



UNIVERSITA` DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN CHIMICA INDUSTRIALE

TESI DI LAUREA MAGISTRALE

**Riduzione elettrocatalitica di
ossigeno su leghe PtY supportate
su carbonio mesoporoso**

RELATORE: CH.MO PROF. Armando Gennaro

CONTRORELATORE: CH.MO PROF. Gaetano Granozzi

LAUREANDO: Riccardo Brandiele

Anno Accademico 2014/2015

Indice

Capitolo 1: Introduzione.....	pag.1
1.1. Proton Exchange Membrane Fuel Cells.....	pag.4
1.2. Reazione di Riduzione di Ossigeno (ORR).....	pag.6
1.3. Catalizzatori.....	pag.11
1.3.1. Pt ₃ Y.....	pag.15
1.4. Scopo della Tesi.....	pag.18
Capitolo 2: Tecniche e Strumenti di Indagine.....	pag.21
2.1. Sistemi elettrochimici.....	pag.21
2.2. Strumenti e tecniche elettrochimici.....	pag.23
2.2.1. Voltammetria a Scansione Lineare (LSV).....	pag.24
2.2.2. Voltammetria Ciclica (CV).....	pag.28
2.2.3. Preparazione elettrodi.....	pag.30
2.2.4. Procedura di misura.....	pag.31
2.3. Spettroscopia fotoelettronica a raggi X.....	pag.33
2.4. Analisi TEM.....	pag.38
2.5. Altre strumentazioni e reagenti.....	pag.39
Capitolo 3: Sintesi dei catalizzatori.....	pag.41
3.1. Effetto della temperatura di sintesi.....	pag.46
3.2. Effetto del precursore di platino.....	pag.49
3.3. Effetto del tempo di trattamento.....	pag.56
3.4. Effetto del rapporto stechiometrico.....	pag.57
3.5. Effetto del precursore di ittrio.....	pag.62
3.6. Effetto del flusso di H ₂ /N ₂	pag.64

Capitolo 4: Attività catalitica dei catalizzatori di Pt e Y.....	pag.67
4.1. Effetto del sale precursore di platino.....	pag.70
4.2. Effetto del sale precursore di ittrio.....	pag.72
4.3. Effetto del rapporto stechiometrico.....	pag.76
4.3.1. Sintesi con Pt(acac) ₂ e Y(NO ₃) ₃	pag.76
4.3.2. Sintesi con Pt(acac) ₂ e Y(NO ₃) ₃ (phen) ₂	pag.78
4.4. Effetto della temperatura di sintesi.....	pag.80
4.5. Effetto del tempo di sintesi.....	pag.83
4.6. Effetto del flusso di H ₂ /N ₂	pag.86
4.7. Confronto fra i diversi campioni.....	pag.88
4.8. Confronto con gli standard commerciali.....	pag.89
Capitolo 5: Conclusioni.....	pag.91
Bibliografia.....	pag.93
Allegati.....	pag.97
Ringraziamenti.....	pag.117

Capitolo 1: Introduzione

Nel settore dei trasporti e della mobilità, fortemente legato anche alla qualità dell'aria soprattutto in aree urbane, il duplice obiettivo è quello di dimostrare la possibilità concreta di ottenere gli delle riduzioni delle emissioni di CO₂ ratificati dal Protocollo di Kyoto e di contribuire al miglioramento della qualità dell'aria, in accordo con quanto stabilito dalle Direttive della UE.

Il trattato di Kyoto prevede l'obbligo di operare una riduzione delle emissioni di biossido di carbonio, metano, idrofluorocarburi, perfluorocarburi ed esafluoruro di zolfo in una misura non inferiore all'8.65% rispetto alle emissioni registrate nel 1985 – considerato come anno base – nel periodo 2008-2014. Con l'accordo di Doha l'estensione del protocollo è stata prolungata dal 2012 al 2020, con ulteriori obiettivi di taglio delle emissioni. Stime dicono che l'atmosfera terrestre è costituita da circa $3 \cdot 10^{12}$ tonnellate di CO₂, il protocollo di Kyoto prevede che i paesi industrializzati diminuiscano le emissioni di biossido di carbonio del 5%. Ogni anno vengono immesse nell'atmosfera circa $6 \cdot 10^9$ tonnellate del gas serra, con questo protocollo si vuole diminuire l'apporto di gas di $0.150 \cdot 10^9$ tonnellate di CO₂.

Ad oggi, 175 Paesi e un'organizzazione di integrazione economica regionale (EEC) hanno ratificato il protocollo. Questi Paesi contribuiscono per il 61.6% alle emissioni globali di gas serra [1].

Una delle principali fonti di CO₂ sono i mezzi di trasporto. Considerando un'utilitaria media (gasolio 1.2 88 CV cc Euro 5), questa produce circa 134.9 g di CO₂ ogni km. Secondo le stime dell'Osservatorio Autopromotec in Italia circolano 61 automobili ogni 100 abitanti, contro una media Europea di 51 automobili ogni 100 abitanti [2]. Per semplicità supponiamo che in Italia ci siano 60 milioni di persone, questo significa 36.6 milioni di automobili e considerando che in media gli italiani percorrono 12.2 km ogni giorno si ottengono $6 \cdot 10^7$ kg di CO₂ prodotte ogni giorno, in un anno si producono $22 \cdot 10^6$ tonnellate di CO₂ [3, 4].

Un modo per ridurre al minimo le emissioni di gas dannosi è l'utilizzo di celle a combustibili. La cella a combustibile -Fuel Cell (FC)- è un dispositivo in grado di convertire energia chimica in energia elettrica fintantoché combustibile e comburente vengono forniti al sistema. Le celle a combustibile sono fonti alternative di energia (anche se non rinnovabili) che costituiscono una delle prospettive più promettenti per la sostituzione del petrolio.



FIGURA 1.01- Esempio di automobile completamente alimentata da fuel cells.

Alcune case automobilistiche stanno utilizzando la tecnologia delle celle a combustibile per creare nuove automobili che presentano un bassissimo impatto ambientale. In alcuni Stati i normali mezzi pubblici con motore a gasolio sono stati sostituiti con nuovi mezzi che funzionano grazie a celle a combustibile diminuendo così le emissioni di CO₂. Ogni casa automobilistica (Ford, Opel, Hyundai, Mazda, Nissan, Toyota, Fiat, etc) sta sviluppando il settore delle celle a combustibile per utilizzarle in sostituzione dei classici motori a combustione delle automobili [5].

Le celle a combustibile nascono con il giurista e fisico inglese William Robert Grove a cavallo del 1839. A quel tempo Sir Grove stava studiando l'elettrolisi dell'acqua e pensò di invertire il processo e di utilizzare idrogeno e ossigeno per produrre energia elettrica. Il sistema era composto da un recipiente contenente acido solforico e due elettrodi di platino. Questa tecnologia inizialmente non fu molto studiata, furono realizzate celle a combustibili diversi negli anni successivi come FC a sali fusi (1855) oppure ad elettrolita alcalino (1932). Il notevole sviluppo si ebbe nei primi anni '60, quando la NASA (National Aeronautics and Space Administration) volle utilizzare le celle a combustibile per alimentare i veicoli spaziali [6].

Attualmente è possibile trovare sei tipi di celle a combustibile:

- Cella a combustibile con membrana a scambio protonico - PEMFC Proton Exchange Membrane Fuel Cell
- Cella a combustibile alcaline - AFC Alkaline Fuel Cell
- Cella ad acido fosforico - PAFC Phosphoric Acid Fuel Cell
- Cella ad ossidi solidi - SOFC Solid Oxide Fuel Cell
- Cella a carbonati fusi - MCFC Molten Carbonate Fuel Cell
- Cella a metanolo diretto - DMFC Direct Methanol Fuel Cell

Le potenzialità delle celle a combustibili derivano da:

- Rendimento elettrico, in media possiedono un rendimento elettrico del 50% a confronto del 34% dei normali motori a combustibile fossile;
- Combustibili, nelle FC i combustibili utilizzabili sono molteplici come metanolo, metano, idrogeno;
- Modularità, installando dispositivi in serie è possibile aumentare la potenza della fuel cell;
- Efficienza indipendente dal carico e dalle dimensioni, il rendimento elettrico, diversamente dai normali impianti di produzione di energia, è indipendente dalle dimensioni dell'impianto stesso;
- Impatto ambientale, la più grande potenzialità di questo sistema è di aver minime interferenze con l'ambiente esterno.

Questa tesi andrà a valutare degli aspetti elettrodici applicabili alle PEMFCs (Proton Exchange Membrane Fuel Cells). Questo tipo di cella a combustibile ha il vantaggio di essere leggera e poco ingombrante. Le loro caratteristiche più peculiari sono la possibilità di funzionare a bassi valori di temperatura (60-120 °C), pressione limitata (0,3 MPa) e l'utilizzo di una speciale membrana elettrolitica polimerica. Il punto forte di questo tipo di celle a combustibile è che l'energia elettrica prodotta può variare velocemente a seconda delle esigenze [8].

Questa affermazione è molto importante in quanto mostra le reali applicazioni delle FC, nell'ambito della sostenibilità energetica. Il punto fondamentale e il più importante è lo sviluppo di questi sistemi, in modo da ottenere il massimo delle prestazioni, utilizzando il minimo di prodotti nocivi, come ad esempio il contenuto di metallo. Attualmente questi sistemi sono molto studiati in tutte le loro parti in modo da migliorare ogni singola parte [9].

1.1. Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFCs)

Nell'immagine di **figura 1.02** viene mostrato il funzionamento di una cella a combustibile a scambio protonico; i due gas utilizzati per il funzionamento sono l'idrogeno e l'ossigeno. Nella parte anodica entra l'idrogeno che viene ossidato generando elettroni che entrano nel circuito elettrico per raggiungere il catodo.

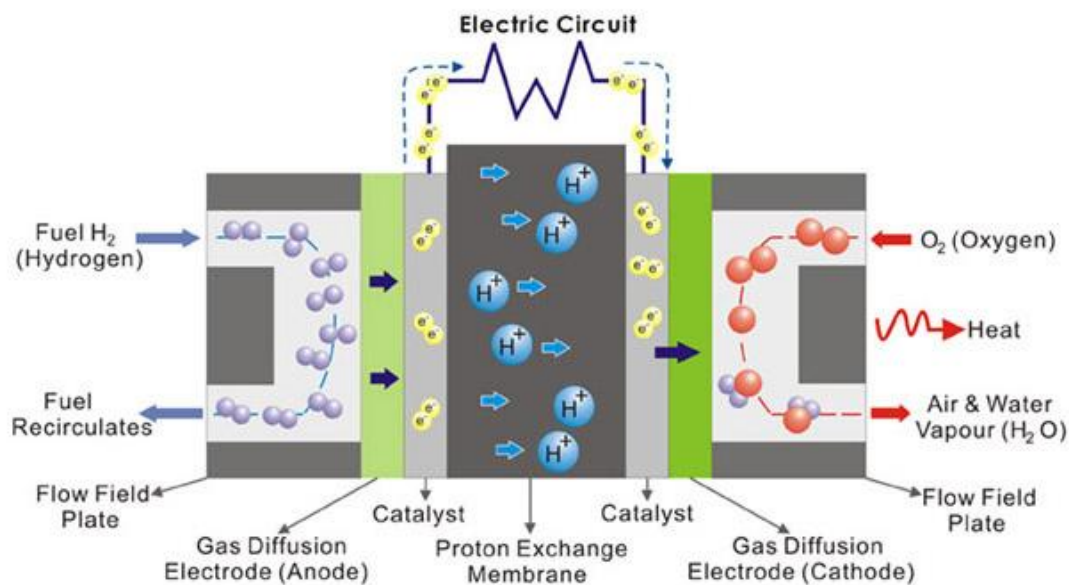


FIGURA 1.02- Esempio di cella a combustibile.

I protoni formati all'anodo attraversano la membrana polimerica andando verso il catodo. Allo stesso tempo viene fornito ossigeno al compartimento catodico che si riduce e reagisce con gli ioni H^+ a formare acqua. Il materiale che compone la membrana elettrolitica è il Nafion (ionomero a base perfluorurata), un polimero derivato dal Teflon, è semipermeabile ai soli ioni positivi.

Le proprietà del Nafion si attivano solo se è impregnato di una precisa quantità di acqua ed è questa la problematica principale per questo tipo di cella, in quanto deve essere controllato attentamente l'apporto di liquido durante il funzionamento, la temperatura di lavoro non può superare circa i $120 \text{ }^\circ\text{C}$, in quanto l'acqua di idratazione della membrana evaporerebbe e il Nafion perderebbe le sue proprietà.

La semireazione di riduzione (catodo) è:



La reazione finale complessiva del sistema è:



Per far reagire idrogeno e ossigeno gassosi sono necessari opportuni catalizzatori, entrambe le reazioni sia quella di ossidazione che quella di riduzione sono catalizzate da specifici metalli. L'energia necessaria per rompere la molecola di idrogeno non è elevata mentre per la riduzione dell'ossigeno il processo risulta essere molto più difficile. Normalmente si utilizza il platino come catalizzatore per entrambe le reazioni [10, 11].

Per migliorare le prestazioni delle PEMFCs esistono due processi:

- Incremento dell'attività catalitica
- Riduzione del processo di avvelenamento da CO

Quasi tutte le celle PEM utilizzano particelle di platino supportate su carbonio poroso (Pt/C) per catalizzare sia l'ossidazione dell'idrogeno che la riduzione dell'ossigeno. Tuttavia i catalizzatori Pt/C sono molto costosi e poco adatti ad applicazioni commerciali. Nel 2007 il Dipartimento dell'Energia degli Stati Uniti ha stimato che il contenuto di platino delle pile PEM dovrà essere ridotto ad un quarto per poter rappresentare un'alternativa realistica ai motori a combustione interna. Di conseguenza, uno degli obiettivi principali delle ricerche su questi catalizzatori è quello di aumentare l'attività catalitica del platino di un fattore circa quattro. Molti studi condotti sui materiali elettrodici vertono su questo argomento [12].

Un metodo per aumentare il rendimento del catalizzatore di platino è ottimizzare dimensioni e forma delle particelle di platino. A parità di quantità di platino usato, riducendo le dimensioni delle particelle cresce l'area superficiale totale del catalizzatore che può partecipare alle reazioni, ma ci sono altri modi per migliorare il rendimento del catalizzatore. La reattività è legata al sito su cui viene adsorbito l'ossigeno che poi verrà ridotto, Per catalogare, univocamente, i piani reticolari, che in questo caso sono le superfici che interagiscono con l'ambiente esterno si utilizzano gli indici di Miller (h, k, l). Ad esempio il Pt (730), caratterizzato dal piano descritto dagli indici 7,3,0, possiede un'alta reattività per la riduzione dell'ossigeno rispetto alle tipiche nanoparticelle di platino [13].

Un altro metodo per aumentare l'attività catalitica del platino è formare leghe con altri metalli. Ad esempio, si è osservato che la superficie Pt₃Ni ha un'attività di riduzione dell'ossigeno dieci volte più elevata rispetto a Pt.

Questo notevole incremento dell'attività superficiale è dovuto a modifiche della struttura elettronica della superficie, che riducono la tendenza a legare specie ioniche contenenti ossigeno, in modo da accrescere il numero di siti disponibili per l'adsorbimento e la riduzione dell'ossigeno gassoso [14].

Un'altra caratteristica dei catalizzatori di platino è quella di essere avvelenati, cioè di ridurre la loro attività, in presenza di impurezze presenti nel combustibile, e particolarmente in presenza di quantità, anche molto piccole, di monossido di carbonio (CO). Una possibilità è ridurre il contenuto di CO dell'idrogeno usato come combustibile prima che entri nella pila a combustibile. La ricerca sta valutando diversi metalli da utilizzare come catalizzatori che non reagiscono con il monossido di carbonio e che quindi ne siano immuni oppure poco reattivi, in modo che l'attività catalitica rimanga costante e non si riduca [15].

1.2. Reazione di Riduzione dell'Ossigeno (ORR)

L'ossigeno è uno degli elementi più abbondanti, costituisce il 20.9 % dell'atmosfera. Le reazioni che coinvolgono questo elemento sono tantissime, tra cui la respirazione cellulare, oppure le reazioni di ossidazione di metalli o non metalli. In quest'esempio l'ossigeno agisce da ossidante e si riduce a O²⁻. La reazione di riduzione dell'ossigeno (oxygen reduction reaction, ORR), è una tra le più studiate soprattutto nell'ambito energetico.

Considerando le celle a combustibile PEM, nel reparto catodico avviene, la riduzione dell'ossigeno, che può reagire con gli ioni H⁺ derivanti dall'ossidazione dell'idrogeno per formare acqua e produrre energia elettrica. La reazione di riduzione dell'ossigeno può procedere attraverso due meccanismi, il primo diretto con lo scambio di 4 elettroni e formazione di H₂O, un secondo dove si hanno due processi a 2 elettroni in cui c'è la formazione di H₂O₂ come intermedio (**figura 1.03**).

In un ambiente acido il processo a 4 elettroni è:



mentre la reazione di ORR tramite lo scambio di 2 elettroni può essere rappresentata nel seguente modo:



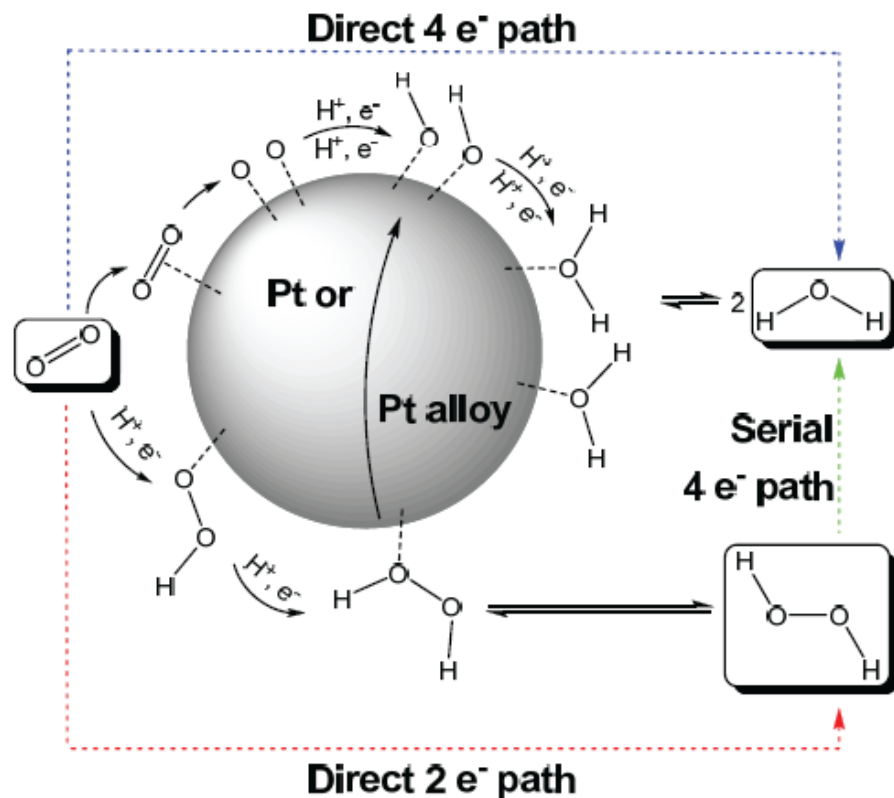
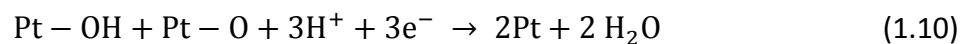
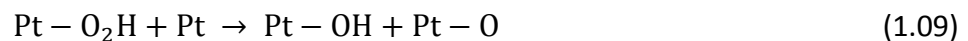


Figura 1.03- Reazione di riduzione di ossigeno con trasferimento di 2 o 4 elettroni sul platino e su una generica lega PtM.

La reazione di riduzione dell'ossigeno risulta essere lenta se non catalizzata da specifici metalli. Il metallo più utilizzato è il platino [16]. Il meccanismo di riduzione dell'ossigeno su questo metallo avviene tramite un meccanismo a 4 elettroni che può essere rappresentato:



La reazione di riduzione dell'ossigeno inizia con l'adsorbimento di ossigeno, questo può avvenire in tre diversi modi.

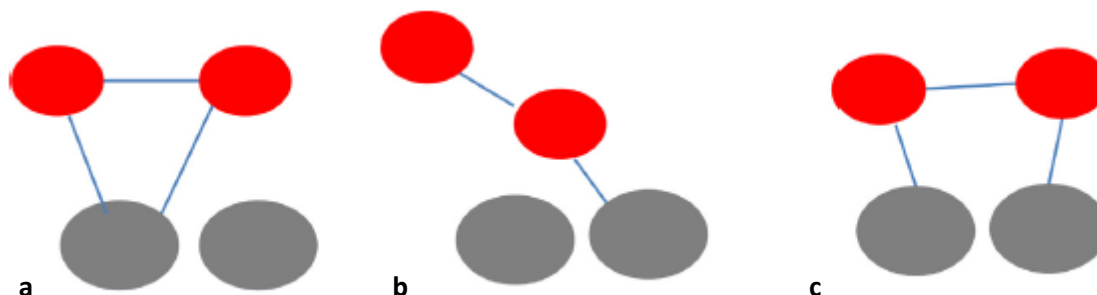


FIGURA 1.04- Processo di adsorbimento di una molecola di O_2 (in rosso), (a) Modello di Griffiths; (b) Modello di Pauling; (c) Modello di Yeager.

Nel modello di Griffiths, **figura 1.04a**, l'ossigeno viene adsorbito su un solo sito attivo che lega con un legame singolo entrambi gli atomi. Nel secondo modello, **figura 1.04b**, il sito metallico lega solamente un atomo di ossigeno della molecola di O_2 . Il modello di Yeager coinvolge due siti attivi di platino, ognuno dei quali lega un atomo della molecola di ossigeno [17, 18].

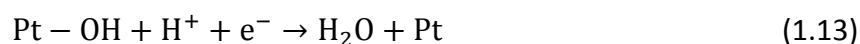
Le reazione 1.08, coinvolge un protone ed un elettrone che reagiscono con la specie appena formata $Pt - O_2$ per originare l'intermedio $Pt - O_2H$.

Quest'ultimo interagendo con un sito attivo adiacente può trasferire l'ossidrile formando così le specie $Pt - OH$ e $Pt - O$. La reazione 1.08 è il rate determining step (r.d.s). Se questa reazione, in cui sono coinvolti due siti attivi di platino fosse sfavorita, l'intero processo sarebbe sfavorito.

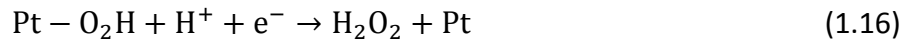
$Pt - OH$ e $Pt - O$ possono reagire con 3 protoni e tre elettroni formando acqua e liberando i siti attivi (reazione 1.10).

La reazione di riduzione di ossigeno con scambio di 4 elettroni può evolvere attraverso un meccanismo dissociativo o associativo.

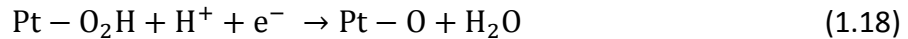
Il primo prevede :



L'ossigeno molecolare subisce un adsorbimento dissociativo su due siti attivi di platino, con formazione dell'intermedio $Pt - O$ che poi può reagire per formare $Pt - OH$ (ossidrilico adsorbito). Queste specie, reagendo una seconda volta con un protone e un elettrone può formare H_2O e liberare il sito attivo di Pt. In questo tipo di meccanismo è importantissima la rottura del legame $O - O$, in quanto se non avvenisse si formerebbe H_2O_2 .



Il meccanismo associativo invece:



Nel meccanismo associativo, l'ossigeno reagisce con uno ione idrogeno un elettrone formando l'intermedio $Pt - O_2H$, che poi con un altro H^+ ed un e^- forma l'intermedio $Pt - O$ e libera una molecola di acqua. Reagendo nuovamente sempre con un elettrone e un protone si forma prima l'intermedio $Pt - OH$, e poi si libera acqua e il sito attivo di platino. Da notare che in questo tipo di meccanismo ci sono delle somiglianze con il processo di formazione di acqua ossigenata [19, 20].

In entrambi i meccanismi sopra descritti gli intermedi fondamentali sono costituiti dalle specie O^* , HOO^* e HO^* . Analizzando il primo meccanismo il metallo, platino, facilita la rottura del legame $O - O$ riducendo l'energia di dissociazione, in quanto forma un intermedio stabile $Pt - O$. Il motivo per cui non si forma acqua ossigenata è che il platino riduce l'energia di dissociazione dell'ossigeno molecolare e rende il processo molto più favorevole di quello che prevede l'adsorbimento diretto di ossigeno molecolare.



Nel meccanismo associativo, l'intermedio Pt – O₂H deve presentare un'energia di legame abbastanza bassa, in modo da favorire il processo di formazione di Pt – O.

Un intermedio fondamentale per entrambi i processi è Pt – OH, questo intermedio è molto importante in quanto l'energia di legame deve essere bassa, in questo modo la specie può reagire facilmente con un protone e un elettrone e portare alla formazione di acqua. Se l'energia fosse elevata, la reazione di riduzione di ossigeno non potrebbe completarsi [16].



Il materiale elettrodico gioca un ruolo fondamentale per la reazione di riduzione di ossigeno in quanto modifica le energie dei vari intermedi rendendo il processo cinematicamente più veloce. Questa correlazione tra cinetica di reazione e materiale elettrodico è osservabile anche attraverso l'equazione corrente-sovratensione.

$$j_c = j_{O_2}^0 \left(e^{\frac{n_{\alpha O} \alpha_O F \eta_c}{RT}} - e^{-\frac{n_{\alpha O} (1-\alpha_O) F \eta_c}{RT}} \right) \quad (1.24)$$

j_c rappresenta la densità di corrente della reazione di riduzione di ossigeno, $j_{O_2}^0$ è la corrente di scambio, $n_{\alpha O}$ è il numero di elettroni scambiati nel rate determining step, α_O è il coefficiente di trasferimento elettronico, η_c è la sovratensione di ORR, F è la costante di Faraday, R è la costante dei gas e T la temperatura (espressa in gradi Kelvin). Per ottenere un'alta corrente ad una bassa sovratensione, la corrente di scambio deve essere grande oppure il termine $\frac{RT}{\alpha_O n_{\alpha O} F}$ deve essere piccolo.

Nei casi in cui la sovratensione risulti elevata è possibile esprimere la corrente per la reazione di riduzione di ossigeno come:

$$j_c = j_{O_2}^0 e^{\frac{n_{\alpha O} \alpha_O F \eta_c}{RT}} \quad (1.25)$$

Il grafico η_c contro $\log(j_c)$ fornisce una relazione lineare, la pendenza chiamata pendenza di Tafel può essere espressa dalla seguente formula che consente di determinare α e n .

$$\frac{2.303 RT}{\alpha_O n_{\alpha O} F} \quad (1.26)$$

Un'elevata pendenza significa che la sovratensione cresce velocemente con la densità di corrente. Nelle reazioni elettrochimiche è utile ottenere un'elevata corrente e una bassa sovratensione e perché ciò avvenga la pendenza di Tafel deve essere bassa oppure i parametri del coefficiente di trasferimento elettronico e il numero di elettroni scambiati, rispettivamente α_O e $n_{\alpha O}$, devono essere elevati.

La pendenza della retta di Tafel inoltre dipende dal tipo di materiale elettrodico utilizzato e dall'intervallo di potenziale applicato. L'aspetto importante è la relazione che si viene a creare tra la corrente catodica (corrente di riduzione di ossigeno) e il materiale elettrodico utilizzato. La reazione di riduzione deve avvenire con elevati valori di corrente elettrica ma basse sovratensioni [16, 19].

1.3. Catalizzatori

La reazione di riduzione di ossigeno necessita l'utilizzo di catalizzatori metallici per aumentarne la velocità. L'attività catalitica (attività in massa $\text{mA g}^{-1}_{\text{Pt}}$ oppure attività specifica mA cm^{-2}), verso tale reazione, dipende dalle dimensioni delle nanoparticelle e dalla loro distribuzione in un eventuale supporto. L'attività specifica aumenta con il diminuire delle dimensioni delle nanoparticelle. L'attività catalitica dipende principalmente dal tipo di metallo utilizzato.

Attualmente si stanno studiando, come materiali elettrodici, le leghe metalliche che sono miscugli omogenei di due o più metalli o da un metallo e un non metallo a patto che il primo abbia una concentrazione maggiore del secondo.

Generalmente le leghe metalliche si distinguono in:

- leghe di sostituzione
- leghe interstiziali

Le prime derivano dalla sostituzione di un atomo metallico con un altro atomo di dimensioni simili; le leghe interstiziali prevedono l'inserimento di piccoli atomi metallici o non negli interstizi del metallo principale [21, 22].

Le leghe che vengono utilizzate per la reazione di riduzione dell'ossigeno possono essere di entrambe le classi, esempi di leghe utilizzate nella ORR sono PtAu, PtPd, Pt₃Y, Pt₅Y, PtCu, Pt₅La, Pt₃Sc o PtNi. In tutti questi composti si sfruttano due fenomeni, il primo è la contrazione del reticolo cristallino con successivo accorciamento del legame $Pt - Pt$ che favorisce il meccanismo dissociativo per la reazione di riduzione dell'ossigeno mentre il secondo fenomeno è l'aumento delle vacanze elettroniche sul platino con successivo indebolimento del legame $O - O$. Generalmente le leghe più studiate sono costituite da due metalli in cui il principale è il platino; indicheremo questo tipo di composto $Pt - M$ (dove M è un metallo di transizione) [23, 24].

Per analizzare le prestazioni catalitiche delle leghe si utilizza, normalmente, il diagramma a Vulcano dove si relaziona l'energia di adsorbimento di ossigeno con la densità di corrente limite entrambe normalizzate rispetto al Platino. Più la specie in esame si colloca sul vertice superiore più risulta essere attiva verso la reazione di riduzione dell'ossigeno [25]. Le leghe che presentano la maggior attività sono Pt₃Y e Pt₃Ni (figura 1.05a). La sovratensione per le specie presenti a sinistra del vertice sono determinate dal ΔG_2 ovvero dalla stabilità della specie HO*, mentre per le specie presenti a destra del vertice, la sovratensione è controllata dal processo di desorbimento dell'ossidrile [26].

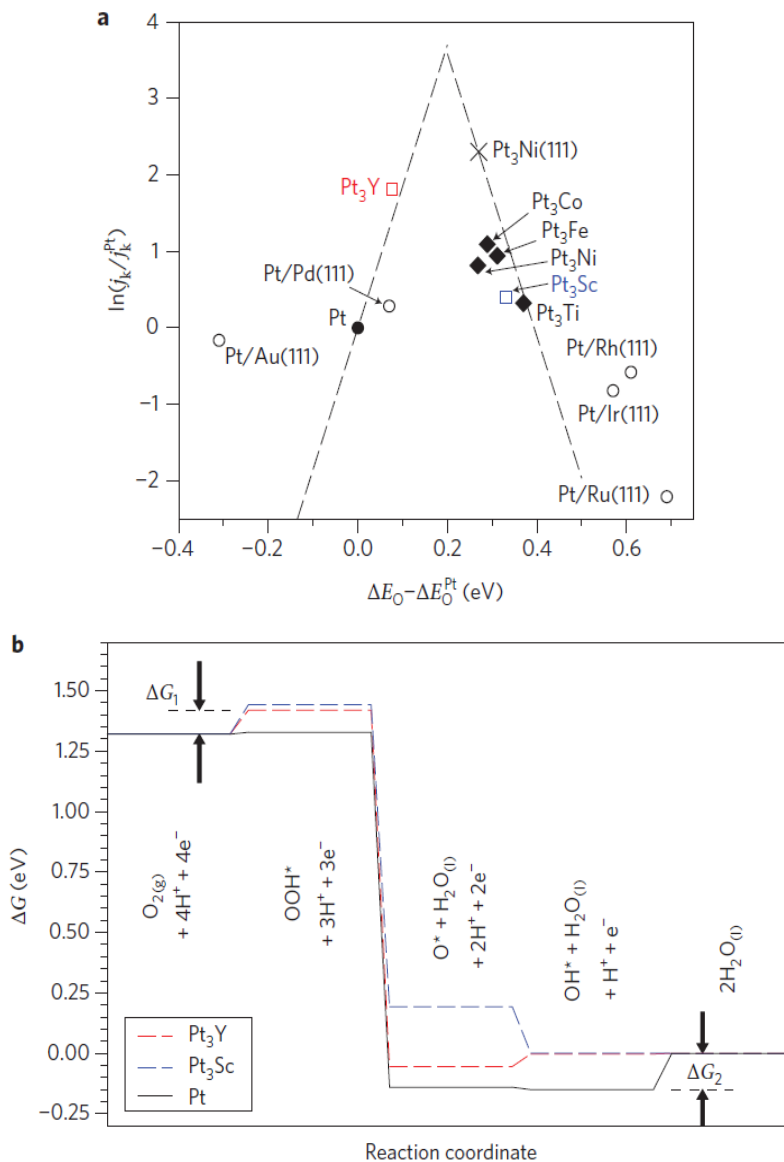


FIGURA 1.05- (a)Diagramma a Vulcano per alcune leghe (b) Diagramma di reazione della ORR di Pt₃Y, Pt₃Sc e Pt.

La sezione **b** della **figura 1.05** mostra il diagramma di reazione (energia libera di Gibbs contro coordinata di reazione) per tre specie, Pt₃Y, Pt₃Sc e Pt. Nel grafico sono mostrate le reazioni specifiche della riduzione dell'ossigeno. Riferendosi alla linea continua nera (Pt) si nota che le leghe metalliche presentano un'energia libera di Gibbs più elevata per il primo step ΔG_1 , ovvero l'adsorbimento associativo di O₂.



Il secondo stadio fondamentale è la reazione che prevede il desorbimento della specie HO* per liberare il sito attivo di platino e formare acqua.



Alcune leghe riescono ad instaurare con l'intermedio HO* un legame debole che permette una facile formazione di acqua e liberazione del sito attivo. La sostituzione del platino puro con leghe *Pt - M* deriva dall'elevata attività catalitica che alcune di queste presentano, superiore a quella del Pt. Il problema fondamentale riscontrato è che l'attività catalitica è in stretta relazione con la massa di catalizzatore che viene utilizzato. Uno dei principali obiettivi è di ridurre il quantitativo di metallo presente mantenendo delle elevate prestazioni catalitiche. Servono quindi nuovi composti con un'attività catalitica maggiore in modo da diminuirne il contenuto [27].

Per determinare le prestazioni catalitiche di un catalizzatore, i parametri che bisogna analizzare sono la densità di corrente limite e il potenziale di onset della reazione in esame. Considerando la reazione di riduzione dell'ossigeno, più grande è il potenziale di onset e la densità di corrente più il catalizzatore possiede un'elevata attività catalitica. In **figura 1.06** sono riportati le voltammetrie lineari (LSV) con elettrodo a disco rotante (RDE) (alle stesse condizioni sperimentali 1600 rpm, 10 mV s⁻¹, con una soluzione elettrolitica di acido perclorico 0.1 M e in ambiente saturo di ossigeno) di varie leghe. Nel grafico esterno si confrontano i potenziali di onset e di mezza altezza dei vari catalizzatori, per migliorare il confronto si è normalizzata la densità di corrente limite. Si nota che il Pt₃Y (verde) possiede il potenziale di onset più elevato, seguito poi dal Pt₃Ni (blu) e dal Pt₃Co (ciano), in nero troviamo l'andamento riferito al semplice platino. Il Pt₃Ti possiede un valore di onset minore del platino metallico. Nel grafico interno è riportata l'attività catalitica specifica dei vari composti. Questo parametro è in relazione alla densità di corrente limite e alla superficie catalitica attiva (ECSA). Il Pt₃Y spicca sugli altri composti, possiede le prestazioni catalitiche maggiori, al secondo posto si trova il Pt₃Ni e poi il Pt₃Co. Da notare la grande differenza di j_d^{real} tra questi composti e il semplice platino; deicomposti riportati il Pt₃Ti possiede la più piccola attività catalitica verso la ORR [28, 29].

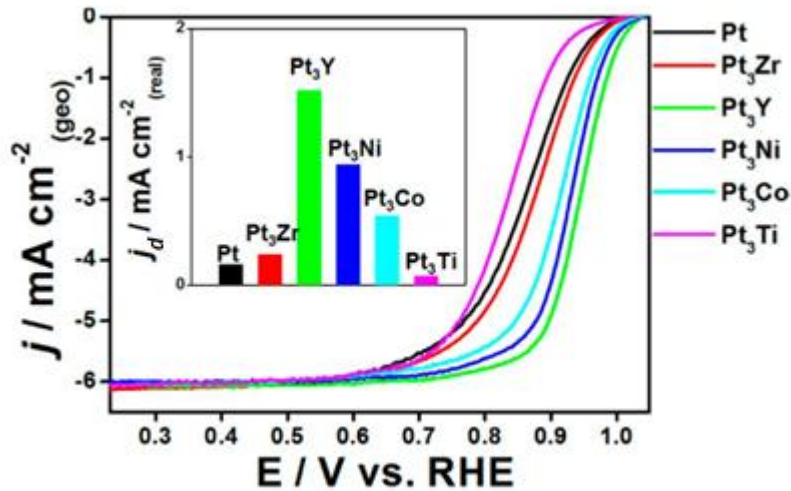


FIGURA 1.06- Confronto di LSV con RDE di diverse tipi di leghe PtM.

La grande attività catalitica verso la ORR che alcune leghe possiedono può essere spiegata attraverso due effetti:

- effetto legante
- effetto geometrico

Il primo deriva da un'alterazione della struttura elettronica del platino causata dal secondo metallo (incremento della vacanza elettronica dell'orbitale 3d del Pt); questo effetto si ripercuote sulle energie fondamentali (energia di adsorbimento di O_2 e energia di desorbimento dell'intermedio HO^*) che determinano la reazione di riduzione dell'ossigeno, si ottiene un trasferimento di carica dal metallo meno elettronegativo al metallo più elettronegativo [30]. L'energia di adsorbimento di O_2 cresce, si crea un legame più forte tra il metallo e l'adsorbato, inoltre si ricava un indebolimento del legame $\text{O} - \text{O}$ così la dissociazione della molecola per formare ossigeno monoatomico risulta più facile. L'interazione $\text{M} - \text{Pt}$ facilita la rottura del legame $\text{O} - \text{O}$ e l'indebolimento del legame $\text{M} - \text{OH}$ (molto importante perché agisce come inibitore della ORR), la variazione della struttura elettronica facilita la reazione che porta l'intermedio HO^* ad acqua, questo avviene ad opera della variazione delle energie di legame delle specie contenenti ossigeno (OCS, oxygen containing species) [31]. L'effetto geometrico è causato da una modifica del reticolo cristallino del platino derivante dalla sostituzione di atomi di Pt con M, questo porta ad una variazione della distanza $\text{Pt} - \text{Pt}$, che a sua volta induce un decremento energetico della banda d del Pt ed un indebolimento delle interazioni tra metallo e adsorbato. Variando la distanza $\text{Pt} - \text{Pt}$ si influenza la reazione di adsorbimento di ossigeno che avviene tramite due siti attivi di platino [32, 33].

1.3.1 Pt₃Y

Esistono diverse tipi di lega PtY che presentano vari rapporti stechiometrici tra i due metalli, ad esempio Pt₅Y, Pt₃Y, PtY oppure Pt₄Y₅, Pt₃Y₅, PtY₂, Pt₃Y₇ e PtY₃. Nei primi tre casi il metallo principale è il Pt e quello secondario è Y, nelle altre specie la situazione è invertita, il metallo principale è Y mentre quello secondario è il Pt [34].

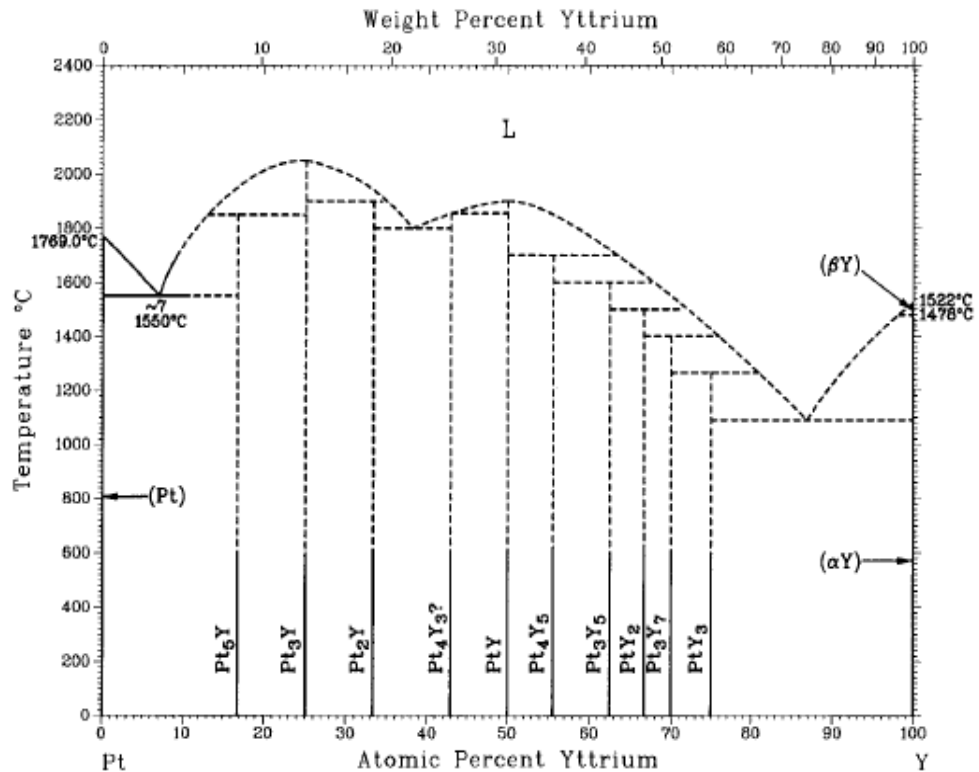


FIGURA 1.07- Diagramma di fase di PtY

In **figura 1.07** è rappresentato il diagramma di fase della specie Pt_xY_y dove sono mostrate le forme di lega stabili al variare del contenuto dei metalli e della temperatura.

