



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN SCIENZA DEI MATERIALI

TESI DI LAUREA MAGISTRALE

**Sintesi di carboni mesoporosi funzionalizzati con gruppi piridinici e
pirrolici indotti per grafting chimico o termochimico e studio
elettrochimico del loro effetto sulla selettività e attività nella reazione
di riduzione dell'ossigeno**

Relatore: Prof. Christian Durante

Controrelatore: Prof. Andrea Sartorel

Laureando: Michele Corti

Anno accademico: 2021/2022

Abstract

Il perossido di idrogeno (H_2O_2) è una molecola ampiamente impiegata, principalmente come ossidante, in diversi processi industriali quali sintesi chimica, sbiancamento di legno e carta, igienizzazione e trattamento delle acque. Attualmente viene prodotto attraverso un processo (basato sull'antrachinone) che presenta alcune criticità: è energeticamente sostenibile solo per grandi impianti, richiede l'estrazione dell'acqua ossigenata prodotta dal solvente organico e comporta passaggi pericolosi come lo stoccaggio e lo spostamento di grandi volumi di perossido. Tra le principali alternative vi sono la sintesi diretta a partire da H_2 e O_2 e la sintesi per via elettrochimica. Attraverso la reazione di riduzione dell'ossigeno (ORR) bieletttronica è infatti possibile produrre H_2O_2 elettrochimicamente in soluzione acquosa e direttamente nel sito di interesse, partendo da O_2 . I carboni mesoporosi sono materiali a base di carbonio principalmente amorfo che contengono dei domini grafiteici e sono caratterizzati dalla presenza di porosità di dimensioni di decine di nm. Sono ottenibili da sintesi relativamente facili e poco costose che permettono il controllo su morfologia e composizione chimica finale. I carboni mesoporosi dopati azoto (N-MC) sono tra i materiali più studiati come alternativa a catalizzatori basati sui metalli del gruppo del platino per condurre la ORR in quanto la presenza di azoto funge da sito attivo per la reazione, migliorando le prestazioni catalitiche.

La presente tesi si colloca dunque in questo contesto e ha quindi lo scopo di sintetizzare carboni mesoporosi dopati azoto e di valutarne attività e selettività nei confronti della produzione di acqua ossigenata. Per una maggiore comprensione dell'origine dell'attività e selettività, si sono seguite due strade di sintesi diverse: la sintesi cosiddetta *hard template* e la sintesi per *grafting*. La prima prevede l'introduzione di atomi di azoto grazie all'utilizzo di precursori molecolari opportuni che, una volta pirolizzati, risulteranno in un carbone dopato N. Tuttavia, questa sintesi non permette un controllo efficace sulla tipologia di azoto (gruppo funzionale) introdotto, cosa che invece consente la sintesi attraverso il *grafting*, ovvero l'ancoraggio di molecole contenenti i gruppi funzionali desiderati sulla superficie di un carbone commerciale (XC-72) attraverso la reazione di Tour. I carboni così ottenuti sono stati caratterizzati dal punto di vista chimico fisico

(analisi superficiale, analisi elementare, XPS, Raman) per valutare l'efficacia delle sintesi nella formazione della opportuna morfologia e nella quantità e tipologia di azoto introdotto. Si sono inoltre condotte caratterizzazioni elettrochimiche in un set up a tre elettrodi per stabilire la attività e la selettività dei materiali nei confronti della ORR biettronica (CV e LSV in RRDE) in funzione della quantità e della tipologia di azoto, quindi si sono svolti test di produzione e accumulo di acqua ossigenata (elettrolisi in GDE) sui campioni più performanti ottenuti da entrambe le sintesi.

Indice

1.	Introduzione	11
1.1	Perossido di idrogeno (H ₂ O ₂).....	11
1.2	Reazione di riduzione dell'ossigeno (ORR).....	13
1.2.1	La reazione e il meccanismo.....	13
1.2.2	Reazioni parassite.....	17
1.3	I catalizzatori per l'ORR	19
1.3.1	Catalizzatori basati su metalli del gruppo del platino (PGM).....	19
1.3.2	Catalizzatori basati su singoli atomi di metalli di transizione	21
1.3.3	Carboni mesoporosi dopati azoto (N-MC)	22
1.3.4	N-MC, ORR e pH	26
2	Sintesi e caratterizzazioni chimico-fisiche.....	31
2.1	Sintesi di N-MC.....	31
2.1.1	N-MC: sintesi Hard Template	31
2.1.2	Vulcan Graffato (VG): sintesi attraverso grafting.....	33
2.2	Analisi elementare	36
2.3	Analisi superficiale (fisisorbimento di N ₂)	37
2.3.1	Richiami teorici: isoterma BET	37
2.3.2	Analisi superficiale e N-MC	39
2.4	Spettroscopia Raman	42
2.4.1	Richiami teorici.....	42
2.4.2	Raman e N-MC	44
2.5	Spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS)	48
2.5.1	Richiami teorici.....	48
2.5.2	XPS e N-MC.....	52
3	Caratterizzazione elettrochimica	57
3.1	Processo elettrochimico e superfici elettrodiche	57
3.2	Rotating ring disk electrode (RRDE)	63
3.3	Inchiostro per RRDE	68
3.4	Spettroscopia di impedenza.....	69
3.5	Tecniche voltammetriche.....	72
3.5.1	Voltammetria Lineare (LSV)	72

3.5.2	LSV e RRDE.....	74
3.5.3	Voltammetria ciclica (CV).....	76
3.6	Carboni mesoporosi e ORR: aspetto elettrochimico.....	79
3.7	Elettrolisi e produzione di acqua ossigenata.....	83
3.7.1	Cronoamperometria.....	83
3.7.2	Gas diffusion electrode (GDE).....	84
3.7.3	Metodo spettrofotometrico e resa faradica.....	85
4	Procedure sperimentali.....	87
4.1	Sintesi.....	87
4.1.1	N-MC.....	87
4.1.2	Grafting.....	88
4.2	Analisi elementare.....	89
4.3	Analisi superficiale.....	90
4.4	Raman.....	92
4.5	Analisi XPS.....	93
4.6	Caratterizzazione elettrochimica.....	94
4.6.1	Set up di cella e preparazione degli elettrodi.....	94
4.6.2	LSV e CV.....	96
4.6.3	Elettrolisi.....	97
5	Risultati e Discussione.....	103
5.1	N-MC.....	103
5.1.1	Analisi elementare.....	103
5.1.2	Analisi dell'area superficiale.....	103
5.1.3	Valutazione del grado di grafittizzazione: Raman.....	106
5.1.4	Analisi della composizione superficiale: XPS.....	110
5.1.5	Caratterizzazione elettrochimica.....	112
5.1.6	Elettrolisi in GDE.....	117
5.2	VGI e VGP.....	122
5.2.1	Analisi elementare.....	122
5.2.2	Analisi dell'area superficiale.....	123
5.2.3	Spettroscopia Raman.....	124
5.2.4	Analisi della composizione superficiale: XPS.....	131

5.2.5	Caratterizzazione elettrochimica	134
5.2.6	Elettrolisi in GDE.....	142
6	Conclusioni	148
7	Informazioni di supporto.....	150
8	Bibliografia.....	155

1. Introduzione

1.1 Perossido di idrogeno (H₂O₂)

Il perossido di idrogeno, chiamato comunemente acqua ossigenata, è un liquido incolore dal forte potere ossidante. È completamente miscibile in acqua e viene utilizzato per diversi utilizzi quali: trattamento delle acque inquinate, sintesi chimica, sbiancamento della carta e processi di disinfezione e igienizzazione[1].

La capacità globale di produzione di acqua ossigenata (considerando H₂O₂ pura) a metà degli anni '90 ammontava a 1.5 milioni di tonnellate/anno. Ad inizio 2015 la capacità globale risultava di 5.5 milioni di tonnellate/anno. Tra i motivi principali di questo aumento nella produzione del perossido vi è l'impiego, a partire dal 2008, di H₂O₂ nella sintesi del propilene ossido (PO). Inoltre, l'acqua ossigenata viene sempre più utilizzata come sbiancante nell'industria della carta in sostituzione al cloro (che tra i diversi sottoprodotti produce diossina ed altri composti cancerogeni) [2] e come antimicrobico e biocida poiché permette l'eliminazione di agenti patogeni con un basso rischio di sviluppo di resistenza al biocida stesso.

Il perossido di idrogeno è anche un valido vettore di energia: l'energia libera di Gibbs standard di formazione, a partire da H₂ e O₂ è $\Delta G_f^0 = -120 \text{ kJmol}^{-1}$ [3].

Attualmente tutta l'acqua ossigenata disponibile in commercio è prodotta attraverso il processo basato sull'antrachinone [1]. In questo processo l'idrogenazione dei derivati dell'antrachinone su catalizzatori di palladio genera il diidrossiantrachinone il quale viene ossidato da O₂ per dare H₂O₂. L'acqua ossigenata può essere così estratta dal solvente organico alla concentrazione desiderata. I derivati dell'antrachinone sono recuperati e reimmessi nel processo (Figura 1.1).

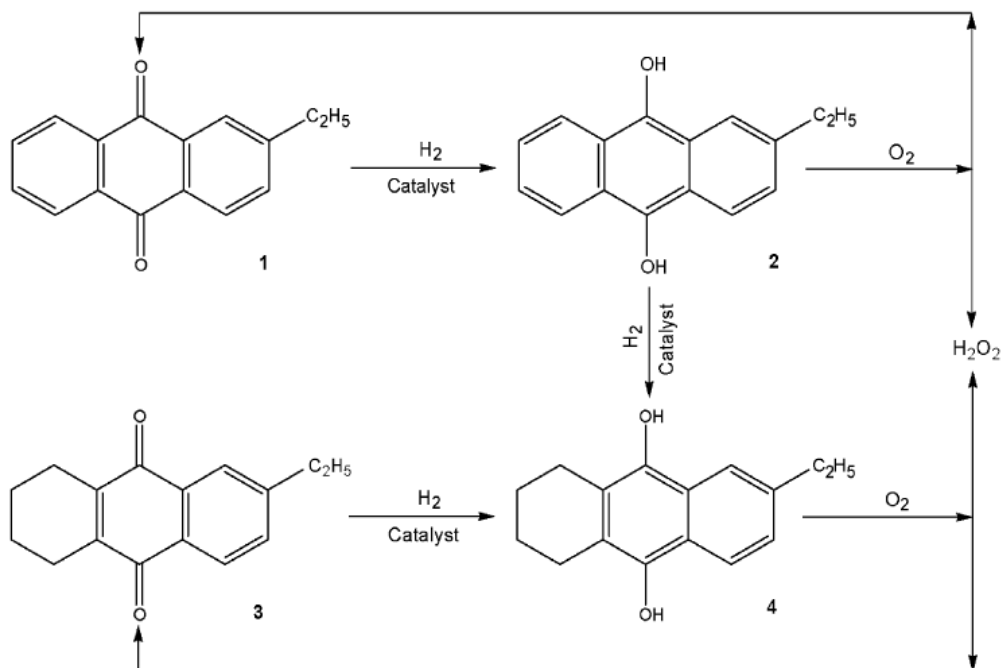
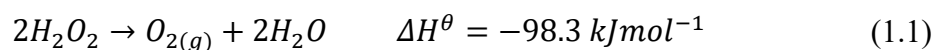


Figura 1.1: schematizzazione del processo basato sull'antrachinone [4]

A causa dei grandi volumi dei reattori, dei solventi utilizzati e dei costi di rimozione di impurezze organiche e metalliche dall'acqua ossigenata, questo processo è economico solamente per grandi produzioni [5]. È inoltre una sintesi che può portare alla formazione di prodotti organici secondari indesiderati come l'idrossiantrone, l'antrone e altri composti generati dalla eccessiva idrogenazione dell'antrachinone che causano problemi di contaminazione [1,4]. In ultimo, il trasporto di soluzioni di acqua ossigenata concentrata dal sito di produzione può essere pericoloso per via della reazione di dissociazione in acqua e ossigeno (equazione 1) che è esotermica. Questa reazione è favorita in ambiente basico ed è progressivamente incentivata all'aumentare della temperatura [3].



Per questi motivi vi è la necessità di trovare un metodo produttivo che:

- si conduca in ambiente acquoso, non richiedendo quindi l'utilizzo di solventi organici e di conseguenza l'estrazione dell'acqua ossigenata e la rimozione di eventuali residui di composti organici o metalli
- sia conveniente anche per piccoli-medi impianti e possa essere realizzato nei siti di interesse per ovviare al problema del trasporto
- consenta di produrre acqua ossigenata direttamente nella soluzione di interesse (produzione *in-situ*)

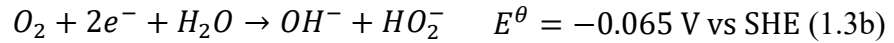
La produzione di acqua ossigenata per via elettrochimica tramite la reazione di riduzione dell'ossigeno risponde a questi requisiti e necessita di aria (O₂), acqua, energia elettrica e un opportuno catalizzatore che permetta il procedere della reazione stessa.

1.2 Reazione di riduzione dell'ossigeno (ORR)

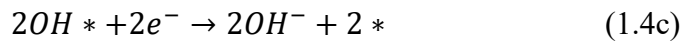
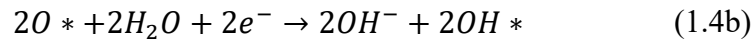
1.2.1 La reazione e il meccanismo

La reazione di riduzione dell'ossigeno (in inglese: *oxygen reduction reaction*, ORR) condotta elettrochimicamente è di elevato interesse nei campi della produzione energetica, ad esempio nelle celle a combustibile e nelle batterie metallo-aria, nello studio di alcuni processi biologici e nella produzione di acqua ossigenata. È una reazione caratterizzata da una cinetica lenta ed è quindi ampiamente studiata per migliorarne l'avanzamento ed evitare che ostacoli il funzionamento di celle, reattori ed altri dispositivi. Nel campo della produzione energetica è ricercata una riduzione tetraelettronica ad acqua per avere una elevata efficienza di conversione energetica (equazioni 1.2a, 1.2b), nel caso della produzione di acqua ossigenata si auspica invece ad una riduzione bieletronica (equazioni 1.3°, 1.3b) dell'ossigeno.



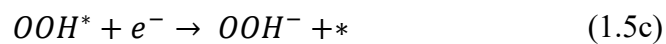
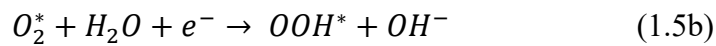


I meccanismi possibili per la ORR sono detti associativo e dissociativo a seconda che il legame O-O venga preservato o venga rotto all'atto dell'adsorbimento della molecola di ossigeno su di un sito catalitico di una superficie [6]. Il meccanismo dissociativo (equazioni 1.4a ÷ 1.4c) comporta quindi che i due atomi di ossigeno vadano ad adsorbirsi su siti catalitici differenti della superficie sulla quale adsorbono ed è naturalmente legato alla reazione a $4e^-$, quindi alla produzione di acqua. Il simbolo '*' indica un sito catalitico.



Per quanto riguarda il meccanismo associativo, questo può portare sia alla reazione a $2e^-$ che a $4e^-$. Per entrambe le possibilità lo step limitante è l'adsorbimento della molecola di ossigeno sulla superficie del materiale ma è la rottura o meno del legame O-O della specie *OOH (equazioni 1.5c e 1.6c) determinerà quale reazione avverrà.

Meccanismo associativo per la $2e^-$



Meccanismo associativo per la $4e^-$

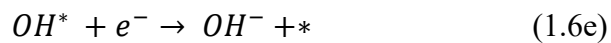
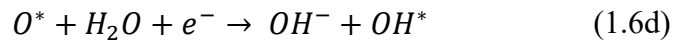
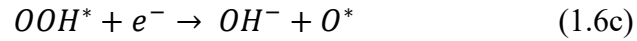
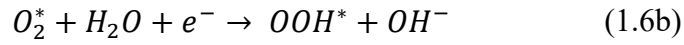


Figura 1.2: schematizzazione dei modelli di adsorbimento dell'ossigeno su di una superficie metallica [7]

Lo stadio limitante della reazione di riduzione dell'ossigeno è l'adsorbimento della molecola O_2 sulla superficie del materiale. Sono generalmente riconosciuti tre modelli di adsorbimento della molecola di ossigeno su di una superficie [7]: modello di Pauling, di Griffiths e di Bridge (Figura 1.2). Il modello di Pauling prevede l'adsorbimento di O_2 attraverso un solo atomo di ossigeno (edge-on) che interagisce con un solo sito atomico. Questo tipo di adsorbimento favorisce la produzione di H_2O_2 in quanto il legame $O=O$ non viene particolarmente indebolito. Secondo il modello di Griffiths entrambi gli atomi

di ossigeno interagiscono con lo stesso sito atomico indebolendo il legame O=O quindi favorendo una riduzione a quattro elettroni. L'adsorbimento degli atomi di ossigeno secondo il modello di Bridge avviene su due atomi diversi (side-on), la rottura del legame O=O è ulteriormente facilitata quindi anche in questo caso è favorita la riduzione a quattro elettroni.

La dinamica di adsorbimento di O₂ è quindi cruciale per la tipologia di reazione che può avvenire. L'energia di legame ossigeno-sito catalitico (ΔE_O) definisce la attività nei confronti della ORR [8]. Seguendo il principio di Sabatier i legami che i reagenti, gli intermedi e i prodotti instaurano con la superficie del materiale non devono essere né troppo forti né troppo deboli per poter garantire un ideale avanzamento della reazione di riduzione, quindi aumentare la attività.

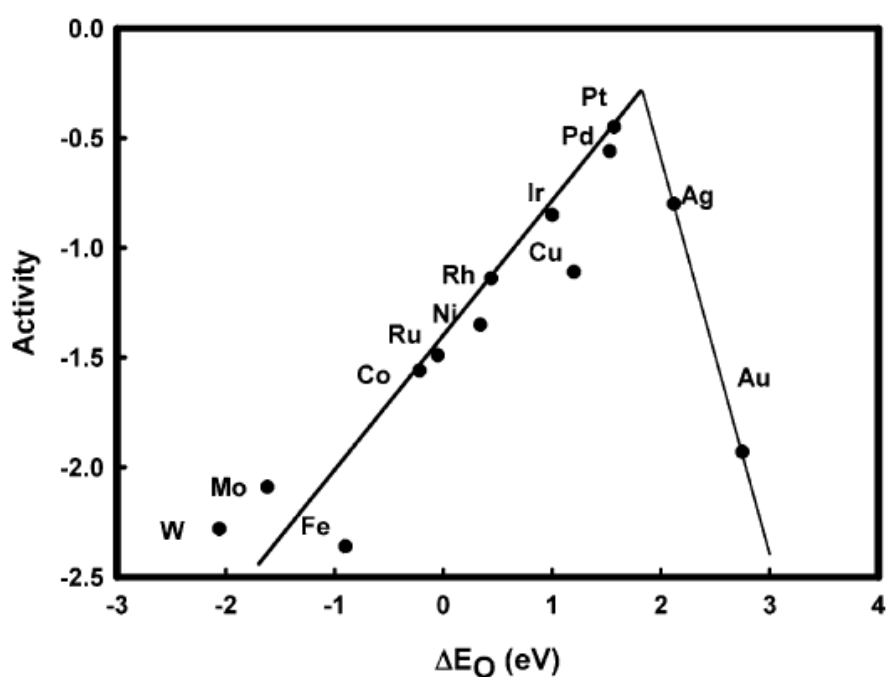


Figura 1.3: esempio di volcano plot per la reazione di riduzione dell'ossigeno su superfici metalliche [8]

Questo concetto è ben espresso dal *volcano plot*, ovvero un grafico in cui in ascissa vi è appunto l'energia di legame tra ossigeno e materiale ed in ordinata vi è una grandezza

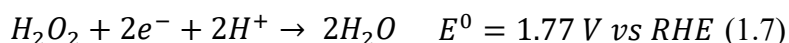
che esprime in che entità avviene la reazione (costante cinetica, corrente di scambio, etc.) (Figura 1.3).

I materiali che mostrano energie di legame negative (versante sinistro) sono fortemente legati con l'ossigeno ed in virtù della stabilizzazione fornita da questo tipo di legame sono poco attivi. Similmente sono poco attivi materiali che mostrano energie di legame positive (versante destro) poiché legano troppo debolmente con l'ossigeno e la reazione fatica a procedere. Il massimo di attività si ottiene perciò in quei materiali sull'apice del *volcano plot*, che si legano con l'ossigeno abbastanza da permettere alla reazione di avvenire e non eccessivamente da bloccare il sito catalitico.

L'energia di legame ΔE_o ha ripercussioni anche sulla selettività della reazione: è stato visto che c'è una dipendenza lineare, nella maggior parte dei catalizzatori, tra l'energia di legame dell'ossigeno e la barriera per la dissociazione dell'ossigeno [8]. Quindi più facilmente (e fortemente) l'atomo di ossigeno si lega alla superficie più facilmente si dissocerà la molecola di ossigeno. Perciò una energia di legame moderata e un adsorbimento di tipo end-on favoriscono la produzione di acqua ossigenata.

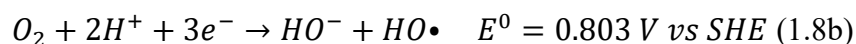
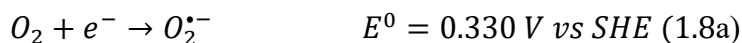
1.2.2 Reazioni parassite

Il legame O=O è particolarmente forte (498 kJ/mol) e la sua rottura rappresenta uno dei colli di bottiglia cinetici per la reazione tetraelettronica nonostante l'adsorbimento della molecola di ossigeno sulla superficie catalitica indebolisca il legame tra atomi di ossigeno [9]. Tuttavia, il potenziale standard di riduzione per la reazione tetraelettronica (equazione 1.2a) è più positivo di quello per la reazione bielettronica (equazione 1.3a) risultando quindi termodinamicamente favorito. Lo stesso vale per il potenziale standard di riduzione dell'acqua ossigenata ad acqua in ambiente acido (equazione 1.7).

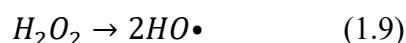


La riduzione tetraelettronica e l'ulteriore riduzione di acqua ossigenata sono dunque reazioni che competono con la sola riduzione bielettronica dell'ossigeno. Altri processi elettrochimici che avvengono a scapito della produzione di acqua ossigenata, osservati ad

esempio su elettrodi di platino [10], sono la formazione dello ione perossido (equazione 1.8a), la riduzione a tre elettroni (equazione 1.8b) e la riduzione a radicale idrossilico dell'acqua ossigenata (equazione 1.8c).



A limitare la resa di produzione di acqua ossigenata vi sono anche la disproporzione ad acqua e ossigeno (equazione 1.1) e la omolisi (equazione 1.9)



Inoltre, i radicali idrossilici in virtù della loro reattività possono contribuire alla degradazione di materiali polimerici (come il Nafion) utilizzati come elettroliti solidi (membrane a scambio ionico) e leganti nei catalizzatori [11]. Alla luce di queste considerazioni, la scelta delle condizioni di reazione (pH, potenziali di lavoro) deve essere il più possibile funzionale ad una sola riduzione a due elettroni. Allo stesso modo è necessario che i catalizzatori posseggano i siti attivi adeguati a garantire reattività e selettività, che abbiano inoltre una opportuna struttura morfologica che permetta un efficace afflusso dei reagenti e allontanamento dei prodotti (per evitare ad esempio l'ulteriore riduzione dell'acqua ossigenata, equazioni 1.7 e 1.8c) e presentino una buona stabilità in ambiente di reazione.

1.3 I catalizzatori per l'ORR

L'elettro-produzione di acqua ossigenata dipende strettamente dallo sviluppo di catalizzatori che migliorino la cinetica della riduzione dell'ossigeno, che lavorino ad alte densità di corrente il più vicino possibile al potenziale di equilibrio, che presentino una elevata efficienza faradica nei confronti della produzione di H_2O_2 e abbiano costi di produzione contenuti [12]. La sfida principale, dunque, risiede nella ideazione e realizzazione di un catalizzatore con queste caratteristiche.

1.3.1 Catalizzatori basati su metalli del gruppo del platino (PGM)

Con “metalli del gruppo del platino” si intendono i metalli nobili quali Ru, Rh, Pd, Os, Ir e Pt. Insieme ad altri metalli nobili quali Ag, Au, Re e Hg sono noti per essere tra i migliori catalizzatori in termini di attività e stabilità di diverse reazioni di interesse scientifico e tecnologico. Come mostrato nel *volcano plot* (Figura 1.3) questi metalli sono in effetti i migliori catalizzatori anche per la reazione di riduzione dell'ossigeno. All'inizio degli anni '80 alcuni studi su superfici di Au hanno evidenziato una dipendenza tra orientazione cristallografica della superficie e tipologia di reazione di riduzione dell'ossigeno. Le superfici con orientazione (111) e (100) risultano favorire una reazione a due elettroni mentre la superficie (110) favorisce una reazione tetraelettronica. Queste differenze sono generate dalle diverse distanze interatomiche tra primi vicini, e dal diverso numero degli stessi, in una determinata direzione cristallografica, a cui si associano diverse distribuzioni di densità elettroniche degli atomi superficiali. Di conseguenza saranno differenti le energie di legame tra reagenti, intermedi e prodotti e gli atomi della superficie e varieranno i meccanismi di reazione [13].

Tuttavia, nonostante la selettività dell'oro (111), l'adsorbimento della molecola di ossigeno risulta debole, portando a un basso ricoprimento di O_2 sulla superficie con conseguente bassa attività. Nel 2011 Jirkovský e collaboratori [14] hanno ideato e leghe superficiali di Au e Pd (e altri metalli di transizione su superfici (111)) che in qualità di sistemi multicomponente portano a differenti interazioni con i reagenti e i prodotti e i singoli atomi superficiali, aumentando attività e selettività nei confronti della ORR

bielettronica (Figura 1.4). In particolare, calcoli computazionali (DFT) su energie di legame di specie quali $-O_{2(ads)}$ e $-OOH_{(ads)}$ mostrano che un atomo “ospite” (Pt e Pd in particolare, in concentrazioni sotto il 10% molare) attorniato da atomi di oro risulta essere un centro catalitico che lega più fortemente con gli intermedi attraverso un solo atomo di ossigeno, senza dunque rompere il legame O-O; questi calcoli sono confermati da caratterizzazioni elettrochimiche e mostrano come il comportamento degli atomi nella lega superficiale sia diverso dal comportamento degli stessi atomi in materiale bulk, aprendo a nuove strategie per ideare catalizzatori funzionali per la produzione di H_2O_2 .

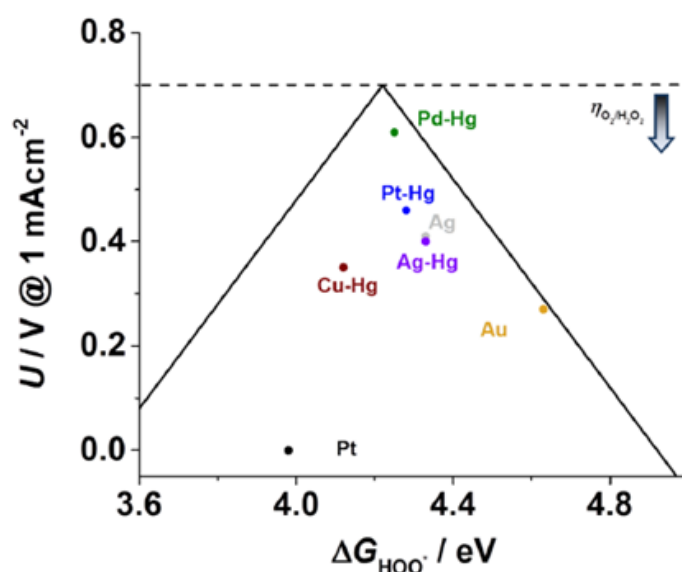


Figura 1.4: volcano plot per leghe di metalli del gruppo del platino [14]

Similmente, Verdaguer et al. [15] hanno realizzato una lega Pt-Hg che mostra elevata attività e selettività nei confronti della produzione di acqua ossigenata sia in forma di nanoparticella che di superficie estesa. Quando Hg viene elettrodepositato su Pt, sulla superficie risultano atomi di Pt attornati da atomi di Hg. La lega risulta stabile in condizioni acide e a potenziali interessanti alla produzione di H_2O_2 (attorno a 0.7 V). Allo stesso modo sono state sintetizzate altre leghe tra metalli del gruppo del platino e ne si sono valutate attività (in termini di sovratensione) e selettività, realizzando il volcano plot in Figura 1.4. Gli autori hanno scelto di valutare il potenziale a cui la reazione ha inizio

in funzione della energia di legame dell'intermedio -OOH. La lega Pd-Hg risulta condurre la reazione ad un potenziale ancora più vicino a quello termodinamico rispetto alla lega Pt-Hg.

Alcuni metalli del gruppo del platino e alcune loro leghe mostrano quindi ottime attività e selettività nei confronti della ORR bieletronica. Il loro utilizzo presenta però delle criticità, tra le più importanti il loro costo e la loro disponibilità.

1.3.2 Catalizzatori basati su singoli atomi di metalli di transizione

Con catalizzatore a singolo atomo (SAC) si intende un catalizzatore formato da un atomo di un metallo, in genere di transizione, complessato da molecole o leganti di varia natura (ad esempio gruppi funzionali di una superficie), che risulta essere il sito cataliticamente attivo [16]. L'impiego di questi catalizzatori è vantaggioso per diversi motivi: rispetto allo stesso metallo in forma massiva o nanoparticellare il quantitativo di materiale utilizzato è minore e, soprattutto, la quantità di siti catalitici disponibili è ottimizzata. Inoltre, l'attività catalitica nei confronti di diverse reazioni di interesse tecnologico, tra cui la ORR, è più elevata grazie alla sottocoordinazione del sito metallico complessato. Sono catalizzatori che generalmente non impiegano metalli nobili ma mostrano attività e selettività paragonabili a quest'ultimi anche nei confronti della produzione di H₂O₂ [17].

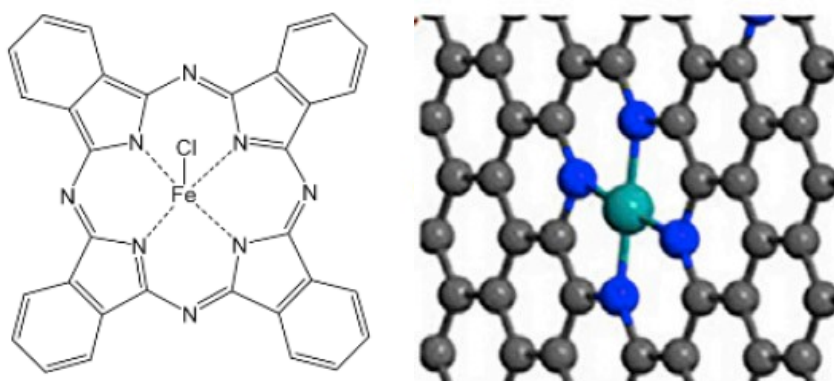


Figura 1.5: a sinistra un SAC molecolare (ftalocianina di ferro, a destra una illustrazione di un centro metallico complessato all'interno di una struttura carboniosa

Molecole macrocicliche come porfirine e ftalocianine, che attraverso gli atomi di azoto complessano metalli di transizione (Co, Fe, etc.), sono note per l'attività e selettività nella produzione di acqua ossigenata. Tuttavia, risultano poco stabili in quanto risentono della reattività dell'acqua ossigenata prodotta e vanno incontro a degradazione [14,18]. Un'altra tipologia di SAC è rappresentata sempre da un metallo di transizione coordinato ma questa volta inserito in una struttura carboniosa fissa, come carbone, grafene e nanotubi di carbonio. È una tipologia di catalizzatore promettente per via delle possibili matrici carboniose e dei metalli utilizzabili. I metalli a loro volta sono complessabili da differenti leganti, come gruppi funzionali composti da eteroatomi (quali O, N e S) presenti nella matrice carboniosa. A diverso legante corrisponde una diversa interazione elettronica eteroatomo-metallo quindi una differente interazione tra metallo e reagenti, intermedi, prodotti [19]. La dispersione dei metalli in una struttura solida conferisce non solo maggiore stabilità al catalizzatore rispetto ai SAC molecolari ma riesce a replicare la struttura geometrica e le interazioni elettroniche (metallo-leganti), quindi le prestazioni catalitiche, di questi ultimi [20].

A titolo di esempio Mazzucato et. al [21] hanno sintetizzato a partire da carboni mesoporosi commerciali dei catalizzatori a singolo atomo a base di ferro (Fe-N-C) utilizzando diversi complessi di ferro come precursori. La struttura del carbone mesoporosa è vantaggiosa perché comporta una elevata area superficiale e permette allo stesso tempo un ottimale afflusso di reagenti e un trasporto dei prodotti dai siti attivi. Hanno notato inoltre come alla diversa tipologia di complesso di ferro corrispondesse una diversa attività.

1.3.3 Carboni mesoporosi dopati azoto (N-MC)

Oltre al loro impiego come supporto per catalizzatori, siano essi nanoparticelle o catalizzatori a singolo atomo, i materiali carboniosi mostrano essi stessi attività nei confronti della ORR bieletronica: un elettrodo di grafite rivestito con carbone (carbon black) usato come catodo in una cella elettrochimica è in grado di produrre, in ambiente basico, acqua ossigenata [22]. Come già anticipato, tra i materiali carboniosi, i carboni

mesoporosi (CM) sono i candidati migliori per diventare catalizzatori in quanto posseggono porosità e morfologie controllabili e definite alla nanoscala, hanno perciò elevate aree superficiali (dai valori compresi tra le decine e le migliaia di m^2/g), mostrano elevata stabilità meccanica e chimica e sono materiali conduttivi [23,24]. Sono inoltre sintetizzabili attraverso molteplici procedure e a partire da una vasta gamma di precursori molecolari, sintetici o naturali, a partire dai quali si definiranno le caratteristiche chimiche del carbone [25]. Considerando CM composti unicamente da atomi di carbonio si otterrebbe un materiale idrofobico e inerte. Tuttavia, le modifiche superficiali, quindi la presenza di eteroatomi, favoriscono la bagnabilità e la attività elettrocatalitica necessarie per l'impiego dei CM nella produzione di acqua ossigenata. La presenza di eteroatomi quali B, N, O, S e P incrementa inoltre la conducibilità e introduce dei siti catalitici per la ORR [26]. Un catalizzatore di questo tipo è inoltre privo di metalli risultando in una valida alternativa ai materiali basati sui PGM e sui metalli di transizione.

I carboni mesoporosi sono costituiti da una struttura tridimensionale di carbonio in cui sono presenti porosità principalmente di dimensione compresa tra i 2 e i 50 nm (mesopori). Le porosità al di sotto dei 2 nm sono definite microporosità, quelle al di sopra macroporosità. In linea generale un materiale carbonioso può avere una qualsiasi porzione di atomi di C ibridizzati sp , sp^2 e sp^3 e fino al 60% atomico di H. Più un materiale carbonioso presenta un'elevata porzione di legami C-C tra atomi di C sp^3 più la sua struttura richiama quella del diamante (tetraedri di atomi di carbonio) ed è quindi detto *tetrahedral amorphous carbon (ta-C)*. Viceversa, maggiore è la componente di legami C=C (sp^2) più il carbone è riconducibile ad una struttura grafite [27]. Questi due forme coesistono nel carbone mesoporoso e la loro presenza, più o meno marcata, modifica le proprietà del carbone stesso. La porzione di atomi di C ibridizzati sp^2 è anche detta dominio grafite o cristallino ed è composta da carbonio turbostatico: in realtà questi domini sono formati da strati di grafene che interagiscono tra loro ma non sono ordinati tridimensionalmente come la grafite, ovvero l'impilamento di questi piani non è ordinato. Queste porzioni ordinate, si organizzano in strutture tridimensionali più complesse di forma sferica (Figura 1.6) [28].

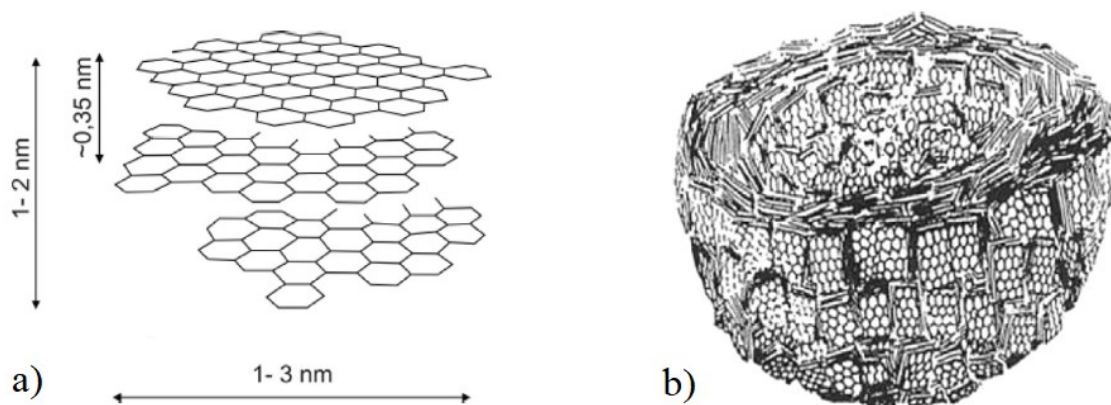


Figura 1.6: disposizione dei piani di carbonio nel carbone turbostatico a) e b) raffigurazione della struttura tridimensionale in cui si arrangiano i domini grafici[28]

L'attenzione nei confronti dell'azoto in materiali a base di carbonio è particolare dal momento in cui presenta un raggio atomico simile a quello del carbonio (65 e 70 pm rispettivamente), possiede un elettrone di valenza in più e ha una maggiore elettronegatività (rispettivamente 3.04 e 2.55 secondo Pauling): la sua introduzione permette, senza creare distorsioni nelle strutture carboniose, di aumentarne la conducibilità, ridurne la velocità di corrosione/degradazione nelle applicazioni di lunga durata [29] e ne incrementa l'attività nei confronti della reazione di riduzione dell'ossigeno: esperimenti condotti su HOPG (*highly ordered pyrolyzed graphite*) [30] e su nanotubi di carbonio [31] dopati di azoto mostrano attività superiori nei confronti degli omologhi privi di dopaggio in termini di potenziale di onset della reazione in ambiente acido.

In linea generale è riconosciuto, per via della elevata elettronegatività, il suo effetto polarizzante sugli atomi di C adiacenti che risultano con una carica parziale positiva. Questa carica è all'origine di una modifica della densità elettronica superficiale del catalizzatore che sembra favorire il chemisorbimento dell'ossigeno [29]. Secondo alcune ipotesi [32,33] il doppietto libero dell'atomo di N andrebbe ad occupare l'orbitale π^* di O_2 facilitando la rottura del legame $O=O$.

Tuttavia il ruolo dell'azoto in qualità di sito attivo rimane oggetto di discussione a causa delle diverse tipologie di gruppo funzionale, in termini di geometria e legami, in cui esso è presente nella struttura carboniosa: esso può essere presente come azoto piridinico (legato a due atomi di C in un anello a sei atomi), grafitico (legato a tre atomi di C), pirrolico (legato a due atomi di C in un anello a 5 atomi) e quaternario (formante 4 legami con atomi di C e H, quindi carico positivamente). Vi è inoltre una ulteriore distinzione tra N presente nel piano grafitico e N presente nei bordi del dominio grafitico (il quale è a sua volta separabile in N appartenente ad un bordo zig-zag o armchair). Queste configurazioni sono riassunte in Figura 1.7 e mostrano diversi comportamenti nella catalisi della ORR. La presenza simultanea di differenti gruppi funzionali di azoto sommata ad ulteriori inomogeneità nella morfologia di catalizzatori a matrice carboniosa, come le diverse dimensioni dei domini grafitici, rende perciò difficile distinguere le proprietà catalitiche dei gruppi funzionali stessi[30].

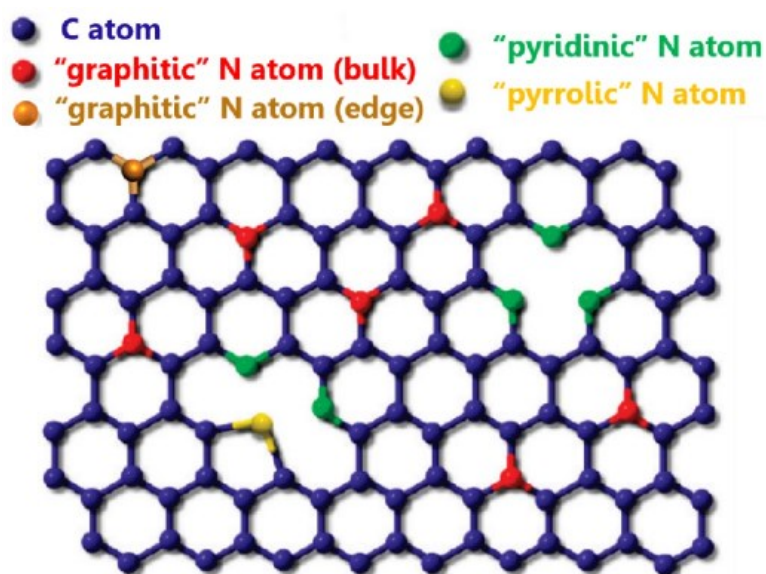


Figura 1.7: Rappresentazione dei gruppi funzionali

Nel corso degli anni si sono sperimentati diversi approcci per lo studio dei gruppi funzionali di azoto. Guo e collaboratori [30] hanno realizzato dei campioni di HOPG dopati con gruppi di N piridinico e N grafitico. I materiali si sono confrontati a parità di

concentrazione di dopante e si sono realizzati campioni a concentrazione crescente. La scelta di lavorare su HOPG risiede nella necessità di lavorare con materiali con domini sp^2 il più simili possibili. I risultati di voltammetrie cicliche in ambiente acido (0.1M H_2SO_4) hanno mostrato che il campione dopato prevalentemente con siti piridinici risulta più attivo per la ORR del campione dopato con siti grafittici. In particolare, il campione con la minore concentrazione di siti piridinici è più attivo del campione con la maggiore concentrazione di siti grafittici. Si è inoltre osservato che i gruppi piridinici sono principalmente localizzati nei bordi dei domini grafittici (*edge site*). Anche a seguito della introduzione di gruppi piridinici tramite *grafting* in nanotubi di carbonio Tuci et al. [31] hanno osservato un aumento dell'attività catalitica, in particolare nei confronti della reazione di riduzione dell'ossigeno tetraelettronica. Le molecole covalentemente legate alla superficie del nanotubo simulano un sito piridinico *edge*. Gli stessi autori [32] hanno osservato sempre su nanotubi funzionalizzati con molecole contenenti azoto, che anche i difetti grafittici, purché situati ai bordi del dominio grafittico, favoriscono la ORR a quattro elettroni: in particolare, sembra che i gruppi piridinici influenzino il potenziale di onset della reazione mentre i gruppi quaternari abbiano effetto sulla densità di corrente limite. Al contrario, gruppi funzionali contenenti azoto ma situati sul piano del dominio grafittico sembrano favorire la reazione bieletronica. La selettività di nanotubi funzionalizzati con molecole che portano gruppi pirrolici sembra essere direzionata verso la riduzione bieletronica. Tuttavia, alcuni risultati sembrano mostrare una selettività nei confronti della riduzione a quattro elettroni anche per i materiali carboniosi con prevalenza di gruppi pirrolici [33].

