non esercitano un effetto importante e per le quali, quindi, conviene mantenere un livello fissato per il resto degli esperimenti.

### 3. MATERIALI E METODI

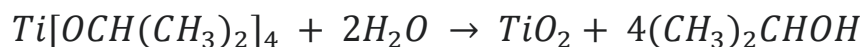
#### 3.1 Materiali

Nel corso del lavoro di tesi sono stati utilizzati i seguenti reagenti e solventi:

- Tetraisopropossido di titanio (TTIP), 97 % Sigma Aldrich
- Isopropanolo (i-PrOH), 99.5 % Alfa Aesar
- Acido nitrico (HNO<sub>3</sub>), 65 % Fluka
- Acido cloridrico (HCl), 37 % Carlo Erba
- Ammoniaca (NH<sub>3</sub>), 30 % Carlo Erba
- Fluoruro di ammonio (NH<sub>4</sub>F), > 98 % ThermoScientific
- Blu di metilene (MB), > 98 % Merck
- Acqua deionizzata, sistema di purificazione Arioso

#### 3.2 Sintesi del TiO<sub>2</sub>

I campioni di TiO<sub>2</sub> sono stati sintetizzati secondo la tecnica sol-gel. Nella fase iniziale del lavoro è stata utilizzata una metodica già sperimentata da questo gruppo di ricerca<sup>43</sup>, sulla quale in una fase successiva sono state fatte alcune modifiche, al fine di ottimizzare le caratteristiche del prodotto finale. Essa prevede l'iniziale mescolamento in un becher, munito di ancoretta magnetica, di un determinato volume di TTIP e di i-PrOH in rapporto 1:2, 1:18 oppure 1:34 (v/v). Dopo due minuti di agitazione a temperatura ambiente, necessari per ottenere una completa omogenizzazione, viene aggiunto un volume di acqua deionizzata pari a cinque volte quello del TTIP. Istantaneamente nell'ambiente di reazione si può notare la formazione di un gel di colore bianco, segno dell'avvenuta formazione del TiO<sub>2</sub> mediante la seguente reazione (equazione 4):



*Equazione 4: Reazione di formazione del TiO<sub>2</sub>, utilizzando TTIP come fonte di titanio, mediante la tecnica sol-gel.*

Il gel viene quindi lasciato in agitazione sotto cappa a temperatura ambiente per quattro ore, al fine di ridurre lentamente il volume di solvente. Per la trasformazione del TiO<sub>2</sub> da gel a polvere sono stati testati i seguenti metodi: essiccazione in stufa a 105 °C per una notte, essiccazione sotto cappa a temperatura ambiente per 48 h, trattamento idrotermale in autoclave a 150 °C per 3 h, seguito da essiccazione in stufa o a temperatura ambiente. I primi due trattamenti hanno solitamente la funzione di ottenere campioni in polvere per allontanamento del solvente e in questo caso sono stati studiati per valutare se potessero indurre la transizione di fase da amorfo a cristallino. Poiché, come verrà illustrato nella sezione dei risultati, il trattamento idrotermale ha sempre garantito l'ottenimento del TiO<sub>2</sub> in forma cristallina, si è scelto di adottare questo metodo per il prosieguo del lavoro. Questo trattamento prevede l'utilizzo di un reattore inerte in teflon avente un volume di 52 mL che viene riempito con 26 mL di gel, pari quindi al 50% della sua capienza, e successivamente posizionato all'interno di un'apposita autoclave in acciaio. Quest'ultima viene quindi sigillata ermeticamente con apposite viti e posizionata all'interno di un bagno di olio siliconico riscaldato alla temperatura desiderata. Al termine del trattamento il gel viene fatto essiccare e il solido ottenuto viene macinato su mortaio in agata fino all'ottenimento di una polvere molto fine, che viene successivamente caratterizzata con tecniche strumentali prima di essere impiegata nelle prove di fotocatalisi.

### ***3.2.1 Ottimizzazione della sintesi del TiO<sub>2</sub>***

Dopo aver svolto alcune prove preliminari si è scelto di adottare un approccio chemiometrico, selezionando un opportuno modello di *experimental design* per ottimizzare la procedura di sintesi. In generale un approccio multivariato di questo tipo è particolarmente utile e vantaggioso, in quanto consente di massimizzare le

informazioni ottenute limitando, allo stesso tempo, il numero di esperimenti effettuati. In particolare, si è scelto di adottare il modello *Plackett-Burman*. Si tratta di un modello di *screening*, utile per comprendere quali siano le variabili che esercitano un'influenza significativa sulle risposte che si intende ottimizzare. Una volta individuate le variabili realmente importanti, sarà poi possibile ottimizzarle attraverso un nuovo modello che permetta di identificare la combinazione dei valori (livelli) dei fattori che fornisce il migliore risultato. La principale limitazione del modello *Plackett-Burman* è il fatto che non considera le interazioni tra le variabili ma soltanto il loro effetto principale sulle risposte, ovvero quello lineare. Nella realtà, tuttavia, spesso i vari fattori interagiscono in maniera sinergica. Il numero minimo di esperimenti da effettuare viene stabilito attraverso la definizione di una matrice, che definisce il dominio sperimentale all'interno del quale vengono studiate le risposte da ottimizzare.

In questo caso sono state studiate 5 variabili inerenti alla reazione sol-gel: il volume di i-PrOH, l'ambiente di sintesi (acido o basico), la quantità di NH<sub>4</sub>F espressa in moli % rispetto al TTIP, la temperatura e il tempo di reazione. Ciascuna variabile è stata studiata su due livelli, identificati coi codici - 1 e + 1 (tabella 1).

*Tabella 1: Descrizione delle variabili studiate nell'experimental design di screening e dei rispettivi modelli.*

<b>Fattore</b>	<b>Variabile</b>	<b>Livello -1</b>	<b>Livello +1</b>
<b>X1</b>	i-PrOH : TTIP (v/v)	2:1	34:1
<b>X2</b>	pH ambiente di reazione	acido	basico
<b>X3</b>	NH <sub>4</sub> F (mol %)	0	10
<b>X4</b>	temperatura (°C)	0	25
<b>X5</b>	tempo (h)	1	4

In totale il modello prevedeva la realizzazione di 8 esperimenti, come riportato in tabella 2, che sono stati effettuati in ordine casuale per limitare l'effetto di errori sistematici.

*Tabella 2: Dettaglio degli 8 esperimenti effettuati nell'experimental design di screening.*

	<b>X1</b>	<b>X2</b>	<b>X3</b>	<b>X4</b>	<b>X5</b>
<b>Campioni</b>	<b>V<sub>i-PrOH</sub> / V<sub>TIP</sub></b>	<b>Ambiente di sintesi</b>	<b>mol % NH<sub>4</sub>F</b>	<b>T (°C)</b>	<b>t (h)</b>
exp 1	34	basico	10	0	4
exp 2	2	basico	10	25	1
exp 3	2	acido	10	25	4
exp 4	34	acido	0	25	4
exp 5	2	basico	0	0	4
exp 6	34	acido	10	0	1
exp 7	34	basico	0	0	1
exp 8	2	acido	0	25	1

Operativamente le sintesi venivano svolte secondo la metodica illustrata nel paragrafo precedente. Tuttavia, l'acqua deionizzata in queste prove veniva sostituita da una soluzione acquosa di HNO<sub>3</sub> 0.026 M o di NH<sub>3</sub> al 15 %, in cui eventualmente veniva disciolta un'appropriata quantità di NH<sub>4</sub>F, che è stato scelto come fonte di azoto e/o fluoro per effettuare il drogaggio. Per ognuno dei campioni sintetizzati si è scelto di investigare l'effetto delle variabili sopra elencate su quattro diverse risposte: l'E<sub>g</sub>, il diametro medio dei cristalliti e una serie di parametri derivanti dagli esperimenti di fotocatalisi, di cui si parlerà approfonditamente nei capitoli successivi.



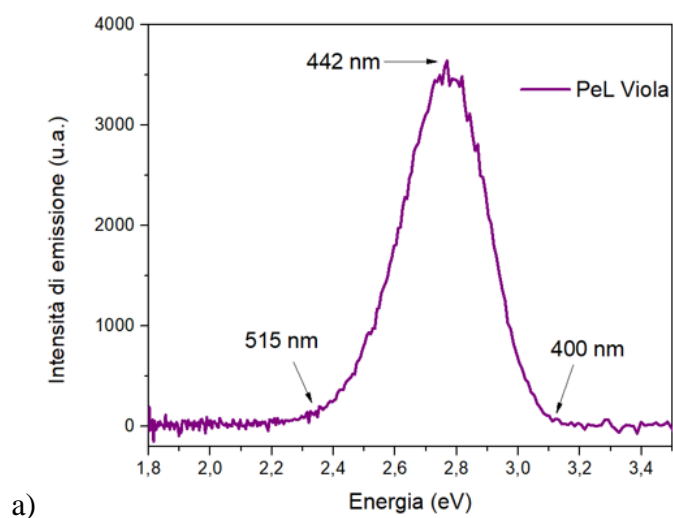
### 3.3 Sintesi dei campioni di TiO<sub>2</sub> supportati su PeL

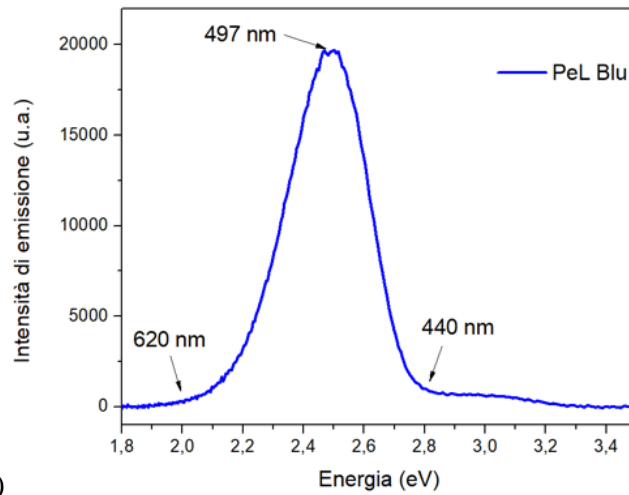
La sintesi dei fotocatalizzatori supportati a base di TiO<sub>2</sub> + PeL è stata effettuata mediante il metodo idrotermale. Esso prevede la miscelazione nel reattore di teflon di 26 mL di gel di TiO<sub>2</sub> con una certa quantità di materiale luminescente persistente in polvere, calcolata in maniera tale da ottenere un rapporto in massa di TiO<sub>2</sub> e PeL pari a 3:1. Le condizioni sperimentali descritte in tabella 2 portano all'ottenimento di quantità differenti di TiO<sub>2</sub>, che dipendono dalla quantità di TTIP (che è il reagente limitante) impiegata. Per ogni esperimento del modello di *screening*, è stata calcolata tramite la media delle masse ottenute nelle varie repliche e, sulla base del valore ottenuto, è stata calcolata la quantità di PeL da dover impiegare per la sintesi del fotocatalizzatore supportato. I passaggi successivi sono identici a quelli già illustrati per il trattamento termico del TiO<sub>2</sub>, ovvero il reattore viene posizionato all'interno dell'autoclave in acciaio che a sua volta, dopo essere stata chiusa, viene lasciata per 3 ore immersa in un bagno di olio siliconico riscaldato a 150°C. Una volta estratto, il gel viene lasciato essiccare sotto cappa per circa 48 ore, trascorse le quali può essere macinato e sottoposto a caratterizzazione. In base ai risultati dell'*experimental design* di screening sono stati preparati diversi campioni di TiO<sub>2</sub> + PeL in cui, di volta in volta, variavano le condizioni di sintesi del gel. Come luminescenti sono stati impiegati 3 diversi PeL commerciali tutti a base di CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ma con un diverso drogaggio, che conferisce una diversa lunghezza d'onda di emissione. Questi, per semplicità, sono stati etichettati con i seguenti codici: viola (V), blu (B) e sky (S) (figura 15).



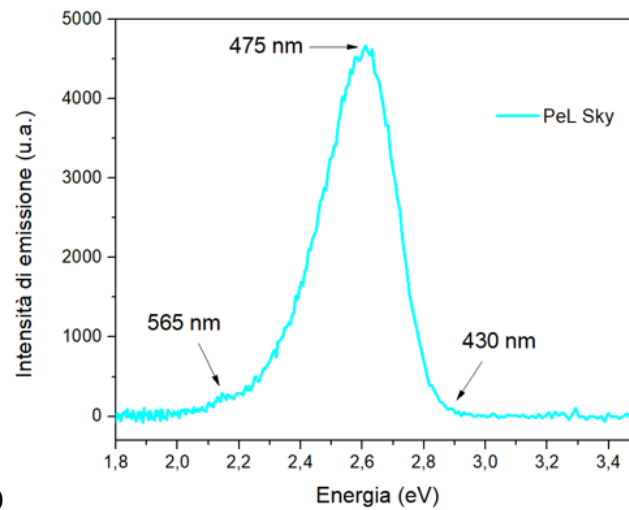
*Figura 15: Rappresentazione dell'emissione al buio dei 3 PeL commerciali dopo l'esposizione alla lampada solare.*

In figura 16 sono invece riportati gli spettri di fotoluminescenza dei 3 PeL commerciali, che sono stati precedentemente acquisiti in un laboratorio esterno.





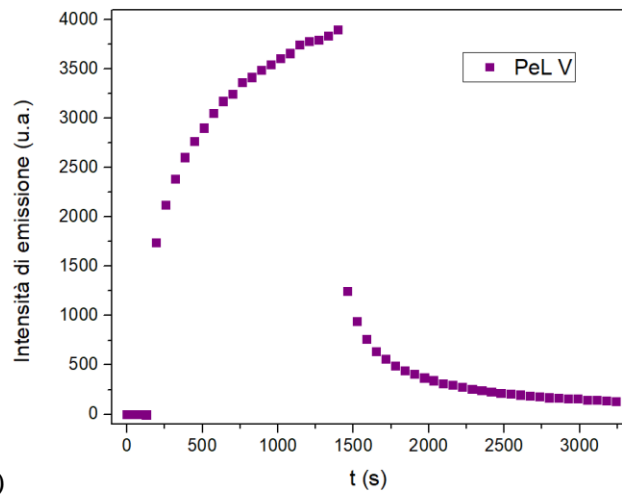
b)



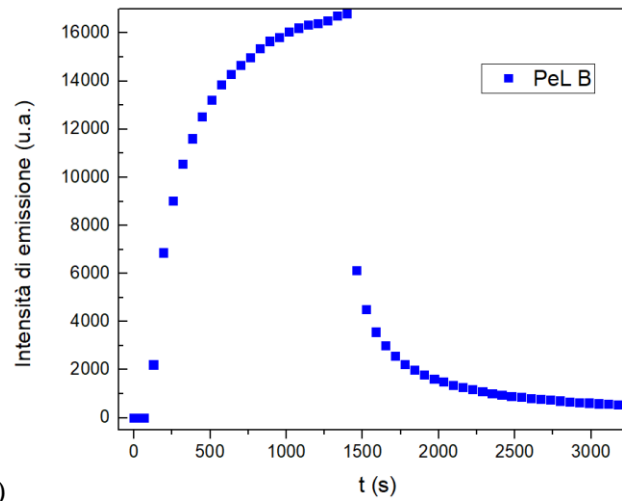
c)

*Figura 16: Spettro di emissione in luminescenza persistente dei 3 materiali luminescenti persistenti: a) PeL V, massimo di emissione 2,8 eV (442 nm); b) PeL B, massimo di emissione 2,49 eV (497 nm); c) PeL S, massimo di emissione 2,61 eV (475 nm).*

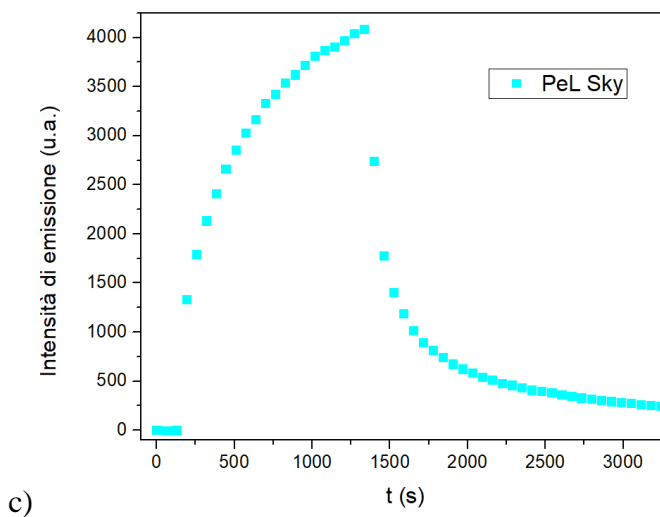
Nella successiva figura 17 è visualizzabile l'andamento temporale dell'intensità di emissione dei 3 PeL nella fase di carica e successivamente di scarica, ciascuna della durata di circa 30 minuti.



a)



b)



c)  
 Figura 17: Intensità di emissione nel tempo dei 3 materiali luminescenti persistenti: a) PeL V; b) PeL B; c) PeL S.

### 3.4 Tecniche di caratterizzazione

#### 3.4.1 Diffrazione a raggi X

La diffrazione a raggi X (XRD) è una tecnica di caratterizzazione chimico-fisica non distruttiva che consente di identificare i materiali cristallini. Essa sfrutta il fenomeno della diffrazione, ovvero la deviazione che un'onda elettromagnetica subisce nel momento in cui incontra un ostacolo di dimensioni confrontabili con la sua lunghezza d'onda. L'XRD sfrutta un fascio di raggi X, la cui lunghezza d'onda, nel range tra 0.01 e 100 Å, è dello stesso ordine di grandezza della distanza interatomica caratteristica dei materiali cristallini. La tecnica si basa sull'interferenza costruttiva tra i raggi X diffratti dopo la loro interazione con il campione. I diffrattogrammi dei campioni sintetizzati sono stati ottenuti con il metodo delle polveri utilizzando un diffrattometro a geometria Bragg-Brentano Rigaku Miniflex 600 W, con un tubo catodico con anodo in Cu e un filtro di Ni. Le condizioni di lavoro dello strumento sono state fissate a 40 kV e 15 mA mentre le scansioni sono state eseguite mantenendo un passo di  $0,01^\circ$  ( $2\theta$ ) e una velocità di acquisizione pari a  $10^\circ/\text{min}$ . Il range di  $2\theta$  analizzato variava tra  $10^\circ$  e  $90^\circ$ . Gli spettri ottenuti sono stati sfruttati per

l'identificazione delle fasi cristalline presenti nei campioni, osservando la posizione dei picchi e la relativa intensità ed effettuando confronti con altri spettri presenti in letteratura. I dati acquisiti sono stati utilizzati anche per il calcolo della dimensione media dei cristalliti, mediante l'equazione di Scherrer (equazione 5).