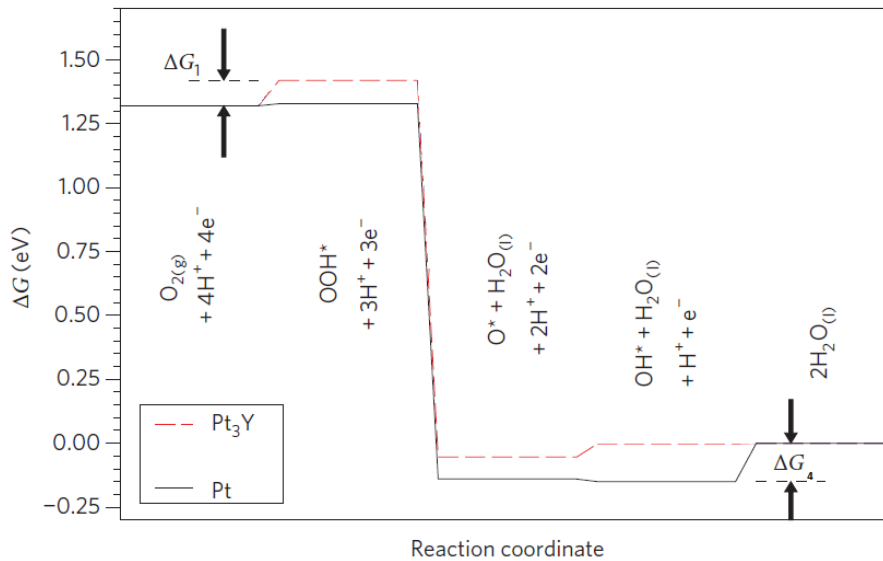


FIGURA 1.08- Diagramma della ORR per la lega Pt₃Y.

Nella lega Pt₃Y, l'ittrio influenza sia la struttura elettronica (effetto legante) che geometrica (effetto geometrico) del Pt. Gli atomi di Y, sostituendo alcuni atomi di Pt, vanno a modificare la struttura del reticolo cristallino del Pt, il legame *Pt – Pt*. In riferimento alla ORR, questo porta ad una diminuzione dell'energia di legame di *Pt – OH* e *Pt – O₂H*, che quindi possono reagire più facilmente, permettendo il proseguimento della ORR. L'ittrio (meno elettronegativo) dona densità elettronica al Pt (più elettronegativo). Il trasferimento di carica da Y a Pt porta ad una modifica della struttura elettronica del Pt che sotto forma di lega possiede un orbitale 3d con una vacanza elettronica minore [16, 35]. La reazione di ORR quindi sarebbe sfavorita. Però l'influenza dell'effetto geometrico sulla reazione di riduzione dell'ossigeno è maggiore dell'effetto legante, globalmente quindi tale reazione rimane favorita.

Come è mostrato nella **figura 1.09**, la lega Pt₃Y presenta un'attività catalitica superiore a quella del platino. In base al diagramma a Vulcano questo composto possiede la seconda attività catalitica più alta, analizzando un grafico di LSV con RDE sia della lega Pt₃Y che del semplice Pt, è possibile vedere l'incremento di attività catalitica della lega. Il potenziale di onset di Pt₃Y (rosso) risulta più positivo rispetto al Pt (nero), indice delle migliori prestazioni catalitiche. Un altro dato elettrochimico molto importante è $E_{1/2}$ (potenziale a metà altezza; in figura il potenziale è indicato come U), per poter confrontare tale valore nei due andamenti si è normalizzata la densità di corrente limite (in entrambi i casi è 5.98 mA cm^{-2}) e si vede che il potenziale della lega Pt₃Y è maggiore a quello del Pt di 60 mV.

Questo semplice confronto mostra che il Pt₃Y possiede una capacità catalitica verso la reazione di riduzione dell'ossigeno maggiore di quella del semplice platino.

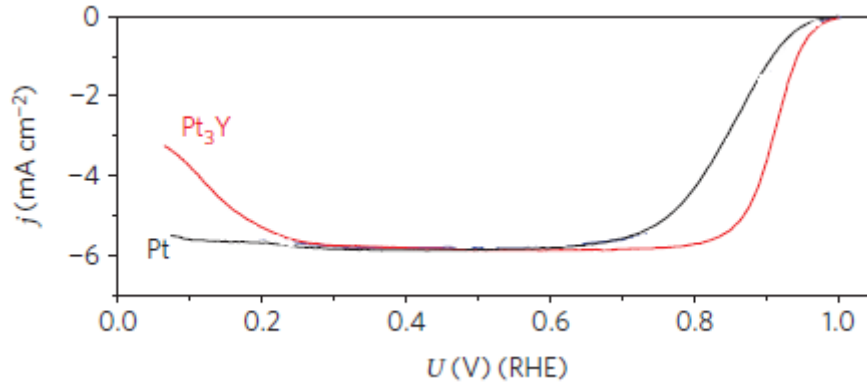


FIGURA 1.09- LSV con RDE di Pt₃Y.

L'attività catalitica, come abbiamo già visto, è un parametro importantissimo per discriminare quali composti catalizzano meglio la ORR. Questo parametro è correlato alla densità di corrente limite j_d , più alto è questo valore più l'attività del composto risulta elevata considerando lo stesso quantitativo di metallo presente.

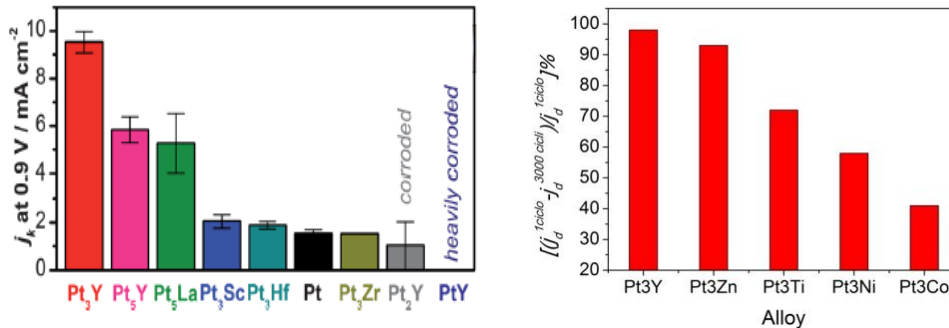


FIGURA 1.10 - (a) Confronto delle densità di corrente cinetica delle leghe PtM; (b) Diagramma di stabilità elettrochimica della lega Pt₃Y e di altri composti

L'istogramma in **figura 1.10a** mostra i valori di corrente cinetica j_k per diversi tipi di leghe. Quello che si nota è che la lega Pt₃Y possiede il valore più elevato di densità di corrente, si trovano, poi, Pt₅Y e Pt₅La. Il valore è stato registrato utilizzando la tecnica LSV con RDE e le condizioni applicate sono le stesse per tutti i casi, 1600 rpm, 20 mV s⁻¹ utilizzando come elettrolita acido perclorico 0.1 M in un ambiente saturo di O₂. L'utilizzo della lega Pt₃Y come sostituto del platino da utilizzare come catalizzatore della reazione di riduzione di ossigeno è giustificato dall'elevata attività catalitica che questa possiede.

In altre parole considerando due catalizzatori, uno di Pt e l'altro di Pt₃Y, con le stesse prestazioni catalitiche, nel secondo caso il contenuto di metallo è nettamente inferiore rispetto al primo [35, 36].

Un altro parametro che bisogna valutare in un catalizzatore è la stabilità elettrochimica ovvero quando degrada nel corso di misure elettrochimiche, la degradazione può essere valutata come variazione della densità di corrente limite dell'ennesimo ciclo rispetto al primo. Nel grafico in **figura 1.10b** sono riportati tali valori in riferimento a diversi tipi di lega. La lega Pt₃Y possiede una stabilità elettrochimica molto grande, dopo 3000 cicli il valore di densità di corrente limite è calato del 2%. La variazione della densità di corrente limite nel Pt₃Zn è dell'8%.

Questo dato per la lega Pt₃Y è molto importante, infatti mostra come questo catalizzatore riesca a lavorare molto a lungo prima di degradarsi, l'elevata attività catalitica unita alla grande stabilità elettrochimica rende il Pt₃Y un ottimo catalizzatore per la reazione di riduzione dell'ossigeno. Queste sue caratteristiche lo rendono uno dei migliori sostituti del platino per migliorare le performance delle PEMFCs [29].

1.4. Scopo della Tesi

Le fuel cells a scambio protonico (PEMFCs) sono tra i dispositivi più interessanti per lo sviluppo del settore energetico in quanto convertono, in maniera estremamente efficiente; ossigeno e idrogeno in energia elettrica e acqua. Il punto debole delle PEMFCs è la reazione catodica di riduzione dell'ossigeno (ORR, Oxygen reduction reaction) in quanto è una reazione che richiede un'elevata sovratensione e necessita, quindi, di essere catalizzata.

Da calcoli computazionali di tipo DFT (Density Functional Theory) e da uno studio strutturale in UHV (Ultra High Vacuum), la lega Pt₃Y è risultata uno dei catalizzatori più promettenti in quanto l'attività catalitica verso la ORR è, addirittura, superiore al Pt. Infatti il platino in lega con l'ittrio presenta delle proprietà catalitiche maggiori del platino stesso a parità di contenuto di Pt. Stephens I. E. L. et al. hanno analizzato varie tipologie di leghe utilizzabili come catalizzatori per la ORR, hanno osservato nel lavoro "Oxygen Electroreduction Activity and X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Platinum and Early Transition Metal Alloys" che la lega Pt₃Y possiede una densità di corrente cinetica di 9.72 mA cm⁻² a confronto con 1.83 mA cm⁻² del Pt. Sempre nello stesso articolo si sono confrontati le LSV con RDE di Pt₃Y e Pt e si osserva uno spostamento del potenziale di onset di circa 50 mV tra i due catalizzatori.

Questo è un aspetto molto importante che rientra nelle direttive europee di H2020 (Horizon 2020, European Commission) che prevedono una sostanziale diminuzione del contenuto di platino come catalizzatore nelle PEMFCs per una diffusione sostenibile sia in termini di costi che di disponibilità di materie prime per PEMFCs.

Il problema associato alla formazione di tale lega è che l'ossido di ittrio (Y_2O_3) presenta una maggior stabilità rispetto allo stato metallico; questo significa che non è possibile preparare la lega Pt_3Y con i normali metodi di impregnazione e riduzione in ambiente acquoso, ma servono condizioni controllate e prive di agenti ossidanti. Queste condizioni sono facilmente ottenibili in UHV ma difficoltose per sintesi in batch con prospettive future di scale up. Lo scopo di questa tesi è quella di trovare una via alternativa di sintesi di NPs (Nanoparticles) di Pt_3Y supportate su di un substrato carbonioso e ottimizzare le condizioni di sintesi in modo da ottenere un prodotto che presenti un elevato contenuto di lega metallica e che abbia una distribuzione omogenea e controllata delle NPs. Per raggiungere questo obiettivo si sono analizzate le variabili che influiscono sulla formazione delle NPs di Pt_3Y , tipo la temperatura o il tempo di trattamento e quindi si è analizzato l'attività catalitica dei migliori catalizzatori ottenuti per via elettrochimica. Ottimizzare le condizioni di sintesi è necessario per migliorare l'attività catalitica del prodotto finale ed ottenere così dei migliori dati elettrochimici comparabili con quelli presenti in letteratura dove ad esempio si utilizzano metodi di sintesi più "avanzati".

Capitolo 2: Tecniche e Strumenti di indagine

2.1. Sistemi elettrochimici

Le misure elettrochimiche vengono condotte di solito impiegando un sistema a tre elettrodi: lavorante (WE), riferimento (RE) e controelettrodo (CE). La cella è costituita da un recipiente in pirex incamiciato contenente l'elettrolita e l'eventuale analita (**figura 2.01a**). L'elettrolita di supporto è una specie chimica che non deve avere attività redox nel campo di potenziali di lavoro indagato, ha la funzione di diminuire la resistenza della soluzione, di eliminare l'effetto della migrazione e di mantenere costante la forza ionica nel corso della misura; l'elettrolita di supporto può essere un acido o un sale e deve rispettare le seguenti caratteristiche:

- essere chimicamente inerte;
- non ostacolare la diffusione e lo scambio elettronico sulla superficie dell'elettrodo;
- avere un potenziale di scarica diverso dall'analita (di almeno 100-200 mV);
- avere una elevata conducibilità ionica, per garantire una bassa resistenza al passaggio di corrente.

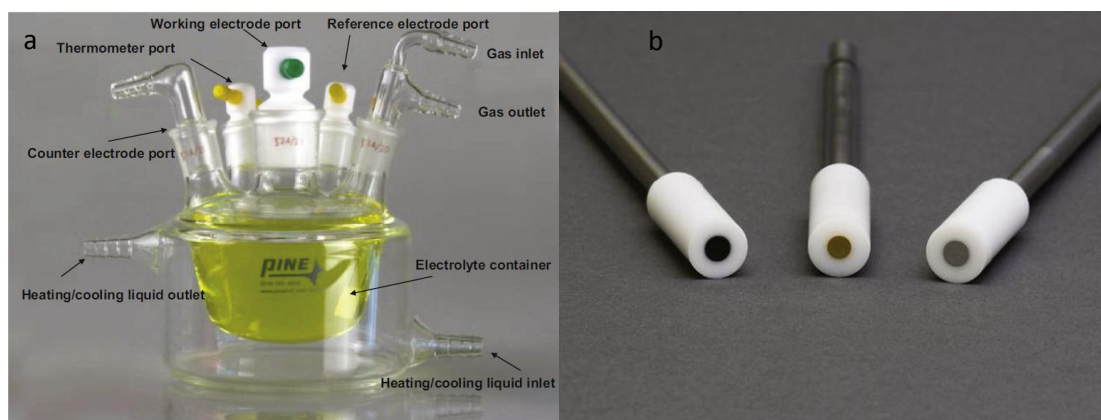


FIGURA 2.01- (a) Tipo di cella utilizzata per una configurazione a tre elettrodi. (b) elettrodi a disco comunemente utilizzati per misure voltammetriche.

L'elettrodo lavorante, il cui potenziale viene variato nel corso della misura, è l'elettrodo al quale avviene il processo elettrochimico d'interesse. Esso è solitamente costituito da un dischetto di diametro compreso tra 1 e 5 mm, di materiale conduttore (glassy carbon: GC, Au, Pt, etc.) inserito in un supporto isolante (vetro, Teflon, resine epossidiche, etc.) percorso internamente da un materiale conduttore in contatto elettrico con il dischetto (**figura 2.01b**).

L'elettrodo di riferimento è un elettrodo il cui potenziale deve rimanere costante durante l'esperimento e rispetto al quale il potenziale dell'elettrodo lavorante viene misurato attraverso un circuito potenziometrico. Nel caso specifico di questa tesi sono stati impiegati un elettrodo ad $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-_{(\text{sat})}$ ($E = 0.197 \text{ V vs SHE}$) e un $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-_{(\text{sat})}$ (SCE, Saturated Calomel Electrode, $E = 0.241 \text{ V vs SHE}$) (**figura 2.02a**). Per evitare problemi di contaminazione delle soluzioni di misura (ad es. rilascio di ioni Cl^-), l'elettrodo di riferimento è separato dalla soluzione di misura tramite un ponte salino contenente KNO_3 o la stessa soluzione elettrolitica impiegata in cella. In alcuni casi, e comunque per calibrare i precedenti elettrodi, è stato impiegato un elettrodo normale ad idrogeno (NHE) $\text{Pt-H}_2|\text{H}^+_{(0.1 \text{ M})}$, costituito da una retina di platino ricoperto da un deposito di platino spugnoso per aumentarne la superficie specifica, immerso nella stessa soluzione elettrolitica utilizzata in cella, generalmente HClO_4 0.1 M. L'elettrodo di platino è inserito in un capillare aperto solo dal lato della cella, prima dell'utilizzo questo viene riempito completamente con una soluzione deaerata di HClO_4 0.1 M e viene polarizzato catodicamente in maniera da generare idrogeno direttamente all'elettrodo in modo da creare una bolla di solo H_2 in equilibrio con la soluzione di H^+ 0.1 M ed a contatto con l'elettrodo di platino. Questo elettrodo non ha chiaramente lo stesso potenziale dell'elettrodo standard ad idrogeno ma è molto utile per la caratterizzazione di catalizzatori in quanto diminuisce al minimo la possibilità di introdurre contaminazioni in cella (**figura 2.02b**).

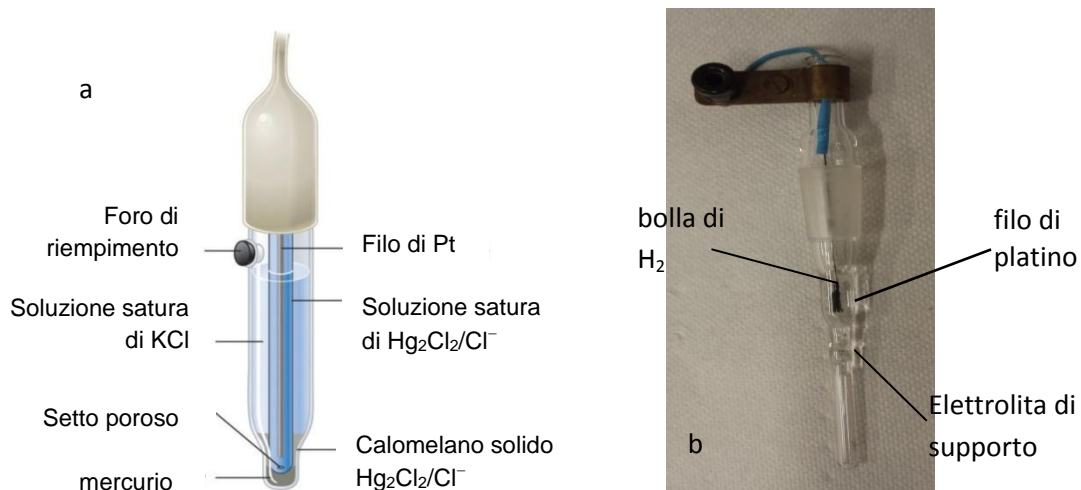


FIGURA 2.02 - (a) schema di un elettrodo di riferimento SCE; (b) esempio di elettrodo normale ad idrogeno.

Il terzo elettrodo utilizzato in cella è chiamato contro-elettrodo, è costituito da un materiale inerte tipo grafite o platino e presenta un superficie maggiore di quella dell'elettrodo lavorante. Il contro-elettrodo chiude il circuito all'interno della cella, consentendo il passaggio di una corrente elettrica tra WE e CE stesso [37].

2.2. Strumenti e Tecniche Elettrochimiche

La caratterizzazione elettrochimica dei composti ottenuti avviene mediante l'utilizzo di strumenti chiamati potenziostati in grado di applicare un potenziale fatto variare in maniera opportuna dall'utente ed andare a misurare la risposta di corrente che fluisce nel sistema. Esiste un grande numero di forme di eccitazione di potenziale: rampa, gradino di potenziale, sequenza di impulsi, onda sinusoidale oltre a varie combinazioni di queste e di conseguenza un altrettanto grande numero di risposte in corrente. La versatilità di queste tecniche è resa possibile dalla configurazione a tre elettrodi. Il potenziale viene variato tra l'elettrodo lavorante e quello di riferimento mentre la corrente viene misurata attraverso il circuito amperometrico che si crea tra il contro elettrodo e l'elettrodo lavorante.

Gli strumenti utilizzati sono:

- PAR-C 273 con software ECHM
- PAR-C 273a con software PowerSuite
- Biologic SP-300 con software EC-Lab
- Autolab 100N con software GPES e NOVA.

Ogni strumento è interfacciato con un computer per il controllo dei diversi parametri e per l'analisi dei dati risultanti. Le tecniche elettrochimiche utilizzate in questo lavoro sono tecniche dinamiche potenziostatiche (a potenziale controllato) tipo la voltammetria ciclica (CV) e la voltammetria lineare (LSV) su elettrodo rotante (RDE). Con le tecniche potenziostatiche è possibile analizzare le sostanze che sono elettroattive, ovvero che possono ossidarsi e ridursi ed ottenere utili informazioni per la caratterizzazione dei catalizzatori, tipo l'attività catalitica, l'area elettrochimicamente attiva, etc.

Normalmente le variabili che si impostano sono:

- La forma e l'ampiezza della scansione di potenziale;
- La velocità di scansione (ad esempio 200 mV s^{-1} o 50 mV s^{-1});
- La scala di corrente ($100 \mu\text{A}$ o 1mA);
- La correzione della caduta ohmica che dipende dalla geometria di cella e dal tipo di elettrolita;
- Filtri passa basso per eliminare frequenze di rumore che possono interferire con le misure.

2.2.1. Voltammetria a scansione lineare

La voltammetria a scansione lineare (LSV - Linear Sweep Voltammetry) è una tecnica che coinvolge una scansione lineare del potenziale applicata all'elettrodo lavorante. La legge di variazione del potenziale utilizzata è:

$$E_{app} = E_i + vt \quad (2.01)$$

Dove E_i è il potenziale iniziale $|E_i| \ll |E^0|$ e v è la velocità di variazione del potenziale, generalmente compresa tra 5 e 200 mV/s nei nostri esperimenti.

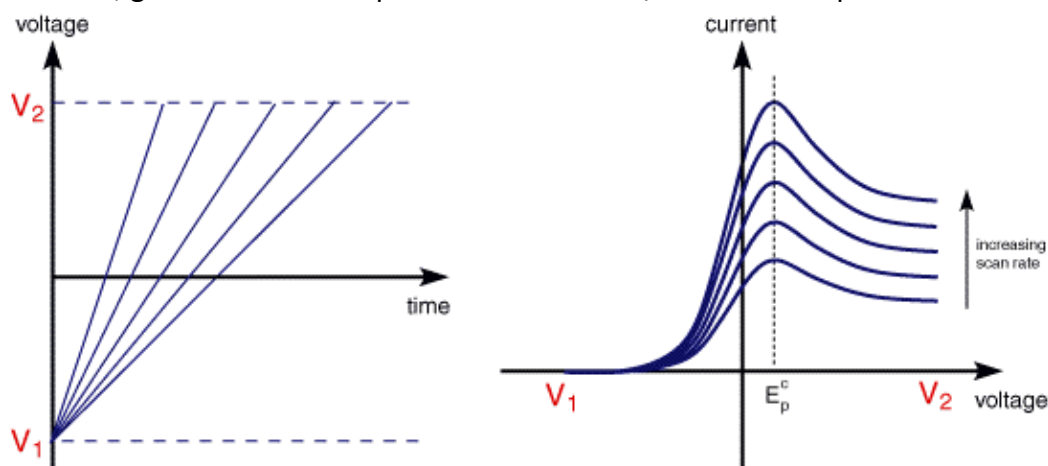


FIGURA 2.03- Rampa di potenziale per LSV e andamento di una curva di LSV al variare della velocità di scansione del potenziale.

Le equazioni che governano i responsi voltammetrici ottenuti con questa tecnica sono equivalenti a quelli della voltammetria ciclica (CV) che differisce dalla LSV solo per il fatto che, nella CV, la scansione lineare di potenziale “diretta” è seguita da una scansione “inversa”.

Una variante della LSV è la LSV su elettrodo rotante (RDE), in questo caso l'elettrodo è posto in rotazione da un motore regolato da un controller di giri. Il principio di funzionamento della voltammetria con RDE è molto simile a quello della voltammetria lineare con elettrodi stazionari: si applica all'elettrodo lavorante una scansione lineare di potenziale che copre un intervallo di potenziale centrato sul potenziale redox del processo in esame e si registra la corrente in funzione di E . L'elettrodo rotante permette di realizzare la condizione di stato stazionario attraverso una convezione forzata controllata. La rapida rotazione dell'elettrodo, ad una velocità angolare costante ω , fa sì che nelle vicinanze dell'elettrodo il liquido ruoti e si allontani radialmente dall'asse dell'elettrodo sotto la spinta della forza centrifuga. La soluzione è sostituita da una nuova che si muove perpendicolarmente verso la superficie elettrodica (**figura 2.04a**).

La rotazione dell'elettrodo genera un flusso stazionario di soluzione dal basso verso l'alto e poi verso l'esterno dell'elettrodo spinto dalla forza centrifuga.

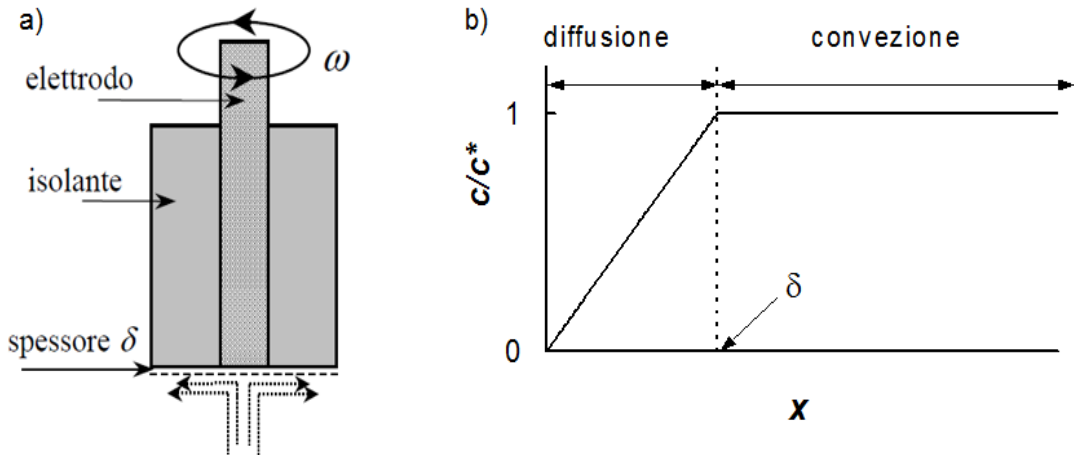


FIGURA 2.04 - Schema di funzionamento di un RDE; (b) profilo di concentrazione di una specie elettroattiva, in condizioni di diffusione limite.

La continua rotazione dell'elettrodo fa sì che si formi uno strato aderente alla sua superficie in cui il trasporto di materia avviene solo per diffusione; viene chiamato strato di diffusione di Nernst ed il suo spessore (δ) dipende dalla velocità di rotazione ma non supera qualche decina di μm . Al suo esterno le concentrazioni delle specie restano costanti nel tempo per effetto dei consistenti moti convettivi. Pertanto vale che:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)_{x=0} = 0 \quad (2.02)$$

Quindi, per la seconda legge di Fick:

$$\left(\frac{dC}{dx}\right) = \text{cost} \quad (2.03)$$

cioè si ha una variazione lineare della concentrazione con la distanza dalla superficie dell'elettrodo, rappresentata da $x = 0$ (figura 2.04b).

La relazione tra il potenziale applicato e la corrente è fornita dalla relazione:

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{j_L - j}{j} \quad (2.04)$$

dove j_L rappresenta il valore limite della corrente. Si ottiene un *plateau* anziché un picco poiché il *plateau* è una zona in cui la corrente risulta costante al variare del potenziale e ciò è dovuto alla convezione forzata, che mantiene costante C_0^* sul bordo esterno dello strato stagnante ($x = \delta$), impedendo un'espansione dello strato di diffusione durante l'esperimento. Più piccolo è lo spessore dello strato stagnante, più efficace è il trasporto di massa all'elettrodo e di conseguenza più grande la corrente.

I voltammogrammi ottenuti aumentando la velocità angolare ω , mostrano sempre la stessa forma sigmoideale ma con correnti crescenti perché δ diminuisce all'aumentare di ω (**figura 2.05a**).

I parametri più importanti che si possono ricavare da una LSV su RDE sono la corrente limite, j_L , e il potenziale a metà onda, $E_{1/2}$, cioè il valore di E quando $j = j_L/2$. Il valore di corrente limite ($I_L = j_L A$) dipende dalla concentrazione delle specie secondo l'equazione di Levich:

$$I_L = 0.62nFAC^*D^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6} \quad (2.05)$$

dove n è il numero di elettroni scambiati nel processo, F è la costante di Faraday (96485 C mol⁻¹), A l'area dell'elettrodo in cm², C^* e D rappresentano rispettivamente la concentrazione nel bulk (mol cm⁻³) e il coefficiente di diffusione (cm² s⁻¹) della specie elettroattiva, mentre ω è la velocità angolare di rotazione dell'elettrodo in rad s⁻¹; infine ν è la viscosità cinematica del mezzo in cm² s⁻¹. Risulta che, data per costante l'area superficiale, la corrente limite misurata è direttamente proporzionale alla concentrazione della specie soggetta al processo redox.

Generalmente, se la cinetica di trasferimento elettronico è molto veloce cosicché il processo di diffusione per convezione forzata non sia in grado di competere e quindi la concentrazione del reagente redox sulla superficie dell'elettrodo raggiunge velocemente lo zero, la corrente limite è lineare con $\omega^{1/2}$ secondo l'eq. 2.05. Tuttavia quando il trasferimento elettronico è decisamente lento, per raggiungere una concentrazione all'elettrodo tendente a zero è necessario raggiungere elevate sovratensioni, in questo caso l'equazione di Levich I_L vs. $\omega^{1/2}$ non è più lineare e tende a deviare sempre più all'aumentare della velocità di rotazione (**figura 2.05b**). Nel caso di un trasferimento elettronico con un'impedenza cinetica è possibile utilizzare l'equazione di Koutecky-Levich che tiene appunto in considerazione i due contributi: uno diffusivo ed uno cinetico.

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{B\omega^{1/2}} \quad (2.06)$$

$$B = 0.62nFC_0D_0^{3/2}\nu^{-1/6} \quad (2.07)$$

$$j_k = nFkC_0 \quad (2.08)$$

$j_d = B\omega^{1/2}$ è la densità di corrente limite di diffusione data dall'equazione di Levich e misurata in mA cm⁻², j_k è la densità di corrente cinetica e j densità di corrente misurata, ω la velocità di rotazione angolare del RDE (rad s⁻¹, $\omega=2\pi N$, N = numero di giri al minuto: rpm), n il numero di elettroni scambiati nel processo elettrochimico (nel nostro caso la ORR), F la costante di Faraday, C_0 la concentrazione di bulk della

specie ossidata (di ossigeno nei nostri esperimenti), e D_O il coefficiente di diffusione della specie ossidata (l'ossigeno), ν ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) la viscosità cinematica della soluzione elettrolitica utilizzata e k la costante di velocità di trasferimento elettronico.

In **figura 2.05** sono riportate a titolo di esempio LSV con RDE di $[\text{CuIme}_6\text{TREN}]^+ 1 \text{ mM}$ in $\text{DMSO} + \text{Et}_4\text{NBF}_4 0.1 \text{ M}$ e le relative trattazioni matematiche.

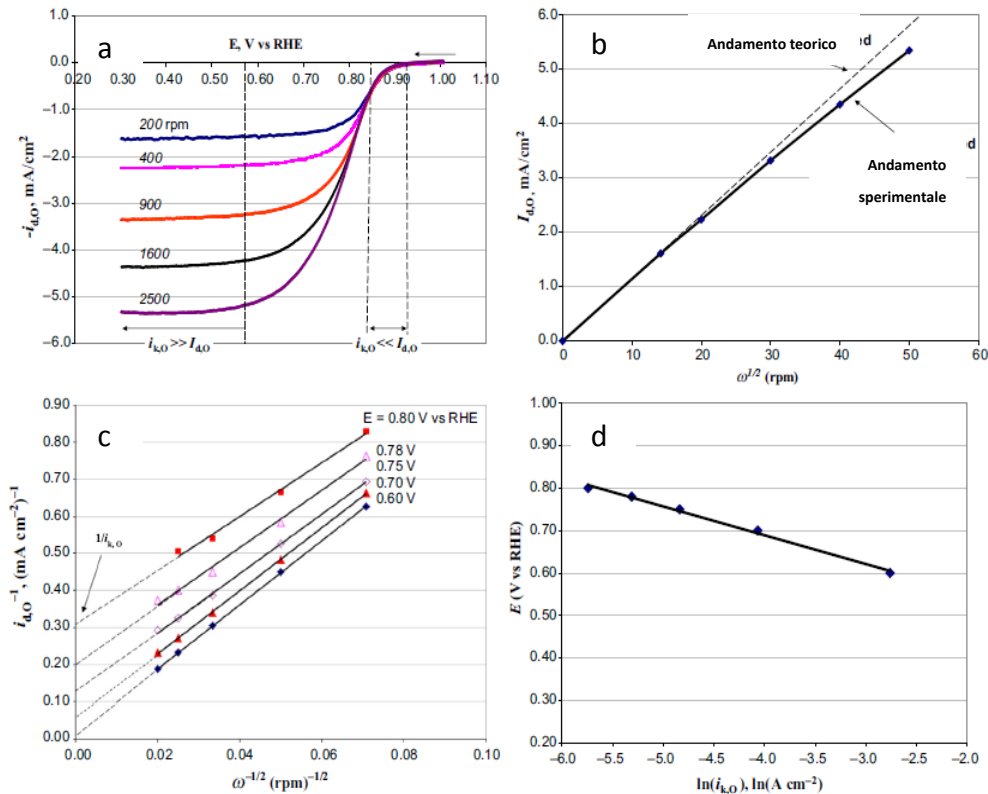


FIGURA 2.05- Esempio di voltammetria a scansione lineare di $[\text{CuIme}_6\text{TREN}]^+ 1 \text{ mM}$ in $\text{DMSO} + \text{Et}_4\text{NBF}_4 0.1 \text{ M}$, registrata su RDE di GC a $\nu = 0.005 \text{ V s}^{-1}$ e $N = 2500 \text{ rpm}$ (261.8 rad s^{-1})

In forma esplicita l'equazione di Koutecky-Levich diventa

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{nFkC_O} + \frac{1}{0.62nF(D_O)^{2/3}\nu^{-1/6}C_O\omega^{1/2}} \quad (2.09)$$

L'utilizzo dell'equazione di Koutecky-Levich permette di plottare i dati sperimentali come $1/j$ vs. $\omega^{-1/2}$ da cui si ottiene un'andamento lineare la cui intercetta corrisponde a $1/j_{\text{k}}$ mentre dalla pendenza è possibile ricavare il numero di elettroni scambiati (**figura 2.05c**). Se è possibile ripetere il plot $1/j$ vs. $\omega^{-1/2}$ a differenti valori di potenziale allora è possibile plottare $\ln j_{\text{k}}$ vs. E secondo l'equazione

$$E = E_{\text{eq}} + \frac{RT}{\alpha nF} \ln(j_0) - \frac{RT}{\alpha nF} \ln(j_{\text{k}}) \quad (2.10)$$

Dalla cui intercetta è possibile ricavare j_0 se il potenziale di equilibrio E_{eq} è noto (**figura 2.05d**).

Per le misure di LSV con RDE è stato utilizzato un Autolab Control Motor dove si imposta il numero di giri dell'elettrodo e un Autolab Controller come motore per la rotazione.

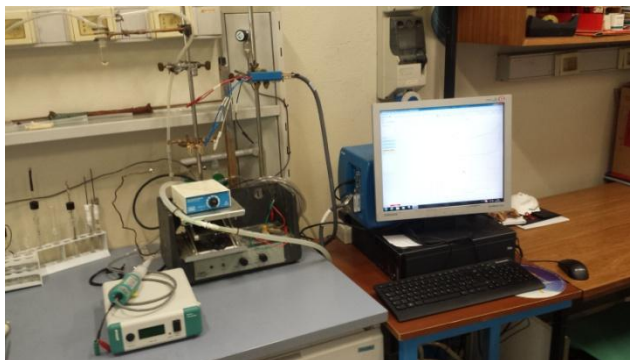


FIGURA 2.06- Strumentazione Autolab utilizzata.

2.2.2. Voltammetria Ciclica - CV

La voltammetria ciclica (CV) è una tecnica voltammetrica dove si applica una scansione triangolare di potenziale con una velocità costante e si registrano le correnti risultanti in una soluzione non agitata. La CV è una tecnica ampiamente utilizzata nello studio dei meccanismi delle reazioni elettrochimiche. Le grandi potenzialità della voltammetria ciclica, in questo campo, derivano dalla possibilità di ricavare rapidamente un grande numero di informazioni sulla termodinamica e sulla cinetica dei processi di ossido-riduzione e, in particolare, sulle reazioni eterogenee di trasferimento elettronico. La CV è spesso il primo approccio sperimentale utilizzato per affrontare lo studio elettroanalitico di un sistema redox. In particolare, essa consente una rapida individuazione dei potenziali ossido-riduttivi delle specie elettroattive oltre ad una rapida valutazione degli effetti del mezzo e delle condizioni sperimentali sullo svolgimento del processo.

In pratica, la voltammetria ciclica ha assunto il ruolo di tecnica standard per la caratterizzazione e lo studio delle proprietà redox di nuovi composti inorganici ed organici. Come illustrato in **figura 2.07**, la CV consiste di una scansione lineare di potenziale, generalmente di forma triangolare, imposta ad un elettrodo lavorante stazionario (in soluzione non agitata); a seconda del tipo di informazione desiderata si possono utilizzare un unico ciclo o cicli multipli. Il potenziostato misura la corrente che passa all'elettrodo in funzione del potenziale applicato.

Il grafico che si ottiene e che riporta la corrente in funzione del potenziale è detto voltammogramma ciclico.

Con questa tecnica è possibile ottenere informazioni analitiche sulla concentrazione delle specie, termodinamiche, come il potenziale standard della coppia redox oppure costanti di equilibrio, o cinetiche. In pratica, la voltammetria ciclica ha assunto un ruolo fondamentale nella caratterizzazione e lo studio delle proprietà redox di composti inorganici, organici e nell'analisi di nuovi tipi di materiali elettrodici. Dalle voltammetrie cicliche si ricavano informazioni quantitative sul processo elettrodico ed, in riferimento alla ORR, è possibile trovare il potenziale a cui avviene la riduzione dell'ossigeno.

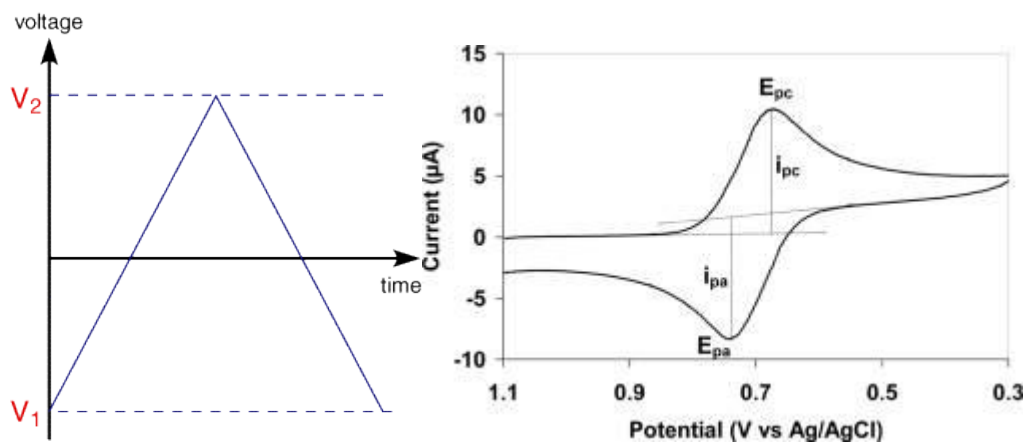


FIGURA 2.07- (a) Forma d'onda del potenziale utilizzata nelle prove CV, (b) esempio di voltammogramma ciclico.

Le correnti anodiche, che secondo la convenzione europea sono positive, descrivono il processo di ossidazione mentre correnti negative descrivono il processo di riduzione. Le scansioni possono essere eseguite con diverse velocità. Normalmente si utilizzano 200 mV s^{-1} , 100 mV s^{-1} , 50 mV s^{-1} , 20 mV s^{-1} e 10 mV s^{-1} . I picchi presenti nelle voltammetrie cicliche aumentano d'intensità con la radice quadrata della velocità di scansione [38].

2.2.3. Preparazione Elettrodi

Il sistema elettrochimico utilizzato è composto da tre elettrodi, un lavorante GC (glassy carbon), un riferimento SCE (Saturated Calomel Electrode) e un contro elettrodo Pt. L'elettrodo lavorante, prima di essere utilizzato per la deposizione, deve essere pulito. La procedura adottata prevede l'utilizzo di carta abrasiva al carburo di silicio a grana 4000 per rimuovere il deposito superficiale precedente e di paste diamantate a diverso diametro 3 μm , 2 μm , 0.25 μm . Dopo ogni trattamento, l'elettrodo è immerso in etanolo e sonicato per 5 minuti in modo da rimuovere i residui della pulizia. La carta abrasiva serve per rendere omogenea la superficie e rimuovere le deformazioni superficiali mentre le paste per effettuare una tiratura più fine.

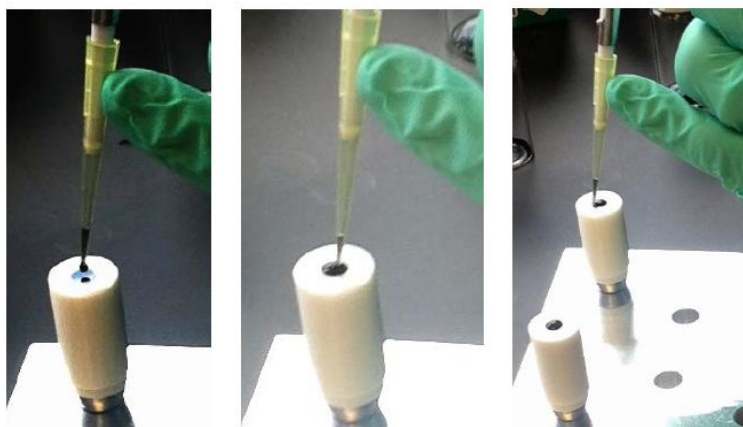


FIGURA 2.08- Preparazione degli elettrodi: drop casting dell'inchiostro.