1.3.4 N-MC, ORR e pH

La quantità e la tipologia di azoto dopante è dunque un aspetto fondamentale e necessario da approfondire per l'attività e la selettività nei confronti della ORR dei carboni mesoporosi. Un altro aspetto importante è l'ambiente in cui avviene la reazione: il pH della soluzione in cui il catalizzatore opera ha effetti sulla chimica superficiale del catalizzatore stesso, sulla natura degli ioni presenti in soluzione, H^+ o OH^- , quindi sui meccanismi di riduzione dell'ossigeno.

Una tra le principali differenze tra ambiente acido e basico risiede nel luogo in cui avviene il trasferimento elettronico del primo elettrone tra catalizzatore e molecola: nel primo caso la reazione avviene nell'*inner Helmholtz plane* (IHP), nel secondo, nell'*outer Helmholtz plane* (OHP) [35]. In ambiente basico la presenza di ione OH^- (presente in soluzione ma anche prodotto della reazione di ORR), permette una parziale indipendenza dalla superficie: la molecola di O_2 può essere ridotta, senza dover essere adsorbita sulla superficie del catalizzatore, per effetto tunnel. Questo tunneling garantisce un trasferimento elettronico fino ad una molecola di ossigeno completamente solvatata e lontana, quindi, oltre l'IHP. L'anione formatosi andrà successivamente ad adsorbire sulla superficie elettrodica, ad esempio sull'atomo di azoto del carbone [34], per proseguire il processo catalitico.

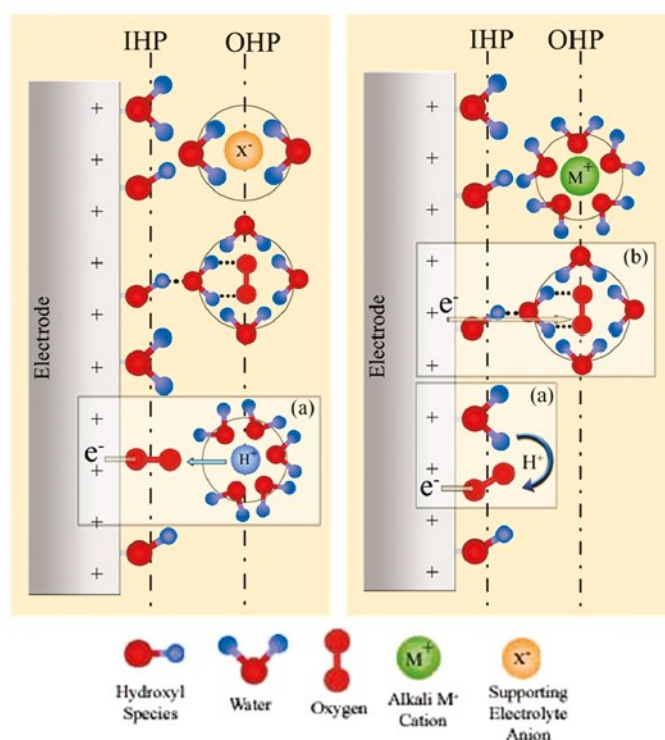


Figura 1.8: schematizzazione del trasferimento elettronico nella ORR in ambiente acido (sinistra) e basico (destra)[35]

È proprio il trasferimento elettronico nell'OHP che rende la cinetica così favorita per la ORR in ambiente basico poiché non è necessario, per il primo step di riduzione, che l'ossigeno si adsorba. Questo fa sì che le specie O_2^- vengano prodotte in quantità maggiori in ambiente basico (sono prodotte sia nell'IHP che in OHP), si osserva quindi un aumento di attività all'aumentare del pH [35] e anche un aumento di selettività nei confronti della produzione di acqua ossigenata: l'elettrolita alcalino agisce essenzialmente come un catalizzatore omogeneo grazie all'effetto stabilizzante che esercita sull'intermedio della ORR bieletronica ovvero HO_2^- [34]. In ambiente acido invece la presenza di ioni H^+ comporta un trasferimento elettronico che avviene in estrema prossimità della superficie (nell'IHP): la molecola di ossigeno deve adsorbire per ricevere il primo elettrone dal catalizzatore. Dal pH dipende lo stato chimico della superficie: gli atomi di azoto e di ossigeno dei diversi gruppi funzionali presenti sulla superficie carboniosa, ognuno con la propria pKa, si protonano e deprotonano a seconda del pH della soluzione.

Secondo Artyushkova et al. [33] i gruppi piridinici, pirrolici e carbossilici, protonati in ambiente acido (le pKa sono rispettivamente 6.5, 17.5, 4.5) sono in grado di fornire il protone necessario per la riduzione dell'ossigeno. Questa cessione si verifica maggiormente per valori di pH vicini a quelli delle pKa dei gruppi funzionali. Tuttavia, la protonazione dell'atomo di azoto impedisce al suo doppietto di occupare l'orbitale π^* di anti-legame della molecola di O_2 e provoca l'accumulo di carica positiva sugli atomi di azoto, quindi l'avvicinamento e la interazione di ioni negativi presenti in soluzione proprio sui siti catalitici interessati per l'adsorbimento con O_2 [35].

Riassumendo, in ambiente basico i carboni mesoporosi dopati N impiegati come catalizzatori funzionano meglio che in ambiente acido: sono più attivi e più selettivi nei confronti della produzione di acqua ossigenata. Tuttavia, numerosi studi e applicazioni riguardano principalmente l'ambiente acido. Questa scelta ha i seguenti motivi:

- i catalizzatori sono pensati per operare in celle elettrochimiche per l'accumulo di acqua ossigenata e le membrane che fungono da elettrolita-separatore tra i compartimenti anodico e catodico sono membrane a scambio protonico (quelle a scambio anionico non sono ancora valide per applicazioni pratiche)

- il perossido di idrogeno è impiegato in processi di catalisi di inquinanti organici come il processo Fenton (ed elettro-Fenton) che opera in ambiente acido.
- come già visto, H_2O_2 si decompone facilmente in ambiente basico

2 Sintesi e caratterizzazioni chimico-fisiche

2.1 Sintesi di N-MC

Per la sintesi di carboni mesoporosi dopati N si sono scelte due strategie differenti: la prima consiste nella sintesi di tipo *hard template* mentre la seconda, su cui ci si è concentrati maggiormente, è una sintesi di *grafting*.

2.1.1 N-MC: sintesi Hard Template

Per l'ottenimento di carboni mesoporosi con composizione chimica e morfologia controllate, le sintesi generalmente impiegate sono sintesi di tipo *hard template* e *soft template*. Il controllo sulla composizione chimica è dato dalla scelta di opportuni precursori molecolari che, attraverso la reazione di pirolisi, portano alla formazione di carbone la cui composizione atomica dipende da quella dei precursori stessi. È quindi possibile introdurre eteroatomi (B, N, S e P) nella struttura carboniosa finale partendo da molecole organiche che contengono questi atomi. Il controllo sulla morfologia, in particolare sull'area superficiale e sulla dimensione dei pori, è garantito dalla presenza di un template sacrificale. Il template è il materiale attorno al quale si dispongono le molecole di precursore e, a seguito della pirolisi, si forma il carbone. La rimozione del template lascia delle cavità che costituiscono la porosità del materiale: esso è dunque il negativo dei pori del carbone. La scelta del template è dunque cruciale per la forma, la dimensione e l'interconnessione dei pori. La pirolisi consiste nel trattamento termico in atmosfera inerte (tra i 400 e 1000 °C) durante il quale avviene la decomposizione controllata delle molecole-precursori: durante la decomposizione avviene un rilascio di piccole molecole volatili e i precursori si interconnettono formando il carbone [36].

La sintesi *soft template* impiega come template molecole ad alto peso molecolare, come co-polimeri o molecole anfifiliche, che si organizzano in strutture gerarchiche (ad esempio micelle) attraverso *self assembly*. Il trattamento termico permette la carbonizzazione di un opportuno precursore attorno alle strutture gerarchiche (o la carbonizzazione di una parte delle strutture gerarchiche lasciando invariata una parte

chimicamente differente) [24]. La rimozione della struttura gerarchica avviene per trattamento chimico o termico. La sintesi *hard template* prevede l'utilizzo di un templante inorganico come SiO₂, Al₂O₃, etc. La formazione del carbone può avvenire attraverso CVD o per pirolisi di precursori molecolari. L'impiego di un templante inorganico permette una maggiore riproducibilità ma presenta la difficoltà della rimozione del templante stesso, che viene eseguita tramite basi forti o HF [37]. Ad esempio Han et al. [38] hanno ottenuto carbone mesoporoso con area superficiale di circa 1000 m²/g e dimensione dei pori compresa tra 10 e 100 nm attraverso la polimerizzazione di resorcinolo e formaldeide in presenza di nanoparticelle di silice (12 nm di diametro), quindi la pirolisi a 850°C e infine il processo di rimozione (etching) della silice con HF.

In questa tesi si è scelto di utilizzare una sintesi di tipo *hard template* seguendo la procedura riportata da Brandiele et al. [39] e utilizzando come precursori molecolari il fenantrene e la 1,10-fenantrolina (Figura 2.1); si è impiegata come templante la silice P20, ovvero nanoparticelle di silice con un raggio medio di 20 nm e l'etching è stato condotto con etanoato di sodio.

I passaggi fondamentali di una sintesi di questo tipo sono:

1. solubilizzazione dei precursori
2. aggiunta del templante inorganico
3. aggiunta di un acido per oligomerizzare i precursori
4. pirolisi dei precursori in atmosfera inerte (carbonizzazione)
5. rimozione del templante inorganico (etching)
6. filtraggio, lavaggio, essiccazione e macinazione

La oligomerizzazione permette il *cross-linking* tra le molecole, quindi una formazione iniziale di una struttura carboniosa complessa attorno al templante.

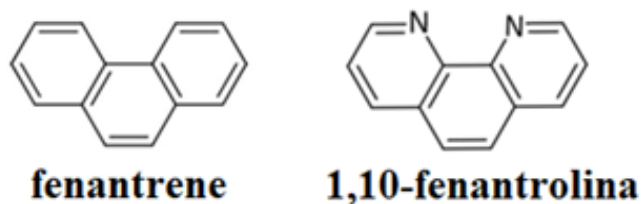


Figura 2.1: precursori molecolari utilizzati per la sintesi di tipo hard template

2.1.2 Vulcan Graffato (VG): sintesi attraverso grafting

La sintesi attraverso *grafting* molecolare prevede l'introduzione di gruppi funzionali specifici in un carbone preesistente. Con il termine *grafting* (una cui possibile traduzione è grafaggio) si intende infatti l'ancoraggio di una molecola, attraverso un legame covalente, alla superficie carboniosa. Alla base del grafaggio su superfici carboniose vi è la reazione Tour (Figura 2.2). Questa prevede l'utilizzo del catione arildiazonio (derivato da un sale o generato in situ) che, in prossimità di un sistema coniugato, reagisce spontaneamente con esso:

1. un elettrone del sistema-p riduce il catione (lasciando un elettrone spaiato nel sistema coniugato)
2. con un secondo elettrone, proveniente dalla rottura del legame tra il gruppo diazonio e l'anello aromatico, il gruppo diazonio diviene azoto molecolare che abbandona il sistema; si forma un radicale arilico
3. il radicale arilico si lega al sistema-p attraverso l'elettrone spaiato



Figura 2.2: meccanismo della reazione di Tour

Il vantaggio di questa sintesi sta proprio nella possibilità di selezionare una molecola con un opportuno gruppo funzionale (in posizione para dell'arildiazonio) per introdurlo in modo mirato nel carbone.

In letteratura sono presenti numerosi esempi di reazioni di grafaggio condotte su materiali carboniosi. Lo stesso Tour ha condotto esperimenti di funzionalizzazione di nanotubi a singola parete in soluzione acquosa ed in ambiente organico [40,41]. Similmente, Tuci et al. hanno graffato su nanotubi molecole aromatiche contenenti gruppi piridinici e pirrolici per studiare l'effetto della introduzione di questi gruppi funzionali sulla ORR, ottenendo buoni risultati [31,32]. Le funzionalizzazioni sono visibili con spettroscopia Raman e XPS e le conducibilità dei nanotubi non sembrano subire variazioni. Con successo sono state funzionalizzate superfici di HOPG dove si sono osservate reazioni auto-limitanti: i radicali arilici hanno reagito fino a formare monostrati omogenei di molecole graffate; i monostrati presentano buone proprietà di trasferimento di carica come evidenziato da misure elettrochimiche con ferrocene quindi generalmente non mostrano passivazione superficiale nei confronti di processi elettrochimici (effetto che si manifesta a seguito della formazione di multistrati in elettroriduzioni di sali di diazonio) [42].

Grafting su carboni mesoporosi sono stati eseguiti da Toupin et al. [43,44]. I radicali arilici sono stati formati in situ ossidando molecole aromatiche contenenti il gruppo amminico con nitrito di sodio (NaNO_2) secondo il meccanismo riportato in Figura 2.3. Questo approccio consente di ancorare molecole aromatiche con diversi gruppi funzionali purchè dotate di un gruppo amminico.

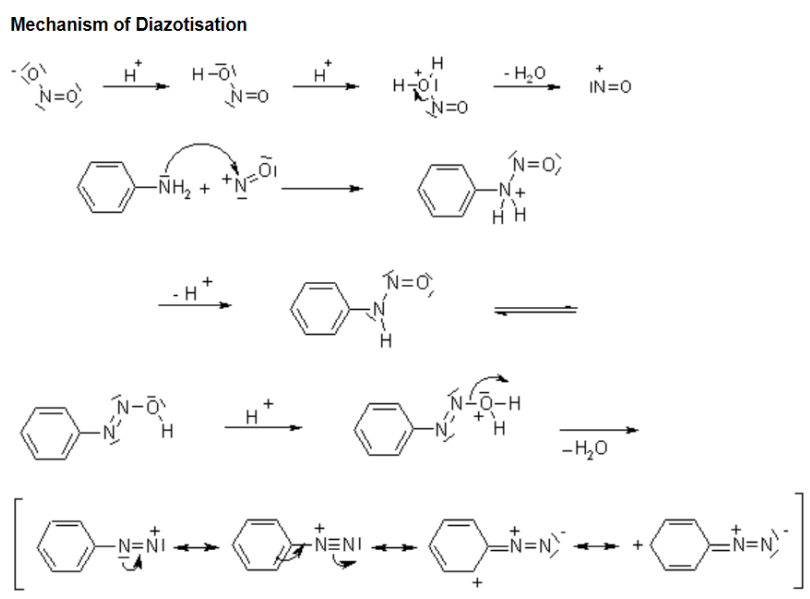


Figura 2.3: *meccanismo della formazione del catione arildiazonio*

Attraverso spettroscopia XPS e TGA si è confermata la presenza di gruppi funzionali introdotti per *grafting* e la loro stabilità (il distacco delle molecole grafate avviene oltre i 200 °C). Dai dati XPS gli autori dichiarano di aver grafato fino ad 1 molecola ogni 33 atomi di carbonio del carbone commerciale e si ritiene che la maggior parte delle molecole sia legata ai più reattivi atomi di carbonio ai bordi del piano grafatico. Tuttavia, non si esclude la possibilità della formazione di multistrati. Hanno osservato la presenza di legami -N=N- ipotizzando quindi che i cationi diazonio formati in situ abbiano reagito direttamente con la struttura carboniosa. Un altro effetto generato dall'ancoraggio di molecole è l'occlusione dei micropori (di dimensione minore di 10 Å), risultato confermato da analisi superficiali.

Per lo scopo di questa tesi si è dunque seguita la sintesi riportata in [43]. La sintesi si conduce in acqua con aggiunta di acido cloridrico (HCl) che ha lo scopo di facilitare la solubilizzazione delle molecole organiche e di creare l'ambiente necessario per la formazione dei radicali arilici in situ. Si sono quindi eseguite sintesi di *grafting* su carboni commerciali Vulcan XC-72 per introdurre molecole contenenti il gruppo piridinico (amminopiridina) e pirrolico (4-amminoindolo) (Figura 2.4).

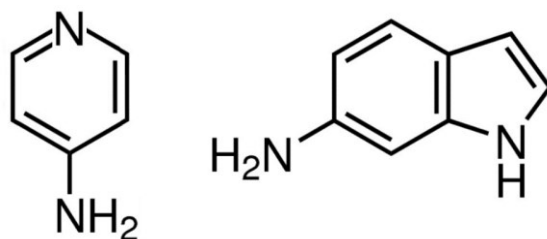


Figura 2.4: ammino piridina (sinistra) e 4-amminoindolo (destra), molecole scelte per la introduzione selettiva di gruppi funzionali

2.2 Analisi elementare

L'analisi elementare consente di individuare il contenuto di carbonio, idrogeno, azoto e zolfo (analisi CHNS) in campioni organici e inorganici in forma solida, liquida o gassosa. I campioni vengono introdotti in un reattore per la combustione (1020 °C) insieme ad una aliquota nota di O₂. In un compartimento successivo i gas prodotti dalla combustione vengono ridotti a gas elementari. Una colonna cromatografica separa i gas elementari che vengono rivelati da un detector (spettrometro di massa) (Figura 2.5). Una analisi di questo tipo permette di individuare la quantità di azoto presente nei carboni sintetizzati, sia attraverso *grafting* che *hard template*, e verificare in una prima istanza l'entità del doping.

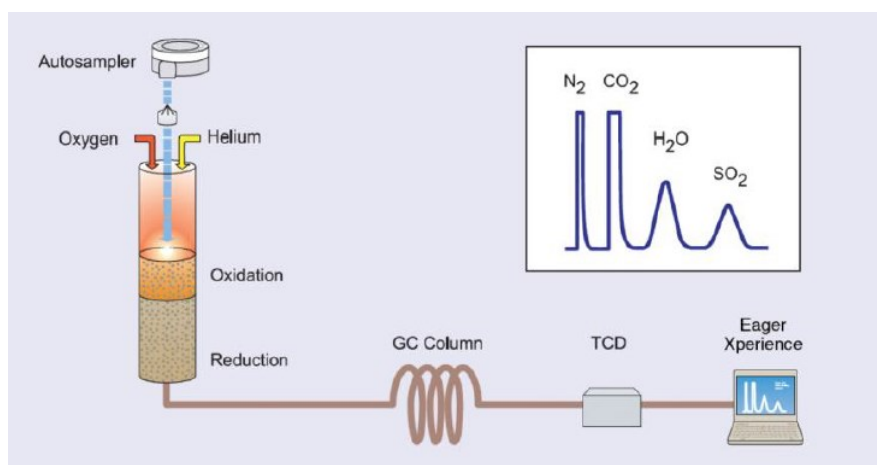


Figura 2.5: schematizzazione della strumentazione per analisi elementare

2.3 *Analisi superficiale (fisisorbimento di N₂)*

2.3.1 *Richiami teorici: isoterma BET*

Un metodo per accedere all'area superficiale di un materiale consiste nel costruire una curva di adsorbimento/desorbimento. L'adsorbimento è il fenomeno in cui una molecola passa da uno stato fluido ad uno stato in cui è legata ad una superficie di un solido. L'adsorbimento è distinto in chemisorbimento (i legami tra molecola e superficie sono covalenti) e fisisorbimento (sussistono solo interazioni di van der Waals tra molecola e solido). Il desorbimento è il processo inverso dell'adsorbimento. La molecola-sonda generalmente utilizzata è N₂. Le condizioni necessarie per l'ottenimento di una curva sono:

- lavorare a temperatura costante (motivo per cui le curve sono dette isoterme). Nel caso di N₂ la temperatura è quella di condensazione (77.3K)
- azoto in fase gassosa e azoto adsorbito devono essere in equilibrio durante la misura
- la velocità del processo di adsorbimento deve essere uguale a quella di desorbimento

Le molecole di azoto che fisisorbono sulla superficie del materiale possono formare uno più strati molecolari. L'azoto in fase vapore e l'azoto fisisorbito sono in equilibrio. La costruzione della isoterma consiste in iniezioni sequenziali di quantità nota di azoto e la misura della pressione relativa che si instaura ad ogni iniezione una volta raggiunto l'equilibrio. La pressione relativa è la pressione misurata (p) rispetto alla tensione di vapore dell'azoto liquido alla temperatura di lavoro (p°) consente di ricavare quante molecole sono adsorbite ad ogni iniezione. Il ramo di desorbimento si costruisce in maniera analoga pompando via l'azoto. L'isoterma così costruita mette in relazione la pressione con la concentrazione di molecole adsorbite.

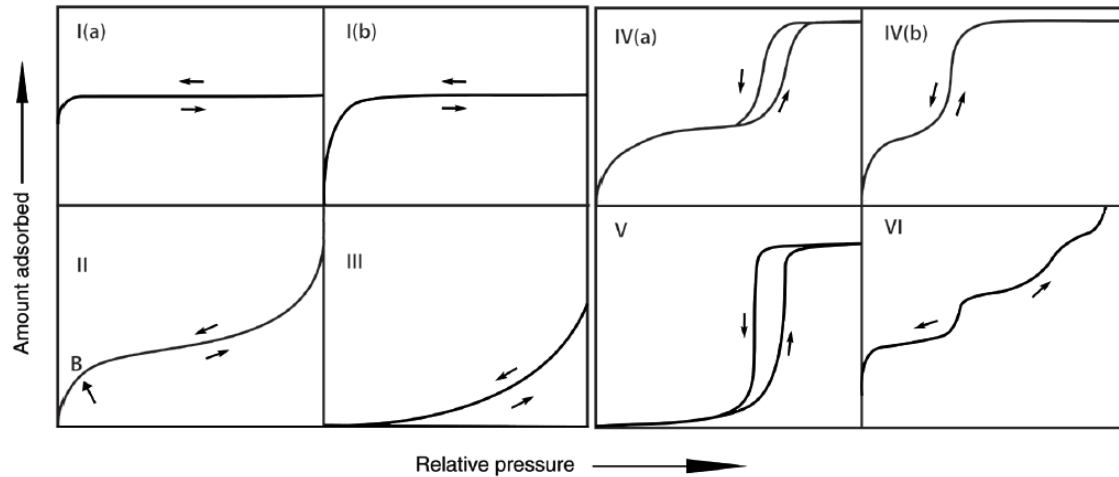


Figura 2.6: rappresentazione delle più comuni isoterme [45]

Un modello per ricavare informazioni da una isoterma, come il grado di ricoprimento della molecola-sonda e quindi l'area superficiale del solido, è il modello BET (Brunauer-Emmet-Teller). Il modello è adatto per descrivere dinamiche di fisisorbimento, quindi la formazione di multistrati o isole di molecole a seconda delle energie di adesione (interazione molecola-substrato) e coesione (molecola-molecola). Per verificare che un sistema segua andamento BET nella pratica si utilizza una forma linearizzata della equazione del modello (equazione 2.1)

$$\frac{z}{(1-z)V} = \frac{1}{cV_{ML}} + \frac{(c-1)z}{cV_{ML}} \quad (2.1)$$

dove

$$z = \frac{p}{p^\circ} \quad (2.2)$$

con p e p° definite precedentemente e

$$c = \exp\left(\frac{\Delta H_{des,ML}^o - \Delta H_{vap}^o}{RT}\right) \quad (2.3)$$

con al numeratore nell'argomento dell'esponenziale l'entalpia standard del desorbimento di un monolayer (energia di adesione) e l'entalpia standard di evaporazione (energia di coesione). Al variare di c le isoterme di adsorbimento cambiano nella forma: in generale, se $c > 1$ l'entalpia di desorbimento è maggiore di quella di evaporazione quindi l'interazione tra molecola e substrato è elevata e il ricoprimento si verifica anche a basse pressioni parziali. Viceversa, per c negativi il ricoprimento si verificherà a pressioni parziali sempre maggiori fino a, idealmente valori di c tali per cui l'adsorbimento si verifica a pressioni parziali unitarie, quindi a tensioni di vapore di saturazione corrispondenti alla condensazione.

Attraverso valori di z e V , ovvero la quantità di adsorbato, dal fit si ricavano c e V_{ML} . Da c , nota l'entalpia di evaporazione del liquido è possibile ricavare l'entalpia di desorbimento. Ottenuto V_{ML} , note p e T , dalla equazione fondamentale dei gas è possibile ricavare il numero di molecole del monolayer. Nota la superficie occupata da ciascuno molecola si risale all'area superficiale del solido.

2.3.2 *Analisi superficiale e N-MC*

Secondo la classificazione IUPAC, i materiali mesoporosi presentano una isoterma di tipo IV dalla forma caratteristica (Figura 2.6). Il fenomeno di adsorbimento è determinato dal tipo di interazione tra adsorbato e materiale poroso e dalle interazioni tra molecole nello stato condensato (adsorbato). Il ramo di adsorbimento ha lo stesso comportamento della isoterma di tipo II e corrisponde a fenomeni di adsorbimento di mono e multistrati sulla superficie del materiale e di condensazione intraporo: questo secondo fenomeno si verifica quando molecole in fase gas condensano ad una pressione minore di quella della pressione di saturazione del liquido bulk. In ultimo, l'isoterma di tipo IV raggiunge plateau di lunghezza variabile ad alte pressioni [45]. Carboni mesoporosi presentano una isteresi tra ramo di adsorbimento e desorbimento. L'isteresi è dovuta al fatto che adsorbimento e desorbimento avvengono secondo meccanismi differenti: come visto

l'adsorbimento è suscettibile a fenomeni che possono ritardare l'adsorbimento completo o renderlo metastabile; il desorbimento è invece una transizione di fase termodinamicamente all'equilibrio (ad eccezione di desorbimenti con fenomeni di cavitazione). Dalle analisi della isteresi si possono studiare le capacità di immagazzinamento di adsorbato e le dinamiche trasporto di esso [46]. Generalmente i carboni mesoporosi sono caratterizzati da un ciclo di isteresi, sempre secondo la classificazione IUPAC, di tipo H4 (Figura 2.7): il ramo di adsorbimento è un composto da isoterme di tipo I e II e l'aumento repentino di quantità di adsorbato a basse pressioni relative è dovuto al riempimento dei micropori.

Oltre all'area superficiale BET è possibile accedere al volume totale dei pori considerando la quantità totale di adsorbato (letta sulla curva di desorbimento) ad una pressione relativa prossima alla unità (0.98) (supponendo quindi i pori riempiti).

Il volume dei micropori è ricavabile da un confronto fra l'isoterma del carbone mesoporoso e quella di uno standard appropriato (un materiale chimicamente simile ma non poroso) (metodo t-plot)

Tramite calcoli NLDFT (non local density functional theory) è possibile ricavare informazioni sulla distribuzione dimensionale dei pori a partire dai rami di adsorbimento e desorbimento dell'isteresi. In particolare, la distribuzione dei mesopori è ricavabile dal ramo di adsorbimento [46].

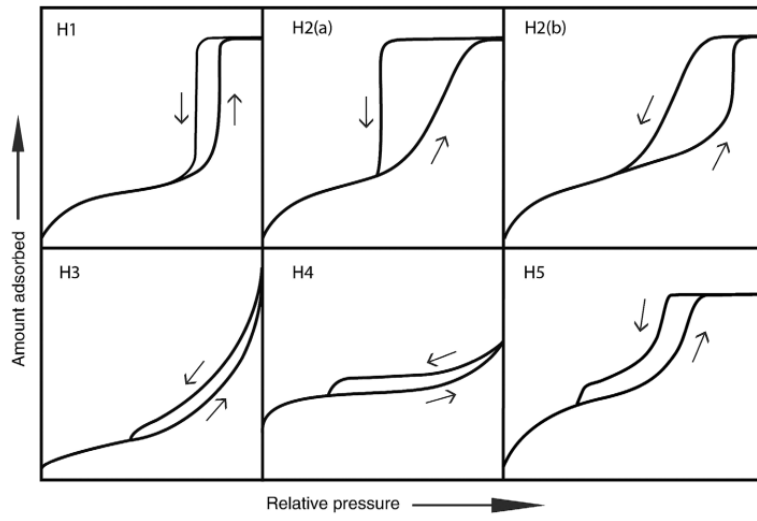


Figura 2.7: differenti tipologie di isteresi [45]

2.4 Spettroscopia Raman

2.4.1 Richiami teorici

La spettroscopia Raman si basa sulla presenza di eventi di scattering anelastico a seguito della interazione tra radiazione elettromagnetica ed elettroni di un materiale. Considerando la seguente espressione per la radiazione elettromagnetica incidente

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (2.4)$$

nel materiale si svilupperà un momento dipolare \vec{P} secondo la relazione

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} \quad (2.5)$$

come conseguenza dello spostamento della nuvola elettronica. α è la polarizzabilità del materiale e dipende dalla natura e dalla struttura dei legami degli atomi costituenti. Lo scattering elastico, che è l'evento più probabile a seguito della interazione tra radiazione (UV-vis-IR) e materia, consiste nella riemissione di radiazione elettromagnetica alla stessa frequenza della radiazione incidente ad opera del dipolo indotto (il quale oscilla esso stesso alla frequenza ν_0) ed è detto scattering Rayleigh. Più propriamente, la radiazione elettromagnetica non eccita gli elettroni del materiale, pertanto in genere ci si riferisce ad una transizione ad uno stato virtuale (e non eccitato) dal quale avviene il rilassamento e quindi l'emissione.

Tuttavia, la polarizzabilità dipende dalla posizione istantanea dei nuclei atomici in quanto la loro posizione influisce sulla perturbabilità della nuvola elettronica. I moti dei nuclei sono confinati in modi vibrazionali e le energie di questi modi sono quantizzate (vi sono dunque delle frequenze definite di vibrazione atomica ν_{vib}). Perciò è possibile espandere in serie la polarizzabilità

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right) dQ + \dots \quad (2.6)$$

al primo ordine, definendo così un contributo legato alle posizioni nucleari d'equilibrio (α_0) e un contributo legato ad una variazione dQ della posizione di equilibrio dovuta ai moti vibrazionali. Lo spostamento dQ è dunque esprimibile come

$$dQ = Q_0 \cos(2\pi\nu_{vib}t) \quad (2.7)$$

Sostituendo nella equazione 2.5 le grandezze appena definite, si arriva ad una espressione del momento di dipolo indotto (equazione 2.8) che mostra chiaramente come vi siano altri contributi oltre allo scattering elastico: proprio il termine legato alla variazione di polarizzabilità introduce fenomeni di scattering anelastico che comportano l'emissione di radiazione elettromagnetica a frequenze maggiori o minori rispetto a ν_0 .

$$\bar{P} = \alpha_0 \bar{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right)_0 \frac{Q_0 \bar{E}_0}{2} \{ \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_{vib})t] + \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_{vib})t] \} \quad (2.8)$$

Nello specifico le frequenze dello scattering anelastico sono combinazioni tra la frequenza della radiazione incidente e la frequenza caratteristica della vibrazione. Lo scattering anti-Stokes è legato ad un aumento di frequenza della radiazione emessa, ovvero il termine $\nu_0 + \nu_{vib}$, e corrisponde all'emissione di un dipolo indotto i cui nuclei, inizialmente in uno stato vibrazionale eccitato, risultano tornare ad uno stato vibrazionale di equilibrio (ground state). Viceversa lo scattering Stokes, il termine $\nu_0 - \nu_{vib}$, è il risultato della emissione di un dipolo indotto che inizialmente in ground state risulta essere in uno stato vibrazionale eccitato dopo l'interazione con la radiazione incidente.

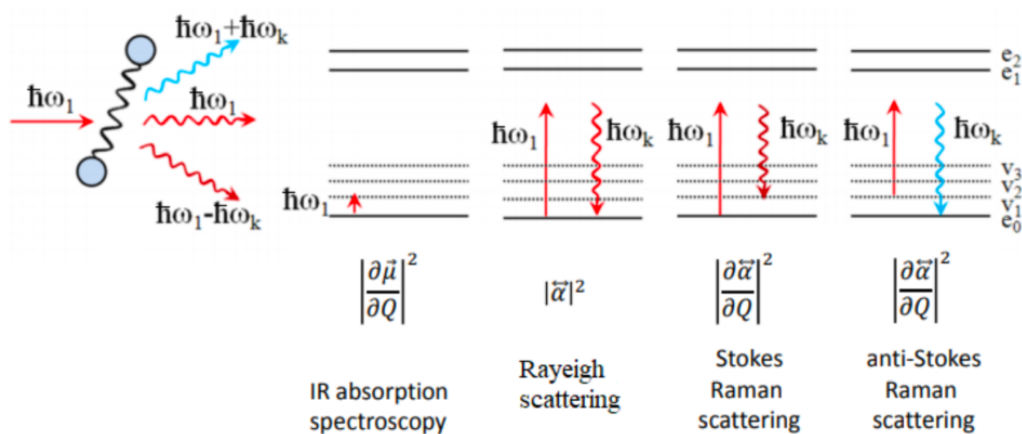


Figura 2.8: processi di eccitazione e rilassamento che interessano stati vibrazionali e stati virtuali a seguito della interazione radiazione-materia che originano il segnale Raman

Ricapitolando, la condizione fondamentale per poter osservare scattering Raman risiede nella variazione di polarizzabilità indotta dal modo vibrazionale. Ovvero è possibile individuare un modo vibrazionale, tipico di atomi legati tra loro, di una molecola, di un gruppo funzionale, solo se questo modo comporta, con lo spostamento dei nuclei, la variazione di polarizzabilità del sistema di atomi in questione.

2.4.2 Raman e N-MC

La tecnica Raman presenta alcuni vantaggi per la analisi dei materiali a base di carbonio:

- è sufficiente una piccola porzione di campione dato che i laser hanno in genere diametri di fascio dell'ordine del micron e una profondità di penetrazione di pochi nanometri
- è una tecnica non distruttiva (il laser deve avere meno di un mW nell'area analizzata)
- è pratica e veloce dal momento in cui è sufficiente depositare il campione su un vetrino e le misure richiedono meno di un'ora di tempo
- è sensibile ad un ordine a corto raggio-molecolare quindi adatta a materiali amorfi, parzialmente amorfi e policristallini [47]
- qualsiasi combinazione di legami sp^1 , sp^2 e sp^3 tra atomi di carbonio ha sempre una gap compresa tra 0 e 5.5 eV e questa è l'energia tipica utilizzata in spettroscopia Raman [48].

La spettroscopia Raman è quindi utilizzata per sondare difettualità e grado di ordine strutturale nei principali materiali a base di carbonio quali grafite, nanotubi di carbonio, fullereni e carbone. Per quanto riguarda il carbone (carbon black) e altri materiali carboniosi principalmente amorfi la spettroscopia Raman interessa i domini grafitici. La presenza di un sistema coniugato π da origine ad un ordine di medio raggio dal momento in cui ogni doppio legame possiede contributi di legami adiacenti e quindi non è più possibile parlare della polarizzabilità di un legame ma va intesa una polarizzabilità estesa. Un tipico spettro di carbone (carbon black) ottenuto a seguito di irraggiamento con

radiazione nel visibile mostra due picchi principali a 1350 e a 1580 cm^{-1} (Figura 2.9) [28]. Questi picchi sono originati dalla frazione di atomi di carbonio sp^2 in quanto i fotoni del visibile sono più sensibili agli elettroni π presenti nei domini grafittici [27]. Questo comporta una sensibilità maggiore di 50–230 volte nei confronti dei siti sp^2 rispetto a quelli sp^3 : la sezione d'urto dei siti sp^2 è perciò così elevata da rendere sostanzialmente invisibili i siti sp^3 [48].

È tuttavia possibile ottenere una sensibilità ai siti sp^3 utilizzando una radiazione UV: i fotoni ad energia superiore (5.1 eV) eccitano sia gli elettroni impegnati sia in legami π che σ .

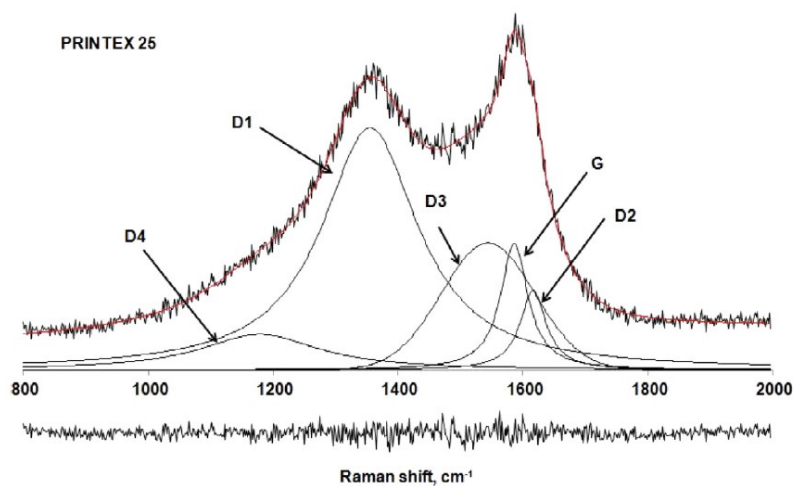


Figura 2.9: esempio di spettro Raman (armoniche di prim'ordine) di carbone con la deconvoluzione dei picchi principali [50].

I picchi a 1350 e a 1580 cm^{-1} sono detti rispettivamente D1 e G e sono generati unicamente da legami di tipo sp^2 . Il picco G è generato dallo stretching di legami sp^2 di tutte le coppie di atomi contenute anelli aromatici e catene lineari, non richiede la presenza di strutture atomiche ad anello e non è dispersivo (la posizione non varia al variare della frequenza della radiazione elettromagnetica). Tuttavia, può variare in posizione (tra 1581 cm^{-1} e 1600 cm^{-1}) a causa del confinamento fononico tipico di domini grafittici piccoli, dal momento in cui i fononi si disperdono in maniera crescente allontanandosi dal centro della zona di Brillouin. Il picco D1 (D sta per difettuale) è legato

alla respirazione dell'anello aromatico; quindi, dipende necessariamente dalla presenza di strutture ad anello, ed è associato principalmente agli atomi di carbonio ai bordi del dominio grafítico (la finitezza della porzione grafítica è essa stessa un difetto).

È inoltre un picco legato alla presenza di eteroatomi (si osserva in HOPG dopata B). Per entrambi questi motivi è un picco assente in una struttura grafítica ideale. È un picco dispersivo, in quanto l'ordine e la dimensione dei cluster grafíticos che lo generano possono variare sensibilmente [47,48].

Un parametro importante per ottenere informazioni sulle dimensioni dei domini grafíticos è il rapporto tra l'intensità del picco G e del picco D1 (Figura 2.10). Per domini grafíticos grandi ($> 30\text{nm}$) che quindi hanno caratteristiche tendenti alla grafite il rapporto I_{D1}/I_G decresce con andamento proporzionale a $1/L$ dove L è la dimensione del dominio grafítico: all'aumentare di L aumenta I_G .

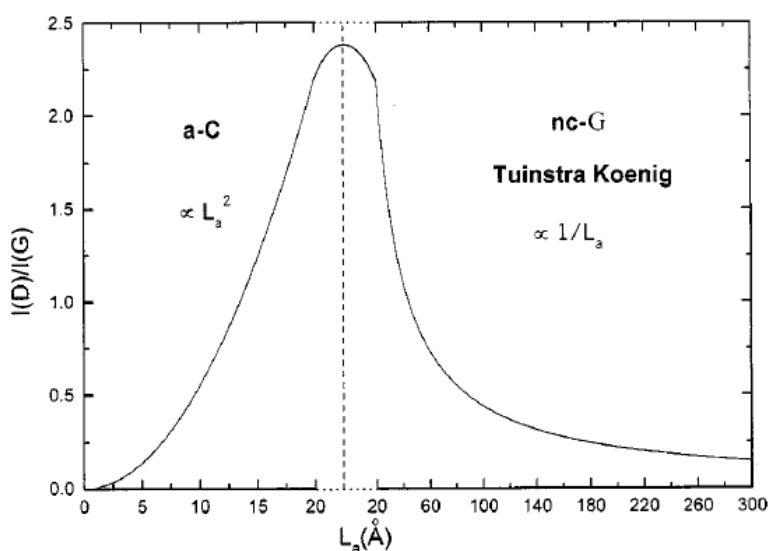


Figura 2.10: andamento del rapporto I_{D1}/I_G in funzione della dimensione del dominio grafítico [50].

