

Università degli studi di Padova

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

TESI DI LAUREA MAGISTRALE IN SCIENZA DEI
MATERIALI

TITOLO:

Sintesi a microonde di NPs di lega Pt_xNi supportate su carboni di nuova generazione dopati N e caratterizzazione elettrochimica per la reazione di riduzione dell'ossigeno

RELATORE: CH.MO Prof. Christian Durante

CONTRORELATORE: CH.MO Prof. Mauro Sambi

LAUREANDO: Massimo Sarti

Anno accademico: 2021/2022

Sommario

Abstract.....	i
Guida alla lettura	ii
1 Introduzione.....	1
1.1 Celle a combustibile.....	1
1.2 Celle a combustibile con membrana a scambio protonico PEMFC.....	3
1.3 Reazione di riduzione di ossigeno (ORR).....	4
1.4 Catalizzatori per la Reazione di Riduzione di Ossigeno	6
1.4.1 Catalizzatori non PGM	7
1.4.2 Catalizzatori PGM	7
1.4.3 Caratteristiche dei supporti	9
1.4.4 Carboni mesoporosi dopati azoto.....	10
2 Tecniche e Strumenti di analisi.....	11
2.1 Sistemi Elettrochimici.....	11
2.1.1 Voltammetria Ciclica.....	12
2.1.2 Voltammetria a Scansione Lineare con RDE	14
2.1.3 Setup sperimentale per catalizzatori PGM.....	17
2.1.4 GDE – Gas Diffusion Electrode	26
2.2 Caratterizzazioni chimico fisiche.....	27
2.2.1 Diffrazione a raggi X (XRD).....	27
2.2.2 Reattore a Microonde.....	30
2.2.3 Spettroscopia di fotoelettroni (XPS).....	32
2.2.4 Microscopio elettronico a trasmissione (TEM)	36
2.2.5 Spettrometria di massa a plasma accoppiato (ICP-MS).....	37
3 Sintesi di carboni dopati N	38
3.1 Hard template.....	39
3.1.1 Procedura di sintesi.....	41
3.2 Caratterizzazione dei supporti carboniosi N-doped	43
4 Sintesi NPs PtNi@C (Vulcan XC72)	47
4.1 Effetto della T sulla dimensione delle NPs.....	49
4.2 Caratterizzazione chimico-fisica PtNi@C_ 170°/230°	51
4.2.1 Valutazione delle misure XRD	51
4.2.2 Valutazione delle misure XPS	53

4.2.3	Valutazione delle misure ICP-MS	54
4.3	Caratterizzazione elettrochimica dei catalizzatori PtNi@C 150°-230°.....	56
4.4	Effetto di additivi e sintesi in ambiente anidro	60
4.4.1	Analisi delle immagini TEM	61
4.4.2	Analisi delle misure XRD	64
4.4.3	Caratterizzazione elettrochimica.....	66
4.5	Misure GDE.....	68
5	Sintesi dei catalizzatori PtNi@NC.....	70
5.1	Misure di caratterizzazione TEM.....	71
5.2	Valutazione delle misure XRD	74
5.3	Valutazione delle misure XPS	77
5.4	Caratterizzazione elettrochimica dei campioni PtNi@NCx.....	79
5.4.1	Misure di CO stripping per la determinazione dell'area elettroattiva di catalizzatori PtNi@NC.....	80
5.4.2	Analisi voltammetrica su elettrodo rotante per i campioni PtNi@NCx.....	82
6	Conclusioni.....	87
7	Bibliografia.....	89

Abstract

In accordo con la teoria d-band di Norskov, una delle leghe che presentano un'attività catalitica maggiore verso la reazione di riduzione dell'ossigeno è il Pt_xNi , questa lega non risulta molto efficiente se sintetizzata utilizzando metodi tradizionali a causa della bassa stabilità del Ni. Un metodo alternativo ed innovativo di sintesi proposto in questa tesi è la sintesi in reattore a microonde che ottimizza il riscaldamento e promuove la diffusione atomica in superficie. In questo lavoro di tesi è stato utilizzato inizialmente un supporto carbonioso commerciale Vulcan XC-72 per ottimizzare la metodologia di sintesi, provando ad inserire anche acido benzoico come additivo per la crescita delle NPs. Successivamente la lega Pt_xNi è stata sintetizzata sui carboni mesoporosi dopati azoto ottenuti utilizzando come precursori fenantrene e fenantrolina con metodo di sintesi hard template. La formazione della lega è stata analizzata attraverso i diffrattogrammi a raggi X e la spettroscopia XPS che in particolare è stata utilizzata per descrivere l'interazione tra i difetti di azoto presenti nella struttura carboniosa e le nanoparticelle di lega Pt_xNi . I campioni di Pt_xNi con supporto Vulcan XC72 presentano un contenuto di platino medio del 10%, ed un'attività catalitica maggiore rispetto al Pt TTK commerciale contenente il 50% di Pt ($PtNi@C_{170}$: 241 A g⁻¹ (MA) vs. TTK: 33 A g⁻¹ calcolate a 0.95 V). Per i campioni sintetizzati sui supporti drogati azoto solamente il campione sintetizzato da sola fenantrolina ha un'attività catalitica migliore dei campioni Pt_xNi su VulcanXC72. Infatti, i campioni sintetizzati a partire anche da fenantrene presentano una scarsa attività e riproducibilità che è stata imputata alla formazione di aggregazione di nanoparticelle indotta dalla diversa struttura del supporto.

Lo scopo di questa tesi è quello di sintetizzare e ottimizzare catalizzatori a base di nanoparticelle di leghe Pt_xNi , sfruttando anche l'effetto di interazione tra metallo e supporto. Per tale motivo il doping di azoto nel supporto carbonioso mesoporoso è stato adottato come metodo per ottenere una migliore dispersione e regolazione della dimensione delle nanoparticelle di Pt_xNi . I catalizzatori così preparati sono stati testati nella reazione di riduzione dell'ossigeno (ORR), reazione estremamente importante e

studiata perché reazione limitante che avviene al catodo delle PEMFC (celle a combustibile con membrana a scambio protonico).

Guida alla lettura

Capitolo 1

Nel primo capitolo verrà descritto il funzionamento e l'utilizzo delle celle a combustibile, con particolare approfondimento riguardante le PEMFC; e la necessità di migliorare i catalizzatori per la reazione di riduzione dell'ossigeno che avviene al catodo della cella, verranno quindi elencate le metodologie per ridurre il costo del catalizzatore ed aumentarne le prestazioni, in particolare utilizzando leghe di Pt e modificando il supporto carbonioso.

Capitolo 2

Nel secondo capitolo si descriveranno le tecniche di caratterizzazione chimico fisiche ed elettrochimiche utilizzate in questo lavoro, con approfondimento riguardante i materiali PGM (platinum group metal)

Capitolo 3

Il terzo capitolo descriverà come sono state effettuate le sintesi per i supporti carboniosi mesoporosi dopati N con il metodo hard template; e successiva caratterizzazione di campioni

Capitolo 4

Il capitolo quattro riporterà i risultati sperimentali dei campioni di lega Pt_xNi sintetizzati sui supporti commerciali VulcanXC72, con relative caratterizzazioni elettrochimiche e chimico fisiche.

Capitolo 5

Nel capitolo cinque utilizzando l'ottimizzazione della sintesi ottenuta nel capitolo quattro si procederà sintetizzando la lega Pt_xNi sui supporti dopati con diverse percentuali di

azoto descritti nel capitolo tre. Verranno infine confrontati i dati ottenuti dalle sintesi con i diversi supporti, con e senza azoto.

1 Introduzione

1.1 Celle a combustibile

Le celle a combustibile sono dispositivi elettrochimici che hanno lo scopo di convertire energia chimica da sostanze come idrogeno e ossigeno direttamente in energia elettrica. Il vantaggio principale è l'alta efficienza che si riesce a raggiungere con questi dispositivi a confronto di tradizionali generatori a combustione che devono seguire il ciclo termodinamico di Carnot. Sono presenti varie tipologie di celle a combustibile, che differiscono soprattutto nella diversa temperatura di utilizzo e nell'elettrolita, quindi nel tipo di conduzione che può essere di tipo cationico o anionico:

- AFC (alcalina):
- PAFC (ad acido fosforico)
- MCFC (a carbonati fusi)
- SOFC (ad ossido solido)
- DMFC (a metanolo diretto)
- PEMFC (cella a combustibile con membrana a scambio protonico)

Le FC possono essere utilizzate in molteplici scopi che spaziano dai trasporti/automotive alla produzione di energia stazionaria, ad esempio, per uso domestico o industriale. Nello specifico si è interessati ai dispositivi che utilizzano idrogeno come combustibile, in quanto quest'ultimo può essere prodotto in modo "verde" utilizzando energia rinnovabile e riuscendo ad ottenere quindi energia elettrica con un minimo impatto sull'ambiente. L'idrogeno è l'elemento più leggero, in quanto tale presenta una densità energetica su volume molto bassa; è necessario quindi comprimere l'idrogeno ad elevate pressioni per riuscire ad ottenere una buona densità energetica volumetrica. Per questo sono state studiate altre soluzioni per trasportare l'idrogeno come ammoniaca, metanolo, acido formico; la problematica risiede però nella formazione di altre sostanze inquinanti come NO o di emissioni di gas serra come CO₂. L'unica strada percorribile per impattare il

meno possibile sull'ambiente è l'utilizzo del solo idrogeno verde come vettore energetico cercando di minimizzare le problematiche legate ad esso; quindi migliorare le bombole per contenere pressioni elevate in tutta sicurezza e ridurre il costo dei dispositivi di produzione e riconversione dell'idrogeno. Questo è possibile agendo sui catalizzatori in quanto ad oggi sono la componente più costosa di una cella a combustibile. In questa tesi in particolare verranno trattate le PEMFC, categoria di celle a combustibile caratterizzate da una conduzione protonica e dall'utilizzo di una membrana polimerica come elettrolita. Questo tipo di cella viene utilizzata soprattutto per la mobilità ad idrogeno in quanto la temperatura di utilizzo è relativamente bassa, da 25 C° a 90 C° [1] ed inoltre viste le ridotte dimensioni possono essere ben integrate all'interno di un'autovettura. Ad oggi le principali case automobilistiche che stanno investendo nell'auto a fuel cell sono la Toyota, con il modello Mirai; Hyundai con il modello NEXO, e BMW con il modello i hydrogen next[2].



Figura 1.1: schema rappresentativo delle componenti principali dell'auto ad idrogeno e Toyota mirai.

