

**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA**

**DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE**

**CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN CHIMICA**

**TESI DI LAUREA MAGISTRALE**

**Studio di catalizzatori di iridio supportati su ceria per la reazione di evoluzione  
di ossigeno prodotti con sintesi in stato solido**

Relatore: Prof. Christian Durante

Controrelatore: Prof. Alberto Gasparotto

Laureando: Samuele Saponaro

ANNO ACCADEMICO 2023/2024



## ABSTRACT

La sensibilità e l'attenzione verso i temi ambientali ed il cambiamento climatico è aumentata enormemente negli ultimi anni e con il bisogno sempre più pressante di diminuire le emissioni, lo studio di tecnologie pulite e rinnovabili è diventato il punto cruciale per lo sviluppo sostenibile della società.

Una tecnologia sotto osservazione per raggiungere questo obiettivo è la produzione di idrogeno utilizzando elettrolizzatori, per il suo utilizzo come materia prima, reagente o combustibile green. Tra le diverse configurazioni con cui un elettrolizzatore può funzionare, si trova quella che sfrutta una membrana a scambio protonico (PEM). Questa sta riscontrando un grande interesse, in ambito di ricerca sia accademico che industriale per le enormi potenzialità di sviluppo anche se attualmente la quantità di materiali del gruppo del platino (PGM) utilizzati nella loro fabbricazione è elevata; infatti, i catalizzatori più comunemente usati sono platino, al catodo, e ossido di iridio, all'anodo. Proprio l'anodo è al centro delle maggiori problematiche perché la corrosione (ossidazione) limita la vita dei catalizzatori. Questo va ad incidere sulla scelta dei materiali utilizzabili, poiché devono essere ricercati materiali che siano allo stesso tempo stabili ed abbiano sufficiente attività catalitica. La specie che attualmente si è dimostrata maggiormente adatta è l'iridio ossido, che presentando un costo elevato e una scarsa reperibilità, rende la produzione di elettrolizzatori PEM troppo onerosa per una commercializzazione diffusa.

In questo lavoro di tesi si è studiata la possibilità di ottenere, con una sintesi in stato solido, un catalizzatore per la reazione di evoluzione di ossigeno, a base di iridio ossido supportato su ceria con l'obiettivo, quindi, di diminuire il contenuto in metallo prezioso senza perdere superficie attiva. La ceria è stata scelta come supporto perché il suo utilizzo in cella a combustibile si è già rivelato proficuo, dimostrando la sua resistenza in ambienti corrosivi come lo è il comparto anodico degli elettrolizzatori PEM.



# Sommario

<b>ABSTRACT .....</b>	<b>3</b>
<b>1. Introduzione .....</b>	<b>7</b>
1.1. Elettrolizzatori.....	8
<b>2. Catalizzatori per OER: Stato dell'arte.....</b>	<b>10</b>
2.1. Scopo della tesi .....	18
<b>3. Materiali e Tecniche di Indagine.....</b>	<b>19</b>
3.1. Materiali.....	19
3.2. Strumenti .....	19
3.3. Sintesi in stato solido.....	19
3.3.1. Sintesi Ir(acac) <sub>3</sub> :CeO <sub>2</sub> .....	20
3.3.2. Sintesi Ir(acac) <sub>3</sub> :CeO <sub>2</sub> :Vulcan .....	21
3.3.3. Sintesi Ir(acac) <sub>3</sub> in aria.....	21
3.3.4. Sintesi IrCl <sub>3</sub> .....	22
3.3.5. Sintesi Ir(acac) <sub>3</sub> :CeO <sub>2</sub> con ossidazione termica.....	22
3.4. Metodi di caratterizzazione.....	23
3.4.1. XRD .....	23
3.4.2. HRTEM, EDX .....	25
3.4.3. Raman.....	26
3.4.4. Analisi elementale .....	27
3.4.5. ICP-MS.....	27
3.4.6. Misure elettrochimiche .....	27
3.4.6.1. Set-up RDE .....	30
3.4.6.2. Set-up GDE .....	32
3.4.7. Deposizione .....	33
3.4.7.1. Spray coating.....	33
3.4.7.2. Vacuum filtration.....	35
<b>4. Risultati e Discussione .....</b>	<b>36</b>
4.1. Sintesi Ir(acac) <sub>3</sub> :CeO <sub>2</sub> .....	36
4.1.1. Analisi chimico fisiche .....	36
4.1.2. Risultati elettrochimici .....	41
4.2. Sintesi Ir(acac) <sub>3</sub> :CeO <sub>2</sub> :Vulcan .....	42
4.2.1. Analisi chimico-fisiche.....	43
4.2.2. Risultati elettrochimici .....	47

4.3.	<i>Stabilità RDE</i> .....	49
4.4.	<i>Passivazione GCE</i> .....	50
4.5.	<i>Confronto sintesi Atmosfera inerte-Aria</i> .....	52
4.5.1.	Analisi chimico fisiche .....	53
4.5.2.	Risultati elettrochimici .....	56
4.6.	<i>Sintesi CL</i> .....	58
4.6.1.	Analisi chimico fisiche .....	58
4.6.2.	Risultati elettrochimici .....	62
4.7.	<i>Sintesi Ir(acac)<sub>3</sub>:CeO<sub>2</sub> con successiva ossidazione termica in aria</i> .....	63
4.7.1.	Analisi chimico-fisiche.....	63
4.7.2.	Prove elettrochimiche.....	65
<b>5.</b>	<b>Conclusioni</b> .....	<b>67</b>
	<b>Bibliografia</b> .....	<b>69</b>

## 1. Introduzione

L'Unione Europea ha posto l'obiettivo di azzerare le emissioni entro per il 2050, e, in linea con il più recente pacchetto climatico “*fit for 55*”, di raggiungere una diminuzione del 55% delle emissioni di gas serra (rispetto al valore del 1990) entro il 2030; inoltre la commissione europea propone di ridurre a zero le emissioni della flotta di autovetture registrate a partire dal 2035. Questi obiettivi stanno incoraggiando la ricerca e lo sviluppo di molteplici tecnologie energetiche alternative. Tra queste, le celle a combustibile stanno riscontrando un grosso interesse per via dell'impiego di idrogeno verde come vettore di energia chimica. Quest'ultima viene trasformata in energia elettrica grazie alla reazione dell'idrogeno con l'ossigeno dell'aria con la sola produzione di acqua come risultato della reazione. Se dal punto di vista del dispositivo le grosse limitazioni sono legate alla catalisi della reazione catodica (riduzione dell'ossigeno, puro o contenuto nell'aria), dal punto di vista dei reagenti la questione più problematica è la produzione di idrogeno che non deve comportare a sua volta emissioni. Al momento, l'idrogeno viene ottenuto quasi completamente da fonti fossili, il processo più diffuso è lo *steam reforming*, che sfrutta il metano per produrre  $H_2$  e  $CO_x$  per reazione con vapor d'acqua. L'alternativa è quella di produrre idrogeno senza fare affidamento alle fonti fossili, una tecnologia che propone di risolvere questo problema sono gli elettrolizzatori con cui si può produrre idrogeno ad alta purezza con la scissione della molecola d'acqua, reazione inversa a quella delle celle a combustibile, ma per ora questa tecnologia è ancora troppo costosa per volumi di  $H_2$  pari a quelli prodotti da reforming e servirà ancora tempo per una produzione di idrogeno verde competitiva. Questo è legato sia allo stato di sviluppo dei dispositivi su scala industriale che all'energia utilizzata per il funzionamento, difatti per definirsi verde l'idrogeno deve essere prodotto impiegando fonti rinnovabili.

L'idrogeno prodotto può trovare utilizzo in diversi campi facendo da vettore energetico per poter trasportare a lunghe distanze e accumulare l'energia prodotta da fonti rinnovabili e sostenere il fabbisogno energetico di industrie metallurgiche, applicazioni domestiche e autovetture utilizzando celle a combustibile <sup>1</sup>.

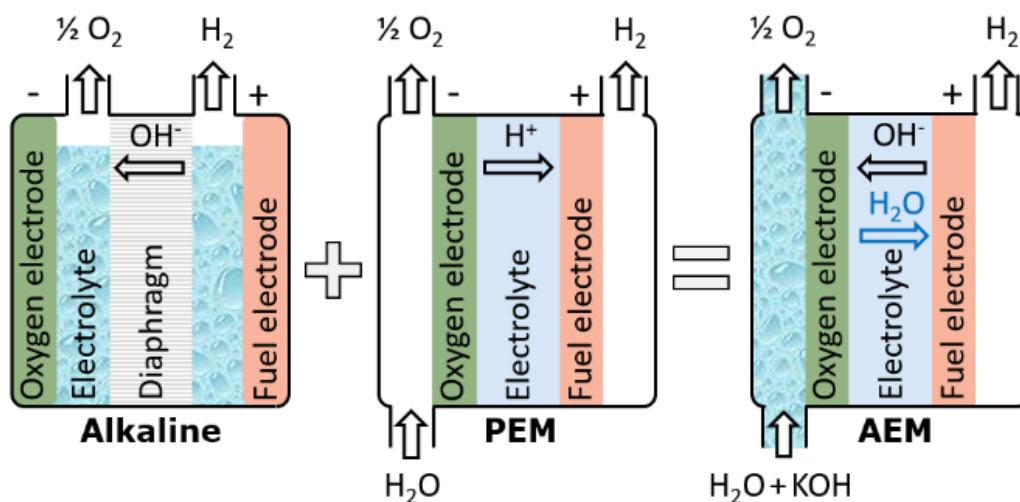
Le proiezioni proposte dal *hydrogen council* prevedono che nel 2030 la produzione di idrogeno con steam reforming e CCS (carbon capture and storage) costerà 1.80 USD/kg mentre l'idrogeno verde costerà 2.50 USD/kg<sup>2</sup> rimanendo ancora una scelta più costosa ma con la speranza che con il continuo studio di questi sistemi nel futuro il suo costo possa continuare a calare, raggiungendo l'obiettivo di 1 USD/Kg.

## 1.1. Elettrolizzatori

La tecnologia degli elettrolizzatori si basa sulla scissione elettrolitica dell'acqua per produrre idrogeno, per poter fare questa reazione l'elettrolizzatore è formato da due semicelle: nel comparto catodico ha luogo la reazione di evoluzione di idrogeno (HER), mentre nel comparto anodico ha luogo la reazione di evoluzione dell'ossigeno (OER).

In entrambi i compartimenti risulta vantaggioso, al fine di incrementare l'efficienza, utilizzare dei catalizzatori perché altrimenti la sovratensione a cui le due reazioni procedono sarebbe estremamente elevata. Ad oggi sono state sviluppate tre tecnologie diverse per gli elettrolizzatori a bassa temperatura mostrate in **Figura 1**:

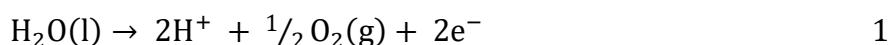
- AWE (alkaline water electrolysis): in questo elettrolizzatore i due elettrodi sono immersi in una soluzione elettrolitica alcalina e le due semicelle sono separate da una membrana non permeabile ai gas così durante il funzionamento i due gas non si possono mescolano mentre gli ioni idrossido si spostano dal catodo all'anodo per diffusione;
- PEM (proton exchange membrane): i due elettrodi sono separati da una membrana a scambio protonico (e.g. Nafion), i due elettrodi sono strati porosi su cui è depositato il catalizzatore ed i protoni passano dal lato anodico a quello catodico in maniera unidirezionale e selettiva;
- AEM (anion exchange membrane): come per la PEM i due elettrodi sono separati da una membrana, ma in questo caso è una a scambio anionico e la soluzione che viene immessa nel dispositivo ha pH basico, l'acqua e gli ioni idrossido migrano e diffondono attraverso la membrana muovendosi da un elettrodo all'altro mentre i gas formati vengono trasportati esternamente al dispositivo.



**Figura 1** Gli schemi delle diverse tipologie di elettrolizzatori attualmente in sviluppo



Gli elettrolizzatori PEM sono considerati la tecnica più promettente per la produzione di idrogeno ad alta purezza per le dimensioni contenute del dispositivo e le potenziali elevate correnti utilizzabili <sup>3</sup>. Questi sono formati da una CCM (Catalyst coated membrane) che comprende un elettrolita polimerico, utile anche a separare i gas prodotti e che permette di isolare elettricamente le due semicelle, impedendo quindi il passaggio degli elettroni e assicurando il passaggio di protoni in modo da chiudere il circuito, e i due materiali catalitici depositi sulle due superfici della membrana. La CCM è pressata tra due PTL (porous transport layer), che permettono di avere trasporto di massa dell'acqua e dei gas prodotti, queste devono essere di materiale adatto a fornire conduttività elettrica tra la CCM e le rispettive piastre bipolari (BPP), queste ultime sono collegate ad i due poli di un generatore. Quando il generatore viene acceso genera una corrente tra le due piastre, in questo modo sequestra gli elettroni prodotti all'anodo e li fornisce al catodo. L'acqua viene fornita all'anodo dove si ossida formando ossigeno, protoni e liberando 2 elettroni (per molecola di ossigeno), l'ossigeno viene trasportato fuori dalla cella, i protoni attraversano la membrana per spostarsi al catodo e 2 elettroni si muovono lungo il circuito elettrico tra le due piastre bipolari passando dall'anodo al catodo.



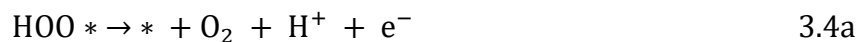
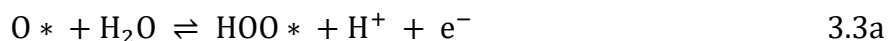
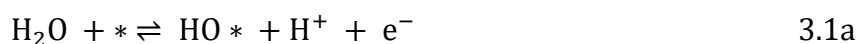
Contemporaneamente, al catodo avviene la riduzione di due protoni ad una molecola di idrogeno sfruttando due elettroni forniti dalla piastra bipolare catodica, il gas prodotto viene quindi trasportato fuori dalla cella.



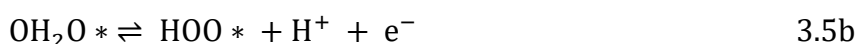
## 2. Catalizzatori per OER: Stato dell'arte

Durante la produzione di un catalizzatore conoscere il meccanismo della reazione è un grande vantaggio per poter razionalizzare il catalizzatore ideale, nel caso della reazione di evoluzione di ossigeno però il meccanismo non è compreso alla perfezione <sup>4</sup>.

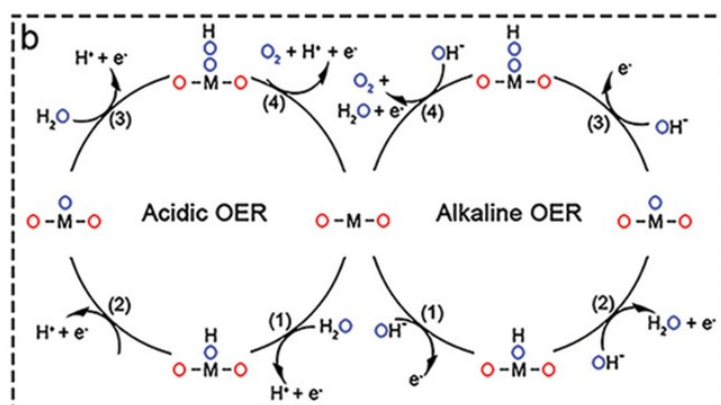
In letteratura viene generalmente riportato un meccanismo a quattro elettroni come mostrato in **Figura 2**, nel primo step un atomo di ossigeno (proveniente da una molecola d'acqua) si lega ai siti attivi del catalizzatore. Il primo step (3.1a) prevede che si vada a legare un idrossido (\*OH) su un sito libero (\*) del catalizzatore metallico M a cui segue la deprotonazione di questo a lasciare un ossigeno adsorbito (\*O) 3.2a. Dopo di questo sul sito attivo reagisce con una molecola d'acqua (3.3a) formando la specie \*OOH e infine da questa si libera la molecola di ossigeno (3.4a) <sup>5,6</sup>. Dai calcoli DFT, con questo meccanismo, gli step che limitano il potenziale sono, in base al catalizzatore, 3.2a o 3.3a, per l'iridio ossido è lo step 3.3a.



Ma in recenti studi DFT si è osservato che una limitazione al processo è legata all'adsorbimento dell'acqua ed il desorbimento dell'ossigeno, per questa ragione nel meccanismo sono state aggiunte le reazioni di adsorbimento di acqua (3.1b e 3.4b) e quella di desorbimento dell'ossigeno (3.7b) adattando il resto del meccanismo a queste <sup>7</sup>.



Ma in altri studi viene riportato un meccanismo diverso per il rutenio ossido che, dopo i primi due step uguali a sopra (3.1a e 3.2a), prevede una combinazione di due ossigeni adsorbiti ai siti del catalizzatore (\*O) a formare la molecola di ossigeno e ripristina i due siti liberi (3.3c)<sup>8,9</sup>. Questo meccanismo è stato supportato anche per IrO<sub>2</sub> da alcune analisi XPS in operando condotte da Saveleva et al., in cui hanno affermato che durante la reazione di evoluzione di ossigeno si forma ossigeno elettrofilico sull'ossido di iridio e questo forma una molecola di ossigeno attraverso una reazione chimica<sup>10</sup>.



**Figura 2** Schema di reazione della catalisi dell'evoluzione di ossigeno a destra il meccanismo in ambiente acido, a sinistra quello in ambiente basico<sup>11</sup>

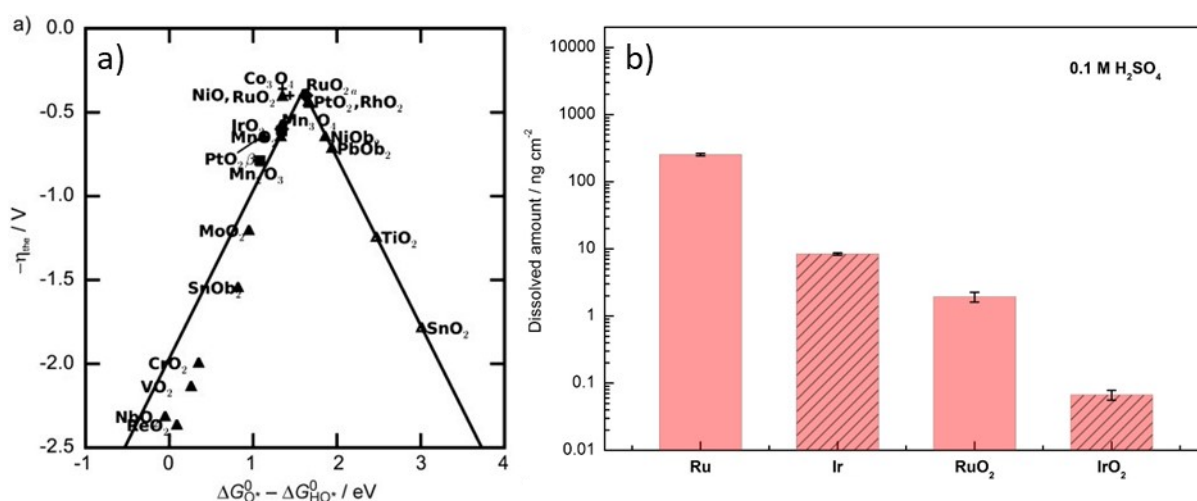
Negli elettrolizzatori PEM, i catalizzatori principalmente sfruttati al catodo sono a base di metalli del gruppo del platino, in particolare Pt e Pd. Questi vengono utilizzati per la loro resistenza al pH particolarmente acido e perché hanno elevata attività per l'evoluzione di idrogeno<sup>3</sup>. Per aumentare la superficie attiva di questi metalli, vengono dispersi su un supporto di carbone, dato che in ambiente riducente risulta altamente stabile.

Per avere un elettrolizzatore efficiente, e quindi per diminuire l'energia necessaria per superare la barriera di attivazione della scissione dell'acqua, bisogna ottimizzare anche la reazione anodica, ovvero la reazione di evoluzione dell'ossigeno. Nell'ultimo periodo la ricerca ha rivolto una grande attenzione nei confronti dei catalizzatori per questa reazione, e, come già detto, il materiale più affidabile è l'ossido di iridio, per via della sua stabilità anche alle condizioni dell'anodo delle celle PEM, dove ci sono pH molto acidi e potenziali particolarmente ossidanti<sup>12</sup>.

È stato dimostrato in diversi studi che l'ossido di iridio ha un'attività catalitica che dipende dalla sua cristallinità, la specie amorfa ha un'attività superiore perché ha una densità di siti attiva più elevata,<sup>13</sup> per questa ragione la migliore scelta è sintetizzare IrO<sub>2</sub> nanocristallino, è stato infatti osservato che

materiali di questo tipo, con cristalli di dimensioni ridotte, esibiscono un'attività più elevata <sup>14</sup>. Diventa quindi cruciale preparare materiali a base di ossido di iridio con una cristallinità bassa e controllata.

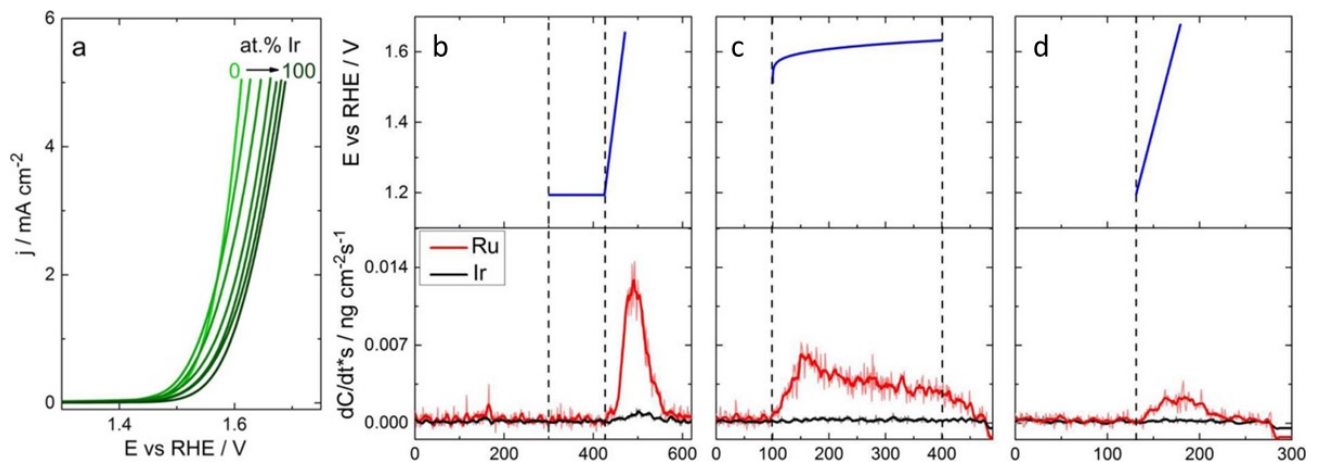
L'attività dei catalizzatori eterogenei è spesso descritta in funzione delle costanti termodinamiche di adsorbimento dei reagenti secondo il principio di Sabatier, il quale afferma che l'interazione tra reagenti e catalizzatore per avere un'attività ottimale non deve essere né particolarmente debole né molto forte. Tale interazione viene spesso graficata riportando sugli assi due grandezze fisiche, sulle ascisse una grandezza termodinamica dell'adsorbimento dei reagenti e sulle ordinate un descrittore dell'attività. Questi grafici sono detti *volcano plot* e generalmente presentano massimo che corrisponde al catalizzatore più attivo per la reazione in esame. Questi grafici si limitano a dare una valutazione di attività basata su parametri termodinamici, ma non tengono in considerazione quello che sarà l'ambiente di reazione dove verranno impiegati, che prevede di introdurre considerazioni cinetiche. Questa tipologia di grafico per la OER viene riportato in **Figura 3a** dove l'ossido di rutenio è sul picco con l'attività migliore insieme a PtO<sub>2</sub> e RhO<sub>2</sub> <sup>5</sup>. L'ossido di iridio viene preferito a questi per la sua maggiore stabilità nell'ambiente di reazione <sup>12</sup> come si vede in **Figura 3b**, pur avendo una attività abbastanza elevata.



**Figura 3** a) Volcano Plot dei catalizzatori per l'evoluzione di ossigeno con l'energia libera standard dello step  $\text{OH}^* \rightarrow \text{O}^*$  sulle ascisse e la sovratensione calcolata teoricamente sulle ordinate <sup>5</sup> e b) dissoluzione di specie di Ru e Ir durante una scansione da 1.2 V vs RHE a  $5 \text{ mA cm}^{-2}$  <sup>12</sup>

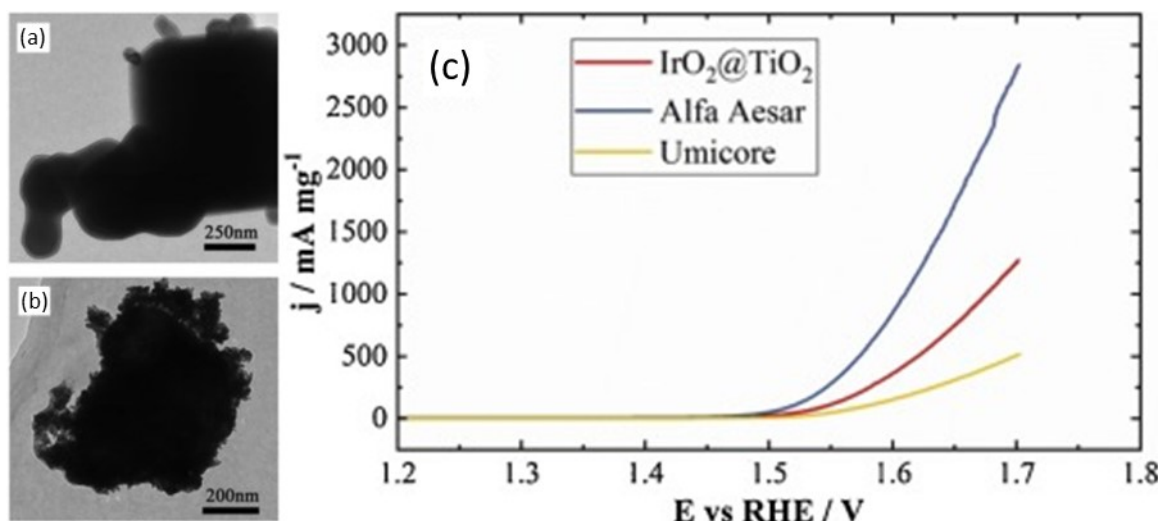
L'iridio, però, è un metallo raro e costoso, per questo cercare di ottenere una superficie catalitica alta a partire da una quantità minima di iridio è una sfida di grande importanza per il futuro degli elettrolizzatori PEM. Molti studi recenti si concentrano proprio attorno a questo argomento, andando a supportare nanoparticelle di iridio su altri ossidi (ad esempio TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>) o su composti carboniosi

come nanotubi di carbonio. Altri studi riportano la sintesi di strutture core-shell mentre altri propongono di fare ossidi misti con rutenio <sup>15</sup>. Quest'ultima strategia è adottata al fine di ottenere maggiore stabilità del rutenio e maggiore attività dell'iridio. I risultati ottenuti mostrano un effettivo aumento delle prestazioni rispetto ad iridio ossido puro (**Figura 4a**), ma questo viene accompagnato da un'elevata dissoluzione del rutenio superficiale (**Figura 4b,c,d**), dimostrando che questi ossidi misti non sono una soluzione alla bassa stabilità del rutenio ossido <sup>16</sup>.



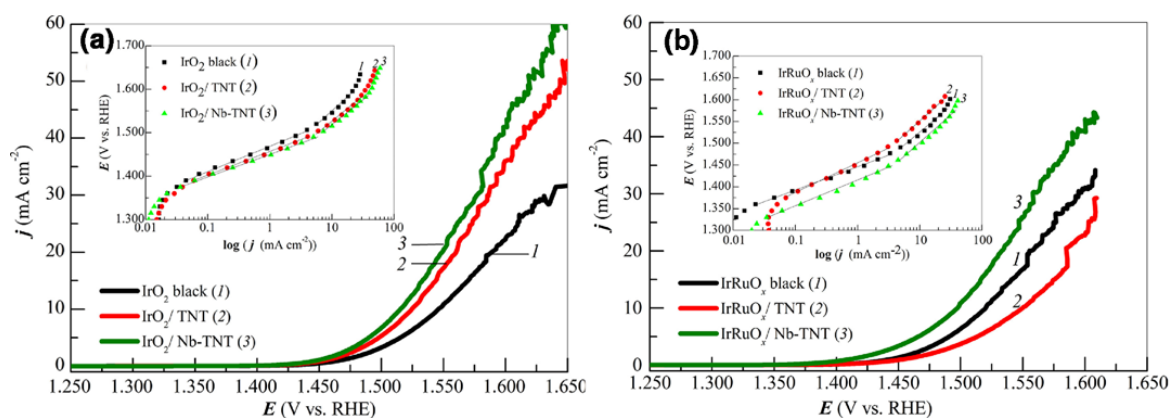
**Figura 4** a) Curve di polarizzazione ottenute con ossidi misti (colore più scuro significa maggiore contenuto di iridio). b-c-d) Sul pannello superiore si vede il potenziale applicato (b e d) e misurato (c) e, nel pannello inferiore, la velocità di dissoluzione dei due metalli, le scansioni (b e d) sono fatte da 1.2 V a 5 mA cm<sup>-2</sup> a 10 mV s<sup>-1</sup> mentre la polarizzazione anodica (c) viene fatta a 1 mA cm<sup>-2</sup> <sup>16</sup>

Un'altra possibilità per aumentare l'attività prodotta diminuendo il carico di iridio è la sintesi di sistemi supportati su composti inerti e resistenti all'ambiente acido, tra questi la TiO<sub>2</sub> è il più diffuso. Uno studio ha mostrato come sia possibile sintetizzare IrO<sub>2</sub> su microparticelle di TiO<sub>2</sub> formando strutture core-shell, mostrate in **Figura 5**. Questa sintesi viene fatta per pirolisi a partire da H<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub> e microparticelle di TiO<sub>2</sub>. Il catalizzatore ottenuto da questa sintesi mostra un'attività comparabile con gli standard commerciali <sup>17</sup>.