Con il diminuire delle dimensioni dei domini il rapporto aumenta in valore (il contributo degli anelli aromatici ai bordi del dominio è confrontabile con la totalità degli atomi di C sp^2) fino ad un massimo, intorno ai 20 nm, dove I_D è tipicamente maggiore di I_G . Per

domini sotto i 20 nm vengono meno le strutture ad anello necessarie per il manifestarsi del picco D e prevalgono i contributi dei legami π : il rapporto diminuisce al diminuire di L (andamento proporzionale a L^2)

Nell'intervallo di numeri d'onda compreso tra 1200 e 1650 cm^{-1} sono presenti altre bande, di intensità minore rispetto a G e D1, denominate D2, D3 e D4 (sempre originate da difettualità).

A 1200 cm^{-1} è presente la banda D4 che, secondo Dippel et al. [49], è associata allo stretching di legami tra C sp^2 e sp^3 quindi a molecole alifatiche di varia natura con porzioni coniugate (polieni) generalmente presenti nella componente amorfa dei carboni.

A 1500 cm^{-1} è presente la banda D3, associata alla presenza di carbonio amorfo, e secondo Cuesta et al. [54] è collegabile alla presenza di molecole organiche, loro frammenti e gruppi funzionali. Dal rapporto I_{D3}/I_G è possibile risalire al contenuto di materiale amorfo nel carbone [50].

A 1620 cm^{-1} è presente la banda D2, associata a modi vibrazionali tipici piani grafittici non compresi tra altri piani, ovvero ad atomi di carbonio disposti in una struttura 2D ordinata ma superficiale. È quindi associata a materiali grafittici ordinati (con domini grafittici maggiori di 100 nm) che però si discostano dalla idealità per l'elevata presenza di superfici: è una banda usata per valutare il rapporto superficie/volume in materiali policristallini [47].

Nel range compreso tra 2300 e 3300 cm^{-1} sono presenti i picchi di secondo ordine, quindi armoniche di secondo ordine e combinazioni dei modi grafittici: 2700 cm^{-1} (2*D1), 2900 cm^{-1} (G+D1), 3100 cm^{-1} (2*D2) e 2400 cm^{-1} (2*D4) [47].

Oltre alla possibilità di accedere ad informazioni quali la dimensione dei domini grafittici, l'esposizione superficiale di questi domini e la presenza di componente amorfa, la spettroscopia Raman è un valido strumento di diagnosi per la presenza di molecole graffate: sia per grafting su nanotubi che su HOPG [30,42] il legame covalente che va a formarsi comporta l'insorgenza della banda D1 come risultato della formazione di C sp^3 a partire da un C sp^2 del dominio grafittico

2.5 Spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS)

2.5.1 Richiami teorici

La tecnica XPS (*X-ray photoelectron spectroscopy*) è una tipologia di spettroscopia ad emissione, ovvero si basa sull'analisi di un elettrone (della sua energia) emesso da un materiale per effetto dell'eccitazione a seguito dell'irraggiamento con radiazione X (effetto fotoelettrico).

Generalmente si utilizza una radiazione di energia compresa tra i 10 eV ed i 10 keV (dai raggi UV ai raggi X molli) in modo da limitare altri fenomeni, come l'effetto Compton, e far sì che il fotone incidente ceda tutta l'energia, annichilendosi, all'elettrone all'interno del materiale.

Per avere fotoemissione l'energia del fotone deve essere pari o superiore alla energia con cui l'elettrone è legato al nucleo atomico, ovvero alla energia dell'orbitale occupato dall'elettrone. L'eccesso di energia che fornisce il fotone al di là di quella necessaria all'estrazione diviene energia cinetica dell'elettrone. Perciò, a seconda dell'energia della radiazione con cui si irraggia il campione, si sondano determinati livelli energetici degli elettroni.

È inoltre necessario che il campione sia conduttivo, per permettere all'elettrone di uscire dal materiale, e che l'elettrone non subisca urti anelastici durante la fuoriuscita dal materiale: la perdita di energia negli urti ne modificherebbe l'energia cinetica falsando le informazioni sul livello energetico di provenienza. La conducibilità del campione è inoltre propedeutica al ripristino della neutralità degli atomi del campione stesso a seguito della fotoemissione: l'accumulo di ioni positivi nel materiale aumenterebbe la carica efficace risentita dagli elettroni falsando ulteriormente la misura.

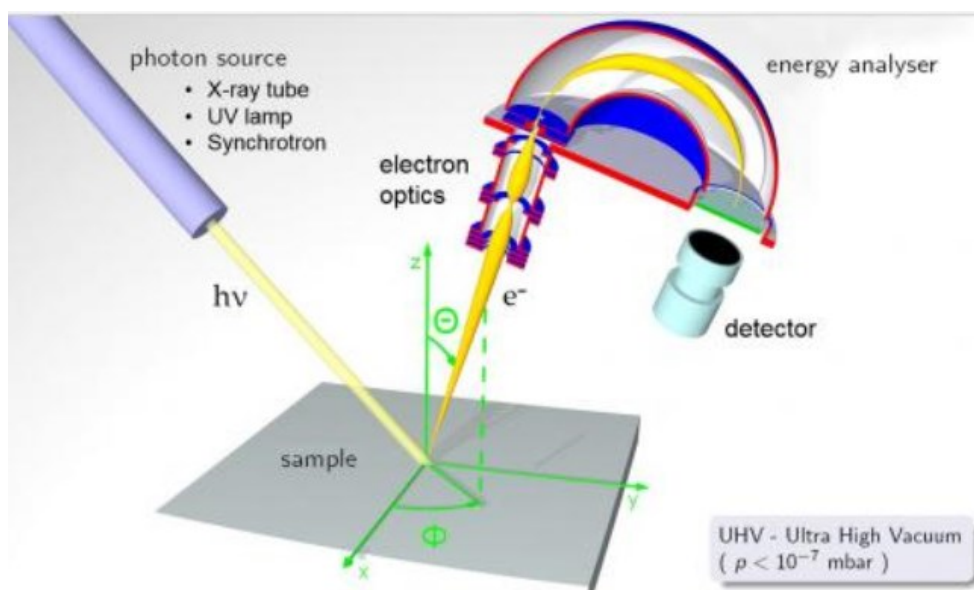


Figura 2.11: schematizzazione del processo di fotoemissione e del setup sperimentale della spettroscopia XPS

L'equazione che descrive l'energia del fotoelettrone $E_{k(e^-)}$ è

$$E_{k(e^-)} = h\nu - E_{B(e^-)} - e\phi_s \quad (2.9)$$

ed è sulla base di questa che si può risalire alla energia di legame $E_{B(e^-)}$ che l'elettrone possedeva all'interno del materiale: il termine $h\nu$ corrisponde all'energia della radiazione incidente, che è nota, così come è noto il termine $e\phi_s$ che corrisponde alla *work function* del materiale fotosensibile nel detector.

Il detector sensibile agli elettroni (ad esempio un diodo) che registra l'energia del fotoelettrone è posto dopo l'analizzatore di elettroni emisferico, il quale permette di selezionare l'intervallo di energie degli elettroni emessi che giungeranno al detector stesso. La selezione in energia avviene tramite la polarizzazione delle pareti dell'analizzatore emisferico che farà deflettere lungo la traiettoria circolare solamente gli elettroni con energia opportuna.

La tecnica XPS è specifica per la superficie. I raggi X penetrano per circa 1 micron nel campione, tuttavia, gli elettroni fotoemessi a queste profondità dalla superficie non

riescono ad emergere dal materiale per via degli urti anelastici. Infatti, il libero cammino medio degli elettroni, con energie cinetiche comprese tra le decine e le centinaia di eV, tipiche dei fotoelettroni di questa tecnica, non supera i 20-30 nm. Nessun elettrone è in grado di percorrere più di questa distanza in un materiale senza che gli urti ne depauperino l'energia: ciò è garanzia della superficialità degli elettroni emessi.

In Figura 2.12 è mostrato un tipico spettro XPS. In ascissa è utile riportare la *binding energy* del fotoelettrone, in quanto caratteristica legata alla natura del campione, e non l'energia cinetica, che dipende sia dal campione che dalla energia della radiazione incidente. Basse *binding energy* corrispondono a fotoelettroni emessi dal materiale con elevate energie cinetiche. I picchi registrati a basse *binding energy* sono propri di elettroni presenti nei gusci elettronici più esterni, di valenza. Le energie di legame sono basse e poco distinguibili anche tra specie atomiche diverse, è quindi complicato attribuire questi picchi in maniera univoca.

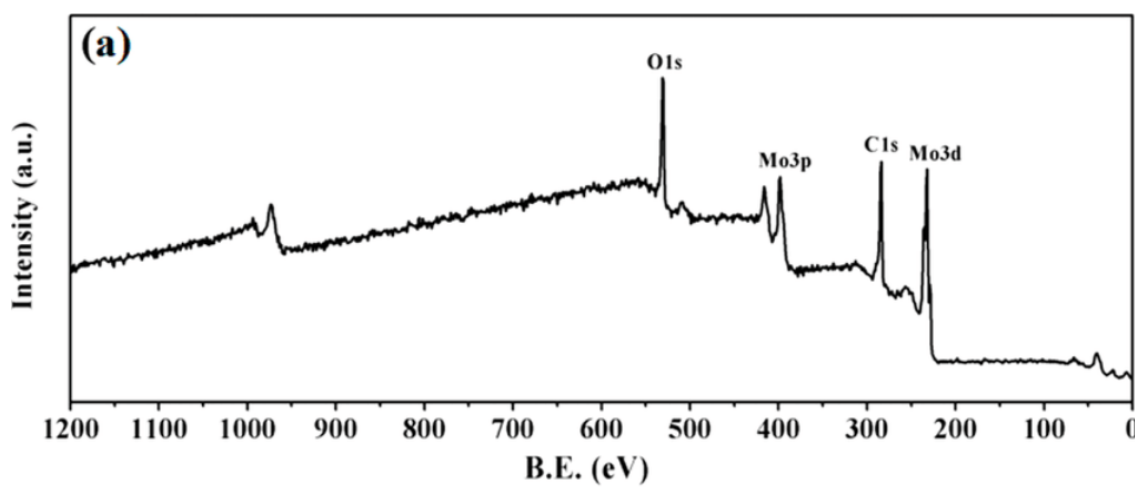


Figura 2.12: esempio di spettro XPS

Al crescere della *binding energy* si inizia a discernere la provenienza atomica (e del tipo di orbitale) dell'fotoelettrone. Considerando le tipiche radiazioni prodotte da tubi a raggi X (K_{α} di Al = 1.48 keV e K_{α} di Mg = 1.25 keV) è possibile sondare d gli orbitali più

esterni degli atomi del quarto periodo (3d, 3p e 3s) fino a orbitali più interni di elementi più leggeri (1s) dei primi periodi. L'aumento progressivo del fondo dello spettro è dovuto al fatto che gli elettroni che giungono al detector registrando segnali di alte *binding energy* hanno bassa energia cinetica non necessariamente perché provengono da orbitali ad alta energia, ma perché potrebbero averne persa una parte in urti anelastici nel cammino entro il materiale durante la fotoemissione. Sondando *binding energy* via via superiori si registrano elettroni con energie cinetiche sempre più basse. È quindi più probabile registrare elettroni che giungono al rivelatore con una bassa energia cinetica causa di uno o più urti anelastici e l'intensità del fondo aumenta.

A seguito della emissione di un fotoelettrone di livello profondo (ad esempio 1s, denominato anche K) è possibile che un elettrone di un orbitale più esterno (2p, denominato L₁) vada ad occupare la lacuna nel livello profondo. Questo rilassamento è accompagnato da un rilascio di energia corrispondente alla differenza delle energie degli orbitali K e L. Il rilascio può avvenire attraverso emissione di un fotone X o può consentire l'emissione di un altro elettrone con energia di legame opportuna, tipicamente appartenente ad un guscio esterno (L₂), detto elettrone Auger.

Il fotoelettrone Auger è rivelabile e la sua energia cinetica dipende solamente dall'energia degli orbitali coinvolti nel processo che porta alla sua emissione (equazione 2.10), quindi alle differenze di energia tra i livelli energetici degli atomi del campione. Questi segnali sono generalmente separabili da quelli XPS in quanto in posizioni note, o variando la sorgente, poiché la *binding energy* non dipende da quest'ultima.

$$E_K = (E_{B(L1)} - E_{B(K)}) - E_{B(L2)} \quad (2.10)$$

L'energia di legame è influenzata dalla carica efficace di cui risente l'elettrone che viene estratto. Questa dipende dal numero di elettroni presenti tra il nucleo atomico e l'elettrone estratto ma non solo: anche elettroni di valenza possono influenzare la *binding energy*. A seconda dei legami in cui l'atomo considerato è impegnato ci sarà un trasferimento di carica che influenzerà l'energia di legame. Se vi è una iniezione di elettroni nella *shell* di valenza (riduzione) si avrà una diminuzione della carica efficace risentita dagli elettroni

della shell stessa quindi una diminuzione della *binding energy*. Viceversa, un impoverimento di elettroni (ossidazione) aumenterà la carica efficace del nucleo e di conseguenza altrettanto farà la *binding energy*. Questo effetto chimico è apprezzabile nell'XPS in quanto fotoelettroni provenienti dagli stessi orbitali degli stessi atomi presentano variazioni di qualche eV a seconda sia dell'elettronegatività degli atomi a cui è legato l'atomo considerato sia del numero e del tipo di legami in cui l'atomo è impegnato.

È possibile ottenere informazioni quantitative sul contenuto degli atomi costituenti un materiale a partire dalla proporzionalità delle intensità dei picchi. La concentrazione della specie *i*-esima (C_i) si ricava attraverso la formula

$$C_i = \frac{(I_i/S_i)}{\sum_j (I_j/S_j)} \quad (2.11)$$

dove I_i è l'intensità del picco della specie *i*-esima e S_i è il fattore di sensibilità. Questo fattore a sua volta è esprimibile come

$$S_i = K * \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{i(Ek)} * \lambda_{Ek} \quad (2.12)$$

Dove K è una costante che dipende dalla geometria della strumentazione e la sezione d'urto differenziale di fotoemissione è tipica per ogni elemento e varia con l'energia del fotone X e dell'orbitale che viene sondato. λ è il libero cammino medio dell'elettrone e varia anch'esso a seconda dell'atomo da cui viene emesso. Determinare i parametri che compongono il fattore di sensibilità richiede l'utilizzo di standard interni.

2.5.2 XPS e N-MC

La tecnica XPS permette una analisi qualitativa e quantitativa delle tipologie di atomi e dei diversi gruppi funzionali presenti nei carboni mesoporosi: dalla deconvoluzione dei picchi di C, N e O è possibile risalire all'effetto chimico generato dai legami che interessano questi atomi e quindi ad accedere ad informazioni sulle strutture da essi formate. Dal picco 1s del carbonio è possibile ottenere una stima delle strutture

aromatiche, quindi delle porzioni grafittiche (C sp²), e di eventuali legami con eteroatomi presenti nella struttura carboniosa per valutare la presenza di dopanti.

Da una analisi quantitativa del picco 1s dell'azoto si ricava una stima della entità del *doping* che si è ottenuto. Per la procedura di grafaggio, questa può essere uno strumento per valutare la resa di ancoraggio e per verificare che si sia riusciti ad introdurre in maniera efficace il gruppo funzionale desiderato [43,44]. Poter distinguere e quantificare la tipologia di gruppo funzionale di azoto consente inoltre di studiare la attività e la selettività nei confronti della reazione di riduzione dell'ossigeno bieletronica in funzione del gruppo funzionale introdotto.

Analisi XPS condotte su carboni mesoporosi dopati N e S hanno individuato i seguenti componenti con le rispettive binding energy [25].

- La deconvoluzione del picco C 1s mostra tre componenti principali. La prima è attribuibile a elettroni coinvolti in legami carbonio-carbonio tra atomi di C sp² (284.4 eV); la seconda componente è propria di legami quali C-H e C-C di C sp³ (284.9 eV) e la terza è caratteristica di legami C-N e C-O (C sp³, 286.5 eV). Ad energie di legami superiori è individuabile la componente dei gruppi carbonilici, legame C=O (287.8 eV): l'innalzamento della BE è in accordo con l'effetto elettrone attrattore esercitato dall'ossigeno.
- La regione del picco N 1s XPS mostra tre componenti legate alla presenza di N ibridizzato sp²: a 398.4 eV è presente l'azoto piridinico, a 399.6 eV l'azoto pirrolico e a 400.7 eV l'azoto grafittico. Una quarta componente a 401.6 eV corrisponde all'azoto ossidato.
- Il fit del picco O 1s mostra quattro componenti che corrispondono a: ossigeno carbonilico (o estereo o ammidico) a 530.8 eV; atomi di ossigeno in gruppi idrossilici o eteri 531.6 eV; l'ossigeno etero in gruppi estere a 532.6 eV e l'ossigeno carbossilico a 533.7 eV.

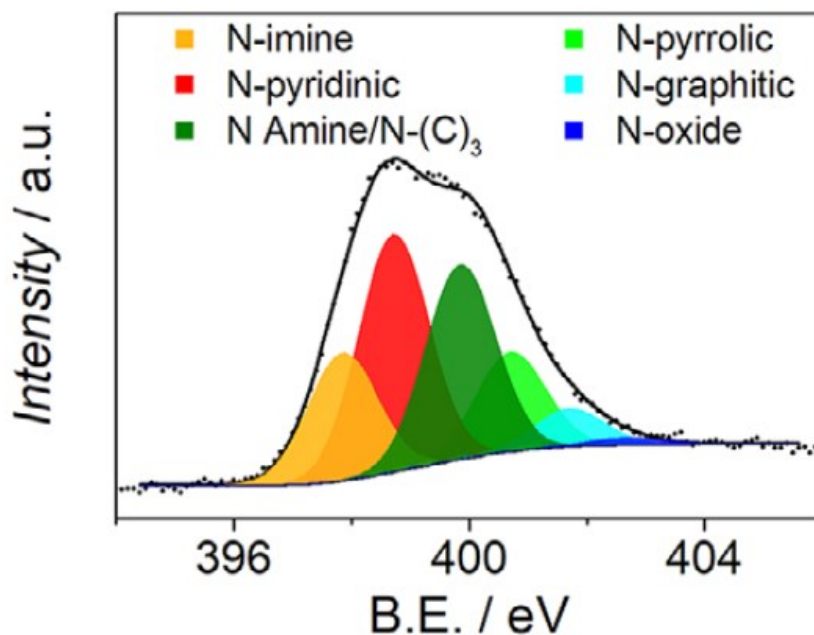


Figura 2.13: esempio di segnale generato dall'orbitale 1s dell'azoto. Dalla deconvoluzione del picco è possibile risalire alla tipologia di legami in cui è impegnato l'azoto[51]

A titolo di confronto Sun et al. [52] hanno osservato 5 picchi dalla deconvoluzione del picco di azoto attraverso XPS ad alta risoluzione e sono: N-piridinico a 3982.2 eV, N-pirrolico a 399.7 eV, N-quaternario a 400.8 eV, N-grafitico a 402.3 eV e N-ossido a 404 eV. Similmente Čolić e collaboratori [13] hanno osservato in carboni commerciali le seguenti componenti del picco C1s: C sp² (strutture aromatiche, grafite) a 284.3 - 284.6 eV, legami C-H e C-C di C sp³ a 285.2 - 285.6 eV, C legato a gruppi idrossili o atomi di zolfo a 286.1 - 286.3 eV, gruppi carbonili a 287.3 - 287.8 eV, carbossili a 288.6 - 289.3 eV e a 290.6 - 291.0 eV la componente riferita alla transizione $\pi \rightarrow \pi^*$.

3 Caratterizzazione elettrochimica

Lo studio del comportamento elettrochimico dei carboni mesoporosi dopati azoto in qualità di catalizzatori per la ORR bieletronica occupa un ruolo centrale tra gli obiettivi di questa tesi. Parallelamente alle caratterizzazioni chimico-fisiche, sia carboni ottenuti attraverso sintesi *hard template* che carboni ottenuti attraverso *grafting* sono stati impiegati come catalizzatori per lo studio della attività e della selettività nei confronti della produzione di acqua ossigenata in funzione della quantità e della tipologia di azoto presente nei materiali.

3.1 Processo elettrochimico e superfici elettrodiche

In Figura 3.1 sono riportati i vari passaggi che interessano un processo elettrochimico. Per reagire alla superficie dell'elettrodo la specie redox (una molecola, uno ione, etc.) deve diffondere dalla soluzione all'interfaccia tra la soluzione e l'elettrodo. Successivamente è necessario che questa adsorba sulla superficie, in modo tale da permettere il trasferimento elettronico (riduzione od ossidazione). Il prodotto della reazione elettrochimica dovrà a sua volta desorbire e diffondere dalla interfaccia alla soluzione. Ognuno di questi passaggi (trasporto di massa, adsorbimento, trasferimento elettronico, desorbimento e secondo trasporto di massa) può rappresentare lo stadio cineticamente determinante, ovvero il passaggio che funge da collo di bottiglia per il procedere della reazione. Come anticipato precedentemente, il processo di adsorbimento non è sempre presente e il trasferimento elettronico può avvenire per effetto tunnel verso speci presenti nell'*outer Helmholtz plane*.

La variazione del potenziale della superficie elettrodica permette di favorire il trasferimento elettronico tra l'elettrodo e il reagente, (viene abbassata l'energia di attivazione della reazione). In presenza di un materiale catalitico, la variazione di potenziale richiesta (sovratensione) sarà tanto minore quanto maggiore sarà l'effetto catalitico.

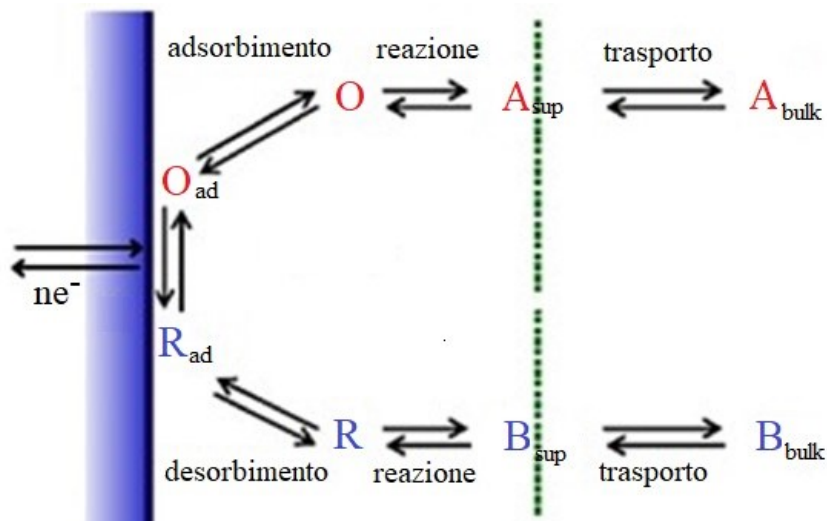


Figura 3.1: schematizzazione di passaggi coinvolti in un processo elettrochimico

Lo studio dei processi catalitici avviene nella cella elettrochimica in una configurazione, detta a tre elettrodi, che permette una variazione di potenziale arbitraria del potenziale applicato. Questi sono:

- Elettrodo lavorante (*working electrode*, WE). Elettrodo su cui è presente il materiale oggetto di studio e su cui avviene la reazione di interesse (ad esempio la riduzione dell'ossigeno). Si misura la corrente che passa attraverso questo elettrodo.
- Contro elettrodo (*counter electrode*, CE). Elettrodo necessario per chiudere il circuito amperometrico con l'elettrodo lavorante e permettere quindi il passaggio di corrente. Al CE avviene la reazione complementare rispetto a quella che avviene sul WE (ossidazione) che in genere, non è di interesse.
- Elettrodo di riferimento (*reference electrode*, RE). Elettrodo necessario per chiudere il circuito potenziometrico con WE. Il potenziale del RE è stabile in quanto l'elettrodo scelto per questo scopo possiede una interfaccia non-polarizzabile (la cinetica del trasferimento di carica attraverso essa è veloce e l'equilibrio è ripristinato altrettanto rapidamente). Questa stabilità consente di misurare il potenziale applicato a WE rispetto a quello di RE.

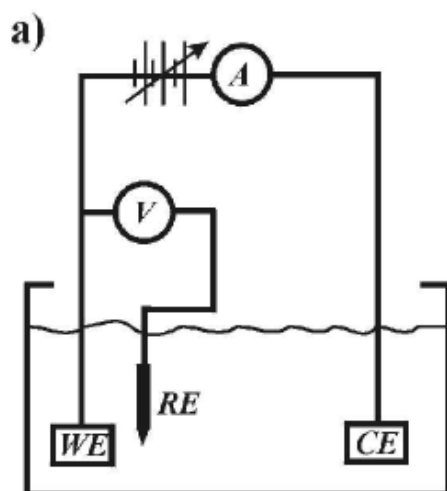


Figura 3.2: schematizzazione dei circuiti di una cella a tre elettrodi

Tutti gli elettrodi sono collegati attraverso un potenziostato (Figura 3.2). Il circuito amperometrico definito dal WE e il CE consente di investigare i processi di interesse: una differenza di potenziale è applicata ai capi degli elettrodi e una corrente viene registrata. Nel circuito potenziometrico tra WE e RE devono passare correnti molto basse (dell'ordine dei nA) e per mantenere la non-polarizzabilità dell'interfaccia dell'elettrodo di riferimento.

Generalmente, per qualsiasi modello di trasferimento elettronico all'interfaccia tra un elettrodo e una soluzione, devono essere sempre rispettate due condizioni limite. La prima, riferita all'equilibrio, ovvero ad una corrente netta nulla, stabilisce che il potenziale elettrodo è determinato dal rapporto delle specie redox presenti in soluzione, secondo l'equazione di Nernst:

$$E = E^\theta + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{C_R}{C_O} \right) \quad (3.1)$$

dove E^0 è il potenziale standard della specie redox. La seconda condizione riguarda il comportamento fuori dall'equilibrio: l'andamento della corrente netta che passa attraverso l'elettrodo è descritto dalla equazione di Tafel:

$$\eta_{(i)} = a + b * \log i \quad (3.2)$$

Dove a e b sono parametri caratteristici del processo elettrochimico e η è la sovratensione, ovvero di quanto è necessario discostarsi dal potenziale di equilibrio per osservare una corrente netta non nulla. Il sovrapotenziale ha diversi contributi legati anche ai possibili stadi cineticamente determinanti:

- Sovrapotenziale di trasferimento di carica, dipende da quanto è difficile il trasferimento di elettroni dalla/alla soluzione all'/dall' elettrodo.
- Sovrapotenziale di trasferimento di massa, legato a quanto velocemente le specie redox raggiungono o si allontanano dalla superficie elettrodica (è spesso lo stadio cineticamente determinante).
- Sovrapotenziale ohmico, dovuto a trasporti di carica lenti nell'elettrolita o nel materiale elettrodico (che può passivarsi o formare zone resistive al procedere della reazione).
- Sovrapotenziale di cristallizzazione, tipico di processi di elettrodeposizione dove la formazione di un solido provoca l'abbassamento dell'entropia (abbassamento che si compensa con un aumento di potenziale).
- Sovrapotenziale delle reazioni chimiche, legato alla presenza di reazioni chimiche possibili tra intermedi (radicali, ioni) e molecole di solvente, intermedi e superficie elettrodica, intermedi e altri intermedi, nel processo elettrochimico.

Queste due condizioni sono casi limite della equazione di Butler-Volmer:

$$i = nFAk^0 \left\{ C_{R(0,t)} \exp\left(\frac{(1-\alpha)nF(E-E^0)}{RT}\right) - C_{O(0,t)} \exp\left(-\frac{\alpha nF(E-E^0)}{RT}\right) \right\} \quad (3.3)$$

equazione che descrive come la variazione di potenziale elettrodo influenzi le energie di attivazione dei processi anodici e catodici supponendo come unico step limitante dei processi il trasferimento elettronico. i è la corrente netta che fluisce attraverso l'elettrodo, n è il numero di elettroni scambiati durante il processo elettrochimico, F è la costante di Faraday, A è la superficie elettrodica e k^0 è la costante standard del processo elettrochimico all'equilibrio, quindi uguale per le reazioni anodica e catodica. Entro la parentesi sono presenti i contributi anodico e catodico definiti dalla concentrazione di reagente (rispettivamente di specie ridotta $C_{R(0,t)}$ e di specie ossidata $C_{O(0,t)}$) sulla superficie dell'elettrodo e da un termine esponenziale. Nel termine esponenziale oltre alla costante universale dei gas R , alla temperatura T e a E^0 è presente il termine α che prende il nome di coefficiente di trasferimento elettronico ed è il parametro che definisce come la variazione di potenziale influisca nella energia di attivazione del processo catodico. Esso, infatti, è definito dalla equazione:

$$\alpha = \frac{1}{nF} \frac{\delta \Delta_c G^\ddagger}{\delta E} \quad (3.4)$$

e generalmente si può ritenere costante al variare del potenziale. Similmente il termine $1 - \alpha$ fornisce la stessa informazione per il processo anodico.

Nel caso di un processo all'equilibrio, la corrente netta è nulla e dalla equazione di Butler-Volmer (3.3) si risale alla equazione di Nernst (3.1). Applicando un potenziale all'elettrodo si esce dall'equilibrio e il termine E è esprimibile come

$$E = \eta + E_{eq} \quad (3.5)$$

Il segno del sovrapotenziale applicato determina quale processo viene termodinamicamente favorito e quale invece sfavorito. Per η positivi il processo anodico diviene più favorevole e allo stesso tempo il processo catodico diviene meno favorevole. Quest'ultimo è trascurabile per un sovrapotenziale di almeno 118 mV: la corrente netta è legata solamente al processo anodico. Per sovrapotenziali negativi prevale il contributo catodico. Una volta che un contributo viene reso trascurabile, l'equazione (3.3) può essere approssimata all'equazione di Tafel (3.2).

L'equazione di Butler-Volmer non descrive correttamente l'andamento della corrente ad elevati sovrapotenziali dove il trasferimento elettronico, considerato come unico step limitante, avviene rapidamente e non rappresenta più un impedimento al procedere della reazione: la corrente aumenta indiscriminatamente al crescere del sovrapotenziale applicato. Nella realtà la corrente raggiunge un valore limite in quanto subentra una dipendenza dal trasporto di massa, che diviene lo step limitante una volta che il trasferimento elettronico è sufficientemente veloce. L'equazione della corrente di sovrapotenziale introduce questa dipendenza dal trasporto di massa nel rapporto tra la concentrazione di reagente sulla superficie dell'elettrodo rispetto alla concentrazione dello stesso nella soluzione (C^*).

$$i = i_o \left\{ \frac{C_{R(0,t)}}{C_R^*} \exp\left(\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}\right) - \frac{C_{O(0,t)}}{C_O^*} \exp\left(-\frac{\alpha nF\eta}{RT}\right) \right\} \quad (3.6)$$

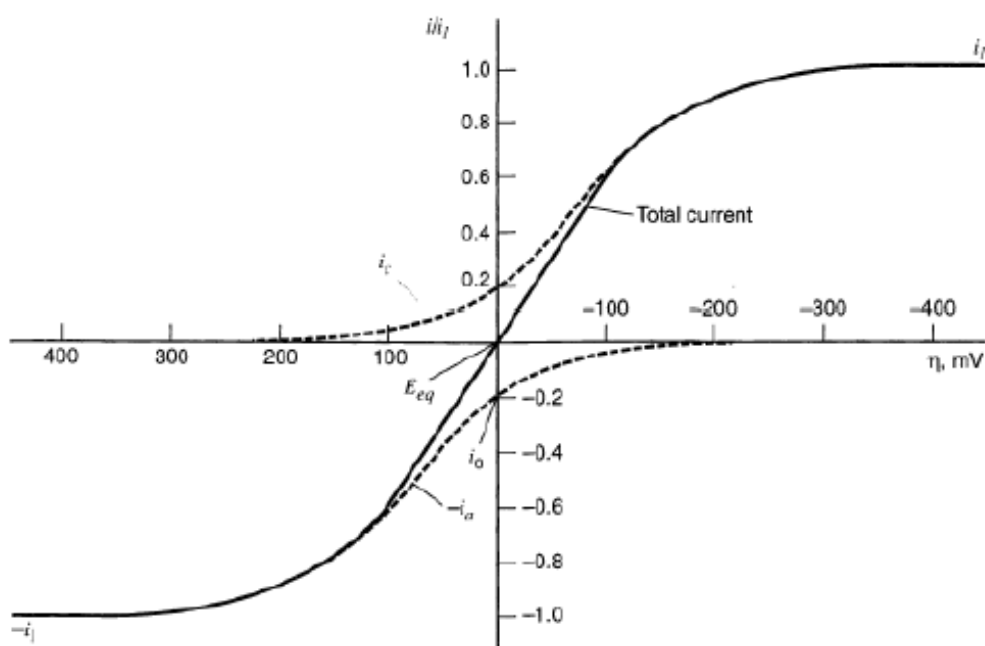


Figura 3.3: andamento della corrente di sovrapotenziale. I rami anodico e catodico sono rappresentati in tratteggio, la corrente totale in linea continua

Il termine i_0 è la corrente di scambio e rappresenta la corrente che fluisce attraverso l'elettrodo in condizioni di equilibrio. Essa fluisce ugualmente nel verso anodico e nel verso catodico nel senso che è il risultato di reazioni di riduzione ed ossidazione che avvengono sulla superficie dell'elettrodo in egual misura, dando quindi un contributo netto nullo. In Figura 3.3 è riportato l'andamento della corrente con il sovrapotenziale secondo l'equazione 3.6.

3.2 Rotating ring disk electrode (RRDE)

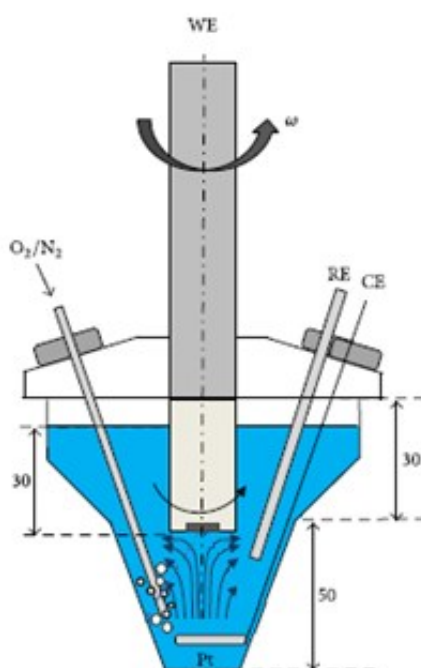


Figura 3.4: sezione di un elettrodo rotante inserito in una cella. Sono raffigurate le linee del moto convettivo generate dalla rotazione

Il *rotating ring disk electrode* è un elettrodo cilindrico collegato ad un rotore che ne permette la rotazione. L'elettrodo è costituito in un materiale polimerico inerte (ad es. PEEK o Teflon) e la superficie elettroattiva è composta da un disco, generalmente in glassy carbon e da un anello concentrico, di solito in oro o platino. Tuttavia, per altre

categorie di studi si utilizzano elettrodi con solo il disco centrale, in questo caso si parla più semplicemente di *rotating disk electrode* (RDE). Il contatto elettrico tra rotore e circuito esterno è garantito da un sistema di setole metalliche a contatto con il rotore stesso o, come nel caso dello strumento utilizzato, con mercurio. La rotazione induce un moto convettivo nella cella elettrochimica che fornisce la costante presenza di soluzione elettrolitica satura di reagente sulla superficie dell'elettrodo (disco) e allo stesso tempo rimuove i prodotti dei processi elettrochimici (Figura 3.4).

Il trasporto di massa delle specie redox dalla soluzione alla superficie elettrodica è tra i principali step limitanti dei processi catalitici. In assenza di altri contributi il trasporto di massa è governato dalla diffusione dei reagenti dalla soluzione alla superficie elettrodica. In soluzione è presente una concentrazione fissa di reagenti (C^*) e, supponendo di applicare un potenziale tale per cui il trasferimento elettronico risulti veloce sulla superficie elettrodica, la concentrazione di reagenti sulla superficie risulta minore rispetto a quella della soluzione poiché questi reagiscono rapidamente. Si instaura perciò un gradiente di concentrazione attraverso lo strato diffusivo di Nerst (δ) che è lo strato, spesso qualche micron, che include gli strati di Helmholtz e in cui governano solo processi diffusivi. Questo gradiente è destinato a diminuire nel tempo (seguendo la seconda legge di Fick) in quanto la concentrazione a ridosso dello strato diffusivo diminuirà proprio a causa della diffusione mentre quella sulla superficie dell'elettrodo è fissa e dipende dal potenziale applicato. La diminuzione dell'apporto di reagenti comporta una limitazione nel processo elettrochimico. È esattamente in questo scenario che il moto convettivo forzato dell'RRDE permette di ottenere una concentrazione C^* costante nel tempo in corrispondenza dello strato diffusivo (Figura 3.5).

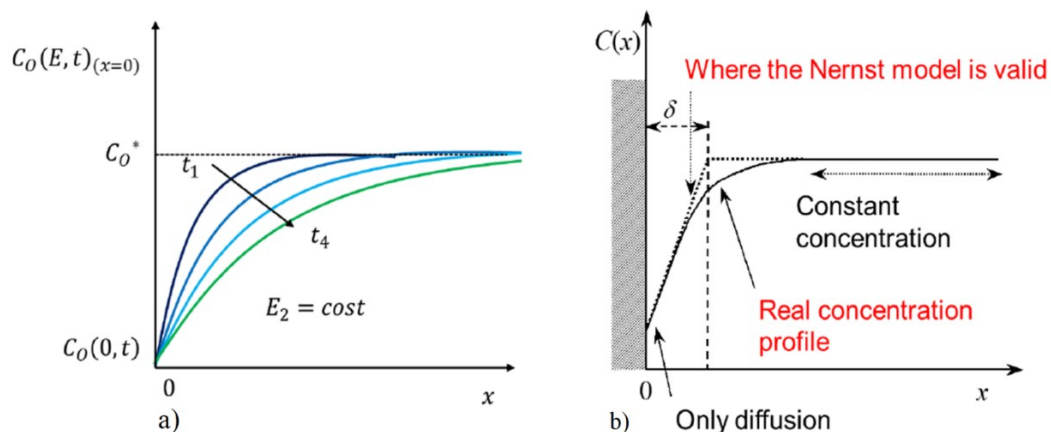


Figura 3.5: diminuzione del profilo di concentrazione in condizioni statiche a) e b) stabilizzazione del profilo di concentrazione tramite l'utilizzo di un elettrodo rotante

Il gradiente di concentrazione è legato, oltre che alla concentrazione della soluzione C^* , alla concentrazione del reagente sull'elettrodo, che dipende dalla velocità con cui reagisce, quindi dal potenziale applicato all'elettrodo. Il flusso totale di reagente sull'elettrodo dipende perciò, più che dal processo diffusivo in sé, dal processo elettrochimico che sostiene la diffusione di reagenti.

In condizioni di C^* costante nel tempo si ha un comportamento diffusivo descritto dalla prima legge di Fick:

$$J_{x=0} = -D \left(\frac{\delta C}{\delta x} \right) \quad (3.7)$$

Dove D è il coefficiente di diffusione del reagente. Attraverso la legge di Faraday è possibile relazionare il flusso di reagente alla corrente che fluirà nell'elettrodo. Considerando il gradiente di concentrazione lineare si ottiene:

$$i = -nFAD \frac{C^* - C_{(x=0,t)}}{\delta} \quad (3.8)$$

Dove n è il numero di elettroni scambiati, F è la costante di Faraday e A è l'area superficiale dell'elettrodo. δ è lo spessore dello strato diffusivo di Nernst che a sua volta dipende dalla rotazione dell'elettrodo secondo la relazione:

$$\delta = 1.61 D^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2} \quad (3.9)$$

Dove ν è la viscosità cinematica e ω è la velocità di rotazione dell'elettrodo. Ragionando dunque sulle equazioni 3.8 e 3.9 è possibile notare che il flusso, e quindi la corrente, aumenta applicando un potenziale tale da rendere la concentrazione sull'elettrodo il minore possibile o incrementando la velocità di rotazione, restringendo lo strato diffusivo.

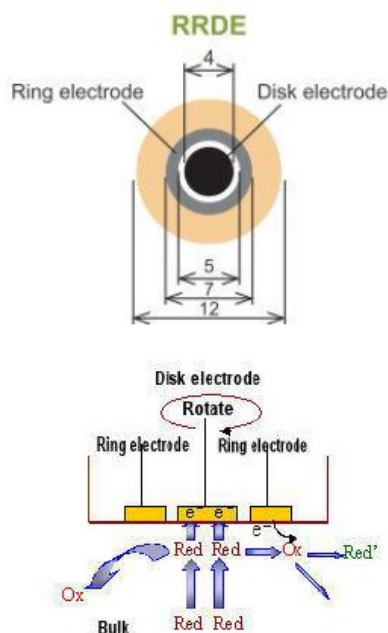


Figura 3.6: sezione delle componenti elettroattive del RRDE (disco in nero e anello in grigio).
In basso è schematizzata la reversibilità del processo elettrochimico grazie alla presenza dell'anello.

La particolare geometria della superficie attiva elettricamente dell'RRDE (Figura 3.) consente inoltre di avere un sistema reversibile dal punto vista del trasporto di massa. Il disco e l'anello sono infatti due elettrodi di lavoro indipendenti separati da una corona di materiale inerte. La disposizione concentrica dell'anello e del disco fa sì che, durante la rotazione dell'elettrodo, il moto convettivo faciliti la rimozione dei prodotti generati al

disco e li porti in corrispondenza della superficie elettrodica dell'anello. Applicando un opportuno potenziale all'anello è dunque possibile condurre la reazione inversa rispetto a quella del disco. Ossidare (o ridurre) all'anello i prodotti delle specie ridotte (od ossidate) al disco, consente di quantificare l'entità della reazione che avviene al disco, ovvero la reazione di interesse. La corrente registrata al disco è espressa dalla formula 3.7, mentre la corrente all'anello è necessariamente dipendente dalla corrente del disco in quanto proporzionale alle specie prodotte al disco; la dipendenza è espressa dalla relazione

$$i_R = i_D N \quad (3.10)$$

dove N è la *collection efficiency*, un parametro adimensionale che esprime quante specie prodotte al disco giungono e reagiscono effettivamente all'anello. N dipende dai parametri geometrici del disco e dell'anello (raggio del disco, raggio interno ed esterno dell'anello) e ha in media valori di raccolta compresi tra il 20% e il 40%. Quest'ultimo può essere determinato utilizzando standard quali il $K_4Fe(CN)_6$ per confronto delle correnti registrate al disco e all'anello.