In Figura 1.1 è rappresentato un semplice schema che riassume il funzionamento di un'auto ad idrogeno: il primo step è il rifornimento che avviene in un tempo di circa 5 minuti (comparabile con quello di una vettura a metano o gpl) quindi molto minore rispetto ad un'auto elettrica a batterie. Una volta riempito il serbatoio, dove l'idrogeno si trova ad una pressione di 700 bar [3], verrà alimentata la cella a combustibile, che grazie ad una reazione elettrochimica produrrà una corrente elettrica che servirà ad alimentare il motore dell'autovettura, come unico scarto di reazione verrà prodotta H₂O. In particolare, la Toyota Mirai ha un consumo di 0.79 Kg di idrogeno per 100km, che corrisponde a circa 650 km di autonomia con un pieno di idrogeno [4]. Nel paragrafo successivo si descriverà nel dettaglio il funzionamento delle PEMFC.

1.2 Celle a combustibile con membrana a scambio protonico PEMFC

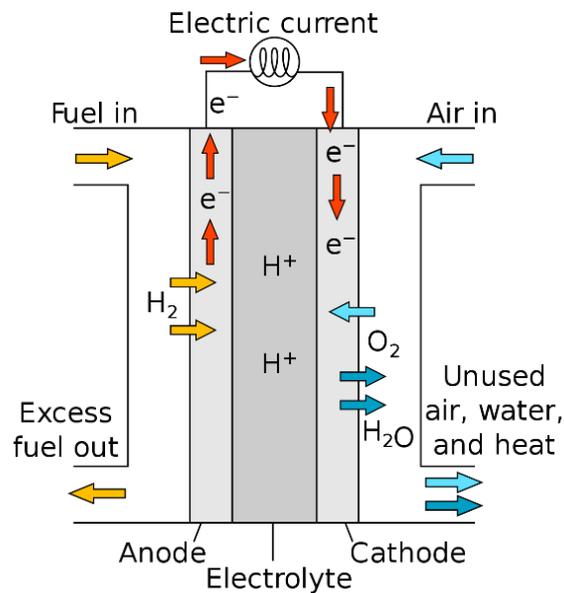


Figura 1.2 : Schema di funzionamento PEMFC

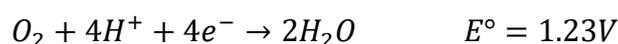
Nelle PEM la conduzione è di tipo protonico, ovvero si ha trasferimento di ioni H^+ dall'anodo al catodo attraverso l'elettrolita polimerico. Nel comparto anodico avviene la reazione di ossidazione dell'idrogeno con formazione del protone H^+ e rilascio di elettroni nel circuito esterno, come si nota nel grafico in Figura 1.2. Nel comparto catodico avviene la reazione di riduzione dell'ossigeno [5] (descritta in dettaglio nel paragrafo 1.3), quest'ultimo reagisce con il protone che ha attraversato l'elettrolita polimerico in Nafion, producendo come scarto di reazione H_2O . La parte della cella composta dalla membrana polimerica che funge da elettrolita e dai due comparti porosi anodico e catodico su cui è depositato il catalizzatore parte prende il nome di MEA (membrane electrode assembly). In una fuel cell le MEA vengono collegate in serie utilizzando delle piastre bipolari, contenenti delle scanalature che hanno lo scopo di separare i gas ed espellere i prodotti di reazione; servono inoltre per dissipare il calore proveniente dalla cella [6]. La membrana ha tre principali funzioni all'interno di una PEM: il trasporto di carica, funge da separatore per i gas reagenti e deve essere un isolante elettronico per non avere trasmissione di elettroni. Il miglior materiale utilizzato come membrana è il Nafion (fluoropolimero-copolimero), tetrafluoroetilene solfonato. Questo polimero ha la tendenza ad idratarsi,

infatti i gruppi solfonici vengono solvatati da H₂O. Il meccanismo di conduzione protonica all'interno della membrana avviene attraverso il meccanismo di Grotthus; questo prevede che il protone H⁺ passi tra le molecole d'acqua di idratazione e siti idrolizzati con una bassissima energia di attivazione. La presenza dell'acqua consente la dissociazione dell'acido solfonico dove i gruppi SO³⁻ rimangono aggrappati alla catena polimerica mentre i protoni avranno una certa mobilità in acqua [7][8]. Un altro step fondamentale è la trasmissione dei gas agli elettrodi; infatti, la reazione avviene nel contatto trifasico, ovvero dove sono in contatto il conduttore ionico, il conduttore elettronico ed il gas reagente. A questo scopo vengono utilizzati degli elettrodi tridimensionali chiamati GDE (gas diffusion electrode), che devono possedere un'elevata conduttività ed eccellente attività catalitica; lo scopo è quello di favorire il trasporto di massa attraverso l'elettrodo; quindi, necessita di una struttura altamente porosa. Nelle fuel cell la reazione limitante è la riduzione dell'ossigeno che avviene nel reparto catodico, nel paragrafo successivo verrà descritto il processo elettrochimico di questa reazione.

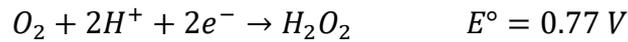
1.3 Reazione di riduzione di ossigeno (ORR)

La Reazione di riduzione dell'ossigeno avviene al catodo della cella a combustibile, a differenza della reazione anodica di ossidazione dell'idrogeno, la ORR è più lenta di 10⁵ volte, e di conseguenza necessita di catalizzatori con una maggiore quantità di metalli nobili (solitamente platino) per ottenere le stesse performance dell'elettrodo opposto. La riduzione dell'ossigeno in soluzione acida può avvenire secondo due meccanismi in base al tipo di catalizzatore utilizzato: secondo la reazione a 4 o a 2 elettroni, la prima consente di ottenere direttamente la formazione di H₂O; mentre la seconda porta alla formazione di H₂O₂, step non voluto nelle fuel cell in quanto l'acqua ossigenata è causa di degrado della membrana polimerica, facendo quindi diminuire le performance della cella. Di seguito vengono riportate le reazioni di riduzione con i relativi potenziali standard:

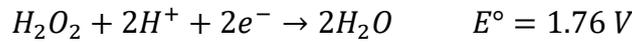
- Reazione diretta a 4 elettroni:



- Reazione a 2 elettroni con formazione di acqua ossigenata:



L'acqua ossigenata può nuovamente reagire in soluzione con gli ioni H^+ formando H_2O :



La reazione elettrochimica ideale per una fuel cell genera quindi 1.23 V, ma è necessario utilizzare catalizzatori a base di metalli nobili per velocizzare la reazione in quanto con il Pt(111) si raggiungono 0.9 V; si ha quindi un sovratensione di circa 0.3 V. La scommessa è quella di sviluppare catalizzatori che permettano una migliore conversione di energia [9]. Il processo di riduzione dell'ossigeno inizia con l'adsorbimento sulla superficie del catalizzatore, nel primo caso le due molecole di ossigeno si adsorbono sulla superficie ed in seguito reagiscono con protoni per formare H_2O ; nel secondo caso l'ossigeno reagisce subito con un protone e forma il radicale OOH^* adsorbito sulla superficie, questo reagirà nuovamente con un altro protone per formare H_2O_2 oppure H_2O ed un atomo di ossigeno adsorbito. L'acqua ossigenata può dissociare in superficie per formare due radicali OH^* che reagendo formano H_2O . Infine, l'ultima reazione possibile si ha quando l' OOH^* dissocia in O^* e OH adsorbiti che reagiscono tra loro portando alla formazione di acqua. In figura 1.3 possiamo vedere i meccanismi appena descritti:

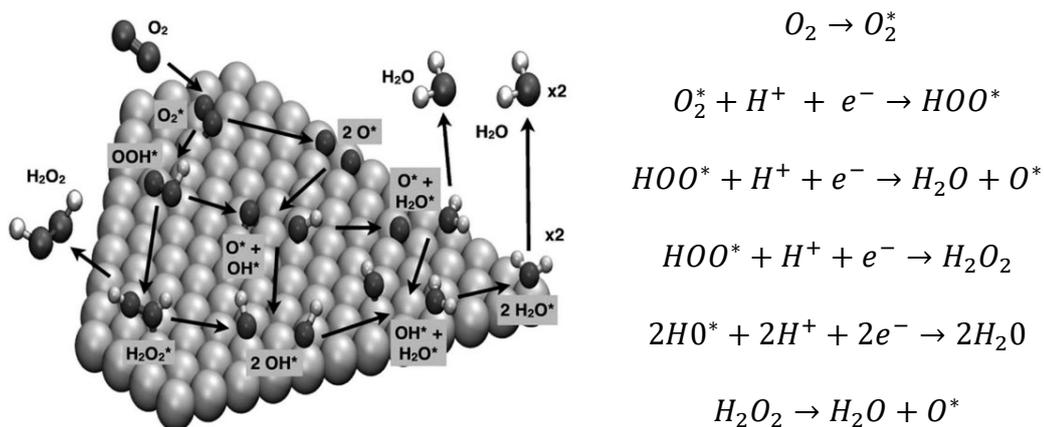


Figura 1.3: Meccanismi di riduzione dell'ossigeno

In particolare, quando vengono utilizzati catalizzatori di metalli nobili avviene la reazione diretta che porta alla formazione di acqua con il meccanismo a 4 elettroni.

1.4 Catalizzatori per la Reazione di Riduzione di Ossigeno

In seguito, vengono analizzati i migliori catalizzatori selettivi per la reazione a 4 e⁻ per la ORR. Per confrontare i vari materiali utilizzati come catalizzatori si utilizzano i volcano plot, ovvero dei grafici dove vengono valutati i parametri cinetici a confronto con quelli termodinamici di adsorbimento o comunque un descrittore di interazione con la superficie

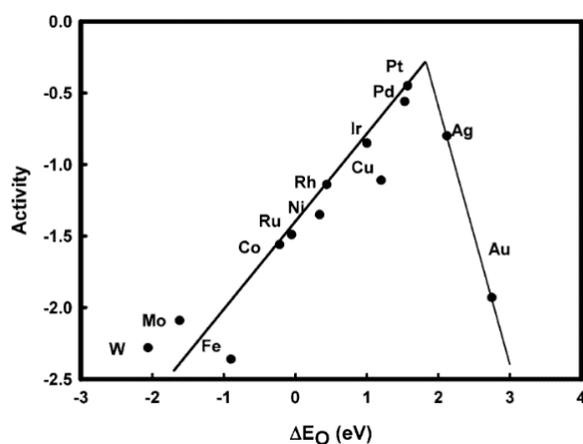


Figura 1.4: Volcano plot per la reazione di riduzione dell'ossigeno

elettrodica. Il catalizzatore più attivo viene identificato nella cima del volcano plot. Questa rappresentazione si ricava da misure elettrochimiche, calcoli DFT e dati di diffrazione X etc; in questo modo è possibile ottenere informazioni relative alla stabilità degli intermedi di reazione in superficie [10]. In Figura 1.4 è rappresentato un volcano plot in cui nella retta a sinistra sono presenti i metalli che hanno un forte legame M-O, mentre a destra il legame M-O è debole. Questa rappresentazione si basa sul fatto che il legame tra la specie e il catalizzatore deve essere abbastanza forte da poter reagire con esso ma non troppo per potersi dissociare una volta avvenuta la reazione. I catalizzatori per la riduzione dell'ossigeno possono essere divisi in due gruppi: PGM e non PGM ovvero materiali appartenenti al gruppo del platino e non.