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{W \cdot \cos\theta}$$

*Equazione 5: D = dimensione media dei cristalliti, K = costante di Scherrer (approssimativamente pari a 0.9 per cristalliti sferici),  $\lambda$  = lunghezza d'onda emessa dalla sorgente,  $\theta$  = angolo del picco di diffrazione in gradi, W = ampiezza a metà altezza del picco di diffrazione in radianti.*

### **3.4.2 Microscopia a scansione elettronica (SEM)**

Il microscopio a scansione elettronica permette l'acquisizione di immagini con ingrandimenti che possono arrivare fino ai nanometri ( $1 \cdot 10^{-9}$  m). Alla base del suo funzionamento si ha l'interazione tra un fascio di elettroni ed il campione, cui segue un'emissione di diversi segnali con i quali è possibile ottenere un'immagine tridimensionale. I segnali di principale interesse sono: elettroni secondari "SE" (emessi dal campione per scattering anelastico con il fascio primario, il quale scalza gli elettroni di valenza dell'atomo; lo spessore d'interazione con il campione varia tra 1 e 10 nm e si ottengono informazioni sulla morfologia del campione); elettroni *back-scattered* o retrodiffusi "BSE" (il fascio primario subisce *scattering* elastico a causa della nuvola elettronica degli atomi del campione; lo spessore di interazione con il campione varia tra 0,1 e 1  $\mu\text{m}$  e si ottiene un contrasto composizionale, mettendo in evidenza zone del campione a diversa composizione) e raggi X (emessi dopo che un elettrone dei gusci più interni del campione viene scalzato dal fascio primario e sostituito da un elettrone di energia maggiore; lo spessore di interazione varia tra i 0,2 e 2  $\mu\text{m}$  e si ottengono informazioni sulla composizione elementare). L'apparato strumentale prevede una sorgente, spesso un filamento di W o un cristallo di  $\text{LaB}_6$ , che per effetto termoionico rilascia un fascio di elettroni primari che attraverso un sistema di lenti viene focalizzato

sul campione, che deve essere reso conduttore tramite grafitizzazione o metallizzazione per coating. I segnali di risposta dopo l'interazione col fascio primario vengono raccolti da diversi detector, specifici per il tipo di segnale acquisito. L'intera apparecchiatura viene mantenuta sotto alto vuoto ( $10^{-5}$  Pa –  $10^{-7}$  Pa) da pompe turbomolecolari.

Le immagini al microscopio elettronico a scansione sono state effettuate utilizzando un FE-SEM, (*Field Emission – Scanning Electron Microscopy*), ovvero lo strumento ZEISS SUPRA 40 VP (Carl Zeiss AG, Oberkochen, Germany), presente nel Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale di Genova. Le condizioni operative hanno previsto un voltaggio di 20 kV per la tensione di accelerazione, 3.5 mm WD (distanza di lavoro) e con ingrandimenti di 10x (segmento: 1  $\mu$ m) e 100x (segmento: 100 nm). Tutte le analisi sono state effettuate raccogliendo il segnale con un detector In-Lens, in cui il sensore è posizionato direttamente all'interno della colonna ottica. Con questo detector è possibile ottenere immagini migliori, non essendo influenzato da segnali non provenienti dal campione. Tutti i campioni prima di essere analizzati sono stati grafitizzati.

### ***3.4.3 Spettroscopia di riflettanza diffusa UV-Vis***

La spettroscopia di riflettanza diffusa (DRS) si basa sulla misurazione della radiazione riflessa, che viene effettuata grazie a una sfera integratrice, un dispositivo ricoperto di un materiale altamente riflettente. La sua funzione è quella di catturare tutta la radiazione che non viene assorbita dal campione e di convogliarla al rivelatore, attraverso una serie di riflessioni consecutive. Lo strumento utilizzato è stato uno Shimadzu UV-2600i. Le misure sono state effettuate mediante scansione delle lunghezze d'onda in un range spettrale compreso tra 200 e 800 nm. Lo strumento utilizza come sorgente una lampada a deuterio per emissione nella regione dell'UV e una lampada alogena nella regione del visibile. Questa tecnica consente di ricavare l' $E_g$  dei campioni di  $TiO_2$  mediante la funzione di *Kubelka-Munk* (equazione 6).

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R}$$

*Equazione 6:  $F(R)$  = funzione di Kubelka-Munk,  $R$  = riflettanza.*

Il valore di  $E_g$  viene ricavato graficamente dal Tauc Plot, a sua volta ottenuto graficando  $(F(R) \cdot h\nu)^n$  in funzione di  $h\nu$  ( $h$  = costante di Planck =  $6,626 \cdot 10^{-34}$  J · s,  $\nu$  = frequenza della radiazione). Come valore di  $n$  è stato utilizzato  $\frac{1}{2}$  in quanto, secondo uno studio presente in letteratura<sup>46</sup>, sembra garantire una stima dell' $E_g$  più accurata per questo tipo di materiale.

#### **3.4.4 Spettroscopia di assorbimento molecolare**

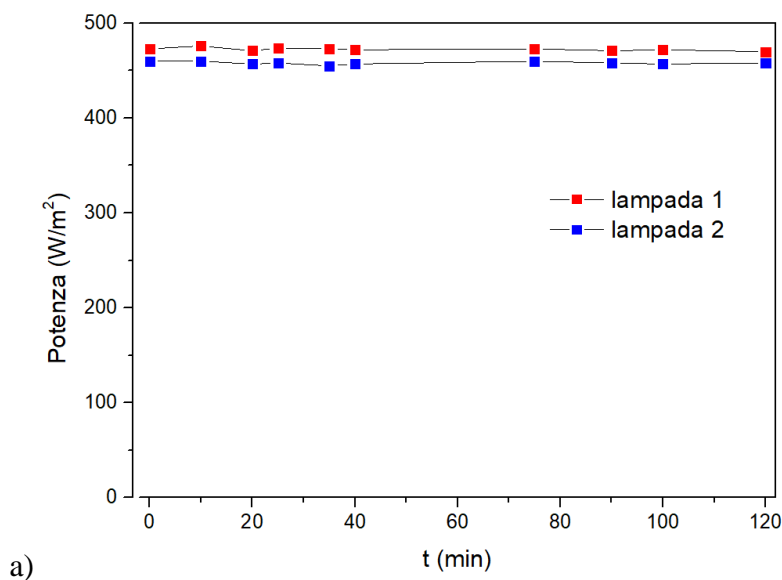
La spettroscopia di assorbimento molecolare ha trovato impiego in questo lavoro nell'ambito dei test fotocatalitici, che verranno trattati nel paragrafo successivo, in particolare per lo studio della degradazione del MB, utilizzato come inquinante modello. Lo strumento utilizzato è stato lo stesso impiegato per le analisi di DRS, essendo dotato di apposito portacuvette, provvisto di due alloggiamenti per campione e riferimento. La quantificazione del MB è stata effettuata monitorando il valore di assorbanza alla lunghezza d'onda di massimo assorbimento, pari a 664 nm, sfruttando la legge di Lambert-Beer, in base alla quale il valore di assorbanza di una determinata sostanza in soluzione è direttamente proporzionale alla sua concentrazione molare.

#### **3.5 Prove di fotocatalisi**

I test fotocatalitici sono stati condotti utilizzando blu di metilene come inquinante modello. Tale composto è particolarmente adatto allo scopo in quanto caratterizzato da una struttura abbastanza simile a quella dei principali inquinanti e soprattutto perché può essere quantificato in maniera semplice e veloce tramite spettroscopia UV-Vis, che è anche meno dispendiosa, in termini economici e di tempo, rispetto alle tecniche cromatografiche HPLC e GC. Anche la normativa ISO 10678: 2010 prevede l'utilizzo di



questo composto per il calcolo dell'efficienza dei fotocatalizzatori. Gli esperimenti sono stati condotti su 50 mL di soluzione di MB a 10 mg/L utilizzando una concentrazione di fotocatalizzatore pari a 0.5 g/L. Ogni esperimento è stato svolto in duplicato utilizzando due lampade solari (OSRAM ULTRA-Vitalux, 300 W) posizionate 20 cm sopra le soluzioni. Per verificare la stabilità delle lampade utilizzate e per conoscere la dipendenza della potenza dell'irraggiamento in funzione della distanza tra lampada e becher è stata effettuata una taratura mediante ripetute misurazioni della potenza irradiata, utilizzando un misuratore di energia solare PCE-SPM 1. La curva ottenuta consentirebbe di regolare l'altezza della lampada in funzione della potenza di irraggiamento desiderata (figura 18).



a)

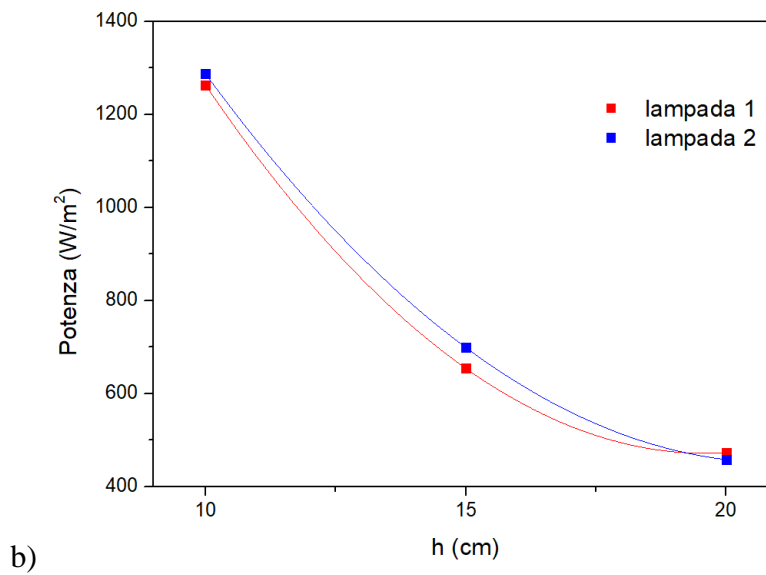


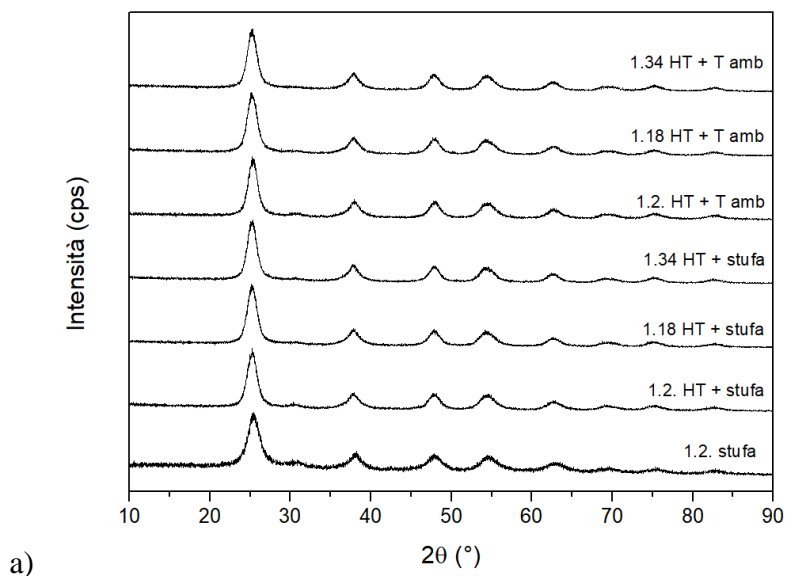
Figura 18: a) potenza irradiata in funzione del tempo a una distanza di 20 cm; b) valore medio della potenza irradiata in funzione della distanza.

Ciascuna prova prevedeva, nella prima fase, 30 minuti di agitazione al buio per consentire il raggiungimento dell'equilibrio adsorbimento-desorbimento sulla superficie del catalizzatore e separare il contributo del possibile adsorbimento superficiale del MB sulle polveri di fotocatalizzatore da quello della fotodegradazione. Successivamente le soluzioni venivano irradiate, sempre sotto agitazione, per 60 minuti, effettuando dei prelievi di 750  $\mu\text{L}$  di soluzione a tempi diversi (0, 5, 10, 15, 20, 30, 60 minuti). I campioni di  $\text{TiO}_2$  supportati su PeL sono stati sottoposti anche a ulteriori prove di luce-buio, che venivano svolte con le stesse modalità appena descritte ma alternando, in successione, dei periodi di luce e di buio della durata di 10 minuti ciascuno. Queste prove avevano l'obiettivo di valutare l'efficacia del PeL nel prolungare l'attività fotocatalitica del  $\text{TiO}_2$  anche in assenza dell'attivazione luminosa. Dopo il prelievo ciascun campione veniva posto in una *vial* e centrifugato per 30 secondi a 5000 rpm, per indurre la precipitazione della polvere di fotocatalizzatore. In seguito, veniva prelevata un'aliquota da 500  $\mu\text{L}$  e, dopo diluizione 1:2 in cuvetta, si procedeva con la lettura strumentale.

## 4. RISULTATI E DISCUSSIONI

### 4.1 Ottimizzazione della sintesi del TiO<sub>2</sub>

Le sintesi preliminari del TiO<sub>2</sub> hanno confermato come un trattamento termico, successivo alla sintesi sol-gel, fosse indispensabile per l'ottenimento dell'anatasio come fase cristallina. I gel lasciati essiccare sotto cappa a temperatura ambiente hanno infatti portato all'ottenimento di un prodotto amorfo. I diffrattogrammi XRD di tali campioni sono caratterizzati da un elevato rumore di fondo e sono privi dei picchi caratteristici delle fasi cristalline. Anche i campioni ottenuti dopo trattamento del gel in stufa a 105 °C sono risultati amorfi, fatta eccezione per quello preparato utilizzando un rapporto tra TTIP e i-PrOH pari a 1:2 (v/v), che invece è risultato cristallino. I risultati di queste prime prove hanno confermato come il trattamento idrotermale a 150 °C per 3 ore sia stato l'unico a garantire l'ottenimento di prodotti cristallini indipendentemente dalla condizione della sintesi sol-gel (figura 19).



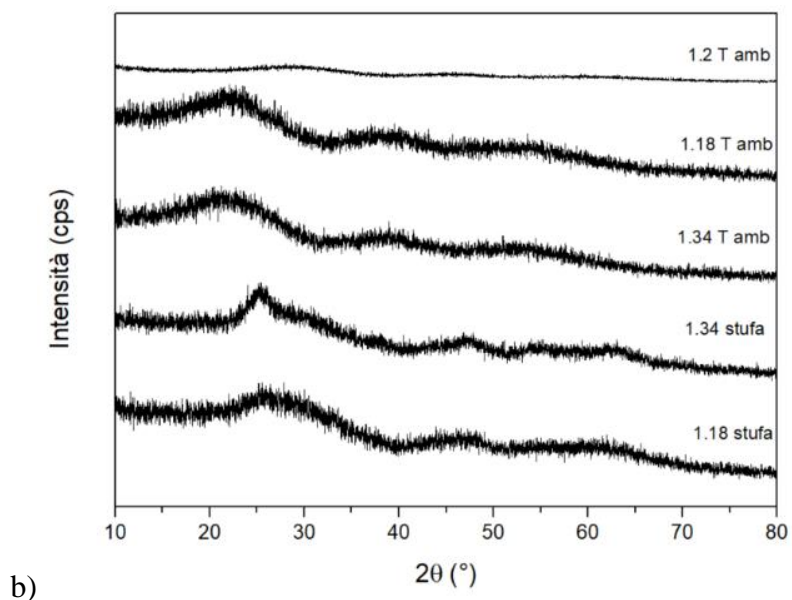


Figura 19: Diffrattogrammi relativi ai campioni di  $\text{TiO}_2$  sintetizzati nelle prove preliminari: a) campioni cristallini; b) campioni amorfi.

In tabella 3 vengono riassunte le caratteristiche dei campioni sintetizzati in queste prove preliminari. Il calcolo del diametro medio dei cristalliti è stato effettuato applicando l'equazione di Scherrer su 3 segnali del *pattern* dell'anatasio, in particolare quelli situati a  $2\theta$  pari a  $25^\circ$ ,  $48^\circ$  e  $62^\circ$ , e calcolando la media dei valori ottenuti. Per determinare il valore dell'ampiezza a metà altezza (indicata con "W" nell'equazione 5) è stata utilizzata una funzione del software OriginPro 8.5 che approssima i segnali del diffrattogramma secondo il modello della distribuzione lorentziana e fornisce il relativo valore W. Sono stati scelti i segnali sopra indicati in quanto sono intensi e singoletti e, per questi motivi, il calcolo dell'ampiezza a metà altezza risulta meno soggetto a errore.

Tabella 3: Caratteristiche dei campioni sintetizzati nelle prove preliminari.

Nome	V i-PrOH / V TTIP	Tipo di trattamento	Tipo di struttura	D (dev. st.) <sup>n</sup> (n = 3)
1.2 T amb	2	essicc. T amb	amorfo	-
1.18 T amb	18	essicc. T amb	amorfo	-
1.34 T amb	34	essicc. T amb	amorfo	-
1.2 stufa	2	essicc. stufa	crystallino	4,0 (0,6)
1.18 stufa	18	essicc. stufa	amorfo	-
1.34 stufa	34	essicc. stufa	amorfo	-
1.2 HT + T amb	2	idrotermale + essicc. T amb	crystallino	5,5 (0,6)
1.18 HT + T amb	18	idrotermale + essicc. T amb	crystallino	5,2 (0,6)
1.34 HT + T amb	34	idrotermale + essicc. T amb	crystallino	5,4 (0,4)
1.2 HT + stufa	2	idrotermale + essicc. stufa	crystallino	5,2 (0,7)
1.18 HT + stufa	18	idrotermale + essicc. T stufa	crystallino	5,4 (0,6)
1.34 HT + stufa	34	idrotermale + essicc. T stufa	crystallino	5,6 (0,5)

In conseguenza dei risultati ottenuti in queste prove preliminari, si è deciso di proseguire il lavoro sottoponendo tutti i campioni preparati a questo trattamento, che presenta il vantaggio di essere più sostenibile dal punto di vista energetico, dal momento che richiede temperature di gran lunga inferiori rispetto a quelle richieste dalla calcinazione in muffola. Le prove effettuate sembrerebbero indicare che l'utilizzo di un minor quantitativo di solvente possa diminuire la temperatura necessaria per indurre il processo di cristallizzazione; inoltre, tutti i campioni cristallini hanno mostrato valori medi del diametro dei cristalliti nell'ordine dei 5 nm, senza differenze significative imputabili al diverso rapporto in volume i-PrOH:TTIP o al diverso trattamento termico.