Poter registrare contemporaneamente la corrente al disco e all'anello consente di accedere ad informazioni riguardanti il processo che avviene al disco: in particolar modo permette di avere una stima della media degli elettroni scambiati durante il processo stesso, quindi della selettività di un catalizzatore nei confronti di una reazione piuttosto che di un'altra. Nel caso della ORR questa stima si ricava dalla equazione:

$$n = \frac{4i_D}{i_D + \frac{i_R}{N}} \quad (3.11)$$

Ottenere valori di n prossimi a 2 piuttosto che a 4 consente di valutare qualitativamente la selettività nei confronti dell'acqua ossigenata. Per ottenere la concentrazione di acqua ossigenata prodotta si fa riferimento alla equazione:

$$\%(H_2O_2) = 100 * \frac{2i_R}{Ni_D + i_R} = (4 - n) * 50 \quad (3.12)$$

3.3 Inchiostro per RRDE

Per studiare la attività catalitica di un materiale attraverso l'elettrodo rotante è necessario depositare il materiale stesso in corrispondenza della superficie del disco. Generalmente, si prepara un inchiostro in cui disperdere il materiale per poi depositarne una quantità nota. La composizione dell'inchiostro è variabile a seconda delle caratteristiche chimiche del materiale e dalla bagnabilità desiderata sulla superficie del *glassy carbon*: si utilizzano acqua, etanolo, isopropanolo, tetraidrofurano e altri solventi. È inoltre necessario un additivo che funga da legante per stabilizzare il catalizzatore e al tempo stessa permetta la conduzione ionica necessaria al processo elettrochimico, anche se questo ultimo aspetto non è stringente per lo scopo specifico per cui è utilizzato in questo caso. Tra i materiali più utilizzati per questo scopo vi è il Nafion. Il Nafion consiste in perfluoroetilene modificato covalentemente con gruppi solfonici ($-\text{SO}_3\text{H}$), è dunque uno ionomero e fa parte degli elettroliti solidi. La conducibilità ionica è garantita dalla presenza di questi gruppi terminali che, in ambiente acquoso, rilasciano il protone e permettono la conduzione cationica. Essendo presenti molecole di acqua, la conduzione dei protoni avviene principalmente attraverso il meccanismo di Grotthus (il protone viene trasferito da una molecola di acqua all'altra) [53].

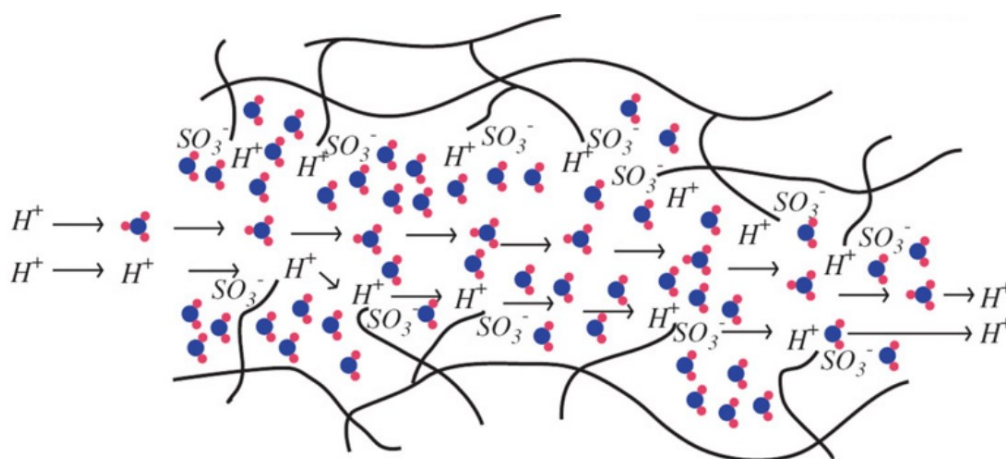


Figura 3.7: rappresentazione del Nafion e della conduzione protonica

A queste caratteristiche si aggiungono una buona stabilità termica e meccanica e la capacità di agire da legante tra le particelle di catalizzatore [11]. L'utilizzo di questo materiale è uno dei motivi che giustifica la conduzione della ORR in ambiente acido [54].

Una delle tecniche con cui viene depositato il materiale una volta preparato l'inchiostro è il *drop casting*. Esso consiste nella deposizione di una goccia di inchiostro attraverso una micropipetta e nella evaporazione del solvente, lasciando uno strato di materiale catalitico.

3.4 Spettroscopia di impedenza

La soluzione elettrolitica possiede una sua resistenza intrinseca. Attraverso il potenziostato è possibile erogare una potenza tale da compensare questa resistenza, durante le misure, in modo da poter trascurare questo contributo resistivo nello studio dei processi elettrochimici. Anche il processo elettrochimico, che, come visto, è composto da una moltitudine di fenomeni che avvengono in soluzione e sulla superficie dell'elettrodo, è approssimabile ad un circuito con diversi componenti possibili (resistenze, capacitori, induttori) in serie e in parallelo, che rispecchiano i fenomeni tipici del processo stesso. Il modello generalmente utilizzato per sistemi e processi elettrochimici (di elettrocatalisi o di semplice trasferimento elettronico) come quelli impiegati in questa tesi è il modello di Randles che propone un circuito equivalente che descrive il comportamento di un processo caratterizzato da trasferimento di carica a singolo step con la diffusione dei reagenti e prodotti verso e dalla interfaccia elettrodica (Figura 3.). Da questo modello è possibile ricavare R_s ovvero la resistenza della soluzione, e i contributi di altri fenomeni che interessano ad esempio l'elettrodo e la sua superficie. Questi contributi si ottengono da misure di impedenza, che è la risposta di un circuito al passaggio di corrente alternata e successivo fitting dei dati sperimentali.

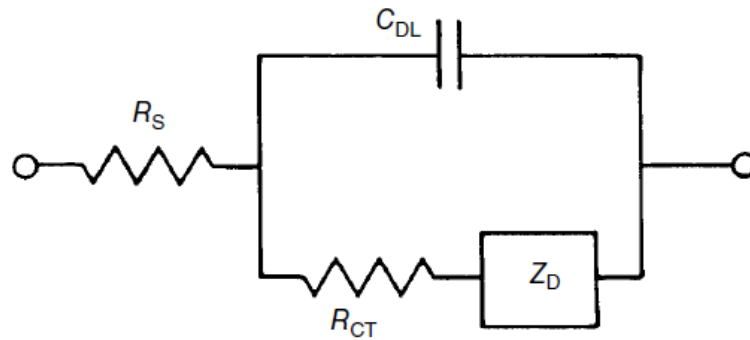


Figura 3.8: schematizzazione del circuito di Randles

La misura consiste nell'applicare un potenziale stazionario in cui avviene il fenomeno di interesse e successivamente si sovrappone un segnale impulsato di breve ampiezza che viene scansionato a diverse frequenze (generalmente da MHz verso frequenze di mHz). Per ogni frequenza si registrano i valori di potenziale applicato e di corrente misurata, che avranno una espressione del tipo:

$$I = I_{SS} + \delta I \text{sen}(2\pi ft) \quad (3.12)$$

$$E = E_{SS} + \delta E \text{sen}(2\pi ft + \phi) \quad (3.13)$$

valori dai quali è possibile ricavare l'impedenza, che è definita come

$$|Z| = \frac{\delta E}{\delta I} \quad (3.14)$$

e possiede la fase (sfasamento tra il segnale di input e output)

$$\phi = \frac{2\pi \Delta t}{T} \quad (3.15)$$

L'impedenza è composta da una parte reale ed una immaginaria, ed è dunque definibile come

$$Z = \text{Re} \{Z\} + i \text{Im} \{Z\} = |Z|(\cos\phi + i \text{sen}\phi) \quad (3.16)$$

La parte reale è associata alle componenti resistive del sistema in esame, mentre la parte immaginaria è legata alle componenti capacitive e induttive.

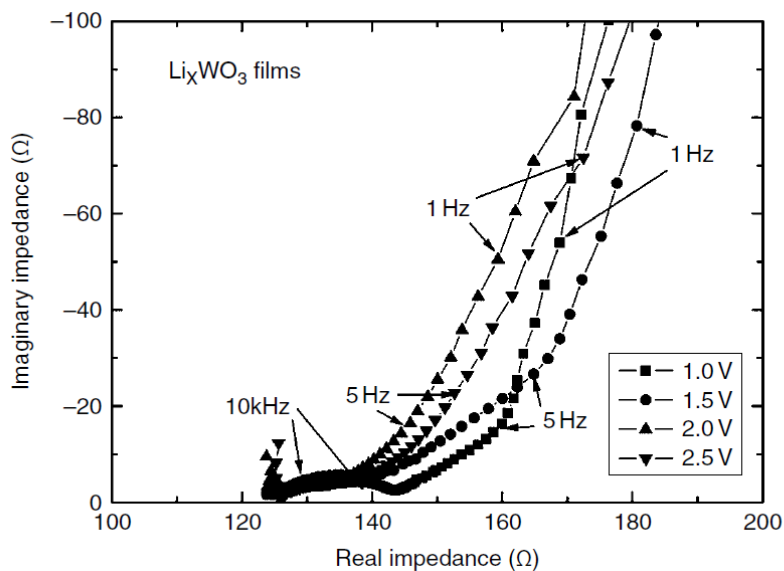


Figura 3.9: esempio di Nyquist plot di una misura di impedenza eseguita per una cella a tre elettrodi (Il WE è Li amorfo con deposizioni di ossido di tungsteno)

Il Nyquist plot è il grafico generalmente utilizzato per studi elettrochimici, consiste nel riportare in ordinata $-\text{Im}\{Z\}$ e in ascissa $\text{Re}\{Z\}$. Ogni punto di questo grafico corrisponde ad una diversa frequenza (Figura 3.9).

Considerando solamente la componente reale della impedenza ($Z_{\text{Im}} = 0 \Omega$), quindi valutandone il valore a frequenze di scansione elevate, dove le resistenze elettrodeiche sono trascurabili e le capacità hanno impedenza molto piccola, si accede alla resistenza della soluzione.

3.5 Tecniche voltammetriche

La voltammetria è una tecnica che consiste nella applicazione di un potenziale, che viene fatto variare linearmente nel tempo, ad un elettrodo e nella registrazione della corrente che passa attraverso di esso. Generalmente sono tecniche applicate in regime statico (elettrodo fermo) quindi la corrente dipende sia dal potenziale sia dal tempo, a causa della diminuzione del profilo di concentrazione di reagente. Per la scansione del potenziale viene scelto un potenziale iniziale tale per cui non avviene alcun processo elettrochimico. La variazione del potenziale è:

$$E_{(t)} = E_i \pm vt \quad (3.17)$$

con

$$v = \frac{dE}{dt} \quad (3.18)$$

velocità di scansione del potenziale.

3.5.1 Voltammetria Lineare (LSV)

Nella voltammetria lineare (*linear sweep voltammetry*) il potenziale viene fatto variare da un valore iniziale (E_i) ad un valore finale (E_f) tra loro diversi. In Figura 3. b) è riportato il profilo di una voltammetria lineare di un processo catodico. Al potenziale iniziale si è in una situazione di equilibrio e la corrente misurata corrisponde unicamente al contributo capacitivo. Man mano che il potenziale diminuisce si osserva un progressivo aumento di corrente (diviene più negativa), segno che il trasferimento elettronico necessario per il processo di riduzione è ora più favorito. La corrente misurata è perciò legata al procedere della riduzione. Si definisce potenziale di onset (E_{on}) il

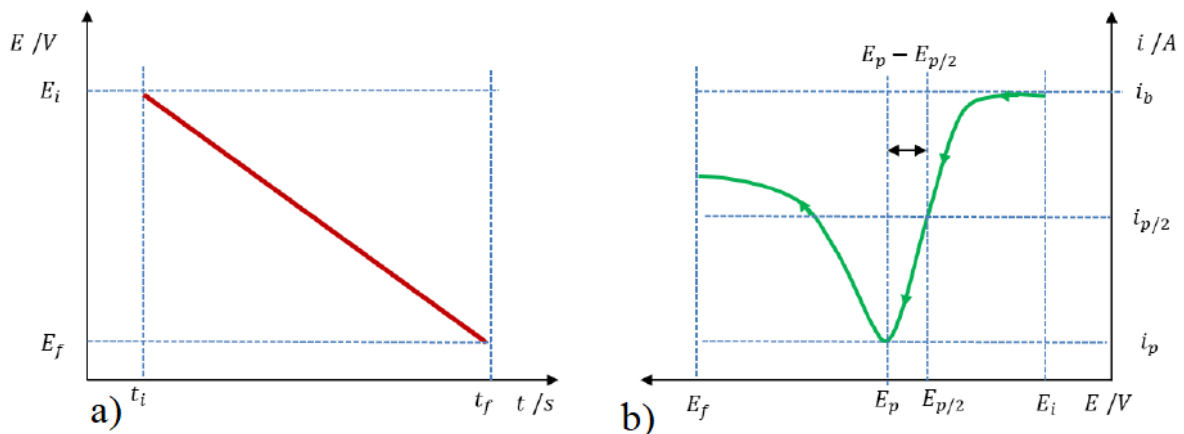


Figura 3.10: a) profilo dell'andamento del potenziale applicato nel tempo e b) LSV di un processo catodico.

potenziale in cui un processo diviene favorito e a cui corrisponde, per convenzione, una densità di corrente pari a $\pm 0.1 \text{ mA cm}^{-2}$ (in alternativa è possibile determinarlo con il metodo delle tangenti). Diminuendo ulteriormente il potenziale si rende il trasferimento elettronico ancora più rapido, le specie vengono ridotte velocemente e la concentrazione di queste sulla superficie dell'elettrodo diminuisce fino ad essere nulla. Se diminuisce la concentrazione all'elettrodo, aumenta il gradiente e quindi la corrente: si raggiunge così un picco, corrispondente al massimo gradiente raggiungibile. La diminuzione della corrente a potenziali ancora più negativi è dovuta alla decrescita del gradiente di concentrazione. Il trasferimento elettronico è rapido la concentrazione di reagenti all'elettrodo è fissa: la corrente diviene indipendente dal potenziale. Tuttavia, a diminuire è la concentrazione di reagenti in prossimità dello strato diffusivo, che non corrisponde più alla concentrazione della soluzione subentra la dipendenza dal tempo, ovvero dal trasporto di massa.

Le caratteristiche principali di una LSV sono la posizione del picco (E_p), il potenziale di onset (E_{on}), l'altezza del picco (ovvero il massimo di corrente, i_p) e la larghezza del picco ($E_p - E_{p/2}$).

3.5.2 LSV e RRDE

Come introdotto nel Paragrafo 3.2, il moto convettivo generato dalla rotazione del RRDE permette di mantenere costante il gradiente di concentrazione di reagente. Questo stato stazionario, che si raggiunge ad almeno 400 rpm (giri al minuto), è funzionale allo studio del processo elettrochimico nel regime in cui è limitato dal trasporto di massa (sostanzialmente una volta raggiunto il picco). Il gradiente di concentrazione può dipendere dal tempo anche per via di elevate velocità di scansione: per mantenere lo stato stazionario è necessario lavorare a basse velocità di scansione (sotto i 10 mVs^{-1}). Tornando al caso del processo catodico, raggiunto il picco la concentrazione sulla superficie dell'elettrodo è nulla e la corrente non dipende più dal potenziale e ora la concentrazione in prossimità dello strato diffusivo è costante grazie moto convettivo, la corrente non dipende più dal trasporto di massa. Il profilo della LSV diviene quello mostrato in Figura 3.11. Come si può notare, si perde la forma del picco, poiché a potenziali più negativi di E_p il gradiente di concentrazione è costante, ed è visibile un plateau, corrispondente alla corrente limite (i_L , riquadro marrone). Nel cerchio verde è evidenziato il regime misto: il trasferimento elettronico non è ancora istantaneo e i processi diffusivi non sono ancora limitanti. A correnti prossime allo zero si è vicino al potenziale di equilibrio e, come per le LSV in condizioni statiche, il trasferimento elettronico è lo step limitante.

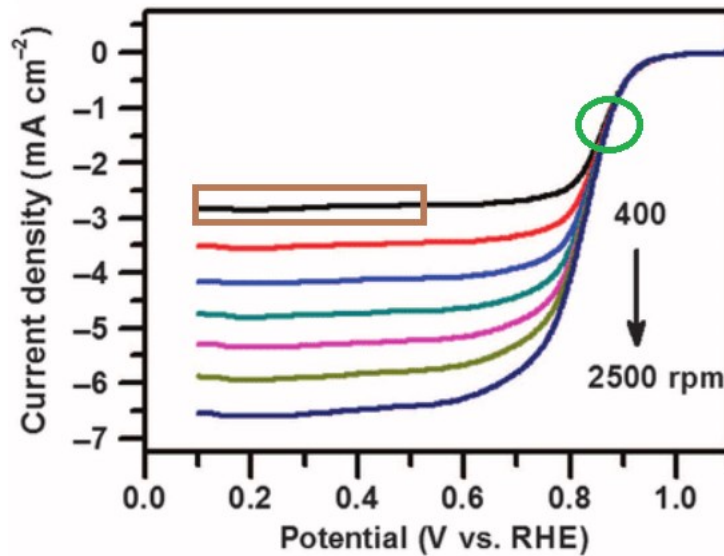


Figura 3.11: LSV di un processo catodico con elettrodo rotante. In verde è cerchiato il regime misto e in marrone la corrente limite

Combinando le equazioni (3.8) e (3.9) e supponendo nulla la concentrazione di specie ossidata all'elettrodo ($C_{(x=0)} = 0$), si ottiene l'equazione di Levich, che descrive la corrente limite

$$|i_L| = 0.62nFAD^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}C^* \quad (3.19)$$

Sempre in Figura 3.11 è visibile come l'aumento della velocità di rotazione assottigli lo strato diffusivo, quindi aumenti il gradiente di concentrazione e, in ultimo, la corrente.

La peculiarità del RRDE è di poter stimare il numero degli elettroni scambiati a partire dai valori di corrente del disco e dell'anello. Il profilo della corrente dell'anello è vincolato a quello della corrente del disco in quanto le specie che reagiscono all'anello sono prodotte al disco (a meno di specie parassite che reagiscono agli stessi potenziali o che si formano per via chimica), mentre l'intensità della corrente, come visto, è minore (Figura 3.12).

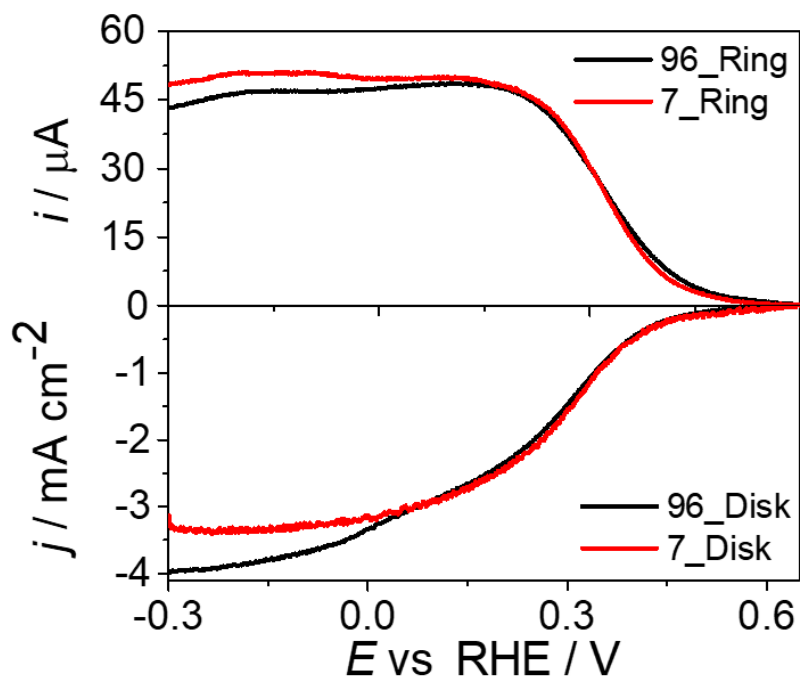


Figura 3.12: LSV di due elettrodi con depositato carbone mesoporoso ottenute attraverso RRDE (1600 rpm). Soluzione elettrolitica di 0.5 M di H_2SO_4 satura di O_2 . Al disco si osserva la corrente di riduzione di O_2 , mentre all'anello (polarizzato a 1.5 V) si osserva la corrente per l'ossidazione di H_2O_2 prodotta al disco

3.5.3 Voltammetria ciclica (CV)

Rispetto alla voltammetria lineare, la voltammetria ciclica (CV) presenta anche una scansione di potenziale di ritorno, ovvero da quello che per la LSV era E_f (ora potenziale di inversione E_λ) fino al potenziale E_i (che può coincidere con il potenziale finale E_f). Per un tempo compreso tra 0 e λ , il potenziale è esprimibile attraverso l'equazione 3.13. Per $t > \lambda$ si ha che:

$$E_{(t)} = E_i - 2v\lambda + vt \quad (3.20)$$

In Figura 3.13 è rappresentato l'andamento del potenziale con il tempo e la voltammetria ciclica corrispondente

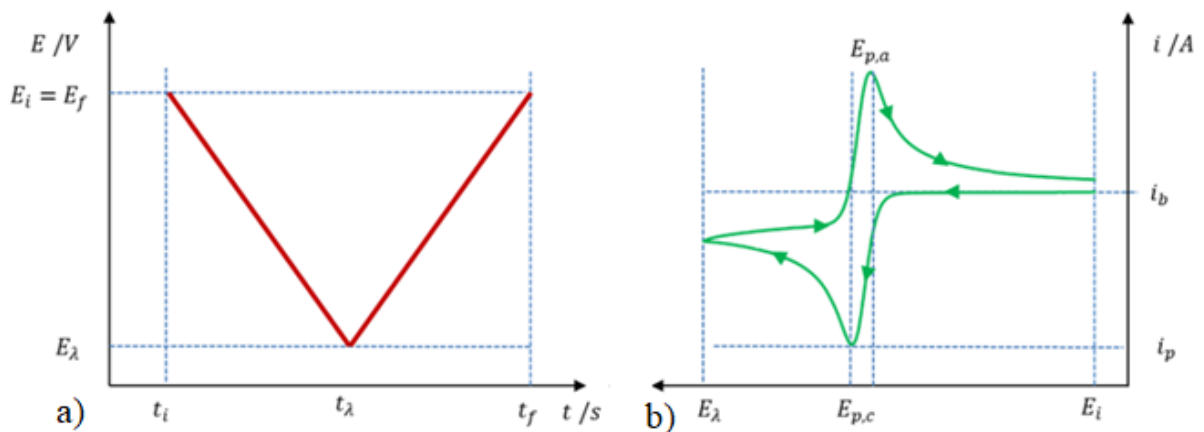


Figura 3.13: a) andamento del potenziale con il tempo e b) CV corrispondente ad un processo Nernstiano.

Si può considerare la CV come una tecnica reversibile dal punto di vista del trasporto di massa, in quanto le specie che vengono ridotte nella scansione di andata sono poi ossidate nella scansione di ritorno. I parametri principali di una CV sono i potenziali di picco catodico e anodico ($E_{p,c}$, $E_{p,a}$), le correnti di picco ($i_{p,c}$ e $i_{p,a}$), le larghezze dei picchi ($E_{p/2}$) e la separazione dei picchi ($E_{p,c} - E_{p,a}$). La asimmetria nel profilo del picco ha la stessa origine di quella della LSV (subentra il trasporto di massa come step limitante).

La correlazione tra la corrente di picco i_p e la velocità di scansione v è data dalla equazione di Randles Sevcik (per un processo reversibile):

$$i_p = 0.4463nFAC^*D^{1/2}\left(\frac{nF}{RT}\right)^{1/2}v^{1/2} \quad (3.21)$$

Questa corrente non è totalmente associabile al processo elettrochimico in quanto vi è sempre una componente di corrente capacitiva: i_p come anche la corrente limite di una LSV, i_L , non vanno valutate a partire dalla corrente nulla. Nello specifico, la corrente è direttamente proporzionale alla radice della velocità di scansione, mentre la corrente capacitiva scala linearmente con v . Di conseguenza all'aumentare della velocità di scansione, la corrente capacitiva aumenta più rapidamente di quanto non faccia la corrente e la corrente di picco in particolare. Quindi maggiore è la velocità di scansione, meno

affidabile è l'informazione fornita dalla CV se non vi è un'opportuna correzione della corrente capacitiva e della caduta ohmica.

In un processo reversibile il potenziale di picco non dipende da v ed entrambi i picchi (riduzione e ossidazione) sono visibili. Al contrario un processo irreversibile è caratterizzato dalla assenza del picco della scansione di ritorno e da una dipendenza del potenziale di picco dalla velocità di scansione (decrece all'aumentare di v). La corrente di picco mostra la stessa dipendenza da v della corrente di picco reversibile ma assume valori minori per via della dipendenza da α , che è sempre minore di 1:

$$i_p = 0.4463nFAC^*D^{1/2}\left(\frac{\alpha F}{RT}\right)^{1/2}v^{1/2} \quad (3.22)$$

3.6 Carboni mesoporosi e ORR: aspetto elettrochimico

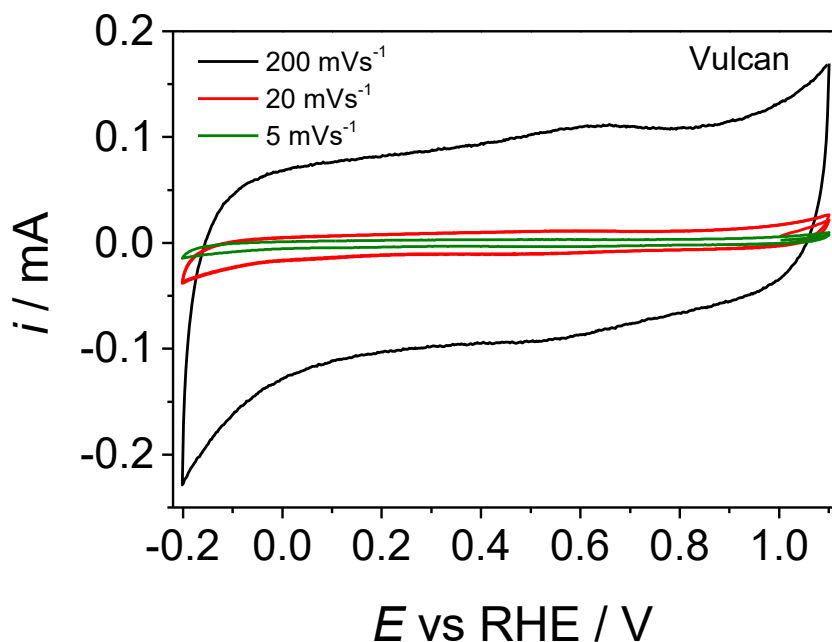


Figura 3.14: CV a diverse velocità di scansione di Vulcan in soluzione acida (0.5 M di H_2SO_4) satura di Ar.

In Figura 3.14 sono riportate delle CV a diverse velocità di scansione di un carbone commerciale (Vulcan-XC72), registrate durante questo progetto di tesi, in soluzione 0.5 M di acido solforico satura di Ar. È visibile anzitutto come la corrente capacitiva aumenti all'aumentare della velocità di scansione. In secondo luogo, nell'intervallo di potenziale compreso tra 0.6 e 0.7 V (vs. RHE), è visibile un picco sia nella scansione di andata che di ritorno. Come precedentemente visto, questa caratteristica è sintomo di un processo reversibile legato ad una coppia redox presente nel materiale carbonioso. Nello specifico, secondo Tarasevich et al. [55] si tratta della reazione di riduzione di una struttura di tipo chinonico (atomo di ossigeno legato attraverso un doppio legame alla matrice carboniosa) a gruppo -OH e della successiva ossidazione di quest'ultimo nella scansione di ritorno. I picchi sono stati registrati a 0.60 e 0.65 V vs RHE (rispettivamente per la scansione catodica e anodica). Questo processo richiede la presenza di protoni, quindi di un

ambiente acido (Figura 3.15), ed è riconoscibile in diverse tipologie di carbone essendo l'ossigeno comunemente presente (nel gruppo chinone) in questi materiali [35].

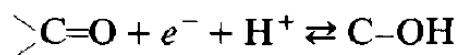


Figura 3.15: processo redox chinone-fenolo

Un altro aspetto della voltammetria di materiali carboniosi porosi risiede nella relativamente elevata corrente capacitiva che le conferisce il tipico profilo a scatola. In effetti l'elevata area superficiale consente la formazione di un doppio strato elettrico esteso a cui sono associati processi non faradici. La presenza di eteroatomi comporta un aumento della idrofilicità della superficie (per via del maggior numero di interazioni dipolari tra questa e l'acqua) quindi della bagnabilità [29]; a questo si aggiunge che la presenza di atomi con cariche elettriche parziali si traduce in un aumento di interazioni elettrostatiche tra superficie e soluzione elettrolitica [56]. Queste considerazioni portano a ritenere che, in generale, un aumento di concentrazione di eteroatomi in superficie aumenti la corrente capacitiva. In effetti, Rodriguez et al. [29] hanno confrontato le voltammetrie cicliche di sfere di carbone mesoporoso (OMCHS) con il corrispettivo dopato azoto piridinico (N1-OMCHS) e pirrolico (N2-OMCHS): il carbone puro e quello dopato con azoto pirrolico hanno l'area superficiale paragonabile ma quest'ultimo possiede correnti capacitive più elevate; il carbone dopato azoto piridinico ha un'area superficiale minore del 22% rispetto a quello puro ma entrambi mostrano pressoché la stessa corrente capacitiva (Figura 3.16). La maggiore idrofilicità e quindi accessibilità della soluzione alla superficie del materiale sono legate anche ad una maggiore attività nei confronti della ORR [12].

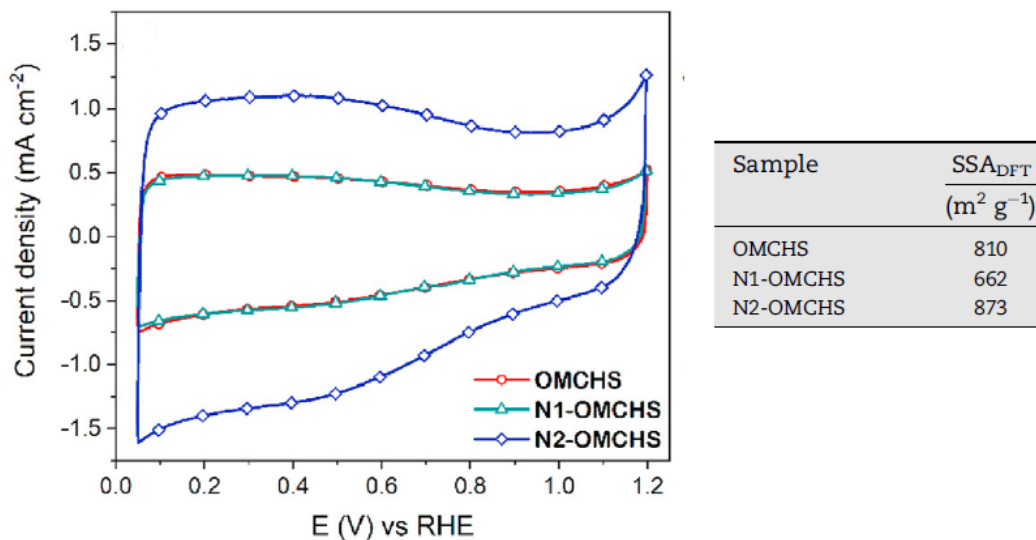


Figura 3.16: CV estratte dall'articolo [30], confronti tra correnti capacitive di campioni con diverso contenuto di azoto

In Figura 3.14 e Figura 3.16 è visibile un aumento di corrente nella scansione anodica a partire da 1,1 V a cui è associato la cosiddetta *deep carbon reaction* ovvero un insieme di processi ossidativi che coinvolgono il carbone [36].

Per quanto riguarda le proprietà catalitiche, si è già fatto riferimento al fatto che la presenza di gruppi funzionali di azoto migliorano l'attività di materiali a base di carbonio nei confronti della ORR (Paragrafo 1.3.3). Nel caso del carbone, ad esempio, Takeyasu e collaboratori [57] hanno depositato su *carbon black* molecole aromatiche contenenti uno o due atomi di azoto di tipo piridinico (10^{14} molecole su cm^2). Le molecole con due atomi di azoto portano ad ottenere densità di corrente limite maggiori rispetto a quelle che contengono un solo N che sono comunque più attive del carbone non funzionalizzato. Si è inoltre osservato che la presenza di 1,10-fenantrolina, che possiede azoto lungo il bordo della molecola che richiama la direzione *armchair* del grafene, porta a densità di correnti maggiori e potenziali onset più positivi rispetto alla fenazina, anch'essa con due atomi di azoto ma nella posizione che rimanda alla direzione *zig-zag*. In Figura 3.17 sono mostrati i dettagli delle LSV, che sono state condotte a 500 rpm in soluzione 0.1 M di acido solforico a 300K. Gli elettroni scambiati sono in media 3.4-3.8.

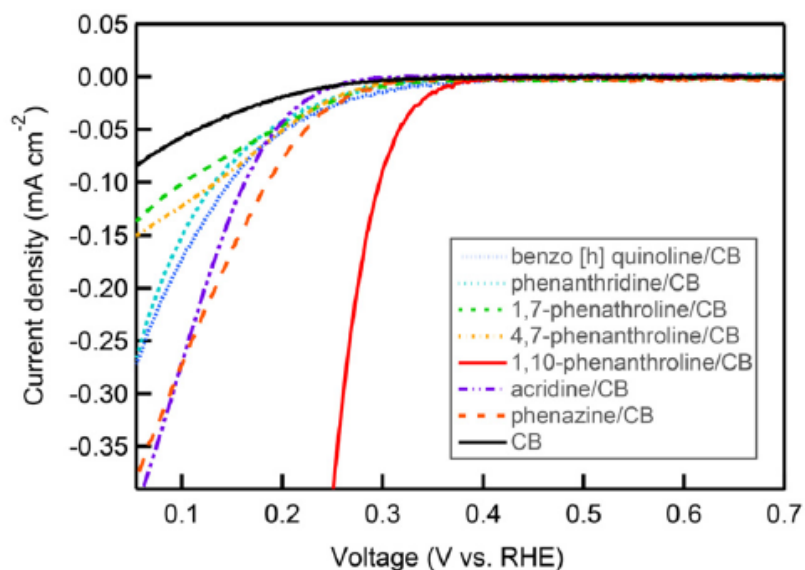


Figura 3.17: LSV di carbone funzionalizzato con diverse molecole contenenti azoto [62]

Un altro esempio è riportato nel lavoro di Sun et al. [58] dove sono stati sintetizzati dei carboni mesoporosi con contenuto di azoto compreso tra 0.07 e 2.04%. Da caratterizzazioni condotte con RRDE (1600 rpm, 0.5 M di H₂SO₄, 300K con una velocità di scansione di 5 mVs⁻¹) si sono determinate selettività fino al 97.4% nei confronti della produzione di acqua ossigenata a 0.3 V vs RHE (il numero di elettroni scambiati è 2.05). Secondo gli autori, in ambiente acido il sito piridinico svolge un ruolo cruciale nel processo catalitico, mentre in ambiente basico è il sito attivo è rappresentato dall'azoto grafítico.

3.7 Elettrolisi e produzione di acqua ossigenata

L'elettrolisi è il processo per cui viene condotta una reazione elettrochimica fornendo esternamente energia (ad esempio applicando un potenziale). Nel caso della reazione di riduzione dell'ossigeno, si sceglie un potenziale di interesse, determinato a partire dalla LSV misurata con RRDE (generalmente nel regime di trasferimento elettronico o nel regime misto), e lo si applica per studiare nel tempo il procedere della reazione a partire dalla corrente registrata (cronoamperometria).

3.7.1 Cronoamperometria

La cronoamperometria consiste nella applicazione ad un elettrodo di un potenziale tale per cui il trasferimento elettronico della reazione elettrochimica in esame avviene istantaneamente. Rientra perciò tra le tecniche a controllo diffusivo in quanto è generalmente condotta in condizioni statiche: il profilo di concentrazione diminuisce con il tempo seguendo la seconda legge di Fick. Di conseguenza diminuisce anche la corrente con un andamento descritto dalla equazione di Cottrell (soluzione della equazione di Fick):

$$i_{(t)} = - \frac{nFAD^{1/2}C^*}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (3.23)$$

e visibile in Figura 3.18 (processo catodico). Nelle tipiche condizioni di elettrolisi, comunque, non si lavora in condizioni statiche ma agitate o per azione dell'agitazione meccanica o per azione della convezione forzata indotta dal flusso di gas al GDE. Dal punto di vista della risposta di corrente si avrà sempre un andamento esponenziale nel tempo che però non raggiunge un valore nullo per tempi tendenti ad infinito ma un valore costante sintomatico di un gradiente di concentrazione costante nel tempo.

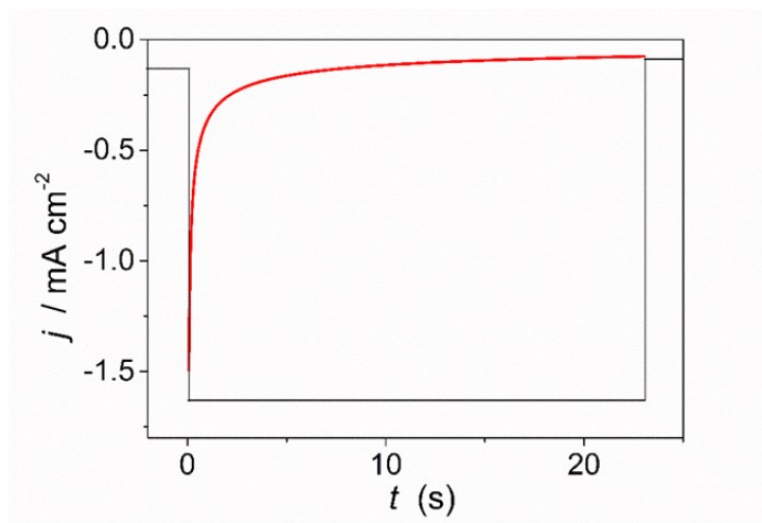


Figura 3.18: cronoamperometria di un processo di riduzione

3.7.2 Gas diffusion electrode (GDE)

Per lo studio della produzione di acqua ossigenata nel tempo è necessario lavorare in un set up sperimentale che ne consenta l'accumulo e che vi sia un apporto costante di ossigeno. Queste condizioni sono ottenibili in una cella ad H, dove il compartimento anodico e catodico sono separati da una membrana che permette il passaggio di elettrolita (Figura 3.19 a), e con l'utilizzo di un *gas diffusion electrode* (GDE). Il GDE consiste ad esempio in un materiale poroso e conduttivo sul quale viene depositato il catalizzatore oggetto di studio: la porosità consente al gas di permeare da un lato e di reagire

dall'altro in prossimità del contatto trifasico (gas-catalizzatore-soluzione elettrolitica, Figura 3.19 b)

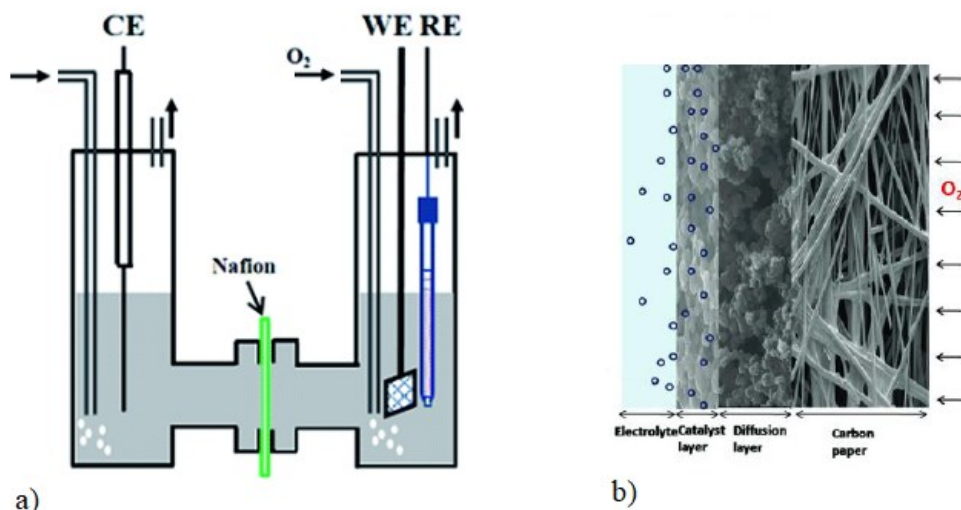
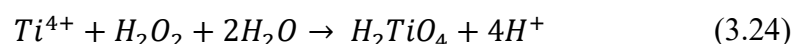


Figura 3.19: schematizzazione di una cella ad H a) e immagine raffigurante il contatto triplo b)

3.7.3 Metodo spettrofotometrico e resa faradica

Tra le diverse metodologie con cui è possibile determinare il quantitativo di acqua ossigenata, il metodo spettrofotometrico con sale di Ti (IV) è sensibile a basse concentrazioni (mM) [59]. Questo prevede la reazione dell'acqua ossigenata con lo ione Ti (IV) secondo la reazione:



Il cui prodotto principale è l'acido pertitanico, complesso che conferisce il caratteristico colore giallo in virtù dell'assorbimento a 407 nm [60]. Prelevando una quantità nota di volume di soluzione elettrolitica durante l'elettrolisi e aggiungendo una soluzione contenente Ti (IV) si ottiene una soluzione colorata di cui è possibile misurare l'assorbanza. A partire da una retta di calibrazione è possibile determinare, dall'assorbimento della soluzione colorata, la concentrazione di H₂O₂ in essa contenuta, quindi prodotta durante l'elettrolisi. Note la concentrazione di acqua ossigenata (C_{H₂O₂})

nel compartimento catodico e la carica passata durante l'elettrolisi (Q , dalla cronoamperometria) si accede alla resa faradica secondo la equazione:

$$FE(\%) = 100 * \left(\frac{2C_{H_2O_2}V_{cella}F}{Q} \right) \quad (3.25)$$

4 Procedure sperimentali

4.1 Sintesi

4.1.1 N-MC

Per le sintesi di tipo *hard template* si è dunque proceduto facendo riferimento alla sintesi menzionata nel capitolo Sintesi e caratterizzazioni chimico-fisiche [39]. Si sono eseguite quattro sintesi con rapporto 1,10-fenantrolina/fenantrene decrescente. Per favorire l'oligomerizzazione si è utilizzato acido nitrico, il template inorganico è la silice P20 (NP di 20 nm di diametro). Tutti i prodotti impiegati sono della Sigma-Aldrich e sono stati utilizzati così come forniti senza ulteriori purificazioni. La procedura consiste nei seguenti passaggi:

1. In un becher, in costante agitazione, sono stati solubilizzati circa 3 g di precursore in 45 mL di acetone. A solubilizzazione completata si sono aggiunti 1.5 g di silice P20 (rapporto silice precursore 1:2).
2. Dopo circa 2 h sono stati aggiunti 450 μL di acido nitrico (HNO_3). Il rapporto precursore: P20 : solvente : acido è, in grammi, 1 : 0.5 : 12 : 0.227. Dopo una notte in stufa per far evaporare il solvente la polvere ottenuta è stata macinata in un mortaio in agata e successivamente caricata in una navetta in quarzo per lo step di pirolisi.
3. La pirolisi è stata condotta a 750 $^\circ\text{C}$ per 2 h (la temperatura viene raggiunta con una rampa di 5 $^\circ\text{C}/\text{min}$) in atmosfera di azoto (flusso di 75 scem).
4. Il giorno seguente si è prelevato il carbone e si è proceduto con lo step di rimozione della silice P20: in un becher si sono sciolti circa 8 g di NaOH in 100 mL di acqua MilliQ al fine di ottenere una soluzione 2 M. Successivamente si sono addizionati 100mL di etanolo per formare etanoato di sodio. Il becher è stato lasciato in agitazione per circa tre giorni.
5. Una volta terminato l'etching si è filtrato e lavato il carbone con acqua ed etanolo su buchner con filtro in nylon (porosità 200 nm).