1.4.1 Catalizzatori non PGM

Nel campo della ricerca legata alle PEMFC i catalizzatori formati da materiali non nobili come Fe, Co e Mn sono diventati un argomento fondamentale in quanto si riuscirebbero a ridurre notevolmente i costi dei dispositivi e aumenterebbe la scalabilità dato il più facile approvvigionamento delle materie prime rispetto ai metalli nobili PGM. Nel dettaglio per la reazione di riduzione dell'ossigeno i catalizzatori che mostrano una maggiore attività sono le ftalocianine di Co e Fe, o catalizzatori che ne simulano il sito attivo (M-N₄) che si avvicinano al Pt/C commerciale [11]. Ad oggi la limitazione principale di questi materiali è la scarsa durabilità dovuta al veloce degrado nel tempo del catalizzatore rispetto ai materiali PGM. In questa tesi verrà sintetizzata una lega con un basso contenuto di platino, di conseguenza, nel paragrafo successivo verranno approfonditi più in dettaglio i materiali PGM.

1.4.2 Catalizzatori PGM

I catalizzatori PGM (Platinum group metal) sono basati di film o nanoparticelle di Ir, Os, Rh, Pt, Ru, Pd. Come detto in precedenza il Pt risulta essere il metallo migliore per catalizzare la reazione di riduzione dell'ossigeno secondo il vulcano plot; Questo però comporta delle problematiche in termini di costi ed estrazione della materia prima se si vuole portare la tecnologia delle PEM ad uno sviluppo su larga scala. L'obiettivo è superare il limite del vulcano plot modificando la densità elettronica del metallo, riuscendo idealmente a diminuire il contenuto di platino ed aumentare l'attività catalitica. Per fare questo si utilizzerà la lega PtNi e successivamente il supporto carbonioso verrà dopato con N in modo da ottenere un'interazione metallo-supporto. Un fattore determinante inoltre è la dimensione delle particelle, infatti riuscendo ad ottenere nanoparticelle di catalizzatore disperse su un supporto carbonioso è possibile massimizzare l'area superficiale diminuendo il loading di materiali PGM [12].

1.4.2.1 Catalizzatori Pt-M in particolare PtNi

Per migliorare l'attività catalitica del platino si può agire in vari modi: controllando la struttura cristallografica, utilizzando l'effetto legante e l'effetto geometrico. Se si vuole migliorare invece la durabilità del catalizzatore Pt-based viene modificata la morfologia della nanostruttura o viene legato ad un altro metallo nobile o si agisce sulla capacità del supporto di stabilizzare la fase attiva metallica, ad esempio per confinamento all'interno della struttura porosa del supporto [13]. L'effetto legante consiste nell'alligare il Pt con un altro metallo di transizione, generalmente questo migliora notevolmente le performance per la ORR in quanto viene modificata la struttura elettronica e l'arrangiamento atomico in superficie [14]. In questa tesi verrà trattata la lega Pt-Ni, in questo particolare caso si ha uno shift negativo della d-band che varia in base alla direzione cristallografica della nanoparticella e alla composizione della lega. Lo spostamento a energie minori della banda *d* del Pt ci permette di avere più siti attivi disponibili per l'adsorbimento dell'ossigeno, in quanto viene ritardato l'adsorbimento dell'idrogeno (H_{upd} - hydrogen under potential deposition) e OH_{upd} in superficie [13], e conseguentemente si avrà una resa migliore per la reazione diretta a 4 elettroni. L'altro aspetto fondamentale da considerare nella progettazione di un catalizzatore Pt-M è l'effetto di tensione, ovvero dovuto all'espansione o compressione degli atomi che producono uno strain superficiale tale da aumentare o diminuire la sovrapposizione degli orbitali atomici del Pt con conseguente modifica della struttura elettronica del metallo stesso (allargamento o restringimento della banda *d*, popolazione dei livelli energetici e variazione dell'energia al centro della banda). L'inserimento di un altro atomo metallico comporta una variazione della densità elettronica sul Pt in superficie quando i due metalli hanno una diversa elettronegatività. Il trasferimento elettronico avverrà dal metallo più elettronegativo a quello meno elettronegativo. In Figura 1.5 [15], è rappresentato un volcano plot dove viene confrontato il ΔE per l'adsorbimento dell'O per le varie leghe Pt-M. Oltre alla formazione della lega un aspetto importante da considerare è il controllo morfologico durante la crescita delle nanoparticelle; infatti la direzione cristallografica che si crea nella sintesi è fondamentale per le performance finali del catalizzatore. La morfologia delle NPs oltre a variare l'attività catalitica può avere un'influenza sulla

durabilità in funzione dell'interazione con il supporto. È inoltre possibile diminuire ulteriormente la quantità di platino creando delle strutture core-shell dove la lega è presente solamente all'interno della NP e sulla superficie esterna si trova lo strato di Pt. Il problema principale dei catalizzatori per la ORR è il leaching del platino, ovvero la dissoluzione delle particelle di catalizzatore dovuta all'ambiente acido della soluzione e al potenziale applicato [16]. La sfida, dunque, consiste nel trovare una metodologia di sintesi che ci permetta di controllare la crescita delle nanoparticelle in modo da ottenere la struttura voluta e minimizzare questo effetto di perdita migliorando la durabilità del catalizzatore.

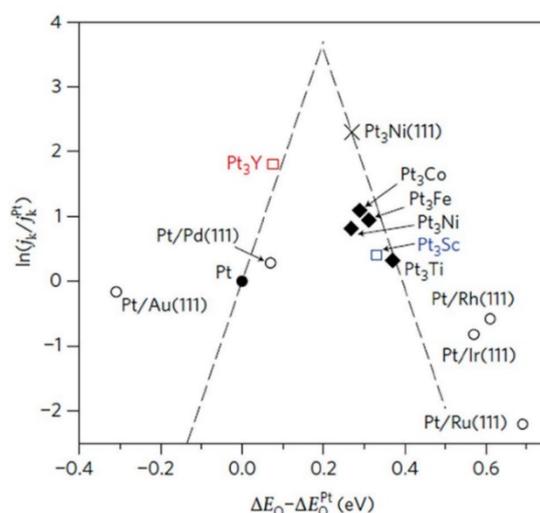


Figura 1.5: Volcano plot per le leghe di Pt per la reazione di riduzione dell'ossigeno

1.4.3 Caratteristiche dei supporti

I catalizzatori formati da nanoparticelle solitamente vengono depositati su carboni nanostrutturati che ricoprono un ruolo importante per l'attività e stabilità del catalizzatore. I supporti devono possedere determinate caratteristiche: 1) elevata porosità per aumentare la dispersione delle NPs, 2) alta conducibilità elettronica in modo tale da ridurre le perdite ohmiche, 3) Elevata stabilità meccanica e resistenza alla corrosione. Uno dei maggiori contributi che provocano il deterioramento del catalizzatore è la corrosione del materiale carbonioso di supporto, in presenza di ossigeno e ad alte temperature, si possono formare CO e CO₂; inoltre durante lo start della fuel cell si può raggiungere un potenziale di 1.5 V che accelera ulteriormente la corrosione del carbone [17]. La corrosione del carbone comporta il distacco delle nanoparticelle di materiale attivo o la loro aggregazione

in particelle di dimensioni maggiori. Riuscire ad ottimizzare l'interazione metallo-supporto è quindi essenziale per la durabilità del catalizzatore, inoltre agendo sulla porosità e sul doping del carbone è possibile migliorare l'attività catalitica del materiale.

1.4.4 Carboni mesoporosi dopati azoto

I carboni mesoporosi si definiscono tali quando presentano una porosità compresa tra 2 e 50 nm; nel capitolo 3 verrà descritta nel dettaglio la metodologia di sintesi che è stata utilizzata per la formazione di questo supporto. A differenza di altri composti carboniosi, i carboni mesoporosi (MC) risultano essere più vantaggiosi come supporti in quanto la struttura dei pori è modificabile e si ottengono elevate aree superficiali. Il vantaggio di utilizzare questo materiale è anche l'aumento del trasporto di massa, inoltre dopando i MC con elementi come azoto, zolfo, fosforo e boro possiamo migliorare le proprietà degli elettrocatalizzatori. In letteratura lo zolfo è l'elemento che garantisce le migliori performance catalitiche, il gruppo tiofenico facilita il trasferimento di protoni durante il processo di riduzione, d'altro canto aumenta la superficie idrofobica ed induce più strain e difetti nel materiale [18]. In questa tesi verrà utilizzato come eteroatomo dopante l'Azoto, In generale l'introduzione di N nella matrice carboniosa comporta un'interazione con la fase attiva del metallo, guida la nucleazione e crescita delle nanoparticelle, aumentano l'attività catalitica e le interazioni elettroniche tra metallo e supporto [19]. Solitamente l'N-doping carbon è tra l'1% e l'8%. Introducendo l'azoto come dopante si formano dei difetti nella struttura carboniosa quali: difetti piridinici, pirrolici e N-grafitici. Nel capitolo 3 verrà descritto in dettaglio come i difetti introdotti agiscono sulla crescita delle NPs. Lo scopo della tesi sarà dunque analizzare il comportamento dei catalizzatori in funzione della diversa concentrazione di N nella matrice e vedere come varia la crescita delle NPs; per fare questo sarà necessario utilizzare diversi strumenti di analisi che verranno descritti nel capitolo seguente.

2 Tecniche e Strumenti di analisi

In questo capitolo verranno descritte in dettaglio prima le caratterizzazioni elettrochimiche che serviranno a valutare l'attività catalitica dei materiali, con particolare approfondimento riguardante le tecniche specifiche per i catalizzatori a base di Pt, e successivamente le caratterizzazioni chimico fisiche, quali, diffrazione a raggi X, spettroscopia di fotoelettroni, microscopia TEM e analisi ICP-MS.