Dopo queste prove preliminari si è passati alla realizzazione degli esperimenti previsti dal modello *Plackett-Burman* di *experimental design*, (descritti nella Tabella 2) in maniera tale da studiare e valutare l'effetto di più variabili sulle proprietà del prodotto finale. Tutte le reazioni sono avvenute con alte rese, confermando proprio uno dei principali vantaggi associati alla tecnica sol-gel. Degli 8 campioni di  $\text{TiO}_2$  sintetizzati, uno, quello relativo all'exp 4, è caratterizzato da una colorazione giallina, diversa da tutti gli altri campioni che si presentano di colore bianco (figura 20).



Figura 20: Dettaglio della differenza di colorazione tra il campione di  $\text{TiO}_2$  relativo all'exp 4 (sx) e uno esempio di  $\text{TiO}_2$  non drogato.

Il colore giallo è una caratteristica peculiare del  $\text{TiO}_2$  drogato con elementi che provocano una diminuzione dell' $E_g$ , conferendo al materiale la capacità di assorbire nel visibile. Si è supposto che le condizioni di sintesi di tale campione (facendo sempre riferimento alla tabella 2) fossero favorevoli all'entrata di azoto nella struttura cristallina del  $\text{TiO}_2$ , essendo esso presente nell'ambiente di sintesi sottoforma di ione  $\text{NO}_3^-$ . A supporto di tale ipotesi si è deciso di replicare la sintesi con le stesse condizioni sperimentali ma impiegando  $\text{HCl}$  in luogo dell' $\text{HNO}_3$ , in maniera tale da poter svolgere la reazione in ambiente acido ma in assenza di specie contenenti azoto. Il prodotto ottenuto è risultato di colore bianco. I campioni sintetizzati in presenza di  $\text{NH}_4\text{F}$ , invece, non hanno mostrato la colorazione giallina che ci si attendeva in presenza del drogante;

è bene tenere presente che solamente con la caratterizzazione strumentale mediante DRS è possibile ottenere informazioni più accurate circa un eventuale effetto della presenza dell' $\text{NH}_4\text{F}$  sull' $E_g$  dei materiali sintetizzati, anche se il cambiamento di colore risulta essere generalmente indicativo.

In seguito, vengono discussi i risultati delle caratterizzazioni a cui sono stati sottoposti i materiali preparati nell'ambito dell'*experimental design* di *screening*, per poi presentare i risultati dell'applicazione del modello.

#### **4.1.1 Diffrazione a raggi X**

I diffrattogrammi dei campioni di  $\text{TiO}_2$  sintetizzati sono stati utilizzati prevalentemente per verificare le fasi cristalline presenti e per calcolare il diametro medio dei cristalliti, mediante l'equazione di Scherrer, al fine di valutare l'eventuale influenza delle condizioni di sintesi su questo parametro. Esso riveste, infatti, un'importanza rilevante per i fotocatalizzatori in quanto è correlato alla dimensione delle particelle. A parità di quantità di campione, particelle di dimensione più piccola forniscono un'area superficiale maggiore, portando a un miglioramento dell'efficienza fotocatalitica, in quanto la fotocatalisi eterogenea è basata su processi che avvengono all'interfaccia tra le due fasi.

L'identificazione delle fasi presenti e l'assegnazione dei picchi principali ai corrispondenti piani cristallini sono state effettuate mediante confronto con spettri presenti in letteratura<sup>47,48</sup>. In generale tutti i campioni sintetizzati sono caratterizzati dalla presenza di anatasio come fase principale. In alcuni diffrattogrammi risulta, tuttavia, distinguibile un picco riconducibile alla presenza della fase cristallina brookite. Il rutilo, invece, non risulta presente in nessun materiale e questo risultato è in linea con quanto atteso, dal momento che si tratta di una fase termodinamicamente stabile soltanto ad alte temperature, superiori a quelle alle quali i presenti campioni sono stati sottoposti in fase di sintesi. In figura 21 viene riportato, a titolo di esempio, il diffrattogramma del

TiO<sub>2</sub> sintetizzato nell'exp 5, con la relativa assegnazione dei piani cristallografici associati ai picchi presenti.

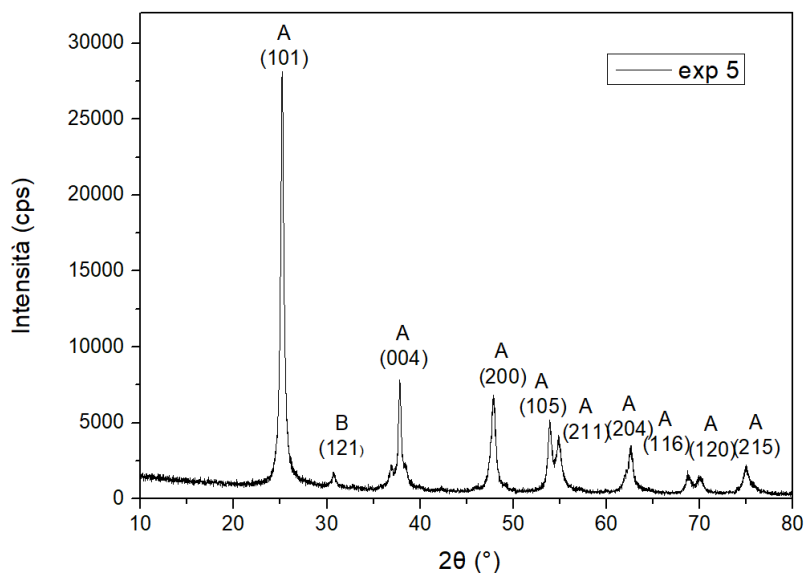


Figura 21: Diffratogramma XRD del campione di TiO<sub>2</sub> relativo all'exp 5 con relativa assegnazione dei picchi.

In figura 22 vengono riportati i diffratogrammi degli 8 campioni sintetizzati per il modello di *screening*.

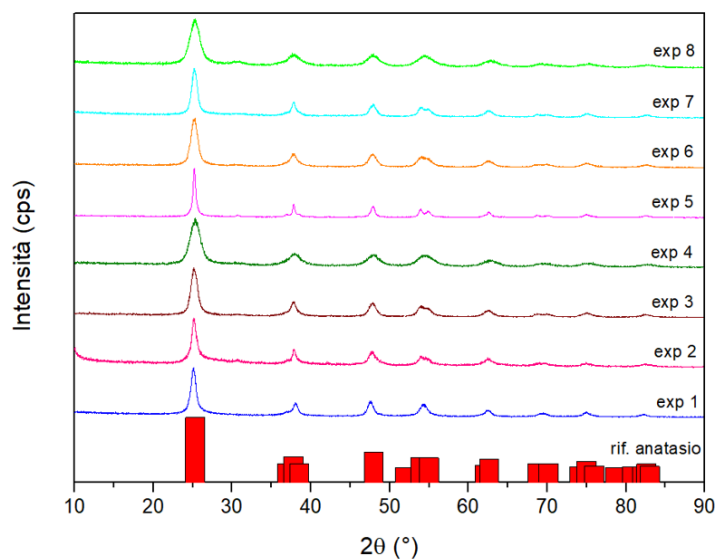


Figura 22: Diffratogrammi degli 8 campioni sintetizzati secondo il modello di *screening*.



In tabella 4 vengono riportati i dati relativi al calcolo del diametro medio dei cristalliti degli 8 campioni dello *screening*.

Tabella 4: Valori del diametro medio dei cristalliti per gli 8 campioni dello *screening*.

<b>Campioni</b>	<b>D (dev. st.)<sup>n</sup> (n = 3)</b>
exp 1	9,8 nm (0,9)
exp 2	8 nm (2)
exp 3	8,1 nm (0,6)
exp 4	4,8 nm (0,5)
exp 5	16 nm (3)
exp 6	7,5 nm (0,8)
exp 7	9 nm (1)
exp 8	4,8 nm (0,7)

Come si può osservare, non risulta una spiccata variabilità nella dimensione dei cristalliti tra i vari campioni, fatta eccezione per l'*exp 5*, che presenta un valore superiore; in relazione ai risultati dei campioni preliminari discussi in precedenza, si può osservare un aumento della dimensione media, che ricade sempre nell'ordine dei nanometri ma risulta soggetta alle condizioni sperimentali testate durante la sintesi. È importante sottolineare, tuttavia, che risulta difficile correlare in maniera univoca questi risultati all'efficienza fotocatalitica di questi materiali, in quanto le particelle in sospensione acquosa tendono ad aggregare e a non mantenere un carattere nanometrico isolato.

#### 4.1.2 Spettroscopia di riflettanza diffusa

Tutti i campioni sintetizzati sono stati sottoposti a un'attenta caratterizzazione in riflettanza diffusa, acquisendo gli spettri in riflettanza percentuale (R %) ed elaborandoli secondo la funzione di Kubelka-Munk (F(R)), riportata nell'equazione 6. Il valore dell' $E_g$  dei materiali è stato poi ricavato dal Tauc plot, un grafico ottenuto rappresentando  $(F(R) \cdot hv)^{1/2}$  in funzione dell'energia della radiazione espressa in eV, estrapolando poi il valore dall'intersezione della tangente al punto di flesso della funzione con l'asse delle ascisse. Per una migliore comprensione della procedura, viene riportato l'esempio del Tauc plot relativo al campione dell'*exp 1* (figura 23).

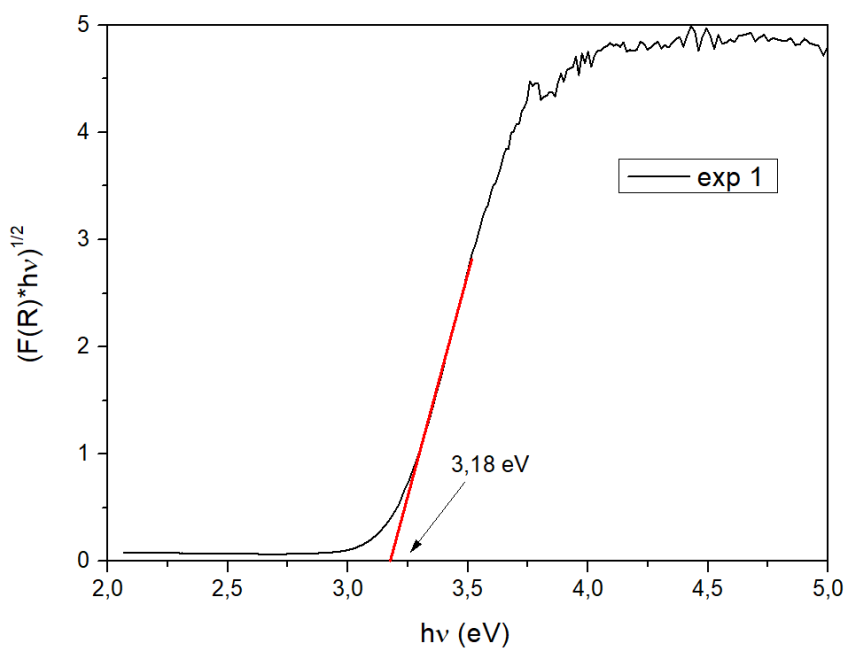


Figura 23: Esempio di Tauc plot con estrapolazione del valore di  $E_g$  per il campione relativo all'*exp 1*.

Osservando lo spettro DRS dei campioni dello *screening* e i Tauc plot da essi derivanti (figura 24), si può notare che mostrano tutti un andamento piuttosto simile, fatta eccezione per l'*exp 4*, ovvero quello che appariva di colore giallo.

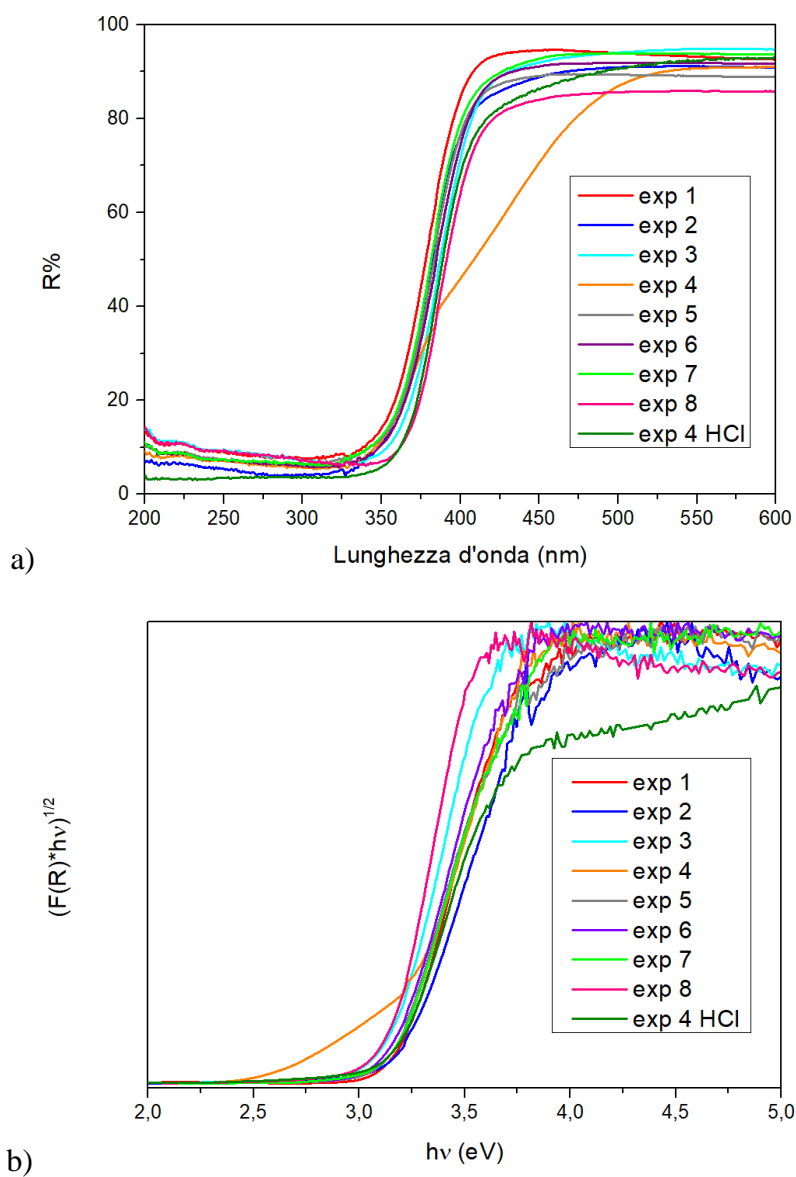


Figura 24: Grafici derivanti dalla caratterizzazione DRS degli 8 campioni dello screening: a) curve di riflettanza; b) Tauc plot.

Lo spettro di questo campione mostra in maniera evidente la sua capacità di assorbire radiazione nel visibile, giustificando di conseguenza la sua colorazione macroscopica. Dal Tauc plot dell'exp 4 (figura 25) si possono estrapolare due pendenze diverse, anziché una come per gli altri grafici.

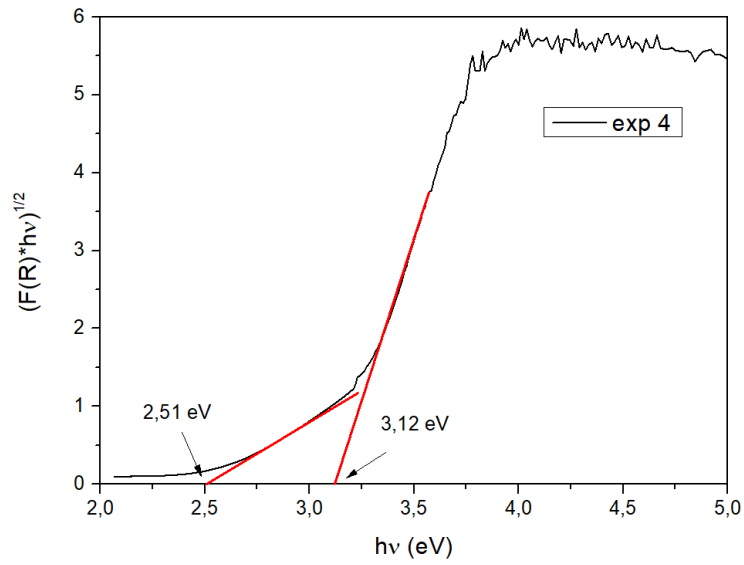


Figura 25: Tauc plot dell'exp 4 con dettaglio dei due valori di  $E_g$  estrapolati.

Si è pensato, per ottenere una stima il più possibile veritiera dell' $E_g$  di questo materiale, di calcolare la media tra i due diversi valori ottenuti, uno dei quali analogo a quello di tutti gli altri campioni e uno decisamente inferiore. È interessante notare che anche lo spettro del campione sintetizzato nelle stesse condizioni dell'exp 4 ma utilizzando HCl al posto di  $\text{HNO}_3$  (denominato exp 4 HCl) mostra un comportamento analogo a tutti gli altri. Questo rappresenta un'ulteriore conferma del fatto che la presenza dello ione nitrato in soluzione abbia fornito specie a base azoto che sono entrate nella struttura cristallina del  $\text{TiO}_2$ , modificandone l'assorbimento.

Di seguito vengono riportati tutti i valori di  $E_g$  determinati per gli 8 campioni del modello di *screening* (tabella 5). In generale si può osservare che essi non si discostano molto dall' $E_g$  comunemente riportato per l'anatasio (3,2 eV, corrispondente a circa 390 nm, come da equazione 2), con l'eccezione dell'exp 4, per il quale è riportato, come detto, il valore medio tra i due estrapolati dal Tauc plot (2.82 eV, corrispondente a circa 440 nm), che risulta essere compatibile con il valore di  $E_g$  del  $\text{TiO}_2$  drogato con azoto.

Tabella 5: Valori di  $E_g$  degli 8 campioni dello screening ricavati mediante analisi DRS.

Campione	$E_g$ (eV)
exp 1	3,18
exp 2	3,18
exp 3	3,12
exp 4	2,82
exp 5	3,13
exp 6	3,15
exp 7	3,16
exp 8	3,13

#### 4.1.3 Prove di fotocatalisi

I test fotocatalitici sono stati importanti per comprendere l'efficacia dei diversi materiali testati e per aumentare ulteriormente il numero di risposte valutate con il modello di *screening*. In particolare, per ciascuno degli otto campioni, sono stati determinati i seguenti parametri:

- percentuale di adsorbimento superficiale al buio (Ads %), determinata valutando la scomparsa del MB durante i 30 minuti iniziali, in assenza di sorgente luminosa (equazione 7)

$$\text{Ads \%} = 100 \cdot \frac{(C_i - C_0)}{C_i}$$

Equazione 7:  $C_i$  = concentrazione di MB all'inizio dell'esperimento (ppm);  $C_0$  = concentrazione di MB nel momento in cui viene accesa la luce (ppm).