Sul supporto elettrodo di GC vengono depositati per drop casting 10 μL di inchiostro contenente il catalizzatore da caratterizzare. L'inchiostro è preparato rispettando uno specifico rapporto tra le varie componenti, 1.25 mg di PtY/MC, 1.175 mL di H_2O e 0.075 mL di Nafion (**figura 2.08**). E' utile annotare il contenuto di composto utilizzato in modo da poter determinare il materiale depositato su ogni elettrodo e utilizzarlo poi per normalizzare le analisi elettrochimiche. La deposizione, solitamente, viene fatta la sera precedente alle analisi. Durante la notte il solvente in cui è disperso il materiale evapora portando alla formazione del deposito che deve coprire solamente la parte centrale dell'elettrodo dove si trova il GC. E' possibile ricavare il contenuto di metallo utilizzando la percentuale di metalli ottenuta dalla quantità di sali precursori utilizzati per le sintesi. Bisogna prestare attenzione nel valutare questi dati in quanto durante le sintesi è possibile perdere parte del sale precursore sia per fenomeni di sublimazioni sia per incompleta idrogenazione del composto [39]. La superficie dell'elettrodo se correttamente depositata ed asciugata deve comparire come in **figura 2.09**.

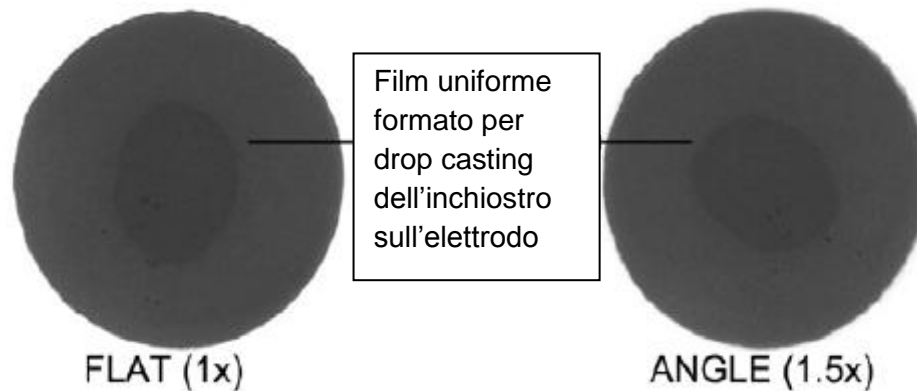


FIGURA 2.09- Qualità del film richiesta per la determinazione quantitativa della reattività dei catalizzatori.

2.2.4. Procedure di misura

Le misure sono condotte utilizzando come elettrolita HClO_4 0.1M. La cella viene lavata con acqua milliQ prima di ogni misura. Una volta fissata la cella viene insufflato gas inerte (Argon), attraverso un gorgogliatore per rimuovere l'aria presente all'interno; dopo 15 minuti è possibile inserire la soluzione elettrolitica. Al termine si lascia il gorgogliamento per altri 15 minuti in modo da rimuovere le tracce di ossigeno presenti all'interno della soluzione. Quando il trattamento è finito, viene azionata una valvola presente sul gorgogliatore che ferma il flusso di gas che arriva all'interno della soluzione e lo dirige al di sopra e si iniziano le misure. Ciò serve a mantenere l'elettrolita saturo di gas inerte che non viene più fatto gorgogliare all'interno della soluzione in quanto potrebbe danneggiare il deposito presente nell'elettrodo e, comunque, agiterebbe la soluzione che deve essere mantenuta invece in condizioni statiche.

Una volta inseriti i tre elettrodi e collegati al potenziostato si eseguono dei cicli a 200 mV s^{-1} per individuare l'intervallo di potenziale da analizzare, una volta individuato, osservando i valori di corrente, si procede con l'attivazione dell'elettrodo e si eseguono 100 cicli ad una velocità di scansione di 500 mV s^{-1} . Rispetto al potenziale che si sceglie di applicare durante il processo di attivazione, si diminuisce leggermente l'intervallo in modo da non rovinare l'elettrodo.

Durante i 100 cicli il materiale elettrodico si attiva, si vede nel grafico come evolve la CV. La parte sinistra nel corso delle voltammetrie si definisce e assume la consueta forma a farfalla. Normalmente dopo il 100° ciclo le voltammetrie sono perfettamente sovrapponibili, indice del fatto che tutto il materiale elettrodico si è attivato.

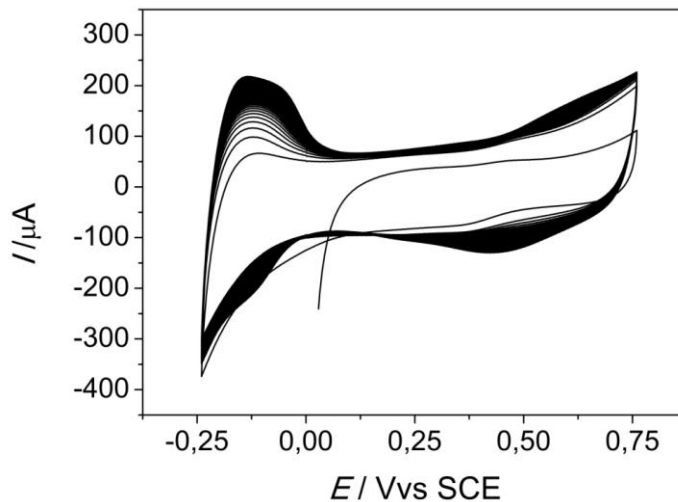


FIGURA 2.10- Cicli di attivazione del catalizzatore.

Normalmente i potenziali applicati nei "bianchi" (in ambiente di gas inerte) sono:

- $E_{\text{iniziale}} = 0 \text{ V vs. SCE}$
- $E_1 = 0.76 \text{ V vs. SCE}$
- $E_2 = -0.275 \text{ V vs. SCE}$
- $E_{\text{finale}} = 0 \text{ V vs. SCE}$

Vengono registrate voltammetrie con diversa velocità di scansione di potenziale, normalmente nel seguente ordine 200 mV s^{-1} , 100 mV s^{-1} , 50 mV s^{-1} , 20 mV s^{-1} , 10 mV s^{-1} e 200 mV s^{-1} (quest'ultima misura serve come confronto con la prima per vedere eventuali modifiche della superficie elettrodica). Come voltammetria ciclica di riferimento si è scelto di utilizzare la velocità di scansione di 50 mV s^{-1} . Terminata questa prima procedura si raccolgono le CV con ossigeno. Per formare un ambiente saturo di O_2 si fa gorgogliare il gas per 30 - 40 min all'interno della soluzione elettrolitica rimuovendo l'elettrodo per evitare danneggiamenti.

Vengono registrati, come nel caso precedente, voltammetrie a diversa velocità, le stesse utilizzate in ambiente saturo di gas inerte. In questo caso i potenziali applicati sono:

- $E_{\text{iniziale}} = 0.76 \text{ V vs. SCE}$
- $E_1 = -0.24 \text{ V vs. SCE}$
- $E_{\text{finale}} = 0.76 \text{ V vs. SCE}$

Le misure servono per vedere il potenziale di ORR ovvero il potenziale al quale avviene la reazione di riduzione dell'ossigeno.

Le misure di LSV sono condotte utilizzando gli RDE, la deposizione su questo tipo di elettrodi viene eseguita come negli altri elettrodi. Nelle misure si analizza il picco di ORR ed è possibile scegliere l'intervallo di potenziale da scansionare, la velocità con cui varia il potenziale e la velocità di rotazione del RDE.

L'elettrodo deve essere attivato eseguendo 100 cicli a 500 mV s^{-1} , utilizzando come tecnica la CV. Nelle misure di voltammetria a scansione lineare (LSV) con RDE si eseguono delle scansioni da un potenziale di 0.7 V vs. SCE fino a 0 V vs. SCE , solitamente si adoperano velocità di scansioni minori del caso precedente ($20, 10$ e 5 mV s^{-1}). Le misure sono registrate sia in ambiente saturo di Argon sia di Ossigeno, la misura fondamentale è registrata a 1600 rpm a 5 mV s^{-1} . Si eseguono diverse misure tenendo fissato l'intervallo di potenziale e la velocità di scansione e andando a variare il numero di giri; partendo da 800 rpm si arriva a 3500 rpm variando la rotazione di 300 unità [38, 40].

2.3 Spettroscopia fotoelettronica di raggi X.

La spettroscopia fotoelettronica di raggi X (XPS) è una tecnica che si basa sull'analisi di fotoelettroni emessi in seguito ad irraggiamento del campione con raggi X, in funzione della loro energia di legame. Dalla spettroscopia XPS è possibile ottenere informazioni quantitative sulla composizione chimica dello strato superficiale dei campioni analizzati fino a circa un nanometro di profondità. Infatti, solamente gli elettroni emessi nei primi strati atomici riescono a raggiungere il rivelatore senza subire eventi di scattering anelastico. L'attenuazione anelastica dell'intensità fotoelettrica decade esponenzialmente, il 95 % del segnale fotoelettrico proviene da uno spessore del campione di massimo 1 nm . La profondità di analisi decresce per angoli di emissione al di fuori della normale, un metodo per aumentare la sensibilità di superficie è di eseguire misure ad angoli di rivelazione radenti; la possibilità di variare la direzione di raccolta del segnale rispetto alla superficie permette di effettuare dei profili di profondità non distruttivi [41].

Il principio su cui si basa l'analisi XPS è l'effetto fotoelettrico (**figura 2.11a**): quando un sistema è colpito da una radiazione elettromagnetica di opportuna energia $h\nu$, c'è una probabilità finita che un fotone sia assorbito e che un certo elettrone sia promosso ad un livello non occupato o che sia emesso come fotoelettrone.

Se l'energia fornita è sufficiente, gli elettroni vengono fotoemessi, cioè riescono ad uscire dalla superficie costituendo una corrente che può essere misurata. L'energia cinetica E_k degli elettroni fotoemessi dipende dal livello da cui sono stati emessi ed è legata alla loro energia di legame BE (*binding energy*, cioè all'energia con cui sono legati al nucleo all'interno degli atomi del materiale) dall'espressione:

$$E_k = h\nu - BE - \phi_w \quad (2.11)$$

dove $h\nu$ è l'energia della luce incidente (h è la costante di Planck e ν la frequenza della luce) mentre ϕ_w è la funzione lavoro del materiale. Nota, quindi, la frequenza della radiazione incidente, dalla misura dell'energia cinetica degli elettroni emessi è possibile calcolare l'energia di legame dell'elettrone fotoemesso.

Le sorgenti a raggi X sono, generalmente, anodi metallici, in genere di Al o Mg, che vengono colpiti da elettroni con la conseguente ionizzazione di un orbitale interno ed il successivo rilassamento radiativo che porta all'emissione di una radiazione situata nel campo dei raggi X.

Per ogni specie atomica, l'energia di legame degli elettroni dei livelli atomici profondi ha valori ben precisi caratteristici di ciascun elemento. Con la tecnica XPS, è possibile, misurando l'energia cinetica degli elettroni e risalendo alla loro energia di legame, individuare la specie chimica degli atomi presenti nel campione. Per fare questo, gli elettroni emessi sono raccolti da un analizzatore di elettroni, uno strumento in grado di misurare l'energia e il numero di elettroni che escono dalla superficie del campione. Gli urti subiti dagli elettroni che poi vengono emessi determinano la sensibilità alla superficie: solo gli elettroni che provengono da atomi vicini alla superficie del campione riescono a uscire dal campione. Gli elettroni rivelati giungono, quindi, da uno strato di atomi che distano al massimo 1 nm dalla superficie.

I livelli di core dal quale vengono emessi gli elettroni sono caratteristici dell'elemento emettitore e ad essi vengono assegnati tutti i picchi di energia di legame superiore ai 20 eV [42].

L'intorno chimico può influenzare lo spettro relativo ad un caratteristico elemento inducendo degli spostamenti dei suoi picchi di qualche eV, noti col nome di chemical shifts; questi ultimi possono essere sfruttati per l'identificazione dello stato chimico di un determinato elemento e l'analisi XPS permette di differenziare l'atomo per lo stato di ossidazione, l'intorno chimico e il reticolo cristallino [43].

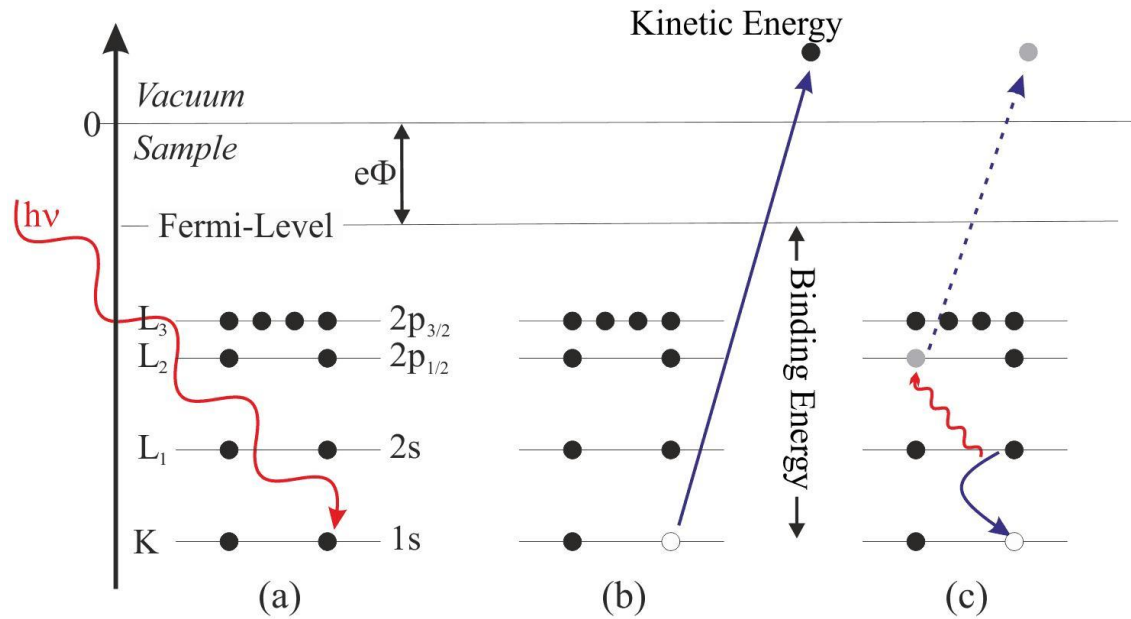


FIGURA 2.11- (a,b) fenomeno di fotoemissione e (c) rilassamento ed emissione Auger.

Dopo la ionizzazione dell'atomo le lacune di core devono dissipare l'energia acquisita da tale fenomeno. Le modalità di rilassamento delle lacune di core sono di tipo radioattivo e di tipo non radioattivo. Nel primo caso un elettrone di un livello energetico superiore va a riempire la lacuna cedendo l'energia in eccesso sotto forma di un fotone di luce, il fenomeno prende il nome di fluorescenza dei raggi X [44].

Nel secondo caso l'eccesso di energia disponibile, dopo che la lacuna è stata occupata dall'elettrone di un livello superiore, può essere trasferita ad un altro elettrone che a sua volta viene emesso. Se l'elettrone secondario emesso appartiene ad un guscio elettronico superiore (numero quantico principale n maggiore) il processo prende il nome di emissione Auger (**figura 2.11c**). La fluorescenza e l'emissione Auger sono fenomeni in competizione tra loro: il primo è favorito per gli atomi con numero atomico $Z > 35$, il secondo prevale per le specie più leggere. Durante gli esperimenti, gli elettroni secondari emessi in seguito al processo Auger vengono raccolti ed analizzati al pari degli elettroni che producono fluorescenza a raggi X; tuttavia possono essere facilmente distinti in quanto le loro energie dipendono unicamente dai livelli elettronici dell'atomo in analisi e non dalla radiazione incidente [43].

La survey, ovvero la scansione XPS, presenta una struttura primaria data dall'emissione di elettroni dai livelli di core e valenza e di elettroni Auger (**figura 2.12**). Normalmente gli spettri XPS prevedono nelle ascisse l'energia di legame (Binding Energy) espressa in elettronvolt (eV) e nelle ordinate l'intensità dei picchi in unità arbitrarie.

Lo spettro XPS presenta un fondo crescente, questo è dovuto agli elettroni che prima di uscire urtano in modo anelastico gli atomi circostanti e perdono parte della loro energia quindi anche il loro orbitale di nascita. Sono distribuiti in modo più o meno uniforme su tutte le energie di legame.

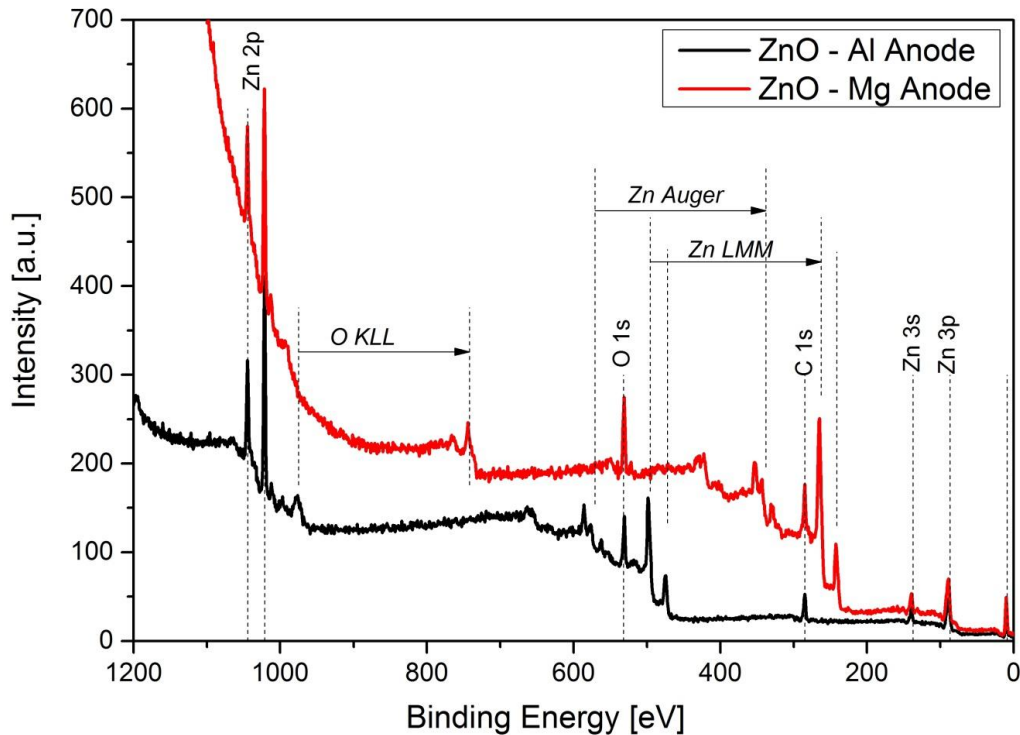


FIGURA 2.12- Esempio di survey per il composto ZnO utilizzando due differenti sorgenti X.

Lo spettro è costituito da diversi picchi ad energie ben precise; ciascuno di essi corrisponde ad uno specifico livello energetico e quindi ad un ben determinato elemento chimico. Dall'area di ciascun picco è possibile risalire alla quantità percentuale di quell' elemento all'interno del materiale. L'area di ciascun picco dipende dalla quantità della specie atomica presente sulla superficie e dalla sezione d'urto. Questa quantità è proporzionale alla probabilità che un fotone incidente riesca ad interagire efficacemente con l'atomo [44].

La concentrazione atomica percentuale della specie i -esima identificata nel campione è data da:

$$C_{i(\%)} = \frac{A_i}{S_i} \left(\sum_j \frac{A_j}{S_j} \right)^{-1} * 100 \quad (2.12)$$

dove A_i rappresenta l'area integrata del picco di fotoemissione previa sottrazione del fondo crescente anelastico e S_i è il fattore di sensibilità della specie i -esima.

Esistono delle interazioni tra l'elettrone emesso e la nube elettronica dello ione formatosi che comportano la promozione di un elettrone di valenza ad uno stato eccitato legato (shake up), se il livello finale appartiene al continuo non legato sopra al livello di vuoto si parla di shake off; spesso questi fenomeni vengono indicati come "interazione di configurazione nello stato finale".

Quando si hanno campioni metallici, la distribuzione continua di livelli energetici disponibili per eventi di shake up al di sopra del livello di Fermi produce, ad ogni picco principale, una coda caratteristica verso le energie di legame superiori conferendo ai segnali la loro tipica forma asimmetrica [42,45].

Le misure XPS sono state effettuate in una camera UHV (Ultra High Vacuum) che possiede una pressione base di $5 \cdot 10^{-10}$ mbar, equipaggiata con una sorgente a raggi X non monocromatica a doppio anodo (Omicron DAR-400), un analizzatore di elettroni emisferico (Omicron EA-125), un gruppo di rivelatori a 5 canali e un manipolatore che permette di modificare l'angolo di incidenza da 10° a 90° . Il diametro dell'area analizzata è di 3 mm.

Il campione viene preparato andando a depositare, su una lastrina di rame, una soluzione di PtY|MC e acqua. Lo spot che si vuole ottenere per una analisi ottimale deve possedere un diametro di circa 7 mm. Normalmente si effettuano due depositi di $80 \mu\text{L}$ l'uno. Bisogna prestare molta attenzione sia per la fragilità del campione che potrebbe rompersi per urti accidentali sia per forze elettrostatiche.

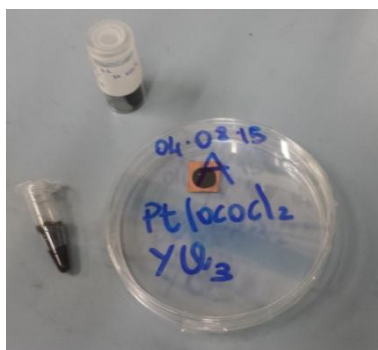


FIGURA 2.13- Campione XPS, da notare la lastra di rame con il deposito.

2.4. Analisi TEM

Il microscopio elettronico a trasmissione (TEM) utilizza come radiazione un fascio di elettroni accelerato e focalizzato attraverso un sistema di lenti elettromagnetiche. Un catodo di tungsteno emette elettroni per effetto termoionico; gli elettroni sono accelerati dall'anodo e collimati dal cilindro di Wehnelt all'anodo. Il fascio di elettroni divergente è focalizzato esattamente sul campione da una coppia di lenti condensatrici. Il fascio che incide sul campione arriva ad avere un diametro di 3-5 μm .

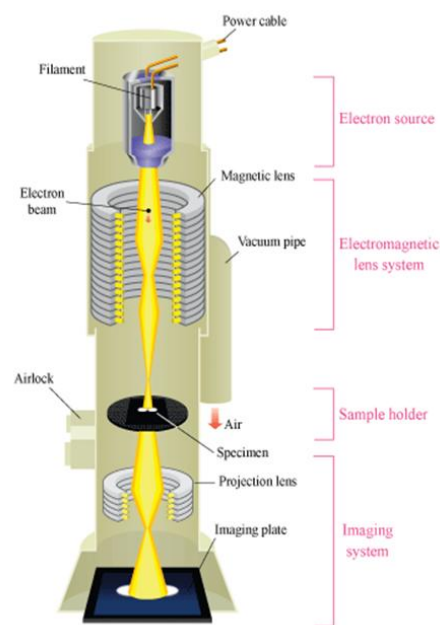


FIGURA 2.14- Disegno schematico di un microscopio a trasmissione elettronica.

Il numero di elettroni che colpisce lo schermo dipende da:

- Scattering elastico
- Scattering anelastico
- Diffrazione
- Assorbimento
- Rumore elettrico

La formazione dell'immagine nel microscopio elettronico a trasmissione dipende dalla dispersione degli elettroni prodotta dalle diverse parti del campione. Se non ci fosse nessun campione il raggio emesso illuminerebbe in maniera uniforme lo schermo, quando un campione viene inserito sul percorso del fascio elettronico una percentuale di elettroni colpisce gli atomi del campione e viene deviato di un certo angolo e non partecipa alla formazione dell'immagine.

L'immagine formata dal fascio diretto è detta in campo chiaro mentre quella formata da un fascio rifratto è detta in campo scuro. La diffrazione di Bragg in sé non produce un'immagine ma gioca un ruolo fondamentale nel contrasto dell'immagine cioè nel determinare l'intensità locale dell'immagine perché riduce l'intensità del fascio primario nelle zone che sono orientate in modo corretto per avere diffrazione. Questo tipo di contrasto è chiamato "contrasto di diffrazione", poiché il contrasto dipende dall'angolo con cui il fascio incide sul campione, il portacampioni del TEM permette di ruotare il campione per selezionare le diffrazioni e quindi evidenziare i particolari che interessano [46, 47].

Per le analisi TEM è stato adoperato un FEI Tecnai G12 e si è operato a 100 kV. Dalle immagini TEM è possibile vedere lo stato/forma delle nanoparticelle (NPs) se si presentano sotto forma di sfere oppure come aggregati disomogenei.

2.5. Altre Strumentazioni e reagenti

La fornace tubolare utilizzata per la sintesi è Carbolite MTF 10/25/130, per la regolazione del flusso si sono utilizzati dei Mass Flow Controller Broukhorst High-Tech El-Frow® Select; come fonte di idrogeno una bombola e un generatore di H₂, Claind HG 2400.



FIGURA 2.15- Sulla sinistra la fornace tubolare Carbolite utilizzata per la sintesi.

Per le analisi termogravimetriche (TGA) si è usato un TGA Q5000IR della TA Instruments, tutte le misure sono state condotte da una temperatura di 100 °C a 700 °C o 1000 °C (a seconda del tipo di campione) in un ambiente di azoto. Le analisi TGA sono state condotte utilizzando lo strumento presente nel laboratorio del prof. Enzo Menna dal Dr. Nicola Vicentini.

I reagenti comuni impiegati nei vari esperimenti sono:

TABELLA 2.1: Reagenti comuni utilizzati

Nome	Formula	Marca	CAS	MM	Purezza
Etanolo	CH ₃ CH ₂ OH	Aldrich	67-17-5	46.07	>99.8
Acetone	CH ₃ C(O)CH ₃	Aldrich	67-64-1	58.08	>99.5
Acido cloridrico	HCl	Aldrich	7647-01-0	36.46	>37
Acido nitrico	HNO ₃	Aldrich	7697-37-2	63.01	>65
Nafion		Aldrich	31175-20-9		
Acido Perclorico	HClO ₄	Aldrich	7601-90-3	100.46	67-72

Etanolo ed acetone di grado almeno HPLC sono utilizzati per la pulizia della vetreria standard e degli elettrodi, l'acido cloridrico e nitrico servono per eliminare eventuali impurezze organiche e tracce di metallo presenti nella vetreria che possono interferire con le analisi. Il Nafion viene utilizzato come binder per la soluzione di inchiostro da depositare sugli elettrodi, l'acido perclorico in soluzione diluita come elettrolita.

I reagenti adottati nelle varie sintesi sono:

TABELLA 2.2: Reagenti utilizzati per sintetizzare la lega Pt₃Y

Nome	Formula	Marca	CAS	MM g mol ⁻¹	Purezza %
Platino(II)dicloro difenantrolina	PtCl ₂ (phen) ₂	Aldrich	13965-31-6	422.17	96
Platino(II) acetilacetato	Pt(acac) ₂	Aldrich	15170-57-7	202.48	98
Platino dicloruro	PtCl ₂	Aldrich	10025-65-7	265.98	99.9
Potassio esacloroplatinato	K ₂ PtCl ₆	Aldrich	16921-30-5	485.99	98
Ittrio(III) nitrato esaidrato	Y(NO ₃) ₃	Alfa Aesar	13494-98-9	383.01	99.9
Ittrio(III)acetilacetato drato	Y(acac) ₃	Aldrich	207801-29-4	384.23	99.95
Ittrio(III) acetato	Y(ac) ₃	Aldrich	304675-69-2	266.04	99.9
Ittrio(III) cloruro	YCl ₃	Alfa Aesar	103671-92-9	195.26	99.9
Carbonio mesoporoso	MC	Aldrich	1333-86-4	12.001	

Capitolo 3: Sintesi dei catalizzatori

L'attività catalitica dipende molto dalla struttura delle NPs di metallo, dalla loro dimensione, forma, distribuzione. Le dimensioni delle NPs influenzano direttamente l'area superficiale, più piccole sono più l'area superficiale risulta elevata. Nel caso di leghe PtM, l'incremento delle dimensioni delle NPs porta ad una diminuzione dell'attività catalitica, il platino tende a segregarsi sul primo strato superficiale originando degli effetti di compressione sulla struttura che influenzano la reattività del composto e normalmente dipende dal tipo di metallo con cui il platino si lega. Il diametro medio delle NPs varia tra 1 e 5 nm. In relazione alle dimensioni delle NPs, un altro parametro molto importante è la distribuzione dimensionale nelle sintesi; il controllo dimensionale, ovvero la crescita uniforme delle NPs è difficile. Dato che l'attività catalitica è influenzata dalle dimensioni, è importante valutare se le NPs presenti hanno diametri molto vicini tra loro oppure se hanno varie grandezze [48]. Un altro parametro di interesse è la distribuzione delle particelle all'interno del campione, se queste sono superficiali o sono segregate all'interno delle porosità del supporto carbonioso, in quanto l'attività catalitica dipende dalle NPs superficiali. Le dimensioni e la loro distribuzione sono enormemente influenzate dal tipo di trattamento termico che si esegue. Per valutare questi fenomeni si ricorre ad analisi TEM. Le immagini TEM sono state elaborate utilizzando il software ImageJ che consente di impostare la scala con cui è stata raccolta l'immagine e di calcolare il diametro di tutte le particelle presenti, in tale modo è possibile mettere in relazione un intervallo di grandezze con il numero di NPs che hanno un diametro che si posiziona in quell'intervallo. Si ottiene così la distribuzione dimensionale delle NPs, che può essere simmetrica (Gaussiana o Lorentziana) oppure asimmetrica, il cui centro fornisce il diametro medio delle NPs. Se questa distribuzione risulta stretta vuol dire che le particelle sono cresciute in modo uniforme mentre se la distribuzione è allargata significa che il controllo della crescita delle NPs è scarso [49].

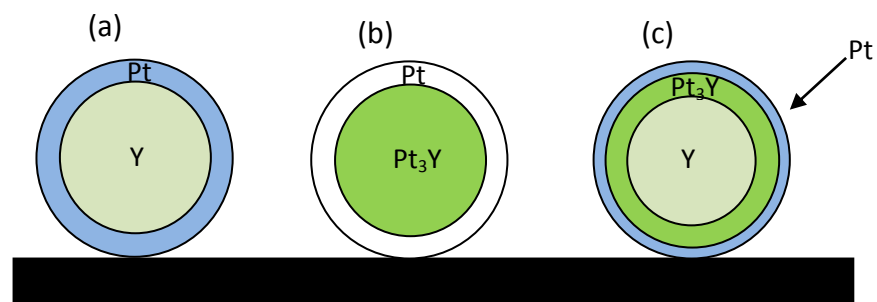


FIGURA 3.01 - Tipologia di nanoparticelle *core-shell*.

Dal punto di vista teorico sarebbe ottimale avere delle NPs con struttura *core-shell* (figura 3.01a) ovvero *core* di Y e *shell* di Pt, perché permetterebbe di indurre un effetto geometrico e quindi una variazione della distanza $Pt - Pt$, che nello specifico è una riduzione del legame metallo-metallo. In questa struttura l'ittrio verrebbe segregato all'interno della NP con il Pt che funge da protezione all'ulteriore ossidazione dell'ittrio stesso. Tuttavia, la formazione di questo tipo di struttura non è scontata, inoltre può essere alterata in quanto sono presenti gli ossidi dei relativi metalli che si posizionano tra gli strati di Pt.

Esistono anche altri tipi di particelle *core-shell*. Il tipo (b) possiede un *core* formato da Pt_3Y e uno *shell* di Pt, la differenza con la configurazione di tipo (a) consiste nel fatto che alcuni atomi di Pt sono stati sostituiti da atomo di Y; questo scambio porta ad una contrazione del reticolo cristallino e ad una variazione della distanza di legame $Pt - Pt$ (effetto geometrico). Una configurazione particolare è la tipo (c) in cui si trovano due *shell*, il più interno denominato *shell 1* e il più esterno *shell 2*. Il *core* in questo caso è costituito da Y, lo *shell 1* da Pt_3Y e lo *shell* più esterno da Pt. Queste tre configurazioni sono ideali in quanto prevedono una distribuzione ordinata e uniforme delle componenti metalliche. Queste strutture si formano dalla crescita *layer by layer* del metallo, sia Pt che Y. Le forze di interazione metallo di *core* - metallo di *shell* sono più forti delle interazioni $Pt - Pt$, in tal modo il metallo di *shell* tende ad interagire con il metallo di *core* e non con se stesso. Le particelle *core shell* possono essere anche non uniformi, in questo caso hanno uno *shell* definito di Y o Pt_3Y e uno *shell* non uniforme e definito di Pt. Un ulteriore tipo di configurazione prevede che sia il *core* che lo *shell* non siano definiti ma si presentino sotto forma di aggregati con la possibilità di trovare atomi di *core* nello *shell* e viceversa. Questa struttura è originata da una crescita disomogenea, le interazioni metallo *core* - metallo *shell* sono paragonabili alle interazioni metallo *shell* - metallo *shell*, e quindi non si formano canali di crescita preferenziali [50].

Il problema associato alla formazione della lega Pt_3Y è che l'ossido di ittrio presenta una maggiore stabilità rispetto allo stato metallico, questo comporta l'impossibilità di preparare la lega con i classici metodi di impregnazione e riduzione in ambiente acquoso ma servono condizioni estremamente controllate in assenza di ossigeno e di H_2O , condizioni facilmente ottenibili in UHV ma difficoltose per sintesi in batch con prospettive di scale up. Sperimentalmente per evitare la presenza di umidità si sono utilizzate delle zeoliti con lo scopo di assorbire l'eventuale acqua presente in tracce nel flusso di gas. Resta comunque il problema dell'acqua di cristallizzazione rilasciata dai precursori metallici. In aggiunta, per migliorare la tenuta del sistema di sintesi ed impedire che ossigeno ed umidità vengano richiamate nel tubo di sintesi, si utilizzano delle flange a tenuta con o-ring di Viton.

L'ittrio si può presentare sotto diverse forme cristallografiche: α -Y, β -Y, α -Y₂O₃, β -Y₂O₃, Y-O liquido e Y gas. Gli ossidi di ittrio sono le forme più stabili. Come si vede dal diagramma di fase, per ottenere la forma metallica è necessario lavorare a temperature elevate, da circa 800 K fino a 1800 K, tuttavia il contenuto di ossigeno all'interno del sistema deve essere molto basso per evitare la formazione dell'ossido di ittrio. Da notare che Swamy et al. hanno adottato temperature di lavoro di circa 900 K; in questa condizione, per formare la specie metallica, la frazione molare di ossigeno del sistema deve essere minore di 0.02. Questo dato spiega il lavoro e la cura usata per evitare che entrino all'interno della fornace umidità ed ossigeno durante le sintesi. Infatti, se durante le sintesi si formasse Y₂O₃, sarebbe impossibile ridurla a Y(0) data la sua maggiore stabilità termodinamica [51].

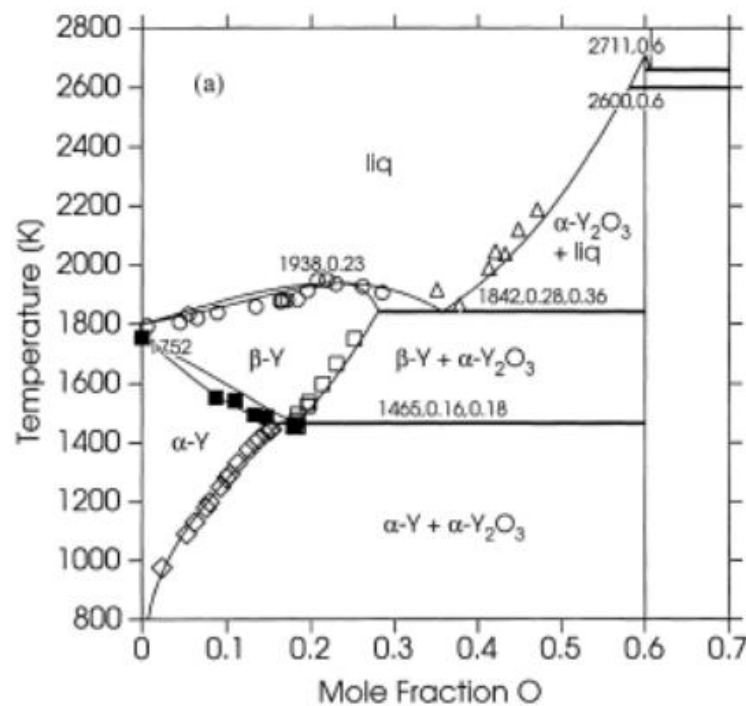


FIGURA 3.02- Diagramma di fase dell'ittrio ossido.

Le prove di sintesi dei catalizzatori PtY sono state effettuate per riduzione, ad alta temperatura sotto flusso di H₂, di precursori metallici in forma solida su di un supporto carbonioso mesoporoso commerciale (MC). I precursori dei metalli, Pt ed Y, sono stati mescolati in quantità opportune in modo da ottenere il rapporto stechiometrico Pt:Y = 3:1.

La preparazione del campione prevede un trattamento di omogeneizzazione/dispersione in cui una soluzione/sospensione dei precursori metallici in acetone e di MC viene sonicata per 60 min (**figura 3.03a**). Una volta terminato il trattamento con ultrasuoni, il solvente organico viene eliminato in stufa a 80 °C per 3-4 h. Il composto finale deve essere asciutto e secco.

Man mano che il solvente evapora parte del composto si deposita, si attacca e si secca sulle pareti del portacampione. Il miscuglio viene quindi recuperato dalle pareti della fiala di omogeneizzazione e si ottiene una polvere in cui i sali di ittrio e platino sono ben dispersi all'interno del supporto carbonioso (**figura 3.03b**).



FIGURA 3.03 - (a) Fiala di omogeneizzazione, (b) navetta in quarzo per il trattamento termico.

La riduzione è eseguita in una fornace tubolare; il campione (circa 100 mg) viene caricato in una navetta di quarzo e inserito all'interno del tubo. Prima di ogni sintesi la navetta di quarzo è lavata con acqua acidula (sol. acq. HCl 5%) per eliminare eventuali residui metallici rimasti dalla sintesi precedente poi con abbondante acqua bidistillata per rimuovere i cloruri del lavaggio precedente, che possono essere facilmente assorbiti dal platino, e infine con acetone per togliere l'acqua. Il tubo in quarzo è lavato con acqua regia in modo da togliere i metalli o eventuali residui carboniosi che si depositano durante le sintesi (es. sublimazione dei complessi di platino).

Il trattamento termico di riduzione prevede:

- un periodo iniziale di 1 h dove si fa fluire all'interno del tubo azoto per creare un ambiente inerte (il flusso viene tenuto a 30 mL min^{-1});
- il secondo step è un periodo di pretrattamento termico a bassa temperatura (sia con argon che con idrogeno) per eliminare l'eventuale acqua assorbita che potrebbe compromettere la riuscita ottimale della sintesi ($100 \text{ °C } 23 \text{ mL min}^{-1}$ per N_2 e 2 mL min^{-1} per H_2);
- nel terzo passaggio la temperatura viene alzata a quella di lavoro (ad esempio 300 °C e 600 °C) per un tempo fissato (tra 2 e 6 h) e vengono impostati i flussi di gas di lavoro. In questo periodo avviene il processo di riduzione del composto che, come vedremo in opportune condizioni, porta alla formazione della lega Pt_3Y .

L'eliminazione di composti ossidanti come l'acqua o aria è importante in quanto potrebbero andare a reagire portando alla formazione di ossidi di platino e, a maggior ragione, di ittrio. L'ultimo passaggio è il raffreddamento del sistema: il flusso di idrogeno viene azzerato e quello di azoto viene innalzato a 30 mL min^{-1} e tenuto costante fino al raggiungimento della temperatura ambiente, raggiunto tale temperatura è possibile rimuovere il campione dalla fornace.

Per avere un sistema isolato nella fornace si sono fabbricate due flange che permettono una chiusura ermetica del tubo evitando spiacevoli inconvenienti come l'entrata di umidità o ossigeno. In aggiunta, per avere la sicurezza che non ci siano impurezze gassose esterne, sono state inserite delle zeoliti sia all'interno del tubo d'ingresso dei gas sia all'interno della fornace. Le zeoliti dopo ogni trattamento sono state purificate trattandole in stufa $180 - 200 \text{ °C}$ per 3 h.

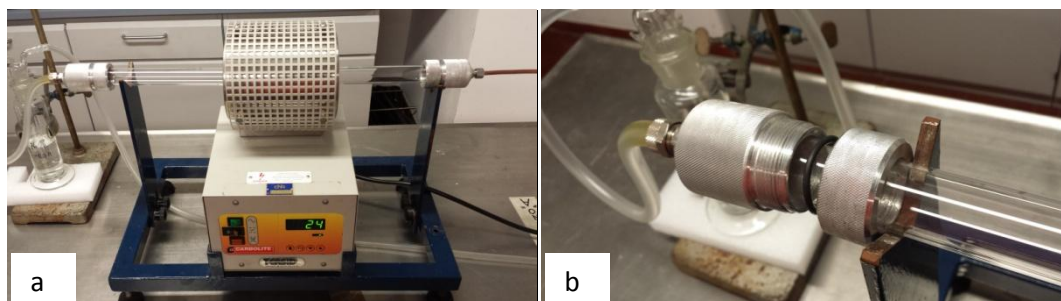


FIGURA 3.04 - (a) Sistema di riduzione termica in flusso di H_2 , (b) particolare della flangia.

Le varie sintesi sono state condotte variando un parametro alla volta in modo da riuscire ad attribuirne gli effetti. Sono state eseguite diverse prove, andando a diversificare le variabili del processo di riduzione, allo scopo di aumentare la percentuale di lega presente e di ottenere nanoparticelle (NPs) ben disperse sul supporto carbonioso e di dimensioni adatte per la catalisi (2-8 nm). La massa dei precursori è stata scelta per il rapporto stechiometrico Pt:Y 5:1 e 3:1 e per ottenere una concentrazione teorica di metallo all'interno del composto di circa il 30%. Le variabili di sintesi su cui è stato possibile operare sono state:

- Natura dei precursori di Pt e di Y
- Rapporto stechiometrico tra i sali di Pt e di Y
- Tempo di sintesi
- Temperatura di Sintesi
- Flusso di Idrogeno

3.1. Effetto della temperatura di sintesi

Le prime preparative sono iniziate utilizzando delle condizioni di sintesi riportate in letteratura per la sintesi della lega PdY [53]. Il primo tentativo di sintesi è stato effettuato a 250 °C utilizzando $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ e $PtCl_2$ come sali precursori, un flusso di H_2/N_2 pari a 2/23 mL/min e un tempo di 5 h. Il rapporto molare Pt/Y è stato inizialmente scelto come 3:1. Dalle immagini TEM dei campioni analizzati, le NPs hanno una forma simile a sfere. La morfologia del campione è rilevante perché la reazione ORR prevede l'adsorbimento superficiale di O_2 . Si osserva una discreta distribuzione delle NPs sul supporto carbonioso anche se, in alcuni casi, è possibile osservare la formazione di aggregati o di zone vuote ed altre densamente popolate.