2.1 Sistemi Elettrochimici

Le caratterizzazioni elettrochimiche utilizzate in questa tesi sono: 1) voltammetria ciclica (CV), 2) voltammetria lineare a scansione con elettrodo rotante (LSV con RDE), 3) impedenza e 4) gas diffusion electrode (GDE). La CV e LSV sono le tecniche elettrochimiche più utilizzate per valutare le proprietà catalitiche dei materiali e vengono eseguite utilizzando il sistema a tre elettrodi; ovvero all'interno della cella elettrochimica vengono inseriti il WE (working electrode), l'RE (reference electrode) ed il CE (counter electrode). Attraverso un potenziostato viene mantenuto un potenziale voluto tra l'elettrodo lavorante ed il riferimento ed è possibile misurare la corrente sul WE. La tecnica GDE è una metodologia innovativa che attraverso un setup semplice ci permette di valutare le prestazioni del materiale in condizioni di lavoro più simili ad una fuel cell. Utilizzando tutte le tecniche appena descritte si potrà avere una panoramica completa sulle caratteristiche prestazionali del campione analizzato tra cui attività catalitica e durabilità, per poter confrontare i vari campioni sintetizzati [20].

2.1.1 Voltammetria Ciclica

La voltammetria ciclica (CV) è una tecnica in cui viene fatto variare il potenziale elettrodico nel tempo in modo lineare seguendo la legge:

$$E = E_i \pm vt \quad v = \left| \frac{dE}{dt} \right|$$

v è la velocità di scansione con cui viene fatto variare il potenziale del WE rispetto a RE. Nella voltammetria ciclica viene utilizzata un'onda triangolare simmetrica, ovvero il potenziale varia linearmente fino ad un certo valore di E e successivamente viene invertita la scansione per ritornare al potenziale iniziale [21].

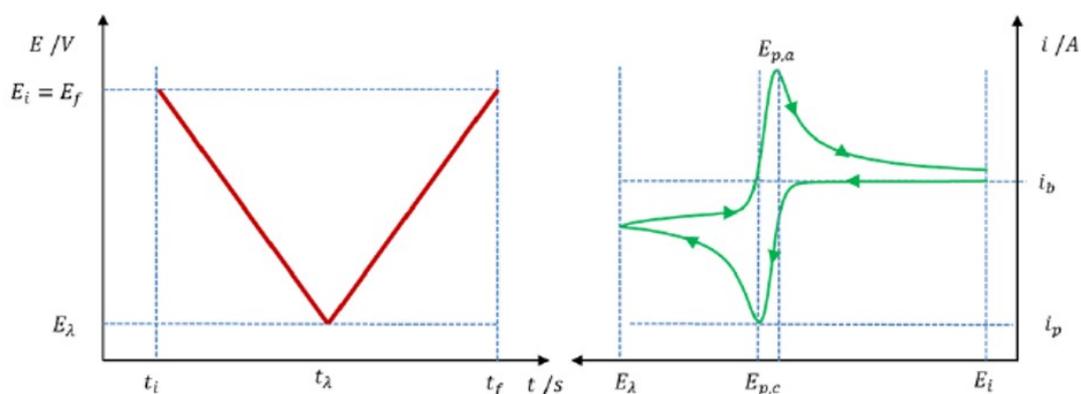


Figura 2.1 Grafici che descrivono l'andamento del potenziale e della corrente in una voltammetria ciclica

La voltammetria ciclica è caratterizzata dall'aver un picco catodico ed uno anodico, in base alla direzione in cui viene fatto variare il potenziale. Analizziamo il picco anodico in Figura 2.2 per capire che reazioni avvengono sulla superficie dell'elettrodo. Possiamo dividere la curva in tre zone: la prima governata dal trasferimento elettronico (rettangolo arancione), la seconda è il regime misto (rettangolo verde) ed infine la zona a trasferimento di massa (rettangolo blu). I parametri principali che vengono utilizzati per confrontare i catalizzatori sono $E_{1/2}$ e l' E_p ; nel punto $E_{1/2}$ la concentrazione delle specie ossidate e ridotte è la stessa, la corrente quindi aumenta perché il gradiente di concentrazione sulla superficie dell'elettrodo cresce. Quando il gradiente di C raggiunge il massimo valore siamo nella condizione di E_p dove si avrà il massimo valore di corrente.

Se il potenziale sale oltre questo valore si noterà una diminuzione della corrente dovuta all'aumento dello strato diffusivo conseguente alla decrescita del gradiente di concentrazione. Infine, si arriva nella regione controllata dal trasferimento di massa dove il potenziale non ha più alcun effetto in quanto la concentrazione sulla superficie dell'elettrodo è 0. È possibile modificare lo spessore dello strato diffusivo variando la velocità di scansione, infatti, aumentando il tempo di scansione le specie hanno più tempo per diffondere e di conseguenza aumenterà la corrente. Un processo catalitico può essere

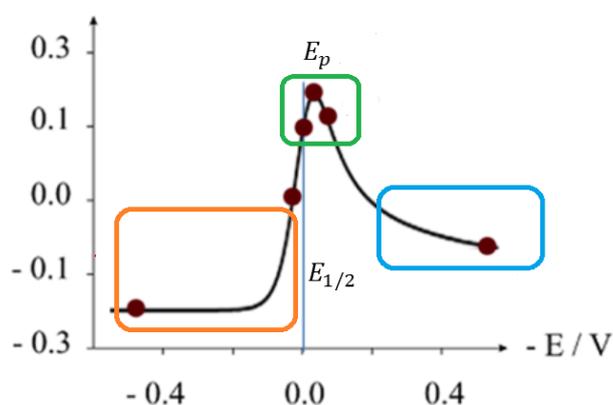


Figura 2.2: Analisi del picco anodico della voltammetria ciclica.

classificato come reversibile, quasi-reversibile e irreversibile. In un sistema reversibile la separazione tra il picco del potenziale anodico e quello catodico è costante e vale 59 mV, in questo caso il trasferimento elettronico è molto veloce. I sistemi non reversibili sono caratterizzati dall'aver un TE lento. Nel sistema irreversibile il picco di ritorno della CV è assente in quanto il TE è troppo lento, è possibile vederlo solamente ad elevati overpotenziali. Tra questi due casi "estremi" appena descritti, ovvero TE infinitamente veloce e TE totalmente irreversibile, è possibile individuare altre situazioni che rientrano nei processi quasi-reversibili. Questi sistemi sono caratterizzati dall'aver la separazione tra picco anodico e catodico che varia all'aumentare della velocità di scansione; E_p non è costante come nel caso del sistema reversibile. Da una voltammetria ciclica è quindi possibile capire a che potenziale avviene il processo di riduzione o di ossidazione, inoltre è possibile calcolare il numero di elettroni scambiati durante il processo e capire a che processi chimici è associato il trasferimento elettronico [22][23].

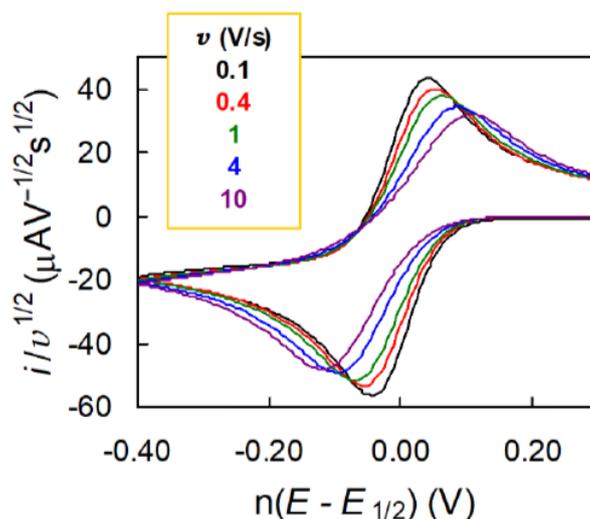


Figura 2.3 Rappresentazione di picchi di una voltammetria quasireversibile che variano in funzione della velocità di scansione

2.1.2 Voltammetria a Scansione Lineare con RDE

La voltammetria a scansione lineare (LSV) è analoga alla CV vista nel capitolo precedente, con la differenza che in questo caso il potenziale viene fatto variare solamente nel verso catodico o anodico, non su entrambi in quanto viene utilizzata per valutare solamente la riduzione o l'ossidazione delle specie elettroattive. È possibile utilizzare un elettrodo rotante (RDE) per controllare la convezione della soluzione e quindi la diffusione sull'elettrodo. L'RDE è costituito da un disco di materiale conduttore (Pt, Au, glassy carbon, etc..) avvolto da un materiale isolante (solitamente teflon); questo elettrodo viene fissato ad un motorino che ne impartisce la rotazione tramite il collegamento al potenziostato. La rotazione dell'elettrodo attrae la soluzione sulla superficie e attraverso la forza centrifuga la trasporta verso l'esterno dell'elettrodo; in questo modo si potrà avere sempre nuova soluzione a contatto con la superficie elettrodica. Utilizzando questo sistema si può considerare la concentrazione costante in tutta la soluzione fino ad una determinata distanza δ dalla superficie, che definisce lo strato diffusivo seguendo la relazione:

$$\delta = 1.61 D^{\frac{1}{3}} \omega^{\frac{1}{2}} \nu^{\frac{1}{6}}$$

D è il coefficiente di diffusione, ν è la viscosità cinematica e ω è la velocità di rotazione. Nell' RDE il trasporto di materia è dato solo dalla diffusione ed il trasferimento elettronico è veloce, possiamo quindi considerare il sistema reversibile. Come si può notare dalla formula che descrive la dipendenza dello strato diffusivo, aumentando la velocità di rotazione, δ diminuisce, di conseguenza nel voltammogramma si vedrà un aumento progressivo della corrente relativo all'aumento della velocità di rotazione in quanto lo strato diffusivo sarà più sottile[24].

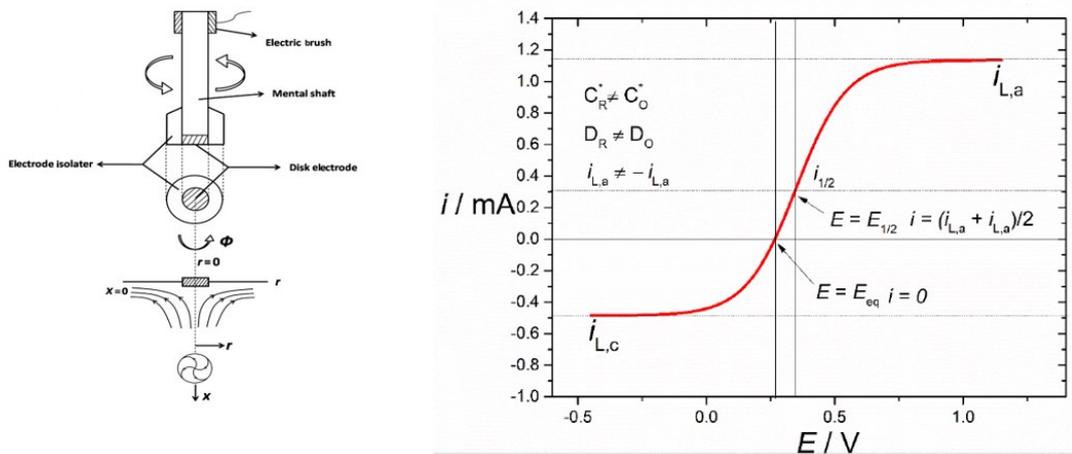


Figura 2.4: schema RDE con esempio del grafico LSV in rotazione

I parametri fondamentali che possiamo ottenere da una misura RDE sono:

- j_l = corrente limite, valore massimo di densità di corrente di riduzione.
- $E_{\frac{1}{2}}$ = potenziale a mezz'onda ovvero il potenziale calcolato ad un valore di $j_{l/2}$; rappresenta il potenziale dove la ORR mostra la massima conversione.
- E_{on} = potenziale di onset, dove ha inizio la reazione elettrochimica, la corrente inizia a salire a valori diversi da 0.
- $j_{0.9}$ = densità di corrente a 0.9 V vs. RHE, è un parametro convenzionale utilizzato per valutare le performance elettrochimiche vs. ORR.
- j_k = corrente cinetica, $j_k = \frac{j_{(0.9V)} j_L}{j_L - j_{(0.9V)}}$ è la corrente riferita al trasferimento elettronico per la riduzione di O_2 .