- costante cinetica di abbattimento ( $k_v$ ), ottenuta in seguito alla modellizzazione della reazione di degradazione del MB secondo la legge cinetica del primo ordine (equazione 8)

$$v = \frac{-dC_t}{dt} = k_v \cdot C_t$$

*Equazione 8:  $v$  = velocità di degradazione del MB;  $C_t$  = concentrazione di MB al tempo  $t$  (ppm);  $k_v$  = costante cinetica di abbattimento ( $\text{min}^{-1}$ );  $t$  = tempo (min).*

- percentuale di abbattimento del MB dopo 30 e 60 minuti di prova alla luce (abb %<sub>30</sub>, abb %<sub>60</sub>), calcolata secondo la seguente relazione (equazione 9)

$$Abb \%_t = 100 \cdot \frac{(C_0 - C_t)}{C_0}$$

*Equazione 9:  $C_0$  = concentrazione di MB nel momento in cui viene accesa la luce (ppm);  $C_t$  = concentrazione di MB al tempo  $t$  (ppm).*

Le prove di fotocatalisi hanno avuto esiti molto diversi per gli 8 campioni sintetizzati secondo il modello adottato. Tra questi, quello relativo all'*exp 1* ha fornito le risposte migliori, evidenziando un comportamento fotocatalitico molto simile a quello ideale. Il meccanismo della fotocatalisi eterogenea prevede che, durante il periodo di agitazione al buio, si instauri un equilibrio tra adsorbimento e desorbimento del MB sulla superficie del catalizzatore. Successivamente, nel momento in cui il TiO<sub>2</sub> viene attivato dalla radiazione luminosa, inizia il processo di mineralizzazione dell'inquinante che, nella prima fase della reazione, la più veloce, aumenta con andamento esponenziale fino a raggiungere un *plateau*, relativo al termine del processo di mineralizzazione con conseguente velocità del processo nulla. L'andamento della curva di degradazione relativa all'*exp 1* (figura 26) rappresenta in maniera coerente quanto appena descritto.

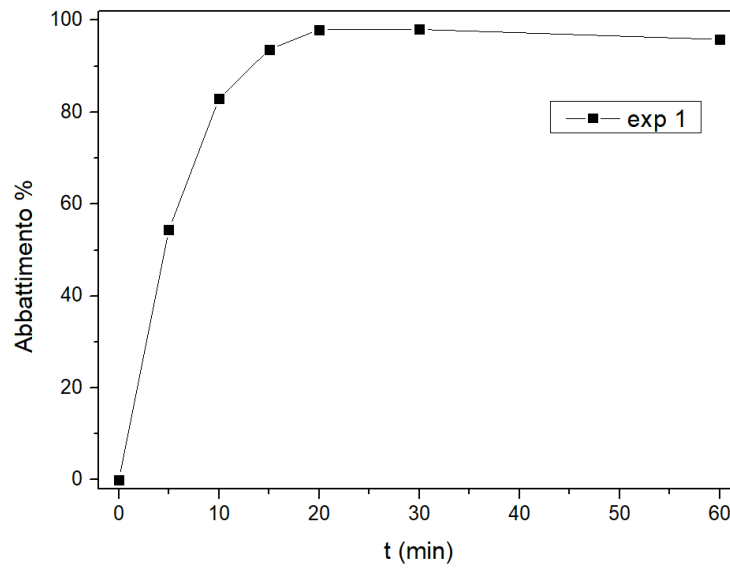


Figura 26: Curva di degradazione del MB ottenuta col campione dell'exp 1.

Questo materiale permette di raggiungere un abbattimento quantitativo dell'inquinante in un tempo di 20 minuti. La costante di velocità di abbattimento nei primi 20 minuti è stata ottenuta per via grafica a partire dai valori di concentrazione di MB ottenuti. Integrando l'eq. 8 e passando al logaritmo si ottiene l'equazione 10:

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = k_v \cdot t$$

Equazione 10:  $C_t$  = concentrazione di MB al tempo  $t$  (ppm);  $C_0$  = concentrazione di MB nel momento in cui viene accesa la luce (ppm);  $k_v$  = costante cinetica di abbattimento ( $\text{min}^{-1}$ );  $t$  = tempo (min).

Graficando il primo membro della precedente equazione in funzione del tempo si ottiene una retta (nel caso in cui si confermata la cinetica del primo ordine), la cui pendenza corrisponde alla costante cinetica  $k_v$ . Si può visualizzare un esempio di quanto appena descritto in figura 27, che fa riferimento ancora all'exp 1.

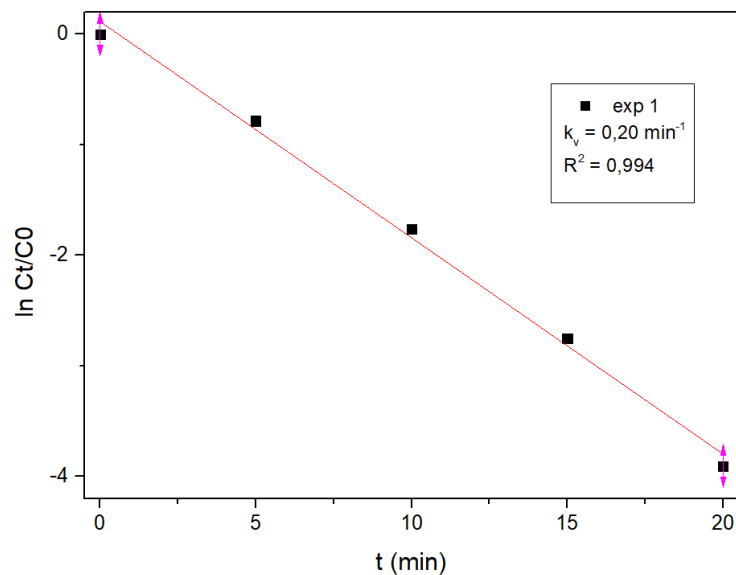


Figura 27: Cinetica di degradazione del MB relativa al campione dell'exp 1.

Il campione *exp 4*, ovvero caratterizzato da colorazione giallina e da un minor valore di  $E_g$ , ha evidenziato un comportamento fotocatalitico soddisfacente ma diverso rispetto a quello descritto per il campione *exp 1*. Come si può vedere nel grafico riportato in figura 28, infatti, l'abbattimento aumenta con il tempo ma ciò avviene più lentamente.

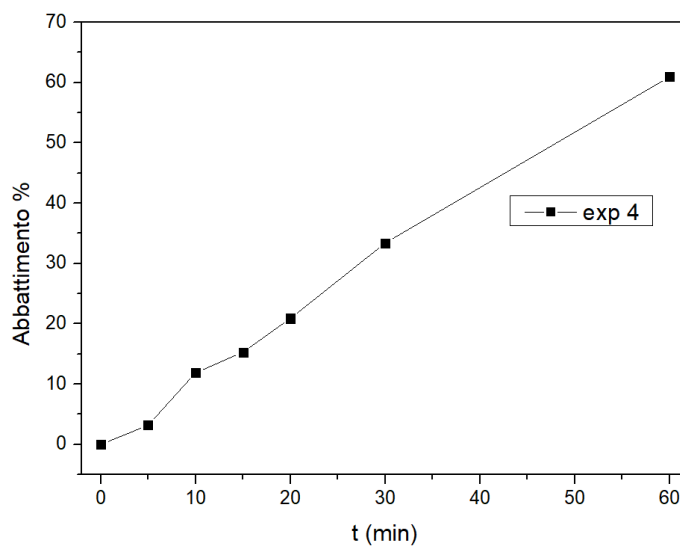


Figura 28: Curva di abbattimento del MB per il campione exp 4.



Dopo 60 minuti di fotocatalisi la curva non ha raggiunto il caratteristico *plateau*, mostrando un valore di abbattimento percentuale pari al 60 %. In base all'andamento ottenuto si può facilmente ipotizzare che, per questo fotocatalizzatore, l'abbattimento quantitativo dell'inquinante richieda un tempo superiore.

Due campioni tra quelli testati, in particolare i campioni degli *exp* 2 e 7, hanno manifestato un comportamento molto peculiare nei confronti del MB. Tali materiali, infatti, si sono dimostrati in grado di rimuovere l'inquinante modello in maniera pressoché quantitativa durante il solo periodo di 30 minuti al buio, trascorso il quale la soluzione appariva quasi del tutto limpida. Poiché in assenza di radiazione luminosa l'attivazione del TiO<sub>2</sub> e il conseguente avvio del processo catalitico non possono avvenire, la scomparsa del MB è in questi casi solamente imputabile all'adsorbimento sulla superficie del catalizzatore, le cui polveri, infatti, assumono un marcato colore blu. Per questi due materiali, di conseguenza, non è stato possibile valutare l'efficienza del processo catalitico e i valori di  $k_v$ ,  $\text{abb \% } t_{30}$  e  $\text{abb \% } t_{60}$  sono stati considerati pari a zero. Si è ipotizzato che le condizioni di sintesi di questi campioni favoriscano lo sviluppo di particelle con elevata area superficiale che conferiscono a tali materiali un'elevatissima capacità di adsorbimento degli inquinanti. Queste deduzioni andrebbero confermate mediante analisi morfologiche, quali l'analisi di area superficiale tramite teoria BET (*Brunauer – Emmett – Teller*), utile per misurare l'area superficiale totale di un solido, il volume dei pori e la loro distribuzione. Sarebbe inoltre necessario effettuare dei test fotocatalitici impiegando concentrazioni di MB più elevate al fine di valutare se, una volta che i siti di adsorbimento superficiale risultano saturati, questi materiali siano in grado di esibire anche attività fotocatalitica, che porti all'effettiva mineralizzazione dell'inquinante.

In tabella 6 vengono riportati tutti i dati raccolti nelle prove di fotocatalisi per gli 8 campioni. Ogni campione è stato testato in più replicati e in tabella sono riportati i valori medi tra quelli ottenuti.

Tabella 6: Dati relativi agli esperimenti di fotocatalisi effettuati con gli 8 campioni del modello di screening.

Campione	Ads %	$k_v$ ( $\text{min}^{-1}$ )	Abb% $t_{30}$	Abb% $t_{60}$
exp 1	5,4	0,21	97,0	95,5
exp 2	98,9	0	0	0
exp 3	0,9	0,02	37,3	65,8
exp 4	0	0,01	26,4	46,6
exp 5	74,7	0	86,2	88,3
exp 6	1,2	0,05	40,3	63,7
exp 7	97,2	0	0	0
exp 8	0	0,002	5,6	14,1

In generale questi esperimenti hanno confermato come l'efficienza dei fotocatalizzatori dipenda da un insieme di fattori. Ad essere rilevante non è soltanto il valore di  $E_g$  ma sono importanti anche le caratteristiche morfologiche. L'applicazione dell'*experimental design* aveva come scopo principale quello di tenere conto simultaneamente di più variabili per individuare quelle che garantiscono l'ottenimento di un prodotto con l'efficienza migliore.

#### 4.1.4 Risultati dell'*experimental design* di screening

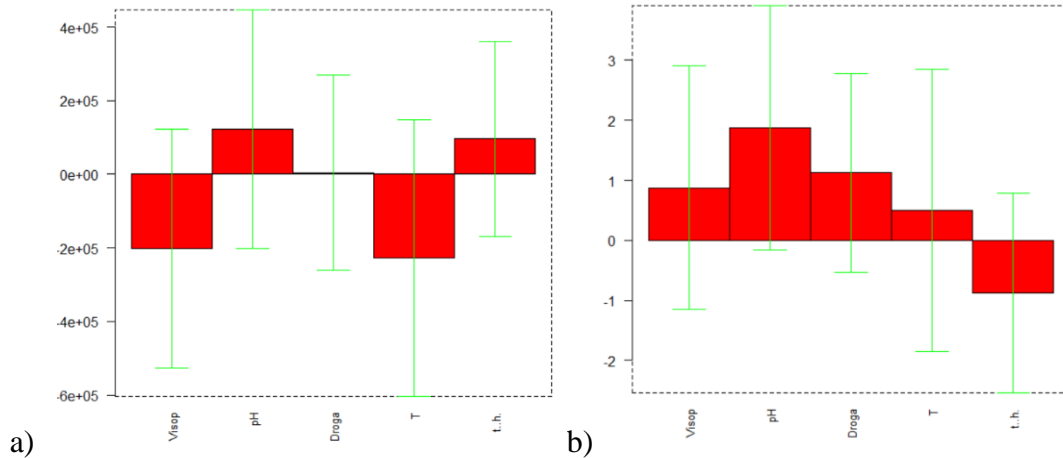
Tutti i dati raccolti mediante la caratterizzazione e le prove di fotocatalisi a cui sono stati sottoposti gli 8 campioni sono stati utilizzati per identificare la significatività delle variabili coinvolte nel processo sintetico nei confronti delle proprietà finali dei materiali. Per ogni campione sono state quindi valutate le seguenti risposte:

- diametro medio dei cristalliti ( $D_{\text{Scherrer}}$ )
- *energy gap* ( $E_g$ )

- adsorbimento % del MB dopo 30 minuti di agitazione al buio (ads %)
- costante cinetica di abbattimento fotocatalitico del MB ( $k_v$ )
- abbattimento % fotocatalitico del MB in un tempo di 30 minuti (abb %  $t_{30}$ )
- abbattimento % fotocatalitico del MB in un tempo di 60 minuti (abb %  $t_{60}$ )

Tutti i valori elencati sono stati caricati sul software *Chemometric Agile Tool* (CAT) il quale, mediante il metodo della regressione lineare multipla (MLR) ha fornito i valori dei coefficienti 'b<sub>x</sub>' del modello, ciascuno associato al fattore studiato (equazione 3). Lo stesso software, attraverso l'analisi della varianza (ANOVA), ha permesso di valutare anche la significatività di ciascun coefficiente, fornendo un parametro statistico definito *p-value* che viene messo in relazione con un certo livello di significatività  $\alpha$  scelto arbitrariamente (ad esempio 0,5; 0,05; 0,01), nonché la percentuale di varianza spiegata. Quest'ultimo dato consente di comprendere quanto sia affidabile il modello poiché indica quanto questo sia in grado di spiegare la relazione tra le variabili studiate e le diverse risposte.

Tuttavia, per tutte le risposte indagate, nessuna variabile è risultata statisticamente significativa, ad eccezione della variabile X5 (tempo di reazione), che ha effetto positivo sulla risposta abb %  $t_{60}$  (figura 29 f).



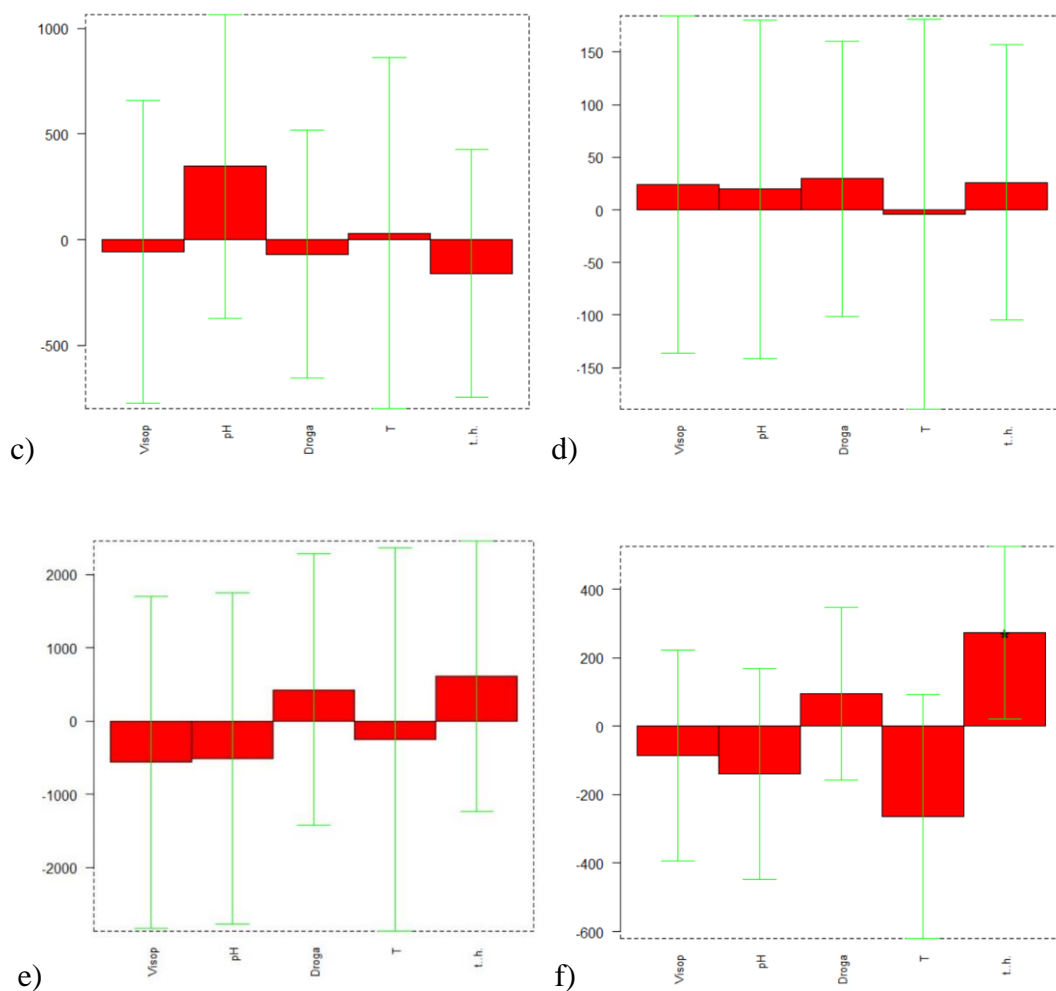


Figura 29: Grafici dei coefficienti del modello che evidenziano l'effetto e la significatività delle variabili indagate rispetto alle diverse risposte: a)  $D_{Scherrer}$ ; b)  $E_g$ ; c) ads %; d)  $k_v$ ; e)  $abb \% t_{30}$ ; f)  $abb \% t_{60}$ .

In tabella 7 vengono riportati, a titolo di esempio, i valori dei coefficienti forniti dall'elaborazione del modello, associati alla risposta  $E_g$  con il relativo  $p$ -value, un parametro statistico che serve per valutare quanto il coefficiente associato ad una certa variabile, eserciti un effetto significativo sulla risposta studiata. Per tutti i coefficienti il  $p$ -value è risultato superiore al livello scelto di significatività  $\alpha$  pari a 0,05. I suddetti coefficienti non possono quindi essere considerati significativi in quanto l'apparente influenza delle variabili ad essi associate sulla risposta indagata può essere riconducibile a effetti casuali.