Dall'analisi della distribuzione dimensionale si può osservare come la dimensione media delle NPs tenda ad aumentare all'aumentare della temperatura (**Figura 3.5**) anche se non c'è un trend ben preciso. Infatti, per temperature di 400-500 °C si osservano NPs più grandi che a 600 °C e 750 °C, mentre risultano essere più piccole di quelle a 900 °C. Ciò può essere giustificato in base alla temperatura di sublimazione del $PtCl_2$ che risulta essere pari a 560 °C. Sotto tale temperatura è plausibile aspettarsi una minore diffusione dei reagenti e quindi una maggiore facilità a formare aggregati. Invece, sopra la temperatura di sublimazione i reagenti migliorano la loro dispersione sul supporto carbonioso. Le dimensioni medie variano da circa 1.5 a 5 nm con l'evidente presenza di grandi cristalli di diverse decine di nm, soprattutto per le temperature più elevate (**figura 3.05 - e,f**). La sintesi effettuata a 600 °C si dimostra essere quella con una più stretta distribuzione dimensionale e con limitata presenza di cristalliti di grande dimensione anche se le NPs risultano essere decisamente piccole, intorno ai 2 nm.

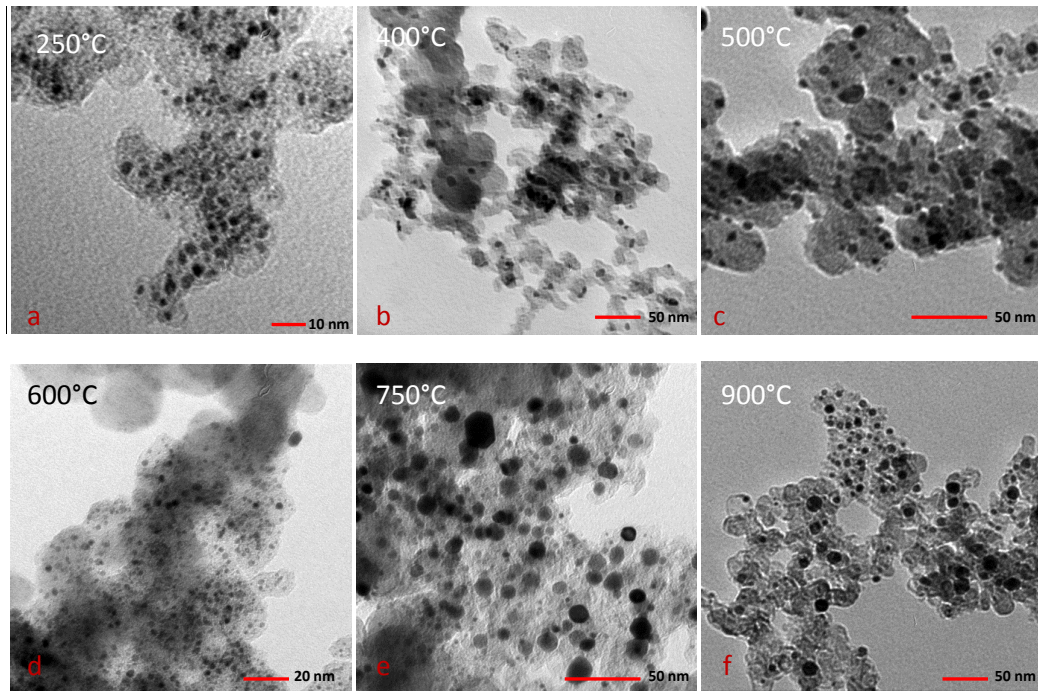


FIGURA 3.05 - (a-f) Immagini TEM di NPs di PtY ottenute a diverse temperature.

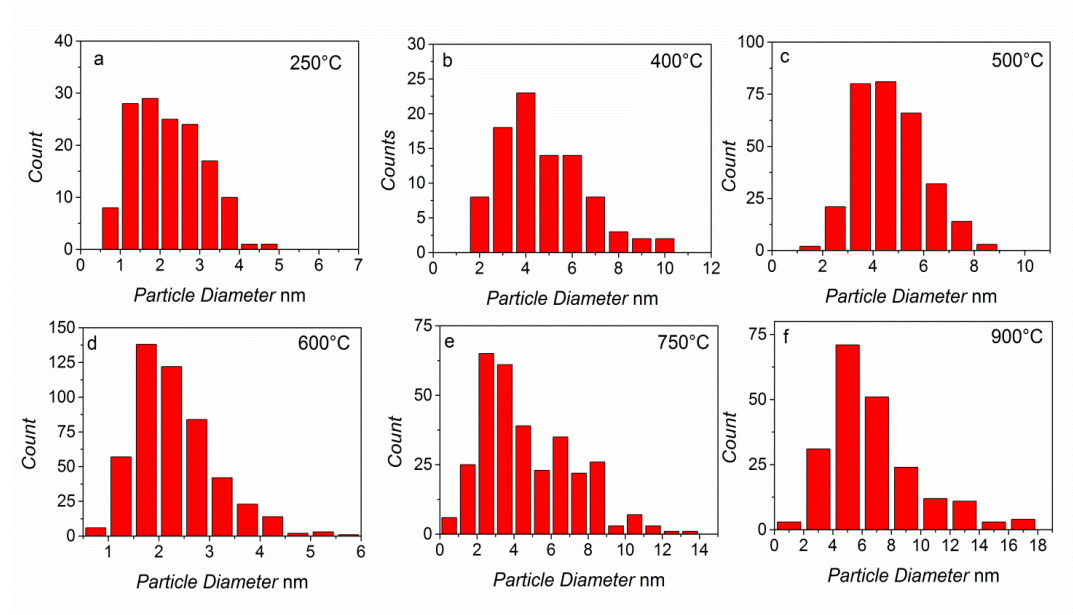


FIGURA 3.06- (a-f) Distribuzione dimensionale di NPs di PtY ottenute a diverse temperature.

Nei campioni in esame, le componenti principali sono il platino e l'ittrio. La reattività di qualsiasi metallo varia quando si forma una lega in quanto il secondo metallo dona densità elettronica al metallo principale. Considerando il platino, questo forma facilmente leghe con metalli di transizione 3d. Le misure XPS hanno dimostrato che per i campioni ottenuti a diverse temperature, l'ittrio è presente sempre nella forma ossidata Y_2O_3 . Infatti, si può osservare come ci sia un netto chemical shift del segnale Y 3d a valori di energia di legame più elevati compatibili, appunto, con la presenza di Y_2O_3 . Inoltre, è stato visto che un aumento della temperatura di sintesi porta a una diminuzione dell'intensità del segnale dell'ittrio (**figura 3.07a**). I decrementi del segnale Y 3d, con l'aumentare della temperatura di sintesi, possono essere dovuti alla facile diffusione di nanoparticelle, per le temperature elevate, all'interno dei pori e quindi ad una loro minore presenza sulla superficie del supporto carbonioso. Quindi, se le NPs sono all'interno dei pori, la tecnica XPS non è in grado di rilevarle in maniera efficace.

Per il picco del Pt 4f sono stati osservati tre diversi stati di ossidazione: Pt^0 , Pt^{2+} e Pt^{4+} , dove Pt^0 rappresenta la componente maggioritaria in tutti i campioni (circa 65-71%) (**figura 3.07b**). La notevole quantità di Pt in forma ossidata può essere giustificata dalla presenza di un sottile strato di ossido di Pt. Un aumento della temperatura di sintesi causa una diminuzione della quantità di Pt ossidato e questo è in corrispondenza con la diminuzione dell'ittrio sulla superficie del catalizzatore.

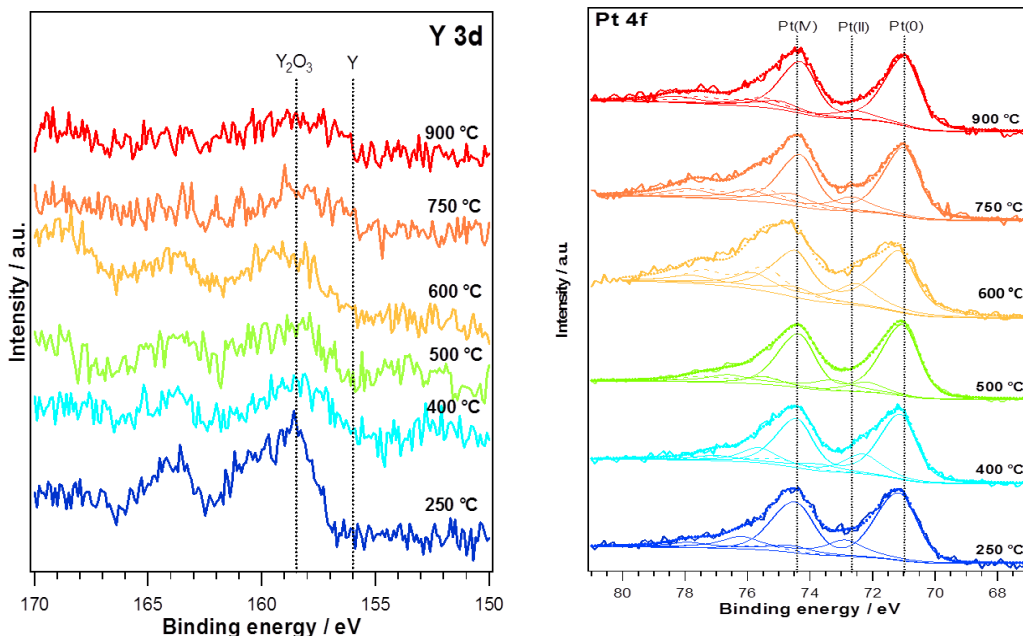


FIGURA 3.07- Misure XPS ad alta risoluzione del picco (a) Y 3d e (b) Pt 4f dei composti sintetizzati a diversa temperatura.

Sugli stessi campioni sono state effettuate anche misure ICP-MS per valutare il rapporto Pt/Y e il contenuto assoluto di Pt nei campioni. La digestione dei campioni e il recupero degli elementi si sono dimostrate particolarmente difficoltose e poco attendibili, per cui i dati del contenuto di Pt ed Y sono poco accurati, mentre il rapporto tra i due metalli riscontrato dalle misure ICP-MS può essere utilizzato come dato indicativo, ma poco rispondente alla realtà. I dati vengono riassunti in **tabella 3.01**; si può osservare come i rapporti Pt/Y sperimentali rispecchino abbastanza coerentemente quelli teorici soprattutto per le temperature più elevate. È probabile che a temperature più basse non si ottenga una completa riduzione dei sali precursori e risulti anche meno efficace il processo di digestione e recupero.

TABELLA 3.01-Dati riassuntivi delle misure ICP-MS.

campione	wt% Pt_{teorico}	wt% Y_{teorico}	(Pt / Y)_{teorico}	(Pt / Y)_{ICP-MS}
PtYMC@250°C	27.9	0.76		24±4
PtYMC@400°C	27.9	0.76		29±3
PtYMC@500°C	27.9	0.76	37	38±3
PtYMC@600°C	27.9	0.76		37±3
PtYMC@750°C	27.9	0.76		36±3
PtYMC@900°C	27.9	0.76		38±3

3.2. Effetto del precursore di Platino.

Sono stati utilizzati 4 differenti sali di Pt per poter verificare la formazione della lega PtY e di NPs di ottimale distribuzione e dimensione. In particolare i sali utilizzati sono PtCl₂, K₂PtCl₆, Pt(acac)₂ e Pt(phen)₂Cl₂. La scelta di cambiare il tipo di sale di platino precursore è stata dettata dalla necessità di avere un sale maggiormente solubile e quindi di aumentarne la dispersione all'interno dei pori del supporto carbonioso, senza avere sostanziali perdite di materiale che, non venendo solubilizzato, rimane aderente alle pareti delle provette di omogeneizzazione. Sussiste un ulteriore problema legato alla temperatura di sublimazione di Pt(acac)₂ e Pt(phen)₂Cl₂, che, se da un lato migliora la dispersione delle NPs e ne permette di controllare meglio la dimensione, dall'altro comporta una perdita di contenuto in metallo del catalizzatore. Questo è evidente dalla formazione di un velo grigiastro metallico sulla navetta in quarzo di sintesi e sul tubo sopra la navetta.

L'effetto della natura del sale di platino è ben visibile dalle immagini TEM riportate in **figura 3.08**. In questo caso è stata impostata una temperatura di 600 °C utilizzando $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ come sale precursore di ittrio, un flusso di H_2/N_2 pari a 2/23 mL/min e un tempo di 3 h.

Il rapporto molare Pt/Y è stato scelto come 3/1. Ciò che si osserva è:

- Utilizzando il $PtCl_2$ si ottengono NPs ben disperse con la sporadica presenza di aggregati e cristalliti di grandi dimensioni, come osservato in precedenza;
- Utilizzando il K_2PtCl_6 , si ottengono cristalli grandi dell'ordine delle decine di nm, aggregati e con pessima distribuzione sul supporto;
- Utilizzando il $Pt(acac)_2$ si ottengono NPs ben disperse, con la rara presenza di cristalliti di dimensioni più elevate;
- Utilizzando il $Pt(Phen)_2Cl_2$ si ottengono NPs ben disperse con l'assoluta assenza di aggregati e cristalliti di grandi dimensioni.

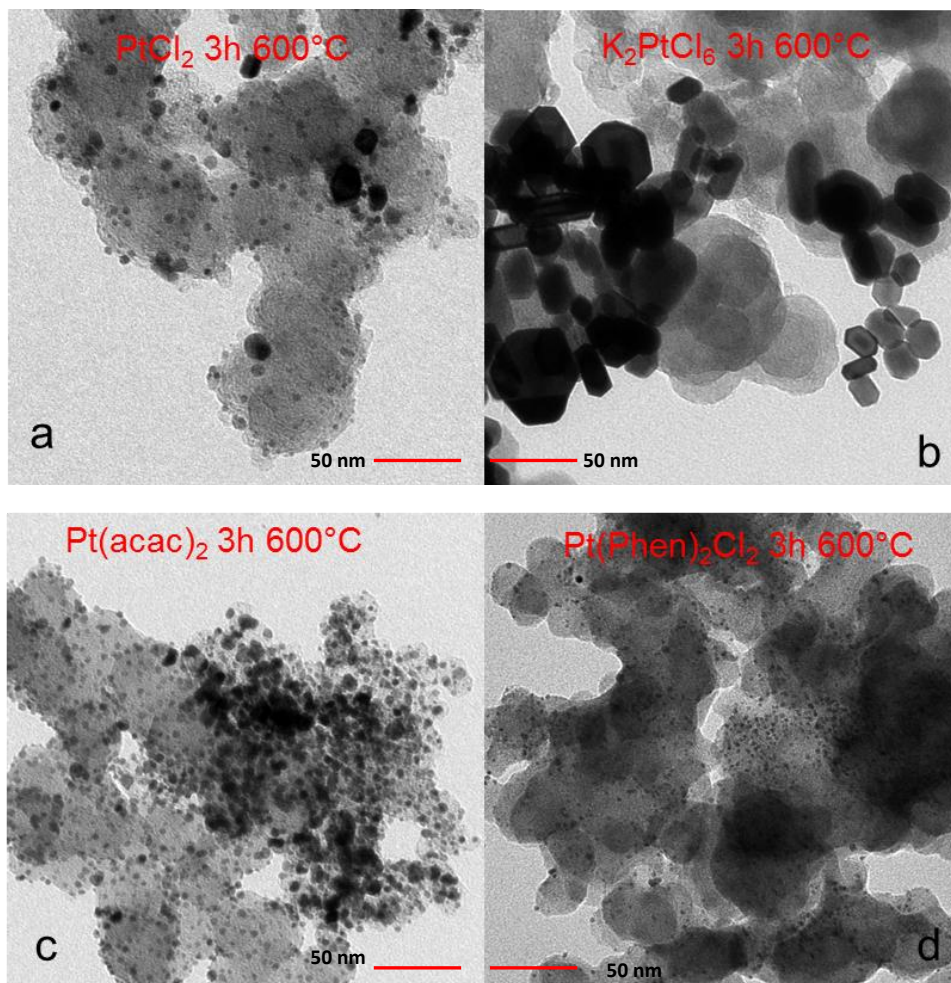


FIGURA 3.08- Immagini TEM di NPs di PtY ottenute a diverse temperature partendo da $Pt(acac)_2$.

E' chiaro che con l'utilizzo di sali precursori aventi leganti organici è possibile ottenere una migliore dispersione delle NPs ed una più stretta distribuzione dimensionale. Visti gli ottimi risultati, si è deciso di valutare l'effetto della temperatura di sintesi per il solo caso del $\text{Pt}(\text{acac})_2$. Le immagini TEM sono riassunte in **figura 3.09**, si osserva chiaramente che per temperature inferiori ai $600\text{ }^\circ\text{C}$ si ottengono NPs piccole e ben disperse, l'effetto della temperatura è determinante per valori più elevati di $600\text{ }^\circ\text{C}$ in quanto si ottengono NPs di dimensioni maggiori e addirittura a $900\text{ }^\circ\text{C}$ cristalli di notevole dimensione (**figura 3.09d**). Il catalizzatore sintetizzato a $600\text{ }^\circ\text{C}$ presenta un diametro medio di 2.08 nm mentre per quello sintetizzato a $650\text{ }^\circ\text{C}$ il diametro risulta maggiore, 2.68 nm . In entrambi i casi la distribuzione dimensionale delle NPs è molto stretta, la maggior parte delle particelle metalliche ha un diametro corrispondente al centro della distribuzione.

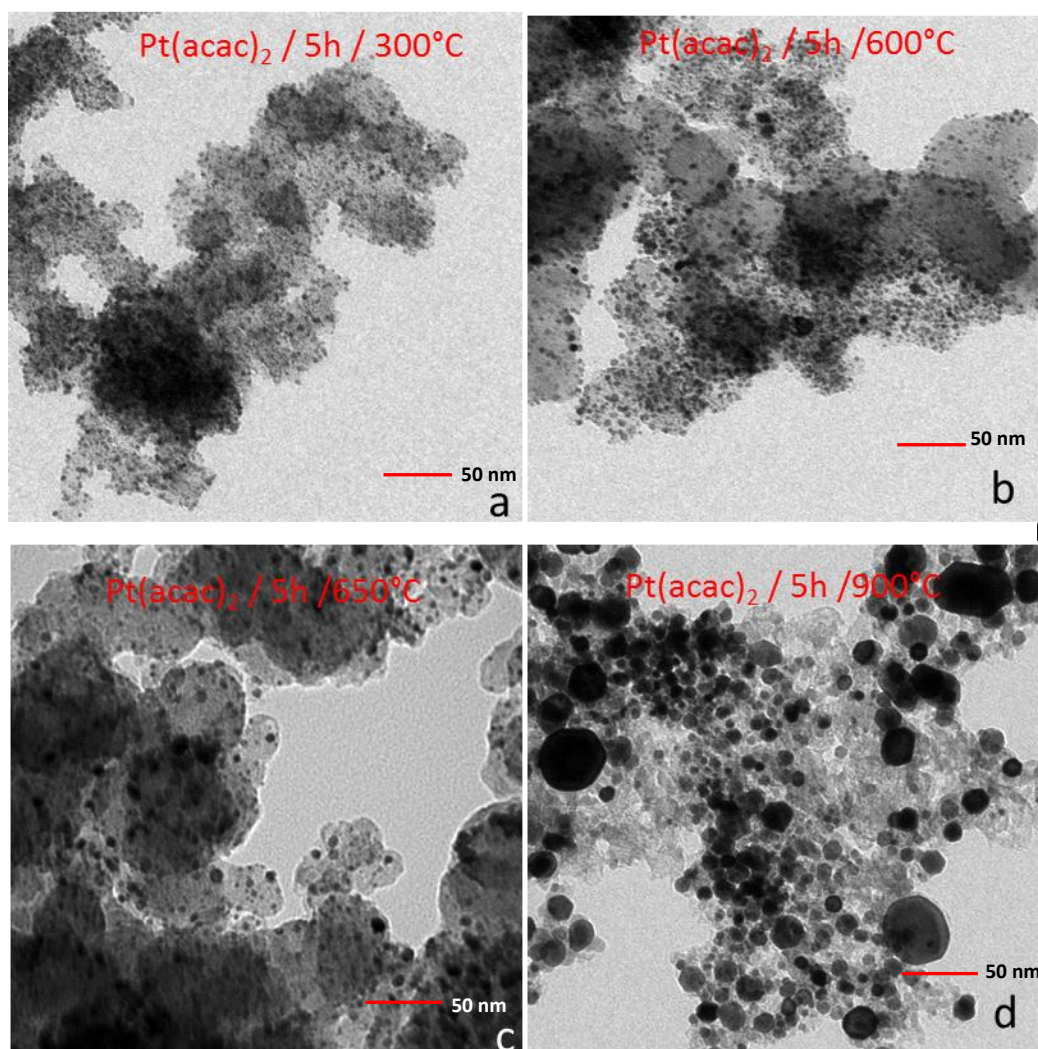


FIGURA 3.09- Immagini TEM di NPs di PtY ottenute a diverse temperature partendo da $\text{Pt}(\text{acac})_2$.

In **figura 3.10a** vengono riportati i picchi XPS del Pt 4f nel caso di tre differenti precursori utilizzati, $\text{Pt}(\text{acac})_2$, K_2PtCl_6 ed il PtCl_2 e anche due differenti tempi di sintesi mentre il caso del $\text{Pt}(\text{Phen})_2\text{Cl}_2$ verrà trattato a parte. Le misure XPS mettono in luce come il segnale del Pt 4f sia ben definito nella componente metallica soprattutto per i campioni sintetizzati a partire da $\text{Pt}(\text{acac})_2$ e PtCl_2 per 5 h di sintesi. Ciò è dovuto al fatto che per PtCl_2 e K_2PtCl_6 sono necessari tempi superiori per ottenere una migliore conversione a Pt metallico, è evidente se si osservano i campioni ottenuti a partire da PtCl_2 trattati per 3 e 5 h, rispettivamente (**figura 3.5a**). Nella **figura 3.10a**, dove si mostra l'estratto della survey riferita al Pt, si possono vedere 4 segnali. Il primo, posizionato alle binding energy più grandi, è il segnale del supporto di rame, in rosso il segnale riferito al platino metallico, i picchi in azzurro chiaro e in verde si riferiscono agli ossidi di platino, PtO e PtO_2 . Da notare l'asimmetria del picco *shake up* causata dalla distribuzione continua dei livelli energetici al di sopra del livello di Fermi. In aggiunta quando viene utilizzato $\text{Pt}(\text{acac})_2$ si osserva lo spostamento del segnale del Pt 4f a valori di B.E. minori come indice di interazione tra il Pt e Y (**figura 3.10a**).

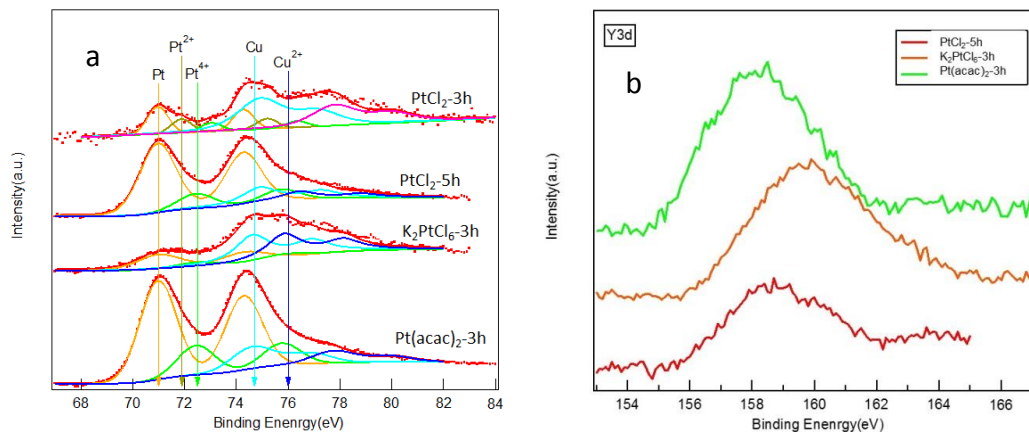


FIGURA 3.10- Misure XPS ad alta risoluzione del picco (a) Pt 4f e (b) Y 3d dei composti sintetizzati utilizzando diversi precursori di Pt.

In **figura 3.10b** viene riportato il confronto dei picchi di emissione del Y 3d ottenuti con tre differenti precursori di Pt. Nel caso in cui sono stati impiegati sali K_2PtCl_6 ed il PtCl_2 si osserva la sola formazione di Y_2O_3 . Quando $\text{Pt}(\text{acac})_2$ viene utilizzato l'analisi dei picchi di emissione del Y 3d, ottenute con radiazioni $\text{Mg K}\alpha$ e un passo energetico di 20 eV, dopo sottrazione del background, rileva due componenti centrate a 157.0 eV e a 158.1 eV (**figura 3.10b**). La prima componente corrisponde alla lega Pt_3Y mentre la seconda a Y_2O_3 , per il segnale fornito dall'ittrio, si vedono in rosso la componente dell'ittrio metallico mentre in verde la componente riferita all'ossido Y_2O_3 [54].

Da dati riportati in letteratura, quando il Pt forma una lega con un metallo di transizione (con bassa elettronegatività), si verifica una parziale ibridizzazione della banda *d-d* con successivo trasferimento di carica dal metallo meno elettronegativo (Y) al più elettronegativo (Pt)

L'energia di legame del Y 3d_{5/2} è spostata dal valore di 156.2 eV, nel caso di Y metallico puro, a 157.0 eV. La modifica della struttura elettronica è causata principalmente da due fattori: il primo è la forza di legame superficiale, che porta ad una variazione della sovrapposizione degli orbitali d e quindi ad una variazione della struttura elettronica. Quando la superficie è soggetta a forze estensive, la sovrapposizione degli orbitali d diminuisce e la banda d si sposta a valori di binding energy più elevati, quando invece la superficie è soggetta a forze di compressione la sovrapposizione degli orbitali in esame aumenta e il centro della banda d si sposta a valori energetici inferiori. La seconda causa che contribuisce alla modifica della struttura elettronica e quindi anche alle proprietà elettroniche è l'interazione con il secondo metallo chiamato effetto legante causata dal trasferimento di densità elettronica ad opera del metallo legante [54,55].

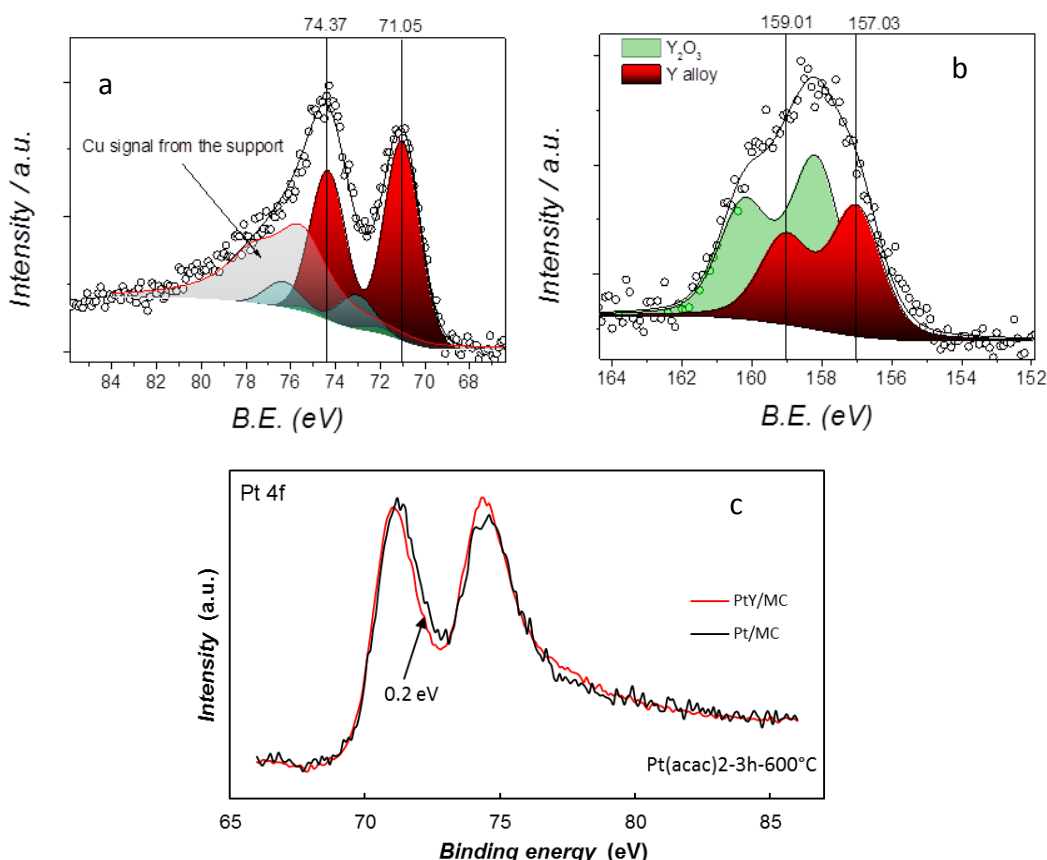


FIGURA 3.11- Misure XPS ad alta risoluzione e deconvoluzione del picco (a) Pt 4f e (b) Y 3d dei composti sintetizzati utilizzando Pt(acac)₂ come precursore di Pt; (c) confronto del segnale Pt 4f di NPs di Pt e PtY.

L'analisi termogravimetrica misura la variazione di massa di un campione sottoposto a riscaldamento. Questo tipo di analisi è stato utilizzato per determinare il quantitativo di metallo presente all'interno del catalizzatore. Visto che il composto è costituito sia dalla lega Pt₃Y che dal supporto carbonioso, si è condotta una misura TGA anche sul carbonio mesoporoso, in modo da trovare la percentuale di residuo a fine combustione da sottrarre al nostro campione. Le analisi termogravimetriche sono state condotte in azoto e solamente a fine trattamento è stata inserita aria, il processo di riscaldamento è suddiviso in tre parti: *i*) il campione è portato alla temperatura di 100 °C per 10 min; *ii*) utilizzando una rampa di 10 °C/min si attua il riscaldamento fino a 700 °C o 1000 °C ; *iii*) mantenimento della temperatura finale per 20 minuti. Il grafico TGA normalmente è composto da due andamenti, la linea nera rappresenta la variazione percentuale del peso del campione con la temperatura e in blu abbiamo la derivata prima del precedente andamento (utilizzato per individuare meglio la temperatura di decomposizione).

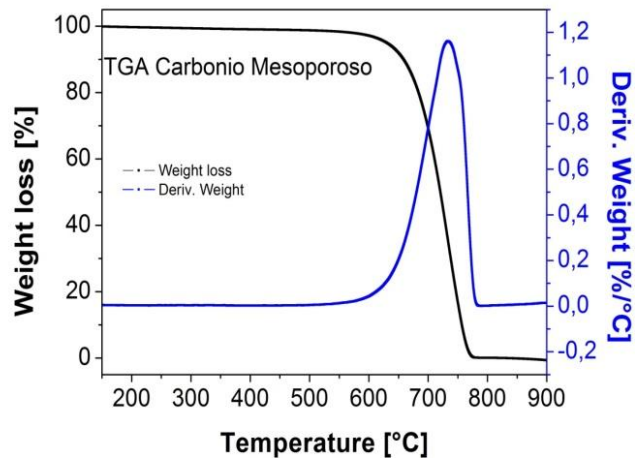


FIGURA 3.12- Grafico TGA del supporto carbonioso.

Il carbonio mesoporoso che costituisce il supporto dei vari campioni presenta una TGA con un picco a 733 °C e un residuo a fine trattamento di 0%. Questo indica che alla temperatura di picco il campione è degradato al 50% e al termine del processo non rimane nulla, tutto il supporto si è degradato. L'eventuale residuo che è presente nelle TGA dei vari campioni è attribuibile quindi solamente alla parte metallica presente, dato che il supporto carbonioso degrada totalmente [56].

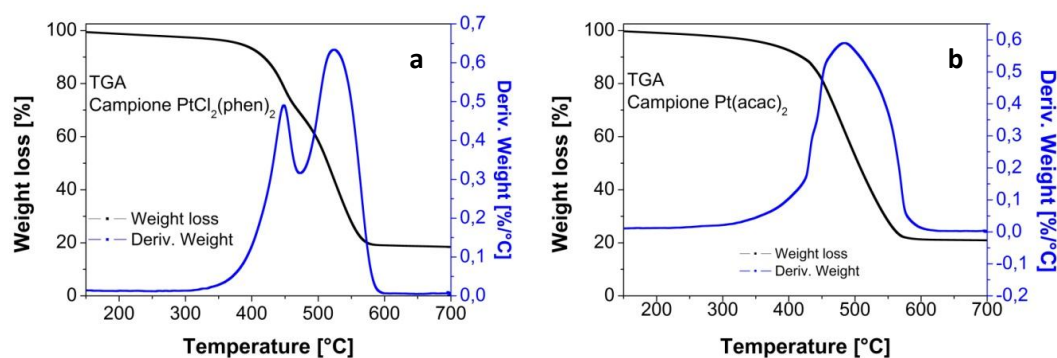


FIGURA 3.13- Analisi TGA, (a) campione derivante da $\text{Pt}(\text{phen})_2\text{Cl}_2$; (b) campione derivante da $\text{Pt}(\text{acac})_2$.

In **figura 3.13** sono mostrati i risultati delle TGA di due campioni sintetizzati utilizzando per **a** $\text{Pt}(\text{phen})_2\text{Cl}_2$ e per **b** $\text{Pt}(\text{acac})_2$.

Per determinare il quantitativo di Pt presente all'interno del catalizzatore è necessario conoscere anche il rapporto in massa tra i due elementi metallici, tale valore può essere fornito dall'XPS. Inoltre è necessario conoscere la quantità di $\text{Pt}_3\text{Y}|\text{MC}$ che si sta utilizzando. Il grafico **a** presenta un residuo metallico del 18% con due picchi di degradazione, uno a 448 °C e il secondo a 523 °C. Mentre il campione sintetizzato con $\text{Pt}(\text{acac})_2$ presenta un picco a 488 °C e un residuo del 21 %.

TABELLA 3.2- Risultati TGA e XPS per il calcolo della massa reale di Pt.

Precursore del Platino	TGA	Pt/Y
	%	%
$\text{Pt}(\text{phen})_2\text{Cl}_2$	18	1
$\text{Pt}(\text{acac})_2$	21	10

La sintesi condotta utilizzando il precursore $\text{Pt}(\text{phen})_2\text{Cl}_2$ fornisce un residuo metallico inferiore rispetto al campione ottenuto con $\text{Pt}(\text{acac})_2$. Il rapporto tra il platino e l'ittrio (ricavato dal XPS) è basso ciò significa che all'interno del campione è presente una bassa quantità di platino metallico. Quest'effetto potrebbe derivare da un'incompleta conversione del precursore. Nel campione sintetizzato con il $\text{Pt}(\text{acac})_2$ il rapporto tra i due metalli risulta di circa 1 a 10 rispetto al Pt, ciò indica che nel campione è presente una grande quantità di platino metallico. In entrambi i composti la conversione non è stata completa; questo deriva dal confronto fra i residui forniti dalle TGA che corrispondono alla componente metallica e la percentuale di metallo teorica che è ricavata attraverso la massa dei precursori e del MC utilizzato per la sintesi.

3.3. Effetto del tempo di trattamento

Il tempo di trattamento è stato variato da 1 h a 7 h; per questo studio si è utilizzato $\text{Pt}(\text{acac})_2$ come sale precursore di Pt in quanto solo partendo da questo sale si è riusciti ad ottenere la lega Pt_3Y . Alcune immagini TEM delle NPs ottenute sono riportate in **figura 3.14**; come si può osservare, le NPs risultano essere ben distribuite sul supporto carbonioso tuttavia il tempo di sintesi non sembra incidere marcatamente né sulla dimensione né sulla distribuzione dimensionale delle NPs; aumentando il tempo di trattamento, si osserva una leggera tendenza alla riduzione delle dimensioni. La presenza della lega Pt_3Y è stata osservata solamente per un tempo di sintesi di 3 h o inferiore, mentre per prolungati tempi di riduzione in flusso di H_2 si può osservare solo Y nella forma di ossido. Per tempi ridotti di reazione di 1.5 e 2 h si osserva una non completa riduzione dei sali precursori di Pt, quindi, si è ritenuto opportuno proseguire tutti gli altri tentativi di sintesi fissando il tempo di reazione a 3 h. Le misure XPS hanno rivelato che nel campione sintetizzato in 3 h si ha una concentrazione di Pt_3Y pari al 43%, mentre nel campione preparato in 1.5 h la lega è presente in quantità leggermente inferiore, 40% (**tabella 3.03**). Si rimanda all'appendice per la deconvoluzione degli spettri XPS.

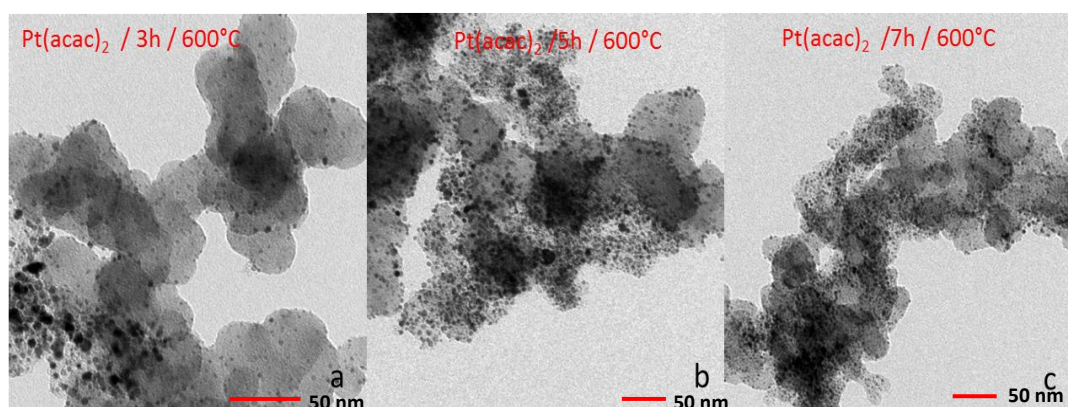


FIGURA 3.14- Immagini TEM di NPs di PtY ottenute a diverso tempo di reazione partendo da $\text{Pt}(\text{acac})_2$.

TABELLA 3.03-Dati riassuntivi delle misure XPS.

Tempo di trattamento	Segnale			Segnale	
	Pt(0)	Pt(II)	Pt(IV)	Y(0)	Y(III)
3 h	71.0 eV	71.95 eV	73.0 eV	157.0 eV	158.2 eV
	83%	3%	14%	43%	57%
1.5 h	71.0 eV	71.95 eV	73.0 eV	157.0 eV	158.2 eV
	69%	13%	18%	40%	60%

3.4. Effetto della stechiometria dei reagenti

Un'altra variabile valutata è il rapporto stechiometrico che influisce sul composto finale in quando determina il rapporto fra i metalli Pt e Y. Nelle sintesi, come precursore, si è utilizzato $\text{Pt}(\text{acac})_2$ e $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con tre diversi rapporti 2:1, 3:1 e 5:1, si è cercato di mantenere costante il contenuto di metallo totale (ca. 30%). L'ipotesi è che un aumento della quantità di ittrio porti alla formazione di una quantità maggiore di lega. Inoltre come ulteriore prova si è utilizzato $\text{Pt}(\text{phen})_2\text{Cl}_2$ e $\text{Y}(\text{phen})_2(\text{NO}_3)_3$ con due diversi rapporti 3:1 e 3:2.

Le misure TEM non rilevano un sostanziale effetto del rapporto stechiometrico sulla dimensione e distribuzione delle NPs (**figura 3.15**).

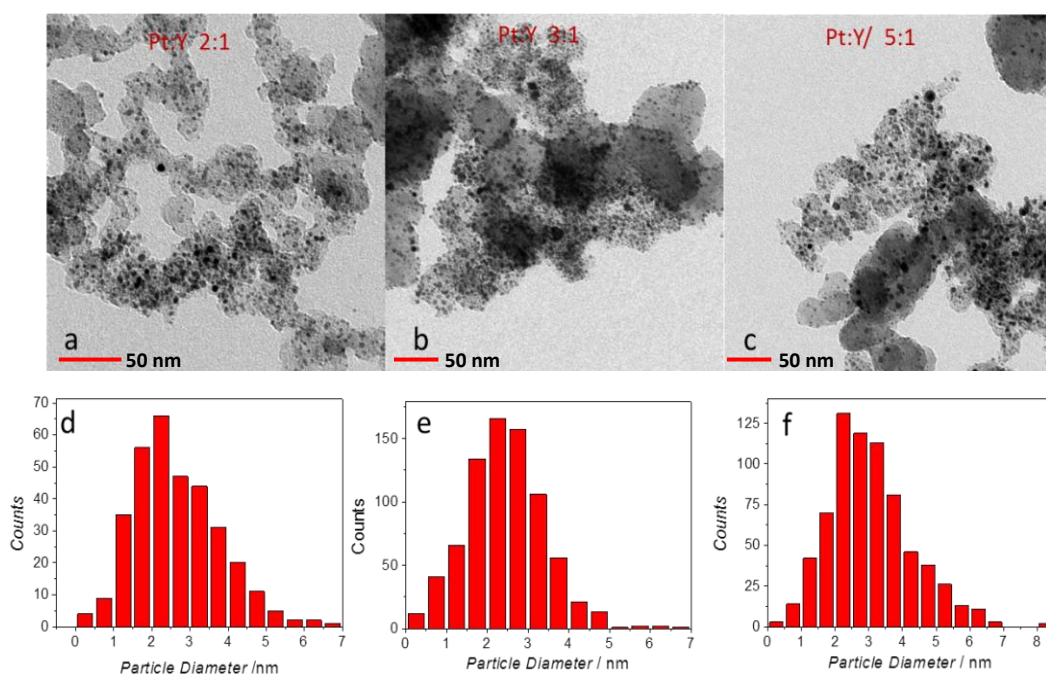


FIGURA 3.15- (a-c) immagini TEM di NPs di PtY ottenute con diverso rapporto stechiometrico partendo da $\text{Pt}(\text{acac})_2$ e $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; (d-f) distribuzione dimensionale delle immagini precedenti.