Utilizzando la corrente cinetica è possibile definire altre due grandezze utili per il confronto di catalizzatori, la specific activity e la mass activity, rispettivamente:

$$SA = \frac{j_k(0.9V)}{EP\text{SA}(cm^2)}$$

$$MA = \frac{j_k(0.9V)}{m_{Pt}(g)}$$

La SA è data dalla corrente cinetica in rapporto all'area elettroattiva, mentre la MA viene normalizzata per la quantità di Pt presente nel catalizzatore.

In condizioni limite (quando la concentrazione nella superficie dell'elettrodo è =0) è possibile ricavare l'equazione di Levich che correla la corrente limite alla velocità di rotazione dell'elettrodo:

$$|i_L| = 0.62nFAD^{\frac{2}{3}} v^{\frac{1}{3}} \omega^{\frac{1}{2}} C^*$$

Riportando in un grafico la corrente limite in funzione della velocità di rotazione si ottiene un andamento lineare, è quindi possibile ricavare il numero di elettroni scambiati dalla pendenza della retta conoscendo il coefficiente di diffusione; oppure conoscendo n si ricava D [25]. Dalle misure LSV con elettrodo in rotazione è possibile ricavare il grafico di Tafel. Vengono plottati il potenziale in funzione del logaritmo della corrente cinetica normalizzata per l'EPSA; nella regione a controllo cinetico si otterrà un andamento lineare la cui pendenza è indice del tipo di meccanismo con cui avviene la riduzione dell'ossigeno [26].

2.1.3 Setup sperimentale per catalizzatori PGM

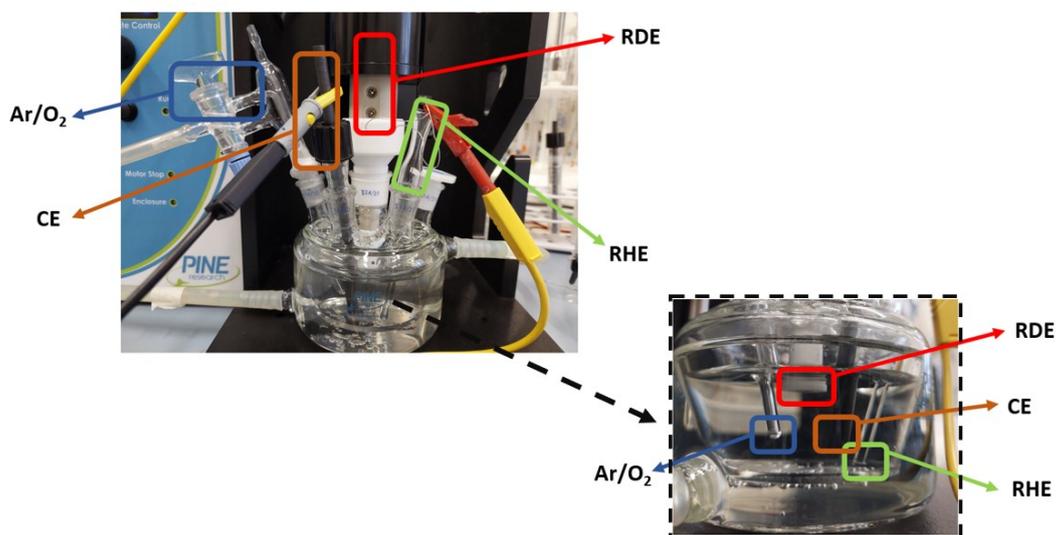


Figura 2.5: Cella elettrochimica con configurazione a 3 elettrodi (WE, CE, RE).

In questo paragrafo verranno descritte nel dettaglio le metodologie utilizzate per caratterizzare i materiali a base di Pt con le tecniche CV e LSV con elettrodo in rotazione. Il setup sperimentale utilizzato è composto da una cella a tre elettrodi e si compone come in Figura 2.5: è presente l'elettrodo di lavoro WE (RDE), il controelettrodo CE composto da una barra in grafite e l'elettrodo di riferimento RHE. Alla cella viene inoltre collegato un termostato che permette di mantenere la temperatura costante durante la misura. Attraverso una valvola è possibile controllare il flusso di gas (Argon e Ossigeno) che viene introdotto nella cella per saturare la soluzione. Le misure vengono effettuate in una soluzione 0.1 M di HClO_4 , composta da 100 mL di H_2O milliQ con 859 μL di acido perclorico concentrato al 62-70%. L'elettrodo lavorante è collegato ad un motorino che permette di impartire una determinata rotazione durante la misura.

2.1.3.1 Preparazione dell'elettrodo (WE):

L'elettrodo lavorante è composto da un disco conduttore di glassy carbon posto al centro e attorno è presente del materiale isolante che in questo caso è teflon. Prima di poter depositare il catalizzatore sull'elettrodo lavorante è necessario effettuare una procedura di pulizia della superficie. Vengono applicate tre paste diamantate con diverso spessore granulometrico, una da 3 μm , una da 1 μm ed infine quella da $\frac{1}{4}$ μm ; per ogni pasta si procede effettuando un movimento ad otto dell'elettrodo per circa 100 volte su una superficie che presenta una data rugosità in base alla pasta utilizzata. Infine, la superficie degli elettrodi viene immersa in acqua milliQ all'interno del sonicatore per 5 minuti. Una volta effettuata questa procedura è possibile procedere con la deposizione dell'inchiostro.

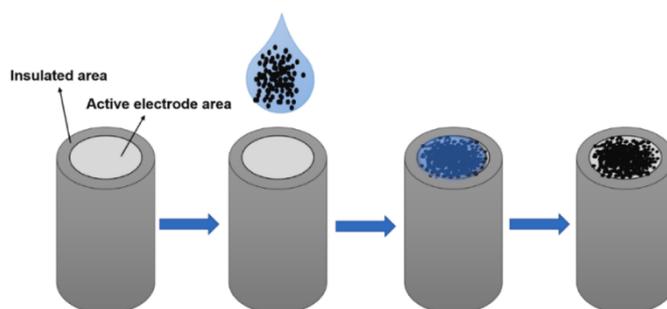


Figura 2.6: Procedimento di deposizione e asciugatura dell'inchiostro sull'elettrodo

Per le misure RDE viene utilizzata la tecnica del drop casting per la deposizione del catalizzatore sull'elettrodo [27]. Il primo passaggio è la preparazione dell'inchiostro, la cui composizione dipende dal materiale che si deve depositare. Il solvente viene scelto in base alla solubilità della polvere di catalizzatore e in base alla sua volatilità per potersi asciugare velocemente sulla superficie dell'elettrodo. I campioni contenenti PtNi su Vulcan XC72 e i carboni mesoporosi dopati N si disperdono bene in acqua, di conseguenza, l'inchiostro è composto da: 2 mg di catalizzatore, 2 mL di H_2O , 200 μL di isopropanolo e 7 μL di Nafion. La soluzione viene fatta sonicare per 1 h e successivamente si può depositare sull'elettrodo utilizzando una micropipetta. La quantità di inchiostro da depositare dipende dal loading di Pt; in questo caso è stata utilizzata una quantità di 15 μg considerando un contenuto del 18% di Pt teorico che corrispondono a 17 μL di inchiostro. Una volta depositato l'inchiostro è necessario lasciare asciugare la superficie e controllare che sia il più omogeneo possibile.

2.1.3.2 PREPARAZIONE RHE:

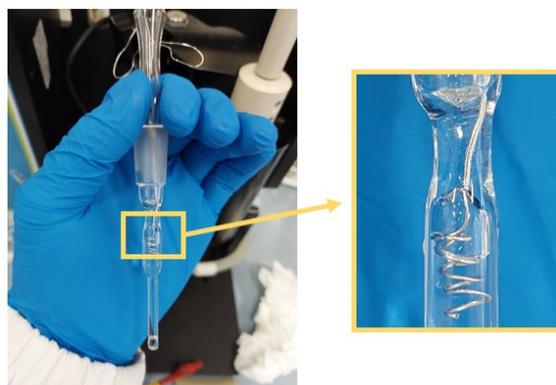


Figura 2.7: Preparazione RHE con formazione della bolla di H₂

Nella procedura sperimentale adottata è stato utilizzato come elettrodo di riferimento l'RHE ovvero l'elettrodo reversibile all'idrogeno. Per la preparazione dell'RHE è necessario riempire l'elettrodo con la soluzione di acido perclorico utilizzato nella cella elettrochimica; prestando attenzione a non lasciare bolle d'aria all'interno. Successivamente viene inserito nella cella, collegando il cavo relativo all'elettrodo di lavoro (WE) all' RHE ed il contro elettrodo (CE) e riferimento (REF) verranno collegati entrambi all'elettrodo in grafite. A questo punto si procede effettuando una cronopotenziometria, ovvero si applica una corrente negativa di -3,5 mA per una durata di 240 sec; in questo modo si otterrà l'evoluzione di idrogeno nell'elettrodo di lavoro (RHE) producendo la bolla di H₂ che si vede in Figura 2.7.