**Figura 5** Immagini TEM delle microparticelle  $\text{TiO}_2$  prima e dopo la deposizione. Attività catalitica di queste confrontata con due standard, in setup SFC (scanning flow cell). Il carico usato è  $10 \mu\text{g cm}^{-2}$  per  $\text{IrO}_2@\text{TiO}_2$  e  $\text{IrO}_x$  (Alfa Aesar) e  $50 \mu\text{g cm}^{-2}$  per  $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2$  (Umicore) <sup>17</sup>

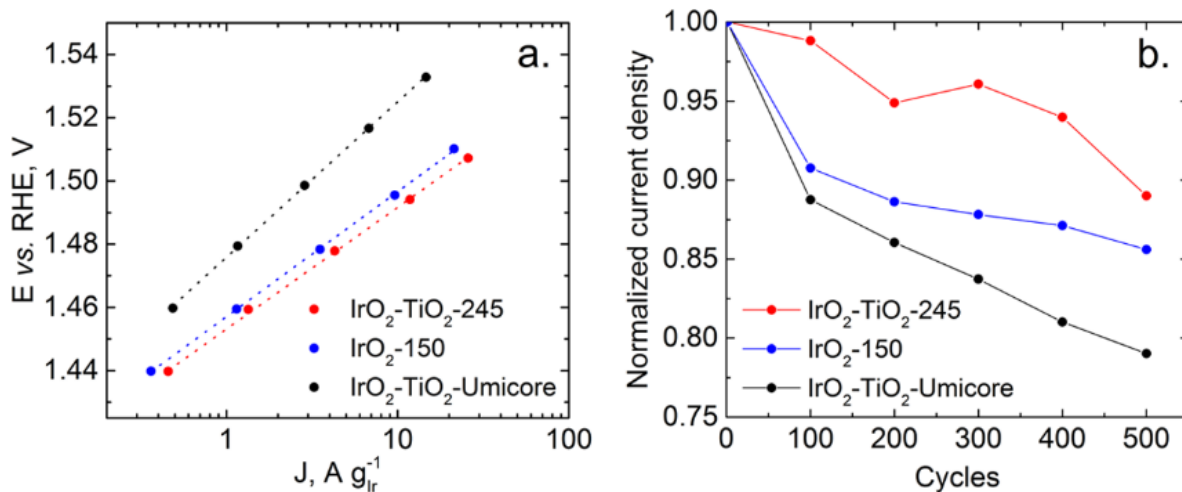
Oltre ai sistemi core-shell nanoparticellari, come supporto per l'ossido di iridio vengono usati anche nanotubi di  $\text{TiO}_2$  <sup>18</sup>. In questo studio viene, inoltre, utilizzato niobio come dopante della titania perché è noto come questo aumenti la sua conduttività <sup>19</sup>, che risulta limitata nella titania pura. Lo stesso lavoro esplora inoltre anche l'utilizzo di ossidi misti di iridio e rutenio. Gli ossidi sono stati sintetizzati direttamente sui supporti di titania con idrolisi alcalina dei cloruri di iridio e rutenio. Dai risultati si vede che la conduttività ha aumentato la attività dei materiali (Figura 6).



**Figura 6** Scansione lineare dell'iridio ossido (a) e dell'ossido misto di iridio e rutenio (b) depositato su nanotubi di  $\text{TiO}_2$  <sup>19</sup>.

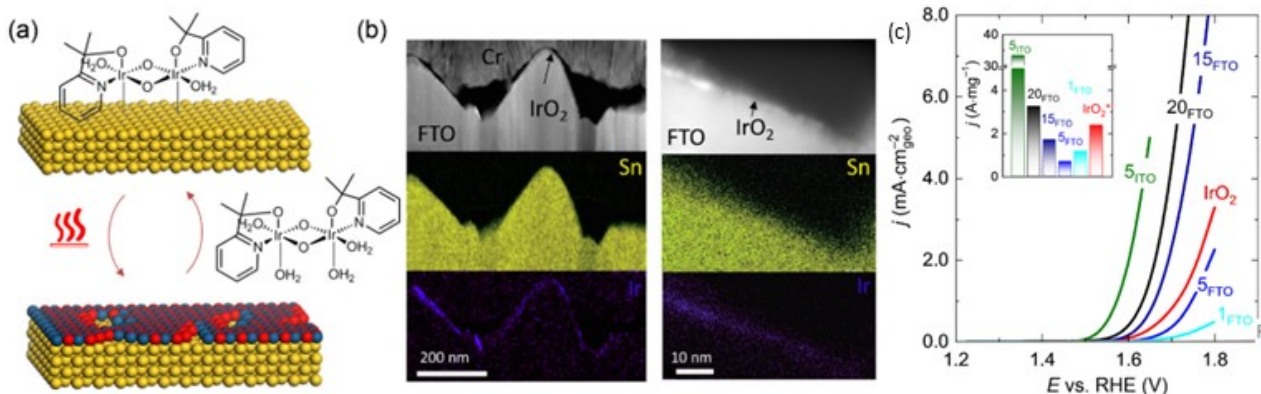
La titania come supporto è stata usata anche nella sintesi a step singolo di  $\text{IrO}_2$  disperso su  $\text{TiO}_2$  senza contaminazioni di cloro. Questo viene prodotto con la tecnica chiamata Adams fusion, prevede di far reagire  $\text{TiOSO}_4$  e  $\text{Ir}(\text{acac})_3$  in  $\text{NaNO}_3$  fuso andando così a degradarli, <sup>20</sup> in questo modo si formano

piccole particelle dei due ossidi. Questo catalizzatore mostra un aumento di stabilità e di attività rispetto ad  $\text{IrO}_2$  libero (**Figura 7**).



**Figura 7** a) Tafel plot dei materiali e uno standard. b) Misure di resistenza misurate con ciclovoltaggio tra 1 V e 1.6 V, ai due limiti viene mantenuto il potenziale per 10 secondi.<sup>20</sup>

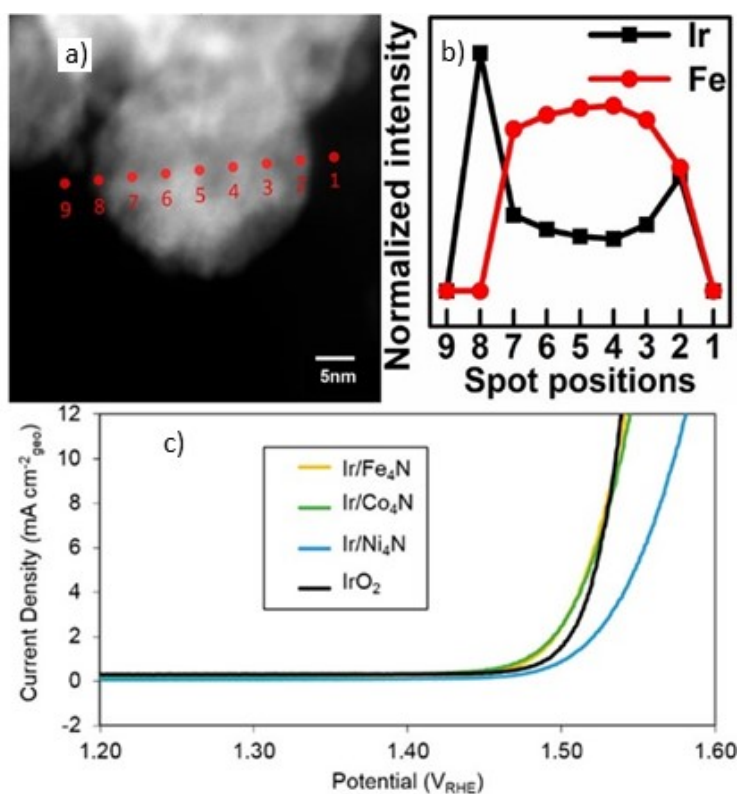
Non solo  $\text{TiO}_2$  viene usato come supporto, ma anche altri ossidi sono adeguati a questo scopo, come nel caso dell'ossido di stagno, che è stato usato come supporto in una sintesi di  $\text{IrO}_2$ . Questa sintesi prevede la decomposizione termica di un precursore di iridio ossido, con leganti organici che permettono ad esso di venire chemisorbito sulla superficie dell'ossido di stagno, come mostrato in **Figura 8a**, questa sintesi può venire ripetuta ciclicamente formando strati di catalizzatore più spessi<sup>21</sup>. Sono stati utilizzati ossidi di stagno dopati con fluoro (FTO) o indio (ITO) per la loro conduttività e resistenza alle condizioni di lavoro.



**Figura 8** a) Schema della reazione, b) mappe EDX di sezioni del materiale sintetizzato e c) scansioni lineari dei catalizzatori dove il numero segnato è il numero di cicli di deposizione e ITO (indium tin oxide) e FTO (fluorine doped tin oxide) sono i due diversi supporti usati l'inserto mostra l'attività di massa a 1.65 V.<sup>21</sup>

L'attività ottenuta dai materiali depositati su FTO dipende dal numero di cicli e quindi il carico di iridio, quelli depositati su ITO hanno attività maggiore (**Figura 8c**) ma stabilità minore perché lo strato di iridio ossido è meno cristallino.

Un altro supporto diffuso sono nitruri di metalli di transizione, questi sono stati usati in una sintesi di nanoparticelle core-shell. Questi materiali sono stati ottenuti per riduzione in soluzione seguito da uno step in fornace in atmosfera di ammoniaca per formare i nitruri, per formare il core sono stati scelti metalli di transizione come Fe, Co e Ni perché sono poco costosi e la scelta di formare un core del loro nitruro è stata fatta perché l'iridio non forma nitruri, perciò durante la formazione del core esso migra verso l'esterno,<sup>22</sup> le strutture core-shell ottenute si possono vedere in **Figura 9**. Questi materiali promettono di dimezzare la quantità di iridio utilizzata e di avere attività e stabilità comparabili con IrO<sub>2</sub>.

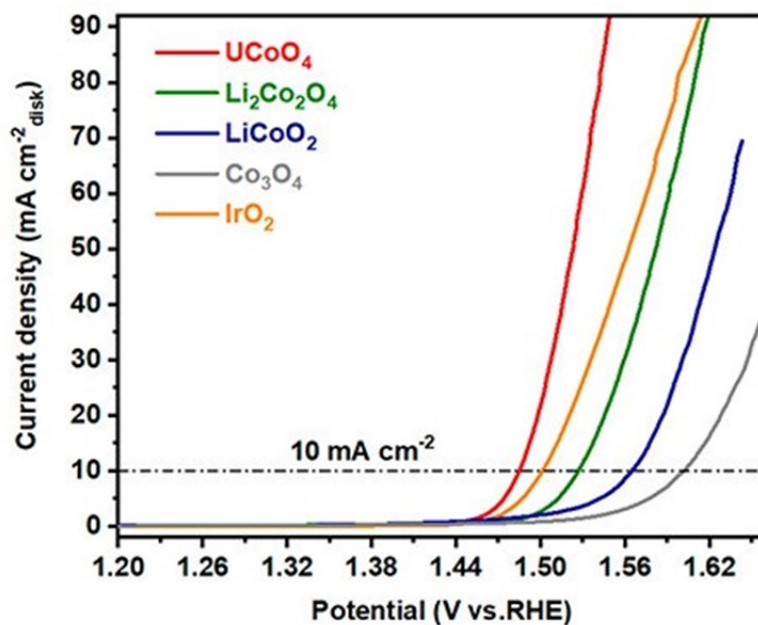


**Figura 9** a) Immagine HAADF-STEM di una particella sintetizzata, b) EDX corrispondente ai punti scelti e c) attività catalitica dei diversi materiali core-shell <sup>22</sup>

La scelta di un buon catalizzatore deve necessariamente essere accompagnata da una serie di parametri accessibili per il confronto con altri catalizzatori. Da questo punto di vista, lo studio dell'attività dei catalizzatori OER non è omogeneo in tutta la letteratura creando una situazione in cui il confronto dei dati è complicato. Di seguito si riportano i parametri maggiormente utilizzati per il confronto.



Il potenziale reversibile per la reazione di evoluzione di ossigeno è 1.23 V contro SHE ma nella realtà il potenziale applicato per avere evoluzione di ossigeno è più elevato, per la presenza di barriere di attivazione cinetiche. Questo rende la misura della sovratensione un metodo molto diffuso per esaminare l'attività dei catalizzatori, questa misura viene fatta con una scansione lineare di potenziale ma anche, in alcuni casi, con ciclovoltammetrie e poi riportando la sovratensione ad una densità di corrente pari a  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ , come mostrato in **Figura 10**. Questo valore convenzionale permetterà di confrontare l'attività che sarà quindi maggiore per una minore sovratensione. Alcuni studi riportano anche la sovratensione di onset ma questo viene vagamente descritto come la sovratensione a cui ho l'inizio della reazione elettrochimica di questo misurabile e non ha una definizione condivisa<sup>23</sup> non si può, quindi, utilizzare come indicatore affidabile. Oltre alla sovratensione dalle LSV (o CV) si può raccogliere anche la densità di corrente a potenziali definiti, più alta è la corrente più elettroni vengono scambiati indicando quindi una maggiore produzione di ossigeno ma in letteratura non c'è un accordo sul potenziale da usare creando una larga dispersione di valori usati, da 1.5 V a 1.65 V.<sup>15</sup>



**Figura 10** Voltammetrie a scansione lineare anodiche di catalizzatori per OER, segnata la densità di corrente a  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ , riferimento<sup>24</sup>

## 2.1. Scopo della tesi

L'iridio ossido si è affermato come il materiale di punta per catalizzare la reazione di evoluzione di ossigeno nel comparto anodico degli elettrolizzatori PEM, ma questo è un elemento costoso, perciò, diventa necessario diminuirne l'utilizzo per produrre idrogeno verde a prezzi competitivi. Per questa ragione molti studi si sono avventurati alla ricerca del miglior modo per diminuire il carico di PGM ed ottenere elevata attività ed una lunga stabilità. Questo lavoro di tesi ha valutato in via preliminare la possibilità di sintetizzare e caratterizzare strutture nanostrutturate di iridio ossido supportate su ossido di cerio a sua volta nanostrutturato, seguendo una sintesi in stato solido. La sintesi è stata studiata variando i precursori di iridio e modulando i tempi e le temperature di residenza in forno tubolare. L'idea di utilizzare questa sintesi nasce da precedenti studi di deposizione di particelle di platino su ceria, che hanno prodotto catalizzatori a morfologia adatta per processi di elettrocatalisi, quindi la trasposizione della sintesi all'Iridio sembrava un naturale prosecuzione. I diversi materiali così ottenuti sono stati valutati in termini di attività e stabilità verso la reazione di evoluzione di ossigeno attraverso misure elettrochimiche sia su elettrodo rotante che su cella a diffusione di gas accoppiata a membrana a scambio protonico. I dati così ottenuti sono stati comparati con quelli ricavati da benchmark commerciali di comune utilizzo in elettrolizzatori prototipo.

## 3. Materiali e Tecniche di Indagine

### 3.1. Materiali

IrO<sub>2</sub> (Sigma-Aldrich), IrO<sub>2</sub> (Ames Goldsmith HyPer WE530), IrCl<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O (Sigma-Aldrich), Ir(acac)<sub>3</sub> (Sigma-Aldrich), CeO<sub>2</sub> nanoparticellare 10 nm (Particular Materials), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Honeywell Fluka traceSELECT), HClO<sub>4</sub> (Honeywell Fluka traceSELECT), membrana Nafion-117 (Fuel Cell Store), soluzione di Nafion 5% (Sigma-Aldrich), carbon paper con strato microporoso (Freudenberg, Fuel Cell Store), contro elettrodo in grafite, elettrodo di riferimento RHE, Vulcan XC-72 (Fuel Cell Store), acetone (Sigma-Aldrich), isopropanolo (Sigma-Aldrich), paste diamantate per lucidatura 3, 1 e ¼ µm.

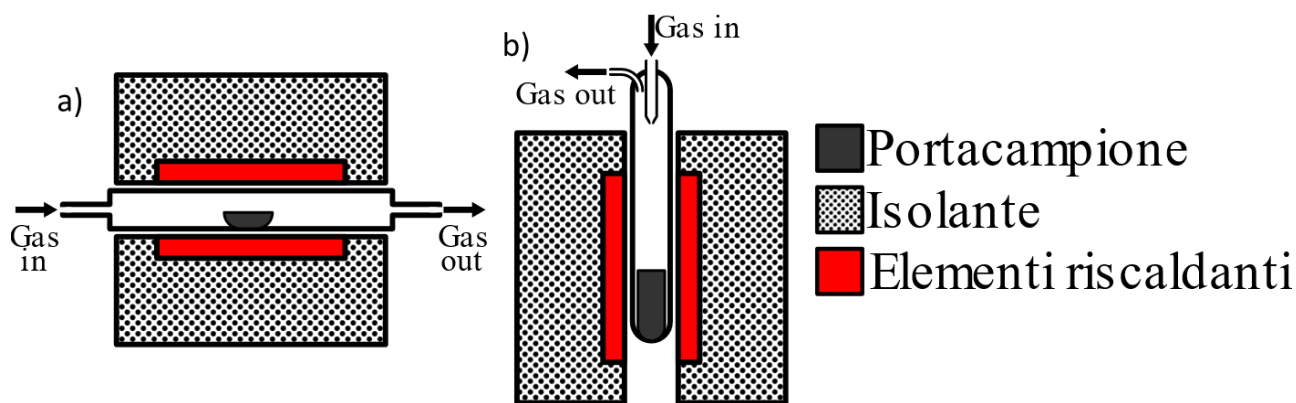
### 3.2. Strumenti

Forno tubolare (Carbolite Gero), Potenziostato (Ametek PARSTAT3000A-DX), Spettrometro Raman (BWTEK), Difrattometro XRD (Bruker D8 Advance), Linea Schlenk, Cella GDE (Gustav Sievers GDE cell flow field), Piastra riscaldante (Heidolph MR-Hei standard), Bilancia analitica (Gibertini), Pressa manuale, Sonicatore (Soltec SONICA), Sistema di purificazione per acqua ultrapura (18.2 MΩ cm) (Elga PURELAB Flex 4).

### 3.3. Sintesi in stato solido

La sintesi in stato solido prevede che almeno uno dei reagenti sia in stato solido, il suo vantaggio è che non fa uso di solventi, ma generalmente ha bisogno di alte temperature per far reagire i precursori. Una delle limitazioni di questa sintesi è che ha un basso controllo sulle dimensioni e sulla morfologia dei materiali ottenuti. Generalmente, come nel corso di questo progetto, si adotta un forno tubolare, che nel caso specifico, permette di degradare i precursori solidi di iridio per ottenere l'iridio ossido in forma solida.

Il forno usato ha due configurazioni: orizzontale in cui all'interno di un tubo di vetro (o quarzo) si mette una navicella in quarzo con il materiale, come si vede in **Figura 11a**, in questo si può far fluire gas da un'estremità all'altra. Una seconda configurazione è quella verticale, in cui si usa un tubo di sintesi assicurato ad un'asta con delle pinze in modo che rimanga posizionato all'interno del forno, come mostrato in **Figura 11b**. I precursori vanno caricati in una provetta di quarzo inserita a sua volta nel *tubo*. In questa seconda configurazione il gas viene immesso nel tubo attraverso un gorgogliatore.



**Figura 11** a) Schema del forno tubulare in configurazione orizzontale e b) verticale

Di seguito verranno descritti i protocolli di sintesi in stato solido utilizzati per formare i catalizzatori di questa tesi, i nomi dei paragrafi sono indicativi dei precursori metallici utilizzati.

### 3.3.1. Sintesi $\text{Ir}(\text{acac})_3:\text{CeO}_2$

Il procedimento seguito per sintetizzare il catalizzatore è come segue: vengono pesati e messi in un becher l'iridio acetilacetato e la ceria in modo da avere i rapporti in massa desiderati tra i due (1:2, 1:1, 2:1 e 3:1). Poi nel becher vengono aggiunti circa 15 mL di acetone per disciogliere l'iridio acetilacetato, il becher quindi viene tenuto sotto agitazione e scaldato a circa 50°C su una piastra riscaldante, fino a completa evaporazione del solvente. La polvere gialla ottenuta viene macinata e poi messa in una provetta di quarzo. Si prepara quindi il forno in configurazione verticale dove, in flusso di azoto, si imposta il seguente protocollo:

- Mantenimento a temperatura ambiente per 2 ore per saturare di azoto il reattore
- Riscaldamento a 90°C con velocità 10 °C min<sup>-1</sup>
- Mantenimento di questa temperatura per 1 ora per far evaporare completamente solvente e acqua
- Riscaldamento a 280°C con velocità 10 °C min<sup>-1</sup>
- Mantenimento di questa temperatura per 3 ore

Durante la sintesi si è osservata la deposizione di materiale giallo sulle pareti del tubo di reazione, probabilmente a seguito della sublimazione e ricristallizzazione del precursore di iridio. Il risultato ottenuto è una polvere grigia scuro che viene macinata. La temperatura di reazione è stata scelta basandosi sui dati riportati nell'handbook of chemistry and physics 97° edizione<sup>25</sup>, in cui è riportato che il materiale in questione sublima a 270 °C perciò se non degrada a temperature simile a quelle non è possibile ottenere nessuna reazione da esso.

### 3.3.2. Sintesi Ir(acac)<sub>3</sub>:CeO<sub>2</sub>:Vulcan

Per sintetizzare questi catalizzatori vengono prima pesati iridio actilacetato, ceria e Vulcan (con rapporto in massa fisso 1:1:2) e poi messi in un becher. In questo si versano circa 15 mL di acetone, il becher quindi viene tenuto sotto agitazione e scaldato a circa 50°C su una piastra riscaldante, fino a completa evaporazione del solvente. La polvere nera ottenuta viene macinata e poi messa in una provetta di quarzo, la quale viene messa nel forno tubulare in configurazione verticale, in cui sotto flusso di azoto viene seguito il seguente protocollo:

- Mantenimento a temperatura ambiente per 2 ore per saturare di azoto il reattore
- Riscaldamento a 90°C con velocità 10 °C min<sup>-1</sup>
- Mantenimento di questa temperatura per 1 ora per far evaporare completamente solvente e acqua
- Riscaldamento fino alla temperatura di reazione desiderata (205°C, 245°C, 280°C e 330°C) con velocità 10 °C min<sup>-1</sup>
- Mantenimento di questa temperatura per 3 ore

Il materiale ottenuto dalle sintesi a 245, 280 e 330°C si presenta come una polvere nera che viene macinata, mentre la sintesi a 205°C ha prodotto una polvere gialla, verosimilmente per la presenza di precursore non reagito.

### 3.3.3. Sintesi Ir(acac)<sub>3</sub>:CeO<sub>2</sub>:Vulcan in aria

Per sintetizzare questi catalizzatori vengono prima pesati iridio actilacetato, ceria e Vulcan (con rapporto in massa 1:1:2 e 1:1:0) e poi messi in un becher a cui si aggiunge circa 15 mL di acetone, il becher quindi viene tenuto sotto agitazione e scaldato a circa 50 °C su una piastra riscaldante fino a completa evaporazione del solvente. La polvere ottenuta gialla per quello senza Vulcan e nera per quello con il Vulcan viene macinata e poi messo in una provetta di quarzo, la quale viene messa nel forno tubulare in configurazione verticale, in cui, sotto flusso di aria, entrambi i materiali seguono lo stesso protocollo:

- Riscaldamento a 90°C con velocità 10 °C min<sup>-1</sup>
- Mantenimento di questa temperatura per 1 ora per far evaporare completamente solvente e acqua
- Riscaldamento a 280°C con velocità 10 °C min<sup>-1</sup>
- Mantenimento di questa temperatura per 3 ore

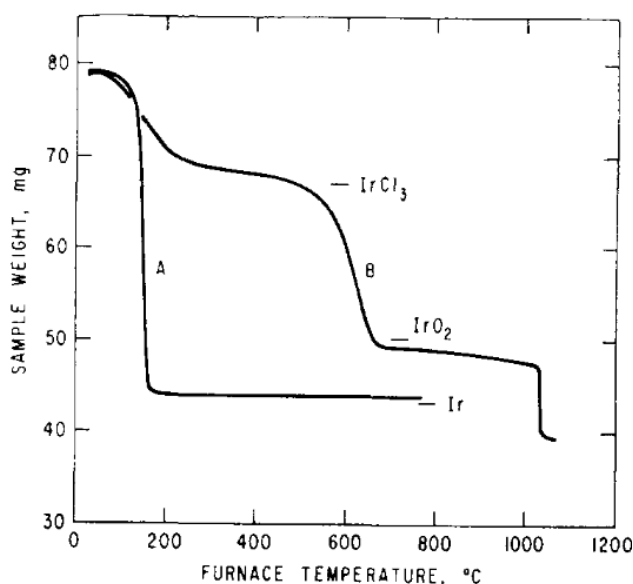
Il materiale ottenuto dalle sintesi con il Vulcan è una polvere nera con riflessi argentei mentre quella senza Vulcan è grigia con riflessi argentei, entrambe vengono macinate.

### 3.3.4. Sintesi $\text{IrCl}_3:\text{CeO}_2$

Per sintetizzare questi catalizzatori vengono prima pesati iridio cloruro e ceria (con rapporto in massa 2:3 e 1:2) e poi messi in un becher. In questo vengono aggiunti circa 15 mL di isopropanolo, il becher quindi viene tenuto sotto agitazione e scaldato a circa  $80^\circ\text{C}$  su una piastra riscaldante, fino a completa evaporazione del solvente. La polvere ocre così ottenuta viene macinata e poi messa in una provetta di quarzo, la quale viene messa nel forno tubolare in configurazione verticale e, sotto flusso di aria, viene seguito il seguente protocollo:

- Riscaldamento a  $400^\circ\text{C}$  con velocità  $10^\circ\text{C min}^{-1}$
- Mantenimento di questa temperatura per 30 minuti per rimuovere l'acqua di cristallizzazione
- Riscaldamento a fino  $690^\circ\text{C}$  (o  $400^\circ\text{C}$  per 1:2) con velocità  $10^\circ\text{C min}^{-1}$
- Tenuta a questa temperatura per 2 ore

La temperatura di reazione è stata ottenuta dalla TGA mostrata in Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.<sup>26</sup> Viene infine raccolta una polvere grigia che viene macinata.



**Figura 12** Termogravimetria del  $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  misurata in flusso di  $\text{H}_2$  (A) ed in flusso di aria (B) con una velocità di riscaldamento pari a  $150^\circ\text{C/h}$ <sup>26</sup>

### 3.3.5. Sintesi $\text{Ir}(\text{acac})_3:\text{CeO}_2$ con ossidazione termica

Si segue la sintesi del paragrafo 3.3.1 fino a togliere il tubo dal forno, dopo averlo lasciato raffreddare senza recuperare il materiale prodotto, il tubo viene rimesso nel forno tubolare in configurazione verticale e, in flusso d'aria, viene scaldato a  $690^\circ\text{C}$  con velocità  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ , questa temperatura viene mantenuta per 2 h. La temperatura è stata scelta per fare un parallelo con la sintesi con il cloruro del paragrafo 3.3.4.

In **Tabella 1** vengono riportate le condizioni delle diverse sintesi ed i nomi utilizzati nella tesi per riferirsi ai campioni discussi.