Le misure XPS rivelano la formazione sostanziale della lega solo per i campioni con rapporto stechiometrico 3:1 e 5:1, anche se in minore quantità, mentre nel caso del rapporto 2:1 si osserva la presenza della sola Y_2O_3 , (**tabella 3.04**).

TABELLA 3.04- Dati riassuntivi delle misure XPS su effetto del rapporto stechiometrico.

rapporto	Pt(0)	Pt(II)	Pt(IV)	Y(0)	Y(III)
	71.0eV	71.9 eV	73.0 eV	157.0 eV	158.2 eV
PtY 2:1	68%	26%	6%	0%	100%
PtY 3:1	77%	0%	23%	43%	57%
PtY 5:1	71%	24%	5%	31%	69%

Le misure TEM per i catalizzatori ottenuti utilizzando $Pt(phen)_2Cl_2$ e $Y(phen)_2(NO_3)_3$, con due diversi rapporti 3:1 e 3:2, sono invece riportate in **figura 3.16**. Questo permette di verificare se la distribuzione dimensionale delle NPs e le dimensioni delle nanoparticelle presenti nel campione sono influenzate dal rapporto stechiometrico. Nel campione con rapporto stechiometrico 3:2 la distribuzione dimensionale fornisce un diametro al picco della distribuzione di 2.78 nm, superiore al campione 2, che presenta al picco un valore di 1.64 nm. In entrambi i composti la distribuzione è abbastanza ristretta, si trovano anche particelle con dimensioni di 5 - 6 nm, e 6 - 7 nm. Questo effetto è attribuibile ai precursori di Pt e Y utilizzati [56].

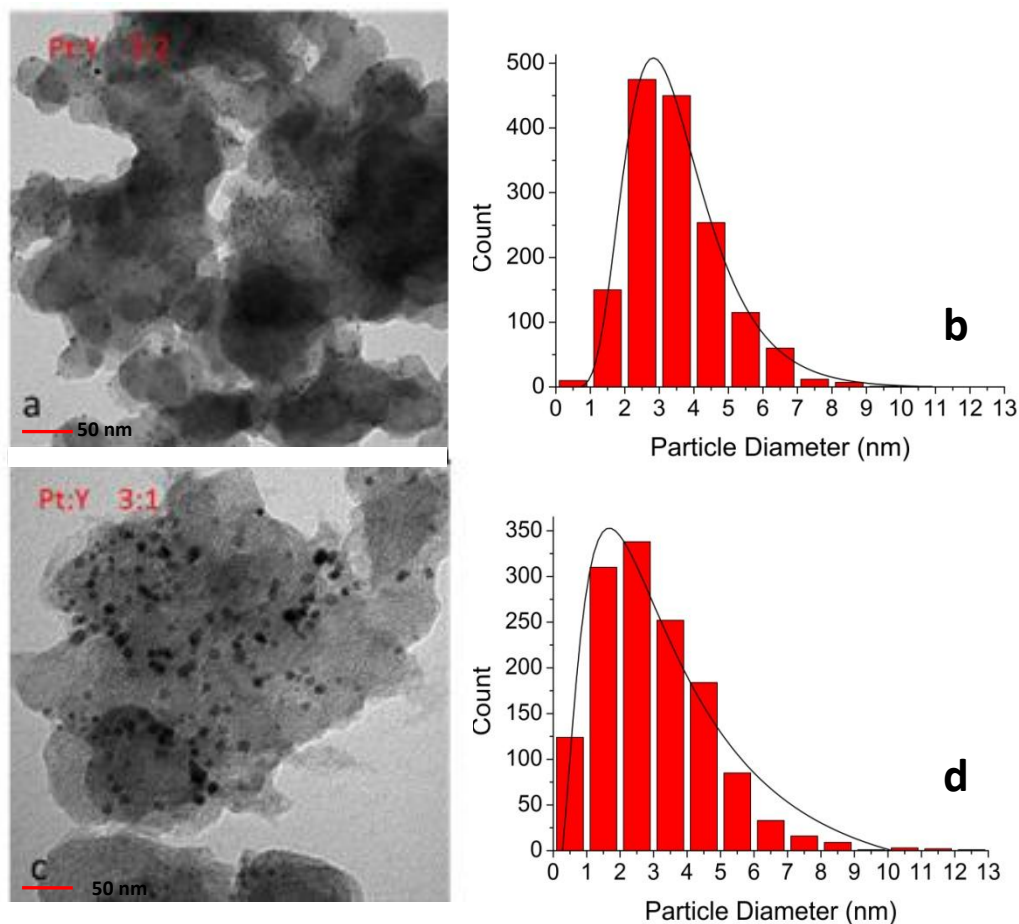


FIGURA 3.16- (a,c) immagini TEM di NPs di PtY ottenute con diverso rapporto stechiometrico partendo da $\text{Pt}(\text{phen})_2\text{Cl}_2$ e $\text{Y}(\text{phen})_2(\text{NO}_3)_3$. (b,d) Distribuzione dimensionale totale delle NPs.

In **figura 3.17** è riportata l'analisi XPS dei picchi Pt 4f ed Y 3d dei catalizzatori preparati utilizzando $\text{Pt}(\text{phen})_2\text{Cl}_2$ e $\text{Y}(\text{phen})_2(\text{NO}_3)_3$ con due diversi rapporti 3:1 e 3:2. Gli spettri XPS rivelano un elevato contenuto di lega metallica (calcolata come quantità percentuale superficiale di Y(0) rispetto al contenuto totale di ittrio), nel campione 1 pari al 67% mentre nel 2 è del 59%. Il segnale di riferimento (Y 3d) è spostato a valori di binding energy più elevate, 157.6 eV per Y(0) invece che 157.0 eV come negli altri casi e a 158.5 eV per Y(III) invece che 158.2 eV. Analizzando questi valori si suppone che una parte dell'ittrio abbia formato la specie Y-C invece di legarsi al Pt. Considerando anche i segnali di binding energy del Pt, che si mantengono in linea con i valori degli altri campioni, è possibile affermare che all'interno del campione troviamo sia Pt_3Y sia YC. Un dato anomalo è la concentrazione di Pt(0) presente nel campione, che è molto bassa, 10% nel campione 1 e 25% nel campione 2. In media, nelle altre sintesi il quantitativo di Pt(0) è di circa il 70%.

Questa variazione si ipotizza sia legata al tipo di sale precursore di platino utilizzato, che è molto volatile e che quindi venga perso del materiale durante le sintesi, visto le forti condizioni di riduzione. Per confermare o smentire tale ipotesi si sono eseguite delle TGA per determinare il quantitativo in massa di metallo (Pt + Y) e di Pt presente nel campione. Come campione di analisi si è optato per il che possiede il più basso contenuto di Pt(0) ottenuto utilizzando $\text{Pt}(\text{phen})_2\text{Cl}_2$ e $\text{Y}(\text{phen})_2(\text{NO}_3)_3$.

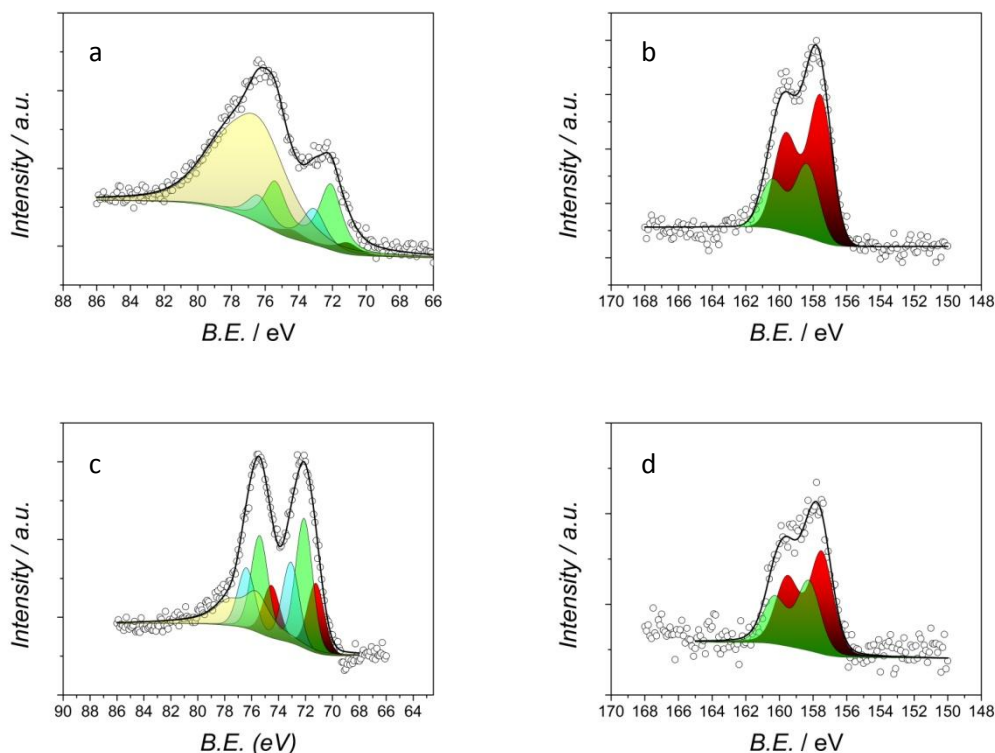


FIGURA 3.17- Misure XPS ad alta risoluzione e deconvoluzione del picco (a,c) Pt 4f e (b,d) Y 3d dei catalizzatori sintetizzati utilizzando $\text{Pt}(\text{phen})_2\text{Cl}_2$ e $\text{Y}(\text{phen})_2(\text{NO}_3)_3$ con due diversi rapporti 3:1 (a,b) e 3:2 (c,d).

TABELLA 3.05- Dati riassuntivi delle misure XPS dei catalizzatori sintetizzati utilizzando $\text{Pt}(\text{phen})_2\text{Cl}_2$ e $\text{Y}(\text{phen})_2(\text{NO}_3)_3$.

Rapporto Stoichiometrico	Segnale			Rapporto Stoichiometrico	Segnale	
	Pt(0)	Pt(II)	Pt(IV)		Y(0)	Y(III)
3:1	71.0 eV	71.95 eV	73.0 eV	3:1	157.7 eV	158.4 eV
	10	58	32		67	33
3:2	71.0 eV	71.95 eV	73.0 eV	3:2	157.6 eV	158.5
	25	46	29		59	41

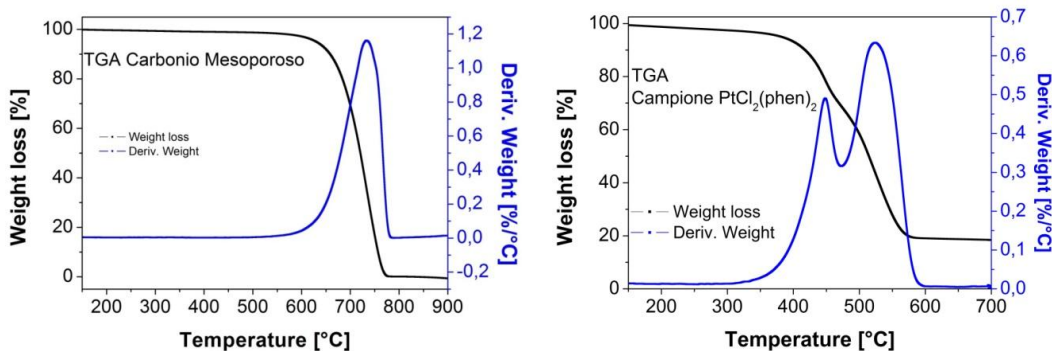


FIGURA 3.18- Misure TGA per (a) supporto carbonioso, (b) catalizzatore sintetizzati utilizzando Pt(phen)₂Cl₂ e Y(phen)₂(NO₃)₃ con il rapporto 3:1.

Il grafico è composto, come già detto, da due andamenti. Nel caso del MC, il composto inizia a decomporre a 560 °C con un picco a 733 °C, a fine processo il residuo percentuale del campione è dello 0%, indice che tutto il campione si è degradato.

Quindi nella TGA del campione di PtY/MC il residuo finale è da attribuirsi solamente al metallo presente nel composto.

Il campione 1 mostra due decomposizioni, la prima a 448 °C e la seconda a 525 °C, a fine trattamento si trova una percentuale di metallo pari al 18 %, molto inferiore alla percentuale teorica del 32%. Confrontando con il grafico TGA di altri catalizzatori, il secondo picco di degradazione è da attribuire al sale di ittrio che durante la sintesi non si è ridotto completamente ed è rimasto presente nel campione. Nei due casi si nota come la temperatura finale nel carbonio mesoporoso è più alta del campione contenente la lega, questo è dovuto alle interazioni che si instaurano tra il metallo e il carbonio che funge da supporto e che portano ad una diminuzione della temperatura di combustione del materiale carbonioso [55].

3.5. Effetto del precursore di ittrio

Si sono utilizzati diversi precursori di ittrio, il problema principale dell'ittrio è che la forma termodinamicamente più stabile è l'ossido e per evitarne la formazione bisogna lavorare in assenza di sostanze ossidanti come l'acqua; lo scopo di analizzare diversi sali è servito per vedere quale composto presenti la maggior facilità a ridursi nella forma metallica. I sali precursori di ittrio utilizzati in questo lavoro di tesi sono stati: YCl_3 , $Y(acac)_3$, $Y(ac)_3$, $Y(NO_3)_3$ e $Y(phen)_2(NO_3)_3$.

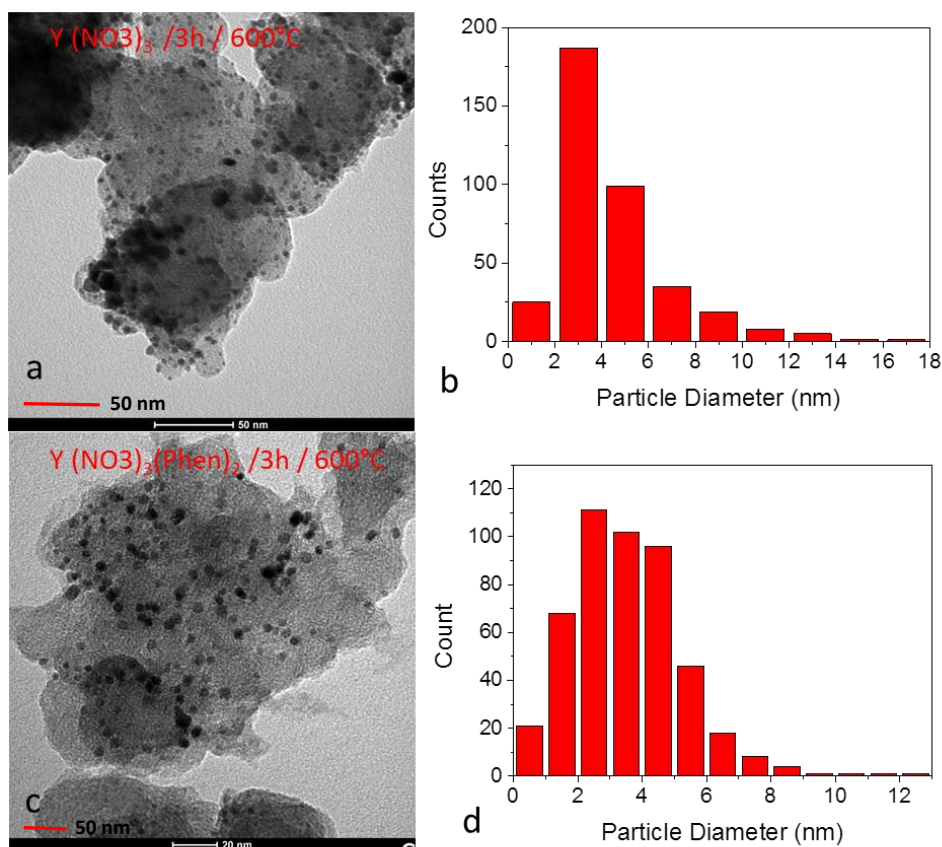


FIGURA 3.19- (a,c) Immagini TEM di NPs di PtY ottenute a diverso tempo di reazione partendo da $Y(phen)_2(NO_3)_3$. (b,d) Distribuzione dimensionale delle NPs.

Per ognuna delle sintesi si è variato solo il tipo di precursore e non si sono alterate altre variabili come il tempo, la temperatura o il flusso di idrogeno. Il composto preparato a partire da $Y(phen)_2(NO_3)_3$ presenta un alto contenuto di lega, tuttavia il segnale di riferimento $Y(0)$ 3d è spostato a valori di binding energy più elevati, 157.6, rispetto agli altri campioni; dato ciò si ipotizza la presenza di Y-C (ittrio-carburo). Per gli altri composti il segnale dell'ittrio metallico si posiziona a 157.0 eV. Il campione ottenuto da $Y(NO_3)_3$ presenta il contenuto di lega più alto.

La **tabella 3.06** mostra le concentrazioni dei due metalli nei diversi stati di ossidazione, il contenuto di Pt metallico è all'incirca del 70% per tutti i campioni a parte ottenuto utilizzando il vome precursore del Y il $Y(phen)_2(NO_3)_3$. Gli altri composti presentano concentrazioni molto simili tra loro. Il campione 2 presenta anche una energia di legame dell'ittrio superiore allo stesso valore degli altri composti, probabilmente per la formazione della specie Y-C. Risulta quindi evidente che le migliori rese in termini di resa si ottengono utilizzando $Y(NO_3)_3 \cdot xH_2O$.

TABELLA 3.06- Dati riassuntivi delle misure XPS dei catalizzatori sintetizzati utilizzando differenti sali di Ittrio precursori.

Sale precursore	Segnale			Segnale	
	Pt(0)	Pt(II)	Pt(IV)	Y(0)	Y(III)
$Y(NO_3)_3 \cdot xH_2O$	71.0 eV	71.95 eV	73.0 eV	157.0 eV	158.2 eV
	69	26	4	43	57
$Y(phen)_2(NO_3)_3$	71.0 eV	71.95 eV	73.0 eV	157.6 eV	158.5
	25	46	29	59	41
$Y(acac)_3 \cdot xH_2O$	71.0 eV	71.95 eV	73.0 eV	157.0 eV	158.2 eV
	62	27	12	20	80
$Y(ac)_3 \cdot xH_2O$	71.0 eV	71.9 eV	72.5 eV	157.0 eV	158.1 eV
	70	19	12	28	72
YCl_3	70.8 eV	71.8 eV	73 eV	157.4 eV	158.2 eV
	69	26	5	41	59

Utilizzando $Y(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ si ottiene il più alto contenuto di ittrio in lega. Per questo catalizzatore sono state condotte delle analisi di TGA per determinare il contenuto effettivo di Pt presente che è il materiale cataliticamente attivo verso la ORR.

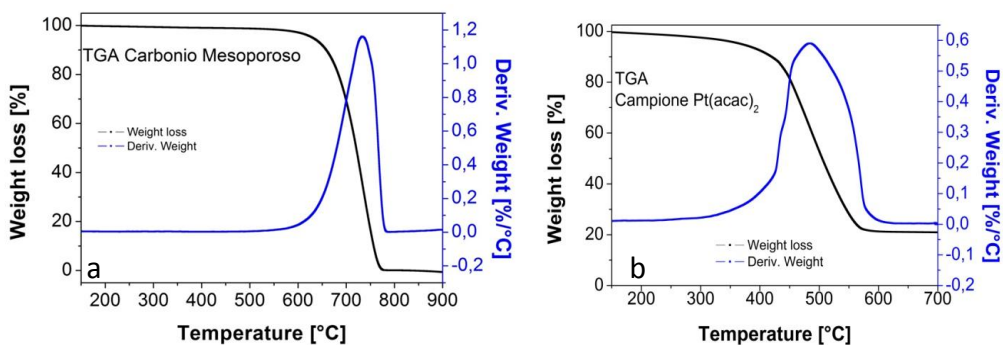


FIGURA 3.20- Misure TGA per (a) supporto carbonioso, (b) catalizzatore sintetizzati utilizzando $Pt(acac)_3$ e $Y(NO_3)_3$ con il rapporto 3:1.

Dalle TGA si ricava che la percentuale in massa di fine trattamento è del 21 %. Nella **tabella 3.07** è riportata la massa reale di platino presente nell'inchiostro che si deposita per le prove di attività catalitica (massa Pt_{d.c.}). Tale valore è ottenibile sapendo la massa di campione utilizzata per l'inchiostro (Massa PtY|MC), i dati TGA che forniscono la percentuale in peso di metallo rispetto al campione totale caricato e il rapporto in peso di platino e ittrio ricavabile tramite XPS.

TABELLA 3.07- Quantità di Pt presente effettivamente nei catalizzatori.

Campione	Massa ^a PtY MC	TGA ^b	Massa ^c PtY _{ink}	Pt/Y ^d	Massa ^e Pt _{ink}	massa ^f Pt _{d.c.}
	mg	%	mg	%	mg	µg
Pt(acac) ₂ /Y(NO ₃) ₃ 3:1, 600 °C, 3 h.	1.33	21	0.28	10	0.25	2.00

a) massa di campione utilizzato per la preparazione dell'inchiostro; b) valore percentuale di residuo metallico ricavato da TGA; c) massa di metallo totale presente nell'inchiostro; d) rapporto in peso fra i due metalli ricavato da XPS; e) massa di platino presente nell'inchiostro; f) massa di platino presente nel deposito.

3.6. Effetto del flusso di H₂/N₂

L'ultima variabile analizzata è il flusso di idrogeno; questo come il tempo e la temperatura influisce sul grado di riduzione del composto. Si è deciso di incrementare la percentuale di idrogeno passando da un 8% di H₂ ad un 33%. La prima caratterizzazione è stata determinare il contenuto di lega presente nel campione, attraverso misure XPS, andando ad analizzare la banda 3d dell'ittrio. I risultati mostrano che entrambi i campioni possiedono lo stesso contenuto percentuale di lega.

TABELLA 3.08- Dati riassuntivi delle misure XPS dei catalizzatori sintetizzati utilizzando Pt(acac)₂ e Y(NO₃)₃ a diverso flusso di idrogeno.

H ₂ /N ₂	Segnale			Segnale	
	Pt(0)	Pt(II)	Pt(IV)	Y(0)	Y(III)
33%	71.0 eV	71.95 eV	73.0 eV	157.0 eV	158.2 eV
	83	3	14	43	57
8%	71.0 eV	71.95 eV	73.0 eV	157.0 eV	158.2 eV
	69	26	4	43	57

I segnali dell'ittrio sono posizionati alla stessa B.E., sono identici oltre a presentare la stessa concentrazione della specie. Analizzando i segnali forniti dal platino, si nota che il contenuto percentuale di Pt metallico del campione ottenuto con 33% di H₂ è superiore a quello ottenuto con l'8%. In tutti i campioni analizzati e sintetizzati, con un flusso di idrogeno dell'8%, la concentrazione oscilla attorno al 70% invece in questo caso è dell'83%. Tale effetto è attribuibile all'aumento del flusso di idrogeno che riduce una quantità superiore di platino. L'aumento del flusso non ha effetto sul sale di ittrio in quanto la concentrazione di lega rimane immutata.

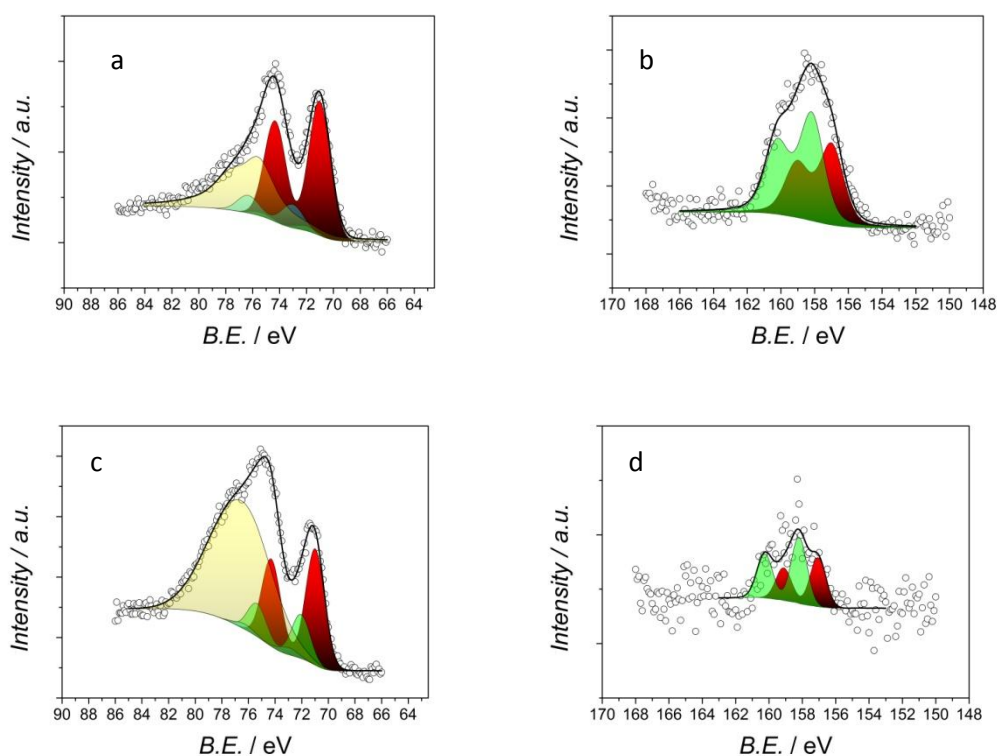


FIGURA 3.22- Misure XPS ad alta risoluzione e deconvoluzione del picco (a,c) Pt 4f e (b,d) Y 3d dei catalizzatori sintetizzati utilizzando Pt(acac)₂ e Y(NO₃)₃·6H₂O con due diversi rapporti di H₂/N₂ (a,b) 33%, (c,d) 8%.

Capitolo 4: Attività catalitica dei catalizzatori di Pt e Y

Si sono eseguite diverse sintesi mutando le variabili allo scopo di trovare quelle che portano al più alto contenuto di Pt₃Y o comunque che portino a composti con un'elevata attività catalitica verso la reazione di riduzione dell'ossigeno. In particolare è stata valutata l'attività catalitica in funzione delle diverse condizioni di preparazione:

- temperatura di sintesi;
- sale metallico precursore;
- rapporto stechiometrico;
- tempo di reazione
- rapporto H₂/N₂

Nel capitolo precedente, si è visto che la temperatura di sintesi e la tipologia di sali precursori possono influenzare la formazione ed il contenuto di lega Pt₃Y e le dimensioni e distribuzioni delle NPs. Il sale precursore influenza il contenuto di lega perché alcuni composti sono più volatili di altri oppure decompongono. Questi parametri influiscono in quanto viene perso parte del materiale e il prodotto finale presenta una quantità di lega inferiore. Si è visto che la temperatura influenza notevolmente la formazione delle nanoparticelle sia come dimensione sia come distribuzione e crescita e gioca un ruolo fondamentale nella formazione della lega perché aumenta la mobilità degli atomi di Pt sulla superficie. Tuttavia, temperature troppo elevate possono incrementare notevolmente tale mobilità portando a fenomeni di aggregazione delle NPs di Pt con conseguente aumento del diametro e riduzione dell'area superficiale e quindi dell'attività catalitica. Le particelle possono, per effetto della temperatura, essere inglobate all'interno del supporto carbonioso come pure il contrario, cioè possono uscire dalla zona di bulk e portarsi sulla superficie. Il flusso di idrogeno si è visto essere poco determinante a meno di una più efficiente riduzione dei composti precursori. Una percentuale di idrogeno superiore provoca una riduzione più spinta dei reagenti ma di fatto non influenza il contenuto di lega Pt₃Y all'interno del campione. Il tempo è una variabile correlata sia alla temperatura sia al flusso di idrogeno, un tempo di sintesi elevato porta ad una riduzione più spinta e nello stesso tempo, per effetto della temperatura, le nanoparticelle di platino possono aggregarsi e formare agglomerati di dimensioni maggiori. Queste variabili influenzano direttamente il contenuto della lega metallica e la struttura delle nanoparticelle che concorrono nel determinare l'attività catalitica del composto finale.

In questo capitolo vedremo come le variabili di sintesi portino a correlare la reattività con la struttura e composizione dei catalizzatori sintetizzati in quanto non è solo importante ottenere un composto con un elevato contenuto di lega, ma anche ottenere delle particelle ben distribuite sul campione e aventi dimensioni simili tra loro.

Come si può notare alcune misure elettrochimiche sono effettuate in H_2SO_4 0.5 M ed altre in HClO_4 0.1 M, e quindi la caratterizzazione necessita di essere completata in una fase successiva. In alcuni casi i dati non sono direttamente comparabili, almeno non in maniera quantitativa in quanto H_2SO_4 ha un effetto non tanto sul potenziale di riduzione dell'ossigeno quanto sul valore dell'intensità della corrente limite.

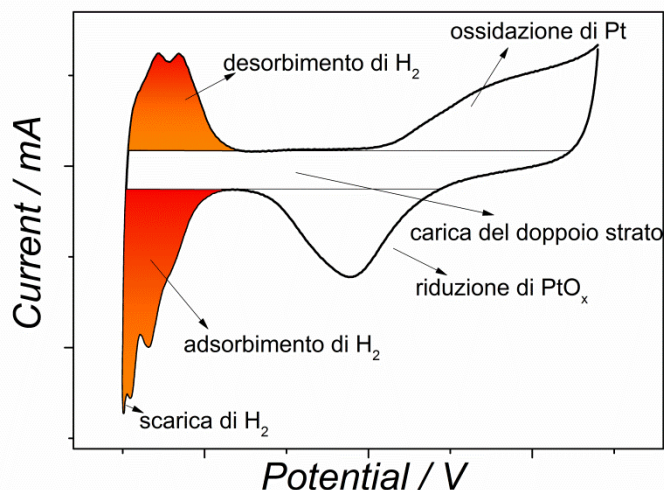


FIGURA 4.01- CV di un catalizzatore Pt/C depositato su GC in HClO_4 0.1 M saturo in Ar. Le zone colorate sono le zone di adsorbimento e desorbimento di H_2 .

Dalle misure di CV ottenute in HClO_4 0.1 M è possibile ricavare il valore di area superficiale cataliticamente attiva (ECSA) utilizzando la carica (cioè l'area del voltammogramma) di adsorbimento e desorbimento di H_2 , che si ottiene per integrazione della curva voltammetrica a meno del contributo capacitivo (**figura 4.01**). È noto che l'adsorbimento di H_2 su di 1 cm^2 di platino monocristallino comporta una carica di $210 \mu\text{C}$, quindi nota la carica di adsorbimento di qualsiasi catalizzatore a base di Pt è possibile risalire all'area attraverso la relazione

$$A_{\text{reale}} = \text{ECSA} = \frac{(A_{\text{ads}} + A_{\text{des}}) \mu\text{C}}{2 \cdot 210 \mu\text{C}/\text{cm}^2} \quad (4.01)$$

In questo lavoro le aree superficiali attive del catalizzatore sono determinate con questo metodo.

Dal valore di ECSA è possibile risalire all'area specifica (sECSA), quando è conosciuto il valore in massa di Pt contenuto nel catalizzatore

$$sECSA = \frac{ECSA}{Y} \quad (4.02)$$

Dove, $Y = \text{contenuto di Pt, } \mu\text{g}$

Altri parametri per l'utile confronto dei catalizzatori sono l'attività specifica e l'attività specifica per massa di catalizzatore. Queste si determinano conoscendo la i_k ovvero la corrente cinetica generalmente determinata al potenziale di 0.9 V vs NHE per catalizzatori a base di Pt o comunque in una zona compresa tra il potenziale di onset e quello di semionda di una LSV su RDE [40].

$$\text{Specific activity (SA)} = \frac{\text{corrente cinetica } (i_k)}{ECSA} \text{ mA cm}^{-2} \text{ Pt} \quad (4.03)$$

$$\text{Mass activity (MA)} = \frac{i_k}{Y} \text{ mA/mg}_{\text{Pt}} \quad (4.04)$$

Gli standard utilizzati sono dei composti commerciali costituiti da un supporto carbonioso e da una specifica quantità di platino (Pt/C). In questo lavoro di tesi sono stati utilizzati 3 standard di riferimento:

- Il Tanaka (TEC10V50E), è formato da un supporto carbonioso Vulcan XC72 con il 50% in platino sotto forma di nanoparticelle. Il tipo di supporto utilizzato per la sintesi del Tanaka 50% è molto simile al supporto utilizzato per le varie sintesi, cioè carbonio mesoporoso.
- Il Vulcan XC72 30% Pt, contiene il 30 % di Pt rispetto al supporto carbonioso Vulcan XC72. Questo è stato fornito dalle industrie De Nora.
- Il Carbon Black 20% Pt High Spec 3000, è formato da un supporto di nero fumo e 20% in peso di Pt (Alfa Aesar).

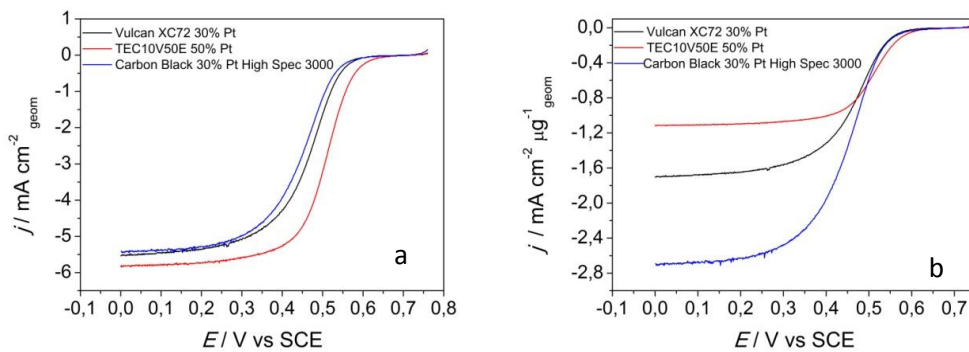


FIGURA 4.02- (a) LSV standard ottenute a 1600 rpm, $\nu = 5 \text{ mVs}^{-1}$ in HClO_4 0.1M satura in O_2 ; (b) curve normalizzate per la massa di catalizzatore

TABELLA 4.01- Dati elettrochimici ottenuti da misure in soluzione HClO₄ 0.1M satura in O₂ per i diversi catalizzatori standard.

Standard	$E_{\text{onset}}^{a,b}$ (V)	$E_{1/2}^{a,b}$ (V)	$ j_{\text{lim}} $ (mA cm ⁻²)	ECSA (cm ⁻²)	SA ^c (mA cm ⁻² _{Pt})	MA ^c (mA/mg _{Pt})
Tanaka 50% Pt	0.585	0.507	5.79	1.013	0.032	6.21
Vulcan 30% Pt	0.545	0.466	5.57	0.433	0.0257	3.44
Carbon Black 20% Pt	0.534	0.450	5.41	0.840	0.0087	3.64

^aTutti i potenziali sono riferiti al SCE. ^b1600 rpm, 5 mV s⁻¹. ^cDati ottenuti da CV a 50 mVs⁻¹, ^cCorrente cinetica calcolata a 0.582 mV s⁻¹.

Il Tanaka presenta un valore di $E_{\text{onset}} = 0.585$ V vs. SCE, il Vulcan $E_{\text{onset}} = 0.545$ V vs. SCE e il Carbon Black $E_{\text{onset}} = 0.534$ V vs. SCE. L'andamento rispetta il contenuto di Platino presente all'interno del campione, le densità di corrente limite crescono all'aumentare della concentrazione di metallo. Andando a normalizzare le densità di corrente limite per la massa di platino presente è possibile analizzare altre variabili come l'influenza del supporto sul campione, la dimensione delle nanoparticelle o la loro distribuzione. Normalizzando il grafico presente in **figura 4.02a** per la massa di metalli, si osserva che a parità di metallo il Carbon Black 20% Pt possiede la densità di corrente limite più negativa (**figura 4.02b**).

4.1. Effetto del sale precursore di platino

Come visto nel capitolo precedente, sono stati utilizzati diversi precursori di Pt per verificare la formazione della lega Pt₃Y, tuttavia solo con Pt(acac)₂ si è ottenuta una discreta percentuale di lega (45%, rispetto a Y totale) quando la reazione è effettuata per un massimo di 3 h a 600 °C. Si è inoltre visto che per sali con più elevata temperatura di sublimazione sono necessari tempi più lunghi di 3 h per ottenere una più completa riduzione del precursore a Pt metallico, questo è il motivo del maggior successo del Pt(acac)₂. Inoltre, si è osservato che con Pt(acac)₂ si ottiene una migliore dispersione delle NPs di catalizzatore con dimensioni di 2-3 nm ed una ristretta distribuzione dimensionale mentre con PtCl₂ e K₂PtCl₆ è frequente la formazione di aggregati e NPs di grandi dimensioni. Questo è alla base della bassa carica di adsorbimento-desorbimento rilevata per i campioni 2 e 3 che va ad indicare anche una piccola ECSA in confronto con il catalizzatore sintetizzato a partire da Pt(acac)₂.

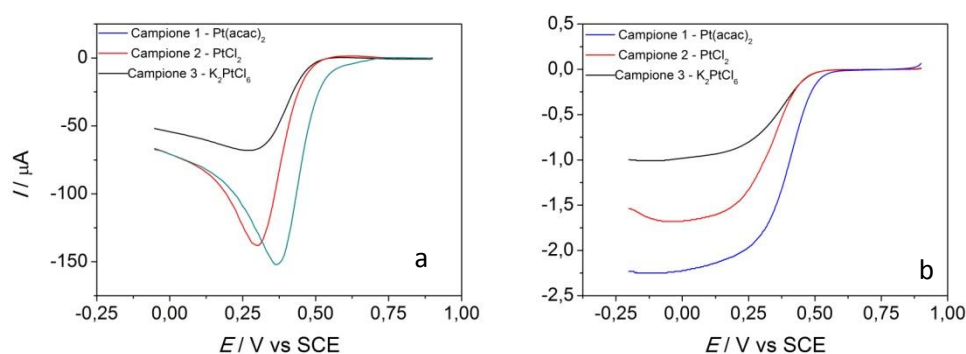


FIGURA 4.03 - (a) CV per i campioni 1 - 3 ottenute in H_2SO_4 0.5 M satura di O_2 . $\nu = 200 \text{ mVs}^{-1}$, (b) LSV in H_2SO_4 0.5 M satura di O_2 . 800 rpm, $\nu = 5 \text{ mVs}^{-1}$.

Il valore di E_{onset} e la densità di corrente limite j_{lim} indicano una maggiore attività catalitica del catalizzatore 1 rispetto al 2 e 3, questo in virtù non solo della presenza di lega, ma anche di un miglior contenuto di Pt e di una migliore formazione di NPs di fase attiva.

TABELLA 4.02- Dati elettrochimici ottenuti da misure in soluzione H_2SO_4 0.5M satura in O_2 per i diversi sali precursori di platino.

Rapporto	Pt ₃ Y _{XPS} (%)	$E_{\text{onset}}^{\text{b,c}}$ (V)	$E_{1/2}^{\text{b,c}}$ (V)	$E_{\text{p}}^{\text{b,d}}$ (V)	$ j_{\text{lim}} ^{\text{c}}$ (mA cm ⁻²)	ECSA (cm ⁻²)
1 Pt(acac) ₂	45	0.516	0.393	0.370	2.41	3.10
2 PtCl ₂	--	0.457	0.334	0.295	1.68	1.41
3 K ₂ PtCl ₆	--	0.474	0.354	0.261	1.01	0.513

Condizione di sintesi: ^a $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$, 3 h, 600 °C, H_2/N_2 2/23 mL min⁻¹. ^bTutti i potenziali sono riferiti al SCE. ^c800 rpm, 5 mV s⁻¹. ^dDati ottenuti da CV a 200 mVs⁻¹.

4.2. Effetto del sale precursore di ittrio

Si sono utilizzati diversi precursori del legante di Y, utilizzando come precursore di Pt sempre $\text{Pt}(\text{acac})_2$. Il problema principale dell'ittrio è che la forma termodinamicamente più stabile è l'ossido e per evitarne la formazione bisogna lavorare in assenza di sostanze ossidanti come l'acqua. Lo scopo di analizzare diversi sali serve per vedere quale composto permette la formazione della forma metallica in maggior quantità, mantenendo una soddisfacente resa di conversione [36, 53].

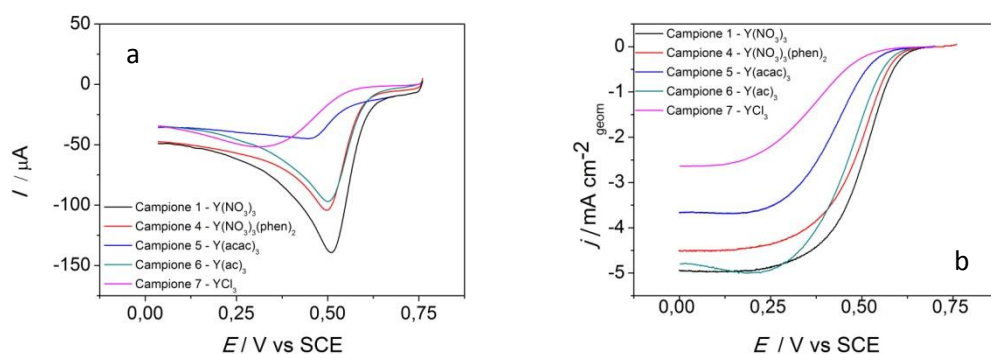


FIGURA 4.04- (a) CV ($\nu = 50 \text{ mVs}^{-1}$) ed (b) LSV su RDE ($\omega = 1600 \text{ rpm}$, $\nu = 5 \text{ mVs}^{-1}$) dei catalizzatori ottenuti con diversi sali precursori di ittrio in HClO_4 0.1 M saturo di O_2 .