2.1.3.3 Voltammetria ciclica CV e LSV con RDE:

La procedura che è stata utilizzata per le misure elettrochimiche prevede che inizialmente la soluzione venga deareata con Ar per circa 20 minuti; poi si ruota la valvola che controlla il flusso di gas per direzionarlo sopra la soluzione e non più all'interno, in questo modo viene mantenuto l'ambiente di misura inerte. Le misure statiche in Ar (non con elettrodo in rotazione) servono per ricavare informazioni riguardanti l'area elettroattiva sulla superficie del catalizzatore (EPSA). Inizialmente viene effettuata l'attivazione del materiale che consiste in 50 cicli di voltammetria, seguita da una spettroscopia di

impedenza per valutare la compensazione della resistenza, questa è essenziale per ottimizzare la misura LSV e per la valutazione della corrente cinetica. La resistenza misurata può dipendere da vari parametri come: geometria della cella, distanza degli elettrodi, elettrolita utilizzato e conduttività degli elettrodi. Solitamente il valore medio utilizzato per la compensazione di una soluzione di HClO_4 0.1M è di circa 7 ohm. Queste prime due misure servono a modificare i parametri di compensazione delle resistenze. Successivamente si procede effettuando 4 CV a diverse velocità di scansione, due cicli per ogni scan-rate seguendo l'ordine 200 mV/s – 100 mV/s – 50mV/s – 20 mV/s; in questo caso l'intervallo di potenziale sarà da 1 V a circa 0 V vs. RHE. Vediamo un esempio di CV a 50 mV/s su un campione di PtNi/C (Vulcan XC72):

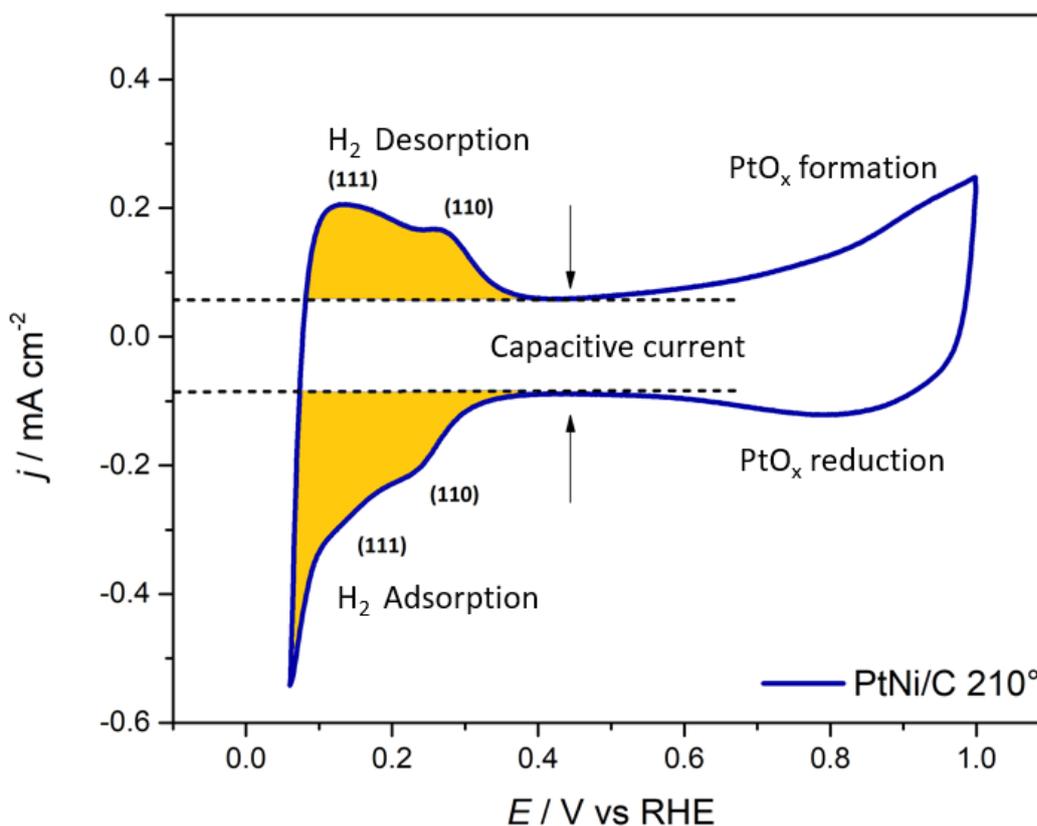


Figura 2.8: CV in Ar e soluzione HClO_4 0.1M a 25° relativa al campione utilizzato come esempio PtNi@_210°.

Per descrivere accuratamente il grafico della CV esso viene diviso in tre zone: la prima, dove sono evidenziate le aree in arancione corrisponde all' adsorbimento per la corrente catodica e desorbimento per la corrente anodica dell'H₂. Nella zona centrale è presente la corrente di double layer (corrente capacitiva), delimitata dalle linee tratteggiate. Ed infine la parte più a destra del grafico rappresenta la riduzione e l'ossidazione del platino. I picchi relativi all'adsorbimento e desorbimento di H₂ nella prima regione ci forniscono anche informazioni riguardanti la struttura cristallografica delle nanoparticelle, il primo picco a correnti negative rappresenta la faccia (110) ed il secondo la (111). Come descritto in precedenza la voltammetria in Ar viene effettuata in primo luogo per determinare l'EPSA ovvero la superficie elettrochimicamente attiva del catalizzatore a base di platino; questa è influenzata dalla cristallinità e dalle dimensioni delle nanoparticelle. L'area elettroattiva può essere calcolata secondo due metodologie: Adsorbimento/desorbimento di H₂ o CO stripping. Il primo metodo è più semplice e veloce da un punto di vista sperimentale però presenta una bassa riproducibilità e si ha un diverso adsorbimento in base ai differenti siti del Pt. Inoltre, come si vedrà successivamente con i campioni dopati N, non è sempre possibile applicare questa metodologia in quanto se si è in presenza di una corrente capacitiva elevata si rischia di commettere un errore di sensibilità nella stima dell'EPSA. Il metodo CO stripping è più complesso, il monossido di carbonio è una molecola molto piccola che ha una grande affinità con il catalizzatore, si ha un completo ricoprimento di CO sulla superficie di Pt. È quindi possibile calcolare L'EPSA in modo più preciso utilizzando l'area del picco relativo al CO stripping, il valore finale risulterà più elevato rispetto al metodo con H₂. Dai picchi relativi allo stripping del CO è inoltre possibile ricavare le diverse facce cristallografiche relative all' adsorbimento/desorbimento del CO [28]. Per i catalizzatori sintetizzati con carbone commerciale Vulcan XC72 è stato utilizzato il metodo di adsorbimento/desorbimento di H₂; e per i catalizzatori con carboni mesoporosi dopati N, lo stripping del CO. Nel dettaglio per calcolare l'EPSA con il metodo H₂ Ads/Des, è stata effettuata la media delle due aree ed il calcolo secondo la formula:

$$Q_{H_{upd}}[mC] = \frac{Area\ integrata\ [mA\ V]}{v[Vs^{-1}]}$$

$$EPSA = \frac{Q_{H_{upd}}[mC]}{0.21mCcm^{-2}}$$

Una problematica che si può riscontrare con questo metodo è che l'area varia con la velocità di scansione, è stata fatta quindi una media tra le varie aree calcolate a 50 e 20 mV/s, perché a velocità più elevate la corrente capacitiva incide troppo sulla misura. Un altro parametro da calcolare è l'ECSA, ovvero l'area elettroattiva normalizzata per il loading di Pt utilizzato:

$$ECSA = \frac{EPSA}{Platinum\ loading}$$

L'ECSA e l'EPSA sono due parametri fondamentali utilizzati per descrivere quanti sono i siti attivi in superficie su materiali a base di Pt. Riprendendo il grafico in Figura 2.8, quando viene eseguita la voltammetria è necessario prestare attenzione a non raggiungere potenziali troppo vicini allo 0 o negativi altrimenti si formerà un picco dovuto alla scarica dell'idrogeno che interferisce con la misura. Una volta calcolata l'area elettroattiva è possibile effettuare le misure con l'elettrodo in rotazione RDE, sempre in soluzione satura di Ar, per poter registrare il "bianco" della misura. Questo è necessario per effettuare la correzione del background nelle successive voltammetrie in ossigeno. Vengono quindi svolte 2 LSV con rotazione 1600 rpm a 50 mV/s e a 20 mV/s in un range di potenziale che varia da 1.05 V a 0.05 V vs. RHE. Registrate queste misure in Ar si procede saturando la soluzione con ossigeno per venti minuti, si potranno poi iniziare le misure per la valutazione dei parametri cinetici per la reazione di riduzione dell'ossigeno (ORR). Una volta che la soluzione è satura di O₂ viene effettuata nuovamente una misura di attivazione e si prosegue registrando: due LSV a 50 mV/s e 20 mV/s tra 1.05 V e 0.05 V vs. RHE, due OCV (voltammetria ciclica in atmosfera satura di O₂) a 50 e 20 mV/s per determinare il potenziale del picco di riduzione dell'ossigeno. Le procedure appena descritte per registrare le CV e LSV in soluzione deareata in Ar e satura in O₂, vanno ripetute su quattro elettrodi per ogni campione analizzato in modo tale da provare una riproducibilità della

misura. In seguito, è riportato un elenco riassuntivo della metodologia utilizzata per le misure elettrochimiche:

- Attivazione: 50 cicli da 1.2 V a 0.05 V ad una velocità di scansione di 200 mV/s (in Ar)
- Impedenza
- CV in Ar: a 200/100/50/20 mV/s dal potenziale di 1V a 0.05 V
- LSV in Ar: da 1.05 V a 0.05V finendo ad un potenziale di 1.15 V a 50 mV/s e 20 mV/s 1600 rpm di rotazione
- Attivazione in O₂, 30 cicli da 1.2 V a 0.05 V
- LSV Ossigeno: 5 voltammetrie da 1.05 a 0.05 fino a 1.15 V a 50 mV/s e 20 mV/s a 1600 rpm
- OCV: Voltammetria ciclica in atmosfera satura di ossigeno da 1V a 0.05 V elettrodo stazionario a 50 mv/s e 20 mV/s

Come descritto in precedenza per valutare la riproducibilità delle sintesi le misure sono state effettuate su quattro elettrodi per ogni campione analizzato. In Figura 2.9 si riportano le OCV e LSV per il campione PtNi@C_210°. I valori che verranno riportati nei capitoli successivi sono stati calcolati con la media tra le 4 misure effettuate per ogni campione. Nei grafici è possibile notare come si è ottenuta un'alta riproducibilità tra i differenti elettrodi con lo stesso materiale, sia per la misura OCV che per la LSV in rotazione.