I campioni sono stati nominati N-MC1, N-MC2, N-MC3 e N-MC4; il rapporto fenantrolina/fenantrene diminuisce da N-MC1 a N-MC4

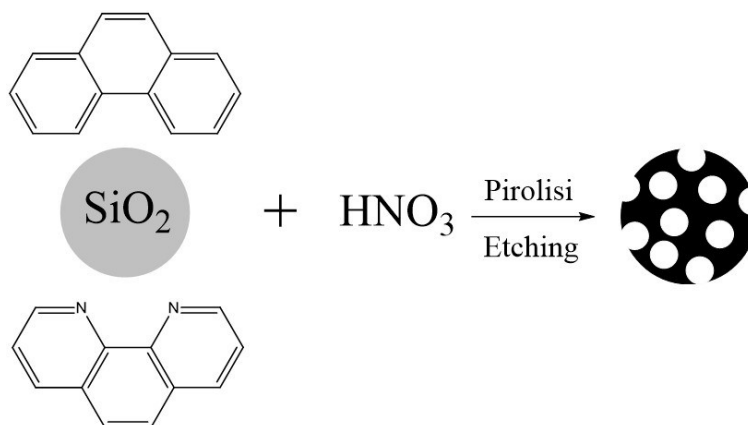


Figura 4.1: passaggi schematizzati della sintesi hard template

4.1.2 Grafting

Per quanto riguarda la sintesi di *grafting*, il carbone commerciale utilizzato è il Vulcan XC-72. Amminopiridina, 4-amminoindolo e acido cloridrico (necessario per solubilizzare le molecole organiche in ambiente acquoso) sono stati forniti da Sigma-Aldrich, il nitrito di sodio da Carlo Erba. Tutti i reagenti sono stati utilizzati senza ulteriori trattamenti. Le molecole da grafare e il nitrito di sodio sono state aggiunte nel quantitativo di 0.1 equivalenti rispetto al Vulcan. Si sono scelte tre temperature di sintesi per valutare un possibile effetto termico sul grafaggio: 20, 40 e 60 °C. La procedura di *grafting* è la seguente:

1. Circa 0.2 g di Vulcan sono stati dispersi in 50 mL di acqua milliQ all'interno di un pallone.
2. Si sono aggiunti circa 0.1567 g di amminopiridina (o 0.2200 g di 4-amminoindolo) e si è lasciato in agitazione per 20 minuti.
3. Successivamente, si sono aggiunti circa 0.1145 g di nitrito di sodio
4. Una volta omogenizzata la miscela si aggiungono 5 mL di HCL concentrato

5. Per le sintesi a 40 °C e 60 °C è necessario lavorare con un sistema di raffreddamento (condensatore ad acqua) per evitare che troppa soluzione evapori
Figura 4.2
6. Dopo 24 ore, il carbone è stato lavato con acqua ed etanolo, essiccato e macinato



Figura 4.2: impostazione della sintesi di grafting per temperature di 40°C e 60°C.

4.2 Analisi elementare

Le analisi elementari sono state eseguite dal Sig. Loris Calore del dipartimento di Scienze Chimiche dell'università di Padova. Lo strumento utilizzato è il FLASH 2000.

4.3 Analisi superficiale

Le analisi di area superficiale sono state condotte con lo strumento ASAP2020 e i dati sono stati analizzati con il software ASAP 2020 Plus. Per la misura è necessario conoscere il peso del materiale da analizzare. Si è dunque pesata (3 volte) la ampolla entro la quale si è posizionato il campione. La quantità di campione da inserire deve essere tale da avere una area assoluta compresa tra i 40 e i 120 m²: lo strumento svolge una misura ottimale proprio in questo intervallo (si ottiene un basso errore, fino ai decimi di metro quadro in campioni con 1000 m²). Questa quantità ideale è stimata essere di circa 0,1 g di materiale. Una volta caricato il materiale si pesa nuovamente la ampolla.

La ampolla va quindi montata in un canale dello strumento adibito al degasaggio. Il degasaggio è necessario per rimuovere la presenza di molecole adsorbite sulla superficie del carbone (H₂O, O₂, etc.) che interferirebbero con la misura di area superficiale riducendone la accuratezza. Per favorire il desorbimento si è impostata la temperatura di degasaggio a 300 °C impostando una rampa di 10 °C/min. La temperatura finale è mantenuta per 1200 minuti.

La misura di area superficiale si è eseguita in una seconda sezione dello strumento dove la ampolla verrà successivamente immersa in un contenitore riempito di azoto liquido per garantire la condizione di isoterma.

Nella ampolla viene creato il vuoto (e mantenuto per 0.2 h) e successivamente lo strumento procede con iniezioni di 0.25 mmol/g di azoto molecolare andando poi a misurare la pressione parziale entro la ampolla, costruendo così la isoterma. La misura termina quando i valori di pressione parziale raggiungono 1 atm.

Dal software si sono ricavati i valori di area BET (a pressioni relative di comprese tra 0.05 e 0.3), il volume totale dei pori (pressione relativa 0.98), la distribuzione dei pori tramite il modello NLDFT (forma dei pori: "slit") e il volume dei micropori (t-Plot).



Figura 4.3: ASAP 2020. È visibile sulla sinistra il compartimento adibito al degasaggio, a destra il contenitore di azoto liquido per la misura di area superficiale.

4.4 Spettroscopia Raman

Per le misure si è utilizzato lo strumento BWTEK - BWS465-532H che opera con un laser di lunghezza 532 nm. Il software utilizzato per la interfaccia strumento-computer è BWSpec. Si sono sondati valori di Raman shift compresi tra 0 e 3000 cm^{-1} . Per ogni misura a laser acceso, della durata di 90 s lo strumento esegue preventivamente una misura del bianco (laser spento). Ogni spettro ottenuto a fine misura è il risultato di una media di dieci spettri con l'obiettivo di abbassare l'intensità del rumore. L'intensità del laser è stata fissata al 20% del valore massimo. I campioni sono stati preparati depositando del carbone su del nastro biadesivo sopra un vetrino (Figura 4.4).

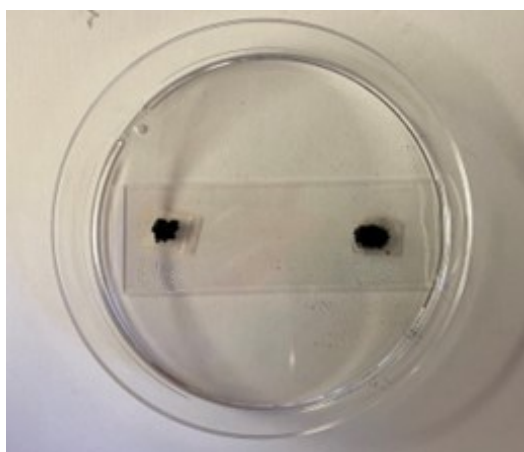


Figura 4.4: campioni di carbone per la spettroscopia Raman

Gli spettri sono stati importati su OriginLab e nell'ordine, si è realizzata la *baseline*, si è normalizzata l'intensità rispetto al valore rivelato a 1600 cm^{-1} e si è eseguito un fit non lineare (Gaussiano) per la deconvoluzione nelle bande principali dei carboni.

4.5 *Analisi XPS*

Le analisi XPS sono state eseguite dal Prof. Luca Gavioli dell'università Sacro Cuore di Brescia e la analisi dei dati, tramite il software "Igor" dal Professore Gian Andrea Rizzi dell'Università di Padova. I campioni sono stati preparati depositando del carbone precedentemente disperso in acqua su dei portacampioni in rame elettrolitico (Figura 4.5).

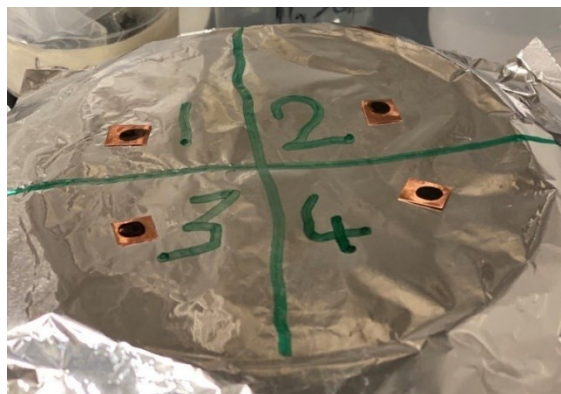


Figura 4.5 esempio di campioni preparati per analisi XPS.

La percentuale della tipologia di azoto è stata ricavata a partire dalle analisi quantitative considerando le aree (in percentuale) dei rispettivi picchi previa rimozione del *background*.

4.6 Caratterizzazione elettrochimica

4.6.1 Set up di cella e preparazione degli elettrodi.

La soluzione elettrolitica viene preparata introducendo 1.976 mL di H₂SO₄ Trace select (93-98 %) in 70 mL di acqua milliQ al fine di ottenere una soluzione 0.5 M. Come contro elettrodo (CE) si è utilizzata una barretta di grafite mentre l'elettrodo di riferimento è un RHE (*reversible hydrogen electrode*), ovvero un elettrodo in cui idrogeno gassoso è in equilibrio con una soluzione contenente ioni H⁺. Nella pratica questo consiste in un filo di platino da una parte contenuto in un capillare di vetro mentre dall'altra è accessibile dall'esterno. L'elettrodo è costruito in modo tale che il filo risulti essere inglobato nel vetro nella parte centrale per consentire al capillare di essere chiuso nell'estremità rivolta verso il centro. Il capillare viene colmato di soluzione elettrolitica e attraverso una cronoamperometria (generalmente a -3 V per 5 minuti) si induce la reazione di evoluzione di idrogeno. L'elettrodo di riferimento viene preparato secondo questa procedura prima di ogni misura elettrochimica. L'elettrodo di lavoro e il motore (Metrohm) sono visibili al centro nella (Figura 4.6). L'elettrodo di lavoro è un RRDE e si trova parzialmente immerso in soluzione. La cella è collegata ad un termostato che la mantiene ad una temperatura costante di 25 °C.



Figura 4.6: *setup di cella sperimentale. Nel cerchio giallo è evidenziato il CE (grafite), nel cerchio blu il RE (RHE) e al centro è visibile il RRDE (WE).*

Prima della deposizione dei catalizzatori attraverso *drop-casting*, gli elettrodi sono stati puliti con pasta diamantata da $0.25\ \mu\text{m}$ sulla apposita carta (pelo sintetico corto, Struers), quindi sono stati immersi in bagno ultrasonico per 10 minuti in etanolo ed infine lasciati ad asciugare. La composizione dell'inchiostro è: $400\ \mu\text{L}$ di acqua milliQ, $100\ \mu\text{L}$ di isopropanolo, circa 5 mg di carbone ed una quantità di Nafion in funzione della massa esatta pesata di carbone. Il volume da prelevare per il deposito è tale da restituire un *loading* (quantità di materiale depositato) di $0.6\ \text{mg cm}^{-2}$. Considerando che l'area geometrica del disco è di $0.196\ \text{cm}^2$, il volume di drop casting è di circa $11\ \mu\text{L}$. In Figura 4.7 sono mostrati un elettrodo su cui è appena stato depositato l'inchiostro (sinistra) ed un elettrodo con il deposito formato.



Figura 4.7: drop-casting su elettrodi

4.6.2 LSV e CV

Per tutte le misure condotte con RRDE, quindi voltammetrie cicliche e lineari, si è utilizzato il Potenziostato Autolab (MetrOhm). Una volta assemblata la cella viene eseguita una spettroscopia di impedenza: dal potenziale di OCP si applica un potenziale oscillante (0.005 rms) con frequenze dai 400 MHz fino a 100 mHz.

Stabilito il valore della resistenza della soluzione (e impostata di conseguenza la compensazione) si procede con le voltammetrie cicliche e lineari prima in soluzione satura di Ar, il “bianco” delle voltammetrie in quanto si valuta la risposta del materiale senza che avvengano processi catalitici (quindi la corrente capacitiva) o l’eventuale presenza di impurezze in soluzione. Successivamente si ripetono le misure in soluzione satura di ossigeno (O_2). Prima delle misure vere e proprie il materiale è sottoposto a dei cicli di attivazione (CV a 200 mVs^{-1}) fin quando la corrente registrata lungo tutta la voltammetria non raggiunge valori stabili. Si sono eseguite voltammetrie cicliche a 200, 20 e 5 mVs^{-1} e lineari a 20 e 5 mVs^{-1} .

Nel caso delle voltammetrie cicliche i voltammogrammi in Ar e O_2 sono generalmente riportati insieme. Quando presente e distinguibile, dalle CV prese a 5 mVs^{-1} è possibile ricavare il potenziale di picco (E_p). Per quanto riguarda le voltammetrie lineari, si esegue la sottrazione della curva registrata in Ar dalla curva registrata in O_2 e i dati vengono ricavati dalla curva risultante. Si annota il potenziale di onset, preso a -0.1 mAcm^{-2} (E_{on}), la densità di corrente limite (j_L), il potenziale a cui corrisponde la metà di j_L ($E_{1/2}$), e la densità di corrente ad un potenziale arbitrario.

Successivamente viene calcolato il numero di elettroni scambiati attraverso l'equazione (3.11), quindi la percentuale di acqua ossigenata attraverso l'equazione (3.12) e se ne sono riportati i valori a tre potenziali arbitrati.

4.6.3 Elettrolisi

La cella utilizzata per la elettrolisi in GDE è la FlexCell della azienda Gaskatel. Le misure sono state condotte con il potenziostato Par e constano di una CV in atmosfera di Ar, una CV in atmosfera di O₂, una cronoamperometria di 7 h (elettrolisi) ed una CV in atmosfera di O₂ post elettrolisi. Tutte le voltammetrie sono eseguite a 20 mVs⁻¹. Per ogni materiale testato si sono scelti tre potenziali diversi, più o meno corrispondenti ai regimi di trasporto di massa limitato e regime misto, per condurre le cronoamperometrie. In Figura 4.8 è mostrata la cella assemblata nella configurazione tipo cella H, ovvero dove il comparto catodico (2) è separato dal comparto anodico (3) da una membrana di Nafion (scambio protonico). Questa separazione permette di accumulare i prodotti della reazione di riduzione dell'ossigeno, quindi H₂O₂, nel compartimento catodico e di poter valutare la concentrazione di acqua ossigenata prodotta nel tempo tramite metodo spettrofotometrico. Il volume del compartimento catodico è di 10 mL, quello del compartimento anodico è di 25 mL. Facendo sempre riferimento alla Figura 4.8, il compartimento contrassegnato con il numero 1 è il luogo dove viene immesso ed emesso il gas attraverso gli ingressi evidenziati in verde e dove è possibile contattare (cerchio rosso, elettrodo lavorante) il materiale catalizzatore attraverso delle apposite viti d'oro contenute entro il compartimento stesso. Elettrodo di riferimento (RHE) e contro elettrodo (filo di Pt) sono contenuti rispettivamente nel compartimento 2 e 3 e sono evidenziati in giallo e in blu.

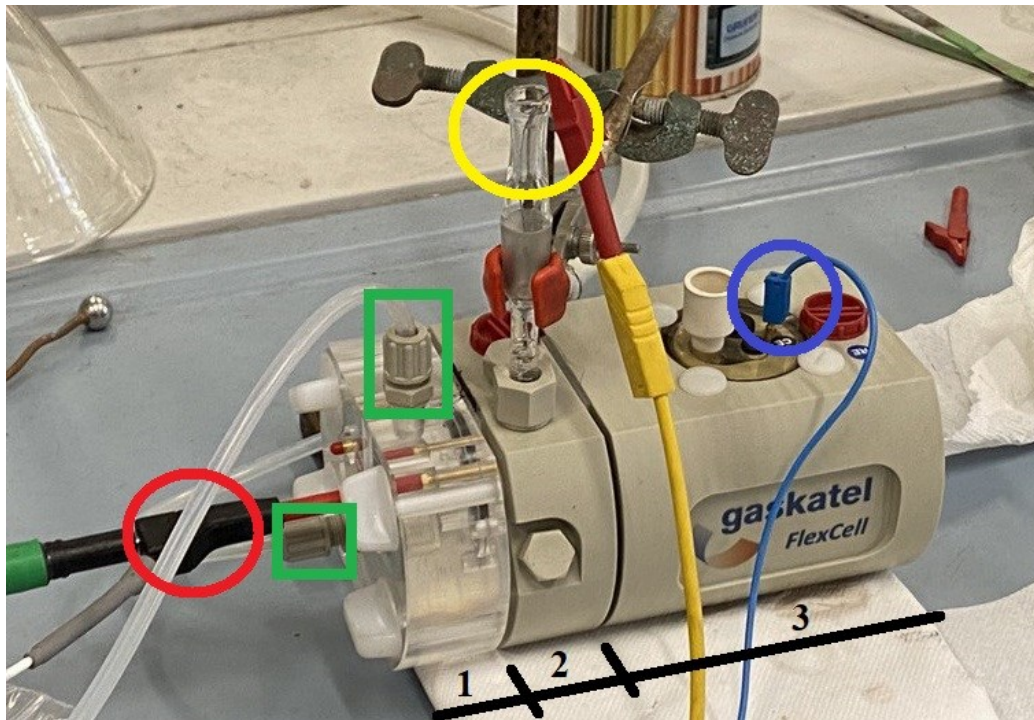


Figura 4.8: set up sperimentale per la elettrolisi (Flex Cell).

Tra il compartimento 1 e 2 viene inserito un *carbon paper* su cui si è depositato il materiale da testare. Il deposito viene formato a partire da un inchiostro, composto solamente dal catalizzatore (circa 40 mg) in isopropanolo (circa 5 mL), che viene applicato sul *carbon paper* attraverso un aerografo (spray coating). Il *carbon paper* viene pesato prima e dopo il processo di deposizione per poter ricavare la quantità di materiale pesato (espressa in mg/cm^2). Il risultato della deposizione è mostrato in Figura 4.9. La superficie effettivamente esposta al flusso di gas (Ar , O_2) da un lato, e a contatto con la soluzione dall'altro, è di 3 cm^2 .



Figura 4.9: carbon paper depositato. È visibile la porzione più scura in corrispondenza del deposito.

Per la costruzione della retta di calibrazione per il metodo spettrofotometrico si sono create 10 soluzioni a diverse molarità di H_2O_2 . Per prima cosa è stato necessario preparare una soluzione madre 20 mM di titanio ossido solfato idrato ($\text{TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, MM 159.94 g/mol Sigma Aldrich.). Si sono dunque disciolti circa 320 mg di sale in 30 mL di acqua milliQ, a cui si sono aggiunti 27.2 mL di H_2SO_4 per poi portare a volume con acqua milliQ (100 mL). Parallelamente si è preparata una soluzione 0.1 M di H_2O_2 prelevando 852 μL di H_2O_2 (35 %w/w , Sigma Aldrich) e versandoli in un matraccio da 100 mL, successivamente portando a volume con acqua milliQ. Si sono quindi preparati 10 matracci da 10 mL in cui si sono versati in ognuno 2 mL di soluzione madre e un quantitativo opportuno di soluzione H_2O_2 0.1 M per ottenere delle soluzioni 0, 0.05, 0.1, 0.25, 0.50, 0.75, 1, 1.5, 2, 2.5 e 3 mM (Figura 4.10)



Figura 4.10: matracci contenenti soluzioni a concentrazione crescente di H_2O_2 titolata con $TiOSO_4$

Da queste soluzioni si sono prelevati 2 mL e si sono versati in una cuvetta di quarzo per la misura di assorbimento UV-Vis che è stata condotta utilizzando lo strumento Agilent Cary. Una volta ottenuto il grafico “assorbanza vs molarità” si è eseguito il fit lineare ($R^2 = 0.9997$) che ha restituito l’equazione

$$y = 0.71148x + 9.24 * 10^{-4} \quad (4.1)$$

5 Risultati e Discussione

5.1 N-MC

Di seguito si riportano i risultati delle caratterizzazioni chimico-fisiche ed elettrochimiche dei campioni ottenuti per sintesi hard template (HT), utilizzando silice P20 come template e 1,10-fenantrolina e fenantrene come precursori molecolari. Il campione N-MC1 si è sintetizzato utilizzando solamente 1,10-fenantrolina mentre i restanti tre campioni (N-MC2, N-MC3 e N-MC4) provengono da sintesi con concentrazioni crescenti di fenantrene.

5.1.1 Analisi elementare

In Tabella 5.1 sono riassunti i risultati delle analisi elementari. I valori sono riportati in percentuale in peso. Dalla quantità di azoto decrescente da N-MC1 a N-MC4 è visibile l'effetto della diminuzione nella sintesi del precursore contenente azoto 1,10-fenantrolina. La pressoché totale assenza di zolfo permette di evitare che gli atomi di zolfo contribuiscano alla reattività nei confronti della ORR bieletronica, potendosi concentrare sulla presenza di azoto e la sua influenza nelle proprietà catalitiche [25]. La percentuale mancante nella composizione dei carboni è da ritenersi ossigeno salvo ulteriori evidenze.

Tabella 5.1: analisi elementari dei carboni ottenuti tramite HT (percentuali in peso)

	% C	% H	% N	% S
N-MC1	71.72	1.22	9.48	0
N-MC2	71.75	1.8	6.49	0.12
N-MC3	83.22	0.89	7.68	0
N-MC4	75.55	1.26	7.46	0

5.1.2 Analisi dell'area superficiale

Come precedentemente introdotto, l'area superficiale e la distribuzione dei pori rappresentano uno degli aspetti chiave da controllare in un catalizzatore, per questo motivo la loro caratterizzazione è di primaria importanza, anche considerando il tipo di

sintesi adottato che dovrebbe restituire una distribuzione dei pori tendenzialmente controllata.

In Figura 5.1 sono riportate le isoterme per i quattro campioni analizzati. I risultati, per i campioni N-MC2, e N-MC4 confermano quanto descritto in letteratura [46]: le isoterme di questi campioni sono di tipo II e presentano un ciclo di isteresi di tipo H3/H4 che si traduce nella presenza di una porosità mista, risultato non in linea con il tipo di sintesi. A conferma della presenza di fenomeni di condensazione che interessano i micropori e che rendono l'adsorbimento un processo metastabile si può notare come il ramo di desorbimento sia a valori maggiori di quantità di molecole adsorbite. Il massimo di adsorbimento del campione N-MC2 significa che quest'ultimo possiede un maggiore quantità di macropori.

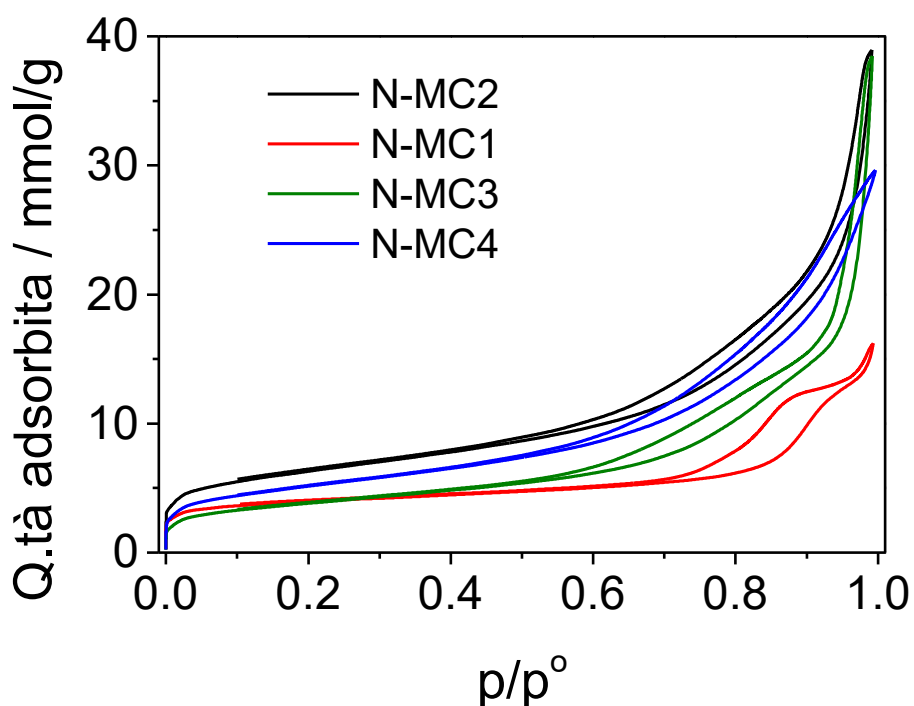


Figura 5.1: isoterme (fisisorbimento di N_2) dei campioni HT

Il campione N-MC1 presenta una isoterma di tipo IV, caratteristica di materiali con pochi macropori. L'isteresi è un ibrido tra il tipo H2 e H5 e può essere sintomo della presenza

di mesopori ostruiti [45]. Il campione N-MC3 sembra mostrare una tipologia di isteresi intermedia tra quella H4 e H5. Per tutti i campioni è visibile la decrescita del ramo di desorbimento, che assume valori del ramo di adsorbimento, a pressioni parziali di 0.4-0.5 tipica dei cicli di isteresi H3, H4 e H5 di isoterme ricavate utilizzando N₂ come sonda [45].

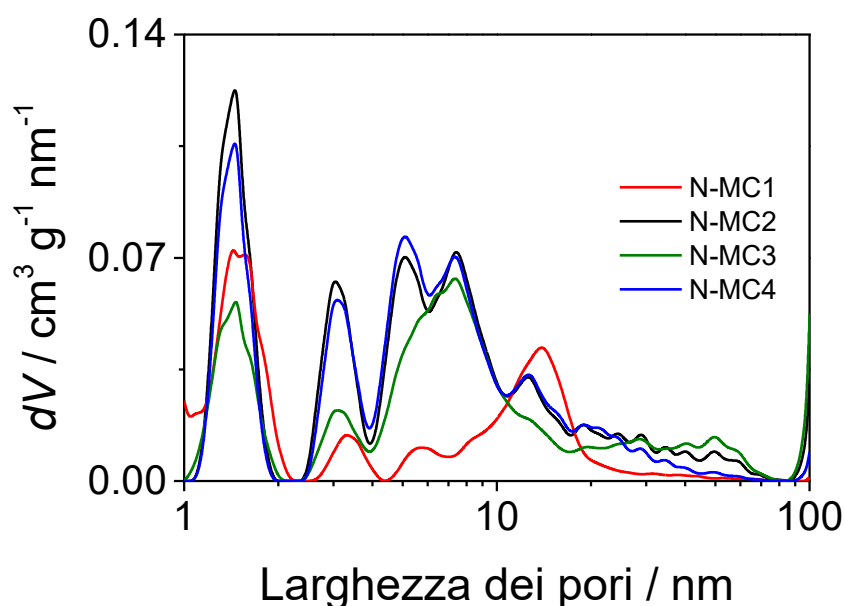


Figura 5.2: distribuzione dei pori dei campioni HT (modello: NLDFT)

La distribuzione dei pori è riproducibile per i campioni N-MC2 e N-MC4; N-MC3 si discosta leggermente per una diversa distribuzione dei mesopori, caratteristica più accentuata per N-MC1. In effetti, N-MC1 è il materiale che più si avvicina a quanto atteso dalla sintesi hard template: avendo utilizzato nanoparticelle di silice con diametro di 20 nm ci si aspettava una distribuzione dei pori principalmente a quel valore di larghezza. Questo dato potrebbe inoltre suggerire che la presenza di fenantrene possa compromettere un corretto sviluppo del carbone. La quantità di micropori ha un andamento N-MC2>N-MC4>N-MC1>N-MC3 che è in linea con quanto osservato nelle isoterme a pressioni

parziali basse < 0.2 dove il valore di quantità di molecole adsorbite è legato al riempimento dei micropori [45].

L'area BET ed il volume totale dei pori del campione N-MC1 sono sensibilmente minori dei valori degli altri tre campioni. Una possibile spiegazione potrebbe essere la presenza di mesopori ostruiti, come suggerito dalla presenza di un ciclo di isteresi di tipo H5.

Tabella 5.2: caratteristiche morfologiche dei campioni sintetizzati attraverso HT

	A_{BET} (m^2/g)	V_{pori} (cm^3/g)	$V_{\mu\text{pori}}$ (cm^3/g)	V_{mesopori} (cm^3/g)	A_{mesopori} (m^2/g)	$A_{\mu\text{pori}}$ (m^2/g)
N-MC1	219 ± 4	0.521	0.093	0.370	135	156
N-MC2	487 ± 3	1.307	0.047	0.892	416	71
N-MC3	306 ± 1	1.232	0.047	0.783	277	28
N-MC4	407 ± 2	0.982	0.069	0.830	374	33

5.1.3 Valutazione del grado di grafittizzazione: Raman

Come introdotto nel Paragrafo 2.4 la spettroscopia Raman permette di valutare il grado di grafittizzazione dei carboni, inteso come la stima della dimensione media dei domini grafiticici (a partire da considerazioni sul rapporto I_D/I_G) e la stima della componente di carbone amorfo (banda D3). Anche il rapporto R2 (definito come $A_{D1}/(A_{D1}+A_G)$) permette una stima del grado di grafittizzazione: un valore di R2 maggiore di 0.5 è tipico di carboni poco grafittizzati [61].

Una volta ottenuti gli spettri si è proceduto con la rimozione della baseline e si è normalizzata l'intensità rispetto al valore registrato a 1600 cm^{-1} . L'analisi consiste nella deconvoluzione dello spettro nelle quattro principali bande dei carboni mesoporosi (D4,

D1, D3 e G) tramite un fit non lineare (Gaussiano). In Figura 5.3 sono riportati gli spettri deconvoluti.

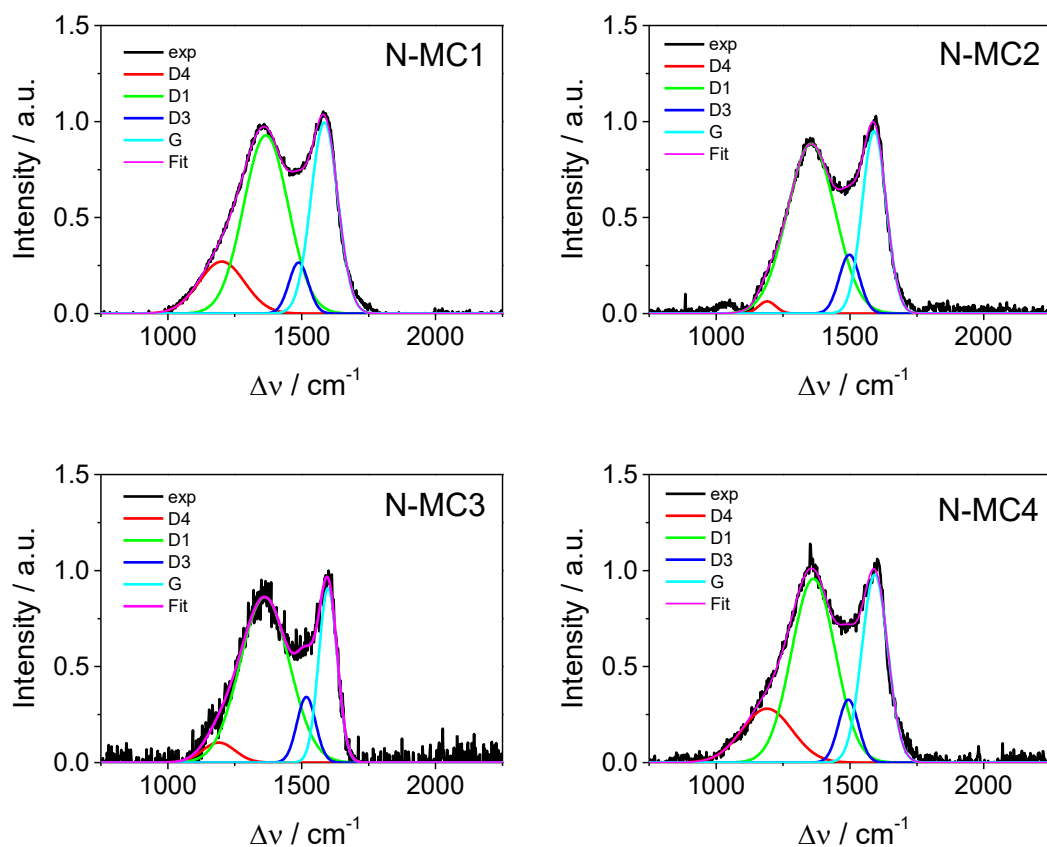


Figura 5.3: spettri Raman con rispettivi fit non lineari, campioni HT

I valori con le rispettive deviazioni standard di posizione, area, larghezza a metà altezza e intensità dei picchi restituiti dal fit sono riportati totalmente nel capitolo Informazioni di supporto.

Per quanto riguarda la posizione della banda D4, collegata alla presenza di molecole con atomi di C sp^2 nella porzione amorfa del carbone, i valori di Raman shift ottenuti sono $1201 \pm 64 \text{ cm}^{-1}$, $1191 \pm 18 \text{ cm}^{-1}$, 1190 cm^{-1} e 1190 cm^{-1} rispettivamente per i campioni N-MC1, N-MC2, N-MC3 e N-MC4. Ad eccezione di quest'ultimo, di cui è stato necessario

fissare il valore per raggiungere la convergenza del fit, e del campione N-MC2 i valori ottenuti per i restanti campioni sono confrontabili con quelli forniti dalla letteratura [47].

I valori della posizione della banda D1, legata alla respirazione di anelli aromatici distorti o ai bordi dei domini grafittici, che sono stati ricavati sono $1366\pm 14\text{ cm}^{-1}$, $1355\pm 5\text{ cm}^{-1}$, $1354\pm 4\text{ cm}^{-1}$ e $1362\pm 2\text{ cm}^{-1}$ rispettivamente per i campioni N-MC1, N-MC2, N-MC3 e N-MC4.

Per la banda D3, generata dalla porzione amorfa del carbone, i valori sono $1488\pm 6\text{ cm}^{-1}$, $1498\pm 13\text{ cm}^{-1}$, $1517\pm 5\text{ cm}^{-1}$ e $1494\pm 9\text{ cm}^{-1}$ rispettivamente per i campioni N-MC1, N-MC2, N-MC3 e N-MC4

Infine, per la posizione del picco G dovuto allo stretching di legami tra atomi di carbonio sp^2 appartenenti ad un sistema coniugato, si sono ottenuti i seguenti valori $1585\pm 3\text{ cm}^{-1}$, $1590\pm 6\text{ cm}^{-1}$, $1598\pm 2\text{ cm}^{-1}$ e $1593\pm 4\text{ cm}^{-1}$ rispettivamente per i campioni N-MC1, N-MC2, N-MC3 e N-MC4. Questi valori sono in accordo con il fatto che la variabilità delle dimensioni dei domini grafittici induce differenti confinamenti quantistici dei livelli vibrazionali fononici, variando quindi le energie degli stati vibrazionali sondati dalla spettroscopia Raman a cui corrispondono Raman shift compresi tra 1580 e 1600 cm^{-1} [27].

Dal rapporto delle intensità delle bande D1 e G è possibile risalire alla dimensione media dei domini grafittici: basandosi sulla relazione mostrata in Figura 2.10 questi possiedono una larghezza laterale che è compresa tra 1.2 e 1.7 nm circa (N-MC2 e N-MC3). Dal rapporto delle aree delle bande D3 e G (A_{D3}/A_G) è possibile determinare una stima della porzione amorfa nel carbone, intesa come la presenza di strutture di tipo molecolari, frammenti di molecole o gruppo funzionali di queste. I dati riportati in Tabella 5.3 sembrano suggerire una presenza simile di porzione amorfa in tutti i campioni sia per quanto riguarda i valori del parametro $R2$ (tutti maggiori di 0.5) che per quelli del rapporto A_{D3}/A_G .

Tabella 5.3: parametri ricavati dalla deconvoluzione degli spettri Raman di carboni HT

Campione	I_{D1} / I_G	A_{tot}	A_{D3}/A_G	A_{D3}/A_{tot}	R2
N-MC1	0.932	402	0.192	0.060	0.607
N-MC2	0.930	339	0.275	0.087	0.648
N-MC3	0.948	323	0.379	0.092	0.715
N-MC4	0.978	411	0.257	0.074	0.622

5.1.4 Analisi della composizione superficiale: XPS

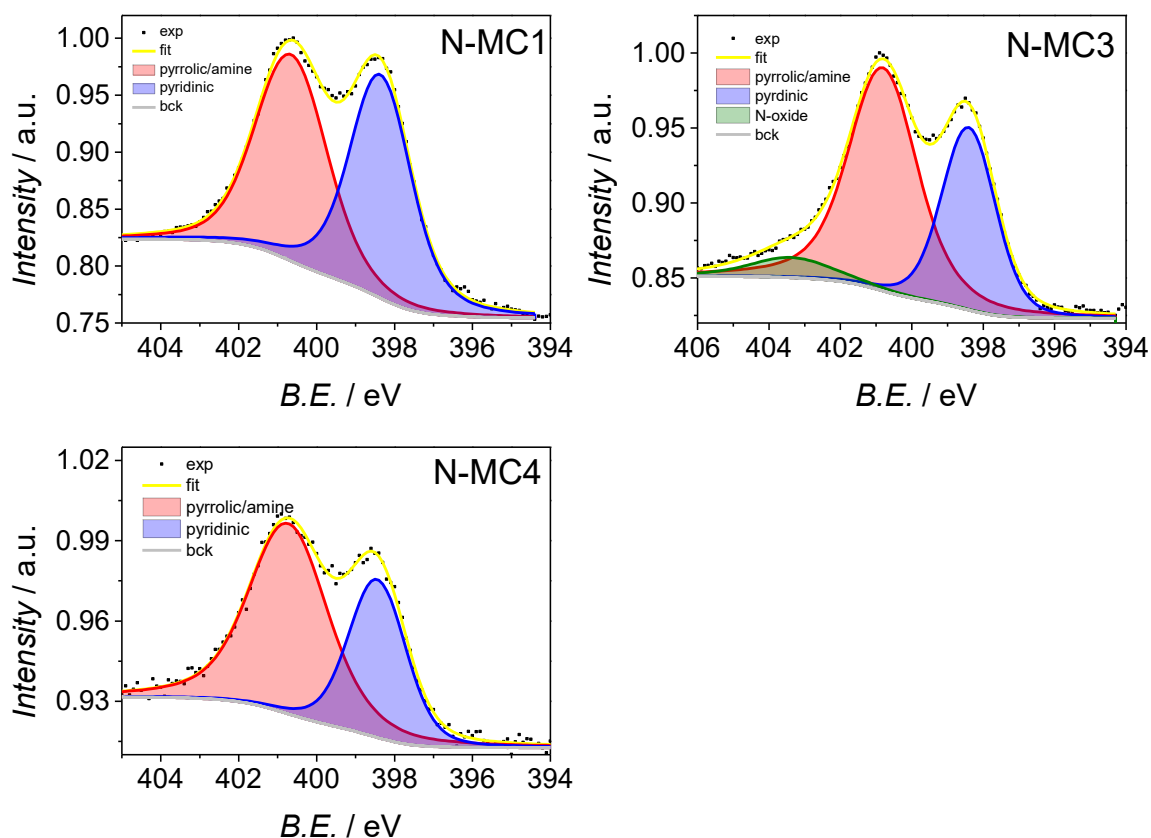


Figura 5.4: Spettri XPS dei campioni ottenuti da sintesi hard template. In blu il picco generato da azoto piridinico, in rosso da azoto pirrolico, in verde da azoto ossido.