Dalle CV riportate in **figura 4.04a** è possibile ricavare i valori di E_p (potenziale di picco della reazione di riduzione dell'ossigeno). Il campione 1 presenta il potenziale più elevato, 0.517 V vs. SCE. I composti 4 e 6 presentano valori simili, rispettivamente 0.497 V e 0.504 V. Il composto 5 presenta $E_p = 0.488 \text{ V}$ tuttavia il valore di corrente di picco è molto bassa, come nel composto 7. In questo caso il potenziale è di 0.313 V. Nel grafico precedente dove sono sovrapposti i picchi di ORR delle CV dei diversi campioni si nota immediatamente che solo i campioni 1, 4 e 6 presentano un picco definito con una corrente relativa al potenziale di picco superiore a $100 \mu\text{A}$, mentre nei composti numero 5 e 7 il picco non è definito e la corrente relativa risulta essere bassa.

La determinazione dei valori di ECSA è riportata in **tabella 4.03**, si vede chiaramente che i catalizzatori con area superficiale di Pt attiva maggiore sono 1 e 5.

In **figura 4.04b** vengono riportate le LSV su RDE dei 5 campioni, sono state ottenute tutte nelle stesse condizioni, utilizzando una velocità di scansione di 5 mV s^{-1} , a 1600 rpm, come elettrolita acido perclorico 0.1 M e in ambiente saturo di ossigeno. Confrontando le LSV con RDE dei composti, si nota che il parametro di onset cresce con il contenuto di lega metallica.

Il valore di E_{onset} e la densità di corrente limite (j_{lim} , corrente limite normalizzata per l'area elettrodica) sono due parametri rilevanti per la valutazione dell'attività catalitica del campione. Più il potenziale è spostato a valori positivi più la reazione di riduzione dell'ossigeno è favorita, inoltre più elevato si presenta il valore di j_{lim} maggiore è la corrente utilizzabile del sistema. Il potenziale di onset per la ORR nel campione 1 risulta quello più spostato verso valori positivi (0.6 V vs. SCE), il secondo campione con il più altro valore è il 4 con 0.589 V vs. SCE, seguito dal campione 6 che possiede una corrente limite paragonabile al composto 1 ed infine si trovano i campioni 5 e 7, che possiedono rispettivamente $E_{\text{onset}} = 0.535$ V vs. SCE e $E_{\text{onset}} = 0.505$ V vs. SCE.

I campioni 1 e 6 sintetizzati utilizzando $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ e $\text{Y}(\text{ac})_3$, presentano il più alto valore di $|j_{\text{lim}}|$, 4.96 mA cm^{-2} e 4.99 mA cm^{-2} rispettivamente. Il composto 4 si posiziona a 4.52 mA cm^{-2} mentre i valori più bassi di densità di corrente si riferiscono ai campioni 5 e 7 ottenuti con $\text{Y}(\text{acac})_3$ e YCl_3 .

TABELLA 4.03- Dati elettrochimici ottenuti da misure in soluzione HClO_4 0.1 M satura in O_2 per i diversi catalizzatori.

	Precursore	Pt ₃ Y _x PS (%)	$E_{\text{onset}}^{\text{d,f}}$ (V)	$E_{1/2}^{\text{d,f}}$ (V)	$E_p^{\text{d,g}}$ (V)	$ j_{\text{lim}} ^{\text{f}}$ (mA cm ⁻²)	ECSA (cm ⁻²)	n
1	^a $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$	45	0.600	0.505	0.517	4.96	1,252	4.04
4	^b $\text{Y}(\text{phen})_2(\text{NO}_3)_3$	59	0.589	0.491	0.497	4.52	0,167	3.54
5	^a $\text{Y}(\text{acac})_3$	20	0.535	0.426	0.488	3.67	1.077	3.96
6	^a $\text{Y}(\text{ac})_3$	28	0.569	0.476	0.504	4.99	0.507	3.86
7	^c YCl_3	41	0.505	0.365	0.313	2.63	0.459	3.46

Condizione di sintesi: ^aPt(acac)₂, rapporto stechiometrico 3:1, 3 h, 600 °C, H₂/N₂ 2/23 mL min⁻¹; ^brapporto stechiometrico 3:1, 3 h, 600 °C, H₂/N₂ 10/20 mL min⁻¹; ^crapporto stechiometrico 3:1, 3 h, 600 °C, H₂/N₂ 10/20 mL min⁻¹. ^dTutti i potenziali sono riferiti al SCE. ^e1600 rpm, 5 mV s⁻¹. ^fDati ottenuti da CV a 50 mVs⁻¹.

Il composto 4 presenta un alto contenuto di lega ma il segnale di riferimento Y(0) 3d è spostato a valori di binding energy più elevati, (157.6 eV), rispetto agli altri campioni ipotizzando la formazione di ittrio-carburo piuttosto che ittrio in lega. Per gli altri composti il segnale dell'ittrio metallico si posiziona a 157.0 eV. Il campione 1, che presenta un contenuto in lega pari al 45%, risulta essere il più attivo. Si osserva un potenziale di onset $E_{\text{onset}} = 600$ mV vs. SCE mentre negli altri campioni il valore è inferiore. In particolare si può osservare un trend di attività intesa come E_{onset} che correla bene con il contenuto di lega rilevato dalle misure XPS [50].

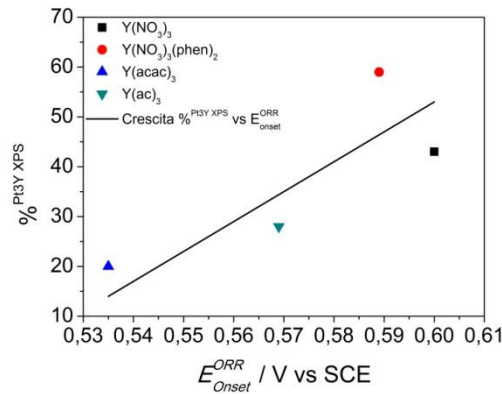


FIGURA 4.05- Correlazione tra il contenuto di lega Pt₃Y ed il potenziale di onset di riduzione dell'ossigeno.

Infatti, valutando il contenuto di lega rispetto al E_{onset} si vede un andamento crescente, a conferma che maggiore è il contenuto di PtY maggiore è l'attività catalitica del campione. Il grafico in **figura 4.05** ci permette di valutare una buona correlazione lineare. Risulta quindi chiaro che il campione 1 che è stato sintetizzato utilizzando Pt(acac)₂ e Y(NO₃)₃ con rapporto stechiometrico 3:1 e ad una temperatura di 600 °C per 3 h, utilizzando 8% di H₂, offre attualmente le migliori prestazioni catalitiche.

Tramite le LSV con RDE, è possibile ricavare il numero di elettroni per la reazione di ORR mediante l'equazione di Koutechy-Levich che correla la densità di corrente con la velocità di rotazione dell'elettrodo. Dall'elaborazione delle LSV con RDE dei diversi composti a diverse velocità di rotazione si sono trovati i valori di elettroni scambiati per la reazione di ORR (**tabella 4.3**).

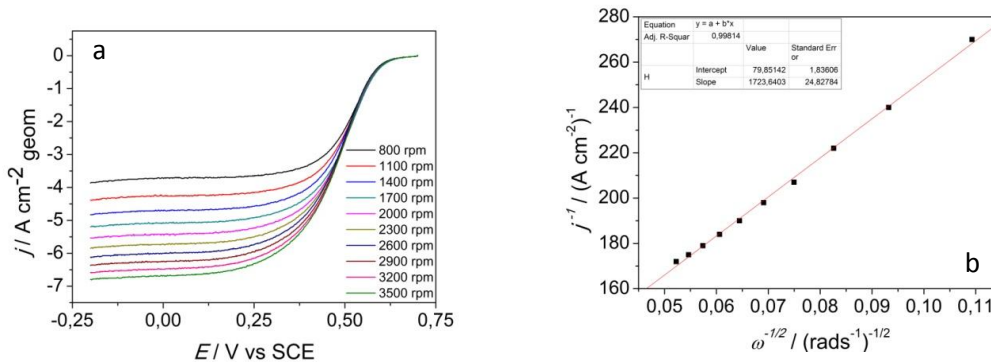


FIGURA 4.06- (a) LSV a diversa velocità di rotazione per il campione 1, ottenute in HClO₄ 0.1 M satura di O₂. 1600 rpm, $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$. (b) Grafico di Koutechy-Levich per ricavare il numero di elettroni scambiati utilizzando il campione 1.

Nella **tabella 4.03**, si mostrano i risultati dell'elaborazione e si vede come tutti e cinque i composti catalizzino la reazione di riduzione di ossigeno mediante un meccanismo a 4 elettroni, i campioni 1 e 6 presentano risultati, rispettivamente 4.04 e 3.96, molto vicini al numero teorico di elettroni scambiati; per il campione 5 n è di 3.86, per i campioni 4 e 7 si ha sempre un processo maggioritario a 4 elettroni ma con un contributo più sensibile del processo a 2 elettroni.

Considerando che in ogni drop casting si depositano $2 \mu\text{g}$ di Pt, è possibile andare a normalizzare le LSV con RDE rispetto al quantitativo di Pt che è la specie attiva verso la reazione di riduzione dell'ossigeno. Con questa normalizzazione, nel grafico di LSV con RDE, riusciamo a vedere la reale variazione di densità di corrente con il potenziale applicato. Questo dato è apprezzabile in quanto non è influenzato dalla quantità di platino presente nel campione. In questo caso la variazione degli andamenti è attribuibile solamente all'attività catalitica specifica delle NPs di catalizzatore.

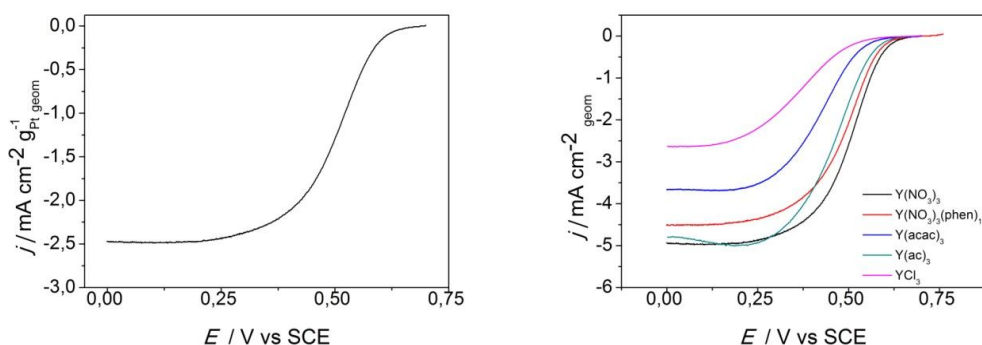


FIGURA 4.07- (a) LSV con RDE normalizzata per il contenuto di platino del campione 1 ottenuta in HClO_4 0.1 M satura di O_2 . 1600 rpm, $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$. (b) LSV con RDE dei campioni sintetizzati con diversi sali di Y precursori.

In questo paragrafo si è analizzata la lega Pt_3Y ottenuta tramite diversi precursori di ittrio; si è visto che il precursore che permette di ottenere il miglior composto catalitico è $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Il campione 1 presenta i valori di E_{onset} , E_p , $|j_{\text{lim}}|$ ed ECSA più elevati, il numero di elettroni scambiati è molto prossimo a 4. I risultati elettrochimici mostrano che le condizioni adottate per la sintesi del campione 1 sono le migliori della serie, il contenuto superficiale di lega è uno tra i più alti, i valori di potenziale e di densità di corrente limite confermano che questo campione presenta un'elevata attività catalitica per la reazione di riduzione di ossigeno.

Le sintesi compiute utilizzando i precursori di YCl_3 e $Y(acac)_3$ forniscono un basso contenuto di lega. Il composto derivato dall'ittrio acetato mostra discreti valori elettrochimici, la densità di corrente è paragonabile al composto 1 che si è dimostrato il più attivo mentre il valore di potenziale di onset per ORR risulta essere inferiore 0.569 V vs. SCE contro 0.6 V vs. SCE per il composto 1. La superiore attività catalitica del campione 1 è anche dovuta alla dimensione delle NPs che, come visto nel capitolo precedente, sono distribuite uniformemente sul campione e non ci sono zone di accumulo preferenziale. In conclusione si può quindi affermare che esiste un effetto del sale precursore di ittrio ed in particolare il precursore migliore per ottenere un composto con il più alto contenuto di lega Pt_3Y è il nitrato di ittrio (III) idrato, $Y(NO_3)_3 \cdot xH_2O$.

4.3. Effetto del rapporto stechiometrico

In questo paragrafo vediamo come il rapporto stechiometrico tra i sali precursori dei metalli influisca sul composto finale in quanto determina il rapporto fra i metalli Pt e Y, nel catalizzatore ottenuto, oltre che la dispersione e dimensione delle NPs del catalizzatore stesso. Nella prima serie di sintesi, si è utilizzato $Pt(acac)_2$ e $Y(NO_3)_3$ con tre diversi rapporti 2:1, 3:1 e 5:1. In una seconda serie di sintesi, si è utilizzato $Pt(phen)_2Cl_2$ e $Y(phen)_2(NO_3)_3$ come precursori con due diversi rapporti 3:1 e 3:2; in entrambi i casi si è cercato di mantenere costante il contenuto di metallo totale (ca. 30%).

4.3.1. Sintesi con $Pt(acac)_2$ e $Y(NO_3)_3$

Nel capitolo precedente si è visto che solo con i rapporti stechiometrici 3:1 e 5:1 si ottiene lega Pt_3Y ; in questo paragrafo vediamo come questo si traduca in termini di attività catalitica. In **figura 4.08a** vengono riportate le CV ottenute per i tre rapporti stechiometrici mentre in **figura 4.08b** le LSV su RDE. Si osserva che il campione 1, quello cioè con un più elevato contenuto di lega, mostra attività confrontabili con i campioni 8 e 9 sia in termini di E_{onset} che di corrente limite. È chiaro che il contenuto di lega non è sufficiente a spiegare una simile attività catalitica, infatti, questo non spiegherebbe il motivo per cui il campione 8 composto da NPs di Pt ed Y_2O_3 , sia più reattivo del campione 9 che al contrario presenta un contenuto di Pt_3Y del 31%. La reattività comparabile di questi catalizzatori è da ricercarsi dal migliore compromesso tra area superficiale attiva e delle NPs di Pt e contenuto in massa del Pt stesso.

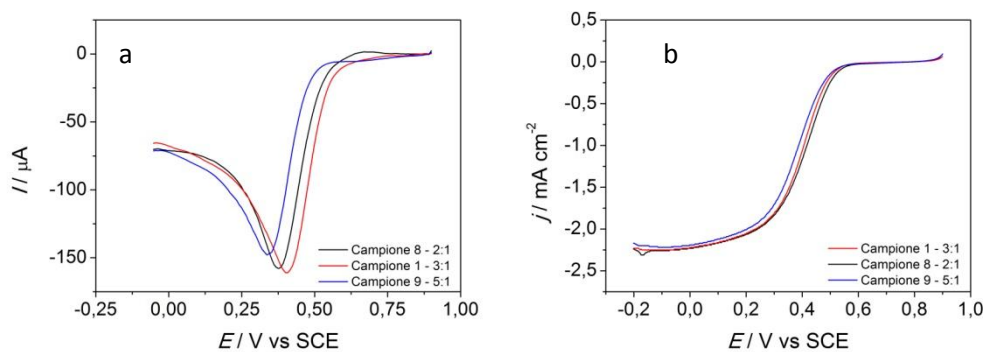


FIGURA 4.08- (a) CV per i campioni 8, 9 e 1 ottenute in H_2SO_4 0.5 M satura di O_2 . $\nu = 200 \text{ mVs}^{-1}$. (b) LSV in H_2SO_4 0.5 M satura di O_2 . 800 rpm, $\nu = 5 \text{ mVs}^{-1}$.

TABELLA 4.04- Dati elettrochimici ottenuti da misure in soluzione H_2SO_4 0.5 M satura in O_2 per i diversi rapporti stechiometrici.

Rapporto	Pt ₃ Y _{xps} (%)	$E_{\text{onset}}^{b,c}$ (V)	$E_{1/2}^{b,c}$ (V)	$E_p^{b,e}$ (V)	$ j_{\text{lim}} ^c$ (mA cm ⁻²)	ECSA (cm ⁻²)	n
8 2:1 ^a	--	0.527	0.400	0.377	2.22	1.25	
1 3:1 ^a	45	0.516	0.393	0.370	2.25	3.10	3.59
9 5:1 ^a	31	0.481	0.375	0.335	2.26	0.871	

Condizione di sintesi: ^aPt(acac)₂; Y(NO₃)₃, 3 h, 600 °C, H₂/N₂ 2/23 mL min⁻¹; ^bTutti i potenziali sono riferiti al SCE. ^c800 rpm, 5 mV s⁻¹. ^dDati ottenuti da CV a 200 mVs⁻¹.

4.3.2. Sintesi con $\text{Pt}(\text{acac})_2$ e $\text{Y}(\text{phen})_2(\text{NO}_3)_3$

Il campione 10, sintetizzato con rapporto stechiometrico 3:2, possiede $E_{\text{onset}} = 0.588$ V vs. SCE, $|j_{\text{lim}}| = 4.75 \text{ mA cm}^{-2}$ mentre il campione 4, in cui i due sali sono in rapporto 3:1, ha $E_{\text{onset}} = 0.589$ V vs. SCE, $|j_{\text{lim}}| = 4.52 \text{ mA cm}^{-2}$, quindi il campione 10 presenta prestazioni catalitiche paragonabili al campione 10 (**figura 4.09**)

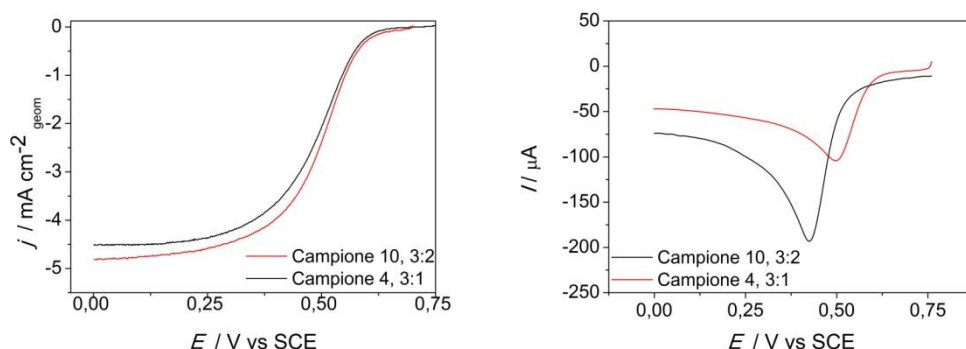


FIGURA 4.09- (a) LSV con RDE per il campione 4 e 10 ottenute in HClO_4 0.1 M satura di O_2 . 1600 rpm, $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$; (b) CV per il campione 4 e 10 ottenute in HClO_4 0.1 M satura di O_2 .

In **figura 4.10** è possibile vedere l'effetto che ha la variazione delle velocità di rotazione sulla densità di corrente limite dei catalizzatori 4 e 10. In entrambi i casi il potenziale di onset di ORR si mantiene costante per tutte le velocità di rotazione dell'elettrodo rotante e la densità corrente limite aumenta all'aumentare degli rpm. Analizzando le LSV con RDE dei due campioni a diverse velocità di rotazione è possibile ricavare il numero di elettroni scambiati per la reazione di ORR, per il campione 10 n è 3.82 mentre per il campione 4 è 3.54. Anche in questo caso i campioni catalizzano la reazione di riduzione di ossigeno tramite un meccanismo a 4 elettroni (**TABELLA 4.05**).

TABELLA 4.05- Dati elettrochimici ottenuti da misure in soluzione HClO_4 0.1M satura in O_2 per i diversi rapporti stechiometrici.

Rapporto	$\text{Pt}_3\text{Y}_{\text{xps}}$ (%)	$E_{\text{onset}}^{\text{b,c}}$ (V)	$E_{1/2}^{\text{b,c}}$ (V)	$E_{\text{p}}^{\text{b,e}}$ (V)	$ j_{\text{lim}} ^{\text{c}}$ (mA cm^{-2})	ECSA (cm^{-2})	n	
10	3:2 ^a	67	0.588	0.475	0.426	4.75	0.526	3.82
4	3:1 ^a	59	0.589	0.491	0.497	4.52	0.168	3.54

Condizione di sintesi: ^a $\text{Pt}(\text{phen})_2(\text{Cl})_2$, $\text{Y}(\text{phen})_2(\text{NO}_3)_3$, 3 h, 600 °C, H_2/N_2 10/20 mL min^{-1} ; ^bTutti i potenziali sono riferiti al SCE. ^c1600 rpm, 5 mV s^{-1} . ^dDati ottenuti da CV a 50 mV s^{-1} .

Il campione 10 ha una percentuale di fase attiva metallica pari al 18 %, molto inferiore alla percentuale teorica del 32.24% calcolata come se i sali precursori fossero tutti ridotti a metallo all'interno del supporto carbonioso. Nel capitolo precedente abbiamo evidenziato come questo sia dovuto alla sublimazione e perdita dei sali di Pt in fase di sintesi. Dai dati della TGA ed utilizzando il rapporto Pt/Y fornito dall'XPS, analizzando i segnali riferiti al Pt(0) e Y(0) e conoscendo la massa di campione utilizzata per fare l'inchiostro da depositare sugli elettrodi, è possibile ricavare il quantitativo effettivo di platino presente nel deposito. All'interno di ogni deposito si trovano circa 0.73 μg di Pt che confrontati con i dati degli altri campioni analizzati, risultano inferiori rispetto al campione 1 il cui contenuto di Platino è di 2 μg .

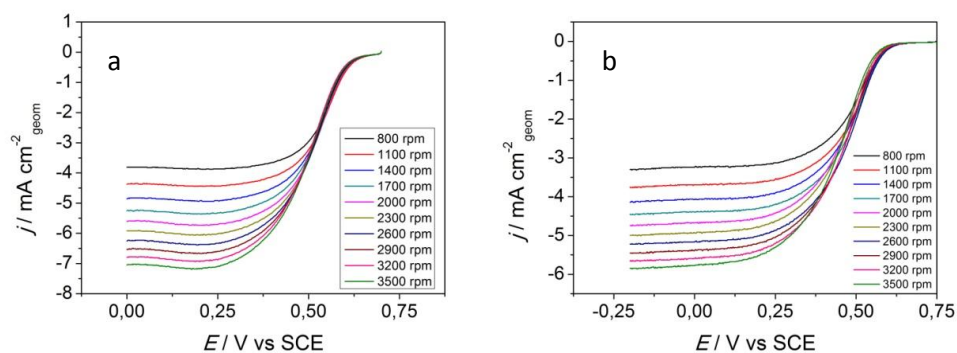


FIGURA 4.10- LSV a diversa velocità di rotazione per il campione (a) 10 e (b) 4 ottenute in HClO_4 0.1 M satura di O_2 . 1600 rpm, $\nu = 5 \text{ mVs}^{-1}$.

Considerando i risultati dei due campioni, la loro attività si discosta di poco, quindi è possibile affermare che utilizzando altre tipologie di sali precursori i rapporti stechiometrici 3:1 e 3:2 non sono determinanti per l'ottenimento di una fase attiva con elevata attività catalitica. Confrontando i risultati con i campioni precedenti si nota che l'attività catalitica inferiore è spiegabile attraverso il contenuto di platino nel campione, che è molto basso, questo è attribuibile al tipo di precursore utilizzato, $\text{Pt}(\text{phen})_2\text{Cl}_2$, che viene probabilmente perso per sublimazione durante la sintesi. Ciò è confermato anche dalle piccole ECSA determinate nella zona di adsorbimento e desorbimento di H_2 , da ricondursi ad una non uniforme crescita delle NPs. Nel caso del composto 4 l'area superficiale è un terzo del composto 10 (**tabella 4.05**). In conclusione si può dire che non esiste un effetto del rapporto stechiometrico tra i reagenti sull'attività dei catalizzatori nonostante la diversa composizione chimica finale in termini di concentrazione della lega e morfologia delle NPs di catalizzatore.

4.4. Effetto della temperatura di sintesi

Un'ulteriore variabile, da analizzare per valutare le condizioni migliori da utilizzare nella sintesi della lega Pt₃Y, è la temperatura. In base alle condizioni adottate si possono avere modifiche della dimensione delle NPs, della distribuzione dimensionale e del contenuto di lega. In **figura 4.11a** vengono riportate le CV ottenute da catalizzatori sintetizzati da Pt(acac)₂; Y(NO₃)₃ per 5 h a tre differenti temperature di sintesi, mentre in **figura 4.11b** le LSV su RDE. In tutti e tre i campioni non si è osservata la presenza di lega Pt₃Y tuttavia il campione 12, quello con una migliore distribuzione di NPs, risulta essere più attivo sia in termini di E_{onset} che di corrente limite, a seguire il campione 11 ed il campione 13. In particolare il campione 13 sintetizzato a 900 °C ha una bassa ECSA dovuta alla formazione di NPs decisamente grandi e tendenti ad aggregarsi. Questo si ripercuote anche sull'inferiore attività catalitica.

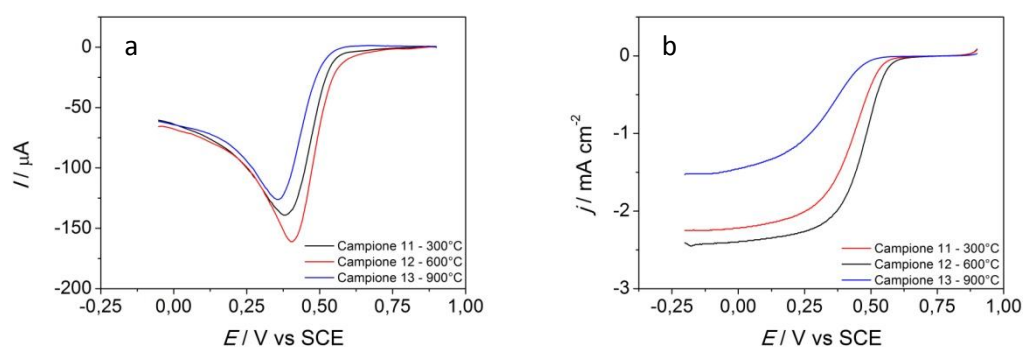


FIGURA 4.11- (a) CV per i campioni 11-13 ottenute in H₂SO₄ 0.5 M saturo di O₂. $\nu = 200 \text{ mVs}^{-1}$. (b) LSV in H₂SO₄ 0.5 M saturo di O₂. 800 rpm, $\nu = 5 \text{ mVs}^{-1}$.

TABELLA 4.06- Dati elettrochimici ottenuti da misure in soluzione H₂SO₄ 0.5 M saturo in O₂ per i diverse temperature di sintesi.

T °C	Pt ₃ Y _{XPS} (%)	$E_{\text{onset}}^{\text{b,c}}$ (V)	$E_{1/2}^{\text{b,c}}$ (V)	$E_{\text{p}}^{\text{b,e}}$ (V)	$ j_{\text{lim}} ^{\text{c}}$ (mA cm ⁻²)	ECSA (cm ⁻²)	n	
11	300	--	0.533	0.423	0.378	2.25	0.720	
12	600	--	0.549	0.468	0.409	2.41	0.704	3.59
13	900	--	0.506	0.325	0.346	1.52	0.293	

Condizione di sintesi: ^aPt(acac)₂; Y(NO₃)₃, 5 h, 600 °C, H₂/N₂ 2/23 mL min⁻¹, ^bTutti i potenziali sono riferiti al SCE. ^c800 rpm, 5 mV s⁻¹. ^dDati ottenute da CV a 200 mVs⁻¹.

Per meglio analizzare gli effetti correlati alla temperatura di sintesi sulla formazione della lega si sono prese in esame le condizioni adottate nel campione 1 (da $\text{Pt}(\text{acac})_2$; $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ per 3 h, 600°C) in cui si è osservata la formazione di lega. In questo caso si è analizzata una temperatura di solo 50°C superiore perché tra i vari tentativi di sintesi si è osservato che temperature troppo elevate portano alla formazione di Y_2O_3 , mentre temperature troppo basse non consentono una completa riduzione dei sali metallici. Nel campione 14, utilizzando una temperatura di sintesi superiore, si è ottenuto la stessa concentrazione di lega (percentuale di μy metallico rispetto al totale). In entrambi i casi il contenuto di Pt e dei relativi ossidi è molto simile. Questi dati sono importanti in riferimento alla ripetibilità in quanto le condizioni di sintesi, tolta la temperatura, sono le stesse, come i precursori. Valutando le LSV su RDE dei campioni 1 e 14, si vede che E_{onset} è molto simile, nel primo campione 0.600 V mentre nel secondo 0.603 V . L'effetto maggiore dovuto all'incremento della temperatura di sintesi è l'aumento della densità di corrente limite, nel composto 14 $|j_{\text{lim}}|$ è di 6.25 mA cm^{-2} mentre nel composto 1 $|j_{\text{lim}}| = 4.96\text{ mA cm}^{-2}$ (**tabella 4.07**). Un confronto più interessante dei due campioni è quello delle LSV su RDE normalizzate per il contenuto di platino, ricavabile come nei casi precedenti utilizzando TGA e XPS (**figura 4.12b**). La differenza di corrente limite tra i due composti può essere correlabile sia al contenuto in massa di platino che catalizza la reazione di riduzione dell'ossigeno sia alla temperatura di sintesi che influenza la crescita delle nanoparticelle.

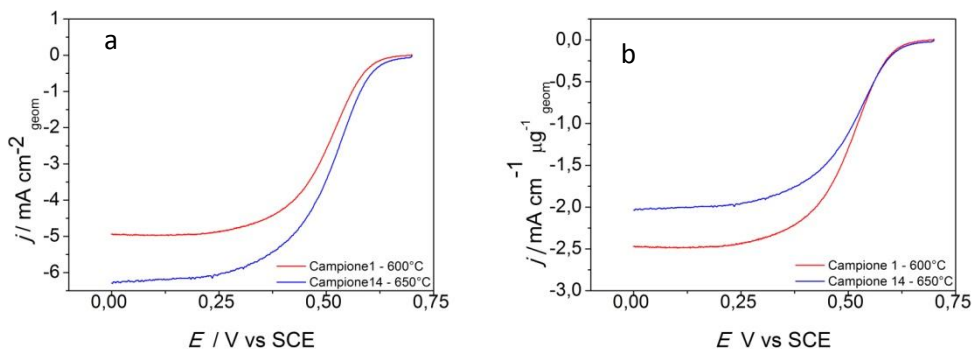


FIGURA 4.12- (a) LSV in HClO_4 0.1 M saturo di O_2 . 1600 rpm , $\nu = 5\text{ mVs}^{-1}$ (b) LSV normalizzate per il contenuto di Pt determinato dalle TGA.

TABELLA 4.07- Dati elettrochimici ottenuti da misure in soluzione HClO₄ 0.1M satura in O₂ per i diverse temperature di sintesi.

	<i>T</i> °C	Pt ₃ Y _{XPS} (%)	<i>E</i> _{onset} ^{b,c} (V)	<i>E</i> _{1/2} ^{b,c} (V)	<i>j</i> _{lim} ^c (mA cm ⁻²)	ECSA (cm ⁻²)	<i>n</i>	sECSA (μg cm ⁻²)
1	600	45	0.600	0.505	4.96	1.25	4.04	1.60
14	650	45	0.603	0.512	6.25	1.38	3.99	2.23

Condizione di sintesi: ^aPt(acac)₂; Y(NO₃)₃, 3 h, H₂/N₂ 2/23 mL min⁻¹; ^bTutti i potenziali sono riferiti al SCE. ^c1600 rpm, 5 mV s⁻¹.
^dDati ottenuti da CV a 50 mVs⁻¹.

Analizzando le LSV su RDE normalizzate per il contenuto reale di platino (3.09 μg e 2.00 μg, rispettivamente per il campione 14 ed 1), è possibile andare a confrontare l'attività catalitica dei due composti e l'influenza della temperatura. Il campione 1 presenta *E*_{onset} simile rispetto al campione 14 tuttavia la |*j*_{lim}|, per il composto 1, risulta nettamente maggiore considerato che il campione 14 mostra un contenuto maggiore di fase attiva. Quindi, se da un lato, una maggiore temperatura porta ad una migliore riduzione di Pt sul catalizzatore, di fatto questo non migliora le performance del catalizzatore stesso in termini di attività catalitica per massa di catalizzatore.

Dalle LSV con RDE si ricavano i seguenti numeri di elettroni scambiati per la reazione di ORR, in entrambi i casi sono vicinissimi al valore teorico 4, indice che la reazione di ORR avviene senza formazione di acqua ossigenata (**tabella 4.07**).

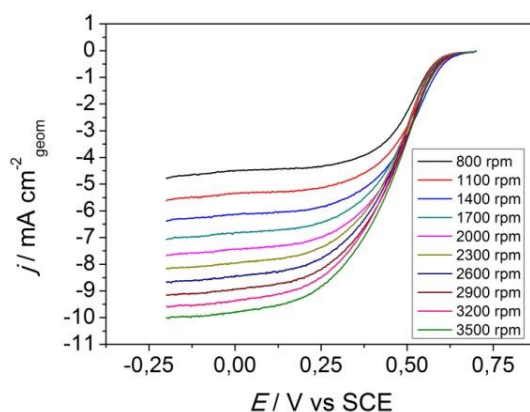


FIGURA 4.13- LSV a diversa velocità di rotazione per il campione 15 ottenute in HClO₄ 0.1 M satura di O₂. 1600 rpm, *v* = 5 mVs⁻¹.

Analizzando le aree superficiali dei campioni in esame notiamo che sono molto simili tra loro. Il campione 1 ha ECSA di 1.25 cm^2 mentre nel campione 14 l'area superficiale media è di 1.38 cm^2 (**tabella 4.07**). Considerando la massa di platino ricavata dalla TGA e dal XPS è possibile desumere la sECSA ovvero l'area elettrochimica attiva per microgrammo di platino presente nel campione. In questo caso il valore ottenuto nel campione 1 è di $1.60 \mu\text{g cm}^{-2}$ mentre per il campione 14 è di $2.23 \mu\text{g cm}^{-2}$. A parità di area superficiale, la quantità di platino nel campione 14 è maggiore, derivante anche dal fatto che a $650 \text{ }^\circ\text{C}$ si ha una migliore riduzione dei precursori di Pt e probabilmente una migliore occupazione delle porosità del substrato carbonioso. In riferimento agli altri composti analizzati fino ad ora questi due possiedono i valori più grandi di ECSA.

4.5. Effetto del tempo di sintesi

Durante le sintesi, le due principali variabili sono la temperatura e il tempo di sintesi. Per valutare gli effetti del tempo di sintesi si sono utilizzati due precursori migliori, $\text{Pt}(\text{acac})_2$ e $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$, la temperatura di sintesi e il rapporto H_2/N_2 sono gli stessi $600 \text{ }^\circ\text{C}$ e 8%. L'ipotesi è che il tempo di trattamento sia correlato al grado di riduzione dei sali precursori. Come visto nel capitolo precedente i catalizzatori preparati per tempi superiori alle 3 ore non presentano componenti riconducibili alla lega Pt_3Y ma solamente al Pt ed ittria. Tuttavia, come è possibile osservare in **Figura 4.14b**, i catalizzatori preparati a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ per 5 e 7 ore mostrano in H_2SO_4 0.5 M un'attività catalitica per l'ORR superiore al catalizzatore preparato in 3 ore, che di fatto è composto come fase attiva dal 45% di Pt_3Y . In questo caso l'effetto è da attribuirsi ad una migliore riduzione dei sali precursori e ad una ottimale dispersione e stabilizzazione delle NPs di fase attiva. Con il campione 15 si è variato il tempo di trattamento che è stato di 1.5 h. Il catalizzatore 15 ha un contenuto di Pt_3Y molto simile al catalizzatore 1 ovvero 40% e 45%, rispettivamente.

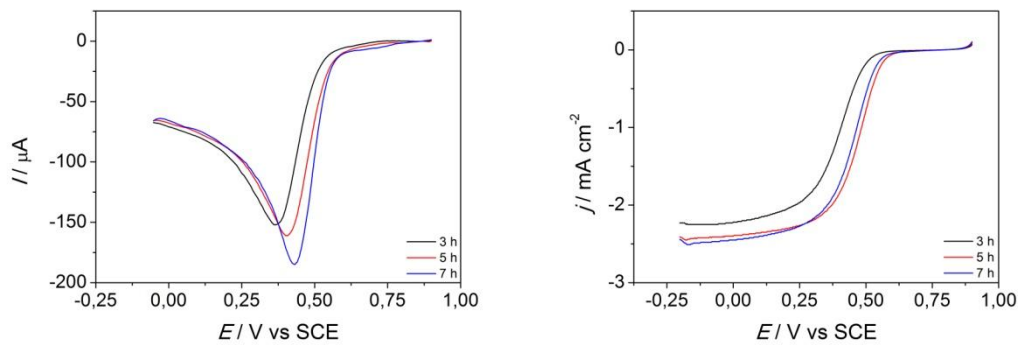


FIGURA 4.14- (a) CV per i campioni sintetizzati per tempi di 3, 5 e 7 ore, ottenute in H_2SO_4 0.5 M satura di O_2 . $\nu = 200 \text{ mVs}^{-1}$. (b) LSV in H_2SO_4 0.5 M satura di O_2 . 800 rpm, $\nu = 5 \text{ mVs}^{-1}$.

Il potenziale di picco di ORR dei campioni 1 e 15 è molto simile come lo sono le correnti di picco (**figura 4.15a**). Le misure di LSV su RDE mostrano che i due composti hanno valori simili di $E_{\text{onset}} = 0.600 \text{ V vs. SCE}$ per il composto 1, mentre $E_{\text{onset}} = 0.577 \text{ V vs. SCE}$ per il campione 15, sintetizzato in metà tempo. I valori di densità di corrente limite nei due campioni risultano differenti: per 1 $|j_{\text{lim}}| = 4.96 \text{ mA cm}^{-2}$ mentre per il 16 $|j_{\text{lim}}| = 5.81 \text{ mA cm}^{-2}$ (**tabella 4.08**).

Utilizzando i valori di densità di corrente limite alle diverse velocità di rotazione è possibile ricavare il numero di elettroni scambiati, in modo da stabilire se questo catalizzatore favorisce la reazione di riduzione di ossigeno secondo una strada a 4 o 2 elettroni. Come negli altri casi analizzati finora, anche in questo, la reazione procede secondo un meccanismo che scambia 4 elettroni. Dalle misure elettrochimiche il campione 1 scambia 4.04 elettroni mentre il campione 15, 4.32 elettroni.

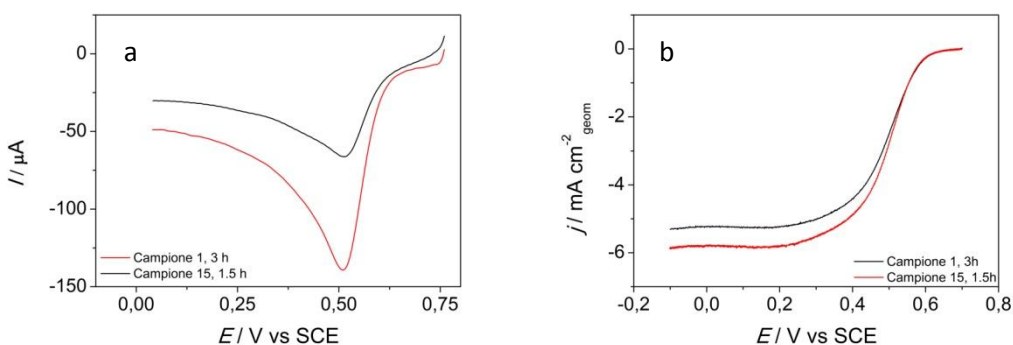


FIGURA 4.15- (a) CV per il campione 1 e 15 ottenute in HClO_4 0.1 M satura di O_2 . $\nu = 50 \text{ mVs}^{-1}$. (b) LSV in HClO_4 0.1 M satura di O_2 1600 rpm, $\nu = 5 \text{ mVs}^{-1}$.

TABELLA 4.08- Dati elettrochimici ottenuti da misure in soluzione H_2ClO_4 0.1 M satura in O_2 per i diverse temperature di sintesi.

	tempo	Pt ₃ Y _{XPS} (%)	$E_{\text{onset}}^{b,c}$ (V)	$E_{1/2}^{b,c}$ (V)	$E_p^{b,d}$ (V)	$ j_{\text{lim}} ^c$ (mA cm ⁻²)	ECSA (cm ⁻²)	n
1	3 h	45	0.600	0.505	0.517	4.96	1.252	4.04
15	1.5 h	40	0.577	0.494	0.511	5.81	1.138	4.32

Condizione di sintesi: ^aPt(acac)₂; Y(NO₃)₃, H₂/N₂ 2/23 mL min⁻¹; ^bTutti i potenziali sono riferiti al SCE. ^c1600 rpm, 5 mV s⁻¹.

^dDati ottenuti da CV a 50 mVs⁻¹.

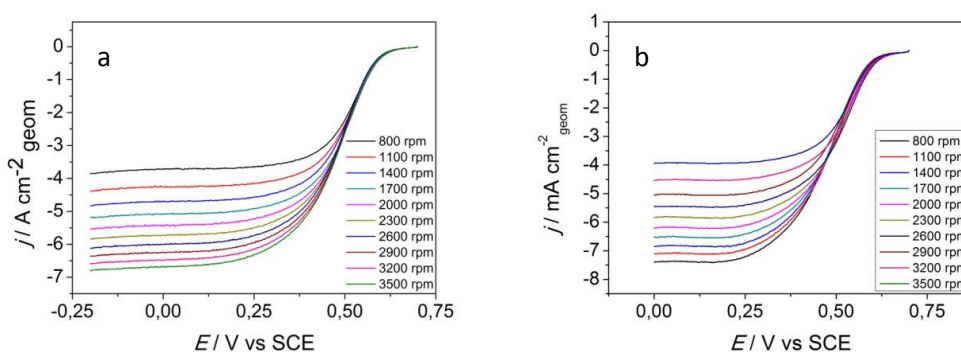


FIGURA 4.16- LSV a diversa velocità di rotazione per il campione (a) 1 e (b) 15 ottenute in HClO_4 0.1 M satura di O_2 . 1600 rpm, $\nu = 5 \text{ mVs}^{-1}$.