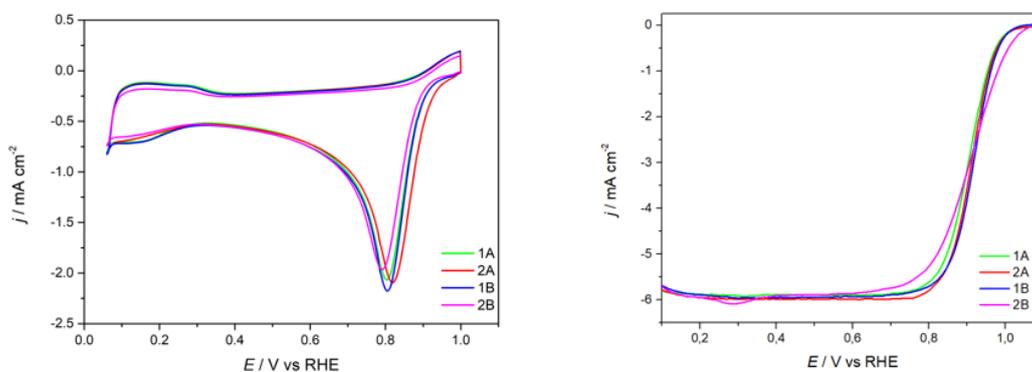


Figura 2.9: OCV (CV in O₂) e LSV del campione PtNi@C_210° utilizzato come esempio per la valutazione della riproducibilità delle misure.

2.1.3.4 CO stripping

In questa sezione verrà descritta in dettaglio la tecnica dello stripping del CO accennata nel paragrafo precedente. Il CO stripping serve per determinare la reale area elettroattiva superficiale sotto condizioni di lavoro [29], e viene effettuato in determinate situazioni, quali:

- il campione presenta una corrente capacitiva elevata da non riuscire con precisione a determinare l'ECSA dai picchi relativi al desorbimento e adsorbimento di H₂;
- Avvengono delle interazioni con il catalizzatore di supporto che producono dei picchi che non sono relativi ai processi di adsorbimento e desorbimento di H₂; per cui si otterrebbe un'area contenente processi non desiderati.
- Quando il metallo mostra una struttura policristallina.

La determinazione della reale area superficiale è importante per riuscire a normalizzare l'attività di diversi elettrocatalizzatori con lo stesso numero di siti attivi in superficie [30][31]. Ora si descriverà la procedura elettrochimica per effettuare la misura: il setup è composto dalla cella con configurazione a tre elettrodi (WE, RE, CE); Inizialmente è necessario ricoprire tutta la superficie del catalizzatore saturando la soluzione con CO per 20 minuti. Passati i 20 minuti la soluzione viene fatta saturare in Ar per eliminare il CO presente in soluzione. Quando è presente Ar nel flusso è necessario effettuare una cronoamperometria per far sì che il CO non si stacchi dai siti attivi. L'Ar viene fatto fluire per 40 minuti al termine dei quali viene effettuata una voltammetria ciclica per visionare lo stripping del CO. La metodologia consiste quindi nel saturare i siti attivi superficiali con CO adsorbito e successivamente desorbirlo dalla superficie attraverso una CV per analizzare il picco di ossidazione. Per ottenere maggiori informazioni dalla misura del potenziale del picco relativo al CO viene calcolata la derivata prima; che ci fornisce un grafico differente in base alla geometria della nanoparticella; questo è formato da diverse zone: a bassi potenziali (0.55-0.7 V) c'è la regione chiamata "early CO stripping region" che ci indica che l'origine della corrente di ossidazione del CO avviene a bassi potenziali [32]; questo perché il CO si adsorbe debolmente sulla superficie della

nanoparticella a causa delle repulsioni tra molecole di CO adiacenti. Successivamente nel punto dove la derivata prima si annulla è possibile individuare il potenziale relativo alla

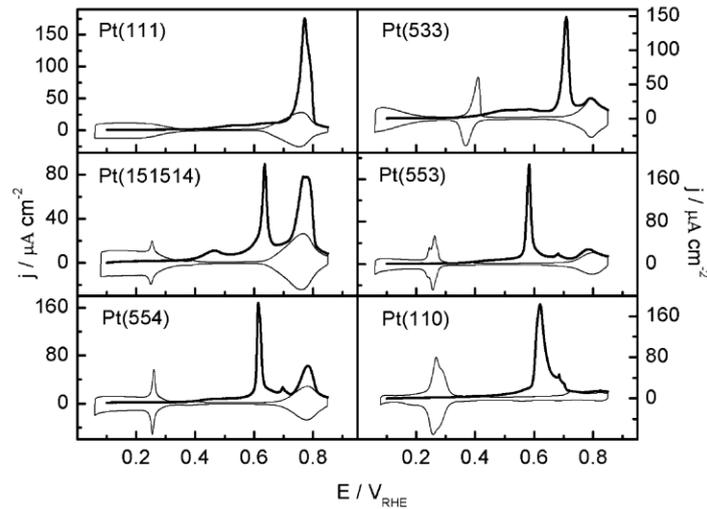


Figura 2.10: Voltammetrie CO stripping relative a diverse facce cristallografiche del Pt.

faccia cristallografica dove il CO è stato adsorbito.

In figura 2.10 è possibile notare come il picco di ossidazione del CO varia in base alla faccia cristallografica del Pt[33];

Per calcolare l'area elettroattiva dal picco di ossidazione del CO vengono utilizzate le seguenti formule:

$$Q_{Hupd}[mC] = \frac{\text{Area di integrazione [mAV]}}{v [V s^{-1}]}$$

$$EP\text{SA} = \frac{Q_{Hupd}[mC]}{0.42 [mC cm^{-2}]}$$

Il valore per cui viene divisa l'EP\text{SA} deriva dal fatto che 1 cm² di Pt genera una carica di 0.42 mC per l'adsorbimento o desorbimento di CO; questo valore viene valutato in condizioni di ultraalto vuoto dopo una deposizione PVD di Pt.

2.1.4 GDE – Gas Diffusion Electrode

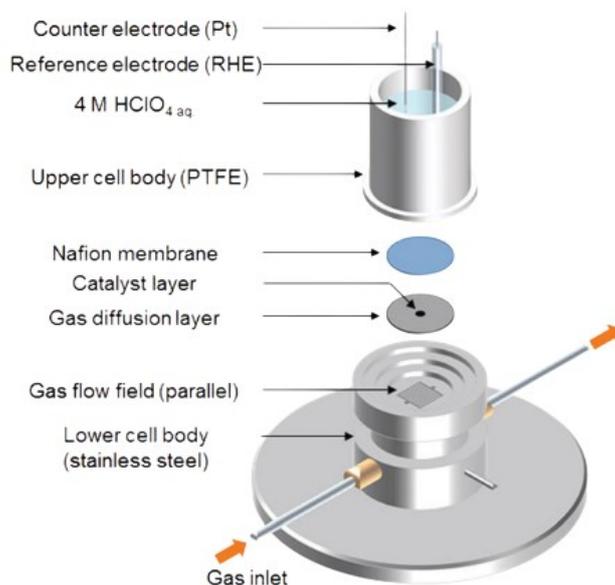


Figura 2.11: Setup sperimentale per misure GDE (Gas diffusion electrode)

Il GDE è una tecnica alternativa ai normali metodi elettrochimici per valutare le performance di un catalizzatore per le fuel cell, il limite dell'RDE è il lento trasporto di massa dato dal setup sperimentale, che impedisce un diretto confronto del materiale caratterizzato in una PEMFC. Il catalizzatore depositato sul carbon paper non è in diretto contatto con la soluzione elettrolitica ma sono separati dalla membrana in Nafion. Il gas, Ar o O₂, viene fatto fluire al di sotto del materiale, come mostrato in Figura 2.11, e la soluzione, 4 M di HClO₄, viene posta sopra alla membrana in Nafion, con all'interno i due elettrodi CE e RHE. Per depositare il catalizzatore sul carbon paper viene preparato un inchiostro seguendo il metodo analogo all' RDE, è possibile applicare l'inchiostro sul catalizzatore attraverso due tecniche: drop casting, più veloce e semplice ma meno omogeneo; e spray coating, più complesso ma si riesce ad ottenere un film di catalizzatore molto omogeneo in superficie. In letteratura [34] sono state confrontate misure effettuate con lo stesso catalizzatore sia su GDE che su MEA (membrane electrode assembly), si può affermare chiaramente che il comportamento è molto simile nelle regioni a bassa densità di corrente, mentre per densità di correnti più elevate l'andamento delle due

tecniche si discosta. È dimostrato però che l'utilizzo della tecnica GDE è un buon metodo per caratterizzare velocemente un materiale e valutarne le performance per la reazione di riduzione dell'ossigeno in condizioni realisticamente simili ad una PEMFC.

2.2 Caratterizzazioni chimico fisiche

2.2.1 Diffrazione a raggi X (XRD)

La tecnica XRD è un metodo per determinare la struttura cristallografica del campione, e fornisce informazioni sulla dimensione della cella unitaria. La tecnica di diffrazione a raggi X è basata sull'interazione di un raggio monocromatico con la struttura cristallina del campione. Il fenomeno di diffrazione viene descritto attraverso la legge di Bragg:

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

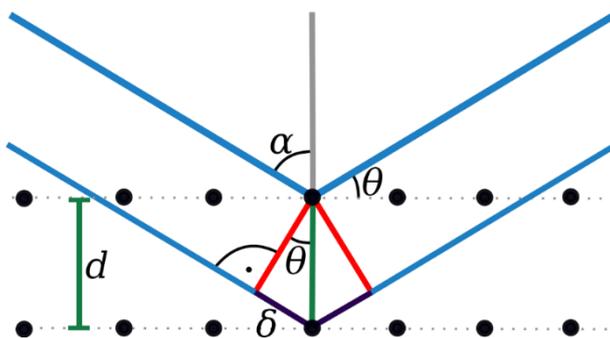


Figura 2.12: Schematizzazione piani cristallini per ricavare la legge di Bragg

dove:

- θ : angolo che il fascio uscente forma con con il piano cristallino
- λ : lunghezza d'onda della radiazione
- d : distanza tra due piani cristallografici
- n : numero intero di lunghezze d'onda

La legge di Bragg afferma che a specifiche lunghezze d'onda ed angoli incidenti si osservano dei picchi intensi di radiazione riflessa. Questo può essere spiegato attraverso la rappresentazione riportata in figura, dove il cristallo viene modellizzato attraverso dei piani paralleli posti ad una distanza d uguale tra loro. La radiazione incidente produce un picco nel caso in cui le due onde riflesse producono un fenomeno di interferenza costruttiva, ovvero quando differiscono di un multiplo di 2π . Le due condizioni affinché venga rispettata la legge di Bragg sono: l'angolo di incidenza deve essere uguale all'angolo di riflessione, e le diverse onde riflesse dai vari piani cristallografici si devono sommare costruttivamente in fase. L'apparato strumentale utilizzato è composto da una sorgente, l'emissione di raggi X avviene per effetto termoionico da un filamento metallico che viene riscaldato ed emette elettroni, questi vengono accelerati verso l'anodo dove

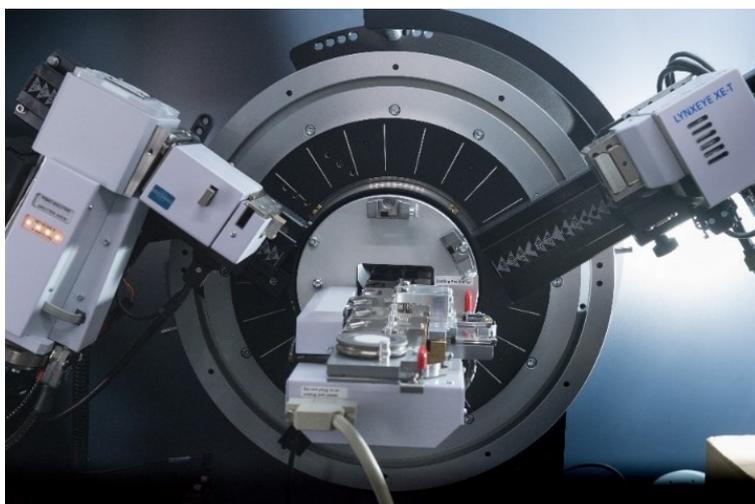


Figura 2.13: Strumentazione XRD utilizzata.

collidono con un disco metallico, l'impatto trasforma l'energia cinetica in calore e in parte in raggi X. Il disco metallico che funge da anodo viene messo in rotazione in modo tale da uniformare gli urti degli elettroni senza danneggiare a lungo termine lo strumento, permettendo un raffreddamento più rapido della superficie. In particolare, i campioni analizzati sono delle polveri, si parla quindi di XRPD (x-ray-powder-diffraction); il campione è inteso come policristallino in quanto consiste in molti cristalliti orientati casualmente nello spazio.