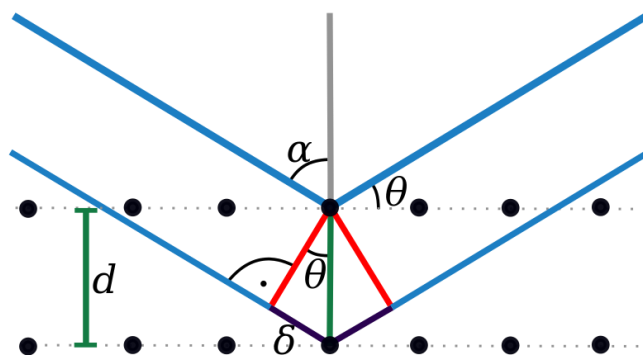
**Tabella 1** I campioni discussi in questa tesi, riportate le percentuali di precursore e le condizioni di sintesi

Nome campione	Precursore Ir	% pre. Ir	% CeO <sub>2</sub>	% Vulcan XC-72	T reazione (°C)	Atmosfera usata
<b>1:2</b>	Ir(acac) <sub>3</sub>	33	67	0	280	N <sub>2</sub>
<b>1:1</b>	Ir(acac) <sub>3</sub>	50	50	0	280	N <sub>2</sub>
<b>2:1</b>	Ir(acac) <sub>3</sub>	67	33	0	280	N <sub>2</sub>
<b>3:1</b>	Ir(acac) <sub>3</sub>	75	25	0	280	N <sub>2</sub>
<b>VLTVLC</b>	Ir(acac) <sub>3</sub>	25	25	50	205	N <sub>2</sub>
<b>LTVLC</b>	Ir(acac) <sub>3</sub>	25	25	50	245	N <sub>2</sub>
<b>VLC</b>	Ir(acac) <sub>3</sub>	25	25	50	280	N <sub>2</sub>
<b>HTVLC</b>	Ir(acac) <sub>3</sub>	25	25	50	330	N <sub>2</sub>
<b>1:1Aria</b>	Ir(acac) <sub>3</sub>	50	50	0	280	Aria
<b>VLC Aria</b>	Ir(acac) <sub>3</sub>	25	25	50	280	Aria
<b>CL</b>	IrCl <sub>3</sub> ·nH <sub>2</sub> O	100	0	0	690 (e 400)	Aria
<b>1:2CL</b>	IrCl <sub>3</sub> ·nH <sub>2</sub> O	33	67	0	400	Aria
<b>2:3CL</b>	IrCl <sub>3</sub> ·nH <sub>2</sub> O	40	60	0	690	Aria
<b>1:1OX</b>	Ir(acac) <sub>3</sub>	50	50	0	280(1), 690(2)	N <sub>2</sub> (1), Aria(2)

### 3.4. Metodi di caratterizzazione

#### 3.4.1. XRD

La diffrazione di raggi X è una tecnica che sfrutta la diffrazione di una radiazione elettromagnetica nel campo dei raggi X prodotta da una sorgente adeguata (per esempio un tubo a raggi X che produce radiazioni con frequenza diversa in base al materiale usato come catodo). Quando il campione viene colpito dalla radiazione gli elettroni degli atomi producono uno scattering coerente, lo scattering prodotto da atomi vicini interferiscono (Figura 13). Le zone dove queste hanno interferenza costruttiva, chiamate riflessi, possono venir ricondotte alla distanza tra piani cristallini di una determinata fase secondo la legge di Bragg, che afferma  $2 d \sin(\theta) = n \lambda$ , dove  $d$  è la distanza interplanare,  $\lambda$  è la lunghezza d'onda della radiazione,  $\theta$  è l'angolo di Bragg. Con questa tecnica si può risalire alla natura delle fasi presenti in un materiale eterogeneo, nel caso specifico, ad esempio, tra iridio ossido e metallico che possono formarsi della sintesi.



**Figura 13** Schema della diffrazione al XRD dove si vedono due piani con atomi (cerchi neri) e due raggi X paralleli

In base alla natura del campione si possono fare XRD di cristallo singolo, che dà informazioni sulla posizione di ogni atomo o XRD di polveri, che principalmente dà informazioni sulla struttura cristallina e la dimensione dei cristalliti. Quella sfruttata in questa tesi è la diffrazione a raggi X per polveri (PXRD), in cui il materiale analizzato è una polvere fine e viene stesa su un portacampione. Questo può essere fatto di materiale polimerico o talvolta di silicio. Nel corso delle analisi si è impiegato un supporto in Si detto *zero background* poiché tagliato lungo una faccia cristallografica che non dà diffrazione, assicurando quindi un fondo strumentale ridotto. Il portacampione viene quindi messo nello strumento dove verrà irraggiato dalla sorgente che si muove lungo una circonferenza in direzione opposta del rivelatore, questa geometria sorgente-rilevatore si chiama Bragg-Brentano ( $\theta$ - $\theta$  nello strumento a disposizione) ed è la più comune per analizzare polveri. Il grafico ottenuto riporta  $2\theta$  sulle ascisse dove questo è l'angolo formato tra la traiettoria della sorgente e quella del rivelatore, mentre nell'asse delle ordinate è riportata l'intensità del segnale rivelata dal detector.

Dal diffrattogramma ottenuto con l'analisi XRD si può inoltre risalire alle fasi presenti e alla dimensione dei cristalliti di una fase cristallina, a crescita anisotrope e con la formula di Scherrer, questa dimensione può dare una idea (limite inferiore) di quanto le nanoparticelle del materiale siano grandi.

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad 4$$

dove:

$\tau$  : dimensione dei cristalliti

$\lambda$  : lunghezza d'onda della radiazione

$\theta$  : angolo di Bragg

$\beta$  : larghezza del picco a mezza altezza



$K$  : fattore di forma (generalmente 0.94)

Per uno studio di degradazione del precursore ed eventuale comparsa delle fasi di interesse si è ricorso ad una prova di diffrazione in camera calda, ovvero un setup che permette di effettuare un esperimento di diffrazione in cui è possibile variare la temperatura del campione ed anche l'atmosfera all'interno della camera, potendo usare sia un'atmosfera inerte ( $N_2$ ) sia un'atmosfera d'aria. Per queste misure il campione viene appoggiato su una lastra di platino, scaldata alla temperatura desiderata e nel mentre viene eseguita la misura di diffrazione, questo permette di studiare cambiamenti dovuti alla temperatura tra cui anche cambiamenti della natura chimica del campione. La sorgente utilizzata era al Co, quindi i riflessi cadono a  $2\theta$  diversi da quelli della sorgente a rame ma si può convertire da uno all'altro utilizzando la legge di Bragg secondo l'equazione:

$$\frac{\sin(\theta_{Cu})}{\sin(\theta_{Co})} = \lambda_{Cu} / \lambda_{Co} \quad 5$$

### 3.4.2. HRTEM, EDX

La microscopia a trasmissione elettronica sfrutta le interazioni del campione con un elettrone che lo attraversa. Questo non solo diminuisce di energia cinetica ma viene anche diffratto dalla nube elettronica formando sull'immagine ottenuta un pattern di diffrazione.

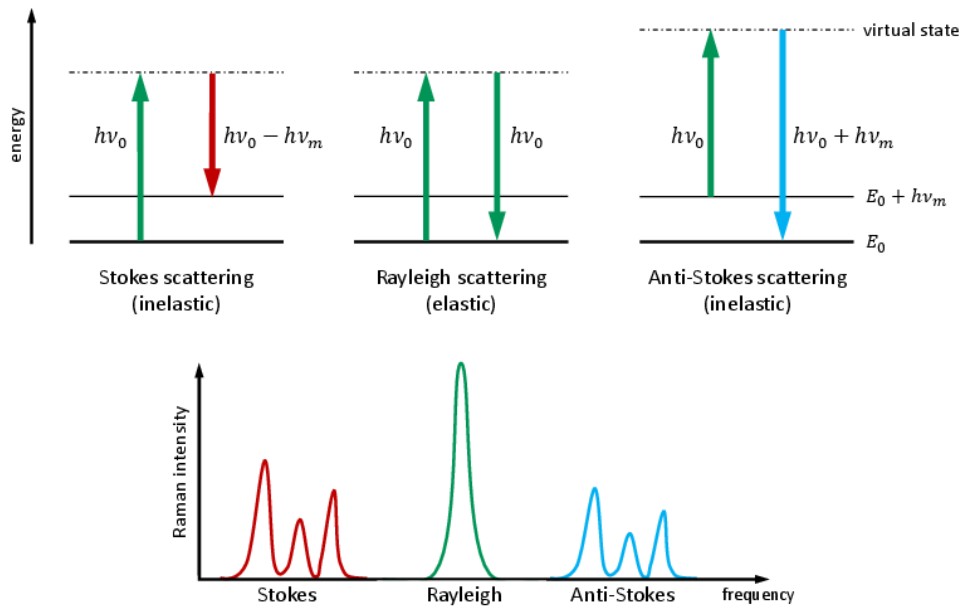
Il campione viene supportato su una griglia di rame come uno strato di carbonio sputterato in superficie per assicurarne il supporto.

La tecnica EDX (energy dispersive X-ray analysis) prevede l'eccitazione di un elettrone di core con un raggio di elettroni (nel caso dell'utilizzo nell'analisi TEM) creando un buco elettronico che verrà occupato da un altro elettrone che andando così a rilassarsi emette una radiazione, il collettivo dei rilassamenti di diversi elettroni crea uno spettro che è caratteristico per ogni elemento. Con questa tecnica si può disegnare una mappa degli elementi, ma per farlo bisogna scegliere le bande di assorbimento adatte, le bande scelte per individuare i diversi elementi sono Ir M (1.977 keV), O K (0.525 keV), Ce L (4.839 keV), C K (0.277 keV).

### 3.4.3. Raman

La spettrometria Raman è una tecnica che sfrutta lo scattering anelastico della radiazione prodotta da una sorgente laser per analizzare i livelli vibrazionali del campione studiato. In Figura 14 si possono vedere i diversi scattering, lo scattering elastico (Rayleigh) prevede che la radiazione riflessa sia coerente a quella incidente, mentre durante lo scattering anelastico l'energia (di conseguenza anche la frequenza) della radiazione incidente è diversa da quella raccolta al rilevatore. Quest'ultimo si divide in scattering Stokes (radiazione raccolta ha frequenza minore di quella entrante) e scattering

anti-Stokes (radiazione raccolta ha frequenza maggiore di quella entrante), l'energia del modo vibrazionale, pari alla variazione di energia dalla radiazione del laser, viene espressa con il Raman shift ovvero la differenza tra il numero d'onda della radiazione emessa dalla sorgente ( $\tilde{\nu}_s$ ) e il numero d'onda della radiazione raccolta dal rilevatore ( $\tilde{\nu}_r$ ):  $\tilde{\nu}_s - \tilde{\nu}_r$ . Questo significa che lo scattering Stokes viene descritto da Raman shift positivi mentre lo scattering anti-Stokes viene descritto da shift negativi.



**Figura 14** Le diverse tipologie di scattering. Messe in grafico con la frequenza della radiazione diffratta

Lo strumento utilizzato è dotato di un laser che emette nel verde a 532 nm collegato con fibra ottica ad una lente che focalizza il laser, sotto la lente si pone uno spaziatore apposito per avere una buona focalizzazione sul campione quindi si appoggia lo spaziatore direttamente sulla superficie dove giace il campione da analizzare centrando il più possibile il campione.

I campioni in forma di polvere vengono depositi su un vetrino portaoggetti per eseguire l'analisi su di essi, mentre i campioni di carbon paper con catalizzatore depositato sono stati analizzati direttamente.

#### 3.4.4. Analisi elementale

Analisi elementale è una tecnica analitica che serve per conoscere la concentrazione in peso di determinate specie, l'analisi C H N S usata in questa tesi sfrutta la combustione del campione e successiva analisi gascromatografica delle specie rilasciate ( $H_2O$   $CO_2$   $NO_x$   $SO_2$ ) per risalire alle concentrazioni delle specie in esame per confronto con i segnali di un composto standard.

### 3.4.5. ICP-MS

La tecnica ICP accoppiata a spettrometria di massa serve a misurare la concentrazione di diversi elementi, il campione usato per l'analisi è una soluzione ottenuta dal campione originale, questa soluzione viene immessa nel plasma che produce gli ioni degli elementi, questi ioni passano poi ad uno spettrometro di massa che gli distingue in base al peso atomico, il limite di rilevazione di questa tecnica è molto basso arrivando per alcuni elementi a rilevare parti per trilione. Per rendere dei campioni di metalli o di ossidi metallici adeguati ad un'analisi ICP bisogna mineralizzarli ottenendo una loro soluzione. Per disciogliere i materiali ottenuti questi vengono aggiunti ad acqua regia che viene lasciata a bagnomaria bollente per 3 ore. La soluzione ottenuta viene diluita per ottenere una concentrazione finale di ioni metallici da analizzare adatta alla tecnica di rilevazione (1 ppb ÷ 1 ppm).

### 3.4.6. Misure elettrochimiche

Le misure elettrochimiche di attività catalitica e stabilità vengono eseguite con un potenziostato, strumento che può applicare e misurare il potenziale e la corrente che passa nel circuito.

Le misure vengono fatte in configurazione a tre elettrodi, quindi l'elettrodo lavorante forma un circuito con l'elettrodo di riferimento ed uno con il contro elettrodo. Il riferimento è un elettrodo non polarizzabile e serve per impostare il potenziale presente sull'elettrodo lavorante, mentre il contro elettrodo ha come unico scopo quello di bilanciare la corrente osservata all'elettrodo lavorante (chiudere il circuito amperometrico permettendo il passaggio di corrente).

Gli elettrodi utilizzati in tutti gli esperimenti di questa tesi sono: un elettrodo di grafite come contro elettrodo ed un RHE (reversible hydrogen electrode) come elettrodo di riferimento. Quest'ultimo produce delle misure confrontabili qualunque sia il pH della soluzione elettrolitica, questo perché, secondo l'equazione di Nernst, l'equilibrio sfruttato come riferimento nel RHE ha la stessa variazione con il pH rispetto al OER, di conseguenza le misure ottenute sono indipendenti dal pH della soluzione elettrolitica:

$$E_{H^+/H_2}(pH) = -0.0591 * pH \text{ V} \quad 4$$

Equilibrio usato come riferimento

$$E_{H_2O/O_2}(pH) = 1.229 - 0.0591 * pH \text{ V} \quad 5$$

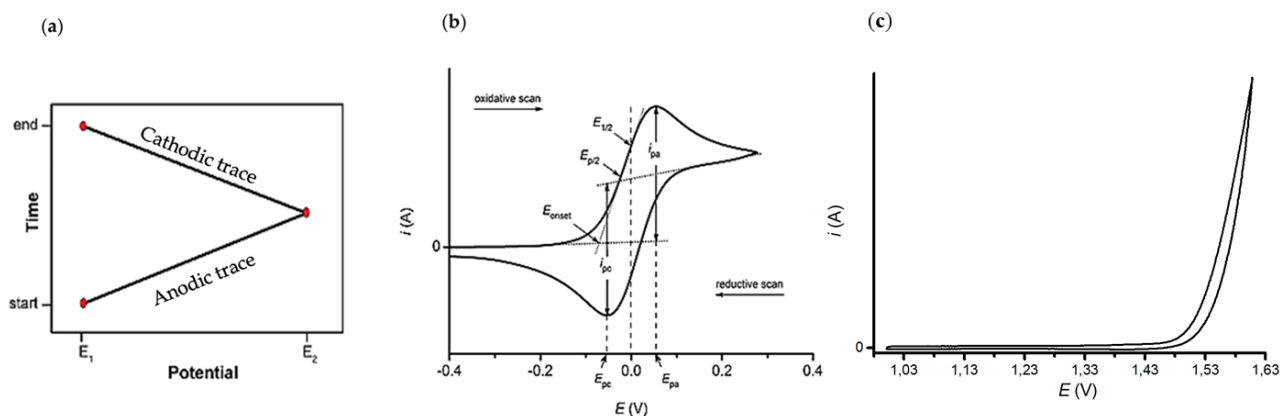
Potenziale reversibile del OER

L'RHE usato è un tubo di vetro con un filamento di platino al suo interno, per formare l'elettrodo di riferimento questo tubo viene riempito di soluzione elettrolitica usando una pipetta Pasteur, facendo attenzione a non creare bolle all'interno e ad avere una goccia sul bordo. Dopo averlo riempito questo

viene inserito nella cella dove, per completare la sua formazione, si forma la bolla di idrogeno per mezzo di una cronopotenziometria, fermandola quando la bolla ha formato un buon contatto con il filamento di platino.

Le tecniche usate per studiare i catalizzatori prodotti sono voltammetria a scansione lineare (LSV), voltammetria ciclica (CV), spettroscopia di impedenza a modulazione di potenziale (PEIS) e cronopotenziometria (CP). La LSV è una tecnica che prevede la variazione lineare di potenziale mentre viene misurata la corrente che passa all'elettrodo lavorante per vedere riduzione oppure ossidazione di materiali elettroattivi. Questo produce un picco in caso di elettrodo *statico* mentre utilizzando un elettrodo rotante (RDE) si ha il raggiungimento di una corrente limite costante. Per l'evoluzione di ossigeno nessuno dei due comportamenti è osservabile, perché questi sono dovuti al limite del trasporto di massa, cosa che non è raggiungibile nel caso della scissione dell'acqua dato che non è possibile diminuire la concentrazione di acqua a valori così bassi.

La ciclovoltammetria è una tecnica che prevede una scansione anodica seguita da una scansione catodica del potenziale mentre si raccoglie la corrente, generalmente queste due scansioni sono lineari. Nei grafici  $i$  vs  $E$  risultanti, una coppia elettrochimica forma una coppia di picchi un picco anodico e uno catodico, se il trasferimento elettronico non è irreversibile. In caso il trasferimento elettronico sia reversibile la differenza di potenziale tra questi due picchi è  $59 \text{ mV}/n$ , mentre nel caso sia completamente irreversibile uno dei due picchi non è presente, mentre il comportamento a metà tra questi due estremi viene detto quasi-reversibile, dove la differenza dei potenziali di picco aumenta con l'aumentare della velocità di scansione. In **Figura 15** si può vedere il potenziale nel tempo e un esempio di CV di un trasferimento elettronico reversibile in cui vengono segnati alcuni parametri: le correnti di picco, anodica  $i_{pa}$  e catodica  $i_{pc}$  ed i rispettivi potenziali  $E_{pa}$  ed  $E_{pc}$ , inoltre anche il potenziale di semionda  $E_{1/2}$  che viene calcolato come media tra questi due potenziali, questo è simile al valore di potenziale standard  $E^\circ$  della reazione. Tuttavia, nel caso della reazione di evoluzione di ossigeno non si osservano picchi bensì curve di polarizzazione dove la corrente varia da valori di background a valori di scarica e la posizione e pendenza del ramo di scarica dipende dal materiale elettrodico.



**Figura 15** a) Potenziale applicato durante una misura ciclovoltammetrica a scansione lineare b) esempio di un voltammogramma ottenuto da una reazione reversibile <sup>27</sup> c) esempio di un voltammogramma ottenuto per la reazione di evoluzione di ossigeno

Prima di fare le scansioni è stata stimata la resistenza del sistema con una misura PEIS (potentiostatic electrochemical impedance spectroscopy). Le tecniche EIS sono lo studio della risposta di un sistema ad una perturbazione elettrica sinusoidale. Nella PEIS la variazione è di potenziale, quindi viene applicato un potenziale che oscilla attorno ad un determinato valore, e viene misurata l'intensità e la fase dell'oscillazione di corrente ottenuta. Da questi dati viene estrapolata l'impedenza, distinguendo la sua parte reale (resistenza) dalla parte immaginaria (reattanza). Questa misura si può usare per analizzare i meccanismi in gioco, ma in questa tesi è stata sfruttata soltanto per vedere il valore di resistenza a reattanza nulla, viene usato il 90% di questo valore per compensare le misure (eliminare la caduta ohmica tra elettrodo lavorante e di riferimento).

La cronopotenziometria è una misura galvanostatica, in cui viene applicata una corrente costante per un tempo determinato, mentre misuro il potenziale dell'elettrodo lavorante rispetto al tempo. Questo può essere utile per misure di stabilità come nel nostro caso o per fare misure statiche. La cronopotenziometria viene usata per i test di stabilità come test di stress accelerato <sup>22</sup> anche se in alcuni lavori di riferimento riportano come test di stabilità alcune serie di ciclovoltammetrie tra 1 e 1.6 V <sup>20</sup>.

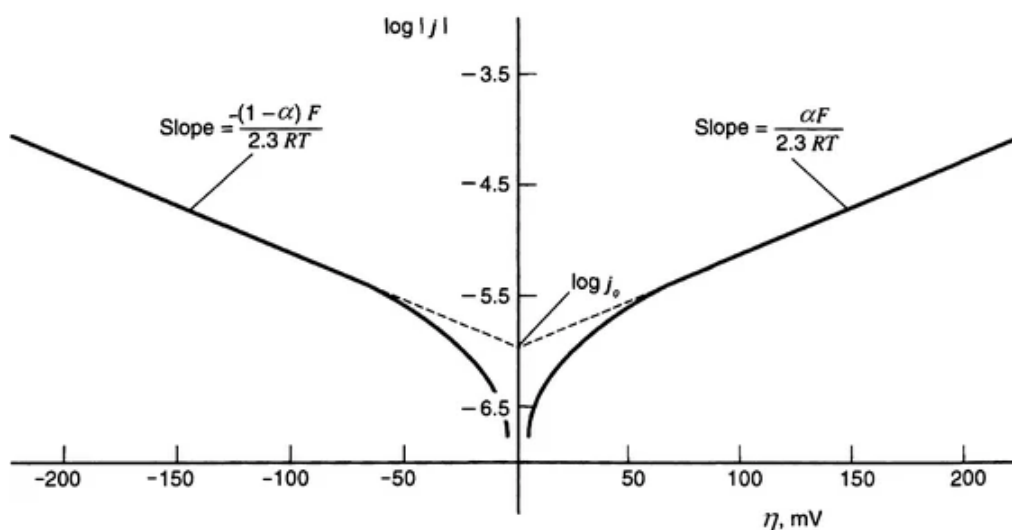
Il plot di Tafel, mostrato in **Figura 16**, è la rappresentazione grafica della legge di Tafel che afferma:  $\eta = b \log(j / j_0)$ , dove  $\eta$  è la sovratensione,  $j$  è la densità di corrente,  $j_0$  è la densità di corrente di scambio e  $b$  è una costante, che dipende dal numero di elettroni scambiati  $n$  e da  $\alpha$ , coefficiente di trasferimento elettronico. Questo rende la curva più ripida quando vengono scambiati più elettroni dall'inizio del meccanismo fino allo stadio lento. Questa equazione vale solo nelle zone di potenziale dove il trasferimento elettronico è lo stadio lento; quindi, non è lineare in zone ad alti potenziali dove il trasporto di massa limita la velocità della reazione e neanche nelle zone a bassi potenziali dove si

rasenta la condizione di equilibrio. La pendenza di questa zona lineare dà indicazioni cinetiche sullo step che determina la velocità della reazione (step limitante). Per la reazione di evoluzione di ossigeno, secondo i meccanismi proposti, l'inclinazione di Tafel assume i seguenti valori a seconda di quale degli step risulta essere quello più lento <sup>28</sup>:

$\text{H}_2\text{O} + * \rightleftharpoons \text{HO}^* + \text{H}^+ + \text{e}^-$       Inclinazione di Tafel 120 mV/dec

$\text{OH}^* \rightleftharpoons \text{O}^* + \text{H}^+ + \text{e}^-$       Inclinazione di Tafel 40 mV/dec

$2\text{O}^* \rightarrow \text{O}_2 + *$       Inclinazione di Tafel 15 mV/dec



**Figura 16** Tafel plot ideale <sup>29</sup>

### 3.4.6.1. Set-up RDE

L'RDE utilizzato è un elettrodo in carbone vetroso con un rivestimento di teflon, prima di fare misure con questo elettrodo la superficie di carbone vetroso viene resa pulita a specchio utilizzando paste diamantate per lucidatura da 3, 1 e ¼ µm in questo ordine, dopo la lucidatura con ognuna delle paste si fa sonicare l'elettrodo qualche minuto in etanolo assoluto; quindi, si sciacqua la superficie dell'elettrodo con acqua Milli-Q e infine si asciuga la superficie.

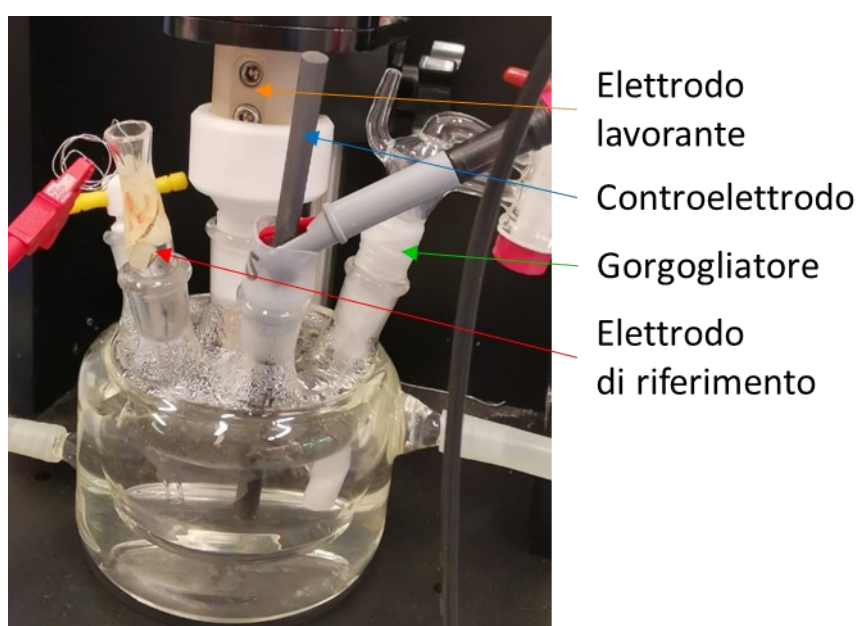
Per poter depositare i materiali sono stati preparati degli inchiostri a partire da una soluzione isopropanolo:acqua 1:10 in cui è stato disperso il materiale catalitico con una "concentrazione" di 1 mg/mL e aggiunta soluzione di Nafion (5%) in modo da avere rapporto catalizzatore:Nafion 20:1. Questa sospensione viene fatta sonicare in un bagno ad ultrasuoni per circa 1 ora fino ad ottenere una sospensione stabile.

Per preparare l'elettrodo RDE per la misura elettrochimica del materiale questo deve venire depositato per farlo di uso una tecnica chiamata dropcasting, si usa una micropipetta per prelevare la

quantità adeguata, dell'inchiostro ottenuto come descritto prima per ottenere un carico di  $50 \mu\text{g cm}^{-2}$  di materiale su un elettrodo di carbone vetroso di area  $0.196 \text{ cm}^2$  e poi si versa questa quantità direttamente sull'elettrodo formando una goccia di inchiostro su di esso senza che trabordare dal disco di carbone vetroso. Infine, il solvente viene lasciato evaporare completamente così il materiale prima disperso in esso copre ora la superficie dell'elettrodo.

Durante le misure con il RDE un motore fa ruotare l'elettrodo in modo che generi un moto convettivo nella soluzione che permette un continuo afflusso all'elettrodo delle specie interessate dalle reazioni elettrochimiche, stabilizzandone i gradienti di concentrazione nel tempo, impedendo di avere una carenza di specie reattive, nel caso di OER dato che il reagente è l'acqua stessa questa rotazione è più utile per evitare l'accumulo di ossigeno sulla superficie dell'elettrodo che porterebbe alla formazione di bolle.

Le misure sono state effettuate in una cella a cuore in cui vengono messi i tre elettrodi: il RDE di carbone vetroso come elettrodo lavorante, una sbarretta di grafite come controelettrodo ed un RHE come riferimento, la cella viene riempita con 100 mL di soluzione elettrolitica (acido solforico 0.1 M). Nella camicia della cella viene flussata acqua termostata a  $25^\circ\text{C}$ , per mantenere la temperatura costante durante le misure, la rotazione del RDE viene mantenuta ad una velocità di 1600 RPM. Nella cella viene messo anche un gorgogliatore, con questo si immette argon nella soluzione elettrolitica per rimuovere l'ossigeno disciolto in essa, si lascia gorgogliare almeno una decina di minuti. La cella assemblata viene riportata in **Figura 17**.

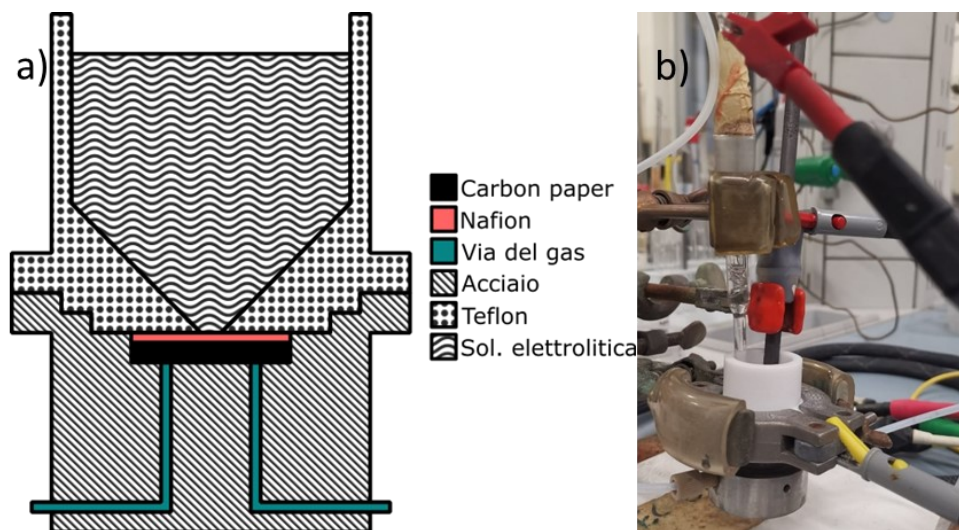


**Figura 17** Cella elettrochimica preparata per una misura a tre elettrodi con RDE

### 3.4.6.2. Set-up GDE

Le misure in configurazione GDE vengono fatte in una cella apposita (**Figura 18**) dove il catalizzatore viene depositato su un GDL (gas diffusion layer), questo è un materiale poroso metallico oppure un carbone poroso. Questo GDL è pressato contro una membrana a scambio protonico (es. Nafion), formando l'equivalente di una semicella dei PEMWE, la membrana è a contatto con la soluzione elettrolitica, ciò permette alla membrana di rimanere umida e quindi fornisce l'acqua al catalizzatore per realizzare la reazione di evoluzione studiata, ed anche il contatto con gli altri due elettrodi immersi nella soluzione. La base del sistema presenta due fori per l'iniezione del gas carrier e la fuoriuscita dei gas prodotti. Il gas immesso in essa passa per un flow field sotto al GDL.