Dalle deconvoluzioni dei picchi N 1s risultano le componenti di azoto piridinico, pirrolico e ossido di azoto (Figura 5.4). Quest'ultimo è distinguibile solamente nel campione N-MC3. Le *binding energy* relative ai picchi del campione N-MC1 sono 398.4 eV e 400.7 eV relativamente per i picchi del gruppo piridinico e pirrolico. Per quanto riguarda il campione N-MC3, il picco piridinico è posizionato a 398.5 eV, quello pirrolico a 400.1 eV e quello relativo all'ossido di azoto a 403.5 eV. Il campione N-MC4 presenta i picchi di azoto piridinico e pirrolico rispettivamente a 398.5 eV e 400.7 eV. I risultati sono in accordo con quanto riportato in letteratura [27].

La percentuale atomica di azoto (superficiale) risultante dall'analisi quantitativa è del 7.3%, 4.7% e 2.3% rispettivamente per i campioni N-MC1, N-MC3 e N-MC4: questi valori rispecchiano l'andamento riscontrato per le concentrazioni di azoto risultate dalle analisi elementari (il campione sintetizzato con sola fenantrolina ha più azoto) anche se N-MC3 e N-MC4 in questo caso mostrano concentrazioni diverse (dalla AE risultavano avere lo stesso contenuto di azoto). Sottraendo il *background* è possibile ricavare le aree dei picchi per ricavare quanto dell'azoto presente nel campione è di tipo pirrolico, piridinico, o ossido. I risultati sono riportati in Tabella 5.4 (gli spettri riguardanti N-MC2 sono ancora in fase di elaborazione).

Tabella 5.4: *percentuale atomica delle diverse tipologie di azoto nei campioni HT ottenute a partire dalle analisi quantitative e dal calcolo delle aree dei picchi*

	N-MC1		N-MC3		N-MC4		
	N _{piridinico}	N _{pirrolico}	N _{piridinico}	N _{pirrolico}	N _{piridinico}	N _{pirrolico}	N _{ossido}
A_{Origin}	0.43	0.44	0.11	0.19	0.25	0.39	0.04
%_{Area}	49.30	50.70	36.94	63.06	36.03	57.64	6.34
%_{atomica}	3.58	3.68	1.73	2.95	0.85	1.35	0.15

La presenza di azoto pirrolico e piridinico è sostanzialmente casuale nonostante la 1,10-fenantrolina introduca, in linea teorica, azoto piridinico: questo è caratteristico di questo tipo di sintesi poiché ad alta temperatura non c'è controllo sulla natura dell'azoto che si fissa nel carbone. Come conseguenza di questi risultati la caratterizzazione elettrochimica mira a studiare l'effetto del solo contenuto totale di azoto.

5.1.5 Caratterizzazione elettrochimica

Le misure, salvo dove indicato, sono state condotte in soluzione 0.5 M di H_2SO_4 e, nel caso di LSV su RRDE, la velocità di rotazione dell'elettrodo è stata fissata a 1600 rpm. Ogni materiale è stato depositato su tre elettrodi da RRDE e ogni serie di misura è stata condotta per tutti gli elettrodi. Di tutte le grandezze ricavate si sono riportate le medie con le rispettive deviazioni standard. Nei grafici si è deciso di rappresentare la misura che più si avvicina al valore della media ottenuta.

A titolo di esempio si riporta il Nyquist plot di una misura di impedenza condotta in set up di cella a tre elettrodi con il campione N-MC3 depositato su RRDE come elettrodo lavorante (Figura 5.5). Nel riquadro è riportato un ingrandimento del plot in corrispondenza della porzione di interesse (ovvero i primi punti raccolti, corrispondenti ad elevate frequenze di variazione di potenziale) per il calcolo della resistenza della soluzione. In questo caso specifico si è ottenuto un valore di 6Ω a cui è corrisposta una compensazione di 4.8Ω (80%).

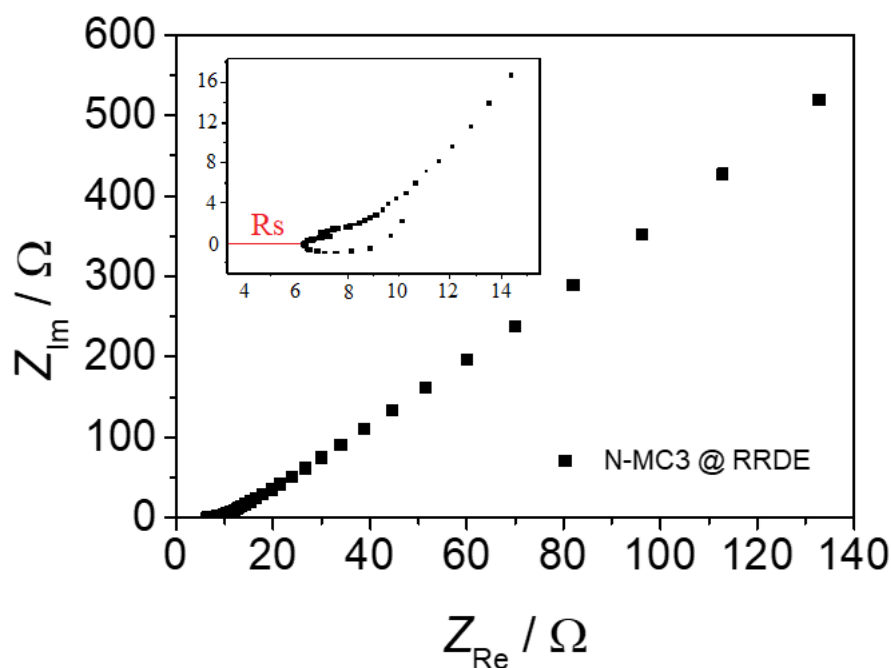


Figura 5.5: Nyquist plot ricavato da una spettroscopia di impedenza eseguita su cella a tre elettrodi in soluzione 0.5 M di H_2SO_4

In Figura 5.6 a) sono riportate le voltammetrie cicliche del campione N-MC3 in soluzione satura di Ar e di O₂ (velocità di scansione 5 mVs⁻¹). Queste voltammetrie riassumono le caratteristiche comuni alle voltammetrie dei degli altri campioni ottenuti attraverso sintesi *hard template*. A partire già dalla voltammetria in argon sono visibili l'aumento di corrente dovuto alle *deep carbon reactions* [36] a potenziali positivi (scansione anodica, circa 1.1 V) e l'aumento di corrente dovuto a fenomeni di scarica tra elettrodo e soluzione nella scansione catodica (probabilmente legato all'inizio della reazione di evoluzione di idrogeno). In soluzione satura di O₂, ad un potenziale di 0.423 V è visibile il picco di riduzione dell'ossigeno, seguito da un picco meno evidente, ad un potenziale di circa 0.2V indice probabilmente di un secondo processo di riduzione. Nella scansione di ritorno non è presente alcun picco, segno della irreversibilità del processo. Un'altra evidenza della irreversibilità del processo è lo spostamento del potenziale di picco che si osserva al variare della velocità di scansione Figura 5.6 b).

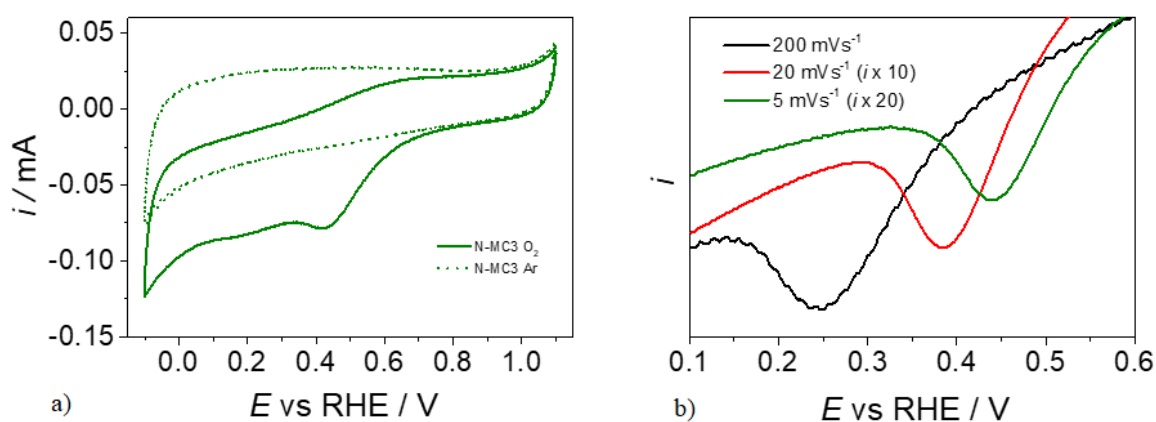


Figura 5.6: a) CV a 5 mVs⁻¹ in soluzione satura di Ar e O₂ di N-MC3 e b) dettagli delle posizioni dei picchi di CV a 200, 20 e 5 mVs⁻¹ di N-MC3

In Figura 5.7: CV a 5 mVs⁻¹ in soluzione H₂SO₄ 0.5 M dei campioni ottenuti attraverso sintesi *hard template* in Ar a) e in O₂ b) 5.7 sono riportate tutte le voltammetrie eseguite a 5mVs⁻¹ sui campioni della serie N-MC.

N-MC1 e N-MC4 presentano elevate correnti capacitive che non sembrano trovare spiegazione nelle caratteristiche morfologiche nè chimiche. Infatti, N-MC4 possiede area superficiale, volume dei pori e dei micropori minori di N-MC2 e ha un contenuto di azoto maggiore di appena l'1% rispetto a quest'ultimo. N-MC1 ha il 2% in più di atomi di azoto ma possiede un'area superficiale che è minore del 56%, 29% e 47% rispetto a quelle di N-MC2, N-MC3 e N-MC4. Inoltre, la quantità di Nafion usata è la stessa, in proporzione, per tutti gli inchiostri. Una possibile spiegazione di queste incongruenze potrebbe risiedere nella deposizione del film sull'elettrodo, non perfettamente riproducibile. Sono inoltre visibili, specialmente nella CV condotta in Ar (Figura 5.7 a), i picchi caratteristici della coppia redox chinone/idrochinone (tra 0.4 e 0.6 V) [55].

Solamente N-MC1, oltre a N-MC3 mostra un picco di riduzione dell'ossigeno evidente a 0.384 V. Inoltre, per N-MC1 il fenomeno di scarica avviene ad un potenziale più negativo di 0.2 V rispetto a quanto osservato negli altri campioni.

La presenza di un aumento di corrente a circa 0.6 V per il campione N-MC4 (Figura 5.7 b) suggerisce la presenza di attività catalitica nei confronti dell'ossigeno. Il campione N-MC2 mostra un picco poco definito a circa 0.2V.

Per poter meglio definire la attività e selettività nei confronti della produzione di acqua ossigenata si sono dunque effettuate delle LSV su RRDE in soluzione satura di ossigeno.

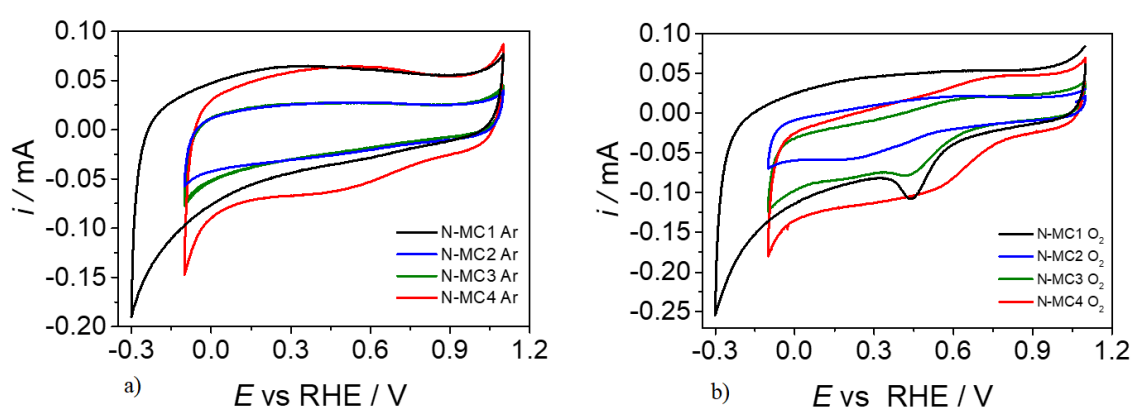


Figura 5.7: CV a 5 mVs^{-1} in soluzione H_2SO_4 0.5 M dei campioni ottenuti attraverso sintesi hard template in Ar a) e in O_2 b)

In Figura 5.8 a) sono riportate le LSV e Figura 5.8 b) la percentuale di acqua ossigenata prodotta. Nella Tabella 5.5 sono riassunti i parametri principali. Le LSV mostrate sono il risultato della sottrazione tra quelle registrate in soluzione satura di O₂ e quelle registrate in soluzione satura di Ar così da eliminare i contributi capacitivi (la velocità di scansione è di 5 mVs⁻¹). Il potenziale di onset (E_{on}) del campione N-MC4 risulta essere il più positivo e vicino ai potenziali termodinamici delle reazioni a 2 e 4 elettroni (0.655 V).

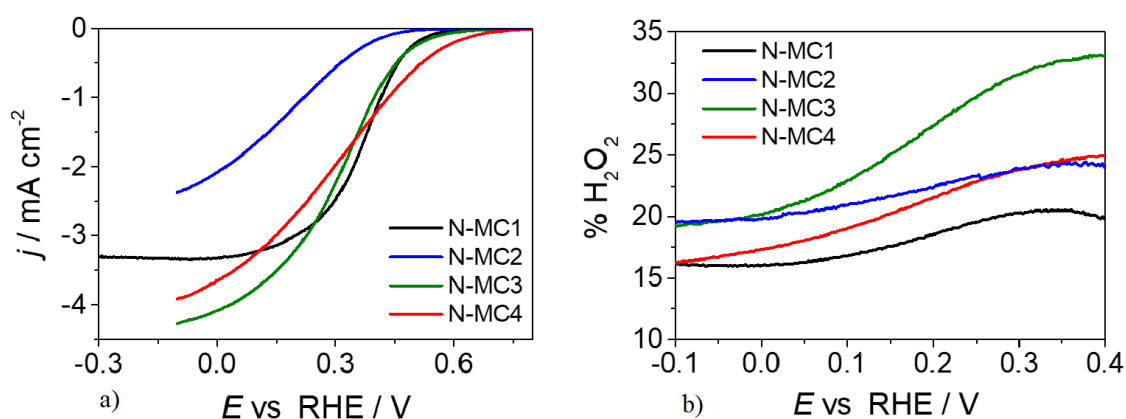


Figura 5.8: a) LSV e b) percentuale di H₂O₂ prodotta, carboni hard template

A potenziali leggermente più negativi vi sono gli E_{on} di N-MC1, N-MC3 e N-MC2 (rispettivamente 0.545, 0.567 e 0.398 V). Solamente per N-MC1 si instaura una corrente limite a plateau tipica del regime a controllo diffusivo, probabilmente in virtù dell'ottenimento della struttura mesoporosa desiderata (che è funzionale alla catalisi); per gli altri campioni si è deciso di fermare la misura a -0.1V in quanto erano presenti fenomeni di scarica che non permettevano un raggiungimento del plateau. Il campione N-MC3 ha prodotto la maggiore densità di corrente "limite" registrata: -4.323 mAcm⁻² al potenziale di -0.1 V. Tutti i campioni mostrano una maggiore selettività nei confronti della reazione tetraelettronica. La selettività verso il processo bielettronico è maggiore per tutti i campioni a potenziali più positivi, mentre a potenziali compresi tra 0.2 e 0.3 V, in corrispondenza dell'inizio del regime a controllo diffusivo, si osserva una diminuzione della selettività per la reazione bielettronica, segno che a questi potenziali si ha l'ulteriore riduzione dell'acqua ossigenata ad acqua. Il numero di elettroni mediamente scambiati a

0.2 V è di 3.63, 3.49, 3.57 e 3.64 rispettivamente per i campioni N-MC1, N-MC2, N-MC3 e N-MC4; questi valori aumentano a -0.1 V: 3.68, 3.53, 3.70, 3.72, presumibilmente per via della ulteriore riduzione dell'acqua ossigenata.

Tabella 5.5: valori medi con rispettive deviazioni standard delle grandezze ricavate da LSV e CV

	E_p (V)	σ	$j_{L,-0.1}$ (mAcm ⁻²)	σ	$E_{1/2}$ (V)	σ	E_{on} (V)	σ	$j^{+0.4}$ (mAcm ⁻²)	σ
N-MC1	0.384	0.001	-3.334	0.135	0.373	0.007	0.545	0.005	-1.222	0.113
N-MC2			-2.301	0.069	0.151	0.031	0.398	0.030	-0.109	0.063
N-MC3	0.423	0.009	-4.323	0.051	0.309	0.005	0.567	0.004	-1.028	0.047
N-MC4			-3.806	0.218	0.312	0.008	0.655	0.004	-1.247	0.067

	$n_{0.2}$	σ	H ₂ O ₂ %	σ	n_0	σ	H ₂ O ₂ %	σ	$n_{-0.1}$	σ	H ₂ O ₂ %	σ
N-MC1	3.63	0.01	18.7	0.3	3.68	0.01	16.0	0.3	3.68	0.00	16.0	0.2
N-MC2	3.49	0.14	25.5	7.2	3.52	0.09	23.9	4.5	3.53	0.08	23.6	4.2
N-MC3	3.57	0.12	21.4	5.9	3.68	0.09	15.8	4.3	3.70	0.08	14.9	4.2
N-MC4	3.64	0.06	18.2	3.0	3.71	0.05	14.6	2.5	3.72	0.04	13.8	2.2

Considerando che si è pirolizzata 1,10-fenantrolina per l'ottenimento di questi materiali e che le LSV sono state condotte in condizioni simili, questi risultati sono in linea con quanto ottenuto da Takeyasu et al. [57]. In conclusione, le differenze in termini di porosità e la eterogeneità dei gruppi funzionali presenti nei carboni da sintesi hard template, non

rende possibile individuare una correlazione né in termini di quantità di azoto e attività, né in termini di tipologia di gruppo funzionale e selettività.

Si è inoltre condotto un esperimento per capire a quale potenziale potesse essere ridotta l'acqua ossigenata eventualmente prodotta: in soluzione satura di Ar si è aggiunto un quantitativo di H_2O_2 tale da raggiungere una concentrazione 1 mM e si è eseguita una LSV. Si è scelto il campione N-MC2 avendo questo mostrato, insieme a N-MC3, un picco esteso e poco definito a 0.2V. In Figura 5.9 è riportato il confronto tra LSV: è in effetti visibile un aumento di corrente a partire da 0.3 V che associabile alla riduzione di acqua ossigenata ad acqua. Questo fenomeno potrebbe essere all'origine del picco osservato in N-MC3 ad un potenziale di circa 0.2V e successivo al picco di riduzione dell'ossigeno. L'estensione del picco osservato in N-MC2 potrebbe suggerire la presenza di due picchi: uno legato alla riduzione dell'ossigeno ed uno seguente legato alla riduzione dell'acqua ossigenata prodotta.

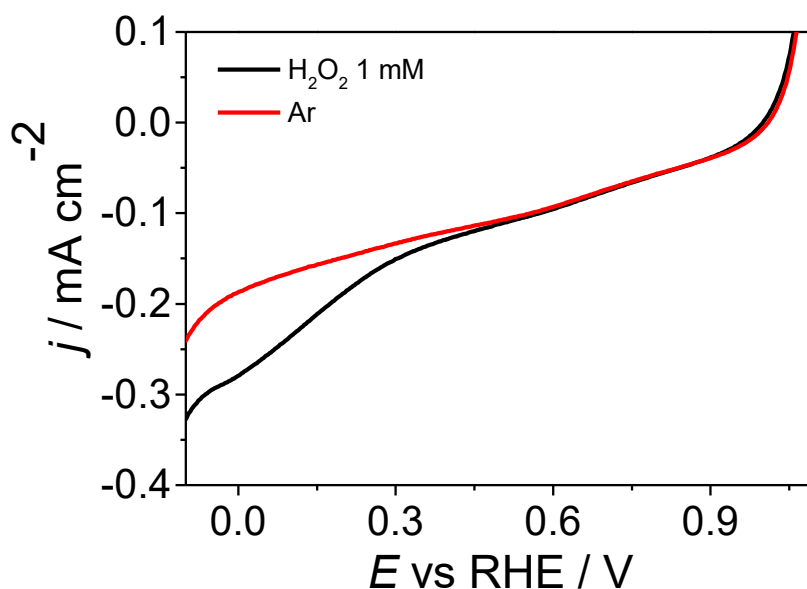


Figura 5.9: LSV per il test di riduzione di H_2O_2

5.1.6 Elettrolisi in GDE

Nonostante la bassa produzione di acqua ossigenata del campione N-MC1 (tra il 15% e il 18%) si è comunque deciso di depositarlo su carbon paper per testarlo in GDE in quanto è il campione con più azoto (9.48 %wt secondo AE e 7.3 %at secondo XPS) e con più percentuale di azoto piridinico (49.3 %). Si è ottenuto un deposito di 23.3 mg su 30 cm² (0.77 mg cm⁻²) e si è scelto di svolgere l'elettrolisi a tre potenziali: -0.1, 0.1 e 0.3 V vs. RHE, che corrispondono al regime a controllo diffusivo (i primi due) e al regime misto. La elettrolisi a -0.1 V è stata condotta in due giorni successivi ed è durata complessivamente 13 h.

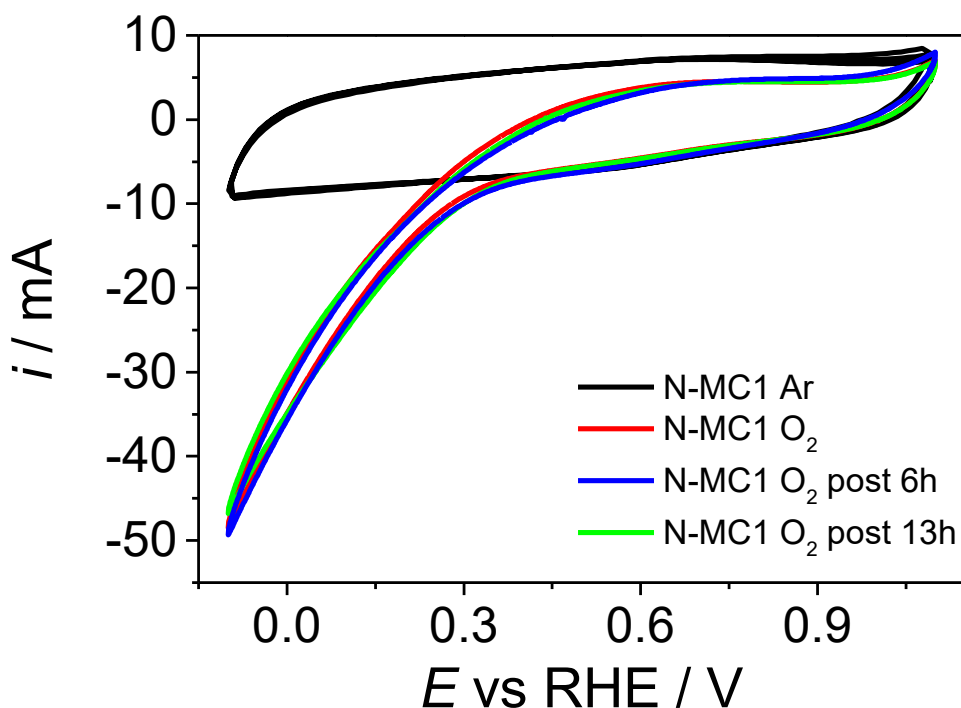


Figura 5.10: CV a 20 mVs⁻¹ (H₂SO₄ 0.5 M) di N-MC1 depositato su carbon paper (area attiva 3 cm²).

In Figura 5.10 sono mostrate le CV condotte nelle diverse fasi della elettrolisi: una volta eseguita la misura in flusso di Ar si è eseguita una CV in O₂ prima della elettrolisi, una dopo le prime sei ore ed una alla fine dell'esperimento. Dopo le prime sei ore la corrente registrata a -0.1 V risulta persino più negativa (di circa 1 mA) di quella registrata

inizialmente, segno di stabilità del materiale. Dopo 13 h si osserva una diminuzione di corrente (di circa 1 mA).

In Figura 5.11 sono mostrate le cronoamperometrie registrate ai tre potenziali prestabiliti. Si nota come nel GDE la limitazione al trasporto di massa (regime a controllo diffusivo) venga meno: nonostante il potenziale di 0.1 V, stando alle LSV, sia nel regime a controllo diffusivo, la corrente misurata risulta sensibilmente minore di quella misurata a -0.1 V (di circa 10 mA). Per quanto riguarda la cronoamperometria a -0.1 V si sono riportate solamente le prime sei ore di misura. Integrando la curva della cronoamperometria si ottiene l'area sottesa che corrisponde alla carica totale, grandezza necessaria per la determinazione della efficienza faradica.

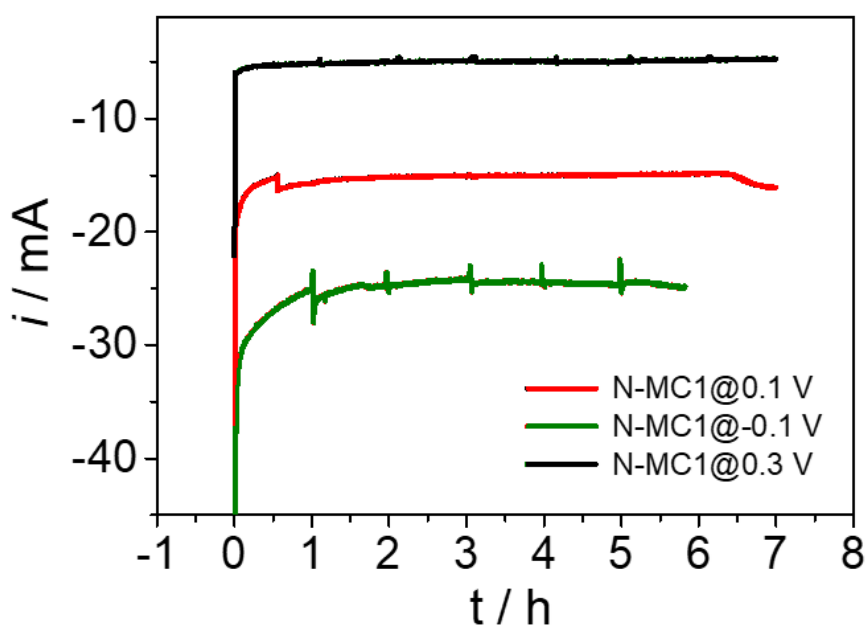


Figura 5.11: Cronoamperometrie a diversi potenziali di N-MC1. Per il potenziale di -0.1V si è riportata solo la prima misura

Durante l'elettrolisi si è prelevata una aliquota di soluzione per determinare la concentrazione di H_2O_2 prodotta, quindi la resa faradica (si veda il capitolo Procedure sperimentali). In Figura 5.12 è riportato l'andamento della efficienza faradica nel tempo

mentre in Figura 5.13 è riportata la concentrazione di acqua ossigenata nel compartimento catodico determinata a partire dal metodo spettrofotometrico.

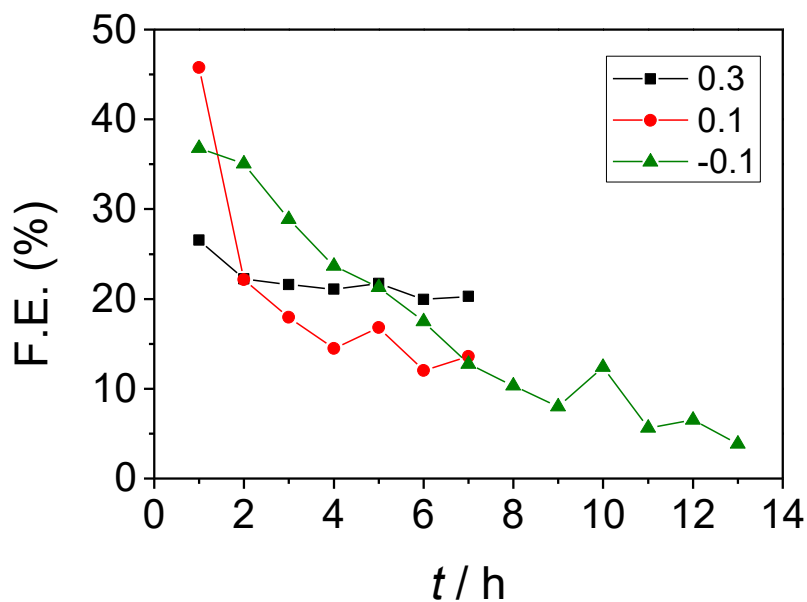


Figura 5.12: Andamento della efficienza faradica nel tempo (N-MC1)

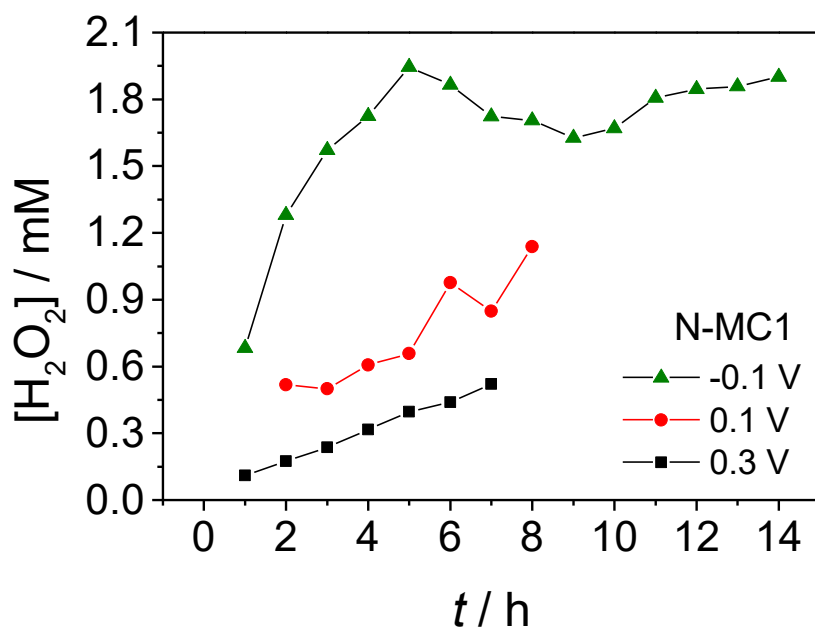


Figura 5.13: Produzione di acqua ossigenata determinata con metodo spettrofotometrico

(N-MC1)

L'efficienza faradica per la elettrolisi a -0.1 V decresce rapidamente, come sintomo del fatto che presumibilmente l'acqua ossigenata prodotta viene a sua volta ridotta. In effetti questa possibilità sembra essere verificata dall'andamento della concentrazione di H₂O₂: questa cresce rapidamente entro le prime 5 ore fino a 1 mM per poi stabilizzarsi, con una sorta di oscillazione, attorno al valore di 0.9 mM. Similmente decresce la resa faradica della elettrolisi condotta a 0.1 V nonostante l'accumulo di acqua ossigenata prodotta sia minore rispetto al caso -0.1 V. Per quanto riguarda invece il caso 0.3 V si ottiene una resa faradica pressoché costante attorno al 20%: la bassa corrente registrata durante la cronoamperometria e la ridotta concentrazione di acqua ossigenata (che non supera i 0.3 mM) suggeriscono che il potenziale non sia sufficientemente negativo per un rapido trasferimento elettronico. Un'altra possibile spiegazione dell'accumulo lineare di H₂O₂ potrebbe risiedere nel fatto che, in base a quanto visto nel caso del campione N-MC2 (Figura 5.9), a 0.3 V la riduzione dell'acqua ossigenata non proceda e, pertanto, la resa faradica rimanga costante.

Un fit lineare eseguito sui dati della elettrolisi a 0.3 V restituisce una velocità di produzione di acqua ossigenata di 2.94 mMh⁻¹g⁻¹.

La percentuale di acqua ossigenata prodotta in RRDE e la resa faradica della prima ora di misura di elettrolisi non trovano riscontro per le misure condotte: 16% vs 37%, 16% vs 46% e 19% vs 26% rispettivamente per i potenziali -0.1, 0.1, e 0.3 V. Una delle ragioni possibili di questa discrepanza potrebbe risiedere nel fatto che l'acqua ossigenata rimanga intrappolata nel deposito del film catalitico del RRDE e, non giungendo all'anello, non venga ossidata e non contribuisca al computo della percentuale di produzione.

5.2 VGI e VGP

In questa sezione si riportano i risultati delle sintesi e delle caratterizzazioni riguardanti i materiali ottenuti per grafting chimico su Vulcan XC-72. Le molecole impiegate sono amminopiridina e 4-amminoindolo e consentono, rispettivamente, di introdurre in maniera selettiva il gruppo funzionale di azoto piridinico e pirrolico. Per studiarne attività e selettività nei confronti della ORR bieletronica. Le sintesi sono state condotte a diverse temperature, i campioni sono perciò nominati in base alla molecola funzionalizzante (P = piridina, I = indolo) e alla temperatura di sintesi (20, 40 o 60 °C). A partire dal peso totale dei reagenti (Vulcan XC-72 e amminopiridina o amminoindolo) si sono calcolate le rese delle sintesi di grafting. Per la serie della sintesi di indolo queste sono 54%, 68% e 95% rispettivamente per VGI20, VGI40 e VGI60. Per la serie della piridina invece si sono ottenuti i valori di 54%, 59% e 63%, e per i materiali VGP20, VGP40 e VGP60.

5.2.1 Analisi elementare

In Tabella 5.1 sono riportati i risultati delle analisi elementari sui carboni graffiati. Per tutti i campioni si osserva un aumento della quantità di azoto, sintomo della presenza dei gruppi funzionali introdotti, ed un aumento della quantità di idrogeno, anch'esso proveniente dalle molecole graffate. Per quanto riguarda il grafting di piridina non è visibile alcuna variazione apprezzabile della resa di grafting con l'aumentare della temperatura di sintesi. Al contrario, per l'indolo si osserva un aumento di quantità di azoto e di idrogeno a conferma un maggior quantitativo di molecola graffate all'aumentare della temperatura. Secondo Toupin et al. [46] durante la formazione del catione diazonio in situ è possibile che questo reagisca direttamente con il sistema coniugato senza che venga generato il radicale arilico formando quindi un legame $-N=N-$. Per verificare l'eventualità di questo fenomeno è stata condotta una sintesi di grafting con anilina a 60 °C (VGA60), che se ancorata attraverso la generazione di un radicale non dovrebbe apportare azoto. Perciò, nel caso della formazione di legami tra diazonio e carbone, la presenza di azoto sarebbe attribuibile proprio a questo legame. Il risultato della analisi elementare sembra

escludere questa possibilità, mostrando inoltre un aumento di idrogeno legato al grafting di anelli aromatici.

Tabella 5.6: analisi elementari dei campioni ottenuti tramite grafting (percentuali in peso)

	%C	%H	%N	%S
VulcanXC72	97.1	0.07	0	0.63
VGP20	95.7	0.46	0.79	0.51
VGP40	94.71	0.16	0.73	0.4
VGP60	96.62	0.34	0.47	0.51
VGI20	91.78	0.79	2.42	0.43
VGI40	88.49	1.12	3.82	0.38
VGI60	81.07	2.02	6.56	0.22
VGA60	94.82	0.27	0	0.95

5.2.2 *Analisi dell'area superficiale*

Si è condotta una analisi superficiale sul campione VGI60, considerato il maggiormente funzionalizzato, per valutare la presenza di differenze sensibili nell'area superficiale tra Vulcan XC-72 e Vulcan funzionalizzato dal momento in cui Toupin et al. [43] hanno osservato una diminuzione nella accessibilità dei micropori a causa della ostruzione di quest'ultimi ad opera delle molecole graffate. Le isoterme, come atteso da un carbone poroso commerciale, presentano un andamento di tipi I/II e un ciclo di isteresi appena visibile, di tipo H3/H4 (Figura 5.14 a), tipico per carboni a medio-bassa porosità con un contenuto modesto di micropori e mesopori e macropori. Nel caso del carbone grafato, c'è una drastica diminuzione dell'adsorbimento a basse ed alte pressioni relative, sintomo di un'occlusione generalizzata dei pori, compresi i micropori. Questo porta chiaramente ad una drastica diminuzione dell'area superficiale. In effetti, il calcolo NLDFT sulla

distribuzione e dimensione dei pori mostra chiaramente come il grafting di indolo a 60°C causi, oltre che l'occlusione dei micropori, una diminuzione di volume accessibile di tutti i pori presenti nel carbone (Figura 5.14 b).

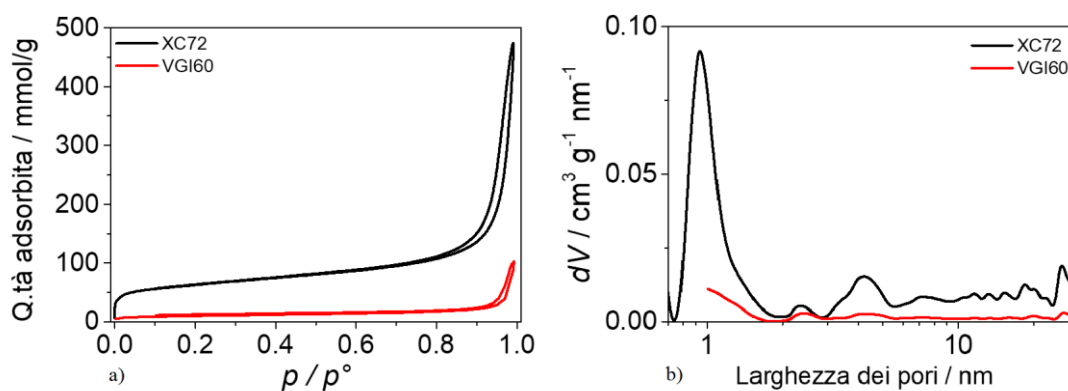


Figura 5.14: a) confronto tra isoterme, Vulcan XC-72 (nero) e VGI60 (rosso) e b) variazione della porosità a seguito del grafting di indolo a 60°C

5.2.3 Spettroscopia Raman

Nel caso della sintesi attraverso grafting si sono condotte misure di spettroscopia Raman per valutare se l'introduzione di molecole legate covalentemente agli atomi di carbonio dei domini grafittici producesse delle variazioni sensibili dei picchi D1 e G.

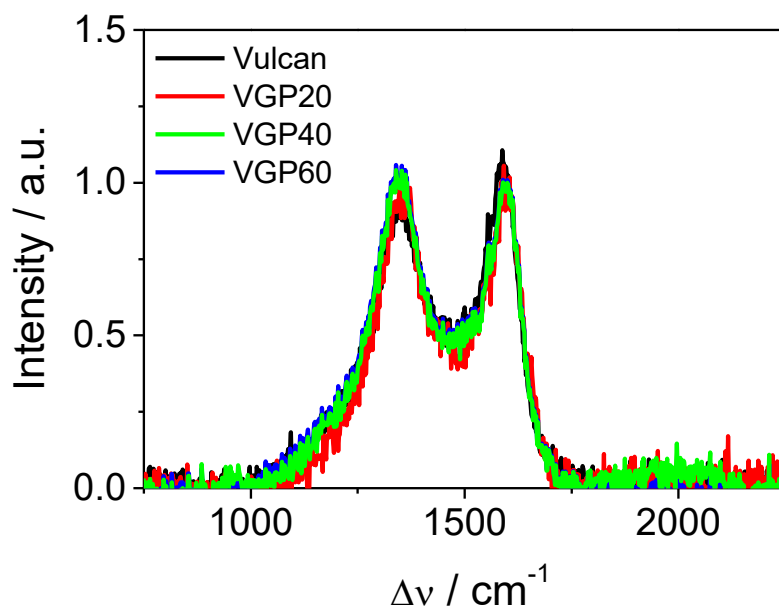


Figura 5.15: Confronto tra spettri Raman di grafting di piridina a diverse temperature rispetto a Vulcan XC-72.

In Figura 5.15 sono riportati gli spettri Raman dei campioni ottenuti attraverso grafting e del Vulcan-XC72. Nel caso del grafting di molecole di piridina si osserva un lieve aumento di intensità della banda D1 e un altrettanto lieve abbassamento della banda G all'aumentare della temperatura di grafting. Questo andamento sembra essere confermato solo in parte dal rapporto I_{D1}/I_G (Tabella 5.7) che suggerisce un raggiungimento di una saturazione delle molecole graffate. In effetti anche dai risultati della analisi elementare il grafting di piridina non sembra crescere all'aumentare della temperatura. In tutti e tre i campioni, tuttavia, l'incremento del rapporto I_{D1}/I_G rispetto al valore del Vulcan è evidente. È probabile che il grafting, riducendo il numero di C sp^2 attraverso la formazione di legami covalenti, comporti una diminuzione della intensità del picco G e rompa la simmetria di anelli aromatici presenti nel dominio grafítico, incrementando il picco D1[62].

Anche l'aumento del rapporto A_{D3}/A_G nei campioni graffiati rispetto al Vulcan XC-72 potrebbe segnalare un aumento della presenza di molecole e gruppi funzionali [49] come possibile conseguenza dell'ancoraggio di molecole di piridina.