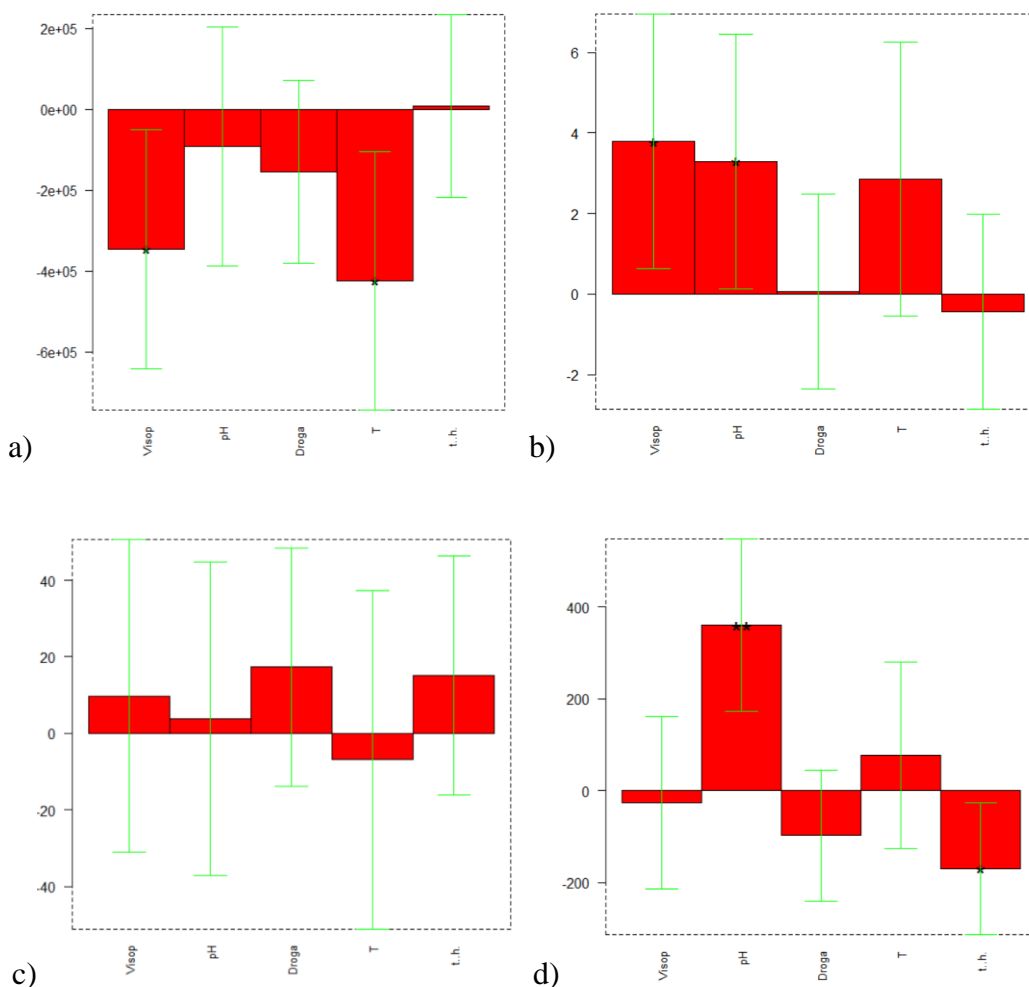
Tabella 7: Risultati forniti dal modello Plackett-Burman per l'ottimizzazione del valore di  $E_g$ .

Fattore	Variabile	Coefficiente	p-value	Significatività $\alpha$
X1	$V_{i-PrOH} / V_{TTIP}$	0,875	0,2049	0,05
X2	pH	1,875	0,0579	0,05
X3	mol % $NH_4F$	1,125	0,1000	0,05
X4	T (°C)	0,500	0,4557	0,05
X5	t (h)	-0,875	0,1511	0,05

Interpretando i dati della tabella precedente si può concludere che nessuna delle variabili investigate sembra avere un effetto sull' $E_g$  del prodotto finale. Risultati analoghi sono stati ottenuti anche con le altre risposte valutate. Sulla base di questi risultati il modello di screening non ha consentito di ridurre il numero di variabili in gioco. Come detto in precedenza, questo sarebbe servito per selezionare ed impiegare un nuovo modello di *experimental design* che permettesse di ottimizzare il processo sintetico individuando, per ciascuna variabile, il livello migliore. L'applicazione di un modello che preveda l'ottimizzazione di tutte le 5 variabili comporterebbe un numero di esperimenti troppo grande. Una delle possibili motivazioni che ha portato a questi risultati presumibilmente è riconducibile al fatto che le variabili considerate non sono tra loro del tutto indipendenti. Ad esempio, la presenza di  $NH_4F$  modifica il pH dell'ambiente di reazione, per cui, nonostante il pH sia stato computato in maniera qualitativa (X2 = acido o basico), la variazione di pH dovuta all'interazione con il fattore X3 può aver inficiato i risultati. Il modello *Plackett-Burman*, tuttavia, non tiene conto delle interazioni tra le variabili che vengono considerate indipendenti.

Sulla base dei risultati forniti dall'applicazione del modello si è deciso di aumentare la quantità di dati effettuando due repliche per ognuno dei campioni aventi le caratteristiche più interessanti, in particolare di quelli relativi agli *exp 1, 2, 4 e 7*. Dopo avere sottoposto anche questi campioni alle medesime caratterizzazioni chimico-fisiche

e alle prove fotocatalitiche, che hanno fornito risultati in linea con i precedenti, i relativi dati sono stati elaborati con il *software* CAT. In questo caso è emerso che nei confronti delle risposte ads % e abb %  $t_{60}$  alcune variabili risultavano avere un peso significativo, con una varianza spiegata dal modello sufficientemente alta per poterlo considerare attendibile. In particolare, sulla prima risposta il pH dell'ambiente di reazione ha un effetto positivo mentre il tempo un effetto negativo. Sulla risposta abb %  $t_{60}$  la quantità di drogante e il tempo di reazione hanno un effetto positivo mentre il pH e la temperatura pesano in maniera inversa. Questi risultati mostrano come l'aumento delle repliche strumentali porti a un miglioramento dell'affidabilità del modello. In figura 30 sono riportati i diagrammi dei coefficienti ottenuti includendo i dati di tutte le repliche effettuate.



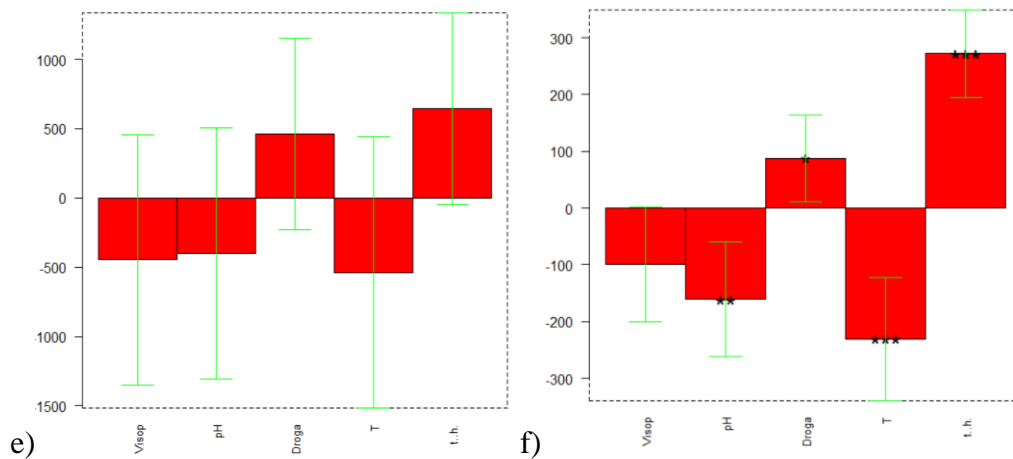


Figura 30: Grafici dei coefficienti del modello, considerando tutte le repliche effettuate, che evidenziano l'effetto e la significatività delle variabili indagate rispetto a: a)  $D_{Scherrer}$ ; b)  $E_g$ ; c) ads %; d)  $k_v$ ; e) abb %  $t_{30}$ ; f) abb %  $t_{60}$ .

Al netto delle considerazioni fatte, l'applicazione dell'*experimental design* di *screening* ha comunque consentito di indagare contemporaneamente più variabili in un ampio dominio sperimentale e con un limitato numero di esperimenti. Inoltre, in questa fase, sono stati sintetizzati alcuni campioni che hanno mostrato caratteristiche chimico-fisiche e comportamento fotocatalitico differenti. I materiali con le caratteristiche più interessanti hanno rappresentato il punto di partenza per gli sviluppi successivi del lavoro. Occorre considerare che, in determinati casi, anche l'informazione per cui una determinata variabile non influenza le proprietà del prodotto finale è utile e può essere sfruttata a proprio vantaggio. Ad esempio, una volta appurato che la variabile inerente al tempo della reazione sol-gel non fosse significativa, si è deciso di svolgere le successive sintesi con tempo pari a 1 ora, accorciando in tal modo la metodica. Di seguito vengono riassunti i principali risultati ottenuti in questa prima fase:

- uno dei campioni sintetizzati, l'*exp 4*, è risultato di colore giallo, con un valore di  $E_g$  inferiore rispetto a tutti gli altri;

- il campione *exp 1* ha esibito ottima efficienza catalitica, dimostrandosi in grado di abbattere completamente il quantitativo scelto di inquinante con un'ottima cinetica;
- due campioni, *exp 2* ed *exp 7*, hanno dimostrato un'ottima capacità di adsorbimento superficiale del MB.

#### **4.1.5 Sintesi di TiO<sub>2</sub> a drogaggio aumentato**

In considerazione dei risultati ottenuti nell'applicazione del modello di *screening* e della necessità di abbassare l'E<sub>g</sub> del TiO<sub>2</sub> per migliorare la compatibilità con i PeL, prima di procedere con la sintesi dei fotocatalizzatori supportati si è deciso di testare la preparazione del TiO<sub>2</sub> aumentando il quantitativo di NH<sub>4</sub>F impiegato. In questo caso si è operato in modalità univariata, scegliendo le condizioni anche sulla base dei risultati ottenuti nella fase precedente. La metodica di preparazione è stata la stessa descritta nel paragrafo 3.2. In particolare, sono state effettuate sei sintesi nelle seguenti condizioni:

- rapporto in volume TTIP / i-PrOH fissato a 1:34
- tempo di reazione fissato a 1 ora
- temperatura di reazione fissata a 25°C
- ambiente di reazione acido (HNO<sub>3</sub> 0.026 M), basico (NH<sub>3</sub> 15 %) o neutro (acqua deionizzata)
- percentuale di NH<sub>4</sub>F pari a 50 o 100 % rispetto alle moli di TTIP

I campioni così preparati sono stati caratterizzati mediante DRS per riscontrare eventuali variazioni nell'E<sub>g</sub>. I tre materiali preparati con drogaggio al 50 % sono tutti caratterizzati dal colore bianco tipico del TiO<sub>2</sub> non drogato. Al contrario, due dei campioni sintetizzati con NH<sub>4</sub>F pari al 100 % in moli del TTIP, in particolare quelli sintetizzati in HNO<sub>3</sub> e acqua deionizzata, presentano colorazione giallina, sebbene i valori di E<sub>g</sub> ricavati (riportati in tabella 8) non consentano di apprezzare differenze tra i



vari materiali. Tuttavia, tenendo conto del fatto che il metodo impiegato per l'estrapolazione dell' $E_g$  è basato su un'operazione effettuata manualmente, ci si è basati anche sull'osservazione dell'andamento dei Tauc plot di questi campioni.

Tabella 8: Valori di  $E_g$  dei campioni di  $TiO_2$  sintetizzati con drogaggio aumentato.

Nome	mol % $NH_4F$	pH ambiente di sintesi	$E_g$ (eV)
A_50	50	acido	3,27
B_50	50	basico	3,29
N_50	50	neutro	3,26
A_100	100	acido	3,30
B_100	100	basico	3,24
N_100	100	neutro	3,24

Il grafico riportato in figura 31 mette in evidenza il diverso comportamento dei due materiali sopra citati (A\_100, N\_100) rispetto a tutti gli altri e la loro capacità di assorbire la radiazione visibile. La curva relativa al campione drogato al 100 % e sintetizzato in ambiente neutro, in particolare, è spostata a sinistra rispetto alle altre. Nell'ingrandimento della figura 31 è anche possibile apprezzare le due pendenze diverse, analogamente a quanto evidenziato con il campione *exp 4* dello screening.

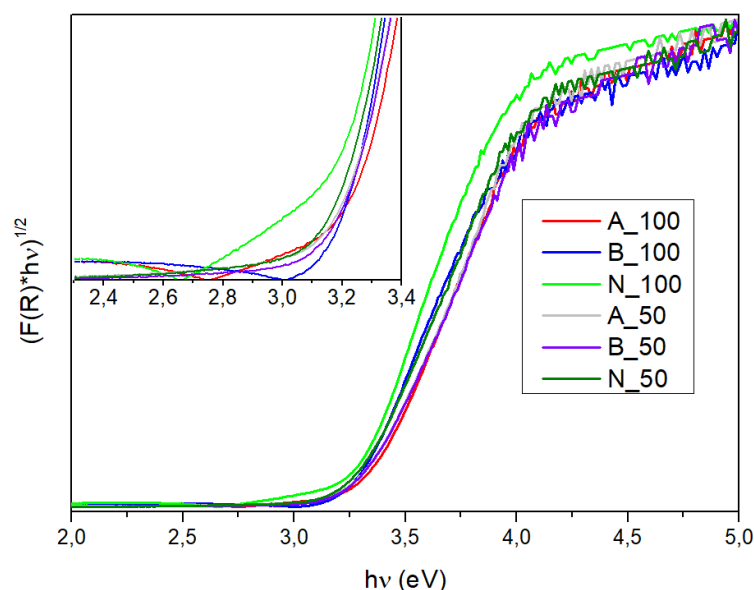


Figura 31: Tauc plot relativi ai campioni sintetizzati con quantitativo di drogaggio aumentato.

In seguito ai risultati ottenuti in queste ultime prove si è potuto comprendere come nelle condizioni di sintesi impiegate, al fine di ottenere dei materiali con le caratteristiche il più possibile simili a quelle ricercate, fosse necessario impiegare concentrazioni di drogante largamente superiori rispetto a quanto originariamente si prevedeva. La concentrazione effettiva di drogante nell'ambiente di reazione presumibilmente, per effetto degli equilibri acido-base che si instaurano successivamente all'idrolisi di  $\text{NH}_4\text{F}$ , risulta essere inferiore rispetto a quella nominale della soluzione acquosa. La fonte bibliografica<sup>28</sup> sulla quale ci si è basati per scegliere le condizioni di sintesi all'inizio del lavoro suggeriva infatti di impiegare concentrazioni di drogante non superiori al 10 % che, come si è potuto sperimentalmente verificare, nel nostro caso non consentivano il raggiungimento dell'obiettivo prefissato.

Nella fase di ottimizzazione della sintesi del  $\text{TiO}_2$  si è compreso, inoltre, come una strategia per ottenere materiali in grado di assorbire nello spettro del visibile senza l'impiego di  $\text{NH}_4\text{F}$  fosse riconducibile all'utilizzo di  $\text{HNO}_3$ , sulla base dei risultati ottenuti con l'*exp 4* del modello di *screening*. Riguardo a questo metodo si è capito come, allo scopo di rendere riproducibile la sintesi, fosse molto importante lo stato di

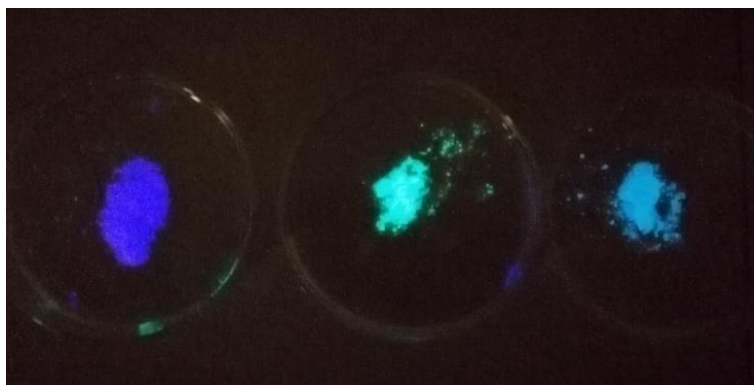
conservazione della soluzione di HNO<sub>3</sub> impiegata. In particolare, risulta fondamentale l'utilizzo di soluzioni diluite preparate sul momento a partire dal prodotto commerciale concentrato al 65 %. Sperimentalmente, infatti, si è verificato che l'impiego di soluzioni preparate da lungo tempo e conservate in bottiglie di vetro trasparenti non permetteva l'ottenimento di un prodotto drogato. Si è supposto che questo fosse dovuto a processi di degradazione subiti dagli ioni nitrato, probabilmente accelerati da un maggior grado di diluizione e dall'esposizione alla luce<sup>49</sup>.

## **4.2 Sintesi dei fotocatalizzatori supportati su PeL**

Le sintesi dei fotocatalizzatori compositi sono state effettuate a partire dai gel di TiO<sub>2</sub> sintetizzati nelle condizioni che avevano fornito i risultati più interessanti durante la precedente fase di ottimizzazione. In particolare, sono state selezionate le condizioni di sintesi relative all'*exp 1* e all'*exp 7* del modello di screening, essendo quelle che hanno portato rispettivamente al materiale con il comportamento fotocatalitico migliore e con la maggiore efficienza di adsorbimento superficiale. I gel di TiO<sub>2</sub> ottenuti sono stati accoppiati ai tre PeL commerciali, ottenendo complessivamente sei materiali compositi. In aggiunta sono stati preparati altri tre fotocatalizzatori supportati sul PeL V, ovvero quello avente l'emissione più compatibile con l'assorbimento del TiO<sub>2</sub> (vedi figura 16), impiegando le condizioni della sintesi sol-gel che hanno portato all'ottenimento dei campioni drogati (*exp 4*, *A\_100*, *N\_100*). In una fase successiva, a completamento del lavoro, si prevede di testare tutte le possibili combinazioni tra i campioni di TiO<sub>2</sub> con le caratteristiche migliori e i tre materiali luminescenti.