Per fare le analisi dei nostri catalizzatori sono stati preparati degli inchiostri a partire da una soluzione isopropanolo:acqua 1:1, in cui è stato disperso il materiale catalitico in modo da avere esattamente circa  $0.15 \text{ mg}_{\text{Ir}}/\text{mL}$ , e infine aggiunta soluzione di Nafion (5%) in modo da avere rapporto catalizzatore:Nafion 10:1. La sospensione ottenuta viene fatta sonicare in un bagno ad ultrasuoni per circa 1 ora fino ad ottenere una dispersione omogenea e stabile. Questo inchiostro è stato depositato facendo riferimento ai metodi del paragrafo 3.4.7, tra questi si è infine scelto di usare la filtrazione sotto vuoto (3.4.7.2), versando un volume di inchiostro adeguato ad ottenere un carico obiettivo pari a  $200 \mu\text{g}_{\text{Ir}} \text{ cm}^{-2}$  su un disco con una superficie di deposizione di  $1.22 \text{ cm}^2$ .

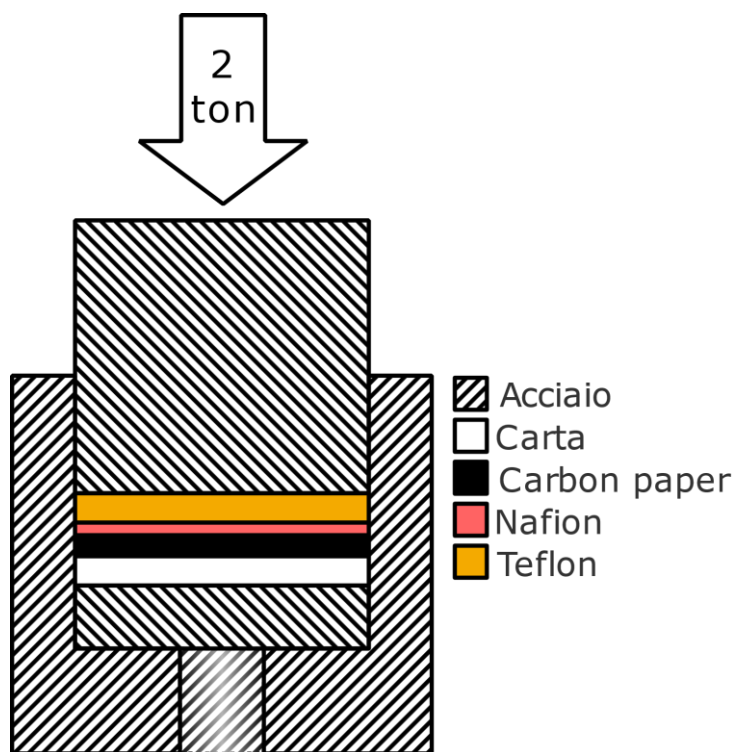


**Figura 18** Sezione schematica della cella GDE a) e la cella pronta per la misura b).

Dal carbon paper su cui è stato depositato il catalizzatore si taglia un disco di diametro 3 mm (Area  $0.0707 \text{ cm}^2$ ), questo viene messo al centro di un disco di carbon paper forato al centro, in modo da accomodare il cerchio più piccolo, questo sarà il GDL. Con questo si assembla una pila (non in senso elettrochimico) che, dal basso verso l'alto, è formata da: disco di carta, GDL con la superficie



depositata rivolta verso l'alto, disco di Nafion e infine un disco di Teflon, questa pila viene pressata con pressione pari a 2 ton per 5 minuti, come mostrato in **Figura 19**. Dopo viene separato il disco di carta ed il Teflon dal disco formato da carbon paper e Nafion, quest'ultimo viene posto tra la base della cella in acciaio ed il cilindro forato in Teflon, queste due parti vengono chiuse con un morsetto. Nel comparto di teflon si versa una soluzione elettrolitica (acido perclorico 4 M) per avere bassa caduta ohmica. Nei canali di erogazione del gas alla base della cella viene fatto fluire Argon per trasportare fuori dalla cella di ossigeno prodotto. Questo viene fatto preventivamente gorgogliare in pallone pieno d'acqua per umidificare il flusso, in modo da mantenere la membrana di Nafion umida. Le misure in cella GDE sono state effettuate con configurazione a tre elettrodi dove il cavo dell'elettrodo lavorante è collegato al morsetto, collegando l'elettrodo lavorante al potenziostato attraverso la cella di acciaio, sia il controelettrodo di grafite sia il riferimento RHE sono immersi nella soluzione, fissati con delle pinze.



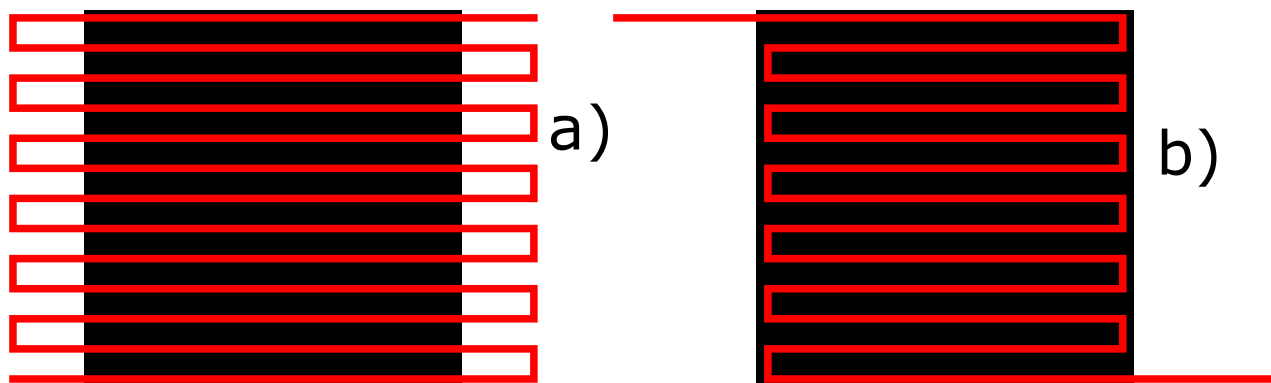
**Figura 19** Schema della sezione del sistema usato per pressare il Nafion sulla superficie del carbon paper (spessori non indicativi)

### 3.4.7. Deposizione

#### 3.4.7.1. Spray coating

Come prima cosa si è provato a deporre il catalizzatore sul carbon paper usando un aerografo per fare spray coating. La procedura prevede di porre il carbon paper sopra una piastra riscaldante accesa ed immobilizzarlo su di essa appoggiando dei pesetti sui suoi angoli, poi si è spruzzato l'inchiostro con

l'aerografo cercando di mantenere una velocità di spostamento costante e facendo attenzione a coprire l'intera lunghezza del carbon paper, superando i suoi bordi intenzionalmente. Le deposizioni ottenute utilizzando questo metodo sono risultate poco uniformi e con bassa resa di deposizione. Per questa ragione è stato provato un metodo di deposizione diverso basato sulla stessa tecnica, ovvero lo spray coating usando una testina ad ultrasuoni automatica. In questo caso il carbon paper viene posato su una piastra riscaldante termostata a 200°C ed immobilizzato con dei pesetti; l'inchiostro viene versato nella siringa della pompa a siringa, questa pompa spinge la sospensione del catalizzatore verso l'ugello, questo è posizionato sopra alla piastra in modo da avere un getto ortogonale ad essa. La piastra riscaldante è su un supporto che si sposta con velocità costante per produrre una copertura uniforme, questo movimento viene impostato su un software, il pattern scelto è quello mostrato in Figura 20 -a che cambia direzione fuori dal carbon paper. Il carico di catalizzatore depositato è stato stimato pesando il carbon paper prima e dopo la deposizione.



**Figura 20** Per ottenere una deposizione omogenea un buon esempio è il tracciato (a) mentre l'altro (b) è un esempio per una deposizione non corretta, il segno rosso è il tracciato seguito dalla punta dello spray coater e il quadrato nero è il carbon paper su cui si deposita

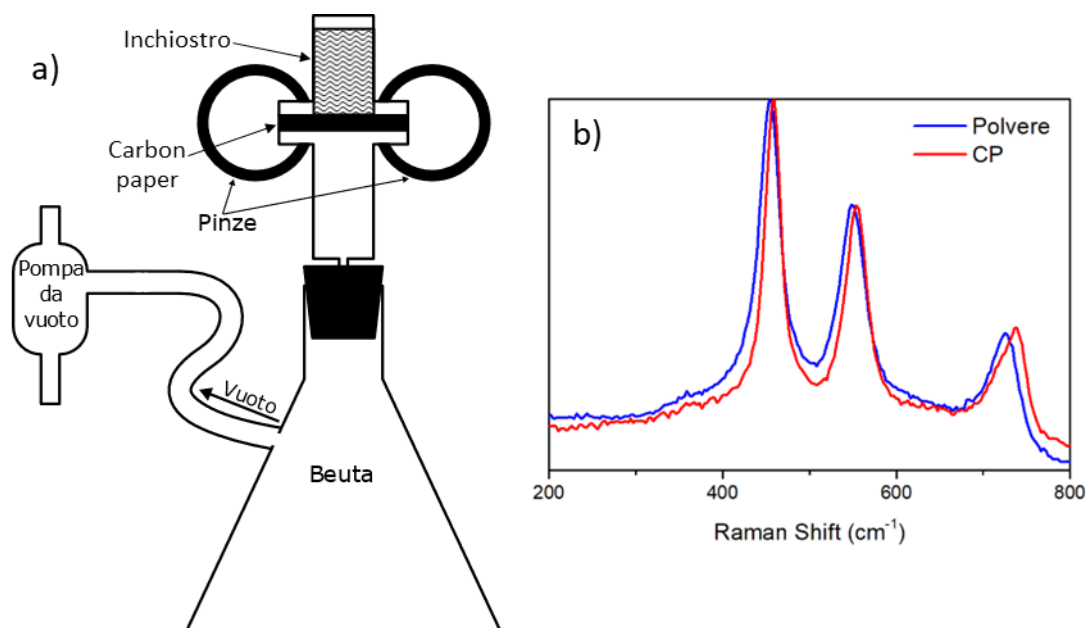
Dai risultati riportati in **Tabella 2** è stato notato che la quantità di materiale depositato sul carbon paper per spray coating è molto inferiore a quello desiderato; quindi, per ovviare a questo problema è stato ricercato un metodo diverso per depositare il catalizzatore sul carbon paper.

**Tabella 2** Carichi di diversi catalizzatori ottenuti dai depositi fatti con spray coater

Campione	Area (cm <sup>2</sup> )	Carico metallo obiettivo (µg cm <sup>-2</sup> )	Carico complessivo atteso (µg cm <sup>-2</sup> )	Carico complessivo pesato (µg cm <sup>-2</sup> )
1:2Aria	4	115 (Ir)	500	167.5
Pt standard 50/50	8.7	500 (Pt)	1000	95.4
HTVLC	1	500 (Ir)	12195	2210

### 3.4.7.2. Vacuum filtration

Per ovviare alle problematiche dello spray coating si è passati ad usare un metodo di deposizione basato sulla filtrazione sotto vuoto con il sistema mostrato in **Figura 21**, in questo viene usata una pompa da vuoto ad acqua, in modo da creare un vuoto modesto, collegata ad una beuta da vuoto con un tappo forato, nel foro si inserisce una siringa sopra la quale si mette il carbon paper con strato microporoso e, sopra di esso, una mezza siringa capovolta, le due siringe vengono quindi tenute chiuse da due pinze. Mentre la pompa è attiva all'interno di questa siringa si mette prima una piccola quantità di isopropanolo e, poi, mentre questo viene filtrato si aggiunge la quantità di inchiostro utile ad ottenere il carico di iridio desiderato. Il deposito così formato è un disco di area  $1.22 \text{ cm}^2$ , questa è facilmente distinguibile anche per materiali carboniosi. Questa filtrazione è risultata adatta a depositare su un carbon paper con strato microporoso di carbonio la cui assenza non permette di trattenere il catalizzatore, che quindi attraversando il carbon paper verrebbe raccolto in beuta. La pompa ad acqua è stata preferita a quella a rotativa, che produce un vuoto più spinto, perché quest'ultima deforma il carbon paper. Il carico ottenuto è stato calcolato considerando che tutto il materiale iniettato si sia depositato superficialmente sul carbon paper. La determinazione per differenza di massa non garantisce adeguata accuratezza in quanto la differenza di massa ottenibile è troppo piccola. Questo è il limite riscontrato con la tecnica dello spray coating. Il materiale depositato è stato analizzato con Raman per assicurare un'effettiva deposizione e non si sono trovate particolari differenze con il Raman della polvere (Figura 21b).



**Figura 21** a) Schema del sistema di deposizione, b) confronto degli spettri Raman della polvere del catalizzatore (blu) e del suo deposito su carbon paper (rosso)

## 4. Risultati e Discussione

### 4.1. Sintesi Ir(acac)<sub>3</sub>:CeO<sub>2</sub>

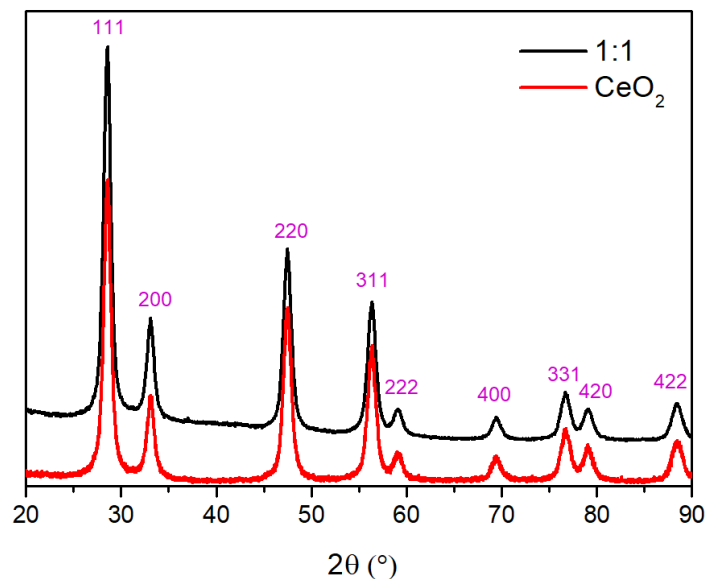
Per prima cosa sono stati caratterizzati i materiali ottenuti a partire da iridio acetilcaetonato su ceria e di come differenti rapporti di questi precursori influiscano sulla quantità di iridio ossido ottenuto e sulla attività catalitica del prodotto. Per fare ciò viene seguita la sintesi riportata nel paragrafo 3.3.1 e i catalizzatori vengono da qui indicati con i loro rapporti Ir(acac)<sub>3</sub>:CeO<sub>2</sub> 1:2, 1:1, 2:1 e 3:1.

Si è proceduto a caratterizzare i materiali dal punto di vista chimico fisico e quindi dal punto di vista elettrochimico. Tra i diversi materiali ottenuti si è dato maggior rilievo dal punto di vista della caratterizzazione al Ir(acac)<sub>3</sub>:CeO<sub>2</sub> 1:1.

#### 4.1.1. Analisi chimico fisiche

Per studiare le proprietà composizionali e morfologiche del materiale ottenuto sono state eseguite analisi XRD, Raman e TEM e misurata la quantità di iridio tramite analisi ICP.

Dal diffrattogramma del campione 1:1 (**Figura 22**), i riflessi della ceria sono chiaramente riconoscibili e non mostrano differenze sia nella larghezza del picco sia nella posizione con quelli di CeO<sub>2</sub> non trattata termicamente. Si ricorda che la ceria è un prodotto commerciale utilizzato così come ricevuto. La dimensione media dei cristalliti è stata calcolata con la formula di Scherrer sul riflesso 220, è risultata approssimativamente di 9,5 nm, indice del fatto che la temperatura utilizzata non modifica la struttura cristallina e le dimensioni delle sue nanoparticelle. Non si ritrovano invece riflessi appartenenti a Ir o IrO<sub>2</sub>, in particolare la zona attorno a 40° è un ottimo indicatore dato che in quella zona si potrebbero trovare il riflesso 111 del Ir oppure il riflesso 200 del IrO<sub>2</sub> e non ci sono riflessi della ceria. Quindi, se Ir o IrO<sub>2</sub> fossero presenti in forma cristallina, le loro dimensioni o le loro quantità sarebbero estremamente ridotte.



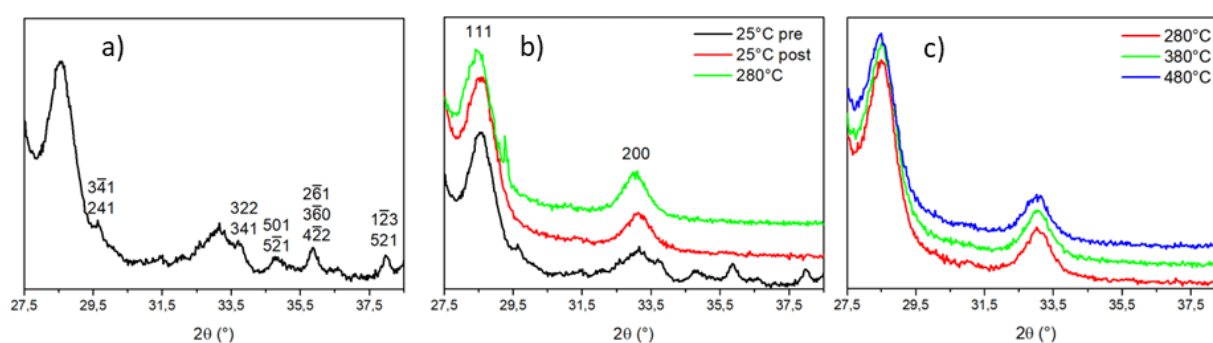
**Figura 22** Diffrattogramma XRD del campione 1:1 confrontato con la ceria, sono indicati gli indici di Miller dei riflessi della fase  $\text{CeO}_2$

Nel tentativo di monitorare l'avanzamento della sintesi è stata anche fatta un'analisi XRD in camera calda di un campione con rapporto 1:1. La sintesi è stata fatta mettendo sopra una lamina di platino un foglio di grafite con sopra il precursore, per escludere interazioni con il Pt. Le misure hanno seguito lo schema:

- Prima misura a  $25^\circ\text{C}$  in azoto
- Incremento della temperatura fino a  $280^\circ\text{C}$
- Seconda misura in azoto
- Condizionamento in aria della camera
- Eseguite misure a  $280^\circ\text{C}$  e successivamente a  $380^\circ\text{C}$  e  $480^\circ\text{C}$
- Raffreddamento a  $25^\circ\text{C}$
- Misura in aria
- Misura finale in azoto

La finestra  $2\theta$  della sorgente al Co osservata è compresa tra  $30^\circ$  e  $45^\circ$ , ma si farà riferimento alla sorgente al Cu per cui, usando la formula di conversione, questa finestra cade a  $25.8^\circ \div 38.5^\circ$ , la conversione viene calcolata usando l'equazione 5. A temperatura ambiente si vede l'intenso riflesso 002 della grafite sottostante a  $26.4^\circ$  e, all'interno della finestra scelta ricadono due picchi della ceria (111 a  $28.6^\circ$  e 200 a  $33.1^\circ$ ), una serie di picchi dell'iridio acetilacetato e due riflessi dell'iridio ossido (110 a  $28.0^\circ$  e 101 a  $34.8^\circ$ ). Data la presenza del supporto di platino non si è andati ad

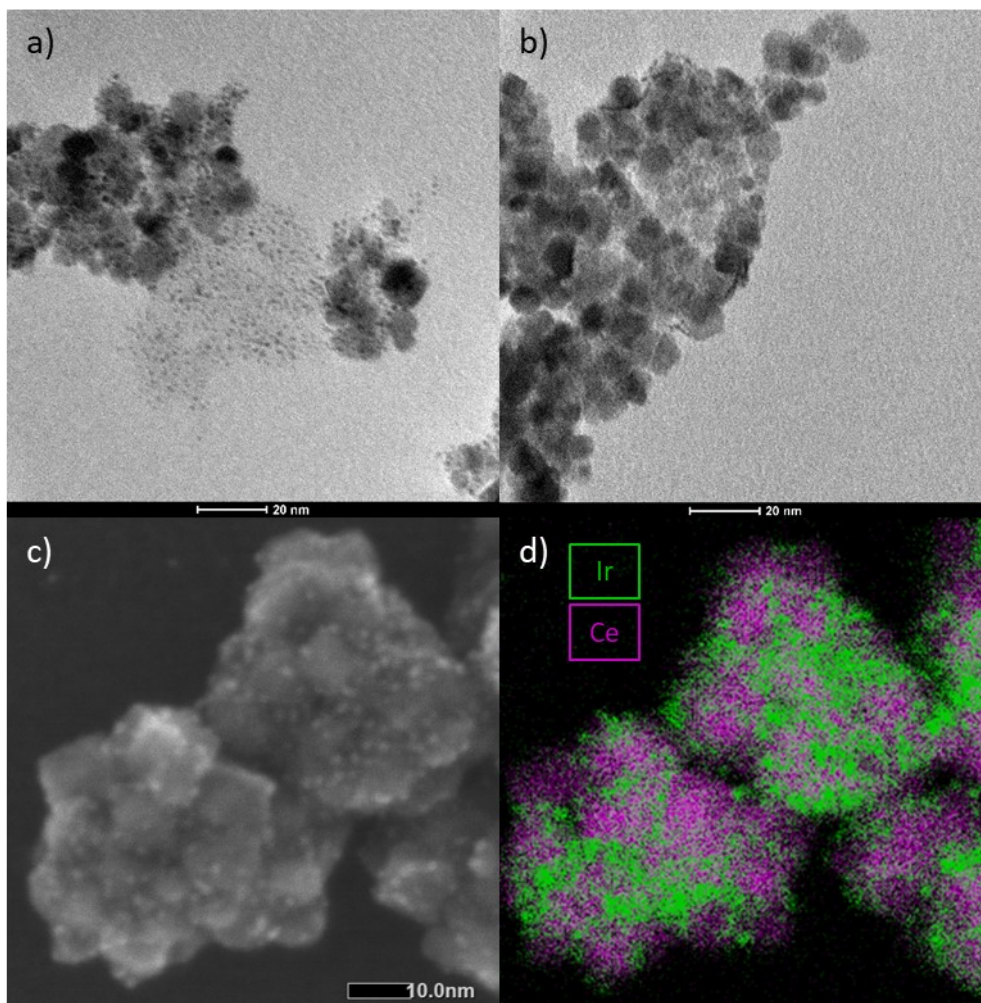
investigare la zona con riflessi di iridio metallico perché questi sarebbero stati coperti da quelli del platino. Il materiale all'inizio mostra i picchi dell'iridio acetilacetato (**Figura 23a**), che scompaiono quando questo viene riscaldato a 280°C per via della degradazione e/o della sublimazione (**Figura 23b**). Inoltre si vede come anche portando il materiale fino a 480°C in aria per tempi brevi questo non produca una fase cristallina di ossido di iridio (**Figura 23c**). Questo viene imputato alle dimensioni delle particelle prodotte perché, anche se questa temperatura è sufficientemente elevata per ossidare termicamente l'iridio metallico,<sup>30</sup> avendo dei cristalliti troppo piccoli non si rileva alcun riflesso. Le misure a temperatura ambiente prima e dopo non presentano differenze riguardanti la ceria ma si riscontra la scomparsa dei riflessi dell'iridio acetilacetato.



**Figura 23** Misura XRD del campione Ir(acac)<sub>3</sub>:CeO<sub>2</sub> 1:1 a 25°C in azoto prima del riscaldamento con gli indici di Miller dei riflessi di Ir(acac)<sub>3</sub> segnati (a), misura XRD a 25°C in azoto prima e dopo l'intero schema e quella a 280°C in azoto con gli indici di Miller dei due riflessi di CeO<sub>2</sub> segnati (b), misure XRD in atmosfera di aria a 280°C, 380°C e 480°C (c)

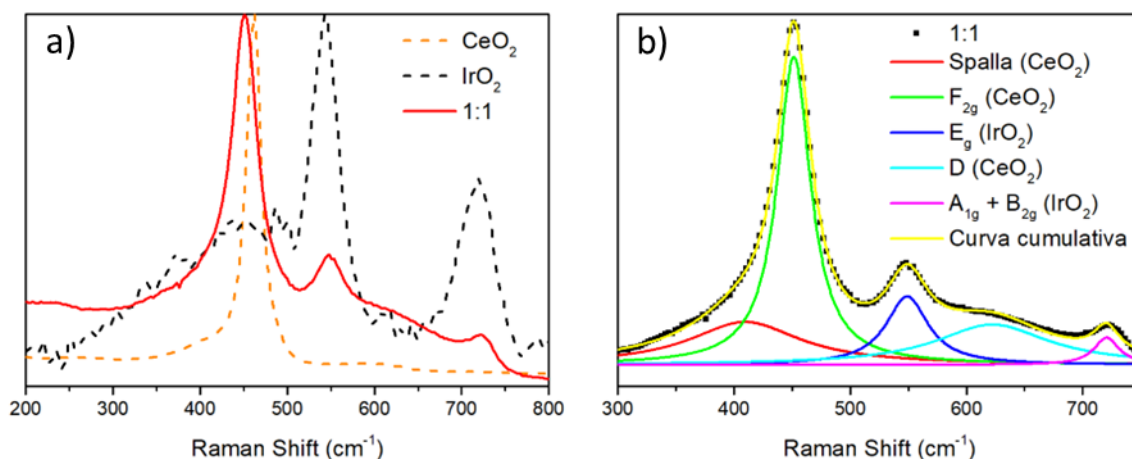
Per poter vedere se si sia effettivamente formato dell'iridio metallico oppure in forma di ossido e, in caso, vedere la loro morfologia, i campioni 1:1 e 1:2 sono stati analizzati al TEM. In **Figura 24a-b** si può notare come il campione 1:1 abbia chiaramente nanoparticelle di dimensioni estremamente ridotte assieme ad altre nanoparticelle di circa 10 nm, la dimensione di queste ultime corrisponde a quella della ceria commerciale usata ed anche alle dimensioni dei cristalliti ottenuti via XRD. Per questa ragione si presume che queste ultime siano appunto particelle di ceria. Il campione 1:2 non presenta le particelle più piccole suggerendo che non si sia formato iridio/iridio ossido in quantità apprezzabile. Per una indicazione più sicura sulla natura delle nanoparticelle più piccole è stata effettuata un'analisi all'HRTEM sul campione 1:1, dove sono state raccolte immagini STEM e mappe EDX. In **Figura 24c-d** è riportata la misura in esame, in cui è stata evidenziata una correlazione tra le piccole particelle in questione ed il segnale dell'iridio. Da questa analisi non è possibile discernere iridio e iridio ossido perché la ceria presente produce un segnale dell'ossigeno. Date le dimensioni dell'iridio viste in queste immagini non è inusuale la mancanza dei riflessi XRD, dato che secondo la

Scherrer il riflesso 111 dell'iridio metallico dovrebbe avere almeno un larghezza a metà altezza pari a  $4^\circ$  se i cristalliti avessero dimensione approssimative pari a 2 nm.



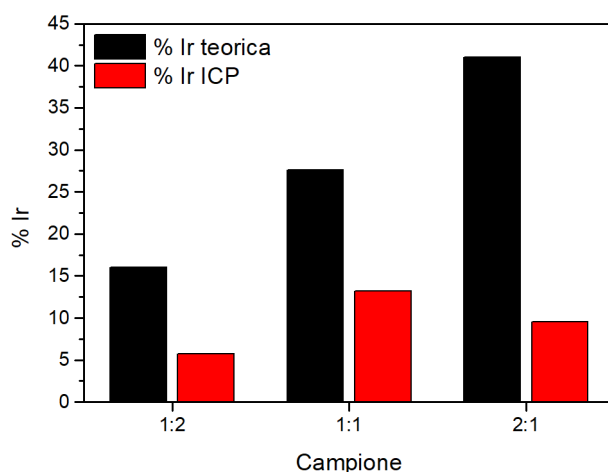
**Figura 24** a) Immagini TEM del materiale 1:1 e b) 2:1, c) immagine STEM e d) relative mappe EDX del materiale 1:1

Per avere informazioni strutturali il campione 1:1 è stato analizzato con spettroscopia Raman. Lo spettro mostrato in **Figura 25a** presenta il picco  $F_{2g}$  della ceria a  $451\text{ cm}^{-1}$ , il picco  $E_g$   $548\text{ cm}^{-1}$  e la somma dei due modi  $A_{1g}$  e  $B_{2g}$  a  $722\text{ cm}^{-1}$  dell'iridio ossido, quest'ultimo si può formare per l'ossidazione di nanoparticelle di iridio metallico all'aria<sup>31</sup>. L'allargamento della banda  $F_{2g}$  della ceria si suppone sia dovuto alla presenza di difetti nella ceria, formati durante la sintesi per una sua parziale riduzione con perdita di ossigeno. Questi difetti producono anche la banda D che si vede tra i due picchi dell'iridio ossido e la coda attorno a  $400\text{ cm}^{-1}$ <sup>32</sup>.



**Figura 25** Spettro Raman del campione 1:1 (a). Fit dei picchi nella zona tra 300 e 750  $\text{cm}^{-1}$  con 5 funzioni lorentziane, dopo aver sottratto una retta come baseline, in giallo la somma dei 5 fit (b).