Le aree superficiali ricavate dalle voltammetrie cicliche, in presenza di argon, rivelano che il campione 1, il cui tempo di sintesi è di 3 ore, possiede un'area superficiale paragonabile al campione 15, tempo di sintesi 1.5 ore. Nel primo caso ECSA = 1.252 cm² mentre nel secondo l'area attiva superficiale è di 1.138 cm².

In considerazione ai dati ottenuti si può dedurre che il tempo di sintesi ha un'influenza sulla natura chimica dei campioni, specialmente per tempi lunghi. I due campioni contenenti lega Pt₃Y presentano dati elettrochimici molto simili tra loro quindi si considera che anche la loro attività sia confrontabile. Il campione 1 possiede un'ECSA simile al 15, tuttavia la concentrazione di lega è maggiore rispetto all'altro. Tempi superiori di reazione portano all'inevitabile aumento del contenuto di ittria, nonostante i catalizzatori dimostrino attività addirittura superiore. Inoltre per una valutazione specifica dell'effetto che potrebbe avere il tempo è necessario stabilire la quantità in massa di platino presente nel campione in modo da parametrare diversi valori, dati attualmente non disponibili.

4.6. Effetto del Flusso di Idrogeno

L'ultima variabile analizzata è il flusso di idrogeno che, come il tempo e la temperatura, influisce sul grado di riduzione del composto, si è deciso di incrementare la percentuale di idrogeno passando da un 8% di H₂ ad un 33%. I campioni 1 e 16 possiedono un contenuto di lega molto simile, rispettivamente 45% e 43%, tuttavia nel campione 16 si osserva una più elevata percentuale di Pt in forma metallica.

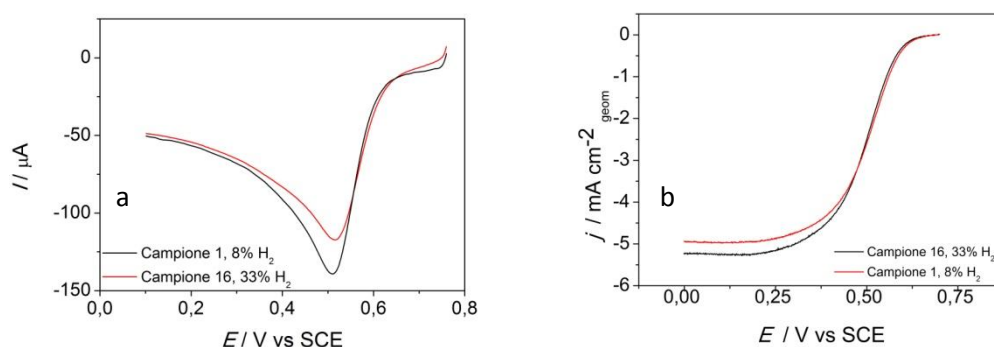


FIGURA 4.17- (a) CV per il campione 1 e 16 ottenute in HClO₄ 0.1 M satura di O₂. $\nu = 50 \text{ mVs}^{-1}$. (b) LSV in HClO₄ 0.1 M satura di O₂. 1600 rpm, $\nu = 5 \text{ mVs}^{-1}$.

I potenziali di picco per ORR ricavati dalle voltammetrie cicliche sono molto simili, nel campione 16 $E_p = 0.511 \text{ V vs. SCE}$ mentre nel campione 1 $E_p = 0.517 \text{ V vs. SCE}$. Dalle LSV con RDE si ottiene che il campione 16 possiede una densità di corrente $|j_{lim}|$ di 5.26 mA cm^{-2} mentre il campione 1 $|j_{lim}| = 4.96 \text{ mA cm}^{-2}$, i valori di potenziali di onset nei due casi differiscono di circa 30 mV, nel primo campione $E_{onset} = 0.574 \text{ V vs. SCE}$ mentre nel secondo $E_{onset} = 0.600 \text{ V vs. SCE}$.

TABELLA 4.09- Dati elettrochimici ottenuti da misure in soluzione HClO₄ 0.1 M satura in O₂ per i diversi flussi di H₂.

	H ₂	Pt ₃ Y _{XPS}	$E_{onset}^{b,c}$	$E_{1/2}^{b,c}$	$E_p^{b,d}$	$ j_{lim} ^c$	ECSA	n
	(%)	(%)	(V)	(V)	(V)	(mA cm ⁻²)	(cm ⁻²)	
16	33	43	0.574	0.495	0.510	5.26	0.709	4.04
1	8	45	0.600	0.505	0.517	4.96	1.252	4.04

Condizione di sintesi: ^aPt(acac)₂; Y(NO₃)₃, rapporto 3:1, 3 h, 600 °C; ^bTutti i potenziali sono riferiti al SCE. ^c1600 rpm, 5 mV s⁻¹. ^dDati ottenuti da CV a 50 mVs⁻¹.

Nei due casi l'area superficiale cataliticamente attiva è diversa; nel campione 1, sintetizzato con un contenuto di idrogeno inferiore, risulta essere maggiore del 16 in cui si è utilizzato una concentrazione di gas superiore (**TABELLA 4.9**). Il numero degli elettroni scambiati ricavati dalle voltammetria a scansione lineare con RDE indica un meccanismo di riduzione per l'ossigeno che avviene tramite il meccanismo a 4 elettroni.

L'aumento del flusso di idrogeno non ha una grande influenza sulla quantità di lega formatasi e neppure sulle generali prestazioni del catalizzatore, per una riduzione ottimale dei precursori per formare Pt₃Y basta utilizzare un gas composto dall'8% di H₂. Tuttavia è importante l'effetto che ha sul platino e la sua relazione con le dimensioni delle NPs in quanto l'attività catalitica, oltre ad essere data dal contenuto di Pt₃Y all'interno del composto, è influenzata dal tipo e dalle dimensioni delle NPs presenti.

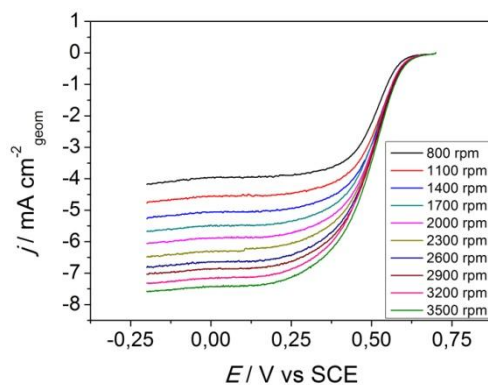


FIGURA 4.18- LSV a diversa velocità di rotazione per il campione 17 ottenute in HClO₄ 0.1 M satura di O₂. 1600 rpm, $\nu = 5 \text{ mVs}^{-1}$.

4.7. Confronto fra i diversi campioni

Lo studio delle varie variabili come il tempo, la temperatura, il flusso o i precursori utilizzati, serve per trovare le condizioni che permettono l'ottenimento di un elevato quantitativo di Pt₃Y. Le variabili di sintesi influiscono in modo diverso sulla riduzione dei sali precursori, sul tipo di nanoparticelle che si formano, sul diametro di queste e sulla loro distribuzione nel supporto carbonioso. Questo a sua volta si ripercuote sull'attività catalitica nella reazione di riduzione dell'ossigeno.

Un utile confronto può essere effettuato su catalizzatori sintetizzati in condizioni sperimentali simili ma risultanti con differenti contenuti di lega Pt₃Y (tabella 4.10). In figura 4.19 vengono messi in relazione la concentrazione superficiale di Pt₃Y e il parametri di E_{onset} , $|j_{lim}|$ e E_p riassunti in tabella 4.10.

TABELLA 4.10- Dati elettrochimici ottenuti da misure in soluzione HClO₄ 0.1 M satura in O₂ su catalizzatori a diverso contenuto di lega Pt₃Y.

	Pt ₃ Y _{XPS} (%)	$E_{onset}^{b,c}$ (V)	$E_{1/2}^{b,c}$ (V)	$E_p^{b,d}$ (V)	$ j_{lim} ^c$ (mA cm ⁻²)	ECSA (cm ⁻²)	n	sECSA (μg cm ⁻²)
1	45	0.600	0.505	0.517	4.96	1.25	4.04	1.60
15	45	0.603	0.512	0.538	6.25	1.38	3.99	2.23
17	10	0.550	0,423	0.459	4.18	1.31	3.71	
6	28	0,569	0,476	0.504	5.41	0.705	3.86	

Condizione di sintesi: ^aPt(acac)₂; Y(NO₃)₃, rapporto 3:1, 3 h, 600 °C; H₂/N₂ 2/23 mL min⁻¹; ^bTutti i potenziali sono riferiti al SCE. ^c1600 rpm, 5 mV s⁻¹. ^dDati ottenuti da CV a 50 mVs⁻¹.

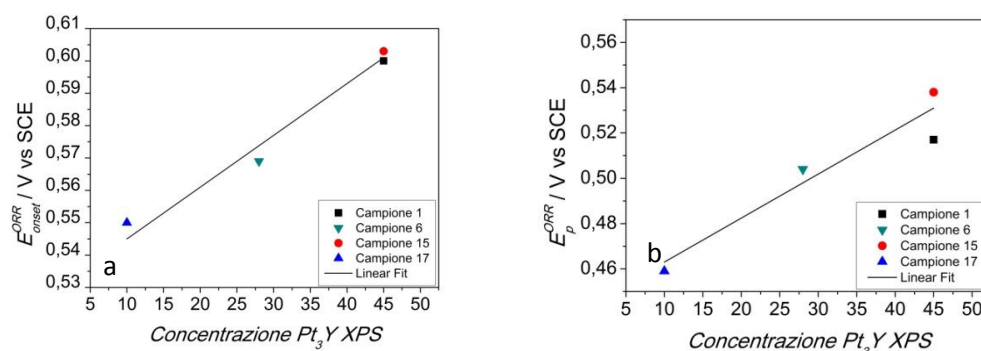


FIGURA 4.19- Confronto tra i campioni a differente contenuto di lega in base ai parametri elettrochimici (a) E_{onset} e (b) E_p .

Analizzando l'andamento che hanno E_{onset} ed E_p contro la concentrazione di Pt₃Y ricavata dall'XPS, si nota che all'aumentare della percentuale di lega il potenziale di ORR diventa sempre più positivo e quindi c'è un aumento dell'attività catalitica. Questo mostra come il contenuto di lega influisca sull'attività catalitica. I dati sono molti interessanti in quanto lo scopo è trovare un materiale elettrodico che catalizzi la reazione di ORR da utilizzare nelle PEMFCs. Questo materiale deve possedere un'alta attività catalitica, in questi primi confronti si è visto come l'attività catalitica può essere aumentata cercando le condizioni di sintesi che aumentino il quantitativo di lega metallica.

4.8. Confronto con gli standard commerciali

Confrontando i campioni con degli standard come il TEC10V50E 50%Pt (comunemente chiamato Tanaka, TKK Tanaka Kikinzoku Kogyo), Vulcan XC72 30% Pt e il Carbon Black 20% Pt High Spec 3000, è possibile valutare come l'attività dei catalizzatori preparati in questa tesi si confronti con degli standard commerciali.

TABELLA 4.11- Dati elettrochimici ottenuti da misure in soluzione HClO₄ 0.1 M satura in O₂ su catalizzatori a diverso contenuto di lega Pt₃Y.

	Pt ₃ Y XPS	$E_{\text{onset}}^{b,c}$	$E_{1/2}^{b,c}$	$E_p^{b,d}$	$ j_{\text{lim}} ^c$	ECSA	$ j_{\text{lim}}^{\text{norm}} ^c$	$ j_k ^d$	sECSA
	(%)	(V)	(V)	(V)	(mA cm ⁻²)	(cm ⁻²)	(mA cm ⁻² μg ⁻¹)	(mA cm ⁻² μg ⁻¹)	(μg cm ⁻²)
1	45	0.600	0.505	0.517	4.96	1.25	2.48	0.272	1.60
14	45	0.603	0.512	0.538	6.25	1.38	2.00	0.296	2.23
Tanaka 50% Pt	--	0.585	0.507	0.519	5.79	1.013	1.11	0.08	5.15
Vulcan 30% Pt	--	0.545	0.466	0.483	5.57	0.433	1.69	0.03	7.49

Condizione di sintesi: ^aPt(acac)₃; Y(NO₃)₃, rapporto 3:1, 3h, 600°C; H₂/N₂ 2/23 mL min⁻¹; ^bTutti i potenziali sono riferiti al SCE. ^c1600 rpm, 5 mV s⁻¹. ^ddati ottenute da CV a 50 mVs⁻¹. ^evalori ottenuti a 0.9 V vs NHE

Nel grafico vengono confrontate le LSV su RDE dei due campioni più attivi con il Tanaka 50%Pt, (campioni 1 e 14) le percentuali indicate si riferiscono al contenuto effettivo di platino presente all'interno del campione ricavato mediante le misure TGA e il rapporto Pt/Y fornito dal XPS. il campione 1 contiene una percentuale di metallo del 19% in peso mentre il composto 14 del 27%. È da notare che secondo i calcoli teorici i composti dovrebbero contenere circa il 30% di metallo tuttavia durante le sintesi si perde del materiale, a causa sia di una non completa riduzione dei sali precursori sia di una loro sublimazione.

Il grafico, presente in **figura 4.20a**, mostra come questi due campioni possiedono un'attività catalitica maggiore dello standard pur avendo un contenuto di metalli minore. A parità di prestazioni il contenuto di metallo, nei composti contenenti la lega, è nettamente più basso, a parità di contenuto di metallo, l'attività catalitica nei composti Pt₃Y è maggiore. Il campione 1 presenta $E_{\text{onset}} = 0.600$ V vs. SCE, il campione 14 $E_{\text{onset}} = 0.603$ V vs. SCE, mentre per il Tanaka $E_{\text{onset}} = 0.585$ V vs. SCE. La densità di corrente per il campione 1 è $|j_{\text{lim}}| = 4.96$ mA cm⁻², per il 14 $|j_{\text{lim}}| = 6.25$ mA cm⁻² e per il Tanaka 50 % è $|j_{\text{lim}}| = 5.79$ mA cm⁻².

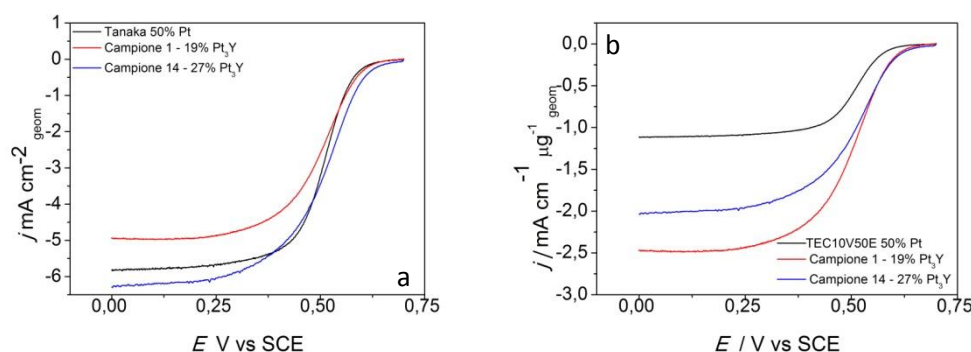


FIGURA 4.20- (a) Confronto tra i campioni 1 e 14 e lo standard Tanaka 50% ottenute in HClO₄ 0.1 M satura di O₂. 1600 rpm, $\nu = 5$ mVs⁻¹, (b) LSV normalizzate per il contenuto di Pt.

Per confrontare rigorosamente i campioni si normalizza la densità di corrente per il contenuto di metallo presente. Il risultato mostra che l'attività catalitica della lega dei catalizzatori contenente la lega Pt₃Y è superiore all'attività del solo platino. Il Tanaka possiede una $|j_{\text{lim}}| = 1.11$ mA cm⁻² μg⁻¹ mentre il campione 1 $|j_{\text{lim}}| = 2.48$ mA cm⁻² μg⁻¹ e il campione 14 $|j_{\text{lim}}| = 2.00$ mA cm⁻² μg⁻¹ (densità di corrente normalizzate per il contenuto di Pt). Nella valutazione dei campioni che sono stati trattati in questo studio, bisogna considerare non solo l'attività catalitica ma anche la quantità di lega che si forma dal processo di sintesi derivante dalle condizioni applicate.

Capitolo 5: Conclusioni

Uno dei principali scopi di questa tesi era di trovare un metodo funzionale ed accessibile per la sintesi della lega Pt₃Y e soprattutto trovare le condizioni per ottenere un'elevata riduzione dei precursori e per controllare le dimensioni delle NPs e la loro distribuzione sul supporto carbonioso. Questi tre parametri si sono rivelati fondamentali nel determinare l'attività catalitica. La sintesi in stato solido in condizioni controllate ha soddisfatto questo obiettivo. Tramite le misure XPS si è determinato il contenuto superficiale di lega metallica. Dall'analisi dei composti si è visto che il contenuto di lega metallica dipende dalle variabili di processo come: il tipo di Sali precursori, la temperatura e il tempo di trattamento. Nel presente studio si sono variati uno alla volta i parametri: temperatura (300 °C, 600 °C, 650 °C, 900 °C), tempo (3 h, 5 h, 7 h e 9 h) e i precursori di platino e di ittrio, in modo da rilevare l'effetto di ciascun parametro sulla variazione del contenuto di Pt₃Y e sull'attività catalitica.

Nelle sintesi eseguite, il più alto contenuto superficiale di lega si è ottenuto utilizzando una temperatura di sintesi di 600°C e 650 °C per 3 h e come precursori Pt(acac)₂ e Y(NO₃)₃, I due campioni ottenuti in queste condizioni presentano una percentuale di Pt₃Y pari al 45%. Ottenere una completa riduzione dei precursori e quindi una percentuale di lega pari al 100% è stato impossibile in quanto il problema in queste sintesi è la presenza di sostanze ossidanti che possono andare ad interferire con il processo di idrogenazione. Per aumentare il contenuto di lega metallica è necessario utilizzare dei gas totalmente privi di impurezze, come ossigeno o acqua, in modo da non formare l'ossido di ittrio. Inoltre il sistema di sintesi in stato solido in fornace tubolare deve essere ermetico in modo da non permettere l'entrata di tali sostanze dall'ambiente esterno.

Il presente studio ha rivelato quali parametri influenzano maggiormente il contenuto di Pt₃Y. Si è osservato che il contenuto di lega metallica è strettamente correlato ai tipi di precursori utilizzati; come sopra detto, i più reattivi si sono dimostrati Pt(acac)₂, per quanto riguarda il Pt, e Y(NO₃)₃, per quanto riguarda Y. Un'ulteriore variabile molto importante è la temperatura, che influisce sulla crescita delle NPs e quindi sulle loro dimensioni finali. Gli altri parametri come il tempo o il flusso di idrogeno hanno un'influenza minore o nulla sul contenuto di Pt₃Y.

Le misure elettrochimiche sul prodotto ottenuto sono servite per determinare l'attività catalitica del campione verso la reazione di riduzione dell'ossigeno. Analizzando i vari campioni è stato osservato che alcuni di questi pur avendo lo stesso o simile contenuto di Pt₃Y presentano un'attività catalitica leggermente diversa.

Il campione 1 ottenuto nelle stesse condizioni, a parte una temperatura di sintesi inferiore (600 °C) presenta un $E_{\text{onset}}^{\text{ORR}}$ molto simile, tuttavia la densità di corrente del composto ottenuto ad una più bassa temperatura è molto minore. Normalizzando le LSV con RDE per il contenuto di platino presente nel campione si è osservato che il campione 1 risulta più attivo del 14; quest'effetto è attribuibile alle NPs, che nel primo caso presentano una distribuzione migliore.

Questo studio mostra come non sia solo importante aumentare il contenuto di Pt₃Y ma è necessario anche trovare le condizioni di sintesi che permettano il controllo dimensionale. In generale si è trovato che le condizioni migliori di sintesi con cui si ottiene un elevato contenuto di lega e le particelle metalliche presentano una distribuzione dimensionale ottimale sono appunto 600 °C e 3 h di trattamento termico utilizzando come precursori Pt(acac)₂ e Y(NO₃)₃.

La parte finale in cui si sono analizzati standard commerciali contenenti platino (TEC10V50E, Vulcan XC72 30% Pt e Carbon Black 20% Pt High Spec 3000) è servita per dimostrare l'effettiva attività catalitica della lega. Il confronto degli standard con i campioni che si sono mostrati più attivi (1, 14) ha confermato che i secondi possiedono un'attività catalitica di molto superiore pur avendo un contenuto di metallo inferiore. Questo dato è molto importante, in quanto si conferma che la lega Pt₃Y soddisfa l'obiettivo presente nelle direttive europee (H2020) per la riduzione del contenuto di metalli nei catalizzatori per FCs.

Per completare un panorama in continua crescita sulla lega Pt₃Y è necessario andare ad analizzare ulteriori precursori in modo da trovare quello che si riduca più facilmente e che quindi permetta di aumentare il contenuto di lega, inoltre è necessario analizzare ulteriori supporti carboniosi come ad esempio SWCNT (single wall carbon nanotubes), Vulcan XC72 oppure Carbon Black, in quanto esistono delle interazioni fra il supporto carbonioso e il metallo presente che possono andare a stabilizzare quest'ultimo, e quindi giocare un ruolo fondamentale nella crescita delle NPs. Un altro aspetto fondamentale sono le prospettive di scale up, uno degli obiettivi futuri è aumentare la massa di prodotto e perfezionare le condizioni di sintesi da utilizzare per questi nuovi composti, basandosi sul lavoro fatto in questa tesi.

Bibliografia:

- [1] www.reteclima.it/protocollo-di-kyoto/.
- [2] www.comuni-italiani.it/statistiche/veicolo.html.
- [3] www.quattroruote.it/news/eco_news/2010/01/15/consumi_edemissioni_per_capirne_di_più.html.
- [4] www.co2balance.it/co2calculators/car-travel/.
- [5] old.enea.it/produzione_scientifica/pdf_volumi/V2008_02CelleCombustibile.pdf.
- [6] 77.242.187.170/itis/aree_progetto/AS20042005/5clst/Area/H_Celle.html.
- [7] ec.europa.eu/research/energy/pdf/efchp_fuelcell24.pdf.
- [8] Dispensa 7, Chimica Fisica Industriale 2, A/A2013-2014, prof. A.A. Isse.
- [9] ec.europa.eu/research/energy/pdf/hydro_it.pdf.
- [10] http://didattica.uniroma2.it/files/scarica/insegnamento/148670-ChimicaPerLEnergia/18595-10.-Celle-a-combustibile-a-elettrolita-polimerico_1.
- [11] Dispense7, Elettrochimica dei Materiali, A/A 2014-2015. prof. A. Gennaro.
- [12] www.treccani.it/export/sitis/default/Portale/resources/multimedia/Lezione_Di_Scienza/cella_combustibile/LEZIONE.pdf.
- [13] Katsuyama, T.; Hiruma, K.; Ogawa, K.; Odom, T. W.; Lieber, C. M.; Werner, P.; Zacharias, M.; Ellis, W. C.; Schmidt, V.; Senz, S.; Fan, S.; Williams, R. S.; Basile, D. P.; Hesjedal, T.; Harris, J. S.; Gassen, H. J.; Hirata, M.; Dai, H.; Li, X.; Lauhon, L. J.; Gudiksen, M. S.; Marshall, a F.; Chidsey, C. E. D.; Mcintyre, P. C.; Harmand, J. C.; Patriarche, G.; Travers, L.; Cirlin, G. E.; Prokes, S. M.; Cammarata, R. C.; Tersoff, J.; Reuter, M. C.; Ross, F. M.; Yang, L.; Li, D.; Majumdar, A.; Abbaschian, R.; Murray, J. L.; Bennett, L. H.; Baker, H.; Park, M.; Carter, W. C.; Johnson, W. C.; Society, M.; Raton, B.; Guha, S.; Aziz, M. a. *Handb. Chem. Phys.* **2007**, 5 (May), 732–735.
- [14] Stamenkovic, V. R.; Fowler, B.; Mun, B. S.; Wang, G.; Ross, P. N.; Lucas, C. a; Marković, N. M. *Science* **2007**, 315 (5811), 493–497.
- [15] Alayoglu, S.; Nilekar, A. U.; Mavrikakis, M.; Eichhorn, B. *Nat. Mater.* **2008**, 7 (4), 333–338.
- [16] Su, L.; Jia, W.; Li, C.-M.; Lei, Y. *ChemSusChem* **2014**, 7 (2), 361–378.
- [17] Lile, J. R. D.; Zhou, S. *Electrochim. Acta* **2015**, 2 (1), 1–17.

- [18] Fouda-Onana, F.; Bah, S.; Savadogo, O. *J. Electroanal. Chem.* **2009**, *636* (1-2), 1–9.
- [19] Xiao-Zi Yuan; Wang, H. *Editors: Jiujun Zhang*, 1st ed.; Jiujun, Z., Ed.; 2008, 2008.
- [20] Antoine, O.; Bultel, Y.; Durand, R. *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *499* (1), 85–94.
- [21] Lee J.D, *Editors: Piccin*, 5th ed.; m J. D, Ed.; 1996, 2000.
- [22] Peng, Z.; Yang, H. *Nano Today* **2009**, *4* (2), 143–164.
- [23] Johansson, T. P.; Ulrikkeholm, E. T.; Hernandez-Fernandez, P.; Escudero-Escribano, M.; Malacrida, P.; Stephens, I. E. L.; Chorkendorff, I. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16* (27), 13718–13725.
- [24] Anderson, a B.; Roques, J.; Mukerjee, S.; Murthi, V. S.; Markovic, N. M.; Stamenkovic, V. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (6), 1198–1203.
- [25] Malacrida, P. **2014**, *6*, 142.
- [26] Stamenkovic, V. R.; Mun, B. S.; Arenz, M.; Mayrhofer, K. J. J.; Lucas, C. a; Wang, G.; Ross, P. N.; Markovic, N. M. *Nat. Mater.* **2007**, *6* (3), 241–247.
- [27] Markovic, N. M.; Schmidt, T. J.; Stamenkovic, V.; Ross, P. N. *Fuel Cells* **2001**, *1* (2), 105–116.
- [28] Bing, Y.; Liu, H.; Zhang, L.; Ghosh, D.; Zhang, J. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39* (6), 2184–2202.
- [29] Yoo, S. J.; Kim, S.; Hwang, J.; Park, Y.; Lee, S.; Lee, J.; Lee, S.; Lim, T, J. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *200*, 3–26.
- [30] Luo, Y.; Habrioux, A.; Calvillo, L.; Granozzi, G.; Alonso-Vante, N. *ChemPhysChem* **2014**, *15* (10), 2136–2144.
- [31] Yoo, S. J.; Hwang, S. J.; Lee, J.-G.; Lee, S.-C.; Lim, T.-H.; Sung, Y.-E.; Wieckowski, A.; Kim, S.-K. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5* (6), 7521.
- [32] Luo, Y.; Alonso-Vante, N. *Electrochim. Acta* **2015** (Article in press).
- [33] Antolini, E.; Salgado, J. R. C.; Giz, M. J.; Gonzalez, E. R. *Int. J. Hydrogen Energy* **2005**, *30* (11), 1213–1220.
- [34] Palenzona, a.; Cirafici, S. *Bull. Alloy Phase Diagrams* **1990**, *11* (5), 493–497.
- [35] Stephens, I. E. L.; Bondarenko, A. S.; Grønbjerg, U.; Rossmeisl, J.; Chorkendorff, I. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5* (5), 6744.
- [36] <https://www.google.com/patents/US20120214083>.
- [37] Electrochemical methods. Fundamentals and Applications; Allen J. Bard Larry R. Faulkner. second edition. ed. Wiley.

- [38] Project, CatCath. Catalyst testing procedures.
- [39] Garsany, Y.; Baturina, O. a; Swider-Lyons, K. E.; Kocha, S. S. *Anal. Chem.* **2010**, *82* (15), 6321–6328.
- [40] Project CatCath. Procedure for catalyst testing.
- [41] Dispensa XPS, Chimica della Catalisi e delle Superfici, A/A 2014-2015, prof. G. Granozzi.
- [42] www.chimica.unipd.it/gianandrea.rizzi/privata/documentazione/insegnamenti/laboratorio%20di%Preparazione%20e%20Caratterizzazione%20dei%20Materiali%20II/XPS_intro.pdf.
- [43] mmrc.caltech.edu/SS_XPS/XPS_PPT/XPS_Slides.pdf.
- [44] www.chem.qmul.ac.uk/surface/scc/scat5_3.html.
- [45] oldphysicscom.unimore.it/materiale_didattico/fotoelettrico/La%20spettroscopia%20di%fotoemissione.pdf.
- [46] www.nanoscience.gatech.edu/zlwang/research/tem.html.
- [47] www.matter.org.uk/tem/.
- [48] Wang, Y.-J.; Zhao, N.; Fang, B.; Li, H.; Bi, X. T.; Wang, H. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 3433–3467.
- [49] Zhang, J.; Lima, F. H. B.; Shao, M. H.; Sasaki, K.; Wang, J. X.; Hanson, J.; Adzic, R. R. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (48), 22701–22704.
- [50] Mukerjee, S. *J. Appl. Electrochem.* **1990**, *20* (4), 537–548.
- [51] Swamy, V.; Seifert, H. J.; Aldinger, F. *J. Alloys Compd.* **1998**, *269* (1), 201–207.
- [52] Seo, M. H.; Choi, S. M.; Seo, J. K.; Noh, S. H.; Kim, W. B.; Han, B. *Appl. Catal. B Environ.* **2013**, *129*, 163–171.
- [53] Stephens, I. E. L.; Bondarenko, A. S.; Bech, L.; Chorkendorff, I. *ChemCatChem* **2012**, *4* (3), 341–349.
- [54] Yoo, S. J.; Lee, K.-S.; Hwang, S. J.; Cho, Y.-H.; Kim, S.-K.; Yun, J. W.; Sung, Y.-E.; Lim, T.-H. *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37* (12), 9758–9765.
- [55] Hernandez-Fernandez, P.; Masini, F.; McCarthy, D. N.; Strebel, C. E.; Friebel, D.; Deiana, D.; Malacrida, P.; Nierhoff, A.; Bodin, A.; Wise, A. M.; Nielsen, J. H.; Hansen, T. W.; Nilsson, A.; Stephens, I. E. L.; Chorkendorff, I. *Nat. Chem.* **2014**, *6* (8), 732–738.
- [56] Jang, J. H.; Han, S.; Hyeon, T.; Oh, S. M. *J. Power Sources* **2003**, *123* (1), 79–85.

Allegati:

Tabella 1A: Precursori e relative masse utilizzare per le sintesi dei campioni Pt₃Y, concentrazione teorica percentuale di Pt e Y presenti.

Numero Campione	Massa MC mg	Precursore Pt	MM Pt() g mol ⁻¹	Massa Pt() mg	% Pt	Precursore Y	MM Y() g mol ⁻¹	Massa Y() mg	%Y	% Metallo
Campione 1	46.11	Pt(acac) ₂	393.29	38.14	27.85	Y(NO ₃) ₃	383.01	12.52	3.78	31.63
Campione 4	46.21	Pt(phen) ₂ Cl ₂	446.19	41.21	26.94	Y(phen) ₂ (NO ₃) ₃	635.21	19.02	3.51	30.45
Campione 5	45.22	Pt(acac) ₂	393.29	35.50	26.88	Y(acac) ₃	386.23	11.63	3.58	30.46
Campione 6	45.21	Pt(acac) ₂	393.29	35.48	26.86	Y(ac) ₃	266.04	8.1	3.62	30.48
Campione 7	45.67	Pt(acac) ₂	393.29	36.67	27.34	YCl ₃	195.26	5.86	3.53	30.87
Campione 10	46.75	Pt(phen) ₂ Cl ₂	446.19	40.24	25.21	Y(phen) ₂ (NO ₃) ₃	635.21	38.84	7.02	32.24
Campione 14	45.89	Pt(acac) ₂	393.29	35.92	26.84	Y(NO ₃) ₃	383.01	11.56	3.56	30.40
Campione 15	45.74	Pt(acac) ₂	393.29	35.81	26.84	Y(NO ₃) ₃	383.01	11.54	3.56	30.40
Campione 16	44.94	Pt(acac) ₂	393.29	37.08	27.79	Y(NO ₃) ₃	383.01	12.31	3.78	31.57
Campione 17	44.63	Pt(acac) ₂	393.29	35.21	26.96	Y(NO ₃) ₃	383.23	11.53	3.60	30.57

Tabella 2A: Composizione dell'inchiostro utilizzato per i vari campioni.

Numero Composto	Massa ink	Volume H ₂ O ink	Volume Nafion ink
	mg	mL	mL
Campione 1	1.33	1.2	0.075
Campione 4	1.27	1.2	0.075
Campione 5	1.46	1.2	0.075
Campione 6	1.44	1.2	0.075
Campione 7	1.33	1.2	0.075
Campione 10	1.48	1.2	0.075
Campione 14	1.26	1.2	0.075
Numero Composto	Massa ink	Volume H ₂ O ink	Volume Nafion ink
	mg	mL	mL
Campione 15	1.16	1.2	0.075
Campione 16	1.38	1.2	0.075
Campione 17	1.43	1.2	0.075
Tanaka 50%	1.33	1.2	0.075
Vulcan 30%	1.38	1.2	0.075
Carbon Black 20%	1.28	1.2	0.075

Tabella 3A: Valori elettrochimici dei campioni analizzati. con relativa concentrazione di lega Pt₃Y, con condizioni di sintesi e tipologia di precursori.

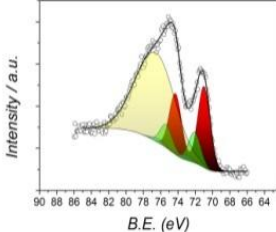
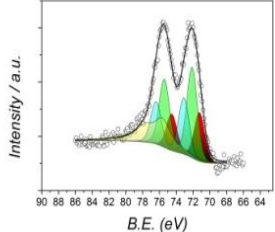
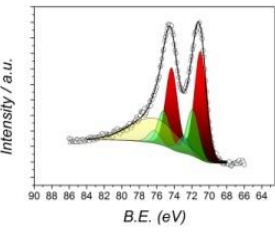
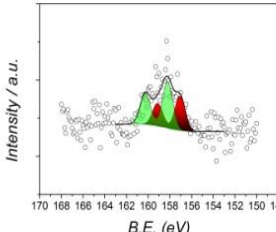
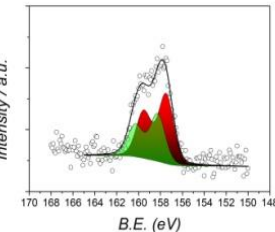
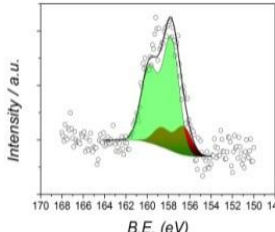
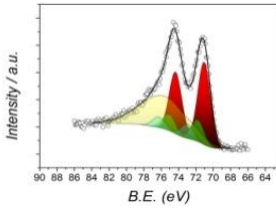
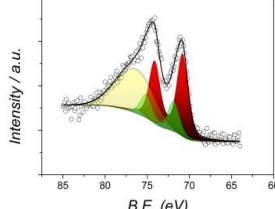
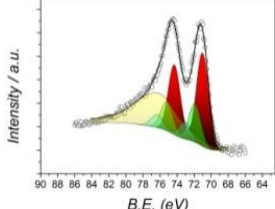
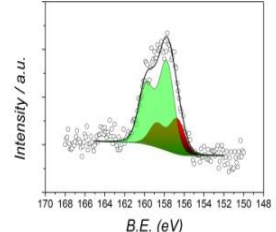
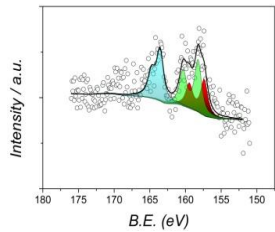
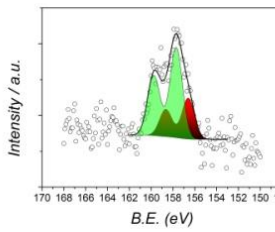
N°	Precursori e Condizioni	Pt ₃ Y ^{XPS}	E_{onset} V vs SCE	$E_{1/2}$ V vs SCE	E_p V vs SCE	$ j_{lim} $ mA cm ⁻²	ECSA cm ²
1	Pt(acac) ₂ 3 h Y(NO ₃) ₃ 600 °C 3:1 8% H ₂ /N ₂	45	0.600	0.505	0.517	4.96	1.252
2	PtCl ₂ 3 h Y(NO ₃) ₃ 600 °C 3:1 8% H ₂ /N ₂		0.457	0.334	0.295	1.68	1.41
3	K ₂ PtCl ₆ 3h Y(NO ₃) ₃ 600°C 3:1 8% H ₂ /N ₂		0.474	0.354	0.261	1.01	0.513
4	Pt(phen) ₂ Cl ₂ 3 h Y(phen) ₂ (NO ₃) ₃ 600 °C 3:1 33% H ₂ /N ₂	59	0.589	0.491	0.497	4.52	0.167
5	Pt(acac) ₂ 3 h Y(acac) ₃ 600 °C 3:1 8% H ₂ /N ₂	20	0.535	0.426	0.488	3.67	1.077
6	Pt(acac) ₂ 3 h Y(ac) ₃ 600 °C 3:1 8% H ₂ /N ₂	28	0.569	0.476	0.504	4.99	0.507
7	Pt(acac) ₂ 3 h YCl ₃ 600 °C 3:1 8% H ₂ /N ₂	41	0.505	0.365	0.313	2.63	0.459
8	Pt(acac) ₂ 5 h Y(NO ₃) ₃ 600 °C 2:1 8% H ₂ /N ₂		0.527	0.400	0.377	2.22	1.25

N°	Precursori e Condizioni	Pt ₃ Y ^{XPS}	E _{onset} V vs SCE	E _{1/2} V vs SCE	E _p V vs SCE	j _{lim} mA cm ⁻²	ECSA cm ²
9	Pt(acac) ₂ 5 h Y(NO ₃) ₃ 600 °C 5:1 8% H ₂ /N ₂	31	0.481	0.375	0.335	2.26	0.871
10	Pt(phen) ₂ Cl ₂ 3 h Y(phen) ₂ (NO ₃) ₃ 600 °C 3:2 33% H ₂ /N ₂	67	0.588	0.475	0.426	4.75	0.526
11	Pt(acac) ₂ 5 h Y(NO ₃) ₃ 300 °C 3:1 33% H ₂ /N ₂		0.533	0.423	0.378	2.25	0.720
12	Pt(acac) ₂ 5 h Y(NO ₃) ₃ 600 °C 3:1 33% H ₂ /N ₂		0.549	0.468	0.409	2.41	0.704
13	Pt(acac) ₂ 5h Y(NO ₃) ₃ 900 3:1 33% H ₂ /N ₂		0.506	0.325	0.346	1.52	0.293
14	Pt(acac) ₂ 3h Y(NO ₃) ₃ 650°C 3:1 33% H ₂ /N ₂	45	0.603	0.512	0.538	6.25	1.38
15	Pt(acac) ₂ 1.5 h Y(NO ₃) ₃ 600°C 3:1 8% H ₂ /N ₂	40	0.577	0.494	0.511	5.81	1.138
16	Pt(acac) ₂ 3h Y(NO ₃) ₃ 600°C 3:1 33% H ₂ /N ₂	43	0.574	0.495	0.510	5.26	0.709
17	Pt(acac) ₂ 3h Y(NO ₃) ₃ 600°C 3:1 8% H ₂ /N ₂	10	0.550	0.423	0.459	4.18	1.31

Tabella 4A: Valori di concentrazioni di Pt e Y derivanti dal XPS e relative posizioni dei segnali.

Numero composto	Segnale			Numero Composto	Segnale	
	Pt(0)	Pt(II)	Pt(IV)		Y(0)	Y(III)
Campione 1	71.0 eV 69	71.95 eV 26	73.0 eV 4	Campione 1	157.0 eV 45	158.2 eV 55
Campione 4	71.0 eV 25	71.95 eV 46	73.0 eV 29	Campione 4	157.6 eV 59	158.5 41
Campione 5	71.0 eV 62	71.95 eV 27	73.0 eV 12	Campione 5	157.0 eV 20	158.2 eV 80
Campione 6	71.0 eV 70	71.9 eV 19	72.5 eV 12	Campione 6	156.7 eV 28	157.7 eV 72
Campione 7	70.8 eV 69	71.8 eV 26	73.0 eV 5	Campione 7	157.4 eV 41	158.2 eV 59
Campione 9	71.0 eV 63	71.95 eV 27	73.0 eV 13	Campione 9	157.0 eV 31	158.2 eV 69
Campione 10	71.0 eV 10	71.95 eV 58	73.0 eV 32	Campione 10	157.7 eV 67	158.4 eV 33
Campione 14	71.0 eV 69	71.95 eV 25	73.0 eV 5	Campione 14	157.0 eV 45	158.2 eV 55
Campione 15	71.0 eV 69	71.95 eV 13	73.0 eV 18	Campione 15	157.0 eV 40	158.2 eV 60
Campione 16	71.0 eV 83	71.95 eV 3	73.0 eV 14	Campione 16	157.0 eV 43	158.2 eV 57
Campione 17	71.0 eV 71	71.95 eV 19	73.0 eV 10	Campione 17	157.0 eV 10	158.2 eV 90

Tabella 5A: Grafici XPS dei campioni sintetizzati.