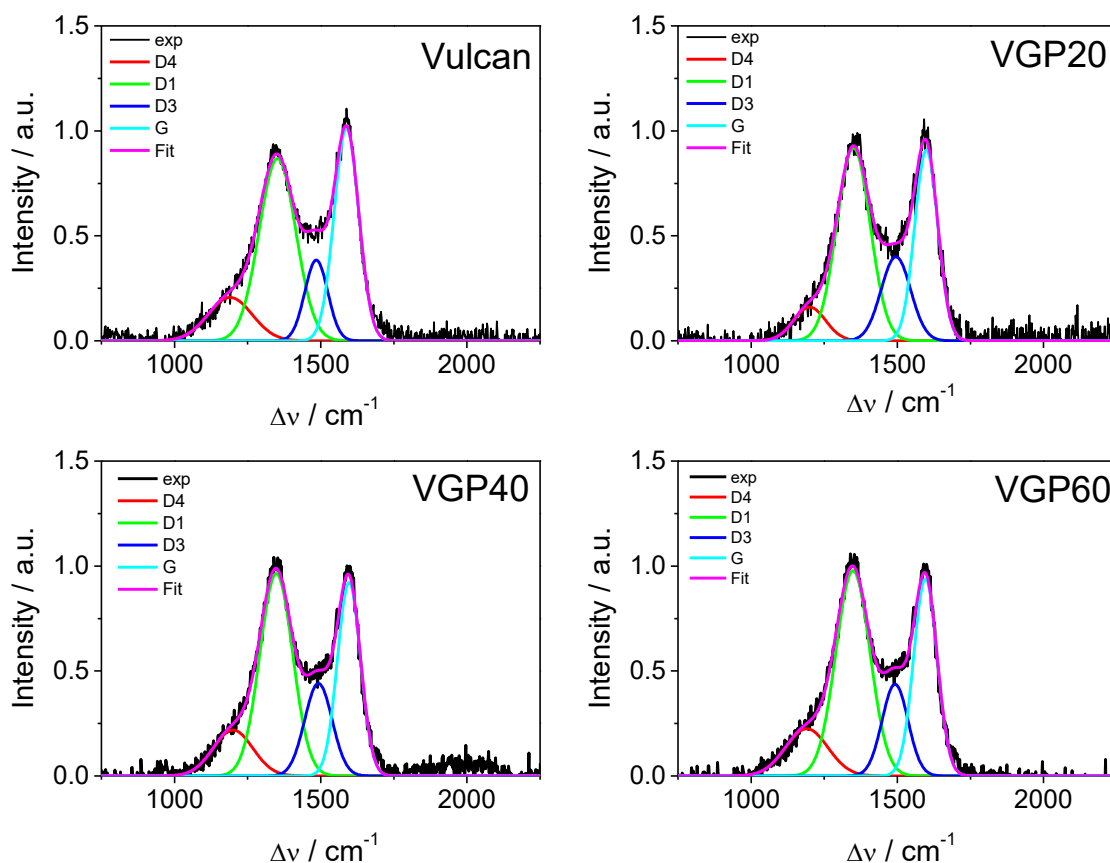


Figura 5.16: spettri Raman con rispettivi fit non lineari, campioni VGP

In Figura 5.16 sono riportate le deconvoluzioni (fit non lineari) degli spettri Raman di Vulcan XC-72 e dei campioni funzionalizzati con piridina. Per tutti e quattro i campioni è stato necessario fissare la banda D4 (1190 o 1200 cm^{-1}) per poter permettere al fit di convergere. I dettagli sono riportati nel capitolo Informazioni di Supporto.

Le posizioni delle bande D1 restituite dal fit sono $1352\pm 3\text{ cm}^{-1}$, $1350\pm 3\text{ cm}^{-1}$, $1348\pm 2\text{ cm}^{-1}$ e $1348\pm 2\text{ cm}^{-1}$ rispettivamente per Vulcan, VGP20, VGP40 e VGP60 e sono tutte in accordo con i valori riscontrati in letteratura [47]. Per quanto riguarda la banda D3 le posizioni del picco ottenute sono $1482\pm 6\text{ cm}^{-1}$, 1495 cm^{-1} , $1492\pm 4\text{ cm}^{-1}$ e $1492\pm 4\text{ cm}^{-1}$ rispettivamente per Vulcan, VGP20, VGP40 e VGP60. Infine, i picchi della banda G sono centrati a $1588\pm 3\text{ cm}^{-1}$, $1599\pm 2\text{ cm}^{-1}$, $1597\pm 2\text{ cm}^{-1}$ e $1596\pm 2\text{ cm}^{-1}$ rispettivamente per Vulcan, VGP20, VGP40 e VGP60.

Tabella 5.7: parametri ricavati dai fit non lineari di Vulcan, VGP e VGI

Campione	I_{D1} / I_G	A_{tot}	A_{D3}/A_G	A_{D3}/A_{tot}	A_{D5}/A_{tot}	A_2/A_{tot}	R2
Vulcan XC-72	0.857	320.353	0.352	0.118	/	/	0.559
VGP20	1.012	294.137	0.563	0.173	/	/	0.592
VGP40	1.045	315.851	0.569	0.164	/	/	0.598
VGP60	1.041	326.601	0.513	0.149	/	/	0.602
VGI20	0.890	348.329	0.504	0.017	0.017	0.023	0.603
VGI40	0.846	367.286	0.792	0.020	0.020	0.027	0.537
VGI60	0.730	366.802	0.464	0.069	0.069	0.028	0.534

Il confronto tra gli spettri Raman dei campioni graffiati con indolo presenta delle peculiarità rispetto allo spettro di Vulcan XC-72. Come visibile in Figura 5.17, si riscontra una decrescita della banda D1 e un aumento della banda G all'aumentare della temperatura di grafting.

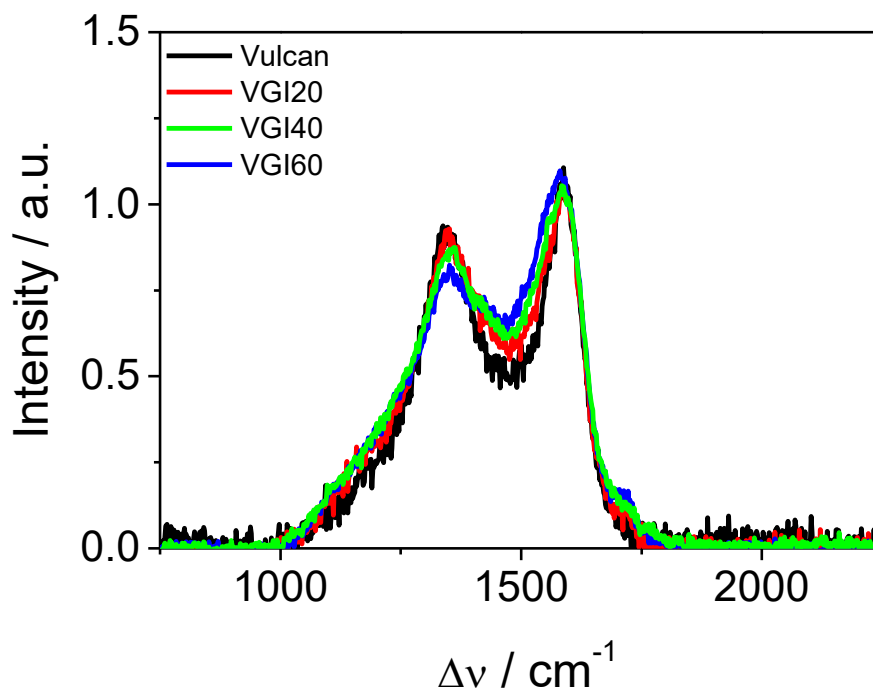


Figura 5.17: Confronto tra spettri Raman di campioni graffati su indolo e Vulcan XC-72

Questo andamento è confermato dalla diminuzione del rapporto I_{D1}/I_G (Tabella 5.1). Si osserva inoltre un progressivo aumento di intensità con la temperatura ad un Raman shift di circa 1450 cm^{-1} a circa 1700 cm^{-1} (dove sorge una spalla del picco G).

In base a quanto osservato da Majumder et al.[63], misure di spettroscopia Raman su poliindolo mostrano la presenza di due bande a circa 1339 e 1591 cm^{-1} attribuite rispettivamente allo stretching dell'anello pirrolico e allo stretching dell'anello fenilico. Questo risultato potrebbe spiegare l'aumento di intensità in corrispondenza della banda G con la temperatura, supponendo che questa aumenti la formazione di radicali e induca la formazione di multistrati di molecole di indolo graffate. D'altra parte, l'intensità della banda D1 diminuisce all'aumentare della temperatura per cui il contributo della banda a 1339 cm^{-1} non sembra risultare presente. All'aumento di intensità a circa 1450 cm^{-1} si è associata alla presenza di una banda (D5) la cui intensità cresce con la temperatura. Li e

collaboratori [64] hanno riscontrato un segnale a 1700 cm^{-1} attribuibile alla presenza del gruppo funzionale C=O.

Portare a convergenza i fit non lineari dei campioni graffati con indolo è risultato complicato per via delle nuove caratteristiche emerse: oltre alla posizione del picco della banda D4 è stato necessario fissare anche la posizione della banda D5 e D3. I risultati dei fit sono riportati nel capitolo delle Informazioni di supporto. Le posizioni dei picchi D1 e G sono: $1357\pm 2\text{ cm}^{-1}$ e $1592\pm 1\text{ cm}^{-1}$, $1340\pm 1\text{ cm}^{-1}$ e $1590\pm 1\text{ cm}^{-1}$, 1344 cm^{-1} e $1588\pm 1\text{ cm}^{-1}$ rispettivamente per i campioni VGI20, VGI40 e VGI60.

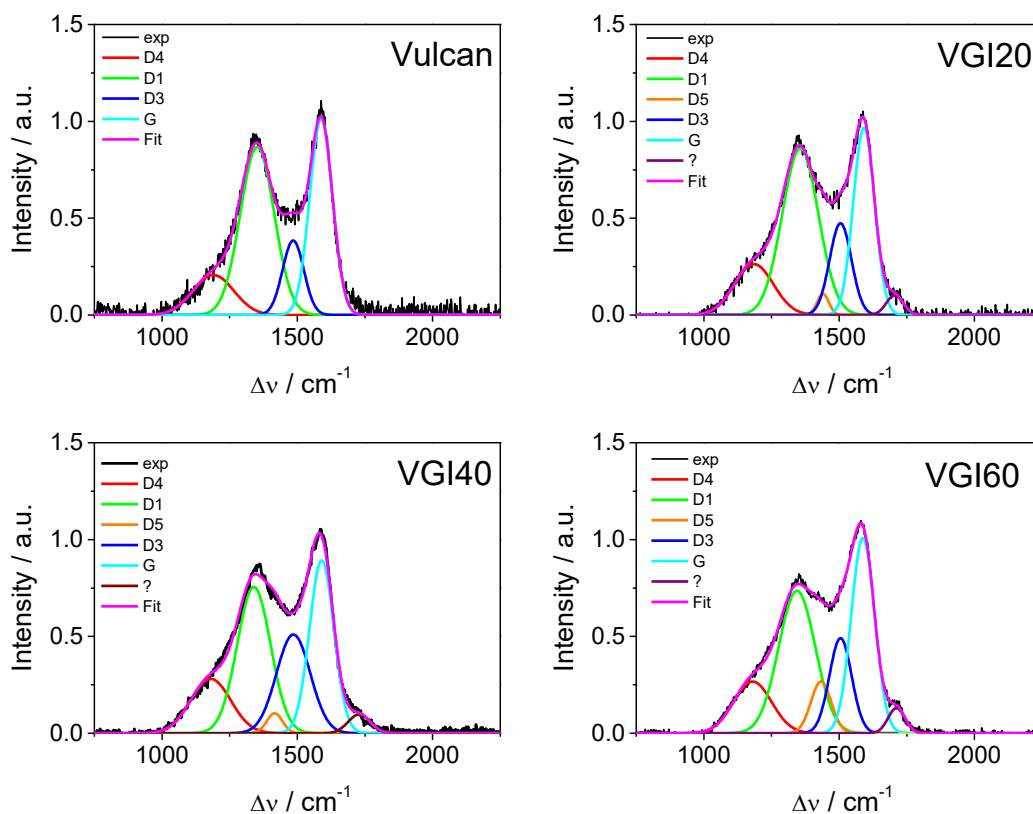


Figura 5.18: deconvoluzioni degli spettri Raman di campioni graffati indolo (fit Gaussiano)

In conclusione, se per i campioni della serie VGP la spettroscopia Raman non fornisce particolari informazioni, nel caso dei campioni VGI segnala la presenza di un fenomeno la cui entità aumenta con la temperatura.

5.2.4 Analisi della composizione superficiale: XPS

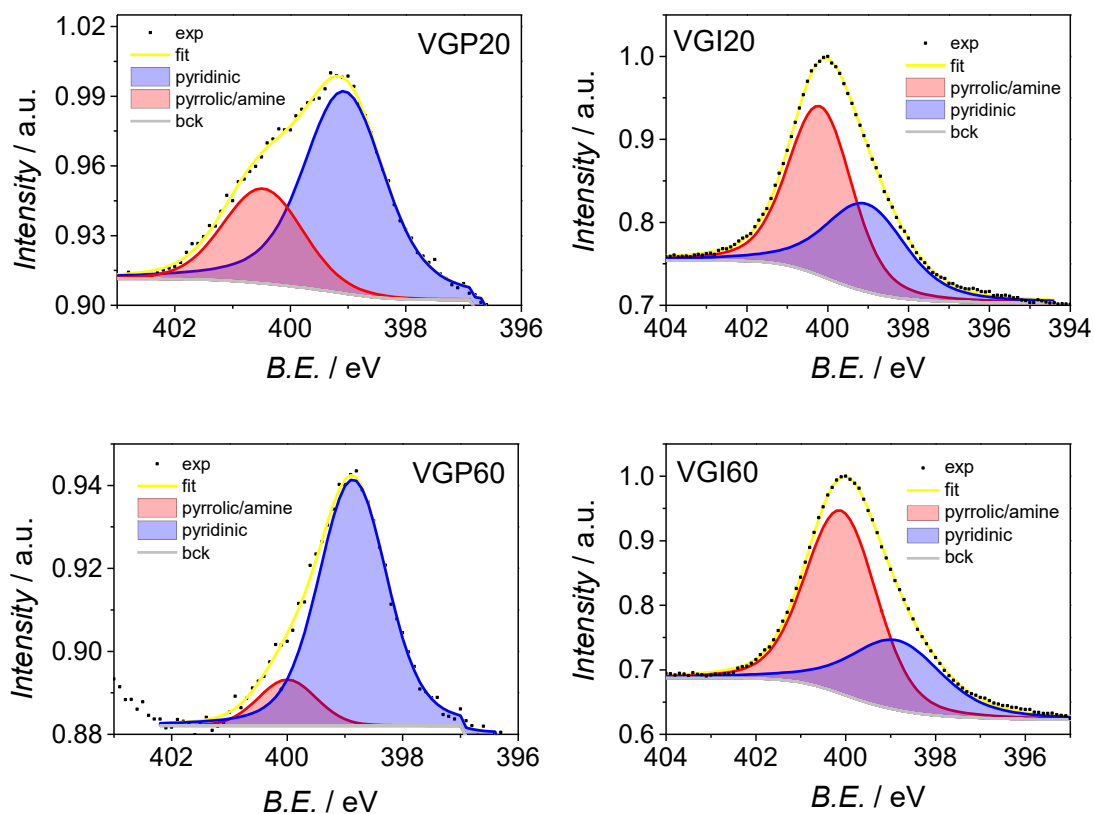


Figura 5.19: spettri XPS dei campioni ottenuti da grafting. In blu il picco generato da azoto piridinico, in rosso da azoto pirrolico.

In Figura 5.19 sono riportati gli spettri XPS dei campioni graffati. Dalle deconvoluzioni del picco N1s è possibile distinguere la componente di azoto piridinico e quella di azoto pirrolico. Qualitativamente è visibile la preponderanza di azoto piridinico nei campioni graffati con piridina e di azoto pirrolico nei campioni graffati con indolo. I picchi di azoto piridinico e pirrolico sono centrati rispettivamente a 399.1 eV e 400.5 eV per VGP20, a 398.9 eV e 400 eV per VGP60, a 399.2 eV e 400.2 eV per VGI20 e a 399 eV e 400.1 eV per VGI60 in pieno accordo con la letteratura [12]. Dalle analisi quantitative il contenuto di azoto (espresso in percentuale atomica) risulta del 5.7% e del 10.5% rispettivamente per i campioni VGI20 e VGI60. Questi risultati sono in accordo con l'andamento descritto

dalle analisi elementari e suggeriscono un aumento di molecole ancorate al carbone all'aumentare della temperatura di reazione. Per quanto riguarda i campioni graffati con piridina il contenuto di azoto risulta essere del 2.5% e 1.3% rispettivamente per i campioni VGP20 e VGP60. Anche questo risultato trova riscontro nelle analisi elementari e mostra come il grafting di piridina non aumenti con la temperatura ma raggiunga un valore limite.

In Tabella 5.8 sono riportati i risultati delle analisi delle aree dei picchi dalle quali è possibile risalire ad una stima della percentuale di uno specifico gruppo funzionale. Per quanto riguarda i campioni graffati a 40 °C gli spettri sono in corso di elaborazione. Con particolare riguardo ai campioni VGP20, VGP60 e VGI60 è possibile affermare di essere riusciti a funzionalizzare in maniera più selettiva, rispetto alla sintesi hard template, un carbone mesoporoso.

Tabella 5.8: percentuale atomica delle diverse tipologie di azoto nei campioni graffati ottenute a partire dalle analisi quantitative e dal calcolo delle aree dei picchi

	VGP20		VGP60		VGI20		VGI60	
	N _{piridinico}	N _{pirrolico}	N _{piridinico}	N _{pirrolico}	N _{piridinico}	N _{pirrolico}	N _{piridinico}	N _{pirrolico}
A _{Origin}	0.17	0.07	0.09	0.01	0.29	0.43	0.30	0.59
% _{Area}	70.38	29.62	87.03	12.97	40.23	59.77	33.76	66.24
% _{atomica}	1.73	0.73	1.11	0.17	2.29	3.40	3.55	6.96

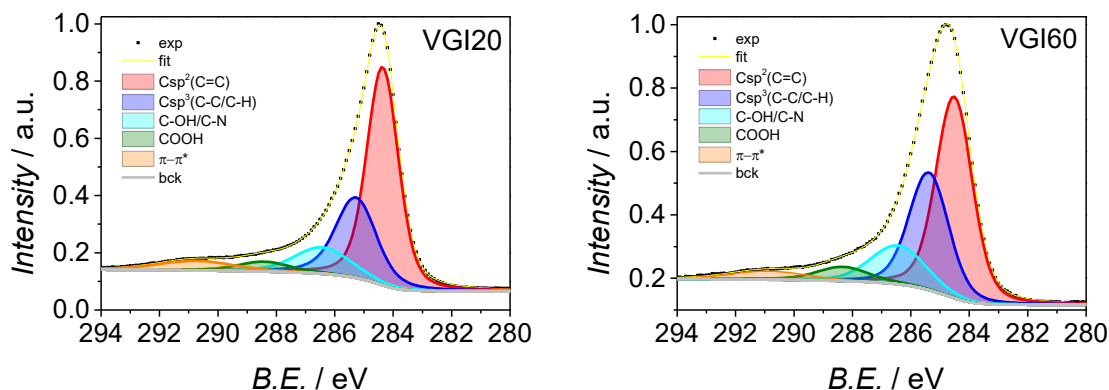


Figura 5.20: deconvoluzione dei picchi XPS C1s dei campioni graffati

A titolo di esempio si sono riportati gli spettri XPS del segnale C1s dei campioni VGI20 e VGI60 (Figura 5.20) per evidenziare come anche dalla deconvoluzione del picco di carbonio sia possibile rivelare l'introduzione di gruppi funzionali di azoto a partire dal picco generalmente compreso tra 286.1 e 284.3 eV [37] che corrisponde a legami tra carbonio e atomi più elettronegativi come O (in particolare OH) e N. Nel caso di VGI60 l'area maggiore del picco legato alla presenza di azoto suggerisce una maggiore funzionalizzazione del Vulcan rispetto a VGI20. Inoltre, dalle analisi quantitative risulta che il contenuto di ossigeno aumenti dal 8.1% di VGI20 al 14.3% di VGI60: questo potrebbe suggerire un aumento della presenza di ossigeno all'aumentare della temperatura di sintesi e trova un riscontro con l'aumento della banda Raman a 1700 cm^{-1} , associata alla presenza del gruppo funzionale C=O.

5.2.5 Caratterizzazione elettrochimica

Attraverso la medesima procedura di deposizione del materiale catalitico vista per i carboni ottenuti tramite *hard template* si è utilizzato l'RRDE per caratterizzare elettrochimicamente i carboni ottenuti attraverso il *grafting*.

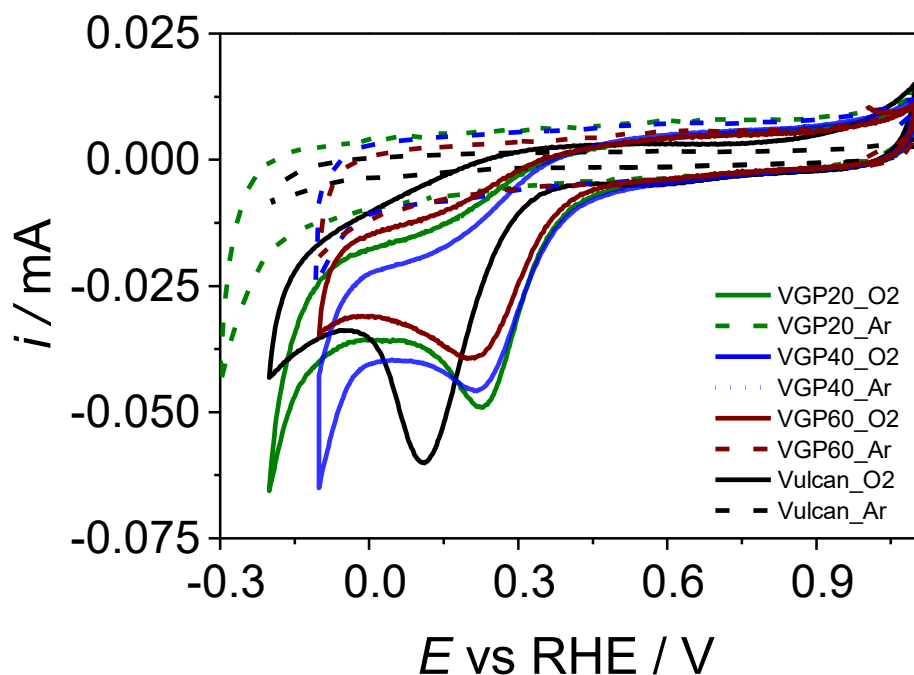


Figura 5.21: CV dei campioni della serie VGP in 0.5 M di H_2SO_4 in presenza e assenza di ossigeno

In Figura 5.21 sono mostrate le voltammetrie cicliche dei campioni di Vulcan graffato con piridina. Nel caso di VGP40 è stato necessario tagliare la voltammetria in quanto mostrava una scarica troppo pronunciata. La corrente capacitiva dei campioni graffati risulta in tutti i casi maggiore di quella del Vulcan XC-72 a conferma della presenza di atomi di azoto, quindi di una funzionalizzazione. Per tutti i campioni si osserva un anticipo del potenziale di onset per la riduzione di O_2 di circa 100 mV rispetto al Vulcan. I potenziali di picco risultano 0.107 V, 0.205 V, 0.208 V e 0.204 V rispettivamente per Vulcan, VGP20, VGP40 e VGP 60. Dalle LSV (Figura 5.22 a) si sono determinati i valori

di potenziale di onset, di corrente limite, di potenziale di mezz'onda, il numero di elettroni scambiati e quindi la percentuale di acqua ossigenata (Figura 5.22 b). Tutti i valori sono riportati in Tabella 5.1 come medie con le rispettive deviazioni standard.

	E_p (V)	σ	$jL_{-0.1}$ (mAcm ⁻²)	σ	$E_{I/2}$ (V)	σ	E_{on} (V)	σ	$j+0.25$ (mAcm ⁻²)	σ
Vulcan XC-72	0.107	0.024	-2.006	0.224	0.058	0.032	0.245	0.025	-0.100	0.040
VGP20	0.205	0.015	-2.229	0.098	0.142	0.021	0.313	0.008	-0.316	0.046
VGP40	0.208	0.010	-2.671	0.143	0.116	0.012	0.334	0.004	-0.334	0.032
VGP60	0.204	0.003	-2.466	0.056	0.135	0.003	0.316	0.003	-0.485	0.046

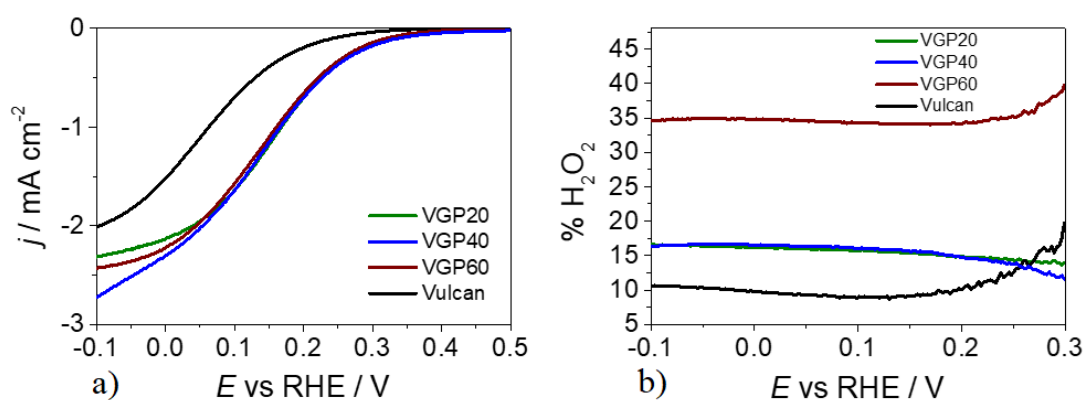


Figura 5.22: a) LSV e b) percentuale di H₂O₂ prodotta in 0.5 M di H₂SO₄ in presenza di ossigeno su carboni VGP

La percentuale di acqua ossigenata prodotta dal Vulcan XC-72 (circa 10% di media in tutto l'intervallo di potenziale considerabile) è molto minore di quanto riportato da Čolić e collaboratori [13] che, caratterizzando il Vulcan in soluzione 0.1M HClO₄, hanno

riscontrato una efficienza faradica a -0.2 V del 68% nei confronti della produzione di acqua ossigenata. Tuttavia, è evidente come l'introduzione di molecole con gruppi piridinici abbia migliorato la prestazione del materiale in termini di: potenziale di onset, densità di corrente limite, potenziale di mezz'onda e percentuale di acqua ossigenata prodotta. In particolare, i campioni sintetizzati a 20 e 40 °C mostrano attività e selettività pressoché uguali probabilmente per la quantità di azoto totale molto simile (0.79 % e 0.73 %). Diverso è il caso di VGP60, che pur avendo meno azoto (dai risultati di AE e XPS), risulta possedere una attività molto simile a VGP20 e VGP40 ma soprattutto una selettività nei confronti della ORR bieletronica maggiore (più del doppio). Una spiegazione potrebbe risiedere nel fatto che VGP60 possiede l'87% di azoto in struttura piridinica.

Tabella 5.9: valori medi con rispettive deviazioni standard delle grandezze ricavate da LSV e CV per la serie di campioni VGP

	E_p (V)	σ	$j_{L,-0.1}$ (mAcm ⁻²)	σ	$E_{1/2}$ (V)	σ	E_{on} (V)	σ	$j_{+0.25}$ (mAcm ⁻²)	σ
Vulcan XC-72	0.107	0.024	-2.006	0.224	0.058	0.032	0.245	0.025	-0.100	0.040
VGP20	0.205	0.015	-2.229	0.098	0.142	0.021	0.313	0.008	-0.316	0.046
VGP40	0.208	0.010	-2.671	0.143	0.116	0.012	0.334	0.004	-0.334	0.032
VGP60	0.204	0.003	-2.466	0.056	0.135	0.003	0.316	0.003	-0.485	0.046

	$n_{0.2}$	σ	H_2O_2 %	σ	n_0	σ	H_2O_2 %	σ	$n_{-0.1}$	σ	H_2O_2 %	σ
Vulcan XC-72	/	/	/	/	3.80	0.04	9.80	1.99	3.78	0.01	10.92	0.70
VGP20	3.82	0.21	10.17	8.74	3.74	0.11	12.86	5.43	3.74	0.10	13.18	4.87
VGP40	3.65	0.07	17.43	3.43	3.65	0.01	17.27	0.70	3.66	0.02	17.00	0.76
VGP60	3.37	0.15	31.52	7.63	3.38	0.12	30.94	6.13	3.38	0.12	30.78	6.24

Le voltammetrie cicliche della serie di Vulcan graffato con indolo sono riportate in Figura 5.23 dove il grafico b) è un dettaglio del grafico a). Quelli che nella sintesi a 20 °C (VGI20) sembrano due picchi estesi compresi tra 0.3 V e 0.8 V (scansione anodica) e tra 0.2 V e 0.7 V (scansione catodica), con un opportuno ingrandimento risultano tre picchi a 0.33, 0.55 e 0.74 V e tre picchi a 0.26, 0.5 e 0.67 V. Il potenziale dei picchi non varia con la velocità di scansione sintomo di una natura reversibile delle tre coppie legate alle molecole grafate. Nelle sintesi a più elevata temperatura (VGI40 e VGI60) si osservano dei voltammogrammi con delle strutture ulteriormente complesse. Nell'intervallo di potenziale tra 0 e 1 V la corrente capacitiva (in Ar) è più elevata di circa un fattore 80 rispetto a VGI20 e Vulcan XC-72; sono inoltre ben visibili tre picchi nella scansione anodica (0.37, 0.55 e 0.73 V) mentre nella scansione catodica si perde la definizione (ad eccezione per alcune misure in O₂). L'aumento della corrente capacitiva è associabile ad

una notevole funzionalizzazione del carbone, come confermato dalle analisi elementari (2.42, 3.82, 6.56 %) e da XPS (5 e 10 % di N per VGI20 e VGI60).

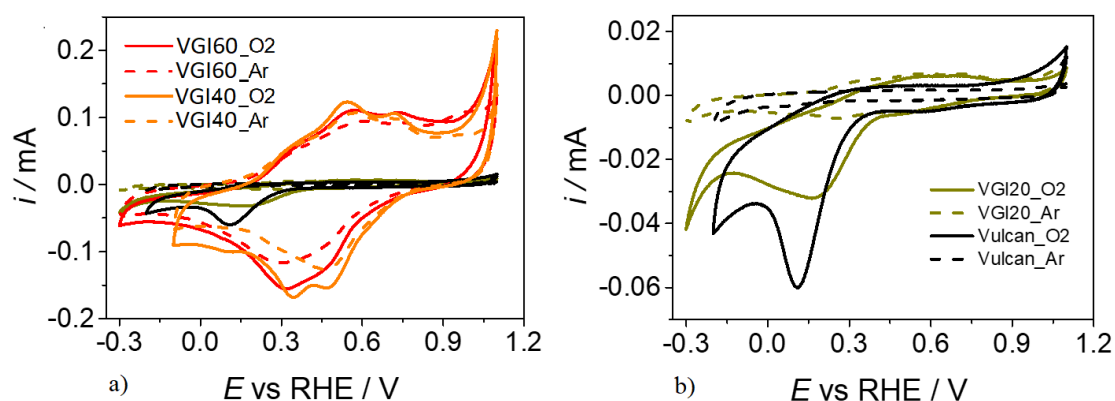


Figura 5.23: CV misurate 5 mVs^{-1} in 0.5 M di H_2SO_4 in presenza e assenza di ossigeno

Un possibile riscontro sulla natura dei picchi redox osservati viene dal lavoro di Talbi et al. [65] i quali hanno studiato l'elettropolimerizzazione dell'indolo. Durante la sintesi e in caratterizzazioni elettrochimiche successive hanno osservato la presenza di due picchi nella scansione anodica a 0.36 e 0.76 V e due picchi nella scansione catodica a 0.28 e 0.62V. Secondo gli autori, i picchi a potenziali più positivi sarebbero legati a processi di *doping-dedoping* del polimero (transizione da forma benzenica-chinoidale) mentre a potenziali meno positivi il processo redox non coinvolgerebbe il doping elettronico (misure di spettroscopia IR non hanno rivelato le modifiche dei legami rivelate per i picchi a potenziali più positivi) [65]. Questo potrebbe suggerire che durante le sintesi a 40 e 60 °C sia avvenuta in maniera sostanziale una polimerizzazione delle molecole di indolo, presumibilmente come conseguenza di un elevato numero di radicali formati. La presenza di un multistrato di molecole graffate potrebbe spiegare come nonostante la drastica diminuzione di area superficiale e di pori accessibili, la corrente capacitiva sia aumentata consistentemente (motivo per cui il poliindolo trova impiego in nanocompositi per lo sviluppo di capacitori [66]). È inoltre una ipotesi in linea con l'elevato contenuto di azoto, crescente con la temperatura di sintesi (AE e XPS) e con l'aumento della banda G nel segnale Raman, sensibile alla introduzione di anelli aromatici. Per verificare la

possibilità della formazione di un polimero, o più in generale di una struttura condensata di molecole di indolo, si sono condotti due esperimenti di elettropolimerizzazione: uno su Vulcan depositato in corrispondenza dell'area elettroattiva di un elettrodo rotante (RDE) ed uno direttamente sulla superficie di quest'area (*glassy carbon*).

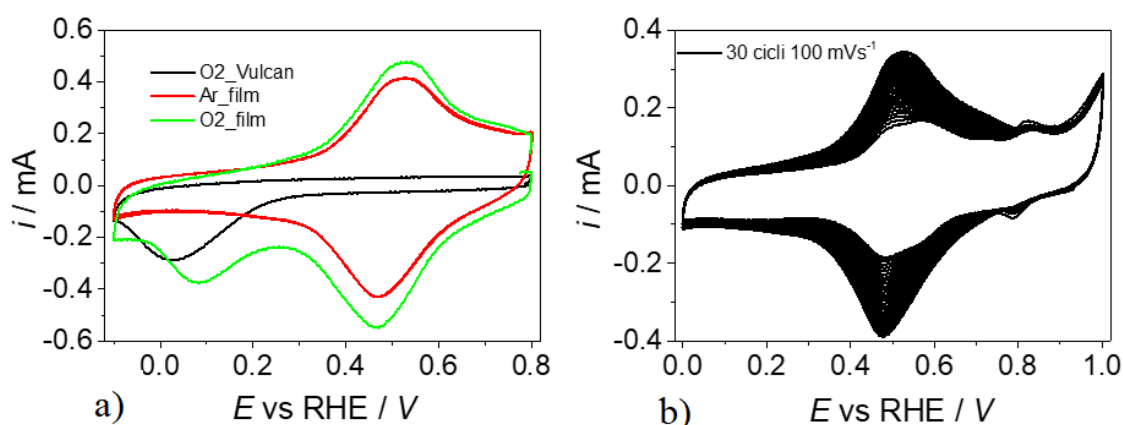


Figura 5.24: a) CV di Vulcan XC-72 e Vulcan modificato (film); b) elettropolimerizzazione di indolo su Vulcan. Entrambe le CV si sono eseguite in 0.5 M di H_2SO_4 a 100 mVs^{-1}

A titolo di esempio si riporta quanto eseguito ed ottenuto dall'esperimento su Vulcan XC-72. È stato depositato su un elettrodo una quantità di inchiostro tale da ottenere 0.6 mgcm^{-2} di Vulcan. In una cella con soluzione (H_2SO_4 0.5 M) satura di Ar si è solubilizzato 4-amminoindolo tale da ottenere una concentrazione 5 mM. Successivamente si è eseguita una CV a 100 mVs^{-1} per un totale di 30 cicli (tra 0 e 1.0 V vs RHE). Per testare la attività catalitica del Vulcan così modificato si è spostato l'elettrodo in una seconda cella con la medesima soluzione elettrolitica ma priva di 4-amminoindolo e satura di ossigeno. In Figura 5.24 b) è mostrato il processo di elettropolimerizzazione: il primo ciclo presenta tre coppie redox esattamente come i campioni VGI, anche se a potenziali leggermente diversi. Questi picchi si confondono in un unico picco allargato all'aumentare del numero di cicli, ricordando nella forma quelli presenti nei campioni VGI40 e VGI60. L'esperimento condotto su *glassy carbon* ha prodotto i medesimi risultati.

In Figura 5.24 a) sono riportati anche i test di catalisi. Il Vulcan XC-72 mostra un picco per la riduzione dell'ossigeno come già osservato in precedenza e parimenti, ma a valori più positivi, anche il Vulcan modificato mostra un picco a 0.084 V, che tuttavia non è presente nel bianco o identificabile, nelle CV dei campioni VGI40 e VGI60 in assenza di ossigeno. Questa prova può far concludere che si sia effettivamente formato un multistrato di molecole di indolo durante la sintesi di grafting a temperature maggiori di 40 °C.

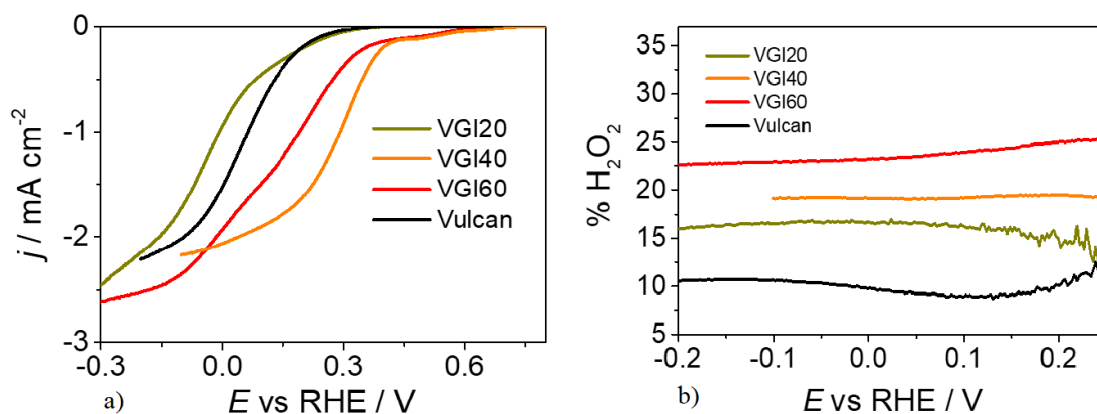


Figura 5.25: a) LSV e b) percentuale di H_2O_2 prodotta in 0.5 M di H_2SO_4 in presenza di ossigeno, carboni VGI

Per i campioni VGI40 e VGI60 la determinazione delle grandezze fondamentali è risultata più complicata a causa della presenza dei picchi attribuibili al poliindolo. Il potenziale di picco della ORR non è stato individuabile per i campioni VGI40 e VGI60. Nel caso del potenziale di onset Figura 5.25 a) la presenza del picco dovuto al doping del poliindolo ne falsa inevitabilmente la posizione: si è comunque deciso di determinarlo, prendendone il valore anche ad una densità di corrente di -0.3 mA cm^{-2} (Tabella 5.10). La diminuzione dell'area superficiale non sembra inficiare la attività catalitica. In Figura 5.25 b) è visibile come la selettività nei confronti della produzione di acqua ossigenata aumenti all'aumentare del contenuto di azoto.

Tabella 5.10: valori medi con rispettive deviazioni standard delle grandezze ricavate da LSV e CV per la serie di campioni VGI

	E_p (V)	σ	$j_{L,-0.1}$ (mAcm ⁻²)	σ	$E_{1/2}$ (V)	σ	$E_{on(-0.1)/(-0.3)}$ (V)	σ	$j_{+0.25}$ (mAcm ⁻²)	σ		
Vulcan XC-72	0.107	0.024	-2.006	0.224	0.058	0.032	0.245	0.025	-0.100	0.040		
VGI20	0.177	0.047	-1.729	0.233	-0.009	0.024	0.274	0.035	-0.155	0.088		
VGI40	/	0.004	-2.335	0.140	0.283	0.011	0.55/ 0.385	0.022/ 0.01	-1.318	0.075		
VGI60	/	0.032	-2.354	0.257	0.111	0.050	0.484/ 0.315	0.063/ 0.04	-0.526	0.189		
	$n_{0.2}$	σ	H ₂ O ₂ %	σ	n_0	σ	H ₂ O ₂ %	σ	$n_{-0.1}$	σ	H ₂ O ₂ %	σ
Vulcan XC-72	/	/	/	74.40	3.80	0.04	9.80	1.99	3.78	0.01	10.92	0.70
VGI20	3.62	0.14	19.01	6.89	3.61	0.05	19.49	2.54	3.64	0.03	17.86	1.74
VGI40	/	/	19.67	3.90	3.61	0.07	19.57	3.39	3.61	0.06	19.56	3.23
VGI60	3.54	0.14	23.12	7.04	3.57	0.14	21.71	6.84	3.59	0.12	20.38	5.93

Riassumendo, i risultati riguardanti l'introduzione del gruppo piridinico sono in linea con quanto osservato in letteratura per quanto concerne l'anticipo del potenziale di onset della ORR [31] e per quanto concerne la selettività nei confronti della reazione bieletttronica [58], per cui l'azoto piridinico risulta il sito cataliticamente attivo per la produzione di acqua ossigenata. Tuttavia, non si spiega la migliore prestazione di VGP60 rispetto a VGP20 e VGP40, i quali posseggono più azoto piridinico totale. Per quanto riguarda i campioni graffiati con indolo, la selettività aumenta all'aumentare della temperatura di sintesi, quindi del contenuto di azoto. Tuttavia, la formazione di catene polimeriche in superficie rende complicato stabilire se il sito attivo risulti solamente l'azoto pirrolico.