In **Figura 26** vengono riportate le percentuali di iridio calcolate considerando che la reazione abbia resa 100% e vada a formare  $\text{IrO}_2$  e i risultati ottenuti con l'analisi ICP-MS. Anche se il recupero dell'iridio non fosse completo per la difficoltà di dissoluzione di quest'ultimo,<sup>25</sup> si assume sia uguale per i tre diversi campioni. Data questa considerazione, si può vedere che la quantità di iridio ottenuto nel catalizzatore non rispecchia la quantità di precursore utilizzato, ritrovando che il campione 2:1 ha meno Ir del campione 1:1. Il materiale 3:1 non è stato analizzato con ICP perché l'attività ritrovata per questo campione era decisamente bassa.



**Figura 26** Percentuali di iridio nel materiale calcolato teoricamente (barra nera) e misurato con ICP-MS (barra rossa) dei campioni 1:2, 1:1 e 2:1



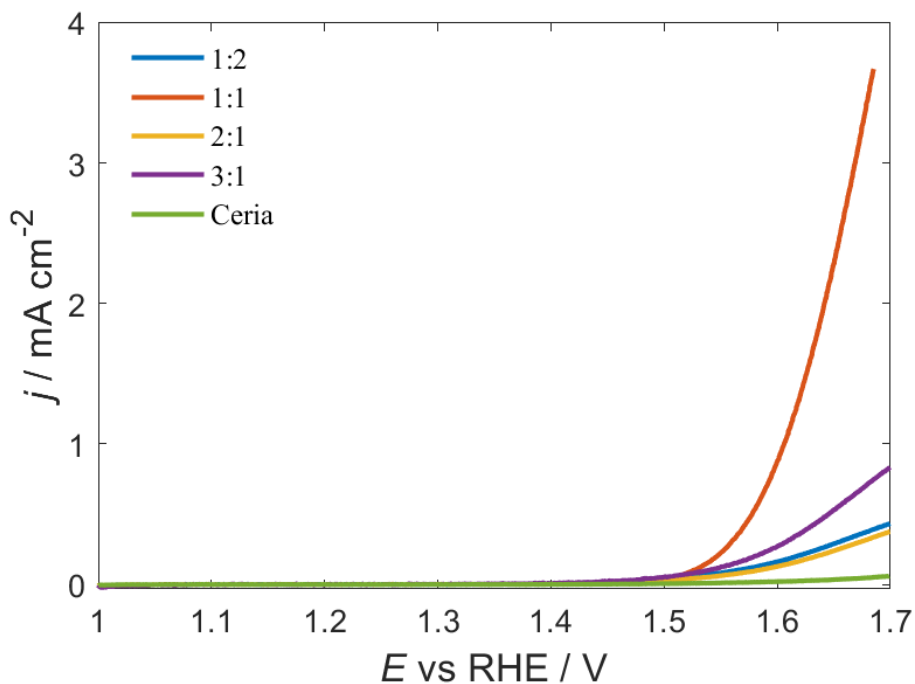
#### 4.1.2. Risultati elettrochimici

I catalizzatori ottenuti sono stati valutati usando un elettrodo RDE, il carico usato è  $50 \mu\text{g cm}^{-2}$ , come massa complessiva del materiale, questo viene depositato con dropcasting come descritto nel paragrafo 3.4.6.1. Per misurare l'attività dei catalizzatori è stata fatta una serie di ciclovoltammetrie a  $20 \text{ mV s}^{-1}$  da cui è stata estrapolata l'ultima scansione anodica per confrontare le attività, mostrate in **Figura 27**. La stabilità viene valutata con una misura cronopotenziometrica a  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ . Successivamente viene eseguita un'altra serie di ciclovoltammetrie nelle stesse condizioni della prima, ma le scansioni ottenute da queste risultavano uguali a quella del carbone vetroso spoglio, perciò non vengono riportate. La ragione verrà meglio chiarita in seguito. I risultati riportati in **Tabella 3** mostrano che il materiale 1:1 ha l'attività più alta tra questi catalizzatori e che non si ritrova una connessione tra l'attività ed il rapporto tra iridio acetilacetionato e ceria usato nella sintesi.

**Tabella 3** Descrittori dell'attività dei catalizzatori ottenuti dalle sintesi con diversi rapporti di precursore, ottenuti con RDE con carico complessivo  $50 \mu\text{g cm}^{-2}$

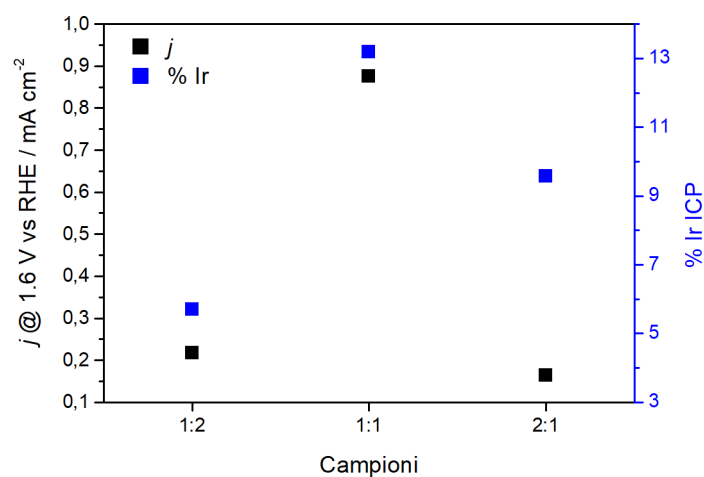
	$j^a$ $\text{mA cm}^{-2}$	Incl. Tafel $\text{mV dec}^{-1}$
<b>1:2</b>	0.217	170
<b>1:1</b>	0.875	82
<b>2:1</b>	0.163	172
<b>3:1</b>	0.258	133

<sup>a</sup> 1.6 V vs RHE



**Figura 27** Scansioni lineari anodiche misurate a  $20 \text{ mV s}^{-1}$  dei materiali 1:2, 1:1, 2:1 e 3:1 e di un deposito di ceria

Però confrontando l'attività ottenuta con i catalizzatori e la quantità di iridio ritrovata con l'ICP in essi (**Figura 28**), si ritrova una connessione migliore tra le due che, anche se non è una relazione lineare, mostra che i catalizzatori con più iridio risultano essere quelli più attivi. Questo risultato è dovuto alla preparazione dell'elettrodo, in cui il materiale catalizzatore è stato depositato sulla superficie basandosi sul carico complessivo, comprendente sia ceria sia iridio; perciò, le differenze di attività ritrovate sono principalmente effetti di massa, almeno per i 3 campioni di cui si dispone dell'ICP-MS.



**Figura 28** Attività catalitica (nero) e percentuale di iridio ritrovata al ICP (blu) per i campioni 1:2, 1:1 e 2:1

#### 4.2. Sintesi Ir(acac)<sub>3</sub>:CeO<sub>2</sub>:Vulcan

Alla luce dei risultati non soddisfacenti in termini di attività uniti alla bassa quantità di iridio depositato sulla ceria è stato deciso di provare ad aggiungere il Vulcan, un supporto carbonioso a media area superficiale, che fornirà anche al materiale un alta conduttività. In questa serie di sintesi si analizzerà l'effetto che la temperatura ha nella sintesi di questi materiali utilizzando il rapporto iridio acetilacetato-ceria che ha dato i migliori risultati per la sintesi precedente (1:1). È stato seguito il protocollo di sintesi descritto nel paragrafo 3.3.2 secondo cui sono stati prodotti i campioni con Vulcan, ceria e iridio acetilacetato utilizzando diverse temperature di sintesi. Questi verranno di seguito chiamati:

- VLTVLC sintesi a 205°C
- LTVLC sintesi a 245°C
- VLC sintesi a 280°C
- HTVLC sintesi a 330°C

Nel campione VLTVLC ottenuto dalla sintesi a minore temperatura si può vedere della polvere gialla mescolata nel Vulcan (**Figura 29**), si suppone che questa sia iridio acetilacetato residuo, questo campione è stato quindi lavato con multipli lavaggi con decantazione di acetone, fino a che il solvente non fosse incolore.



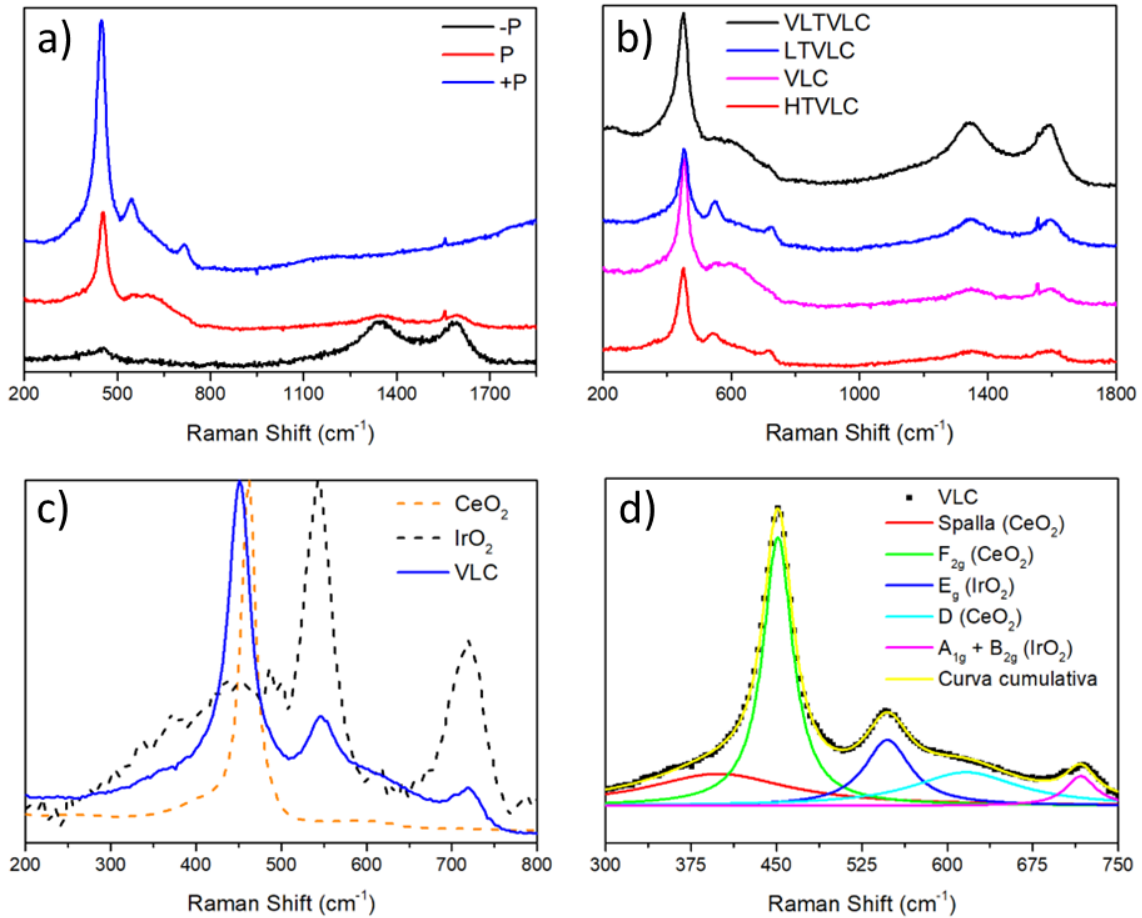
**Figura 29** Particolare della polvere gialla del precursore visibile nel prodotto di colore grigiastro ottenuto dalla sintesi VLTVLC (205°C)

Inoltre per studiare come la presenza del Vulcan influisca sull'attività è stato formulato un catalizzatore mescolando il materiale 1:1 con Vulcan. I due sono stati mescolati con un rapporto di massa 1:1 nella provetta in cui viene preparato l'inchiostro. Questo campione verrà chiamato MIX. Ci aspettiamo che questo abbia un'attività simile al VLC nel caso in cui questa non sia dovuta ad una

differenza nella struttura del catalizzatore sintetizzato, ma solamente alla presenza del Vulcan ovvero, alla sola maggiore area superficiale che dovrebbe favorire una migliore dispersione e una superiore conduttività utili a favorire la conduzione elettronico.

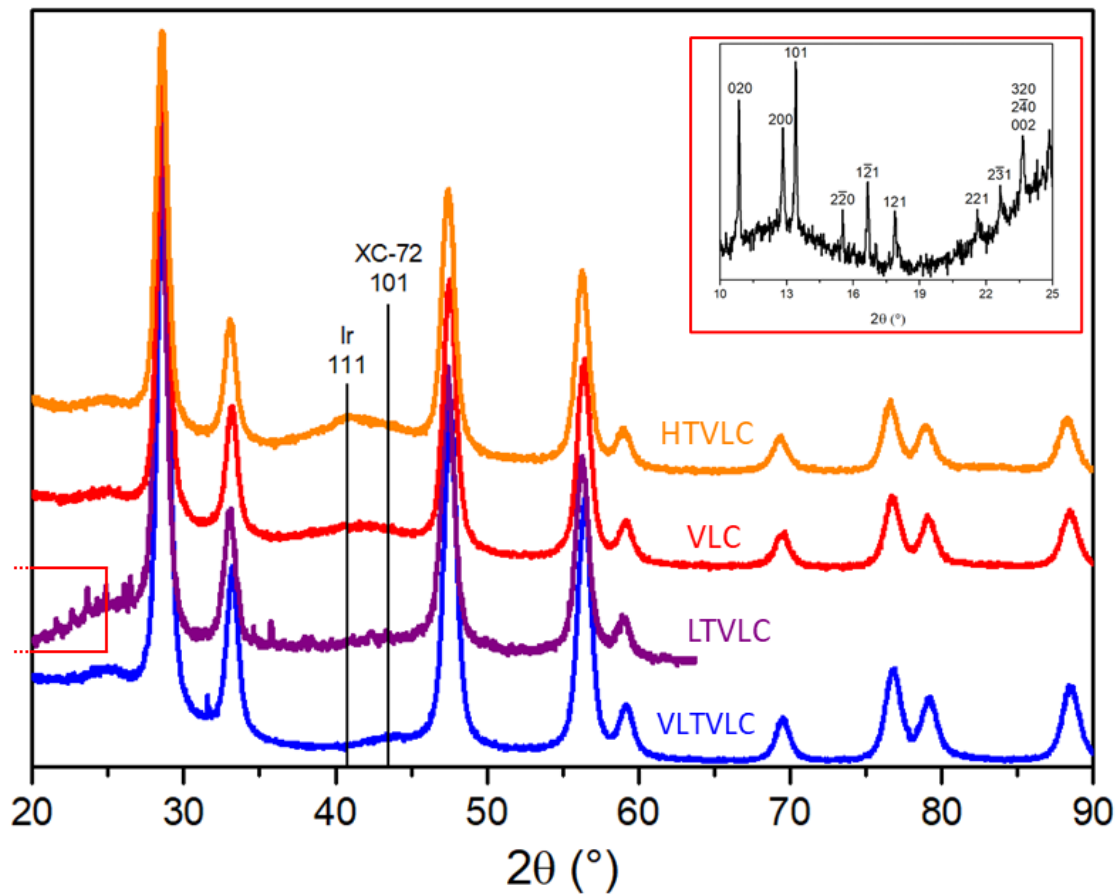
#### 4.2.1. **Analisi chimico-fisiche**

Andando ad analizzare i campioni con la spettroscopia Raman si ottengono gli spettri mostrati in **Figura 30**, si possono vedere il modo  $F_{2g}$  della ceria a  $448\text{ cm}^{-1}$ , quelli dell'iridio ossido ovvero il  $E_g$  a  $546\text{ cm}^{-1}$  e la somma dei modi  $A_{1g}$  e  $B_{2g}$  a  $717\text{ cm}^{-1}$ , questi picchi sono uguali allo spettro del materiale 1:1 di **Figura 25**, ma in questo materiale si possono osservare anche due bande del Vulcan a  $1348\text{ cm}^{-1}$  e  $1592\text{ cm}^{-1}$ . In questi campioni è sorto un problema: le intensità dei picchi sono dipendenti da come viene depositato il campione da esaminare sul vetrino di supporto, se durante la deposizione sul vetrino la polvere viene pressata con una forza maggiore si vedono solo i picchi dei due ossidi, se non si pressa vengono rilevati soltanto i picchi del carbone e, se si pressa a pressioni intermedie si vedono il picco  $F_{2g}$  e la banda D della ceria, i picchi del carbone e nessun picco dell'iridio ossido. Questo risultato si può razionalizzare riflettendo sulla penetrazione del laser, perché pressando di più il campione questo ha uno spessore minore, avendo quindi una maggiore concentrazione volumetrica dei metalli e meno spazi vuoti. Considerando questa problematica gli spettri riportati in **Figura 30b**, di tutti i materiali sintetizzati, non possono essere comparati direttamente, in quanto non si può escludere che le differenze tra i campioni non siano semplicemente dovute ai modi in cui il campione viene preparato.



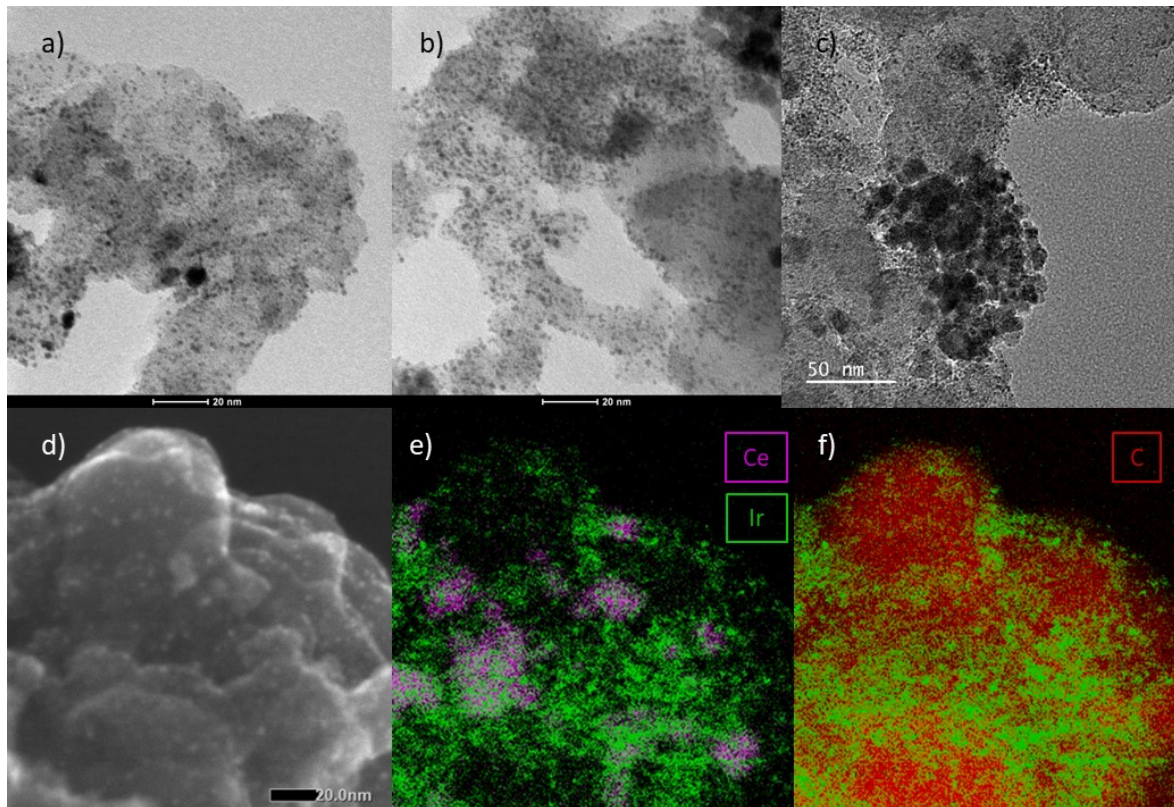
**Figura 30** Spettro Raman a) del campione VLC con tre deposizioni sul vetrino diverse e b) dei campioni VLTVLC, LTVLC, VLC e HTVLC. c) Particolare dello spettro Raman del campione VLC tra 200 e 800  $\text{cm}^{-1}$  e d) deconvoluzione dei picchi di quest'ultimo

Dall'analisi XRD (**Figura 31**) si individuano chiaramente i riflessi dovuti al carbone e quelli della ceria, si nota inoltre che il riflesso 111 dell'iridio aumenta di intensità con l'aumentare della temperatura, partendo dal non essere presente nei campioni VLTVLC e LTVLC fino ad essere un riflesso basso e largo in HTVLC, le particelle sintetizzate sono in ogni caso estremamente piccole, basandosi sulla larghezza del picco. Nel diffrattogramma del campione LTVLC si possono vedere i riflessi del  $\text{Ir}(\text{acac})_3$  da questo si conclude che anche questo campione conteneva ancora del precursore. Mentre nel campione VLTVLC si poteva osservare anche ad occhio nudo l'iridio acetilacetato non reagito, che per tale ragione è stato lavato con acetone e quindi nel diffrattogramma non produce i riflessi di  $\text{Ir}(\text{acac})_3$ .



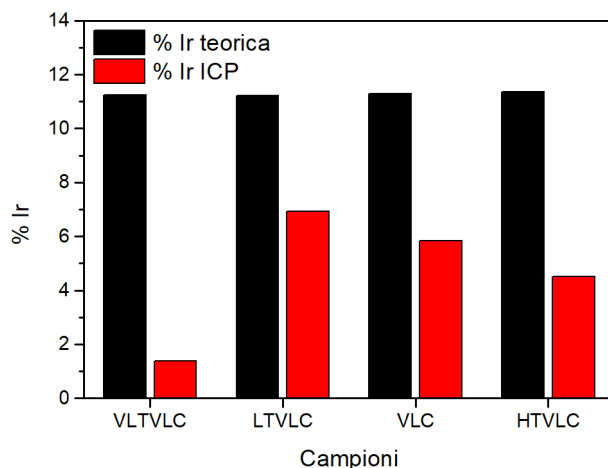
**Figura 31** Diffratogrammi XRD dei materiali HTVLC, VLC, LTVLC, e VLTVLC e come inserto uno zoom della zona tra  $10^\circ$  e  $25^\circ$  dove si possono vedere i riflessi di  $\text{Ir}(\text{acac})_3$  del campione LTVLC

Per controllare la morfologia dell'iridio prodotto sono stati analizzati con il TEM i campioni dove non è rimasto del precursore dopo la reazione, quindi il VLC e il HTVLC. Nella **Figura 32** si possono vedere nanoparticelle di dimensioni molto ridotte come nei campioni senza Vulcan, ma in questi campioni queste particelle sono disperse sulla superficie del carbone e non sulla ceria, le cui nanoparticelle formano cluster in zone confinate. Ciò significa che l'iridio non si riesce a disperdere in modo efficace sulla ceria. Una possibilità per risolvere questo problema è partire da un precursore di ceria e formarla in situ in contemporanea all'iridio/iridio ossido, come osservato per il platino in studi precedenti. Nelle immagini del campione HTVLC si possono vedere delle nanoparticelle molto simili a quelle del VLC, ciò significa che questa differenza di temperatura non ha alcun effetto sulle strutture prodotte, principalmente, non avendo coalescenza.



**Figura 32** a-b) Immagini TEM del campione HTVLC, c-d) immagini HRTEM del campione VLC e f) le sue mappe EDX dove si vede iridio (verde) sovrapposto a cerio (viola) e carbonio (rosso)

I risultati dell'analisi ICP sono riportati in **Figura 33** dove si è può vedere come il materiale che è stato sintetizzato a temperatura minore (VLTVLC) dopo il lavaggio in acetone abbia una quantità di iridio molto bassa, mentre il campione a 245°C (LTVLC) ha mostrato una quantità elevata di iridio perché parte di questo era sotto forma di iridio acetilacetato come visto dall'analisi XRD. I campioni VLC e HTVLC che mostrano una conversione completa ad iridio hanno una percentuale di iridio simile



**Figura 33** Percentuale di iridio calcolata teoricamente (barra nera) e misurata con ICP (barra rossa) dei campioni VLTVLC LTVLC VLC e HTVLC

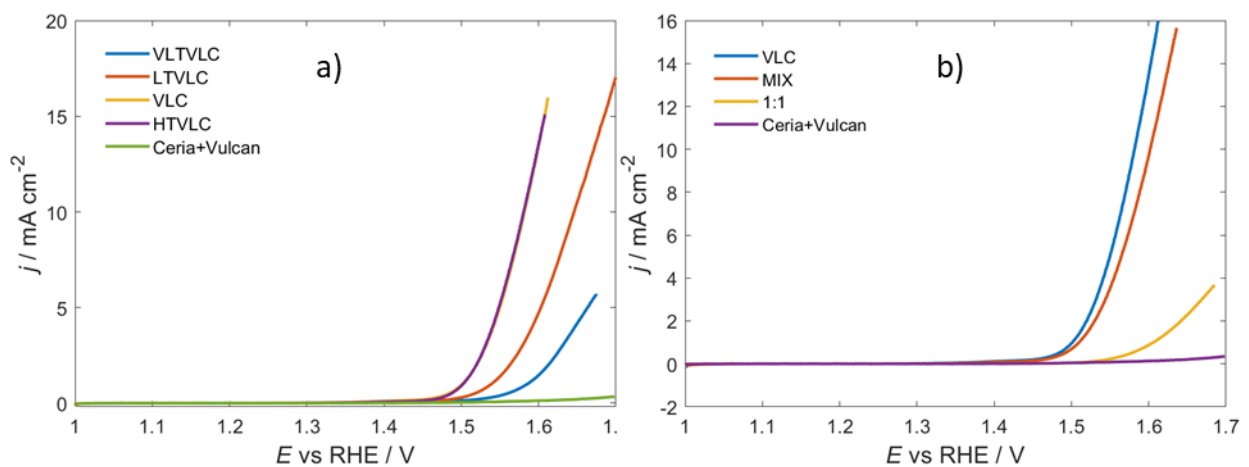
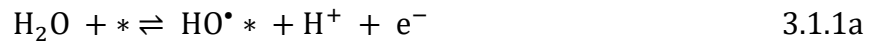
#### 4.2.2. Risultati elettrochimici

I materiali sintetizzati a diversa temperatura sono stati caratterizzati usando un setup RDE, con un carico di materiale non carbonioso (comprendente l'iridio formato e la ceria) pari a  $50 \mu\text{g cm}^{-2}$  che viene depositato con dropcasting su un elettrodo di carbone vetroso. In cella viene usato acido solforico 0.1 M come elettrolita e viene deareata con argon per mezz'ora. Le misure fatte sono una serie di ciclovoltammetrie a  $20 \text{ mV s}^{-1}$  compensate di cui è stata usata la scansione anodica dell'ultima per studiare l'attività catalitica, queste sono riportate in **Figura 34a**. In **Tabella 4** si possono vedere i risultati ottenuti, il materiale più attivo è risultato il HTVLC ma con differenza marginale rispetto al VLC, mostrando che una volta raggiunti i  $280^\circ\text{C}$  il materiale non può altro che degradarsi o sublimare. La serie VLTVLC-LTVLC-VLC ha mostrato un graduale aumento dell'attività, come si può vedere in **Figura 35**, ciò si spiega con la diversa percentuale di iridio nei catalizzatori ottenuti dalle differenti sintesi, un effetto di massa dovuto dalla incompleta conversione del precursore. Il materiale MIX (preparato mescolando Vulcan con il campione 1:1, con rapporto 3:2) viene confrontato con il materiale 1:1 e VLC, in **Figura 34b** viene riportato il risultato. Questo mostra che la presenza del materiale carbonioso aumenta l'attività. Questo risultato viene spiegato dalla maggiore conducibilità del Vulcan ed anche da una migliore copertura dell'elettrodo, associando questi risultati migliori alle caratteristiche del Vulcan e non a differenze nel materiale ottenuto dalla sintesi. Questo indica che una possibile strategia è di sintetizzare un materiale  $\text{IrO}_2$  su  $\text{CeO}_2$  ottimizzato e poi disperderlo su Vulcan per migliorarne l'attività/utilizzabilità.