L'obiettivo finale è quello di provare a comprendere quale sia il meccanismo effettivo con cui avviene il trasferimento di carica dal PeL al TiO<sub>2</sub>, in maniera tale da poterlo migliorare attraverso l'ottimizzazione della sintesi.

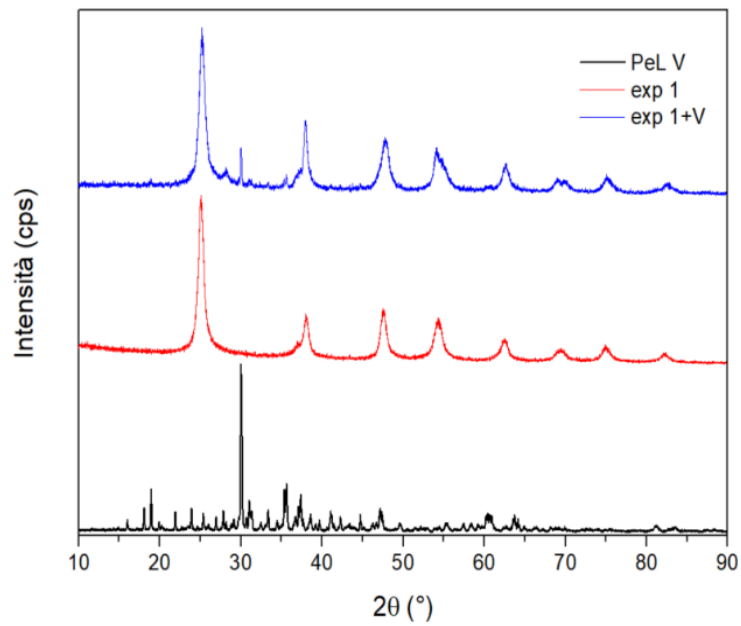
In figura 32 viene riportata l'immagine che raffigura l'emissione in luminescenza persistente dei tre fotocatalizzatori supportati sui PeL V, B e S, dopo essere stati irradiati per alcuni secondi con la lampada solare.



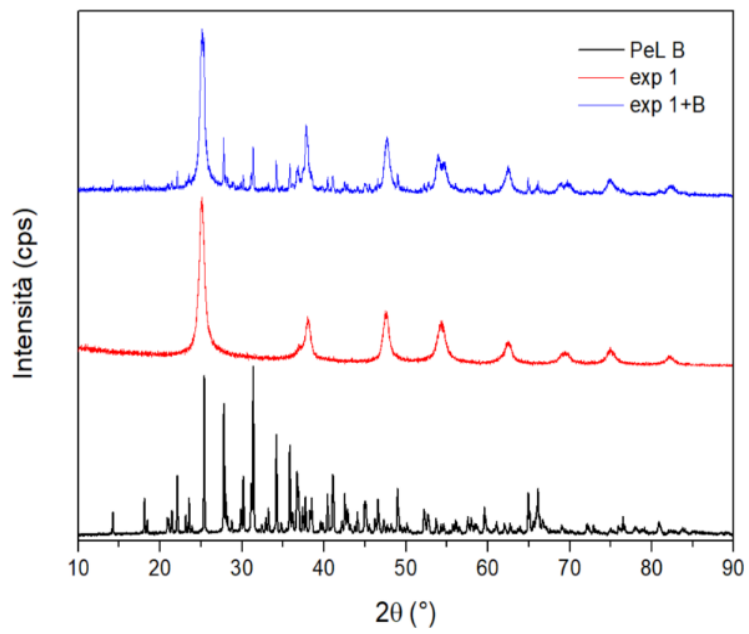
*Figura 32: Rappresentazione fotografica dell'emissione al buio dei tre fotocatalizzatori supportati su PeL 1+V, 1+B e 1+S.*

#### **4.2.1 Diffrazione a raggi X**

La caratterizzazione XRD ha consentito di verificare la copresenza nella struttura dei materiali composti di  $\text{TiO}_2$  anatasio e della fase cristallina dei PeL. Come ci si attendeva è stato riscontrato che il pattern di diffrazione di tutti i campioni  $\text{TiO}_2 + \text{PeL}$  risulta dal contributo di entrambi i componenti. Non sono quindi state riscontrate modifiche strutturali legate a possibili reazioni avvenute durante il trattamento idrotermale. Nell'esempio riportato in figura 33 si può vedere che nel diffrattogramma dei materiali composti sono individuabili tutti i picchi dell'anatasio e i picchi più intensi del PeL mentre i segnali meno intensi, in seguito all'operazione di normalizzazione, rimangono al di sotto della linea di base.



a)



b)

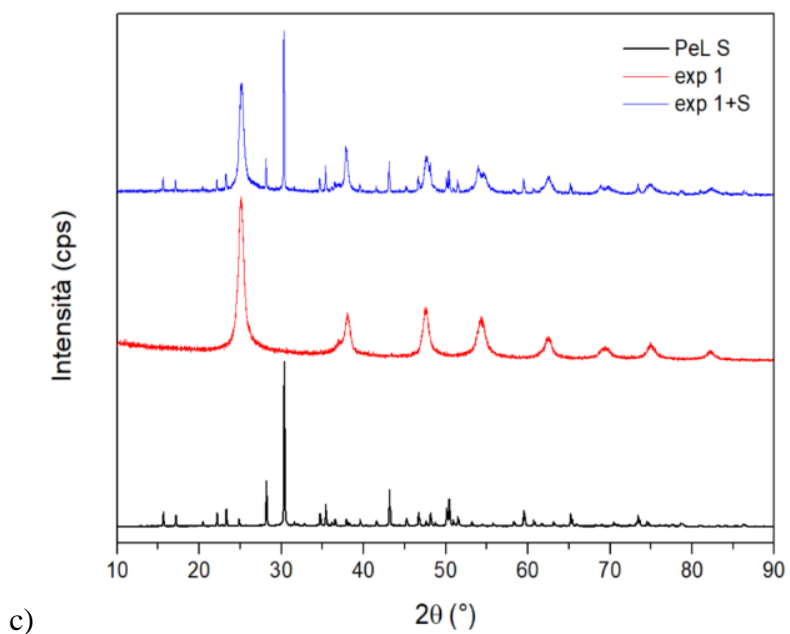


Figura 33: Confronto tra i diffrattogrammi dei materiali composti  $\text{TiO}_2 + \text{PeL}$  e quelli dei corrispondenti componenti puri: a) *exp 1 + V*; b) *exp 1 + B*; c) *exp 1 + S*.

In figura 34 sono riportati i diffrattogrammi di tutti i campioni sintetizzati di  $\text{TiO}_2 + \text{PeL}$ . I due campioni drogati al 100 % presentano dei picchi a  $2\theta$  pari a circa  $15^\circ$ , presumibilmente riconducibile alla presenza di un residuo di  $\text{NH}_4\text{F}$  rimasto tra le polveri del fotocatalizzatore.

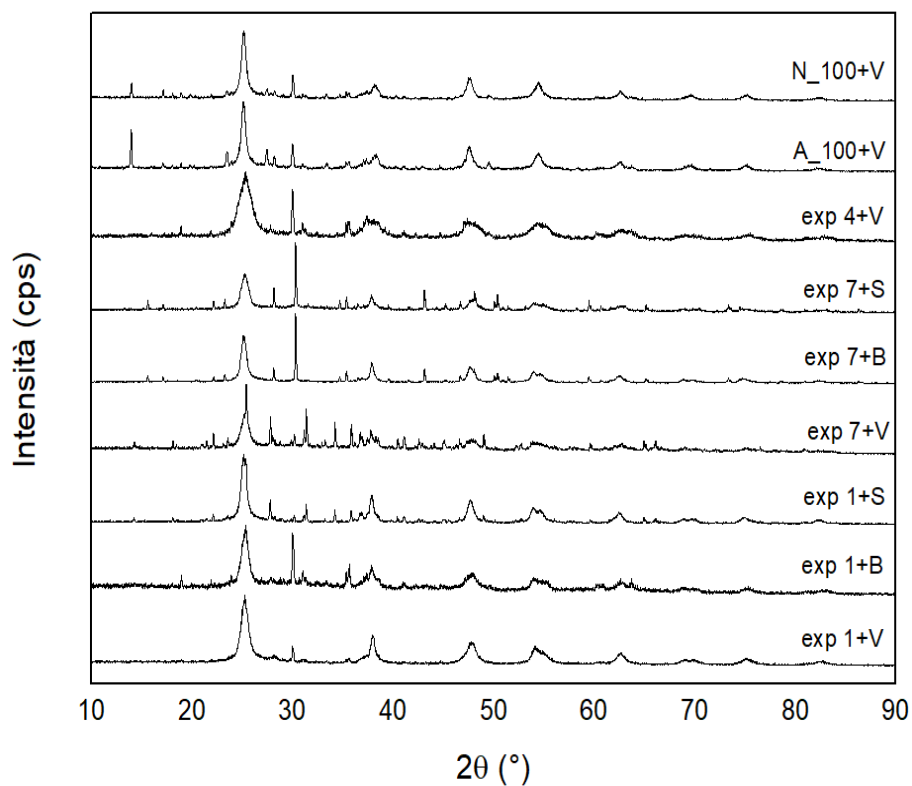


Figura 34: Diffrattogrammi di tutti i campioni  $TiO_2 + PeL$  sintetizzati.

In tabella 9 vengono riportati i risultati del calcolo del diametro medio dei cristalliti, secondo l'equazione di Scherrer. In generale i picchi relativi al  $TiO_2$  mostrano ampiezza maggiore rispetto a quelli attribuibili al PeL. Questo suggerisce che i materiali compositi siano formati da cristalliti di PeL di dimensioni maggiori ricoperti da nanoparticelle di  $TiO_2$ . Dai dati trovati si evince che la presenza del supporto luminescente non modifica in maniera considerevole la dimensione dei cristalliti di  $TiO_2$  rispetto ai campioni non supportati.

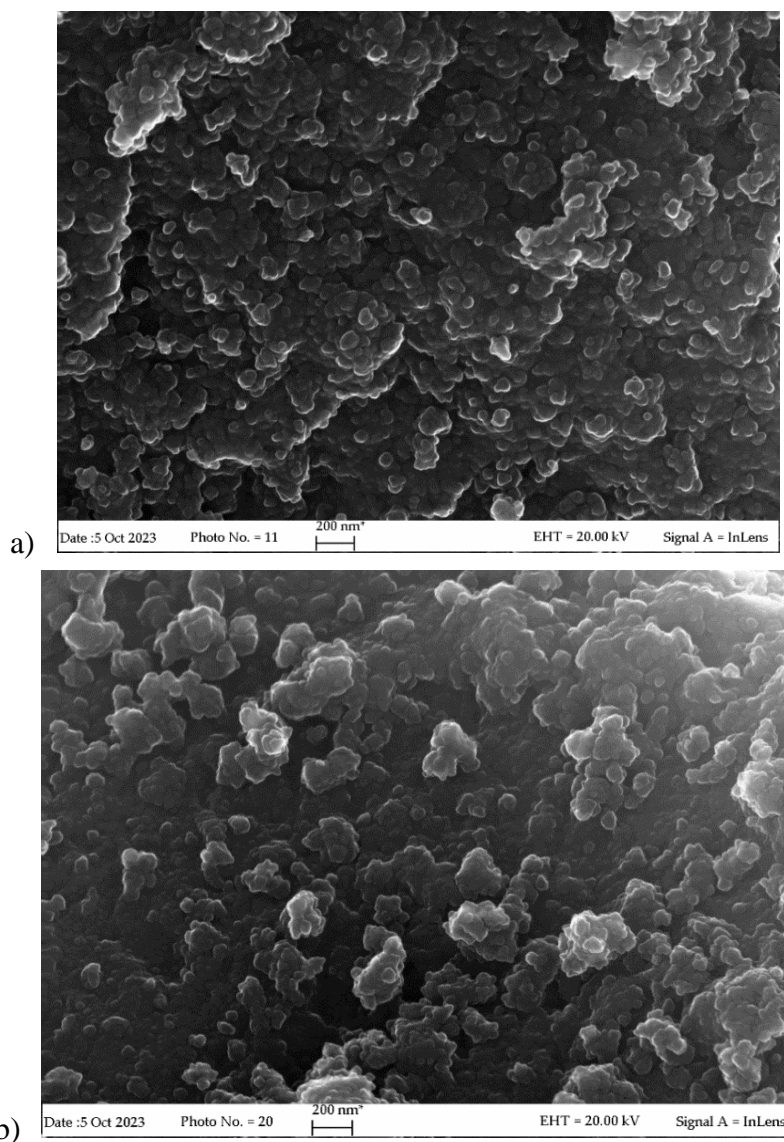
Tabella 9: Confronto tra i valori di diametro medio dei cristalliti dei campioni di  $\text{TiO}_2$ , dei campioni di PeL e dei campioni di  $\text{TiO}_2 + \text{PeL}$ .

Campione	Composizione	D (dev. st.) <sup>n</sup> (n = 3)
PeL V	$\text{CaAl}_2\text{O}_4$ drogato con lantanidi	50 nm (15)
PeL B	$\text{CaAl}_2\text{O}_4$ drogato con lantanidi	67 nm (14)
PeL S	$\text{CaAl}_2\text{O}_4$ drogato con lantanidi	62 nm (9)
exp 1	$\text{TiO}_2$	9,8 nm (0,9)
exp 1 + V	$\text{TiO}_2 + \text{PeL}$ Viola	[ $\text{TiO}_2$ ] 9 nm (1) [PeL V] 53,8 nm
exp 1 + B	$\text{TiO}_2 + \text{PeL}$ Blu	[ $\text{TiO}_2$ ] 11,8 nm (0,6) [PeL B] 72,4 nm
exp 1 + S	$\text{TiO}_2 + \text{PeL}$ Sky	[ $\text{TiO}_2$ ] 11 nm (2) [PeL S] 74,6 nm
exp 7	$\text{TiO}_2$	9 nm (1)
exp 7 + V	$\text{TiO}_2 + \text{PeL}$ Viola	[ $\text{TiO}_2$ ] 8 nm (1) [PeL V] 49,2 nm
exp 7 + B	$\text{TiO}_2 + \text{PeL}$ Blu	[ $\text{TiO}_2$ ] 7 nm (5) [PeL B] 72,9 nm
exp 7 + S	$\text{TiO}_2 + \text{PeL}$ Sky	[ $\text{TiO}_2$ ] 7 nm (3) [PeL S] 73,1 nm
exp 4	$\text{TiO}_2$	4,8 nm (0,5)
exp 4 + V	$\text{TiO}_2 + \text{PeL}$ Viola	[ $\text{TiO}_2$ ] 4 nm (1) [PeL V] 50,0 nm
A_100	$\text{TiO}_2$	10 nm (1)
A_100 + V	$\text{TiO}_2 + \text{PeL}$ Viola	[ $\text{TiO}_2$ ] 14 nm (2) [PeL V] 48,5 nm
N_100	$\text{TiO}_2$	12 nm (2)
N_100 + V	$\text{TiO}_2 + \text{PeL}$ Viola	[ $\text{TiO}_2$ ] 13 nm (1) [PeL V] 49,2 nm



#### 4.2.2 Analisi di microscopia elettronica

Con la caratterizzazione SEM è stato possibile valutare la morfologia dei campioni più significativi, per valutarne la correlazione con le caratteristiche precedentemente evidenziate. A titolo di esempio, vengono riportate in figura 35 le immagini dei campioni di  $\text{TiO}_2$  *exp 1*,  $\text{TiO}_2$  *exp 7* e  $\text{TiO}_2 + \text{PeL exp 1} + \text{V}$ . In figura 36, invece, vengono mostrati due ingrandimenti del campione  $\text{TiO}_2 + \text{PeL exp 7} + \text{V}$ .



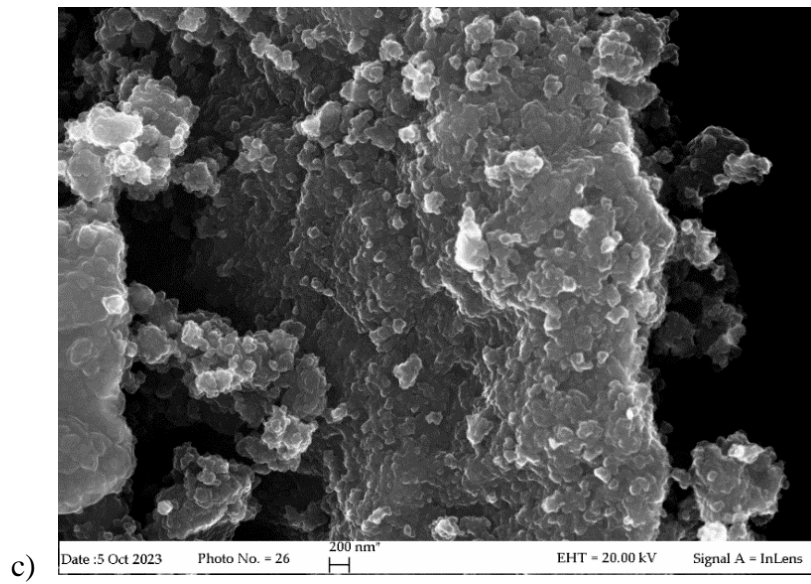
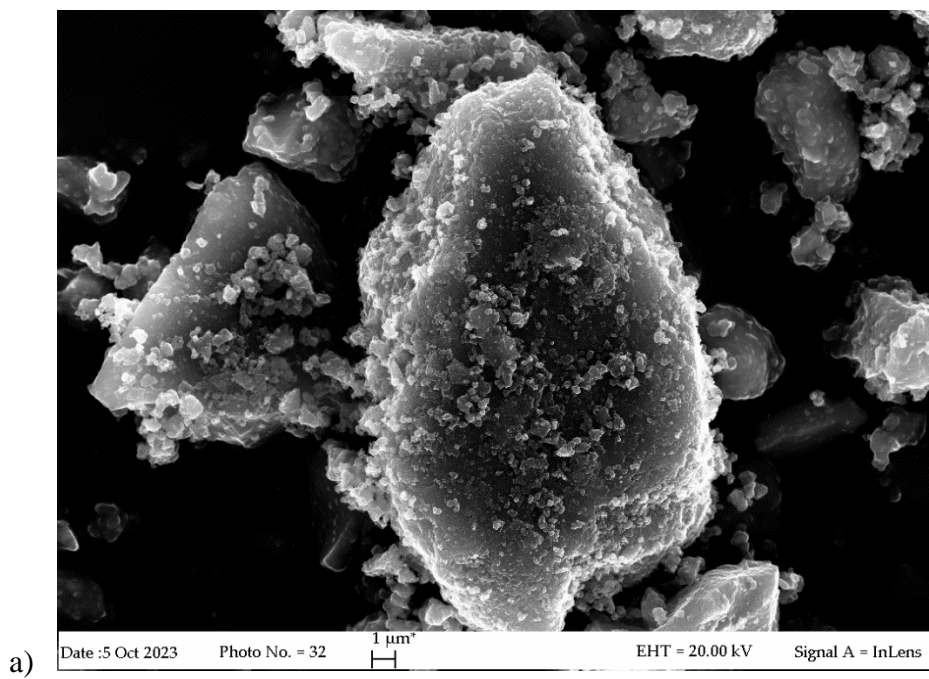
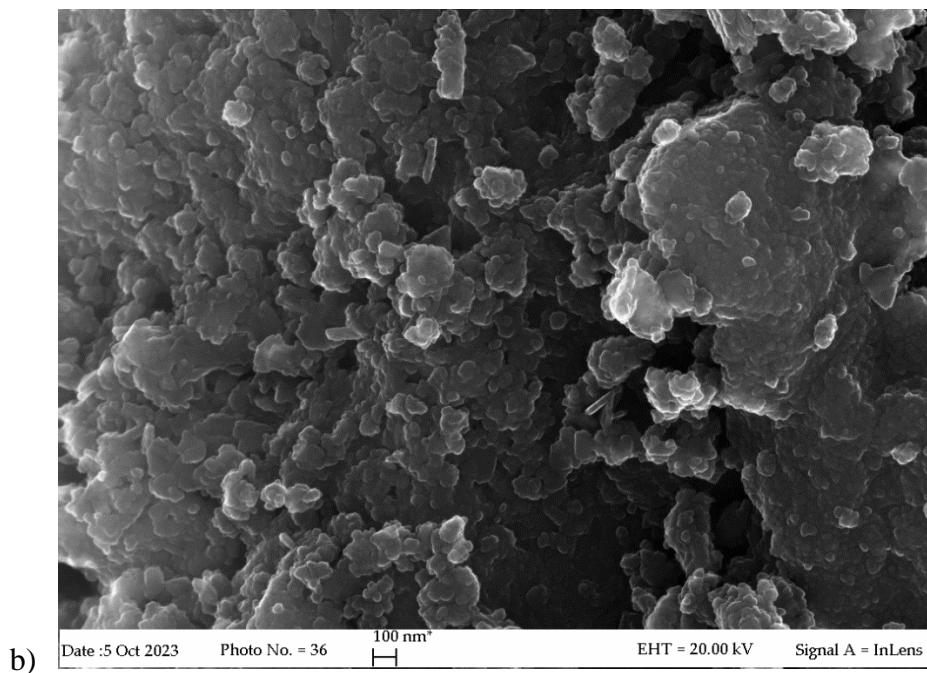