5.2.6 *Elettrolisi in GDE*

Si sono testati i campioni VGP60 e VGI60 in quanto più promettenti per quanto riguarda la produzione di acqua ossigenata. VGI60 non ha mostrato, in nessuno dei tre potenziali scelti per la elettrolisi, una attività tale da restituire valori fisicamente accettabili di efficienza faradica. Si è scelto di riportare solamente i risultati ottenuti per il campione VGP60. Si è ottenuto un deposito pari a 26 mg di carbone (0.87 mgcm^{-2}). Come per il campione N-MC1 si sono scelti tre potenziali corrispondenti a pieno regime di controllo diffusivo e due potenziali più positivi di regime misto (ovvero -0.1, 0 e 0.1 V). In Figura 5.26 sono riportate le voltammetrie cicliche in GDE: la CV registrata dopo sette ore di elettrolisi mostra una probabile modifica superficiale avvenuta sul catalizzatore vista l'insorgenza di nuovi picchi.

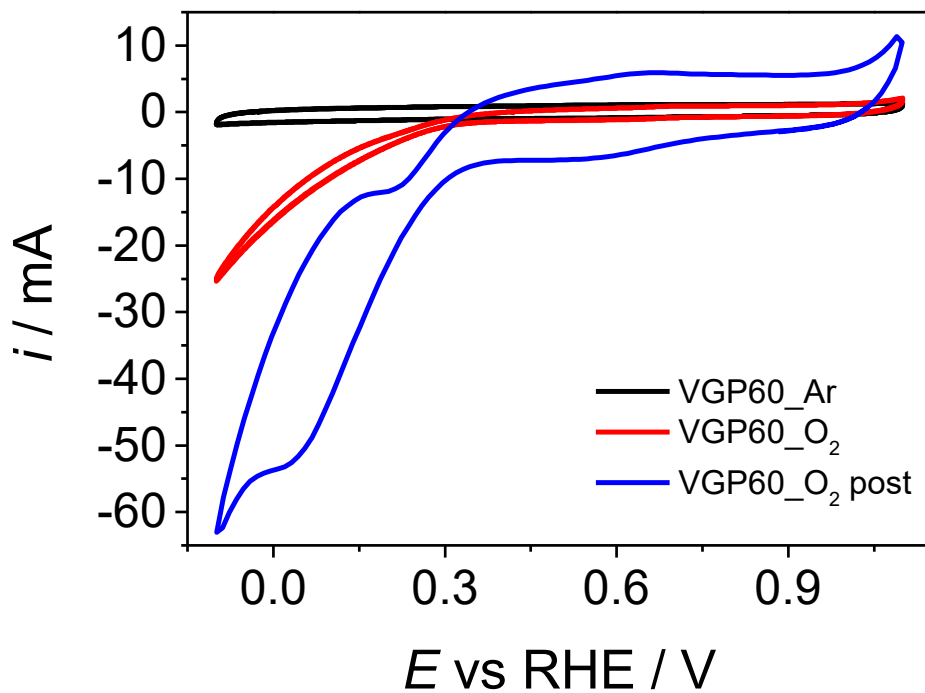


Figura 5.26: CV a 20mVs^{-1} (H_2SO_4 0.5 M) di VGP60 depositato su carbon paper.

In Figura 5.27 sono riportate le cronoamperometrie a diversi potenziali.

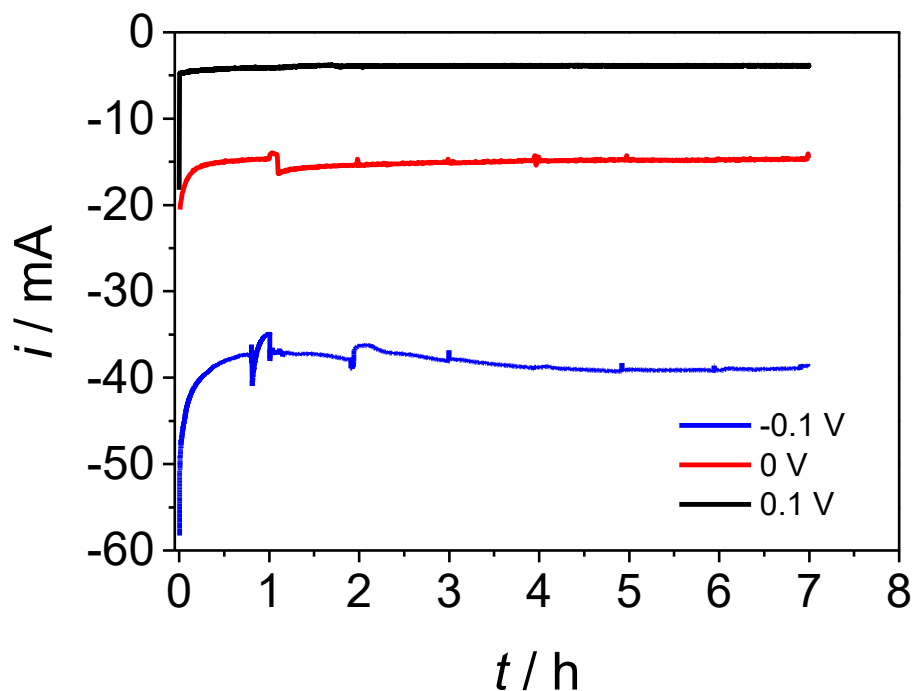


Figura 5.27: Cronoamperometrie a diversi potenziali di VGP60 in 0.5 M di H_2SO_4 in presenza di ossigeno

Per quanto riguarda l'efficienza faradica, VGP60 si conferma selettivo nei confronti della produzione di acqua ossigenata arrivando fino al 73 % di efficienza faradica nella prima ora di elettrolisi ad un potenziale di -0.1 V. La selettività rimane elevata anche ai potenziali più positivi (circa 60 % di E.F. per 0 e 0.1 V). Analogamente a quanto visto per N-MC1 si osserva una diminuzione della F.E. in quanto, con l'accumulo di H_2O_2 , la ulteriore riduzione dell'acqua ossigenata è inevitabile; nel caso di potenziali più positivi si osserva una diminuzione minore della efficienza faradica (Figura 5.28).

La concentrazione di acqua ossigenata è pressoché costante già a partire dalla prima ora, per il potenziale di -0.1 V, segno che la soglia di accumulo è raggiunta velocemente. Durante l'elettrolisi a 0 V questa soglia è raggiunta alla quinta ora. Per il potenziale di 0.1 V si osserva un aumento costante; un fit lineare eseguito sui dati a questo potenziale restituisce una velocità di produzione di acqua ossigenata di $3.86 \text{ mMh}^{-1}\text{g}^{-1}$ (Figura 5.29).

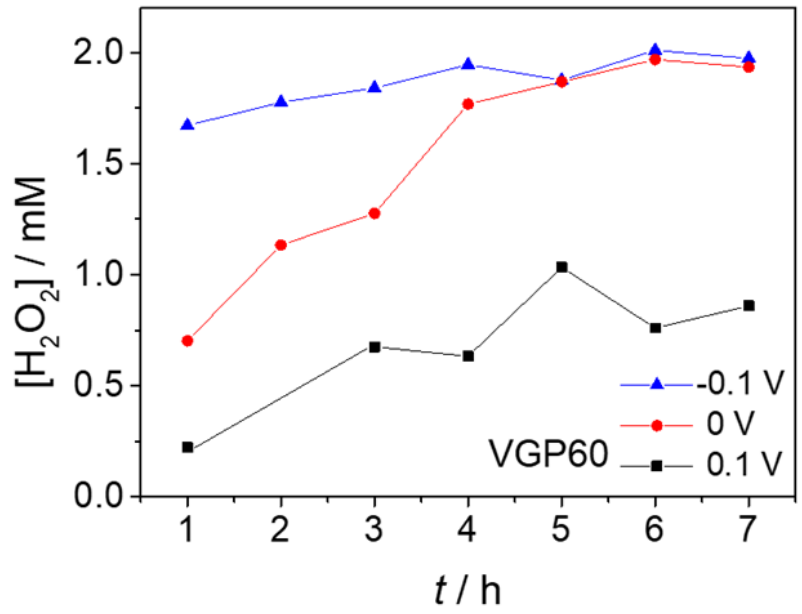


Figura 5.28: Andamento della efficienza faradica nel tempo (VGP60)

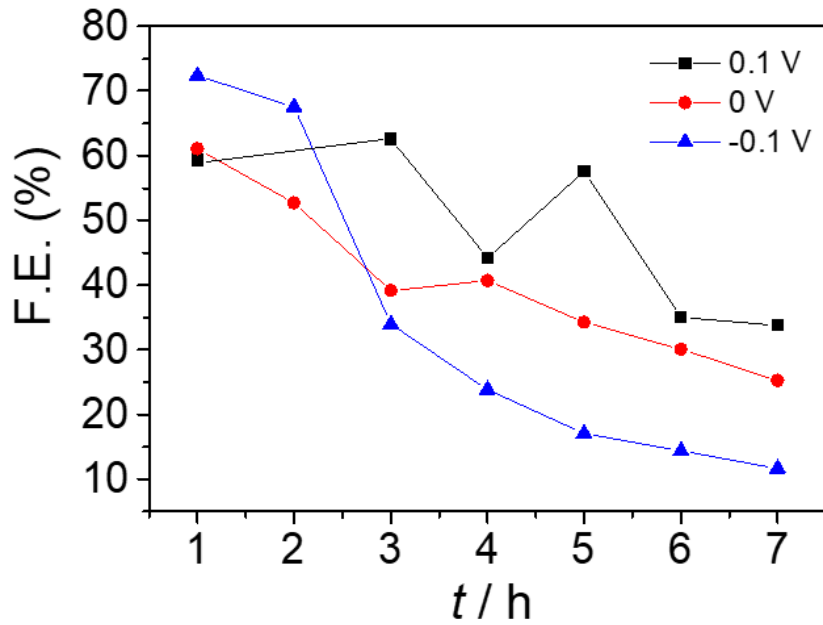


Figura 5.29: Produzione di acqua ossigenata determinata con metodo spettrofotometrico (VGP60)

6 Conclusioni

L'obiettivo prefissato di questa tesi era la sintesi di carboni mesoporosi a diverso contenuto e tipologia di azoto per lo studio della attività e selettività nei confronti della reazione di riduzione dell'ossigeno bieletronica. Si sono seguite due strade diverse per la sintesi dei catalizzatori: la sintesi *hard template* e la sintesi via *grafting*.

Per quanto riguarda la prima, è possibile dire che, coerentemente con le quantità di precursori utilizzate (il rapporto 1,10-fenantrolina/fenantrene diminuisce da N-MC1 a N-MC4) si sono ottenuti catalizzatori a contenuto di azoto decrescente. Tuttavia, la sintesi non si è rivelata riproducibile, portando a materiali con morfologie differenti e tipologie di azoto casuale. Queste caratteristiche non hanno permesso di poter confrontare le prestazioni catalitiche tra i materiali e quindi di trarre conclusioni in merito alla attività o alla selettività. N-MC1 ha mostrato una efficienza faradica del 45% nella prima ora di elettrolisi a -0.1 V giungendo ad un valore limite di accumulo di H₂O₂ di circa 2 mM dopo 5 ore.

La seconda sintesi ha permesso di funzionalizzare con successo in maniera selettiva il carbone commerciale Vulcan XC-72: i campioni VGP60 e VGI60 hanno rispettivamente l'87% e il 66% di azoto piridinico e pirrolico (XPS). Il grafaggio di piridina non sembra dipendere dalla temperatura, come confermato da analisi elementare e da XPS. Anche le proprietà elettrochimiche sono pressoché identiche (tra VGP20, VGP40 e VGP60) in termini di potenziale di onset, di densità corrente limite e potenziale di mezz'onda; tuttavia, la selettività di VGP60 nei confronti della reazione bieletronica è il doppio di quella degli altri due materiali (da misure su RRDE). L'efficienza faradica di VGP60 è del 72% nella prima ora di elettrolisi a -0.1 V, giungendo in 3 ore al limite di accumulo (1.8 mM). Tutti e tre i campioni grafati con piridina mostrano miglioramenti in termini di attività (potenziali di onset più positivi di 0.1V) e selettività (% H₂O₂ di prodotta) rispetto al Vulcan XC-72, confermando quanto riportato in letteratura sul ruolo dei gruppi piridinici per la ORR. L'entità del grafaggio di indolo cresce con la temperatura portando alla formazione, per le sintesi sopra i 40°C di un multistrato di molecole, la cui presenza è stata intuata da misure di analisi elementare, XPS, Raman (con l'insorgenza di nuove

bande) e CV (con picchi associati al poliindolo) e confermata con due esperimenti di elettropolimerizzazione. In letteratura il ruolo dell'azoto pirrolico è più dibattuto rispetto alla selettività nei confronti della ORR bielettronica. All'aumentare del contenuto di indolo grafato si osserva un aumento di selettività nei confronti della ORR bielettronica ma la presenza di un multistrato di indolo non consente di trarre delle conclusioni in merito all'effettivo ruolo dell'azoto pirrolico in qualità di sito attivo.

Concludendo, la sintesi attraverso *grafting* chimico si è rivelata efficace e priva di effetti collaterali nella introduzione di gruppi funzionali piridinici. In questo caso infatti si sono riscontrati miglioramenti sostanziali nella attività e selettività della ORR bielettronica rispetto al carbone commerciale Vulcan XC-72 non funzionalizzato.

7 Informazioni di supporto

N-MC1								
	D4		D1		D3		G	
	valore	σ	valore	σ	valore	σ	valore	σ
y0	0	0	0	0	0	0	0	0
xc	1201	64	1366	14	1488	6	1585	3
w	170.3	46.7	166.8	33.8	72.4	16.7	100.8	3.8
A	57.7	50.3	194.1	64.5	24.1	15.7	125.8	6.6
sigma	85.1	23.4	83.4	16.9	36.2	8.3	50.4	1.9
FWHM	200.5	55.0	196.4	39.8	85.3	19.6	118.7	4.5
Height	0.3	0.2	0.9	0.1	0.3	0.1	1.0	0.0
N-MC2								
	D4		D1		D3		G	
	valore	σ	valore	σ	valore	σ	valore	σ
y0	0	0	0	0	0	0	0	0
xc	1191	18	1355	5	1498	13	1590	6
w	64.2	48.6	178.3	19.6	76.7	25.3	90.0	7.0
A	5.1	6.7	197.5	20.0	29.5	21.2	107.3	12.6
sigma	32.1	24.3	89.2	9.8	38.3	12.7	45.0	3.5
FWHM	75.6	57.2	209.9	23.0	90.3	29.8	106.0	8.3
Height	0.1	0.0	0.9	0.0	0.3	0.1	1.0	0.0
N-MC3								
	D4		D1		D3		G	
	valore	σ	valore	σ	valore	σ	valore	σ
y0	0	0	0	0	0	0	0	0
xc	1190	0	1362	2	1517	5	1598	2
w	121.7	20.4	183.8	6.7	70.0	0.0	69.4	2.4
A	15.9	4.2	198.4	6.3	30.0	0.0	79.0	3.7
sigma	60.8	10.2	91.9	3.4	35.0	0.0	34.7	1.2
FWHM	143.3	24.1	216.4	7.9	82.4	0.0	81.7	2.8
Height	0.1	0.0	0.9	0.0	0.3	0.0	0.9	0.0
N-MC4								
	D4		D1		D3		G	
	valore	σ	valore	σ	valore	σ	valore	σ
y0	0	0	0	0	0	0	0	0
xc	1190	0	1364	5	1494	9	1593	4
w	187.3	16.0	163.1	11.6	74.3	18.1	97.1	6.0
A	65.9	5.3	195.7	13.1	30.6	15.8	119.1	9.6
sigma	93.6	8.0	81.6	5.8	37.2	9.1	48.5	3.0
FWHM	220.5	18.8	192.1	13.6	87.5	21.3	114.3	7.1
Height	0.3	0.0	1.0	0.0	0.3	0.1	1.0	0.0

Raman: fit non lineari, carboni hard template

Raman: fit non lineari, Vulcan e VGP

Vulcan XC-72								
	D4		D1		D3		G	
	valore	σ	valore	σ	valore	σ	valore	σ
y0	0	0	0	0	0	0	0	0
xc	1190	0	1352	3	1485	6	1588	3
w	150.8	15.3	125.2	6.7	78.5	15.2	84.6	4.2
A	39.1	3.8	136.2	7.1	37.8	10.9	107.3	7.0
sigma	75.4	7.6	62.6	3.4	39.2	7.6	42.3	2.1
FWHM	177.5	18.0	147.4	7.9	92.4	17.9	99.6	4.9
Height	0.2	0.0	0.9	0.0	0.4	0.0	1.0	0.0
VGP20								
	D4		D1		D3		G	
	valore	σ	valore	σ	valore	σ	valore	σ
y0	0	0	0	0	0	0	0	0
xc	1200	0	1350	3	1495	0	1599	2
w	109.2	12.3	113.8	5.3	101.2	20.4	79.3	2.2
A	22.0	2.5	131.1	7.3	50.8	12.6	90.3	6.3
sigma	54.6	6.1	56.9	2.7	50.6	10.2	39.6	1.1
FWHM	128.6	14.4	134.0	6.2	119.2	24.0	93.3	2.6
Height	0.2	0.0	0.9	0.0	0.4	0.0	0.9	0.0
VGP40								
	D4		D1		D3		G	
	valore	σ	valore	σ	valore	σ	valore	σ
y0	0	0	0	0	0	0	0	0
xc	1200	0	1348	2	1492	4	1597	2
w	135.7	7.6	112.1	3.2	93.9	11.8	79.0	2.5
A	37.2	2.0	135.5	4.1	51.9	8.0	91.3	5.4
sigma	67.9	3.8	56.1	1.6	47.0	5.9	39.5	1.2
FWHM	159.8	8.9	132.0	3.7	110.6	13.9	93.0	2.9
Height	0.2	0.0	1.0	0.0	0.4	0.0	0.9	0.0
VGP60								
	D4		D1		D3		G	
	valore	σ	valore	σ	valore	σ	valore	σ
y0	0	0	0	0	0	0	0	0
xc	1190	0	1348	2	1492	4	1596	2
w	144.8	9.0	116.4	3.4	88.5	11.6	80.3	2.9
A	40.9	2.4	142.7	4.2	48.5	8.1	94.5	5.6

sigma	72.4	4.5	58.2	1.7	44.3	5.8	40.1	1.5
FWHM	170.5	10.6	137.1	4.1	104.2	13.7	94.5	3.4
Height	0.2	0.0	1.0	0.0	0.4	0.0	0.9	0.0

Raman: fit non lineari, VGI

VGI20												
	D4		D1		D5		D3		G		?	
	valore	σ	valore	σ	valore	σ	valore	σ	valore	σ	valore	σ
y0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
xc	1185	0	1357	2	1440	0	1505	0	1592	1	1705	5
w	144.0	5.1	133.6	3.5	43.0	11.9	80.7	9.2	78.4	1.6	63.1	9.0
A	47.4	1.6	144.1	3.7	5.9	4.2	47.9	6.2	95.0	3.6	8.0	1.1
sigma	72.0	2.5	66.8	1.7	21.5	5.9	40.4	4.6	39.2	0.8	31.5	4.5
FWHM	169.6	6.0	157.2	4.1	50.6	14.0	95.1	10.9	92.3	1.9	74.3	10.6
Height	0.3	0.0	0.9	0.0	0.1	0.1	0.5	0.0	1.0	0.0	0.1	0.0
VGI40												
	D4		D1		D5		D3		G		?	
	valore	σ	valore	σ	valore	σ	valore	σ	valore	σ	valore	σ
y0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
xc	1180	0	1340	1	1416	0	1485	0	1590	1	1729	0
w	148.0	4.2	123.5	1.8	58.0	0.0	125.0	0.0	90.2	1.2	81.1	8.1
A	52.1	1.4	117.0	1.6	7.5	0.0	79.9	2.0	100.9	1.4	9.9	0.9
sigma	74.0	2.1	61.8	0.9	29.0	0.0	62.5	0.0	45.1	0.6	40.5	4.1
FWHM	174.2	5.0	145.4	2.2	68.3	0.0	147.2	0.0	106.2	1.4	95.5	9.6
Height	0.3	0.0	0.8	0.0	0.1	0.0	0.5	0.0	0.9	0.0	0.1	0.0
VGI60												
	D4		D1		D5		D3		G		?	
	valore	σ	valore	σ	valore	σ	valore	σ	valore	σ	valore	σ
y0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
xc	1180	0	1344	0	1433	0	1505	0	1588	1	1712	3
w	140.6	3.9	135.5	2.1	75.0	0.0	82.1	4.4	86.3	1.4	62.6	5.5
A	47.1	1.4	124.9	1.9	25.1	1.9	50.5	3.5	109.0	2.2	10.2	0.9
sigma	70.3	1.9	67.7	1.0	37.5	0.0	41.1	2.2	43.2	0.7	31.3	2.8
FWHM	165.6	4.5	159.5	2.5	88.3	0.0	96.7	5.2	101.7	1.7	73.7	6.5
Height	0.3	0.0	0.7	0.0	0.3	0.0	0.5	0.0	1.0	0.0	0.1	0.0

8 Bibliografia

- [1] R. Ciriminna, L. Albanese, F. Meneguzzo, M. Pagliaro, Hydrogen Peroxide: A Key Chemical for Today's Sustainable Development, n.d. www.chemsuschem.org.
- [2] Pratima Bajpai, Pulp and Paper Industry, Elsevier, Amsterdam, 2015, Chap. 3., n.d.
- [3] S. Siahrostami, A. Verdaguer-Casadevall, M. Karamad, D. Deiana, P. Malacrida, B. Wickman, M. Escudero-Escribano, E.A. Paoli, R. Frydendal, T.W. Hansen, I. Chorkendorff, I.E.L. Stephens, J. Rossmeisl, Enabling direct H₂O₂ production through rational electrocatalyst design, *Nature Materials*. 12 (2013) 1137–1143. <https://doi.org/10.1038/nmat3795>.
- [4] Q. Chen, Development of an anthraquinone process for the production of hydrogen peroxide in a trickle bed reactor-From bench scale to industrial scale, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 47 (2008) 787–792. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2006.12.012>.
- [5] G. Blanco-Brieva, F. Desmedt, P. Miquel, J.M. Campos-Martin, J.L.G. Fierro, Direct synthesis of hydrogen peroxide without the use of acids or halide promoters in dissolution, *Catalysis Science and Technology*. 10 (2020) 2333–2336. <https://doi.org/10.1039/d0cy00416b>.
- [6] Y. Jiao, Y. Zheng, M. Jaroniec, S.Z. Qiao, Design of electrocatalysts for oxygen- and hydrogen-involving energy conversion reactions, *Chemical Society Reviews*. 44 (2015) 2060–2086. <https://doi.org/10.1039/c4cs00470a>.
- [7] J.F. Carneiro, R.S. Rocha, P. Hammer, R. Bertazzoli, M.R.V. Lanza, Hydrogen peroxide electrogeneration in gas diffusion electrode nanostructured with Ta₂O₅, *Applied Catalysis A: General*. 517 (2016) 161–167. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.03.013>.
- [8] J.K. Nørskov, J. Rossmeisl, A. Logadottir, L. Lindqvist, J.R. Kitchin, T. Bligaard, H. Jónsson, Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode, *Journal of Physical Chemistry B*. 108 (2004) 17886–17892. <https://doi.org/10.1021/jp047349j>.
- [9] A.A. Gewirth, M.S. Thorum, Electroreduction of dioxygen for fuel-cell applications: Materials and challenges, *Inorganic Chemistry*. 49 (2010) 3557–3566. <https://doi.org/10.1021/ic9022486>.
- [10] J.M. Noël, A. Latus, C. Lagrost, E. Volanschi, P. Hapiot, Evidence for OH radical production during electrocatalysis of oxygen reduction on Pt surfaces: Consequences and application, *J Am Chem Soc*. 134 (2012) 2835–2841. <https://doi.org/10.1021/ja211663t>.
- [11] P.C. Okonkwo, I. ben Belgacem, W. Emori, P.C. Uzoma, Nafion degradation mechanisms in proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) system: A review, *International Journal of Hydrogen Energy*. 46 (2021) 27956–27973. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.06.032>.
- [12] V. Čolić, S. Yang, Z. Révay, I.E.L. Stephens, I. Chorkendorff, Carbon catalysts for electrochemical hydrogen peroxide production in acidic media, *Electrochimica Acta*. 272 (2018) 192–202. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.03.170>.

- [13] Jüttner K, Oxygen reduction electrocatalysis by underpotential deposited metal atoms at different single crystal faces of gold and silver, n.d.
- [14] J.S. Jirkovský, I. Panas, E. Ahlberg, M. Halasa, S. Romani, D.J. Schiffrin, Single atom hot-spots at Au-Pd nanoalloys for electrocatalytic H₂O₂ production, *J Am Chem Soc.* 133 (2011) 19432–19441. <https://doi.org/10.1021/ja206477z>.
- [15] A. Verdaguier-Casadevall, D. Deiana, M. Karamad, S. Siahrostami, P. Malacrida, T.W. Hansen, J. Rossmeisl, I. Chorkendorff, I.E.L. Stephens, Trends in the electrochemical synthesis of H₂O₂: Enhancing activity and selectivity by electrocatalytic site engineering, *Nano Letters.* 14 (2014) 1603–1608. <https://doi.org/10.1021/nl500037x>.
- [16] J. Liu, Catalysis by Supported Single Metal Atoms, *ACS Catalysis.* 7 (2017) 34–59. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b01534>.
- [17] Y. Chen, S. Ji, C. Chen, Q. Peng, D. Wang, Y. Li, Single-Atom Catalysts: Synthetic Strategies and Electrochemical Applications, *Joule.* 2 (2018) 1242–1264. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.06.019>.
- [18] S. Siahrostami, A. Verdaguier-Casadevall, M. Karamad, D. Deiana, P. Malacrida, B. Wickman, M. Escudero-Escribano, E.A. Paoli, R. Frydendal, T.W. Hansen, I. Chorkendorff, I.E.L. Stephens, J. Rossmeisl, Enabling direct H₂O₂ production through rational electrocatalyst design, *Nature Materials.* 12 (2013) 1137–1143. <https://doi.org/10.1038/nmat3795>.
- [19] K. Jiang, S. Back, A.J. Akey, C. Xia, Y. Hu, W. Liang, D. Schaak, E. Stavitski, J.K. Nørskov, S. Siahrostami, H. Wang, Highly selective oxygen reduction to hydrogen peroxide on transition metal single atom coordination, *Nature Communications.* 10 (2019). <https://doi.org/10.1038/s41467-019-11992-2>.
- [20] Y. Chen, S. Ji, C. Chen, Q. Peng, D. Wang, Y. Li, Single-Atom Catalysts: Synthetic Strategies and Electrochemical Applications, *Joule.* 2 (2018) 1242–1264. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.06.019>.
- [21] M. Mazzucato, C. Durante, How determinant is the iron precursor ligand in Fe-N-C single-site formation and activity for oxygen reduction reaction?, *Electrochimica Acta.* 394 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.139105>.
- [22] J.M. Campos-Martin, G. Blanco-Brieva, J.L.G. Fierro, Hydrogen peroxide synthesis: An outlook beyond the anthraquinone process, *Angewandte Chemie - International Edition.* 45 (2006) 6962–6984. <https://doi.org/10.1002/anie.200503779>.
- [23] L. Perini, C. Durante, M. Favaro, V. Perazzolo, S. Agnoli, O. Schneider, G. Granozzi, A. Gennaro, Metal-support interaction in platinum and palladium nanoparticles loaded on nitrogen-doped mesoporous carbon for oxygen reduction reaction, *ACS Applied Materials and Interfaces.* 7 (2015) 1170–1179. <https://doi.org/10.1021/am506916y>.
- [24] C. Liang, Z. Li, S. Dai, Mesoporous carbon materials: Synthesis and modification, *Angewandte Chemie - International Edition.* 47 (2008) 3696–3717. <https://doi.org/10.1002/anie.200702046>.

- [25] V. Perazzolo, C. Durante, A. Gennaro, Nitrogen and sulfur doped mesoporous carbon cathodes for water treatment, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 782 (2016) 264–269. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.10.037>.
- [26] V. Perazzolo, C. Durante, R. Pilot, A. Paduano, J. Zheng, G.A. Rizzi, A. Martucci, G. Granozzi, A. Gennaro, Nitrogen and sulfur doped mesoporous carbon as metal-free electrocatalysts for the in situ production of hydrogen peroxide, *Carbon N Y*. 95 (2015) 949–963. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.09.002>.
- [27] A.C. Ferrari, J. Robertson, Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, n.d.
- [28] M. Pawlyta, J.N. Rouzaud, S. Duber, Raman microspectroscopy characterization of carbon blacks: Spectral analysis and structural information, *Carbon N Y*. 84 (2015) 479–490. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.12.030>.
- [29] J.C. Carrillo-Rodríguez, A.M. Garay-Tapia, B. Escobar-Morales, J. Escorcía-García, M.T. Ochoa-Lara, F.J. Rodríguez-Varela, I.L. Alonso-Lemus, Insight into the performance and stability of N-doped Ordered Mesoporous Carbon Hollow Spheres for the ORR: Influence of the nitrogen species on their catalytic activity after ADT, *International Journal of Hydrogen Energy*. 46 (2021) 26087–26100. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.01.047>.
- [30] D. Guo, R. Shibuya, C. Akiba, S. Saji, T. Kondo, J. Nakamura, Active sites of nitrogen-doped carbon materials for oxygen reduction reaction clarified using model catalysts, n.d. <https://www.science.org>.
- [31] G. Tuci, C. Zafferoni, A. Rossin, L. Luconi, A. Milella, M. Ceppatelli, M. Innocenti, Y. Liu, C. Pham-Huu, G. Giambastiani, Chemical functionalization of N-doped carbon nanotubes: A powerful approach to cast light on the electrochemical role of specific N-functionalities in the oxygen reduction reaction, *Catalysis Science and Technology*. 6 (2016) 6226–6236. <https://doi.org/10.1039/c6cy00796a>.
- [32] G. Tuci, C. Zafferoni, A. Rossin, A. Milella, L. Luconi, M. Innocenti, L. Truong Phuoc, C. Duong-Viet, C. Pham-Huu, G. Giambastiani, Chemically functionalized carbon nanotubes with pyridine groups as easily tunable N-decorated nanomaterials for the oxygen reduction reaction in alkaline medium, *Chemistry of Materials*. 26 (2014) 3460–3470. <https://doi.org/10.1021/cm500805c>.
- [33] K. Artyushkova, A. Serov, S. Rojas-Carbonell, P. Atanassov, Chemistry of Multitudinous Active Sites for Oxygen Reduction Reaction in Transition Metal-Nitrogen-Carbon Electrocatalysts, *Journal of Physical Chemistry C*. 119 (2015) 25917–25928. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b07653>.
- [34] N. Ramaswamy, S. Mukerjee, Influence of inner- and outer-sphere electron transfer mechanisms during electrocatalysis of oxygen reduction in alkaline media, *Journal of Physical Chemistry C*. 115 (2011) 18015–18026. <https://doi.org/10.1021/jp204680p>.

- [35] K. Wan, Z.P. Yu, X.H. Li, M.Y. Liu, G. Yang, J.H. Piao, Z.X. Liang, pH Effect on Electrochemistry of Nitrogen-Doped Carbon Catalyst for Oxygen Reduction Reaction, *ACS Catalysis*. 5 (2015) 4325–4332. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b01089>.
- [36] V.B.C. Kumari, S.M. Patil, R. Ramu, P.S. Shirahatti, N. Kumar, B.P. Sowmya, C. Egbuna, C.Z. Uche, K.C. Patrick-Iwuanyanwu, Chromatographic techniques: types, principles, and applications, in: *Analytical Techniques in Biosciences*, Elsevier, 2022: pp. 73–101. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-822654-4.00013-0>.
- [37] V. Perazzolo, G. Daniel, R. Brandiele, L. Picelli, G.A. Rizzi, A.A. Isse, C. Durante, PEO-b-PS Block Copolymer Templated Mesoporous Carbons: A Comparative Study of Nitrogen and Sulfur Doping in the Oxygen Reduction Reaction to Hydrogen Peroxide, *Chemistry - A European Journal*. 27 (2021) 1002–1014. <https://doi.org/10.1002/chem.202003355>.
- [38] S. Han, K. Sohn, T. Hyeon, Fabrication of new nanoporous carbons through silica templates and their application to the adsorption of bulky dyes, *Chemistry of Materials*. 12 (2000) 3337–3341. <https://doi.org/10.1021/cm000106t>.
- [39] R. Brandiele, M. Zerbetto, M.C. Dalconi, G.A. Rizzi, A.A. Isse, C. Durante, A. Gennaro, Mesoporous Carbon with Different Density of Thiophenic-Like Functional Groups and Their Effect on Oxygen Reduction, *ChemSusChem*. 12 (2019) 4229–4239. <https://doi.org/10.1002/cssc.201901568>.
- [40] B.K. Price, J.L. Hudson, J.M. Tour, Green chemical functionalization of single-walled carbon nanotubes in ionic liquids, *J Am Chem Soc*. 127 (2005) 14867–14870. <https://doi.org/10.1021/ja053998c>.
- [41] B.K. Price, J.M. Tour, Functionalization of single-walled carbon nanotubes “on water,” *J Am Chem Soc*. 128 (2006) 12899–12904. <https://doi.org/10.1021/ja063609u>.
- [42] M.C. Rodríguez González, A. Brown, S. Eyley, W. Thielemans, K.S. Mali, S. de Feyter, Self-limiting covalent modification of carbon surfaces: Diazonium chemistry with a twist, *Nanoscale*. 12 (2020) 18782–18789. <https://doi.org/10.1039/d0nr05244b>.
- [43] M. Toupin, D. Bélanger, Thermal stability study of aryl modified carbon black by in situ generated diazonium salt, *Journal of Physical Chemistry C*. 111 (2007) 5394–5401. <https://doi.org/10.1021/jp066868e>.
- [44] M. Toupin, D. Bélanger, Spontaneous functionalization of carbon black by reaction with 4-nitrophenyldiazonium cations, *Langmuir*. 24 (2008) 1910–1917. <https://doi.org/10.1021/la702556n>.
- [45] M. Thommes, K. Kaneko, A. v. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry*. 87 (2015) 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
- [46] K.A. Cychoz, M. Thommes, Progress in the Physisorption Characterization of Nanoporous Gas Storage Materials, *Engineering*. 4 (2018) 559–566. <https://doi.org/10.1016/j.eng.2018.06.001>.

- [47] A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner, U. Pöschl, Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information, *Carbon* N.Y. 43 (2005) 1731–1742. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.02.018>.
- [48] A.C. Ferrari, Determination of bonding in diamond-like carbon by Raman spectroscopy, 2002.
- [49] B. Dippel, J. Heintzenberg, Soot characterization in atmospheric particles from different sources by NIR FT Raman spectroscopy, 1999.
- [50] A. Cuesta, P. Dhamelincourt, J. Laureyns, A. Martinez-Alonso, J.M.D. Tascon, Raman microprobe studies on carbon materials, 1994.
- [51] M. Mazzucato, G. Daniel, V. Perazzolo, R. Brandiele, G.A. Rizzi, A.A. Isse, A. Gennaro, C. Durante, Mesoporosity and nitrogen doping: The leading effect in oxygen reduction reaction activity and selectivity at nitrogen-doped carbons prepared by using polyethylene oxide-block-polystyrene as a sacrificial template, *Electrochemical Science Advances*. (2022). <https://doi.org/10.1002/elsa.202100203>.
- [52] Y. Sun, S. Li, B. Paul, L. Han, P. Strasser, Highly efficient electrochemical production of hydrogen peroxide over nitrogen and phosphorus dual-doped carbon nanosheet in alkaline medium, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 896 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115197>.
- [53] S.J. Peighambardoust, S. Rowshanzamir, M. Amjadi, Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications, in: *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010: pp. 9349–9384. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.05.017>.
- [54] L. Zhang, J. Liang, L. Yue, Z. Xu, K. Dong, Q. Liu, Y. Luo, T. Li, X. Cheng, G. Cui, B. Tang, A.A. Alshehri, K.A. Alzahrani, X. Guo, X. Sun, N-doped carbon nanotubes supported CoSe₂ nanoparticles: A highly efficient and stable catalyst for H₂O₂ electrosynthesis in acidic media, *Nano Research*. 15 (2022) 304–309. <https://doi.org/10.1007/s12274-021-3474-0>.
- [55] M.R. Tarasevich, V.A. Bogdanovskaya, N.M. Zagudaeva, A.N. Frumkin, Redox reactions of quinones on carbon materials, Elsevier Sequoia S.A, 1987.
- [56] B. Fang, L. Binder, A novel carbon electrode material for highly improved EDLC performance, *Journal of Physical Chemistry B*. 110 (2006) 7877–7882. <https://doi.org/10.1021/jp060110d>.
- [57] K. Takeyasu, M. Furukawa, Y. Shimoyama, S.K. Singh, J. Nakamura, Role of Pyridinic Nitrogen in the Mechanism of the Oxygen Reduction Reaction on Carbon Electrocatalysts, *Angewandte Chemie - International Edition*. 60 (2021) 5121–5124. <https://doi.org/10.1002/anie.202014323>.
- [58] Y. Sun, S. Li, Z.P. Jovanov, D. Bernsmeier, H. Wang, B. Paul, X. Wang, S. Kühn, P. Strasser, Structure, Activity, and Faradaic Efficiency of Nitrogen-Doped Porous Carbon Catalysts for Direct Electrochemical Hydrogen Peroxide Production, *ChemSusChem*. 11 (2018) 3388–3395. <https://doi.org/10.1002/cssc.201801583>.

- [59] G.M. Eisenberg, Colorimetric Determination of Hydrogen Peroxide, *Industrial and Engineering Chemistry - Analytical Edition*. 15 (1943) 327–328. <https://doi.org/10.1021/i560117a011>.
- [60] Z. Machala, B. Tarabova, K. Hensel, E. Spetlikova, L. Sikurova, P. Lukes, Formation of ROS and RNS in water electro-sprayed through transient spark discharge in air and their bactericidal effects, *Plasma Processes and Polymers*. 10 (2013) 649–659. <https://doi.org/10.1002/ppap.201200113>.
- [61] G. Daniel, T. Kosmala, M.C. Dalconi, L. Nodari, D. Badocco, P. Pastore, A. Lorenzetti, G. Granozzi, C. Durante, Upcycling of polyurethane into iron-nitrogen-carbon electrocatalysts active for oxygen reduction reaction, *Electrochimica Acta*. 362 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137200>.
- [62] C.D. Doyle, J.M. Tour, Environmentally friendly functionalization of single walled carbon nanotubes in molten urea, *Carbon N Y*. 47 (2009) 3215–3218. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.07.035>.
- [63] M. Majumder, R.B. Choudhary, S.P. Koiry, A.K. Thakur, U. Kumar, Gravimetric and volumetric capacitive performance of polyindole/carbon black/MoS₂ hybrid electrode material for supercapacitor applications, *Electrochimica Acta*. 248 (2017) 98–111. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.07.107>.
- [64] X. Li, J. ichiro Hayashi, C.Z. Li, FT-Raman spectroscopic study of the evolution of char structure during the pyrolysis of a Victorian brown coal, *Fuel*. 85 (2006) 1700–1707. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.03.008>.
- [65] H. Talbi, D. Billaud, Electrochemical properties of polyindole and poly (5-cyanoindole) in LiC104-acetonitrile and in HC1 and HC104 solutions, 1998.
- [66] L. Xu, D. Li, W. Zhou, Y. Ding, Y. Wu, J. Xu, X. Duan, High-efficiency electrodeposition of polyindole nanocomposite using MoS₂ nanosheets as electrolytes and their capacitive performance, *Arabian Journal of Chemistry*. 13 (2020) 6061–6071. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.05.006>.

Ringraziamenti

Questo periodo di tesi è stato per me formante e soddisfacente sia dal punto di vista scientifico che umano. Ringrazio il Professore Christian Durante per avermi dato l'opportunità di lavorare nel suo gruppo di ricerca ed essersi mostrato sempre disponibile per confronti e chiarimenti. Ringrazio il Professore Andrea Sartorel con il quale ho avuto modo di discutere costruttivamente in merito al mio progetto di tesi.

Un ringraziamento va a Riccardo, che mi ha aiutato a muovere i primi passi, e in particolar modo a Marco, che mi ha pazientemente seguito in questi mesi e insegnato alcuni trucchi del mestiere (la soluzione a qualsiasi problema si trova sempre aprendo un cassetto).

Vorrei inoltre ringraziare i miei genitori, Luigi e Alessandra, per avermi supportato e rispettato. Anche nei momenti più difficili, non ho mai smesso di volervi bene.

Ringrazio mio fratello Franco, silenzioso maestro ed il solo ad aver veramente compatito con me. Finché l'ho sentito mio, ho seguito sicuro il sentiero che avevi tracciato.

Un grazie alle mie cugine e ai miei cugini, perché ho ricevuto da voi sempre più di quello che io potevo dare a voi; alle zie e agli zii per l'affetto costante e incondizionato.

Un grazie immenso ai gangsta, perché una pioggia di granate non è in grado di scalfire ciò che siamo e abbiamo creato.

Grazie ai ragazzi di Sanca per avermi adottato in quella che è per me una seconda casa ed essere complici nelle mie vite parallele.

Ringrazio gli amici del Disc con cui ho condiviso questi faticosi e magnifici anni, siete stati dei valorosi alleati.

Un ultimo grazie a Francesca, motivo scatenante e fine ultimo di ogni mia rinascita e miglioramento. Credo di aver scoperto che l'amore riesca a vincere su tutto, anche sulla termodinamica.

“ed è un piacere
ripetermi di avere
ancora
miglia da percorrere
e promesse
da mantenere”