La pendenza di Tafel calcolata per i campioni VLC, HTVLC e MIX, in cui la sintesi è stata completa, è approssimativamente  $60 \text{ mV/dec}$ , questo valore è stato riportato in precedenza per l'iridio



metallico,<sup>33</sup> se si propone il meccanismo in cui il gruppo idrossido (OH) che si lega al sito libero (\*) formando un intermedio (OH\*<sup>•</sup>) che poi evolve a dare la forma reattiva (OH\*), il valore della pendenza trovato corrisponde ad avere la reazione da OH\*<sup>•</sup> a OH\* come stadio lento del meccanismo.<sup>34</sup>

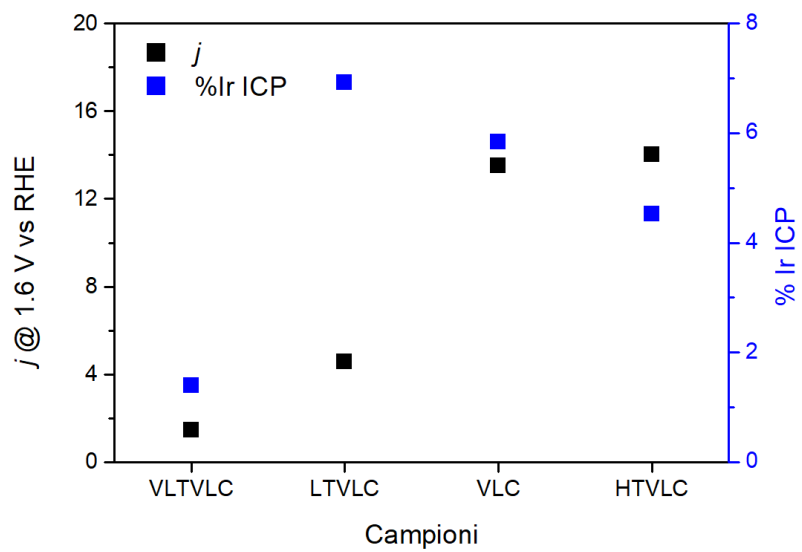


**Figura 34** Scansioni anodiche misurate a  $20 \text{ mV s}^{-1}$  a) dei materiali VLTVLC, LTVLC, VLC e HTVLC e b) quelle dei materiali VLC, MIX e 1:1

**Tabella 4** Valore degli indicatori di attività selezionati per i materiali VLTVLC, LTVLC, VLC, HTVLC, VLCaria e MIX

	$j^a$ $\text{mA cm}^{-2}$	$E^b$ V	Incl. Tafel $\text{mV dec}^{-1}$
<b>VLTVLC</b>	1.44	>1.7	88
<b>LTVLC</b>	4.56	1.65	74
<b>VLC</b>	13.5	1.58	62
<b>HTVLC</b>	14.0	1.58	54
<b>MIX</b>	9.83	1.60	61

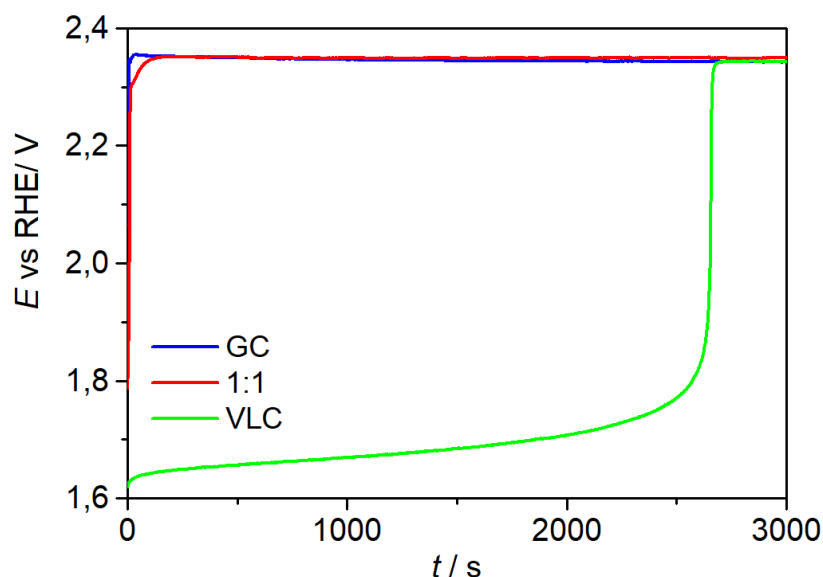
<sup>a</sup> 1.6 V vs RHE, <sup>b</sup>  $10 \text{ mA cm}^{-2}$



**Figura 35** Densità di corrente a 1.6 V e percentuale di iridio riscontrata al ICP per i materiali VLTVLC, LTVLC, VLC e HTVLC

### 4.3. Stabilità RDE

Nei paragrafi 4.1 e 4.2 sono stati discussi i materiali e la loro attività catalitica, ora verranno presentati i risultati delle prove di stabilità ottenuti per questi catalizzatori. Va sottolineato che il comportamento di questi catalizzatori durante la cronopotenziometria misurata a  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ , riportato in **Figura 36**, comporta una perdita di attività troppo repentina, risultato questo alquanto inaspettato. Nei materiali senza vulcan (1:2, 1:1, 2:1, 3:1, 1:2Aria) il potenziale sale in qualche secondo fino a 2.35 V, dove va a plateau, nelle formulazioni contenenti vulcan (VLTVLC, LTVLC, VLC, HTVLC, VLCaria), crescono fino a 1.9 V, il tempo per raggiungere questo potenziale sembra essere legato all'attività del materiale e spazia da qualche secondo per i VLTVLC fino a più di duemila secondi per HTVLC e VLC. Una volta raggiunto 1.9 V, il potenziale sale in qualche secondo fino a 2.35 V formando uno stretto flesso. La stabilità osservata da queste prove sembrerebbe molto bassa, ma questo non è dovuto solamente ai catalizzatori, inoltre tutti i materiali tendono a raggiungere lo stesso valore di 2.35 V.

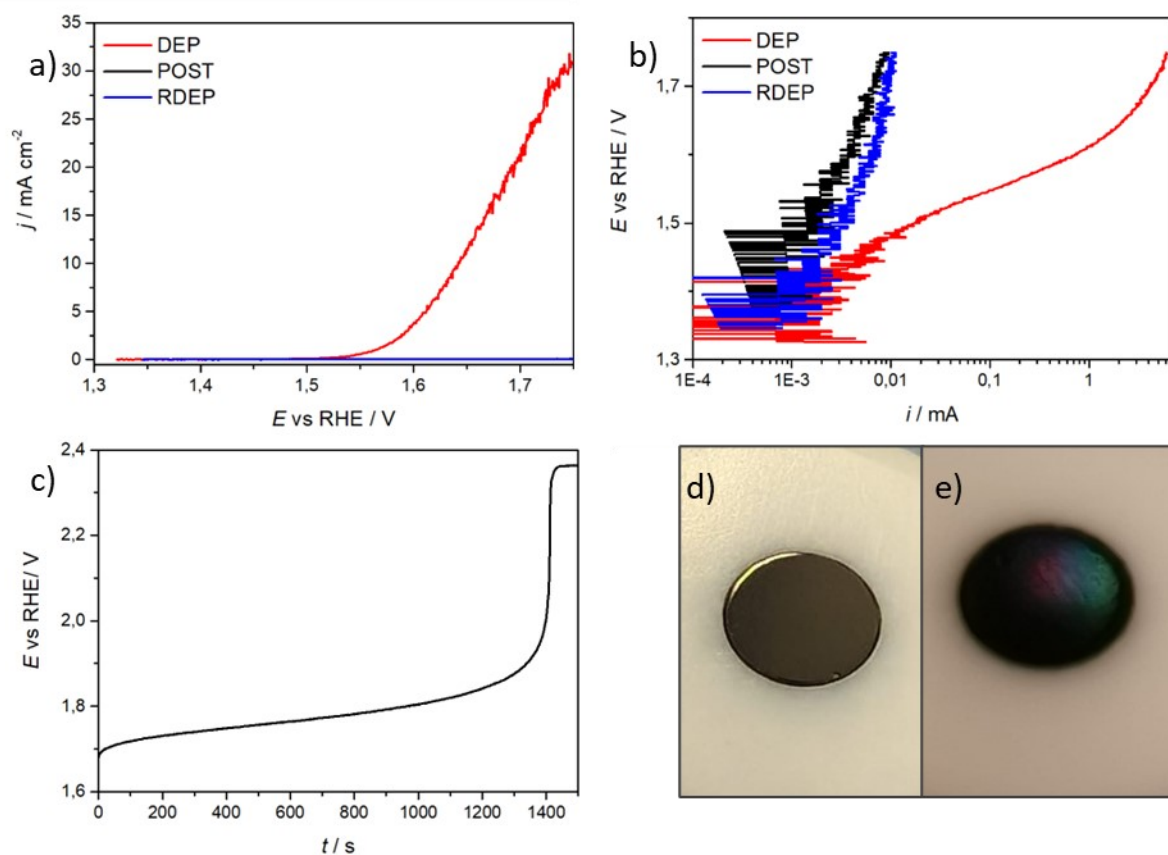


**Figura 36** Cronopotenziometrie ottenute da VLC, 1:1 e GC

### 4.4. Passivazione GCE

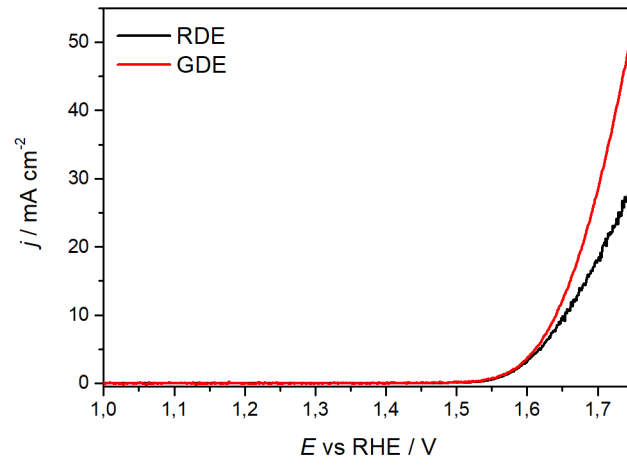
Considerata la poca riproducibilità delle misure di attività, specialmente per i materiali senza Vulcan, e il particolare comportamento durante la cronoamperometria è stata ipotizzato che il carbone vetroso stesso potesse avere problemi di stabilità a questi potenziali. È stato quindi fatto uno studio per provare la passivazione del carbone vetroso. Prima, si è depositato tramite drop-casting sull'elettrodo di carbone vetroso  $\text{IrO}_2$  commerciale con un carico di  $200 \mu\text{g cm}^{-2}$ , quindi è stata fatta una scansione lineare a  $2 \text{ mV s}^{-1}$  (**Figura 37a,b-DEP**). In questa scansione la corrente raggiunge  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  a 1.64

V. Questa misura viene seguita da una cronopotenziometria a  $10 \text{ mA cm}^2$ , riportata in **Figura 37c**, in cui il materiale mostra lo stesso comportamento visto nel paragrafo 4.3 ovvero un aumento di potenziale fino a raggiungere approssimativamente  $1.9 \text{ V}$  in  $1400$  secondi circa e poi forma un flesso andando a plateau a  $2.36 \text{ V}$ . La cronopotenziometria viene quindi fermata dopo un centinaio di secondi a valori costanti a plateau. Alla fine della cronopotenziometria si osserva la comparsa di iridescenza sulla superficie dell'elettrodo in carbonio vetroso (come per effetto di interferenza di film sottile) dovuta verosimilmente all'ossidazione dell'elettrodo stesso **Figura 37b**.<sup>35</sup> In seguito, è stata effettuata una seconda scansione, con gli stessi parametri della prima (**Figura 37a,b-POST**), e da questa misura si vede che non c'è alcuna attività residua. Questo è in linea con quanto ottenuto fino ad ora. Per confermare che questo sia dovuto dalla passivazione del carbone vetroso, e non semplicemente al distacco o dissoluzione del catalizzatore, è stato ridepositato l'iridio commerciale sull'elettrodo usato, ed è stata acquisita una nuova scansione lineare con gli stessi parametri e condizioni utilizzate in precedenza (**Figura 37a,b-RDEP**). Anche in questo caso si ottiene un'attività nulla, anche se inizialmente questo materiale aveva mostrato una chiara attività. Questo fenomeno viene spiegato dalla formazione e crescita di un film ossidato sulla superficie del carbone vetroso che si forma ad elevati potenziali generati durante la cronopotenziometria e probabilmente catalizzato dalla presenza dell'Iridio ossido stesso. Questo strato è isolante e quindi impedisce il contatto elettronico tra catalizzatore ed elettrodo<sup>36</sup>. La velocità con cui l'elettrodo si passiva sembra essere legata al carico di catalizzatore sull'elettrodo in quanto un carico maggiore copre meglio l'elettrodo permettendo, da una parte di esporre meno superficie del carbone vetroso e dall'altra di avere dei potenziali meno ossidanti sull'elettrodo. Così facendo il catalizzatore avrebbe maggiore superficie attiva, aumentando l'attività verso l'OER e, di conseguenza, diminuendo il potenziale/sovratensione necessaria per innescare il processo.



**Figura 37** a) LSV misurata a  $2 \text{ mV s}^{-1}$  di  $\text{IrO}_2$  commerciale appena depositato (DEP), dopo la cronopotenziometria (POST) e dopo aver rideposto lo stesso materiale sul RDE non lucidato (RDEP), b) tafel plot ottenuto da questa misura per meglio apprezzare la somiglianza tra POST e RDEP c) grafico potenziale contro tempo ottenuto dalla cronopotenziometria misurata a  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ . d) L'elettrodo prima della potenziometria ed e) dopo di essa.

Considerata questa problematica legata al carbone vetroso, si è valutato inadatto il carbone vetroso come supporto elettrodo per la caratterizzazione elettrochimica, si è quindi optato, per le successive misure, il setup GDE. Il confronto tra GDE e RDE è stato fatto con un materiale descritto nel paragrafo 4.6. Per entrambi i setup viene depositato un carico di  $200 \mu\text{g cm}^{-2}$ , per dropcasting sul RDE e filtrazione sul carbon paper per il GDE. Il confronto viene fatto con una scansione lineare a  $2 \text{ mV s}^{-1}$ , riportato in **Figura 38**, mostrando una densità di corrente equivalente a basse correnti, ma quando queste sono più alte il GDE ha una maggiore attività, perché su quest'ultimo si hanno meno problemi legati all'accumulo dell'ossigeno prodotto. Infatti, al GDE, a differenza di ciò che accade nel RDE, il gas non si accumula a formare bolle. La presenza di gas all'elettrodo è ben visibile in **Figura 38** per l'elettrodo RDE in quanto il segnale della corrente appare rumoroso.



**Figura 38** LSV misurate a  $2 \text{ mV s}^{-1}$  in GDE e in RDE con un deposito di  $200 \mu\text{g}_{\text{Ir}} \text{ cm}^{-2}$  del campione 2:3CL

#### 4.5. Confronto sintesi Atmosfera inerte-Aria

La specie di iridio discussa in letteratura per la sua stabilità in elettrolizzatori PEM è il suo ossido e con le sintesi mostrate fino a questo punto, in assenza di prove conclusive a favore della presenza di una sola delle due specie, si suppone che in azoto la specie di iridio formata sia in uno stato ridotto. Quindi, per ottenere uno stato più ossidato del materiale, si è provato un ambiente più ossidante, ovvero l'aria, usando ancora iridio acetilacetato come precursore. Questi materiali sono stati ottenuti seguendo la procedura di sintesi descritta in dettaglio nel paragrafo 3.3.3. Al contrario delle sintesi in azoto dove l'iridio acetilacetato sublimava e poi ricristallizzava nella zona fredda del tubo (fuori dal forno), nel caso delle sintesi in aria si produce uno specchio di iridio sulla superficie interna della provetta producendo anche piccoli foglietti attaccati alla superficie di quarzo, questo viene attribuito ad una maggiore degradazione del legante del precursore. Quindi, anche se l'ambiente è più ossidante in queste sintesi, non ci si aspetta di trovare una maggiore quantità di iridio ossido.

Per maggiore chiarezza tali campioni verranno denominati:

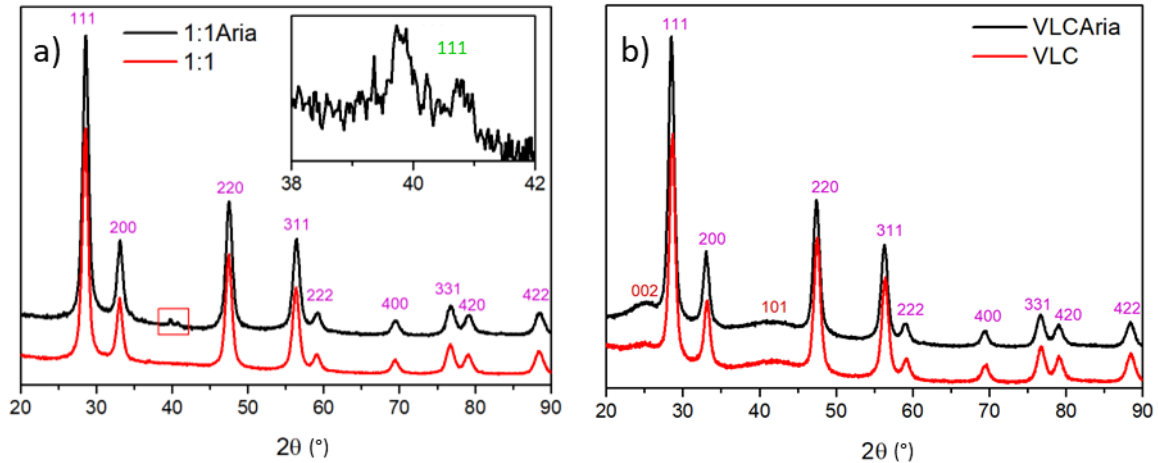
- 1:1Aria
- VLCAria

Questi materiali verranno confrontati con le loro controparti sintetizzate in azoto 1:1 e VLC.

##### 4.5.1. Analisi chimico fisiche

I campioni sintetizzati in aria sono stati caratterizzati effettuando analisi XRD, TEM e Raman, in questi materiali sono state ritrovate prove della presenza di iridio metallico anche considerando quanto detto nel paragrafo precedente.

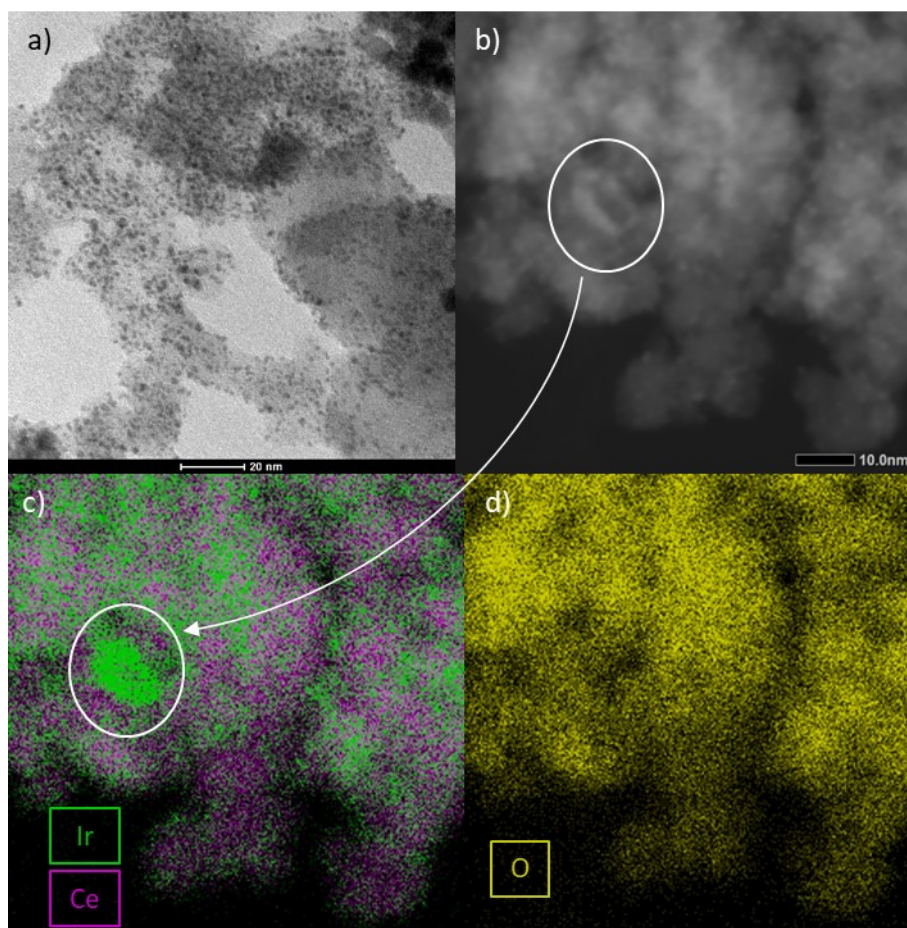
È stata eseguita un'analisi al diffrattometro XRD dei campioni 1:1Aria e VLCAria per vedere differenze tra questi e i materiali sintetizzati in azoto. Nei diffrattogrammi riportati in **Figura 39** il campione 1:1Aria mostra un piccolo riflesso circa a  $40^\circ$ , che può venire attribuito ai piani 111 di Ir. Questo dimostra che una piccola quantità di iridio in nanoparticelle di dimensioni apprezzabili è presente nel campione, a differenza di tutte le sintesi in azoto presentate in precedenza. La ceria non mostra variazioni rispetto ai valori ottenuti per la ceria commerciale per entrambi i campioni. Inoltre, nel campione con il VLCAria si possono vedere chiaramente i due riflessi a  $25^\circ$  e  $43^\circ$  dovuti al Vulcan.



**Figura 39** Diffrattogrammi XRD del 1:1Aria a) e VLC Aria b) , sono segnati gli indici di Miller dei riflessi della ceria (viola), del Vulcan (rosso) e di Ir (verde)

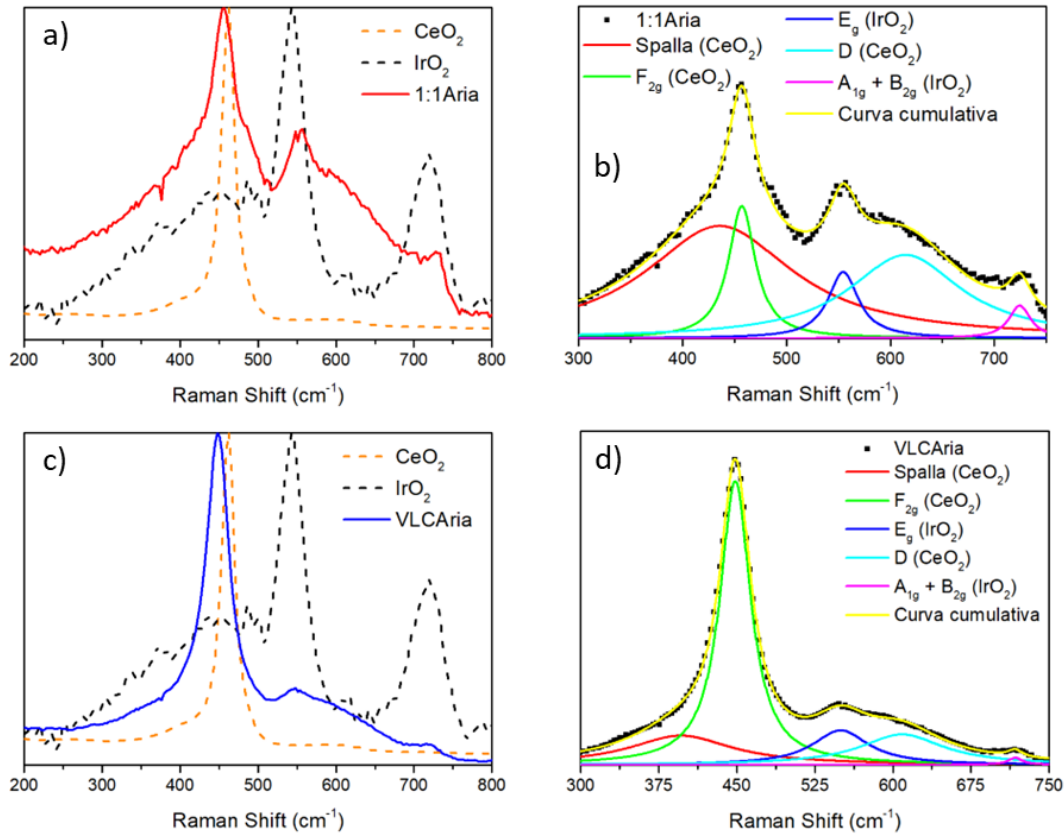
I due campioni sono stati analizzati al TEM ed il campione 1:1Aria è stato analizzato con HRTEM per avere prove della forma in cui si trova l'iridio in questo materiale. Le immagini ottenute sono riportate in **Figura 40**. Il campione VLC Aria non mostra particolari differenze dal campione VLC, dato che si vedono le stesse piccole nanoparticelle sulla superficie del Vulcan, verosimilmente di Ir metallico. Il campione 1:1Aria presenta un frammento di forma ellissoidale (cerchiato in **Figura 40b** e c) di una decina di nanometri che da analisi EDX risulta essere compatibile con l'iridio metallico dato che, nella stessa zona, si ritrova un minimo nel segnale dell'ossigeno.





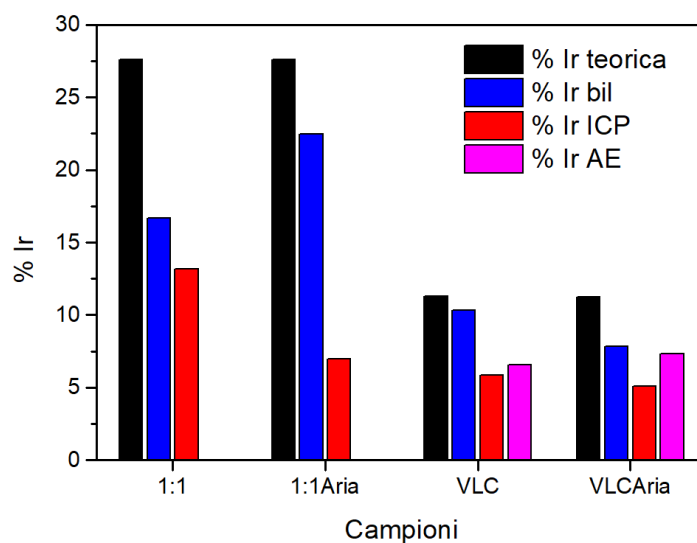
**Figura 40** a) Immagine TEM del campione VLC Aria. b) Immagine STEM del campione 1:1Aria e c-d) mappe EDX di quest'ultimo

I due materiali sono stati analizzati con spettroscopia Raman. In entrambi gli spettri riportati in **Figura 41** si possono vedere sia il picco  $F_{2g}$  della ceria a  $456$  e  $448\text{ cm}^{-1}$  sia quelli dell'ossido di iridio  $E_g$  a  $554$  e  $548\text{ cm}^{-1}$  e la somma di  $B_{2g}$  e  $A_{1g}$  a  $719$  e  $728\text{ cm}^{-1}$ . Questi ultimi sono dovuti, come nei materiali riportati in precedenza, all'ossidazione delle nanoparticelle di iridio metallico. In entrambi gli spettri tra i due picchi dell'iridio ossido è presente la banda D dovuta ai difetti della ceria, questo è in linea con i risultati ottenuti con le sintesi in azoto, mostrando solo minime differenze.



**Figura 41** Spettri Raman dei materiali a) 1:1Aria e c) VLC Aria con b-d) le rispettive deconvoluzioni dei picchi

Sono state stimate le quantità di iridio nei due materiali in modi diversi: calcolando la percentuale teorica con resa 100%, misurando la resa della reazione, con analisi ICP e con analisi elementare (misura per differenza) per i campioni con Vulcan (**Figura 42**). La resa reale della reazione è stata misurata pesando la provetta di reazione vuota (tara), dopo averci aggiunto i precursori e dopo la sintesi. La stima dall'analisi elementare è stata fatta a partire dalla quantità di carbonio per ottenere la massa in Vulcan e poi, considerando il rapporto ceria:Vulcan invariato, si stima la quantità restante di materiale, la quale si suppone sia  $\text{IrO}_2$ . Si vede come per il campione 1:1Aria si ottenga un importante discostamento tra i due valori. Questo è dovuto a due fattori: il modo in cui è stata misurata la resa ed il modo con cui è stato mineralizzato il campione. La resa è stata misurata senza essere riusciti a recuperare tutto il materiale dalla provetta, in quanto sulle pareti di questa, durante la reazione del 1:1Aria, si forma uno specchio di iridio non recuperabile che ha influenzato la massa ma non la percentuale di iridio nel materiale. La mineralizzazione dei campioni si è rivelata adatta alla dissoluzione delle nanoparticelle di iridio più piccole, come quelle viste fino ad ora, però non per nanoparticelle di dimensioni maggiori identificabili in **Figura 40c**, nel campione 1:1Aria.