Figura 35: Immagini morfologiche (segnale InLens) al SEM del campione: a)  $\text{TiO}_2$  exp 1; b)  $\text{TiO}_2$  exp 7; c)  $\text{TiO}_2 + \text{PeL}$  exp 1+V.





*Figura 36: Immagini morfologiche (segnale InLens) al SEM del campione  $\text{TiO}_2 + \text{PeL}$  exp 7+V a due diversi ingrandimenti: a) 10x e b) 100x.*

I campioni purtroppo non hanno mostrato differenze significative che siano imputabili al processo di sintesi; pertanto, la differenza nel comportamento fotocatalitico evidenziata risulta ancora da definire. Sono infatti tutti composti da nanoparticelle di  $\text{TiO}_2$  di forma sferica, raggruppate in aggregati dalle dimensioni maggiori. L'elevato ingrandimento raggiungibile con il metodo utilizzato ha confermato la natura nanometrica dei campioni di  $\text{TiO}_2$ , avvalorando anche l'andamento visualizzato con la diffrazione a raggi X, ma ha di fatto nascosto il supporto micrometrico del PeL (quando presente). È possibile vedere, nella figura 36 a), come si presenta il campione supportato, con le particelle micrometriche di PeL ricoperte dalle nanoparticelle di  $\text{TiO}_2$  aggregate sulla superficie.

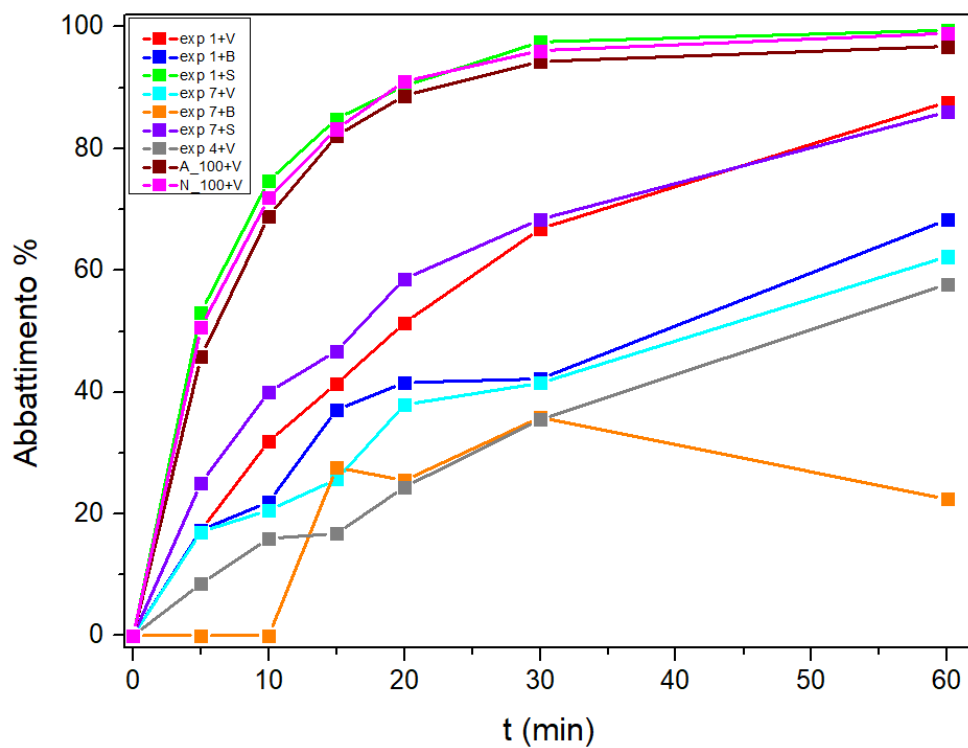
### ***4.2.3 Prove di fotocatalisi***

I fotocatalizzatori supportati su PeL sono stati infine sottoposti a due differenti tipologie di prove fotocatalitiche: la prima, analoga a quella già illustrata nell'ambito delle prove coi campioni di TiO<sub>2</sub>, prevedeva l'esposizione alla luce per 60 minuti in maniera continuativa (tipologia di prova "L") mentre nell'altra modalità venivano alternati ciclicamente dei periodi di luce e di buio di 10 minuti ciascuno (tipologia di prova "L/B"). Quest'ultima modalità ha consentito di valutare se la luce emessa dal materiale luminescente fosse in grado di attivare il TiO<sub>2</sub> e indurre, in tal modo, la fotodegradazione anche in assenza di illuminazione esterna diretta. Anche questi esperimenti prevedevano inizialmente un periodo di 30 minuti di agitazione in assenza di luce per valutare l'adsorbimento superficiale del MB sul catalizzatore. Sono di seguito riportati tutti i risultati ottenuti (tabella 10).

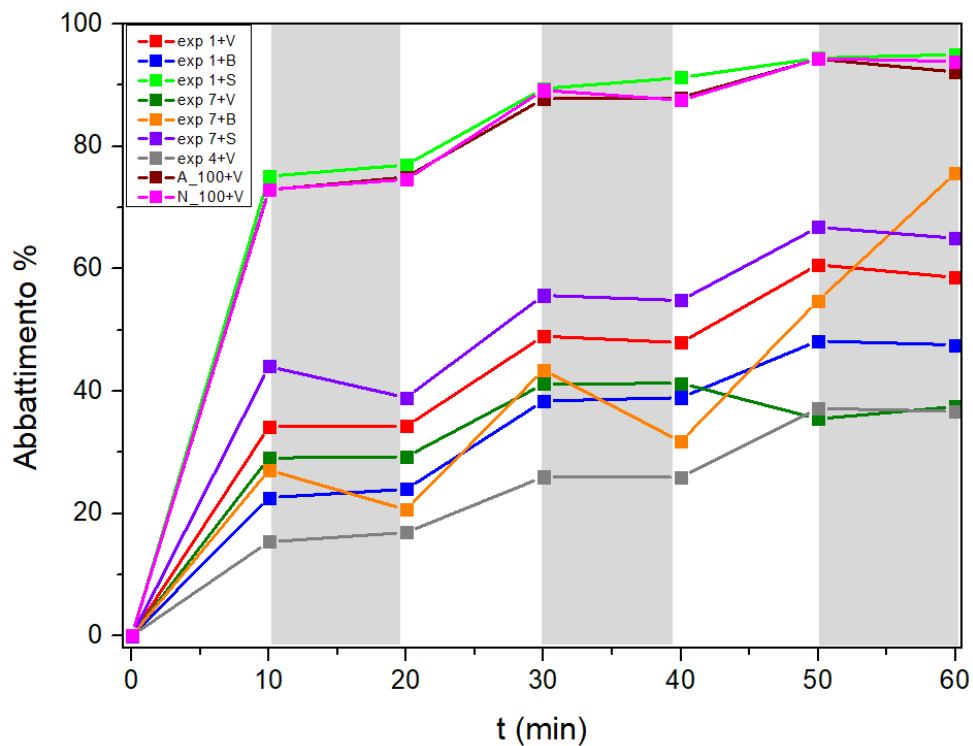
Tabella 10. Risultati delle prove di fotocatalisi effettuate con i fotocatalizzatori supportati su PeL.

Campione	Tipologia di prova	Ads %	$k_v$ (min <sup>-1</sup> )	Abb% t <sub>30</sub>	Abb% t <sub>60</sub>
exp 1 + V	L	11,2	0,04	66,9	87,8
exp 1 + V	L/B	9,2	0,04	60,6	58,5
exp 1 + B	L	3,1	0,03	42,2	62,3
exp 1 + B	L/B	2,4	0,03	37,1	53,0
exp 1 + S	L	17,1	0,12	97,5	99,5
exp 1 + S	L/B	13,7	0,14	89,4	95,0
exp 7 + V	L	60,8	0,02	41,5	62,2
exp 7 + V	L/B	51,8	0,03	37,4	51,8
exp 7 + B	L	94,3	0	0	0
exp 7 + B	L/B	95,2	0	0	0
exp 7 + S	L	61,8	0,04	68,5	86,1
exp 7 + S	L/B	62,6	0,03	55,7	65,0
exp 4 + V	L	3,0	0,01	35,5	57,8
exp 4 + V	L/B	2,8	0,02	26,0	36,7
A_100 + V	L	5,1	0,11	94,3	96,8
A_100 + V	L/B	5,9	0,13	87,7	92,1
N_100 + V	L	5,2	0,09	100	100
N_100 + V	L/B	3,0	0,13	89,2	93,9

In figura 37 sono riportati i grafici relativi a tutte le prove di abbattimento del MB effettuate con i campioni sintetizzati di TiO<sub>2</sub> + PeL.



a)



b)

Figura 37: Abbattimento del MB coi campioni  $TiO_2 + PeL$  in condizioni di: a) L; b) L/B. Le zone in grigio indicano i periodi di buio.

Come si evince dai grafici sopra riportati, i materiali che hanno dato i risultati migliori nelle prove di abbattimento sono stati i campioni *exp 1 + S*, *A\_100 + V* e *N\_100 + V*. Questi si sono dimostrati in grado di abbattere quantitativamente il MB sia nelle prove L sia in quelle L/B. In generale, i campioni sintetizzati col TiO<sub>2</sub> relativo all'*exp 1* hanno evidenziato ottime capacità fotocatalitiche, confermando i risultati ottenuti nelle prove di abbattimento effettuate con il TiO<sub>2</sub> non supportato. L'andamento anomalo delle curve dei campioni supportati con TiO<sub>2</sub> relativo all'*exp 7* è spiegabile con il diverso meccanismo di funzionamento di questo materiale, che è in grado di adsorbire la maggior parte del MB già nel periodo iniziale di agitazione al buio.

Contrariamente alle aspettative, nessuno dei fotocatalizzatori compositi si è rivelato in grado di funzionare in assenza di luce, come testimoniato dal grafico relativo alle prove L/B, che evidenzia come nei periodi di buio la curva di degradazione si appiattisca e non prosegua con l'abbattimento. Diverse ipotesi possono essere formulate per spiegare questo risultato. È possibile, ad esempio, che la tecnica di sintesi adottata non favorisca un accoppiamento efficace tra TiO<sub>2</sub> e PeL oppure che il meccanismo di trasferimento di carica tra i due componenti sia differente da quello ipotizzato, che prevederebbe che il TiO<sub>2</sub> venga eccitato mediante assorbimento della radiazione emessa dal PeL. A supporto di questa ipotesi, è l'osservazione per cui nemmeno il PeL Viola, ovvero quello che emette a lunghezze d'onda maggiori, ha fornito buoni risultati al buio quando accoppiato ai campioni di TiO<sub>2</sub> drogati, nonostante vi sia una parziale sovrapposizione tra le bande di emissione e di assorbimento di questi due materiali.

## 5. CONCLUSIONI

In questo progetto di tesi si è lavorato alla sintesi di fotocatalizzatori a base di  $\text{TiO}_2:(\text{N}, \text{F})$  supportati su materiali luminescenti persistenti, con l'obiettivo di ottenere materiali in grado di funzionare anche in assenza di attivazione luminosa diretta (al buio). Il lavoro è stato incentrato sull'ottimizzazione della sintesi del  $\text{TiO}_2$ , ottenuto mediante la tecnica sol-gel, al fine di ottenere un materiale compatibile con i PeL utilizzati, a base di  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  drogato con elementi del gruppo dei lantanidi, che emettono radiazione luminosa nello spettro del visibile. Si è quindi deciso di adottare la strategia del drogaggio del  $\text{TiO}_2$  con azoto e fluoro, allo scopo di diminuire l' $E_g$  e spostare, in tal modo, il suo assorbimento a lunghezze d'onda maggiori.

Nella prima fase del lavoro è stato impiegato un approccio multivariato, in maniera tale da ottimizzare le caratteristiche del  $\text{TiO}_2$  tenendo conto, contemporaneamente, dell'effetto di più fattori. È stato applicato un *experimental design* di *screening*, nello specifico il modello *Plackett-Burman* per determinare quali variabili, inerenti alla reazione sol-gel, influenzassero in maniera significativa le caratteristiche del prodotto finale. In particolare, è stato indagato l'effetto delle seguenti 5 variabili: rapporto in volume i-PrOH / TTIP, pH dell'ambiente di sintesi, quantità di  $\text{NH}_4\text{F}$  (usato come fonte di co-drogaggio), temperatura e tempo di reazione. Le risposte valutate riguardavano sia le proprietà chimico fisiche dei prodotti ottenuti ( $E_g$  e diametro medio dei cristalliti) sia la loro efficienza fotocatalitica. Quest'ultima è stata valutata mediante test di degradazione condotti su un modello di inquinante, il blu di metilene.

Originariamente si prevedeva di sfruttare il *design Plackett-Burman* per ridurre il numero di variabili da studiare, per poi applicare un nuovo modello di *experimental design*, che consentisse di ottimizzare soltanto quelle risultate significative. In seguito all'elaborazione dei dati ottenuti attraverso il set di esperimenti realizzati, è emerso che nessuna delle variabili studiate esercitasse un effetto significativo sulle risposte valutate.



Tuttavia, alcuni tra i campioni ottenuti hanno manifestato proprietà interessanti. Uno di questi, l'*exp 4*, è caratterizzato da una colorazione giallina e da un valore di  $E_g$  decisamente inferiore rispetto a tutti gli altri. Questa evidenza sperimentale ha permesso di comprendere che, nelle condizioni di sintesi di questo campione, determinate specie dell'azoto, presente nell'ambiente di reazione come ione nitrato, entrino nella struttura cristallina del  $TiO_2$ , aggiungendo dei livelli energetici che comportano l'abbassamento del valore di  $E_g$ . Un altro materiale, l'*exp 1*, ha evidenziato ottime capacità fotocatalitiche, degradando completamente il MB in un tempo di 20 minuti. Altri fotocatalizzatori, in particolare gli *exp 2* e *7*, hanno evidenziato invece ottime proprietà superficiali, dimostrandosi in grado di adsorbire in maniera molto efficiente il MB mediante la sola agitazione in assenza di luce. In generale, considerando le evidenze sperimentali fornite dalle caratteristiche dei campioni sintetizzati, si può ipotizzare che i risultati dell'applicazione del modello siano stati influenzati anche da alcuni errori commessi nella fase di scelta del dominio sperimentale, ad esempio non tenendo conto dell'interazione esistente tra alcune variabili.

Il modello impiegato non ha consentito di sviluppare un metodo efficiente per realizzare in maniera riproducibile il drogaggio del  $TiO_2$  con azoto e fluoro. In considerazione di questo, si è deciso di realizzare nuove sintesi utilizzando un forte eccesso di  $NH_4F$ , passando dal 10 % previsto dalle prove iniziali fino al 50 e al 100 %. È emerso che, impiegando una quantità di drogante equimolare rispetto al TTIP, si riusciva a ottenere il drogaggio del  $TiO_2$ , testimoniato da un andamento della curva di riflettanza e del relativo Tauc plot differente rispetto a quello di tutti gli altri campioni.

Nella seconda fase del lavoro è stata realizzata la sintesi dei fotocatalizzatori supportati. La tecnica impiegata è stata la sintesi idrotermale, che presenta il vantaggio di essere maggiormente sostenibile dal punto di vista ambientale rispetto alla sintesi allo stato solido, che richiede temperature decisamente maggiori. I gel di  $TiO_2$  sono stati preparati secondo le condizioni ricavate dalla precedente fase. La maggior parte dei

fotocatalizzatori compositi ottenuti ha mostrato proprietà fotocatalitiche soddisfacenti. Tuttavia, nelle condizioni sperimentate, non si è riusciti a ottenere un materiale in grado di prolungare l'attività fotocatalitica anche in assenza di luce.