<p>Campione 1 - Pt</p> 	<p>Campione 4 - Pt</p> 	<p>Campione 5 - Pt</p> 
<p>Campione 1 - Y</p> 	<p>Campione 4 - Y</p> 	<p>Campione 5 - Y</p> 
<p>Campione 6 - Pt</p> 	<p>Campione 7 - Pt</p> 	<p>Campione 9 - Pt</p> 
<p>Campione 6 - Y</p> 	<p>Campione 7 - Y</p> 	<p>Campione 9 - Y</p> 

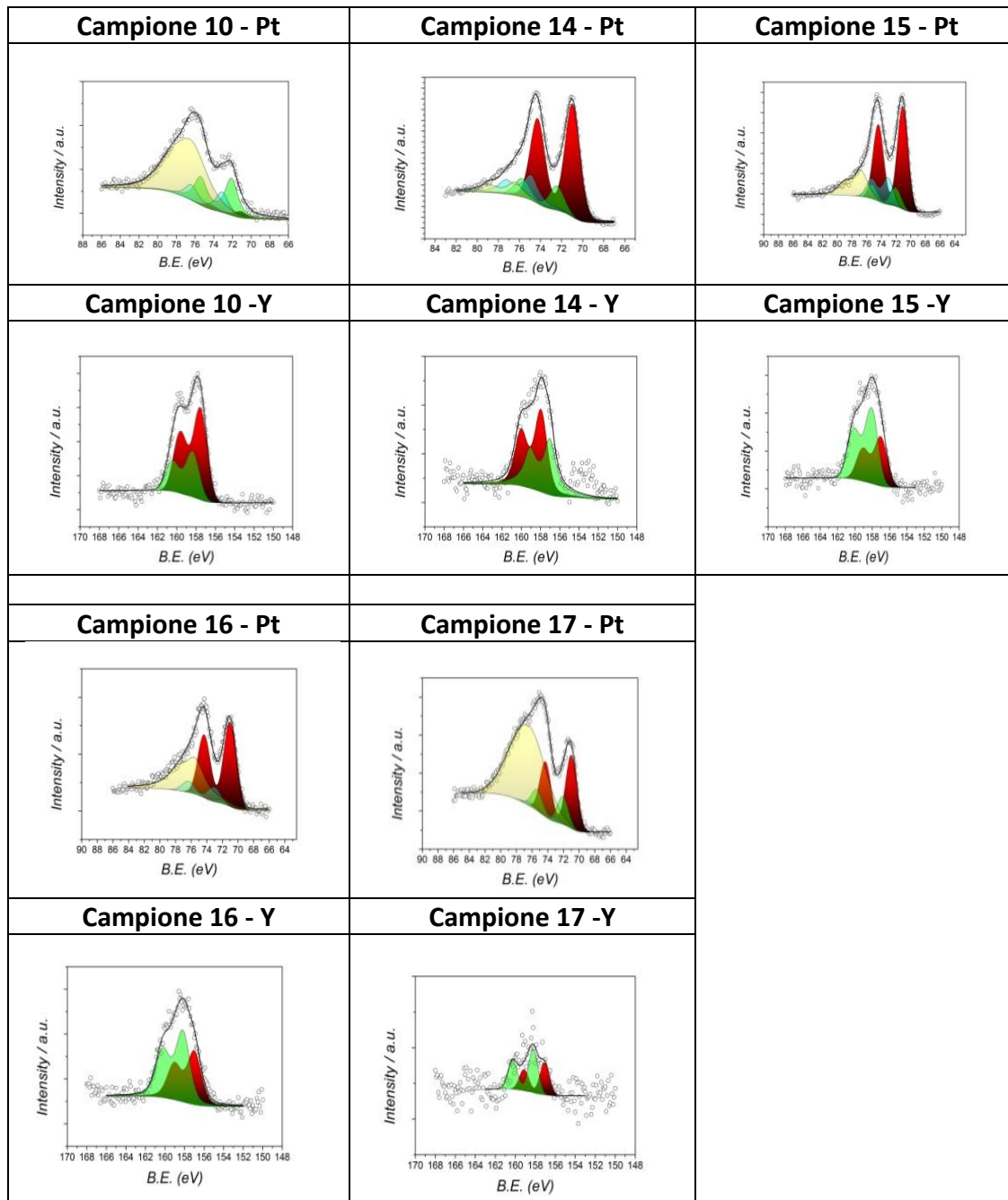
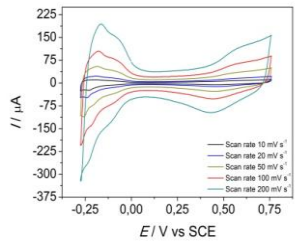
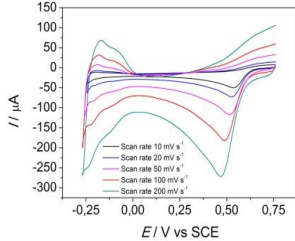
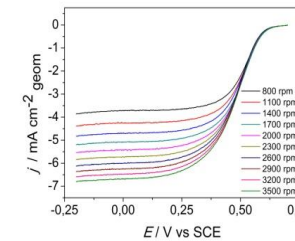
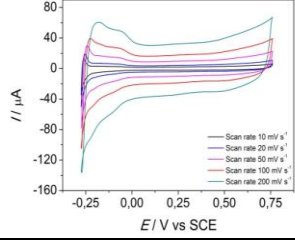
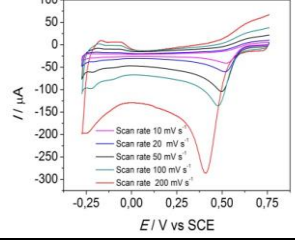
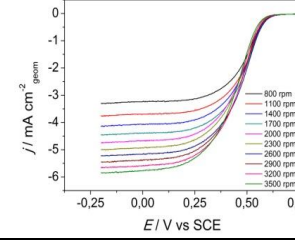
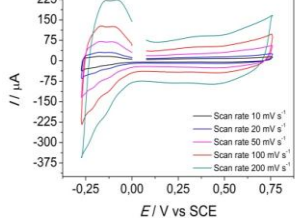
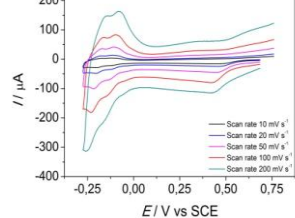
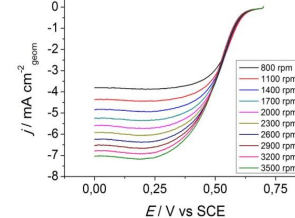


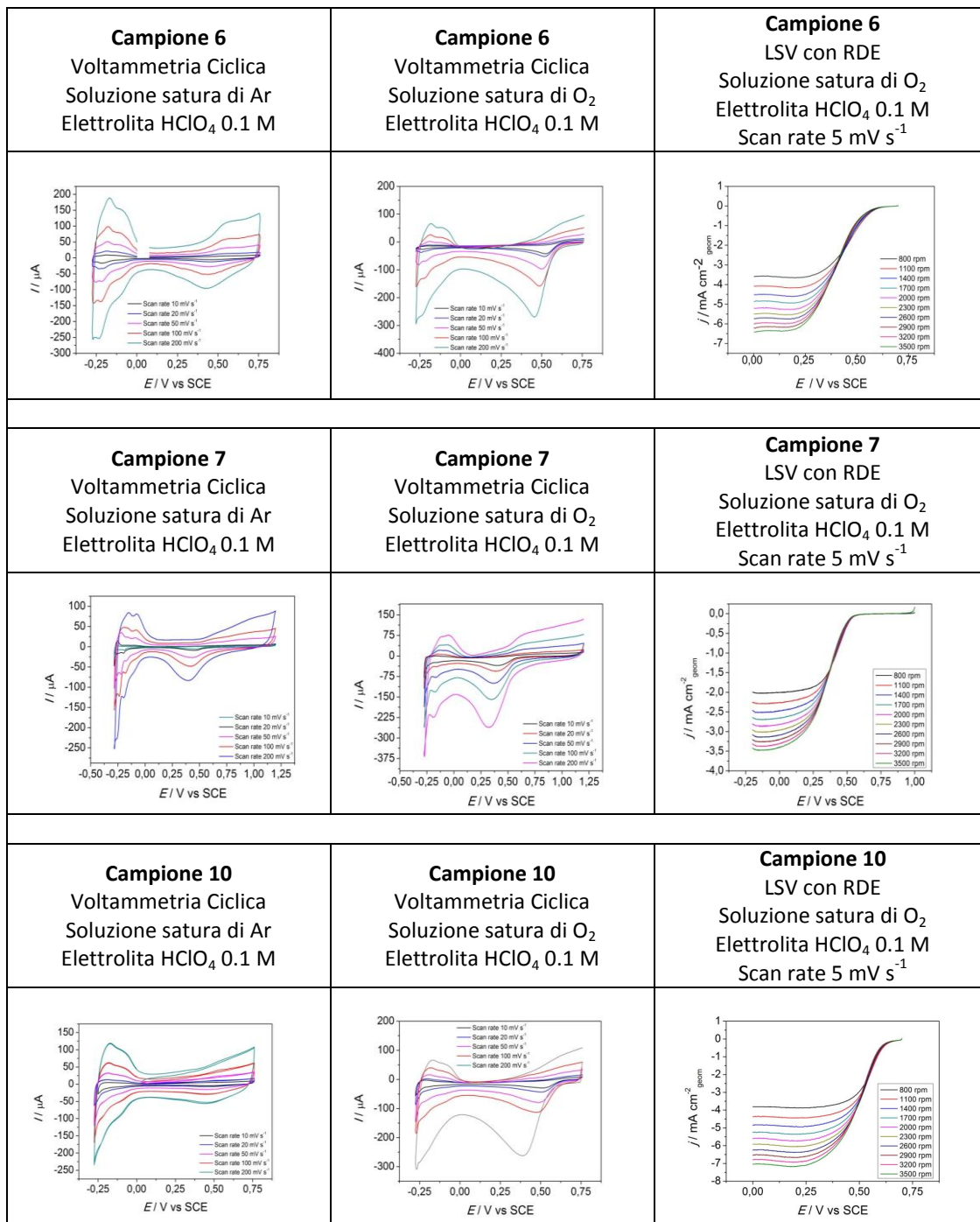
Tabella 6A: ECSA dei composti. calcolati per varie velocità di scansione.

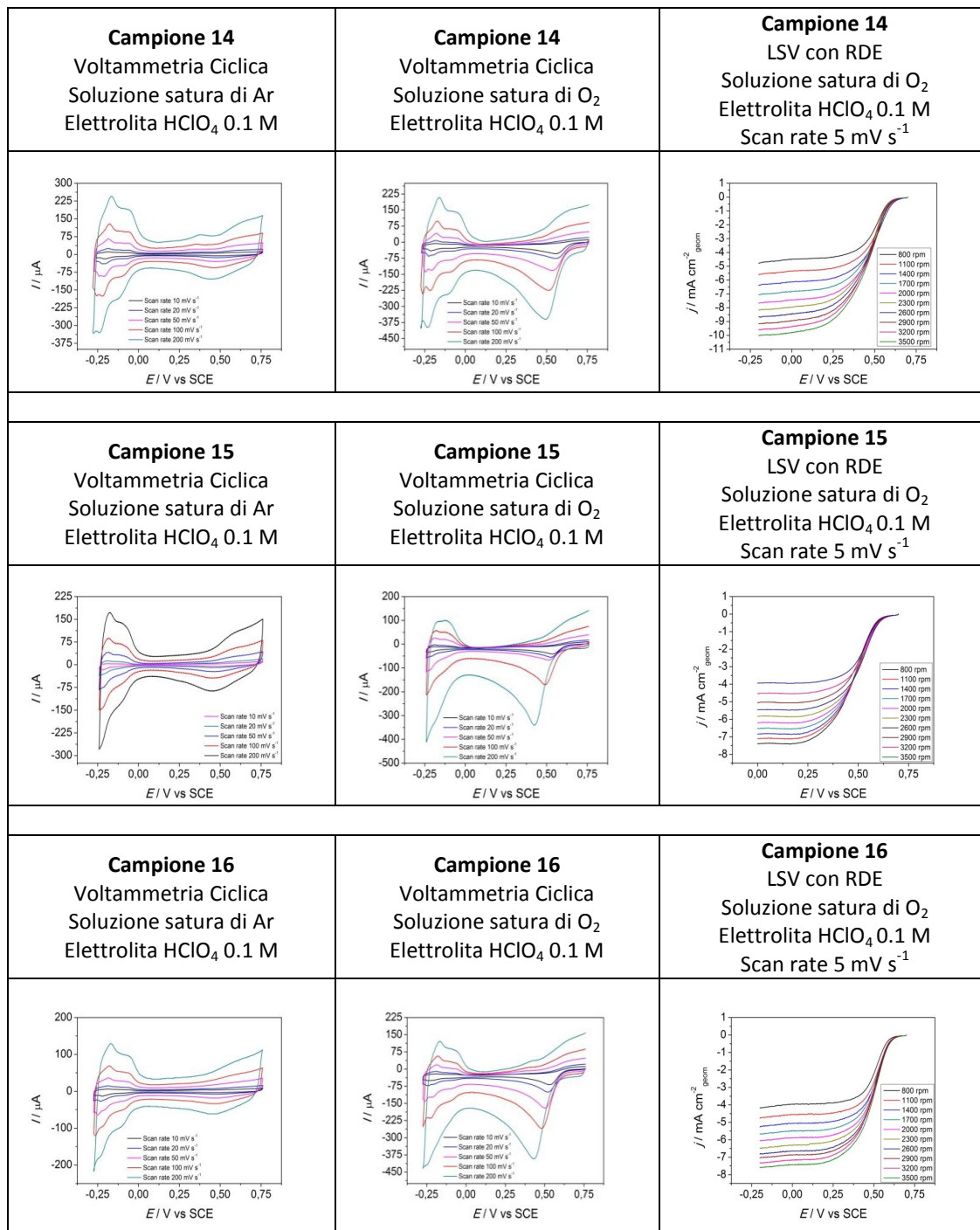
Numero Campione	Scan Rate mv s ⁻¹	Area Media V A	Carica Superficiale C	Area Superficiale Pt _{red} cm ²	ECSA cm ²
Campione 1	200	5.25E-05	2.62E-04	1.250	1.252
	100	2.50E-05	2.50E-04	1.190	
	50	1.25E-05	2.49E-04	1.188	
	20	5.87E-06	2.94E-04	1.398	
	10	2.60E-06	2.60E-04	1.237	
Campione 4	200	5.94E-06	2.97E-05	0.141	0.168
	100	4.03E-06	4.03E-05	0.192	
	50	1.94E-06	3.89E-05	0.185	
	20	6.43E-07	3.21E-05	0.153	
	10	3.50E-07	3.50E-05	0.167	
Campione 5	200	4.20E-05	2.10E-04	0.999	1.077
	100	1.98E-05	1.98E-04	0.945	
	50	1.27E-05	2.54E-04	1.210	
	20	4.32E-06	2.16E-04	1.028	
	10	2.53E-06	2.53E-04	1.206	
Campione 6	200	2.57E-05	1.28E-04	0.611	0.507
	100	1.15E-05	1.15E-04	0.547	
	50	5.05E-06	1.01E-04	0.480	
	20	2.32E-06	1.16E-04	0.552	
	10	7.25E-07	7.25E-05	0.345	
Campione 7	200	2.19E-06	1.09E-05	0.52	0.459
	100	1.32E-06	1.32E-05	0.63	
	50	4.64E-07	9.29E-06	0.44	
	20	1.89E-07	9.45E-06	0.45	
	10	5.40E-08	5.40E-06	0.26	

Numero Campione	Scan Rate mv s ⁻¹	Area Media V A	Carica Superficiale C	Area Superficiale Pt _{red} cm ²	ECSA cm ²
Campione 10	200	2.01E-05	1.01E-04	0.479	0.526
	100	1.04E-05	1.04E-04	0.497	
	50	6.13E-06	1.23E-04	0.583	
	20	2.23E-06	1.11E-04	0.531	
	10	1.14E-06	1.14E-04	0.542	
Campione 14	200	5.42E-05	2.71E-04	1.290	1.383
	100	3.02E-05	3.02E-04	1.438	
	50	1.52E-05	3.04E-04	1.446	
	20	5.66E-06	2.83E-04	1.347	
	10	2.92E-06	2.92E-04	1.392	
Campione 15	200	4.45E-05	2.22E-04	1.058	1.138
	100	2.54E-05	2.54E-04	1.211	
	50	1.06E-05	2.12E-04	1.009	
	20	5.24E-06	2.62E-04	1.248	
	10	2.44E-06	2.44E-04	1.163	
Campione 16	200	2.76E-05	1.38E-04	0.657	0.709
	100	1.43E-05	1.43E-04	0.682	
	50	8.00E-06	1.60E-04	0.761	
	20	3.06E-06	1.53E-04	0.728	
	10	1.51E-06	1.51E-04	0.718	
Campione 17	200	5.26E-05	2.63E-04	1.251	1.310
	100	2.81E-05	2.81E-04	1.338	
	50	1.46E-05	2.92E-04	1.390	
	20	5.41E-06	2.71E-04	1.289	
	10	2.69E-06	2.69E-04	1.280	

Tabella 7A: CV in argon e in ossigeno e LSV con RDE dei composti sintetizzati. con relative condizioni sperimentali.

<p>Campione 1 Voltammetria Ciclica Soluzione satura di Ar Elettrolita HClO₄ 0.1 M</p>	<p>Campione 1 Voltammetria Ciclica Soluzione satura di O₂ Elettrolita HClO₄ 0.1 M</p>	<p>Campione 1 LSV con RDE Soluzione satura di O₂ Elettrolita HClO₄ 0.1 M Scan rate 5 mV s⁻¹</p>
		
<p>Campione 4 Voltammetria Ciclica Soluzione satura di Ar Elettrolita HClO₄ 0.1 M</p>	<p>Campione 4 Voltammetria Ciclica Soluzione satura di O₂ Elettrolita HClO₄ 0.1 M</p>	<p>Campione 4 LSV con RDE Soluzione satura di O₂ Elettrolita HClO₄ 0.1 M Scan rate 5 mV s⁻¹</p>
		
<p>Campione 5 Voltammetria Ciclica Soluzione satura di Ar Elettrolita HClO₄ 0.1 M</p>	<p>Campione 5 Voltammetria Ciclica Soluzione satura di O₂ Elettrolita HClO₄ 0.1 M</p>	<p>Campione 5 LSV con RDE Soluzione satura di O₂ Elettrolita HClO₄ 0.1 M Scan rate 5 mV s⁻¹</p>
		





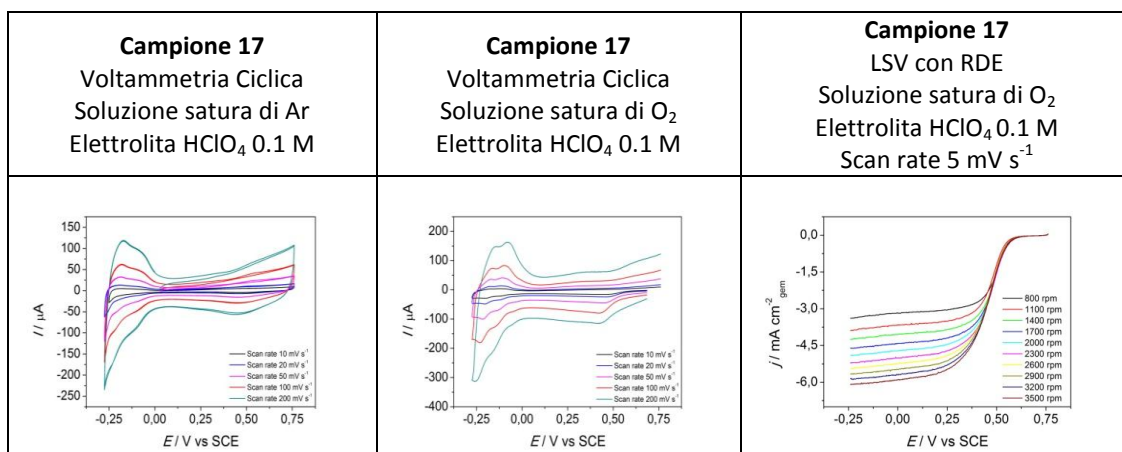
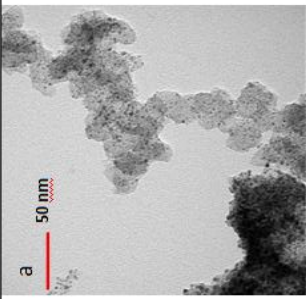
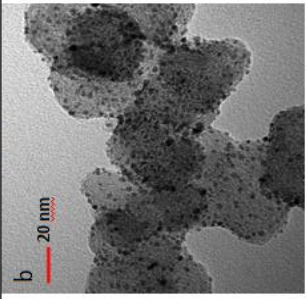
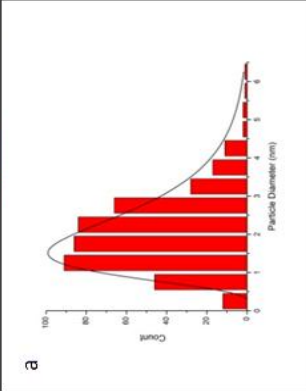
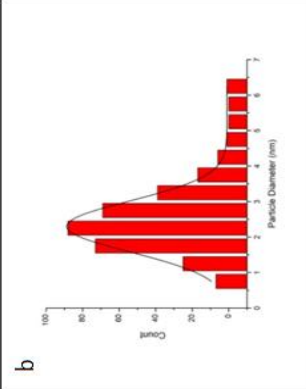
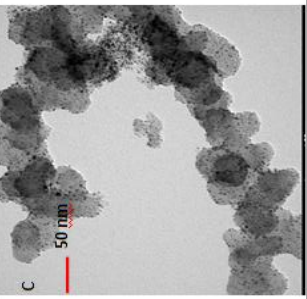
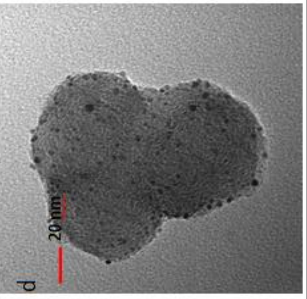
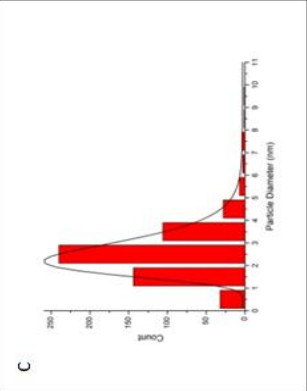
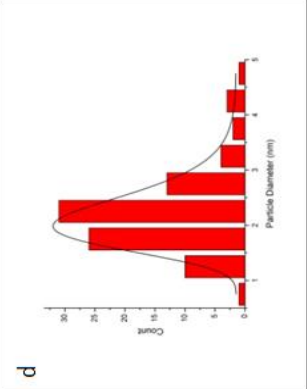
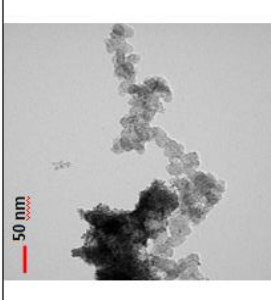
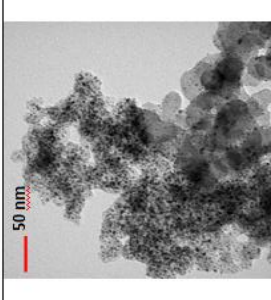
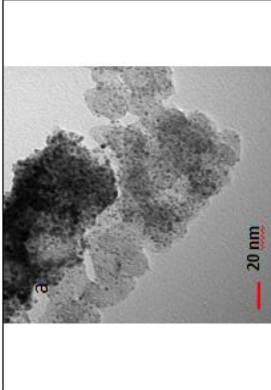
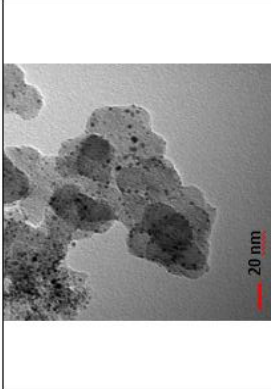
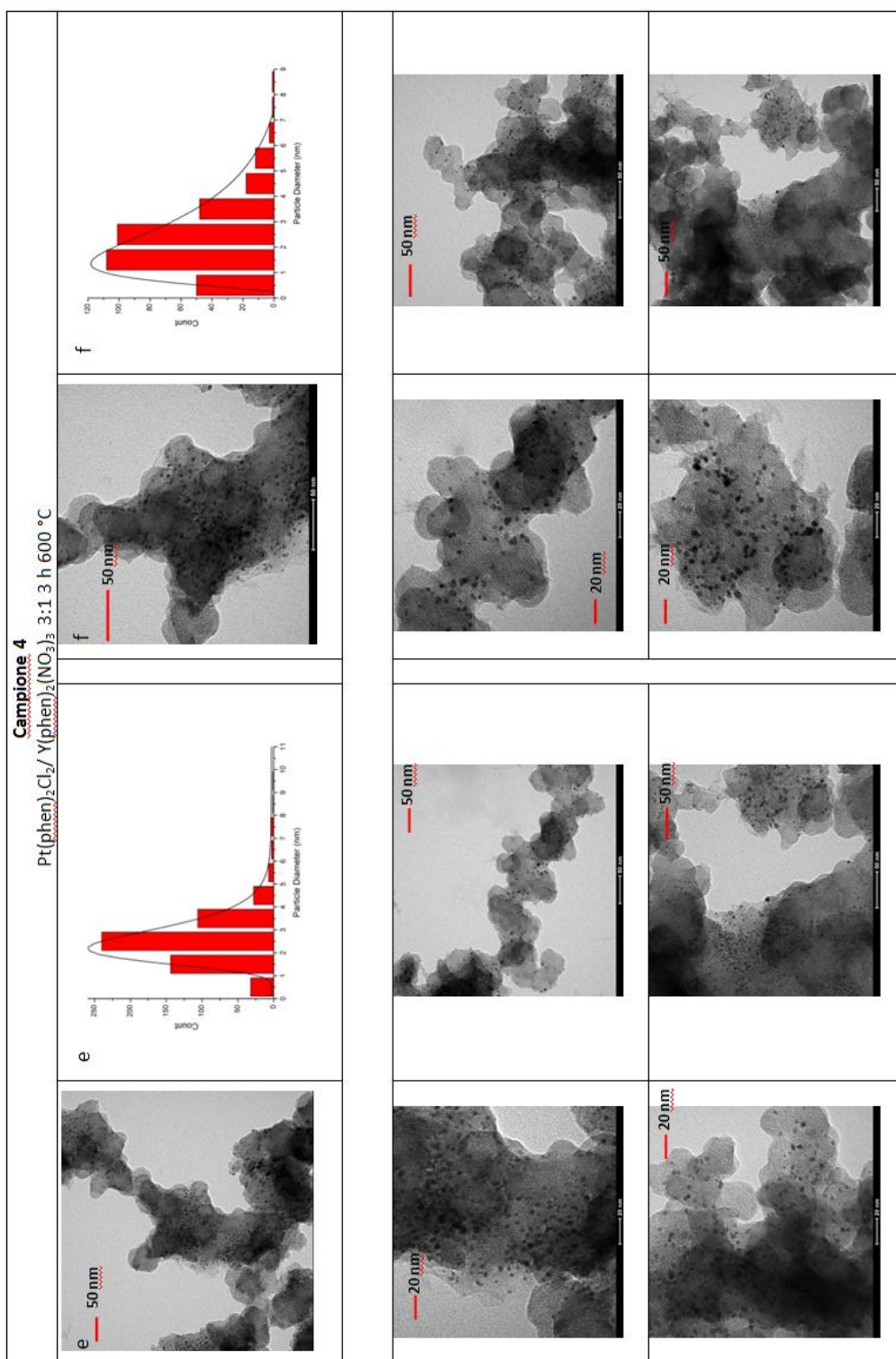
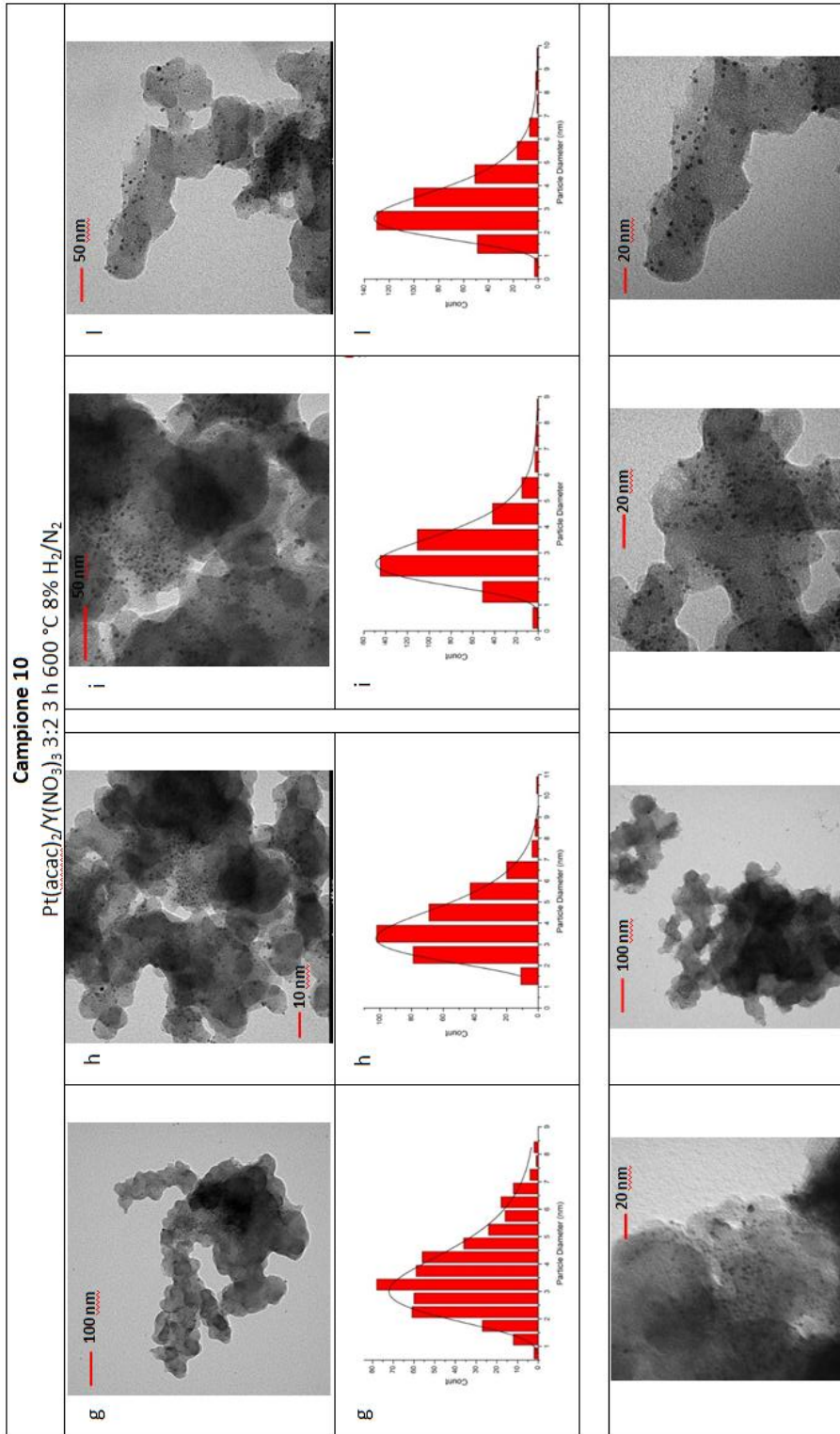


Tabella 8A: Immagini TEM e distribuzione dimensionale dei campioni analizzati.

Campione 1			
Pt(acac) ₂ /Y(NO ₃) ₃ 3:1 3 h 600 °C 8% H ₂ /N ₂			
			
			
			





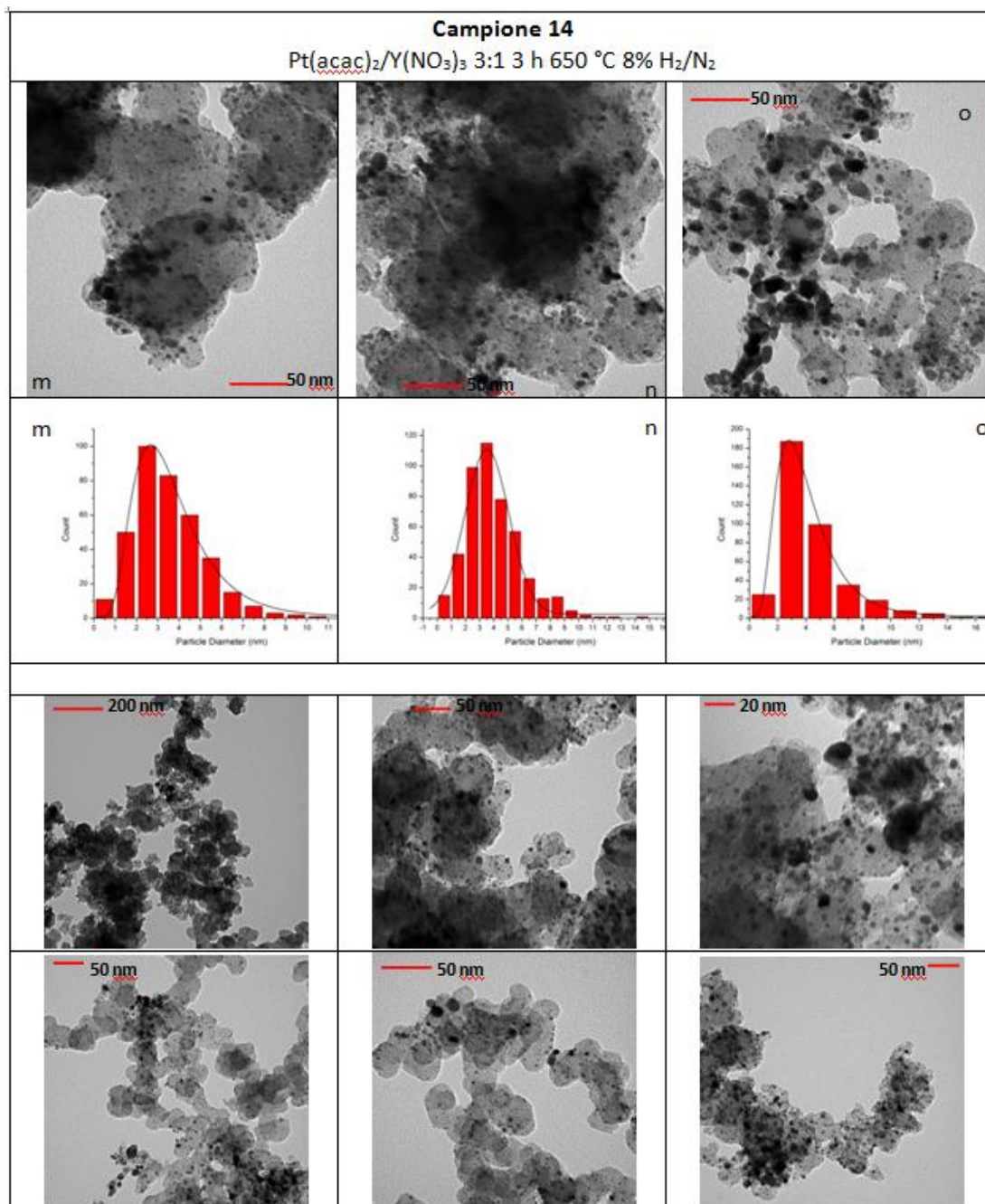


Tabella 9A: Distribuzione dimensionale totale dalle immagini TEM precedenti. con le relative condizioni di sintesi

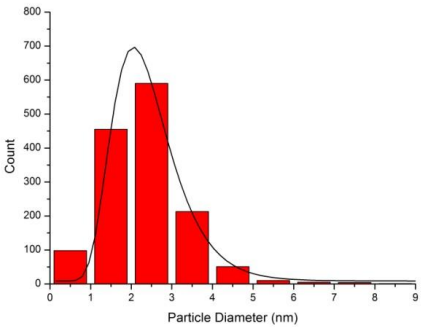
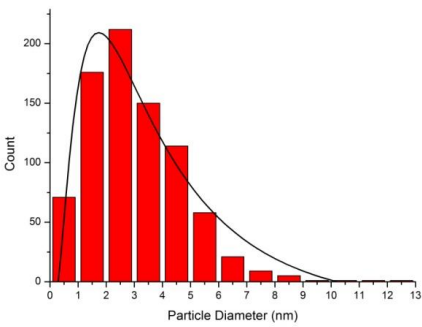
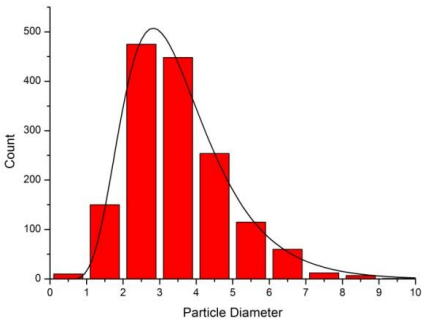
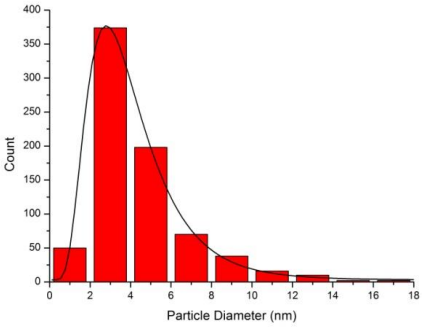
<p>Campione 1</p> <p>Precursori: Pt(acac)₂ Y(NO₃)₃ 3:1</p> <p>Temperatura: 600 °C Tempo: 3 h</p>	
<p>Campione 4</p> <p>Precursori: P(phen)₂t(Cl)₂ Y(NO₃)₃ (phen)₂ 3:1</p> <p>Temperatura: 600 °C Tempo: 3 h</p>	
<p>Campione 10</p> <p>Precursori: Pt(phen)₂ (Cl)₂ Y(phen)₂(NO₃)₃ 3:2</p> <p>Temperatura: 600 °C Tempo: 3 h</p>	
<p>Campione 14</p> <p>Precursori: Pt(acac)₂ Y(NO₃)₃ 3:1</p> <p>Temperatura: 650 °C Tempo: 3 h</p>	

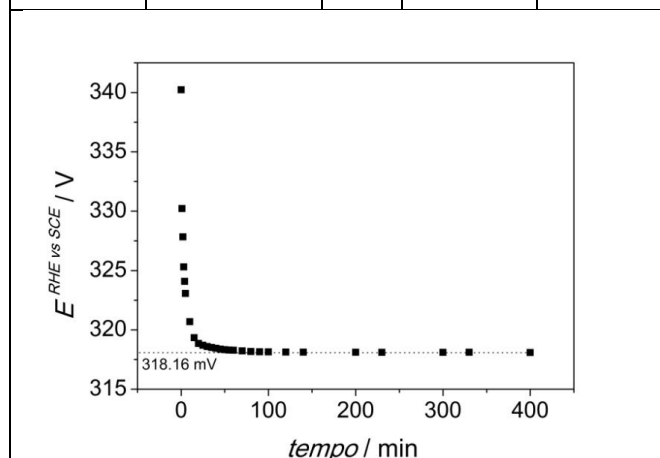
Tabella 10A: Diametri ottenuti dalla distribuzione dimensionale delle immagini TEM.

Campione 1	<i>d</i>	Campione 4	<i>d</i>	Campione 10	<i>d</i>	Campione 14	<i>d</i>
	nm		nm		nm		nm
a	1.53	e	2.21	g	3.01	m	2.72
b	2.38	f	1.48	h	3.19	n	3.47
c	2.24	totale	1.64	i	2.61	o	2.81
d	1.98			l	2.69	totale	2.68
totale	2.08			totale	2.78		

Tabella 11A: Valori di conversione di E / V vs. SCE in E / V vs. RHE.

calcolati in HClO_4 0.1M.

<i>Tempo</i>	$E^{SCE \text{ vs RHE}}$	<i>Tempo</i>	$E^{SCE \text{ vs RHE}}$
min	mV	min	mV
0	340.23	50	318.33
1	330.22	55	318.3
2	327.84	60	318.28
3	325.31	70	318.23
4	324.09	80	318.17
5	323.07	90	318.15
10	320.69	100	318.14
15	319.34	120	318.13
20	318.85	140	318.12
25	318.70	200	318.11
30	318.59	230	318.1
35	318.51	300	318.1
40	318.44	330	318.11
45	318.37	400	318.09



Ringraziamenti

Giunto alla fine di questi cinque anni di Università, dove ho imparato molto e vissuto tante esperienze diverse che mi hanno portato a vedere il "mondo" sotto un nuovo aspetto, vorrei dedicare questa tesi a tutti coloro che hanno aiutato ed insegnato.

Le prime che mi hanno da sempre sostenuto e aiutato sono i miei genitori. Vorrei ringraziare mio papà Luigi e mi mamma Michela che da sempre mi hanno insegnato a sorridere e a non aver paura nell'intraprendere nuovi percorsi. Un grazie per tutte le volte che pur non parlandomi, capivano il mio stato e condividevano la loro forza per aiutarmi a superarlo e per gli innumerevoli insegnamenti che mi hanno trasmesso e che mi hanno fatto crescere. Un grazie anche a tutti i parenti, alle nonne Santina e Maria, agli zii Giuseppe e Flaviano e ai cugini Paolo e Luca.

Un grazie ad Elena per gli aiuti e le ciocolate, nonostante le litigate dopo ogni laboratorio e molte relazioni. Vorrei, poi, ringraziare Stefano e a tutti i coinquilini De Regnier per le serate passate insieme. Un grazie a Simone, Filippo, Diego, Gian Marco, Davide B., Stefano, Davide R., Alice, Santo e Luca per tutte le serate passate insieme in moto, in giro a sagre e tutte le altre, scrivendo queste parole sorrido ripensando a tutte le storie che abbiamo passato insieme fin da piccoli.

Nell'ultimo anno, dove ho intrapreso il percorso che mi ha portato a scrivere questa tesi, mi sono state insegnate moltissime cose. Un sentito e doveroso grazie al CHIAR.MO prof. Armando Gennaro, che mi ha permesso di intraprendere questo percorso, per tutto l'aiuto che mi ha dato e per tutti i chiarimenti. Un secondo, importante, grazie è per il dott. Christian Durante per tutti gli innumerevoli consigli, il tempo dedicatomi e le risposte alle mie domande.

Un grazie al laboratorio 00 215 01 105: a Fabio per la serata affrontata insieme e per tutte le risate fatte insieme; a Luca per avermi sopportato nell'ansia pre-esame. Un grazie a dott.ssa Valentina Rizzato per la conoscenza tramandata e la sua pazienza. Un ultimo, ma non poco importante, grazie è per PhD. Valentina Perazzolo per la gigantesca pazienza che ha portato, per tutti le spiegazioni e risposte che mi ha dato, da cui ho imparato innumerevoli cose, un grazie per tutte le nozioni ed insegnamenti trasmessi.

Descrivere tutto quello che mi avete portato è impossibile in una singola pagina e in semplici parole. Un sentito grazie a tutti voi.