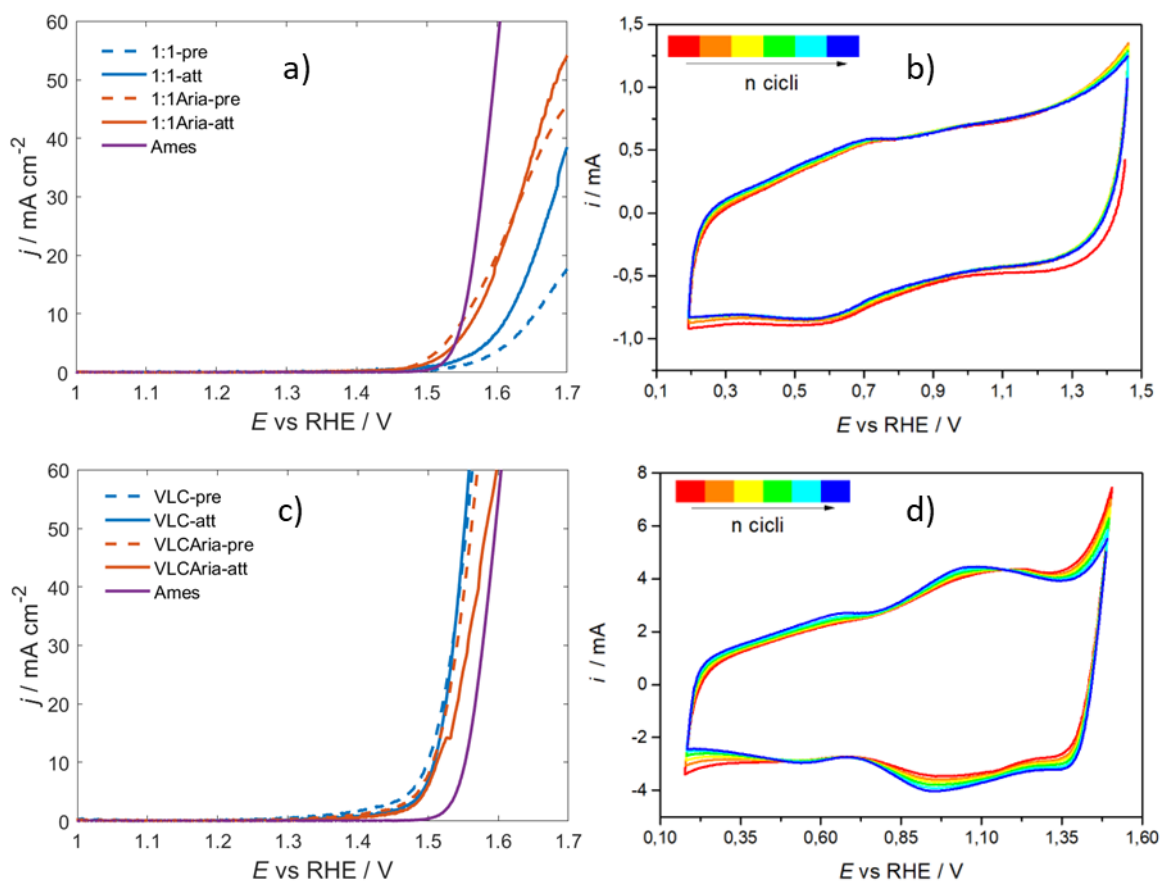


**Figura 42** Percentuale di Ir teorico, stimato con la resa in massa (% Ir bil) e stimato dall'analisi ICP dei campioni 1:1, 1:1Aria, VLC e VLCAria, per i campioni con VLC e VLCAria, è stata stimata anche con analisi elementare (% Ir AE).

#### 4.5.2. Risultati elettrochimici

I confronti di attività di questi viene fatto con setup GDE, il carico di catalizzatore usato è  $200 \mu\text{g}_{\text{Ir}} \text{cm}^{-2}$ , la quantità di iridio è stata ottenuta dalle misure ICP ed il catalizzatore è stato depositato con vacuum filtration. Le misure di attività vengono eseguite come LSV fino a  $1.7 \text{ V}$  a  $2 \text{ mV s}^{-1}$ , queste vengono eseguite con il materiale appena depositato, dopo una serie di 200 ciclovoltammetrie a  $300 \text{ mV s}^{-1}$  e dopo una cronopotenziometria di 3 ore a  $10 \text{ mA mg}^{-1}$ . Le condizioni per le ciclovoltammetrie sono state riprese dall'articolo,<sup>31</sup> queste rappresentano uno step di attivazione e permettono la formazione di uno strato di idrossido sulla superficie dell'iridio, mentre la cronopotenziometria rappresenta il test di stabilità. Il confronto dei materiali sintetizzati in aria e sintetizzati in azoto mostra che per la sintesi senza Vulcan la sintesi in aria ha ottenuto un'attività migliore mentre per la sintesi con il Vulcan il risultato ottenuto è l'opposto. Le ciclovoltammetrie in GDE non mostrano significative differenze tra i materiali sintetizzati in aria e quelli sintetizzati in azoto, tuttavia si sono differenze tra i materiali con e senza vulcan come si può vedere in **Figura 43b-d**. Più precisamente, nei materiali senza Vulcan (1:1 e 1:1Aria) si ottiene solamente una coppia di picchi ad  $E_{1/2} 0.63 \text{ V}$ , questa è dovuta al carbon paper; nei materiali contenenti vulcan (VLC e VLCAria) si osserva sia la coppia di picchi del materiale carbonioso (carbon paper e/o vulcan) a  $E_{1/2} 0.63 \text{ V}$  ed anche una coppia di picchi dell'iridio a  $E_{1/2} 1.02 \text{ V}$ , dovuta dalla coppia elettrochimica Ir(III)/Ir(IV)<sup>37</sup>. Per questi picchi si osserva un lieve aumento di intensità per quelli del Ir, in quanto la fase ossidata tende a formarsi ed accumularsi via via ad ogni ciclo<sup>38</sup>. I risultati ottenuti dalle misure di attività sono riportati in

**Tabella 5**, questi mostrano che il campione 1:1Aria possiede una maggiore attività rispetto al campione 1:1 mentre i due campioni con il Vulcan (VLC e VLCAria) hanno ottenuto risultati simili mostrando un piccolo vantaggio per il campione sintetizzato in azoto. La pendenza di Tafel ottenuta da questi campioni è simile ai risultati ottenuti con il set-up RDE, in particolare dai campioni VLC e VLCAria si ottiene approssimativamente 60 mV/dec uguali a quelli riportati nel capitolo 4.2.2, da questo risultato si deduce che, come prevedibile, il meccanismo della reazione non è correlato al set-up sperimentale. In **Figura 43a-c** sono riportate le scansioni lineari di questi materiali confrontate con un catalizzatore di IrO<sub>2</sub> commerciale (Ames), da queste si ottiene che i campioni 1:1 e 1:1Aria hanno un'attività inferiore al benchmark commerciale, mentre VLC e VLCAria hanno attività superiore, in particolare in questi si misura una densità di corrente rilevante a potenziale inferiori rispetto al benchmark. Inoltre si può vedere che in tutti i casi le misure di attività eseguite prima (pre) e dopo (att) le ciclovoltammetrie mostrano minime differenze, ciò implica che per questi campioni le ciclovoltammetrie di attivazione non hanno un effetto specifico. Le misure di attività dopo il test di stabilità (cronopotenziometria a 10 mA mg<sup>-1</sup>, 3 ore) riportano una perdita di attività non trascurabile per i materiali VLC, VLCAria e 1:1Aria, i quali inizialmente avevano una discreta attività, questo è prova di una stabilità non elevata per questi catalizzatori.



**Figura 43** a) LSV di attività misurate a  $2 \text{ mV s}^{-1}$  dei materiali 1:1, 1:1Aria e catalizzatore commerciale (Ames) e b) CV misurate a  $300 \text{ mV s}^{-1}$  del materiale 1:1Aria (6 cicli tra secondo e  $200^\circ$ ). c) LSV misurate a  $2 \text{ mV s}^{-1}$  dei materiali con il VLC, VLCAria e catalizzatore commerciale (Ames) e d) CV del materiale VLCAria misurata a  $300 \text{ mV s}^{-1}$  (6 cicli tra secondo e  $200^\circ$ )

**Tabella 5** Parametri dell'attività dei materiali prima (pre) e dopo (att) le ciclovoltammetrie effettuate per l'attivazione del catalizzatore, e dopo la cronopotenziometria (post)

	Pre			Att			Post		
	$j^a$ mA cm <sup>-2</sup>	$E^b$ V	Tafel mV dec <sup>-1</sup>	$j^a$ mA cm <sup>-2</sup>	$E^b$ V	Tafel mV dec <sup>-1</sup>	$j^a$ mA cm <sup>-2</sup>	$E^b$ V	Tafel mV dec <sup>-1</sup>
<b>Commerciale (Ames)</b>	58.62	1.55	46						
<b>1:1</b>	3.50	1.65	113	5.19	1.64	130	6.00	1.63	143
<b>1:1Aria</b>	20.38	1.56	74	19.25	1.57	85	11.71	1.59	105
<b>VLC</b>	113.01	1.50	79	128.06	1.51	58	58.83	1.52	89
<b>VLCAria</b>	87.31	1.51	73	75.10	1.51	59	46.54	1.53	83

<sup>a</sup> 1.6 V vs RHE, <sup>b</sup> 10 mA cm<sup>-2</sup>

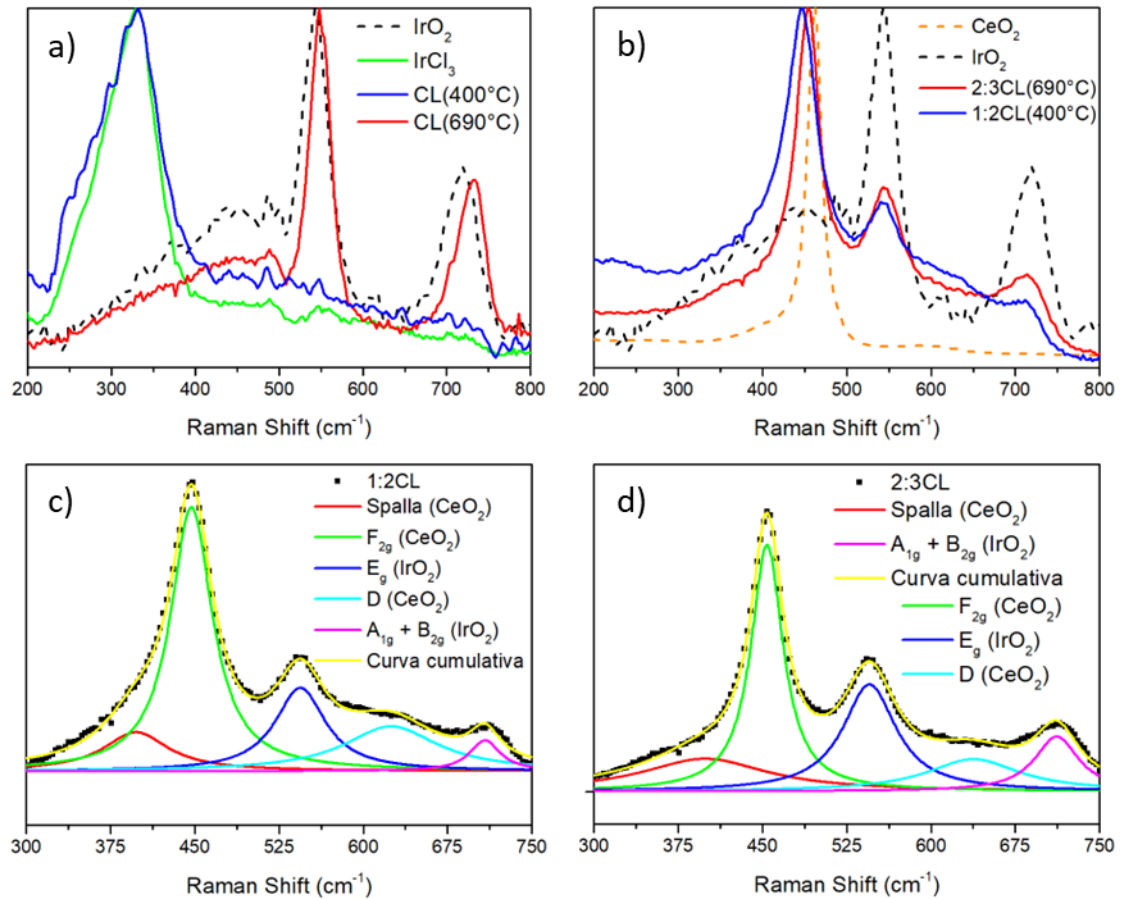
## 4.6. Sintesi CL

Avendo osservato una notevole sublimazione di precursore in tutte le sintesi fatte a partire da iridio acetilacetato e, di conseguenza, non riuscendo ad ottenere delle buone rese dalla sua degradazione, sono state fatte delle sintesi con un diverso precursore, l'iridio cloruro. I materiali vengono sintetizzati seguendo la sintesi descritta nel paragrafo 3.3.4 e vengono nominati 2:3CL, 1:2CL, in base al loro rapporto  $\text{IrCl}_3:\text{CeO}_2$ , e CL, in cui la sintesi viene fatta a partire solo da iridio cloruro.

### 4.6.1. Analisi chimico fisiche

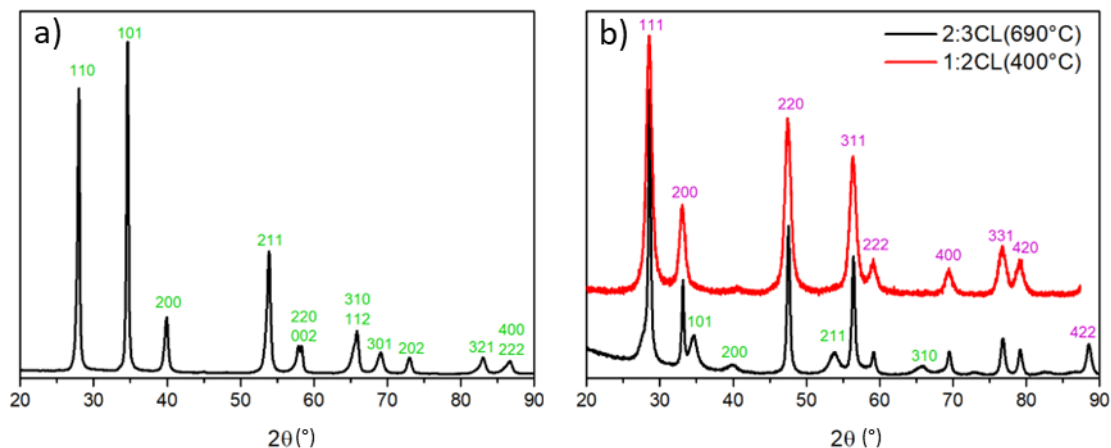
Il materiali sintetizzati a  $690^\circ\text{C}$  sono stati analizzati con XRD, Raman e TEM. La quantità di iridio è stata misurata con ICP, inoltre sono stati analizzati anche i materiali sintetizzati a  $400^\circ\text{C}$  con Raman e XRD.

È stata eseguita l'analisi Raman per studiare la struttura del materiale. Nello spettro del materiale CL sintetizzato a  $690^\circ\text{C}$  in **Figura 44a** si possono vedere i modi dell'iridio ossido e il modo  $\text{F}_{2g}$  della ceria mentre il modo dovuto dall'iridio cloruro a  $329\text{ cm}^{-1}$  non è presente indicando la completa reazione. Si può notare che dal materiale CL prodotto dalla sintesi condotta a  $400^\circ\text{C}$  si è ottenuto uno spettro equivalente a quello del  $\text{IrCl}_3$  dimostrando che tale temperatura in un atmosfera di aria non fosse adatta alla decomposizione del precursore. Andando a confrontare gli spettri dei campioni ottenuti dalle sintesi con la ceria (2:3CL- $690^\circ\text{C}$  e 1:2CL- $400^\circ\text{C}$ ) questi hanno spettri simili e nessuno dei due presenta il picco dell'iridio cloruro facendo pensare che la ceria abbia, in qualche modo, catalizzato la degradazione dell'iridio cloruro rendendola possibile anche a  $400^\circ\text{C}$ . I due spettri, però, hanno piccole differenze: uno shift dei picchi della ceria e la presenza della banda D della ceria tra i due picchi dell'iridio nel materiale sintetizzato a  $400^\circ\text{C}$ . Queste possono essere spiegate dalla dimensione della ceria e dalla presenza di difetti. La presenza di difetti nel campione 1:2CL può essere dovuta al fatto che la ceria dona dell'ossigeno nel catalizzare formando iridio ossido, mentre nella sintesi del 2:3CL la reazione è avvenuta direttamente tra l'ossigeno atmosferico e l'iridio cloruro.



**Figura 44** a) Spettri Raman dei materiali CL e b) dei materiali 1:2CL e 2:3CL. Deconvoluzione dei picchi di c) 1:2CL d) 2:3CL

I materiali sono stati analizzati con XRD per studiare le fasi cristalline presenti. Nel diffrattogramma del campione CL riportato in **Figura 45a** si vedono i riflessi dell'iridio ossido, questi sono stretti ed usando la formula di Scherrer si ritrovano le dimensioni dei cristalliti riportate in **Tabella 6**, queste sono maggiori per i piani 110 e 101, indicando una crescita maggiore lungo questi. Vengono riportate anche le intensità dei riflessi, queste seguono le intensità teoriche eccetto il riflesso 101 che ha un'intensità maggiore rispetto a quella attesa, indicando un'orientazione preferenziale del campione. Andando ad analizzare lo spettro del campione 2:3CL riportato in **Figura 45b** si può vedere come la ceria presenti coalescenza, dato che i suoi cristalliti sono passati approssimativamente da una dimensione di 9.5 nm ad una di 24.5 nm stimate con la Scherrer sul riflesso 200 e che l'iridio ossido ha formato cristalliti di 8 nm stimando con la Scherrer per il riflesso 101. Infine, l'XRD del materiale ottenuto a 400°C (1:2CL) oltre ai riflessi della ceria si vede un riflesso di bassa intensità a 40°, i riflessi della ceria sono più larghi rispetto al 2:3CL perché in questo caso non dà coalescenza. Calcolando con la formula di Scherrer la dimensione dei cristalliti si ottiene 9.5 nm che è uguale a quello della ceria commerciale.



**Figura 45** a) Diffratogrammi XRD del materiale CL e b) dei materiali 2:3CL e 1:2CL, segnati gli indici di Miller dei riflessi di IrO<sub>2</sub> (verde) e dei riflessi di CeO<sub>2</sub> (viola)

**Tabella 6** Intensità dei riflessi ritrovati nel diffratogramma del materiale CL, confrontata con l'intensità teorica

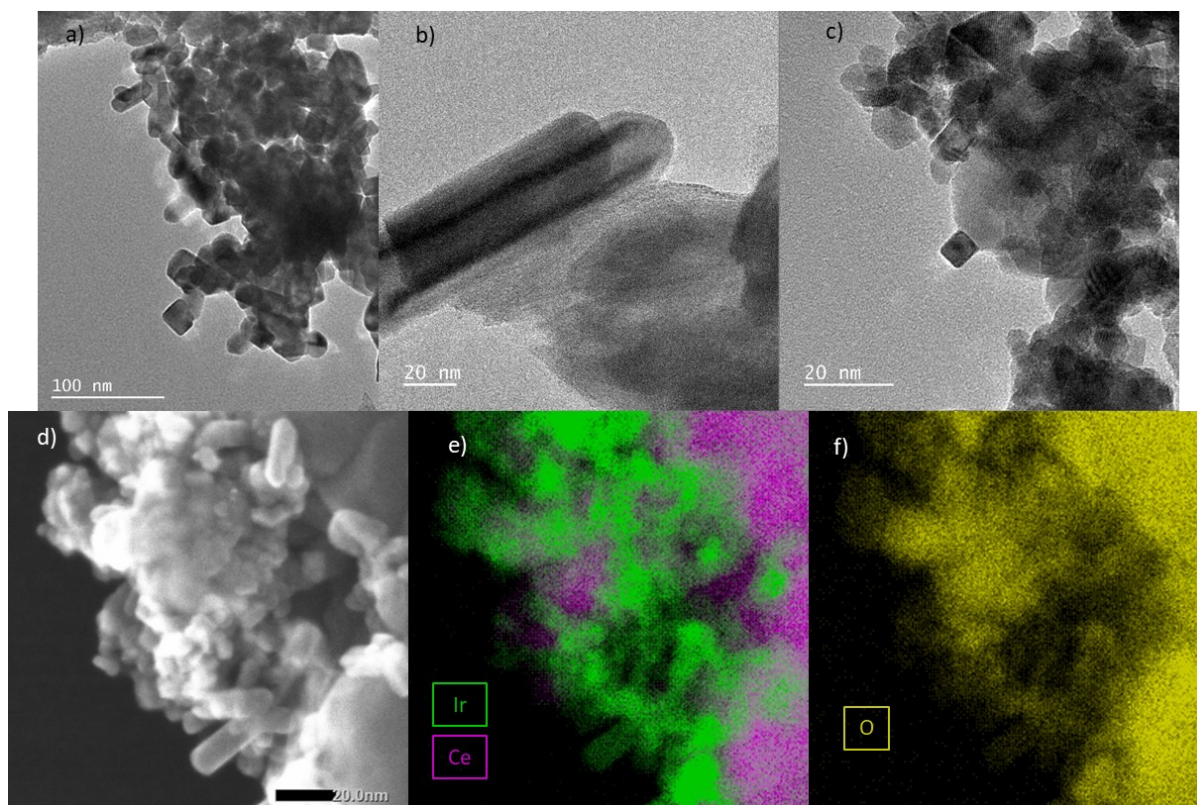
Riflesso	Area riflesso (UA °) <sup>a</sup>	Intensità	Intensità teorica <sup>b</sup>	Dim. cristalliti Scherrer (nm)
<b>110</b>	0.448	100	100	24.8
<b>101</b>	0.466	104	93.8	27.4
<b>200</b>	0.128	28.7	28.1	15.7
<b>211</b>	0.304	67.9	67.5	16.2
<b>301</b>	0.0830	18.5	18.7	11.2
<b>202</b>	0.0490	10.9	10.4	14.6
<b>321</b>	0.0672	15.0	15.5	

<sup>a</sup> Misurata dopo aver normalizzato le altezze lo spettro rispetto al riflesso più alto (101)

<sup>b</sup> Ottenuta da VESTA, usando dati cristallografici del Crystallography Open Database (1538153)

Dalle immagini HRTEM dei campioni CL e 2:3CL, riportate in **Figura 46a-b-c**, l'iridio ossido presenta delle strutture a bastoncino e cubiche di almeno 20 nm, mentre la ceria è contraddistinta da una forma sferica di dimensione superiore a 20 nm. Dalle analisi EDX-TEM riportate in **Figura 46e-f** si osserva una dispersione non omogenea dell'iridio sulla ceria e che la mappa dell'ossigeno ha una buona sovrapposizione con quella dell'iridio, questo supporta l'ipotesi di aver ottenuto iridio ossido.





**Figura 46** a-b) Immagini TEM di CL (sintesi solo  $\text{IrCl}_3$ ), c) immagine TEM del materiale 2:3CL, d) immagine STEM con relative e-f) mappe EDX del materiale 2:3CL dove si vede iridio (verde) cerio (viola) e ossigeno (giallo)

La quantità di iridio nel campione 2:3CL è stata stimata con la resa della reazione e con analisi ICP. Come mostrato in **Tabella 7** la stima derivante da analisi ICP è estremamente bassa; questo è probabilmente dovuto al fatto che la mineralizzazione, usata per disciogliere i campioni, è inefficace per particelle di iridio ossido di dimensione più grandi,<sup>25</sup> non riuscendole a disciogliere completamente e quindi non successivamente analizzabili. Questo risultato si riflette anche nel campione CL dove la concentrazione della soluzione preparata per l'analisi era 1.0 ppm, ma la concentrazione misurata al ICP era 1.1 ppb, confermando che la preparazione del campione utilizzata, pur ottenendo un buon recupero per le nanoparticelle più piccole (dei campioni precedenti), sia inadeguata per nanoparticelle di queste dimensioni. La resa ottenuta pesando il materiale 2:3CL dopo la sintesi è pari a 91%, questo risultato supera tutte quelle in cui è stato usato iridio acetilacetato come precursore.

**Tabella 7** Percentuale di iridio teorica e la percentuale di iridio ottenuta dal calcolo dalla resa della reazione e dalla misura ICP

	%Ir teo	%Ir resa	%Ir ICP
<b>2:3CL</b>	26.5	24.9	1.43

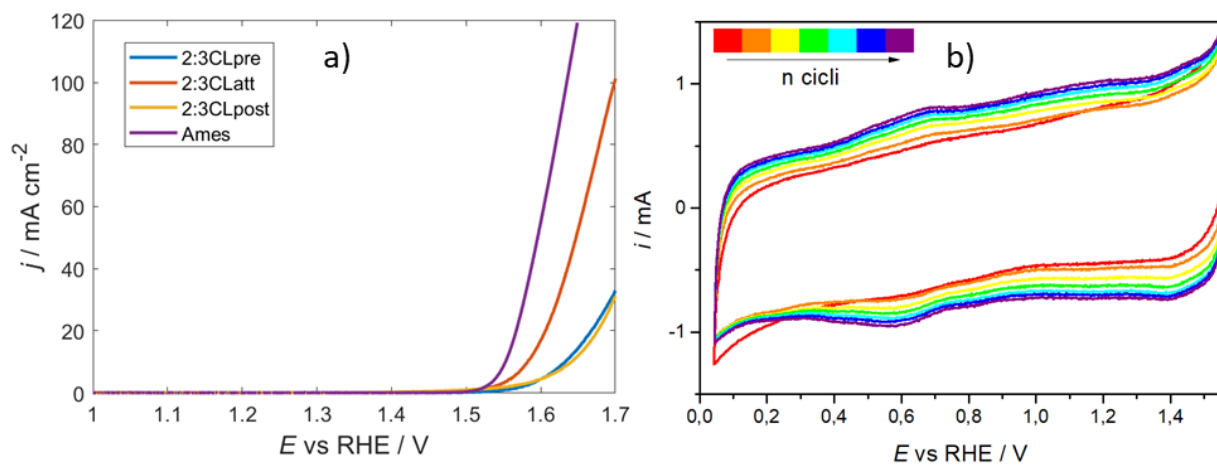
#### 4.6.2. Risultati elettrochimici

I materiali 2:3CL e CL sono stati caratterizzati utilizzando il set-up GDE, con carico  $200 \mu\text{gIr cm}^{-2}$ , considerando la quantità di iridio pari a quella massima teorica e depositando su carbon paper con vacuum filtration. Le misure di attività viene eseguita come LSV fino a 1.7 V a  $2 \text{ mV s}^{-1}$ , queste vengono eseguite con il materiale appena deposto, dopo una serie di 200 ciclovoltammetrie a  $300 \text{ mV s}^{-1}$  e dopo una cronopotenziometria di 3 ore a  $10 \text{ mA mg}^{-1}$ . Durante le ciclovoltammetrie riportate in **Figura 47b** il campione 2:3CL mostra un aumento dei picchi della coppia a  $E_{1/2}$  0.63 V, ma presenta anche la comparsa di picchi nella zona di potenziale compreso tra 0.7 e 1.2 V, questi ultimi vengono attribuiti alla formazione di uno strato amorfo sulla superficie dell'ossido di iridio<sup>13</sup>. Questo cambiamento della superficie può spiegare il marcato aumento della corrente capacitiva, la quale è legata all'area superficiale. Il materiale 2:3CL, a differenza dei materiali presentati in precedenza, mostra un aumento dell'attività catalitica in seguito alla serie di ciclovoltammetrie di attivazione, come riportato in **Tabella 8**. Tuttavia, in seguito alla cronopotenziometria a  $10 \text{ mA mgIr}^{-1}$ , questo catalizzatore perde gran parte della sua attività, anche se non risulta completamente inattivo.

**Tabella 8** Parametri dell'attività dei materiali CL e 2:3CL prima (pre) e dopo (att) le ciclovoltammetrie effettuate per l'attivazione del catalizzatore e dopo la cronopotenziometria (post)

	Pre			Att			Post		
	$j^a$	$E^b$	Tafel	$j^a$	$E^b$	Tafel	$j^a$	$E^b$	Tafel
	$\text{mA cm}^{-1}$	V	$\text{mV dec}^{-1}$	$\text{mA cm}^{-1}$	V	$\text{mV dec}^{-1}$	$\text{mA cm}^{-1}$	V	$\text{mV dec}^{-1}$
<b>Commerciale (Ames)</b>	58.62	1.55	46						
<b>CL</b>	4.48	1.65	71	3.84	1.66	119	4.41	1.67	179
<b>2:3CL</b>	3.64	1.64	791	17.10	1.58	67	4.96	1.64	120

<sup>a</sup> 1.6 V vs RHE, <sup>b</sup>  $10 \text{ mA cm}^{-2}$



**Figura 47** a) LSV misurate a  $2 \text{ mV s}^{-1}$  pre att e post del materiale 2:3CL e b) CV misurata a  $300 \text{ mV s}^{-1}$  dello stesso (7 cicli compresi tra secondo e  $200^\circ$ )

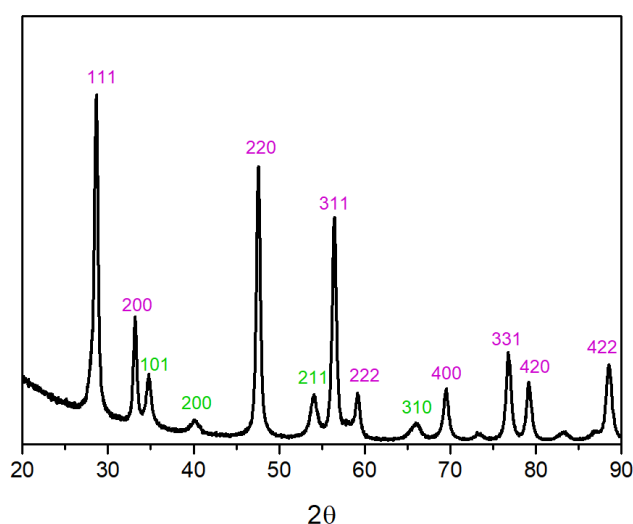
#### 4.7. Sintesi $\text{Ir}(\text{acac})_3:\text{CeO}_2$ con successiva ossidazione termica in aria

La sintesi ha seguito il protocollo di sintesi descritto nel paragrafo 3.3.5. Il campione verrà chiamato 1:1OX. Questo materiale ha una sfumatura bluastra a differenza del colore grigio del materiale 1:1.