Dopo aver trovato una strategia efficace per diminuire il valore di  $E_g$  del  $TiO_2$  mediante il drogaggio con N e F, gli sviluppi futuri del lavoro potrebbero riguardare l'ottimizzazione del trattamento termico per supportare i fotocatalizzatori su materiali luminescenti persistenti, confrontando quindi trattamenti diversi, al fine di valutare la dipendenza di questi sull'effettivo trasferimento di carica tra i due componenti, per ottenere alla fine un materiale composito effettivamente in grado di promuovere la degradazione di inquinanti in assenza di una sorgente diretta. Questo consentirebbe un notevole risparmio di energia e aumenterebbe, inoltre, l'efficienza del processo fotocatalitico nei casi reali in cui la torbidità delle sospensioni acquose rappresenta un ostacolo alla propagazione della luce proveniente da sorgenti esterne. Si prevede quindi di variare la quantità e la tipologia di PeL impiegati, in maniera tale da individuare quello maggiormente compatibile con il  $TiO_2$  drogato. Si proverà, inoltre, a sintetizzare fotocatalizzatori supportati su due o più PeL contemporaneamente. Quest'idea nasce dagli studi effettuati in passato su un PeL di sintesi, caratterizzato da due picchi di emissione (che lo rendono globalmente un emettitore bianco). Questo materiale era risultato in grado di attivare il  $TiO_2$  anche al buio. A completamento del lavoro, i fotocatalizzatori più promettenti verranno testati su matrici reali e contaminanti emergenti quali farmaci, filtri UV o ritardanti di fiamma.

## 6. BIBLIOGRAFIA

- (1) Arman, N. Z.; Salmiati, S.; Aris, A.; Salim, M. R.; Nazifa, T. H.; Muhamad, M. S.; Marpongahtun, M. A Review on Emerging Pollutants in the Water Environment: Existences, Health Effects and Treatment Processes. *Water* **2021**, *13* (22), 3258. <https://doi.org/10.3390/w13223258>.
- (2) Pandis, P. K.; Kalogirou, C.; Kanellou, E.; Vaitis, C.; Savvidou, M. G.; Sourkouni, G.; Zorpas, A. A.; Argirusis, C. Key Points of Advanced Oxidation Processes (AOPs) for Wastewater, Organic Pollutants and Pharmaceutical Waste Treatment: A Mini Review. *ChemEngineering* **2022**, *6* (1), 8. <https://doi.org/10.3390/chemengineering6010008>.
- (3) Etacheri, V.; Di Valentin, C.; Schneider, J.; Bahnemann, D.; Pillai, S. C. Visible-Light Activation of TiO<sub>2</sub> Photocatalysts: Advances in Theory and Experiments. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **2015**, *25*, 1–29. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2015.08.003>.
- (4) Banerjee, S.; Pillai, S. C.; Falaras, P.; O’Shea, K. E.; Byrne, J. A.; Dionysiou, D. D. New Insights into the Mechanism of Visible Light Photocatalysis. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5* (15), 2543–2554. <https://doi.org/10.1021/jz501030x>.
- (5) Augugliaro, V.; Caronna, T.; Di Paola, A.; Marcì, G.; Pagliaro, M.; Palmisano, G.; Palmisano, L. TiO<sub>2</sub>-Based Photocatalysis for Organic Synthesis. In *Environmentally Benign Photocatalysts*; Anpo, M., Kamat, P. V., Eds.; Nanostructure Science and Technology; Springer New York: New York, NY, **2010**; pp 623–645. [https://doi.org/10.1007/978-0-387-48444-0\\_26](https://doi.org/10.1007/978-0-387-48444-0_26).
- (6) Fisher, M. B.; Keane, D. A.; Fernández-Ibáñez, P.; Colreavy, J.; Hinder, S. J.; McGuigan, K. G.; Pillai, S. C. Nitrogen and Copper Doped Solar Light Active TiO<sub>2</sub> Photocatalysts for Water Decontamination. *Appl. Catal. B Environ.* **2013**, *130–131*, 8–13. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.10.013>.
- (7) Çeşmeli, S.; Biray Avcı, C. Application of Titanium Dioxide (TiO<sub>2</sub>) Nanoparticles in Cancer Therapies. *J. Drug Target.* **2019**, *27* (7), 762–766. <https://doi.org/10.1080/1061186X.2018.1527338>.
- (8) Koelsch, M.; Cassaignon, S.; Ta Thanh Minh, C.; Guillemoles, J.-F.; Jolivet, J.-P. Electrochemical Comparative Study of Titania (Anatase, Brookite and Rutile)

Nanoparticles Synthesized in Aqueous Medium. *Thin Solid Films* **2004**, *451–452*, 86–92. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2003.11.150>.

- (9) Etacheri, V.; Seery, M. K.; Hinder, S. J.; Pillai, S. C. Oxygen Rich Titania: A Dopant Free, High Temperature Stable, and Visible-Light Active Anatase Photocatalyst. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21* (19), 3744–3752. <https://doi.org/10.1002/adfm.201100301>.
- (10) Wisitsoraat, A.; Tuantranont, A.; Comini, E.; Sberveglieri, G.; Wlodarski, W. Characterization of N-Type and p-Type Semiconductor Gas Sensors Based on NiO<sub>x</sub> Doped TiO<sub>2</sub> Thin Films. *Thin Solid Films* **2009**, *517* (8), 2775–2780. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.10.090>.
- (11) Amano, F.; Yamamoto, A.; Kumagai, J. Highly Active Rutile TiO<sub>2</sub> for Photocatalysis under Violet Light Irradiation at 405 Nm. *Catalysts* **2022**, *12* (10), 1079. <https://doi.org/10.3390/catal12101079>.
- (12) Siah, W. R.; Lintang, H. O.; Shamsuddin, M.; Yuliati, L. High Photocatalytic Activity of Mixed Anatase-Rutile Phases on Commercial TiO<sub>2</sub> Nanoparticles. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **2016**, *107*, 012005. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/107/1/012005>.
- (13) Cassaignon, S.; Koelsch, M.; Jolivet, J.-P. Selective Synthesis of Brookite, Anatase and Rutile Nanoparticles: Thermolysis of TiCl<sub>4</sub> in Aqueous Nitric Acid. *J. Mater. Sci.* **2007**, *42* (16), 6689–6695. <https://doi.org/10.1007/s10853-007-1496-y>.
- (14) Jaramillo, J.; Garzón, B. A.; Mejía, L. T. Influence of the pH of the Synthesis Using Sol-Gel Method on the Structural and Optical Properties of TiO<sub>2</sub>. *J. Phys. Conf. Ser.* **2016**, *687*, 012099. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/687/1/012099>.
- (15) Garcia-Segura, S.; Brillas, E. Applied Photoelectrocatalysis on the Degradation of Organic Pollutants in Wastewaters. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **2017**, *31*, 1–35. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2017.01.005>.
- (16) Zhang, J.; Nosaka, Y. Mechanism of the OH Radical Generation in Photocatalysis with TiO<sub>2</sub> of Different Crystalline Types. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (20), 10824–10832. <https://doi.org/10.1021/jp501214m>.
- (17) Balasubramanian, G.; Dionysiou, D.; Suidan, M.; Baudin, I.; Laine, J. Evaluating the Activities of Immobilized TiO<sub>2</sub> Powder Films for the Photocatalytic Degradation

of Organic Contaminants in Water. *Appl. Catal. B Environ.* **2004**, *47* (2), 73–84. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2003.04.002>.

- (18) Takai, A.; Kamat, P. V. Capture, Store, and Discharge. Shuttling Photogenerated Electrons across TiO<sub>2</sub>–Silver Interface. *ACS Nano* **2011**, *5* (9), 7369–7376. <https://doi.org/10.1021/nn202294b>.
- (19) Litter, M. Heterogeneous Photocatalysis Transition Metal Ions in Photocatalytic Systems. *Appl. Catal. B Environ.* **1999**, *23* (2–3), 89–114. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(99\)00069-7](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(99)00069-7).
- (20) Yamashita, H.; Harada, M.; Misaka, J.; Takeuchi, M.; Ikeue, K.; Anpo, M. Degradation of Propanol Diluted in Water under Visible Light Irradiation Using Metal Ion-Implanted Titanium Dioxide Photocatalysts. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **2002**, *148* (1–3), 257–261. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(02\)00051-5](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(02)00051-5).
- (21) Wang, W.; Lu, C.; Su, M.; Ni, Y.; Xu, Z. Synthesis, Characterization, and Nitrogen Concentration Depended Visible-Light Photoactivity of Nitrogen-Doped TiO<sub>2</sub> Nanosheets with Dominant (001) Facets. *Chin. J. Catal.* **2012**, *33* (4–6), 629–636. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(11\)60348-3](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(11)60348-3).
- (22) Caratto, V.; Setti, L.; Campodonico, S.; Carnasciali, M. M.; Botter, R.; Ferretti, M. Synthesis and Characterization of Nitrogen-Doped TiO<sub>2</sub> Nanoparticles Prepared by Sol–Gel Method. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2012**, *63* (1), 16–22. <https://doi.org/10.1007/s10971-012-2756-0>.
- (23) Nishikiori, H.; Fukasawa, Y.; Yokosuka, Y.; Fujii, T. Nitrogen Doping into Titanium Dioxide by the Sol–Gel Method Using Nitric Acid. *Res. Chem. Intermed.* **2011**, *37* (8), 869–881. <https://doi.org/10.1007/s11164-011-0294-y>.
- (24) Yin, S.; Yamaki, H.; Komatsu, M.; Zhang, Q.; Wang, J.; Tang, Q.; Saito, F.; Sato, T. Preparation of Nitrogen-Doped Titania with High Visible Light Induced Photocatalytic Activity by Mechanochemical Reaction of Titania and Hexamethylenetetramine. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13* (12), 2996. <https://doi.org/10.1039/b309217h>.
- (25) Diker, H.; Varlikli, C.; Stathatos, E. N-Doped Titania Powders Prepared by Different Nitrogen Sources and Their Application in Quasi-Solid State Dye-Sensitized Solar Cells: N-Doped TiO<sub>2</sub> Photoanode in Quasi-Solid State DSSC. *Int. J. Energy Res.* **2014**, *38* (7), 908–917. <https://doi.org/10.1002/er.3091>.

- (26) Mori, K.; Maki, K.; Kawasaki, S.; Yuan, S.; Yamashita, H. Hydrothermal Synthesis of TiO<sub>2</sub> Photocatalysts in the Presence of NH<sub>4</sub>F and Their Application for Degradation of Organic Compounds. *Chem. Eng. Sci.* **2008**, *63* (20), 5066–5070. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.06.030>.
- (27) Yu, J. C.; Yu; Ho; Jiang; Zhang. Effects of F<sup>-</sup> Doping on the Photocatalytic Activity and Microstructures of Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Powders. *Chem. Mater.* **2002**, *14* (9), 3808–3816. <https://doi.org/10.1021/cm020027c>.
- (28) Dhamaniya, B. P.; Kumar, A.; Srivastava, A. K.; Tawale, J. S. Synthesis of N and F Co-Doped TiO<sub>2</sub> Nanophotocatalysts for Degradation of Malathion in Water. *Res. Chem. Intermed.* **2017**, *43* (1), 387–399. <https://doi.org/10.1007/s11164-016-2629-1>.
- (29) Wang, H.; Zhang, L.; Chen, Z.; Hu, J.; Li, S.; Wang, Z.; Liu, J.; Wang, X. Semiconductor Heterojunction Photocatalysts: Design, Construction, and Photocatalytic Performances. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (15), 5234. <https://doi.org/10.1039/C4CS00126E>.
- (30) Wang, C.; Shao, C.; Zhang, X.; Liu, Y. SnO<sub>2</sub> Nanostructures-TiO<sub>2</sub> Nanofibers Heterostructures: Controlled Fabrication and High Photocatalytic Properties. *Inorg. Chem.* **2009**, *48* (15), 7261–7268. <https://doi.org/10.1021/ic9005983>.
- (31) Maeda, K. Z-Scheme Water Splitting Using Two Different Semiconductor Photocatalysts. *ACS Catal.* **2013**, *3* (7), 1486–1503. <https://doi.org/10.1021/cs4002089>.
- (32) Sayama, K.; Mukasa, K.; Abe, R.; Abe, Y.; Arakawa, H. A New Photocatalytic Water Splitting System under Visible Light Irradiation Mimicking a Z-Scheme Mechanism in Photosynthesis. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **2002**, *148* (1–3), 71–77. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(02\)00070-9](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(02)00070-9).
- (33) Tada, H.; Mitsui, T.; Kiyonaga, T.; Akita, T.; Tanaka, K. All-Solid-State Z-Scheme in CdS–Au–TiO<sub>2</sub> Three-Component Nanojunction System. *Nat. Mater.* **2006**, *5* (10), 782–786. <https://doi.org/10.1038/nmat1734>.
- (34) Yu, J.; Wang, S.; Low, J.; Xiao, W. Enhanced Photocatalytic Performance of Direct Z-Scheme g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>–TiO<sub>2</sub> Photocatalysts for the Decomposition of Formaldehyde in Air. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15* (39), 16883. <https://doi.org/10.1039/c3cp53131g>.

- (35) Jain, A.; Kumar, A.; Dhoble, S. J.; Peshwe, D. R. Persistent Luminescence: An Insight. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2016**, *65*, 135–153. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.06.081>.
- (36) Zhai, B.; Huang, Y. M. Extending the Afterglow of Tb<sup>3+</sup> Doped CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> to 8 Hours via the Control of Doping Concentration. *J. Lumin.* **2022**, *244*, 118725. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118725>.
- (37) Ryu, H.; Bartwal, K. S. Cr<sup>3+</sup> Doping Optimization in CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup> Blue Phosphor. *J. Alloys Compd.* **2008**, *464* (1–2), 317–321. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.09.100>.
- (38) Poelman, D.; Van Der Heggen, D.; Du, J.; Cosaert, E.; Smet, P. F. Persistent Phosphors for the Future: Fit for the Right Application. *J. Appl. Phys.* **2020**, *128* (24), 240903. <https://doi.org/10.1063/5.0032972>.
- (39) Xu, J.; Tanabe, S. Persistent Luminescence Instead of Phosphorescence: History, Mechanism, and Perspective. *J. Lumin.* **2019**, *205*, 581–620. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.09.047>.
- (40) Locardi, F.; Sanguineti, E.; Fasoli, M.; Martini, M.; Costa, G. A.; Ferretti, M.; Caratto, V. Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub> Nanopowders Supported on a New Persistent Luminescence Phosphor. *Catal. Commun.* **2016**, *74*, 24–27. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2015.10.037>.
- (41) Li, H.; Yin, S.; Sato, T. Persistent deNO<sub>x</sub> Ability of CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:(Eu, Nd)/TiO<sub>2</sub>-xN<sub>y</sub> Luminescent Photocatalyst. *Nanoscale Res Lett* **2011**, *6* (1), 5. <https://doi.org/10.1007/s11671-010-9750-7>.
- (42) Alberti, S.; F, L.; M, S.; A, S.; F, M.; Ga, C.; M, F.; V, C. Photocatalysis in Darkness: Optimization of Sol-Gel Synthesis of NP-TiO<sub>2</sub> Supported on a Persistent Luminescence Material and Its Application for the Removal of Ofloxacin from Water. *J. Nanomedicine Nanotechnol.* **2018**, *09* (03). <https://doi.org/10.4172/2157-7439.1000501>.
- (43) Alberti, S.; Rucco, M.; Di Carro, M.; Magi, E.; Ferretti, M.; Benedetti, B. A Multidisciplinary Approach to the Environmental Problem of Emerging Pollution: Synthesis and Application of a Novel Composite Photocatalyst and the Case Study of Salbutamol Degradation. *J. Environ. Chem. Eng.* **2023**, *11* (3), 110262. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110262>.

- (44) Leardi, R. Experimental Design. In *Data Handling in Science and Technology*; Elsevier, **2013**; Vol. 28, pp 9–53. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59528-7.00002-8>.
- (45) Plackett, R. L.; Burman, J. P. The design of optimum multifactorial experiences. *Biometrika* **1946**, *33* (4), 305–325. <https://doi.org/10.1093/biomet/33.4.305>.
- (46) López, R.; Gómez, R. Band-Gap Energy Estimation from Diffuse Reflectance Measurements on Sol–Gel and Commercial TiO<sub>2</sub>: A Comparative Study. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2012**, *61* (1), 1–7. <https://doi.org/10.1007/s10971-011-2582-9>.
- (47) Abbasi, S. Photocatalytic Activity Study of Coated Anatase-Rutile Titania Nanoparticles with Nanocrystalline Tin Dioxide Based on the Statistical Analysis. *Environ. Monit. Assess.* **2019**, *191* (4), 206. <https://doi.org/10.1007/s10661-019-7352-0>.
- (48) Pottier, A.; Chanéac, C.; Tronc, E.; Mazerolles, L.; Jolivet, J.-P. Synthesis of Brookite TiO<sub>2</sub> Nanoparticles by Thermolysis of TiCl<sub>4</sub> in Strongly Acidic Aqueous Media. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11* (4), 1116–1121. <https://doi.org/10.1039/b100435m>.
- (49) Néliu, S.; Shankar, M. V.; Kerhoas, L.; Einhorn, J. Phototransformation of Monuron Induced by Nitrate and Nitrite Ions in Water: Contribution of Photonitration. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **2008**, *193* (1), 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2007.05.027>.



## RINGRAZIAMENTI

Desidero ringraziare innanzitutto il mio relatore, Stefano Alberti, che nel corso di questi mesi mi ha sempre supportato, guidandomi sapientemente con i suoi consigli. Non potrò mai dimenticare il suo profuso impegno, fino all'ultimo minuto disponibile (!), per rendere la mia tesi un lavoro migliore. Un dovuto ringraziamento va anche ai miei correlatori, Barbara Benedetti e Riccardo Freccero, che con i loro suggerimenti hanno avuto un ruolo importante nello sviluppo di questo progetto.

Un sentito ringraziamento va a Nicolò, studente del Corso di Dottorato da cui ho avuto la fortuna di essere affiancato durante la mia tesi. Grazie ai suoi insegnamenti ho imparato gran parte delle cose svolte nel corso di questo lavoro e i suoi consigli sono stati molto importanti anche in fase di scrittura della tesi. Desidero ringraziare anche Emanuela, il cui aiuto in laboratorio è stato prezioso, soprattutto nell'ultimo intenso periodo. Uno speciale ringraziamento va, in generale, a tutti i membri dell'Unità Operativa *Chimica Fisica dei Materiali e dei Processi*, che mi hanno fin dall'inizio fatto sentire a mio agio e si sono sempre resi disponibili ogni volta che ho avuto bisogno di un aiuto. Per me sarebbe un vero piacere continuare a lavorare insieme a loro.

Infine un dovuto pensiero va ai miei amici più stretti e a tutti i miei familiari, che mi fanno sempre percepire la fiducia che hanno in me. In particolar modo devo ringraziare i miei genitori, che non mi fanno mai mancare il loro affetto e hanno consentito il raggiungimento di questo traguardo per me molto importante e fonte di grande soddisfazione.