##### 4.7.1. Analisi chimico-fisiche

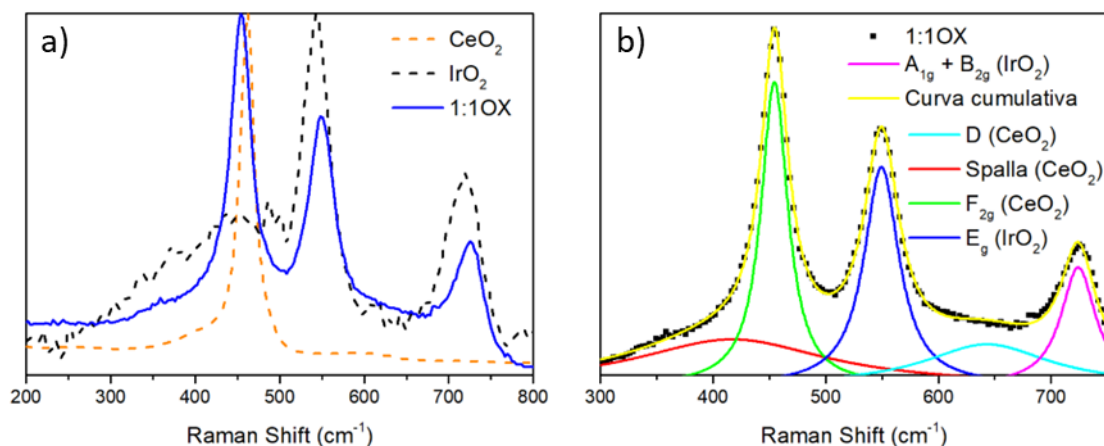
Il campione ottenuto da questa sintesi è stato caratterizzato con Raman e XRD.

In **Figura 48** viene riportato XRD del materiale 1:1OX, in questo si vedono i riflessi della ceria ed anche quelli del iridio, calcolando la dimensione dei cristalliti con la scherrer a partire da questi riflessi si vede che entrambi hanno avuto coalescenza durante lo step a  $690^\circ\text{C}$ , con i cristalliti della ceria che sono passati approssimativamente da 9.5 nm a 20.5 nm, stimati con la Scherrer sul riflesso 200, mentre quelli del iridio ossido sono passati da essere troppo piccoli per formare dei riflessi ad essere cristalliti di 12.5 nm stimando la dimensione sul riflesso 101. La crescita dei cristalliti è quindi stata trovata in questo campione come nel campione sintetizzato dal cloruro a  $690^\circ\text{C}$ .



**Figura 48** Diffrattogramma XRD del materiale 1:1OX con riflessi di  $\text{IrO}_2$  segnati in verde e riflessi di  $\text{CeO}_2$  segnati in viola

Analizzando il campione 1:1OX con spettroscopia Raman si ottiene lo spettro riportato in **Figura 49**. In questo si vede sia il picco  $\text{F}_{2g}$  della ceria a  $454\text{ cm}^{-1}$  sia i picchi  $\text{E}_g$ ,  $\text{A}_{1g}$  e  $\text{B}_{2g}$  dell'iridio ossido rispettivamente a  $548$  e  $725\text{ cm}^{-1}$ . Questo spettro è simile allo spettro visto per il campione 2:3CL con un rapporto dei  $\text{E}_g:\text{F}_{2g}$  maggiore, questo si può attribuire alle dimensioni delle nanoparticelle dato che in questo caso le nanoparticelle dell'iridio sono più grandi e quelle di ceria più piccole.



**Figura 49** a) Spettro Raman del materiale 1:1OX e b) deconvoluzione dei picchi

È stata misurata la percentuale di iridio nel materiale calcolando la resa, è stata pesata la provetta di quarzo vuota, con i precursori e dopo la reazione e con questi dati, considerando invariabile la massa di ceria, si può calcolare la quantità di iridio ottenuta (considerando la formazione quantitativa di iridio ossido). La resa così ottenuta si può confrontare con quella del campione 1:1, questi due materiali sono confrontabili perchè hanno seguito la stessa reazione inizialmente, e non ci si aspetta che durante l'ossidazione termica si abbia una perdita significativa di iridio. La resa della reazione 1:1OX è pari a 12.2%, mentre il materiale 1:1 ha ottenuto una resa del 16.7%, questo può indicare che la produzione di iridio a partire da iridio acetilacetato, come proposta, non sia riproducibile.

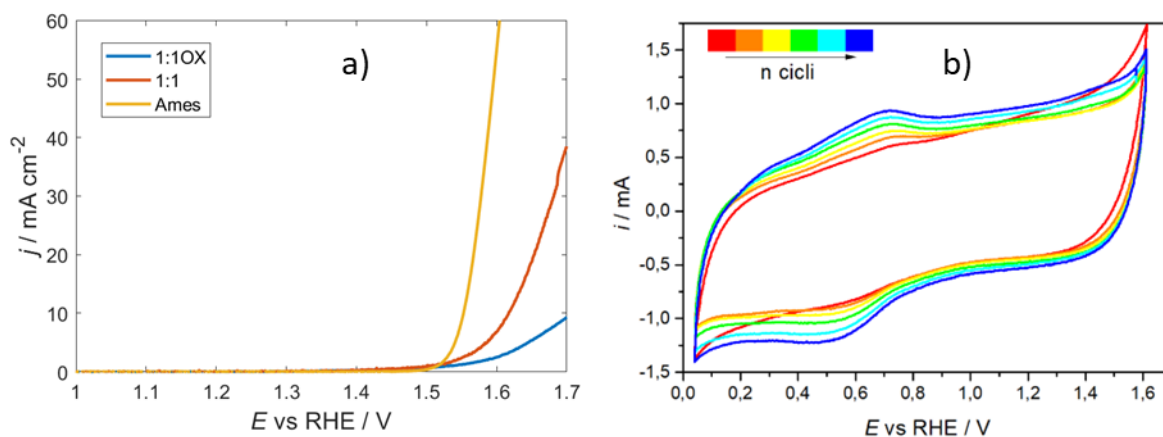
#### 4.7.2. Prove elettrochimiche

Il materiale 1:1OX è stato caratterizzato su set-up GDE, con un carico di  $200 \mu\text{gIr cm}^{-2}$ , considerando la quantità di iridio pari a quella ottenuta dal ICP per il campione 1:1 e depositando il materiale su carbon paper con vacuum filtration. Le misure di attività viene eseguita come LSV fino a 1.7 V a  $2 \text{ mV s}^{-1}$ , queste vengono eseguite con il materiale appena deposto, dopo una serie di 200 ciclovoltammetrie a  $300 \text{ mV s}^{-1}$  e dopo una cronopotenziometria di 3 ore a  $10 \text{ mA mg}^{-1}$ . Le ciclovoltammetrie riportate in **Figura 50b** sono simili a quelle dei materiali 1:1 e 1:1Aria, ma la coppia dei picchi del materiale carbonioso a  $E_{1/2} 0.63 \text{ V}$  ha un maggiore aumento di intensità con l'avanzare dei cicli rispetto agli altri materiali. L'attività ottenuta da questo catalizzatore è scarsa rispetto ai materiali precedenti come si vede riportato in **Tabella 9**, riportando poco più della metà della densità di corrente a 1.6 V rispetto al campione 1:1. Si ipotizza che questa diminuzione di attività sia dovuta alla cristallinità dell'iridio ossido,<sup>14</sup> in questo campione (1:1OX) i cristalliti hanno una dimensione di 12.5 nm, più grandi di quelli del materiale 2:3CL che, invece, hanno dimensione pari a 8 nm, l'attività misurata del 1:1OX è molto inferiore al 2:3CL come si può vedere dai potenziali misurati a  $10 \text{ mA/cm}^2$  dei due, che sono rispettivamente 1.69 V e 1.58 V.

**Tabella 9** Parametri di attività del materiale 1:1OX ottenuti con una LSV a  $2 \text{ mV s}^{-1}$  prima (pre) e dopo (att) le ciclovoltammetrie effettuate per l'attivazione del catalizzatore e dopo la cronopotenziometria (post). Vengono riportati i materiali 1:1 e 2:3CL per confronto.

	Pre			Att			Post		
	$j^a$	$E^b$	Tafel	$j^a$	$E^b$	Tafel	$j^a$	$E^b$	Tafel
	$\text{mA cm}^{-1}$	V	$\text{mV dec}^{-1}$	$\text{mA cm}^{-1}$	V	$\text{mV dec}^{-1}$	$\text{mA cm}^{-1}$	V	$\text{mV dec}^{-1}$
<b>Commerciale (Ames)</b>	58.62	1.55	46						
<b>1:1</b>	3.50	1.65	113	5.19	1.64	130	6.00	1.63	143
<b>1:1OX</b>	1.60		133	3.25	1.69	148	4.81	1.69	301
<b>CL</b>	4.48	1.65	71	3.84	1.66	119	4.41	1.67	179

<sup>a</sup>  $1.6 \text{ V vs RHE}$ , <sup>b</sup>  $10 \text{ mA cm}^{-2}$



**Figura 50** LSV misurate a  $2 \text{ mV s}^{-1}$  del materiale 1:1OX confrontate con uno standard e con il materiale 1:1 a). CV misurate a  $300 \text{ mV s}^{-1}$  del materiale 1:1OX, dal ciclo 2 al ciclo 200 b)

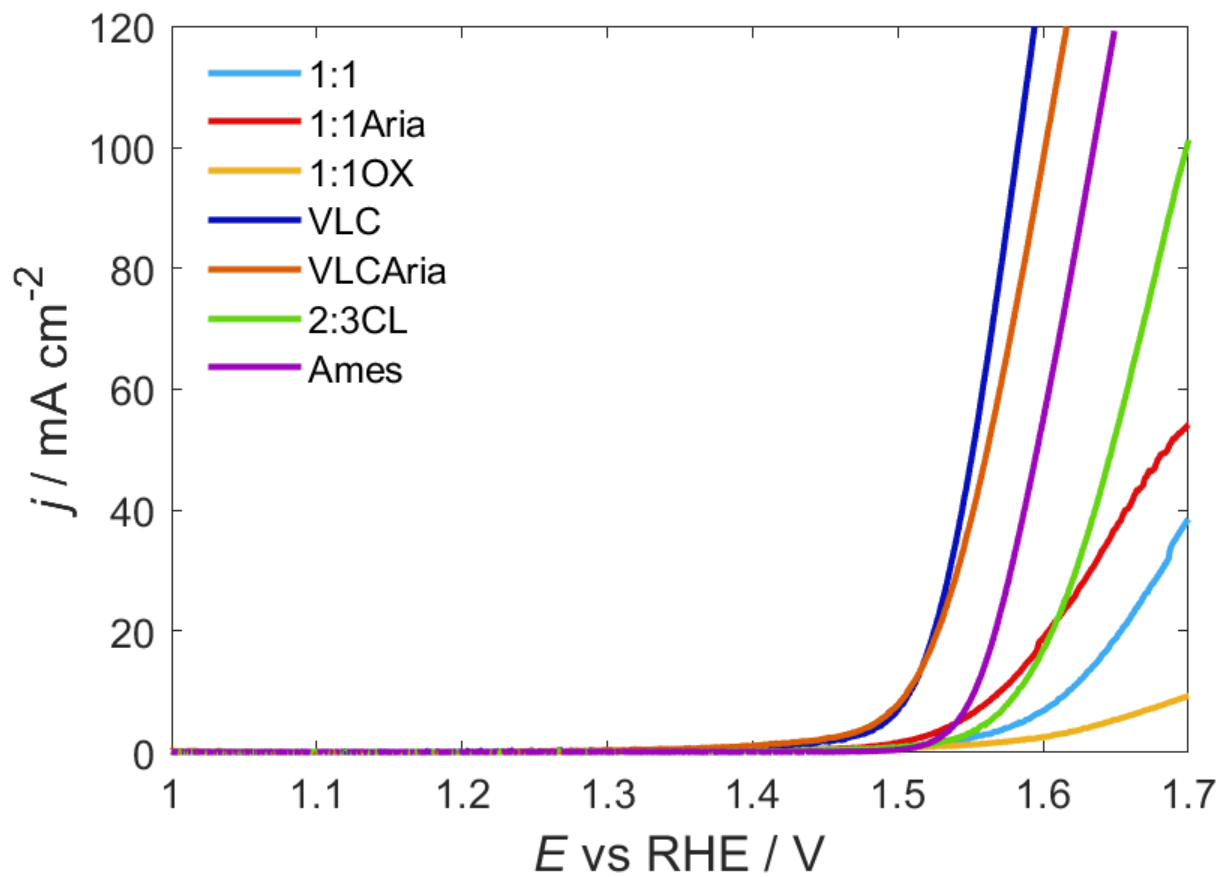
## 5. Conclusioni

Questa tesi rappresenta un lavoro di scouting sulla possibilità di ottenere catalizzatori a base di iridio ossido usando sintesi a stato solido a partire da iridio acetilacetato e iridio cloruro.

Il precursore inizialmente indagato è stato  $\text{Ir}(\text{acac})_3$ , ma utilizzare questa specie per la sintesi è stato problematico perché essa tende a sublimare alle temperature di reazione, rendendo la sintesi poco riproducibile e con basse rese. Il suo vantaggio, però, è che produce delle piccole nanoparticelle sulla superficie del supporto. La natura di queste particelle è difficile da discriminare ma ci si aspetta che siano principalmente formate da  $\text{Ir}(0)$ . Con analisi al TEM si vede che queste si depositano sulla ceria, ma non hanno una buona affinità con essa dato che preferiscono depositarsi sul Vulcan quando questo è presente. Le nanoparticelle possono venire ossidate termicamente a  $690^\circ\text{C}$  riuscendo ad ossidarle completamente a  $\text{IrO}_2$ . Le nanoparticelle così ottenute hanno dimensioni maggiori perché danno coalescenza alla temperatura utilizzata. L'attività osservata nei materiali sintetizzati da  $\text{CeO}_2$  e  $\text{Ir}(\text{acac})_3$  è bassa, e per il campione sottoposto ad ossidazione termica anche peggiore perché si è formato  $\text{IrO}_2$  rutilo altamente cristallino. Le sintesi che includevano anche Vulcan XC-72 hanno prodotto catalizzatori con un'attività particolarmente più alta, questo effetto viene attribuito alla maggiore conduttività del materiale ed alla migliore processabilità dell'inchiostro in fase di preparazione dell'elettrodo.

Per avere una sintesi quantitativa e riproducibile è stato utilizzato  $\text{IrCl}_3$  come precursore. Questa sintesi ha prodotto un catalizzatore di  $\text{IrO}_2$  su  $\text{CeO}_2$ , ma dall'analisi al TEM si è visto che l'iridio ossido non cresce in modo preferenziale sulla ceria. Il materiale così ottenuto è risultato tuttavia più attivo rispetto alle sintesi con  $\text{Ir}(\text{acac})_3$  senza il Vulcan. Inoltre l'attività del materiale sintetizzato da  $\text{IrCl}_3$  senza ceria risulta molto inferiore a quella del materiale con la ceria. Questo si può attribuire alla cristallinità dei materiali che è stata stimata dai diffrattogrammi XRD. Considerato questo, durante questo tipo di sintesi è importante porre attenzione alla temperatura di reazione ed ai tempi altrimenti, come visto nel caso dell'ossidazione termica, le nanoparticelle coalescono a dare strutture di maggiore dimensione e l'attività del catalizzatore diminuisce.

Le misure di attività dei materiali sintetizzati sono riportate in **Figura 51**, tra questi i materiali che contengono solo iridio e ceria hanno un'attività non soddisfacente mentre i campioni che contengono anche il Vulcan hanno mostrato elevate attività.



**Figura 51** Misure di scansione lineare ottenute con set-up GDE dei materiali e del riferimento commerciale (Ames)



## Bibliografia

- (1) Bockris, M. The Origin of Ideas on a Hydrogen Economy and Its Solution to the Decay of the Environment. *Int J Hydrogen Energy* **2002**, *27*, 731–740. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(01\)00154-9](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(01)00154-9).
- (2) Kakoulaki, G.; Kougias, I.; Taylor, N.; Dolci, F.; Moya, J.; Jäger-Waldau, A. Green Hydrogen in Europe – A Regional Assessment: Substituting Existing Production with Electrolysis Powered by Renewables. *Energy Convers Manag* **2021**, *228*. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.113649>.
- (3) Shiva Kumar, S.; Himabindu, V. Hydrogen Production by PEM Water Electrolysis – A Review. *Mater Sci Energy Technol* **2019**, *2* (3), 442–454. <https://doi.org/10.1016/j.mset.2019.03.002>.
- (4) Fabbri, E.; Schmidt, T. J. Oxygen Evolution Reaction - The Enigma in Water Electrolysis. *ACS Catal* **2018**, *8* (10), 9765–9774. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b02712>.
- (5) Man, I. C.; Su, H. Y.; Calle-Vallejo, F.; Hansen, H. A.; Martínez, J. I.; Inoglu, N. G.; Kitchin, J.; Jaramillo, T. F.; Nørskov, J. K.; Rossmeisl, J. Universality in Oxygen Evolution Electrocatalysis on Oxide Surfaces. *ChemCatChem* **2011**, *3* (7), 1159–1165. <https://doi.org/10.1002/cctc.201000397>.
- (6) Rossmeisl, J.; Qu, Z. W.; Zhu, H.; Kroes, G. J.; Nørskov, J. K. Electrolysis of Water on Oxide Surfaces. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2007**, *607* (1–2), 83–89. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2006.11.008>.
- (7) Geppert, J.; Röse, P.; Czioska, S.; Escalera-López, D.; Boubnov, A.; Saraçi, E.; Cherevko, S.; Grunwaldt, J. D.; Krewer, U. Microkinetic Analysis of the Oxygen Evolution Performance at Different Stages of Iridium Oxide Degradation. *J Am Chem Soc* **2022**, *144* (29), 13205–13217. <https://doi.org/10.1021/jacs.2c03561>.
- (8) Tsuji, E.; Imanishi, A.; Fukui, K. I.; Nakato, Y. Electrocatalytic Activity of Amorphous RuO<sub>2</sub> Electrode for Oxygen Evolution in an Aqueous Solution. *Electrochim Acta* **2011**, *56* (5), 2009–2016. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.11.062>.
- (9) De Faria, L. A.; Boodts, J. F. C.; Trasatti, S. Electrocatalytic Properties of Ternary Oxide Mixtures of Composition Ru<sub>0.3</sub>Ti<sub>(0.7-x)</sub>Ce<sub>x</sub>O<sub>2</sub>: Oxygen Evolution from Acidic Solution. *J Appl Electrochem* **1996**, *26*, 1195–1199. <https://doi.org/10.1007/BF00243745>.

- (10) Saveleva, V. A.; Wang, L.; Teschner, D.; Jones, T.; Gago, A. S.; Friedrich, K. A.; Zafeirotos, S.; Schlögl, R.; Savinova, E. R. Operando Evidence for a Universal Oxygen Evolution Mechanism on Thermal and Electrochemical Iridium Oxides. *Journal of Physical Chemistry Letters* **2018**, *9* (11), 3154–3160. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.8b00810>.
- (11) An, L.; Wei, C.; Lu, M.; Liu, H.; Chen, Y.; Scherer, G. G.; Fisher, A. C.; Xi, P.; Xu, Z. J.; Yan, C. H. Recent Development of Oxygen Evolution Electrocatalysts in Acidic Environment. *Advanced Materials* **2021**, *33* (20). <https://doi.org/10.1002/adma.202006328>.
- (12) Cherevko, S.; Geiger, S.; Kasian, O.; Kulyk, N.; Grote, J. P.; Savan, A.; Shrestha, B. R.; Merzlikin, S.; Breitbach, B.; Ludwig, A.; Mayrhofer, K. J. J. Oxygen and Hydrogen Evolution Reactions on Ru, RuO<sub>2</sub>, Ir, and IrO<sub>2</sub> Thin Film Electrodes in Acidic and Alkaline Electrolytes: A Comparative Study on Activity and Stability. *Catal Today* **2016**, *262*, 170–180. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.08.014>.
- (13) Liang, C.; Rao, R. R.; Svane, K. L.; Hadden, J. H. L.; Moss, B.; Scott, S. B.; Sachs, M.; Murawski, J.; Frandsen, A. M.; Riley, D. J.; Ryan, M. P.; Rossmeisl, J.; Durrant, J. R.; Stephens, I. E. L. Unravelling the Effects of Active Site Density and Energetics on the Water Oxidation Activity of Iridium Oxides. *Nat Catal* **2024**. <https://doi.org/10.1038/s41929-024-01168-7>.
- (14) Elmaalouf, M.; Odziomek, M.; Duran, S.; Gayraud, M.; Bahri, M.; Tard, C.; Zitolo, A.; Lassalle-Kaiser, B.; Piquemal, J. Y.; Ersen, O.; Boissière, C.; Sanchez, C.; Giraud, M.; Faustini, M.; Peron, J. The Origin of the High Electrochemical Activity of Pseudo-Amorphous Iridium Oxides. *Nat Commun* **2021**, *12* (1). <https://doi.org/10.1038/s41467-021-24181-x>.
- (15) Lin, Y.; Dong, Y.; Wang, X.; Chen, L. Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction in Acidic Media. *Advanced Materials* **2023**, *35* (22). <https://doi.org/10.1002/adma.202210565>.
- (16) Kasian, O.; Geiger, S.; Stock, P.; Polymeros, G.; Breitbach, B.; Savan, A.; Ludwig, A.; Cherevko, S.; Mayrhofer, K. J. J. On the Origin of the Improved Ruthenium Stability in RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> Mixed Oxides. *J Electrochem Soc* **2016**, *163* (11), F3099–F3104. <https://doi.org/10.1149/2.0131611jes>.
- (17) Pham, C. Van; Bühler, M.; Knöppel, J.; Bierling, M.; Seeberger, D.; Escalera-López, D.; Mayrhofer, K. J. J.; Cherevko, S.; Thiele, S. IrO<sub>2</sub> Coated TiO<sub>2</sub> Core-Shell Microparticles Advance Performance of Low Loading Proton Exchange Membrane Water Electrolyzers. *Appl Catal B* **2020**, *269*. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118762>.

- (18) Genova-Koleva, R. V.; Alcaide, F.; Álvarez, G.; Cabot, P. L.; Grande, H. J.; Martínez-Huerta, M. V.; Miguel, O. Supporting IrO<sub>2</sub> and IrRuOx Nanoparticles on TiO<sub>2</sub> and Nb-Doped TiO<sub>2</sub> Nanotubes as Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction. *Journal of Energy Chemistry* **2019**, *34*, 227–239. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2019.03.008>.
- (19) Morgan, B. J.; Scanlon, D. O.; Watson, G. W. Small Polarons in Nb- and Ta-Doped Rutile and Anatase TiO<sub>2</sub>. *J Mater Chem* **2009**, *19* (29), 5175–5178. <https://doi.org/10.1039/b905028k>.
- (20) Oakton, E.; Lebedev, D.; Povia, M.; Abbott, D. F.; Fabbri, E.; Fedorov, A.; Nachtegaal, M.; Copéret, C.; Schmidt, T. J. IrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>: A High-Surface-Area, Active, and Stable Electrocatalyst for the Oxygen Evolution Reaction. *ACS Catal* **2017**, *7* (4), 2346–2352. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b03246>.
- (21) Ledendecker, M.; Geiger, S.; Hengge, K.; Lim, J.; Cherevko, S.; Mingers, A. M.; Göhl, D.; Fortunato, G. V.; Jalalpoor, D.; Schüth, F.; Scheu, C.; Mayrhofer, K. J. J. Towards Maximized Utilization of Iridium for the Acidic Oxygen Evolution Reaction. *Nano Res* **2019**, *12* (9), 2275–2280. <https://doi.org/10.1007/s12274-019-2383-y>.
- (22) Tackett, B. M.; Sheng, W.; Kattel, S.; Yao, S.; Yan, B.; Kuttiyiel, K. A.; Wu, Q.; Chen, J. G. Reducing Iridium Loading in Oxygen Evolution Reaction Electrocatalysts Using Core-Shell Particles with Nitride Cores. *ACS Catal* **2018**, *8* (3), 2615–2621. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b04410>.
- (23) Batchelor-McAuley, C. Defining the Onset Potential. *Curr Opin Electrochem* **2023**, *37*. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2022.101176>.
- (24) Lin, X.; Huang, Y. C.; Hu, Z.; Li, L.; Zhou, J.; Zhao, Q.; Huang, H.; Sun, J.; Pao, C. W.; Chang, Y. C.; Lin, H. J.; Chen, C. Te; Dong, C. L.; Wang, J. Q.; Zhang, L. 5f Covalency Synergistically Boosting Oxygen Evolution of UCoO<sub>4</sub> Catalyst. *J Am Chem Soc* **2022**, *144* (1), 416–423. <https://doi.org/10.1021/jacs.1c10311>.
- (25) Haynes, W. M.; Lide, D. R.; Bruno, T. J. *CRC Handbook of Chemistry and Physics 97 Th Edition*; 2016.
- (26) Newkirk, A. E.; Mckee, D. W. Thermal Decomposition of Rhodium, Iridium, and Ruthenium Chlorides. *J Catal* **1968**, *11* (4), 370–377. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(68\)90061-4](https://doi.org/10.1016/0021-9517(68)90061-4).
- (27) Hirbodvash, Z.; Berini, P. Surface Plasmon Electrochemistry: Tutorial and Review. *Chemosensors* **2023**, *11* (3). <https://doi.org/10.3390/chemosensors11030196>.

- (28) Da Silva, L. M.; Boodts, J. F. C.; De Faria, L. A. Oxygen Evolution at RuO<sub>2</sub> (x)+Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (1-x) Electrodes from Acid Solution. *Electrochim Acta* **2001**, *46*, 1369–1375.
- (29) Seeber, R.; Zanardi, C.; Inzelt, G. Links between Electrochemical Thermodynamics and Kinetics. *ChemTexts* **2015**, *1* (4). <https://doi.org/10.1007/s40828-015-0018-9>.
- (30) Geiger, S.; Kasian, O.; Shrestha, B. R.; Mingers, A. M.; Mayrhofer, K. J. J.; Cherevko, S. Activity and Stability of Electrochemically and Thermally Treated Iridium for the Oxygen Evolution Reaction. *J Electrochem Soc* **2016**, *163* (11), F3132–F3138. <https://doi.org/10.1149/2.0181611jes>.
- (31) Moriau, L.; Nazrulla, M. A.; Logar, A.; Pavko, L.; Bele, M.; Hodnik, N.; Surca, A. K. Ir Metal Nanoparticles and IrO<sub>2</sub> for Acidic Oxygen Evolution Reaction: Insight from Raman Spectroscopy. *Sustainable Materials and Technologies* **2024**, *40*. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2024.e00901>.
- (32) Agarwal, S.; Zhu, X.; Hensen, E. J. M.; Mojet, B. L.; Lefferts, L. *Surface-Dependence of Defect Chemistry of Nano-Structured Ceria*; 2015. <http://pubs.acs.org>.
- (33) Vukovic, M. Oxygen Evolution Reaction on Thermally Treated Iridium Oxide Films. *J Appl Electrochem* **1987**, *17*, 737–745. <https://doi.org/10.1007/BF01007809>.
- (34) Zhao, Y.; Vargas-Barbosa, N. M.; Hernandez-Pagan, E. A.; Mallouk, T. E. Anodic Deposition of Colloidal Iridium Oxide Thin Films from Hexahydroxyiridate(IV) Solutions. *Small* **2011**, *7* (14), 2087–2093. <https://doi.org/10.1002/sml.201100485>.
- (35) Yi, Y.; Weinberg, G.; Prenzel, M.; Greiner, M.; Heumann, S.; Becker, S.; Schlögl, R. Electrochemical Corrosion of a Glassy Carbon Electrode. *Catal Today* **2017**, *295*, 32–40. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.07.013>.
- (36) Edgington, J.; Deberghes, A.; Seitz, L. C. Glassy Carbon Substrate Oxidation Effects on Electrode Stability for Oxygen Evolution Reaction Catalysis Stability Benchmarking. *ACS Appl Energy Mater* **2022**, *5* (10), 12206–12218. <https://doi.org/10.1021/acsaem.2c01690>.
- (37) Juodkazyte, J.; Šebeka, B.; Valsiunas, I.; Juodkazis, K. Iridium Anodic Oxidation to Ir(III) and Ir(IV) Hydrated Oxides. *Electroanalysis* **2005**, *17* (11), 947–952. <https://doi.org/10.1002/elan.200403200>.
- (38) Rand, D. A. J.; Woods, R. Cyclic Voltammetric Studies on Iridium Electrodes in Sulphuric Acid Solutions Nature of Oxygen Layer and Metal Dissolution. *Electroanalytical Chemistry*

*and Interfacial Electrochemistry* **1974**, *55* (3), 375–381. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(74\)80431-6](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(74)80431-6).

## Ringraziamenti

Quindi, ho raggiunto l'epilogo, la fine, di questa strada in cui abbondano metalli rari e gas utili alla vita nel nostro pianeta, ed in questo momento vorrei ringraziare coloro che mi hanno aiutato in questa impresa.

Ringrazio il professor Durante per avere aperto le porte del suo gruppo a me e per la revisione del progetto.

Ringrazio Marco Mazzucato, Mattia Parnigotto, Elisabetta Campedelli (ordinati in ordine di importanza) per aver avuto la pazienza di seguirmi e, ancora più ammirevole, di essere riusciti a leggere le prime versioni di questa tesi.

In genere la prassi vuole che si ringrazino i genitori per gli sforzi compiuti per mantenere il proprio figlio, in questo caso me.

Ed infine un saluto a tutti coloro che hanno letto quest'ultima pagina. Ciao, un giorno ci vedremo, forse, o forse anche no, nessuno lo può sapere.