Esistono diverse tipologie di geometrie utilizzabili per gli esperimenti di diffrazione da polveri; in questo caso è stata utilizzata la “Bragg-Brentano” o anche detta parafocalizzante. Nel caso di polveri la configurazione è del tipo $\theta/2\theta$ grazie al goniometro a due assi, ovvero la raccolta dello spettro avviene tramite una scansione del campione e del rivelatore con velocità angolari rispettivamente di θ e 2θ . Vediamo ora come viene analizzato uno spettro XRD: L’analisi del pattern di diffrazione ci permette di quantificare le fasi presenti e ottenere informazioni sulla morfologia, distanze interatomiche e parametri di cella. La forma di un picco di diffrazione è determinata da caratteristiche geometriche dello strumento (come l’ampiezza delle fenditure divergenti, presenza di monocromatori, tipologia della sorgente ecc..) e da caratteristiche derivanti dalla morfologia del campione (grado di cristallinità, rugosità superficiale e purezza). In generale la forma di un picco è data da una sommatoria complessa di una funzione Laurenziana e Gaussiana. Un cristallo non è mai perfettamente monocristallino, di conseguenza una data struttura è composta da grani cristallini e la grandezza di questi domini cristallini è direttamente correlata all’ampiezza a metà altezza dei picchi di diffrazione, per ottenere la stima della dimensione viene utilizzata l’equazione di Scherrer:

$$\beta = \frac{\lambda}{\Delta(2\theta)\cos\theta}$$

Dove $\Delta(2\theta)$ è la larghezza a metà altezza del picco, λ è la lunghezza d’onda della radiazione incidente. La larghezza del picco di diffrazione può essere influenzata da fenomeni di stress residui nel materiale; questi derivano da deformazioni casuali nelle varie direzioni cristallografiche [35]. Analizziamo ora uno spettro relativo al Pt commerciale TKK:

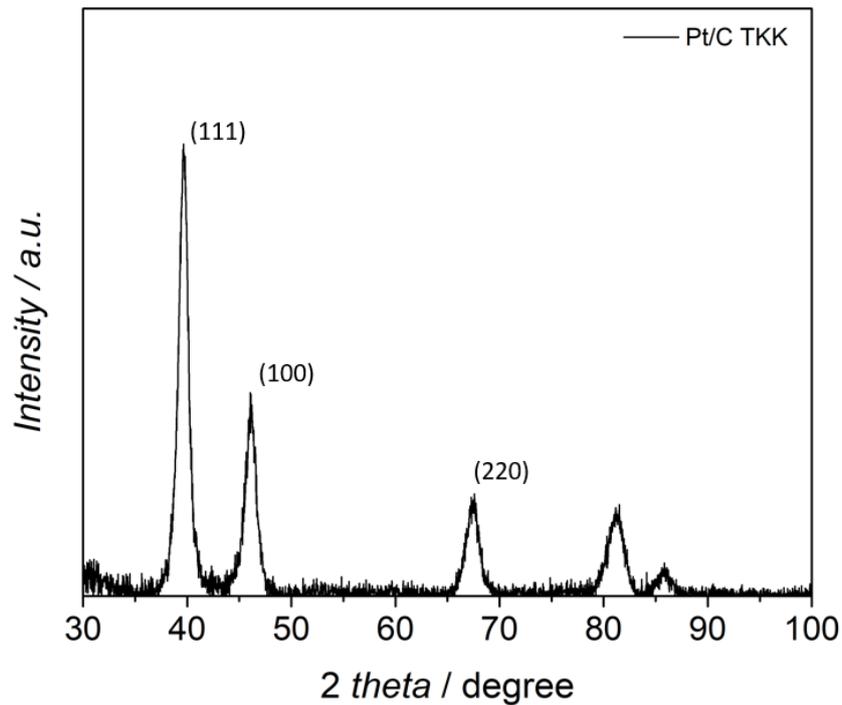


Figura 2.14: diffrattogramma Pt TKK

I successivi campioni della lega PtNi verranno confrontati con il catalizzatore commerciale Pt TKK, in particolare per quanto riguarda le misure XRD si valuterà lo spostamento dei picchi relativi alle diverse facce cristallografiche per verificare l'avvenuta formazione della lega PtNi. I picchi attribuibili al Pt TKK sono: 39.64° per il Pt (111); 46.10° per il Pt (100) e 67.41° per Pt (220).

2.2.2 Reattore a Microonde

Nelle sintesi tradizionali la problematica principale è l'ottimizzazione dei processi di riscaldamento, molte metodologie di sintesi richiedono vari step di variazioni di temperatura per lunghi periodi, questo impedisce un alto controllo ed aumenta le tempistiche di lavoro. La tecnica a microonde permette di ottimizzare i riscaldamenti e diminuire drasticamente i tempi di sintesi. La radiazione a microonde è una radiazione



Figura 2.15: Reattore a microonde Anton paar monowawe 300

elettromagnetica di frequenza compresa tra 0.3 e 300 GHz, che corrisponde ad una lunghezza d'onda che va da 1mm a 1m. Di solito i reattori a microonde per le sintesi operano a 2.45 GHz (12.5 cm). L'energia irradiata dalle microonde è troppo bassa per rompere i legami molecolari; infatti, l'effetto non induce direttamente una reazione chimica data dall'assorbimento delle microonde ma l'irradiazione provoca un effetto termico.

La chimica delle microonde si basa sull'efficiente riscaldamento del materiale che può avvenire per due meccanismi: polarizzazione dipolare e conduzione ionica:

- Polarizzazione dipolare: Una molecola che ha una carica parziale negativa e una positiva, attraverso le microonde entra in oscillazione, i dipoli si allineano al campo oscillante e questo causa una rotazione, questa a sua volta genera calore dall'attrito.
- Conduzione ionica: Gli ioni disciolti iniziano ad oscillare "su e giù", queste oscillazioni creano delle collisioni tra le particelle cariche con le molecole o atomi vicini, questo effetto genera a sua volta calore.

Le caratteristiche di riscaldamento di un particolare materiale dipendono dall'abilità di quest'ultimo a convertire l'energia elettromagnetica in calore. Questa viene descritta da una formula:

$$\tan(\delta) = \frac{E''}{E'}$$

dove E'' è l'efficienza con cui la radiazione elettromagnetica viene convertita in calore. E' è la polarizzabilità delle molecole in un campo elettrico. I vari solventi vengono classificati in base a questo coefficiente δ che rappresenta l'efficienza di riscaldamento; l'etilenglicole presenta il δ più elevato. L'interazione tra la radiazione microonde e la materia è caratterizzata da tre processi: assorbimento, trasmissione e riflessione. Nei materiali altamente dielettrici come solventi organici polari la componente di assorbimento è forte, per questo si ha un rapido riscaldamento; i materiali non polari sono invece trasparenti alle microonde infatti ad esempio nel quarzo avviene il fenomeno della trasmissione; mentre se avviene la riflessione sulla superficie del materiale non si ha introduzione di energia nel sistema. Nella sintesi a microonde la distribuzione della temperatura nel campione risulta più omogenea rispetto ad una sintesi tradizionale, in quanto viene ridotto l'effetto parete dato che il supporto è trasparente alle microonde non si riscalda. Lo strumento che è stato utilizzato è il monowave 300 della Anton Paar (Figura 2.15).

2.2.3 Spettroscopia di fotoelettroni (XPS)

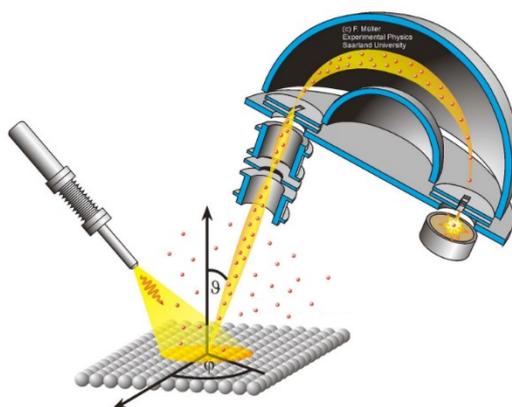


Figura 2.16: Schema strumentazione XPS

L'XPS è una spettroscopia di fotoelettroni a raggi x, è una tecnica quantitativa che permette di individuare la composizione superficiale di un determinato materiale e l'energia di legame dei vari atomi presenti. È una tecnica di superficie in quanto vengono analizzati gli atomi presenti nei primi nm di spessore; gli atomi in profondità risentiranno dei fenomeni di scattering anelastico e non riusciranno ad essere visibili all'analizzatore. Principio di funzionamento: Un fotone con energia $h\nu$ incide su un atomo neutro, se l'energia è sufficiente a ionizzare l'atomo questo verrà estratto dall'orbitale a cui appartiene acquistando una certa energia cinetica. La differenza in energia tra l'atomo ionizzato e quello neutro viene definita binding energy ovvero l'energia di legame. L'atomo uscente dalla superficie arriverà quindi al rivelatore con una certa energia cinetica che può essere misurata, si può quindi ricavare l'energia di legame conoscendo l'energia del fascio incidente e l'energia cinetica dell'atomo uscente dalla superficie:

$$[E(A) + h\nu = E(A+) + E(K)]$$

Dove $E(A)$ è l'energia atomo neutro, $h\nu$ è l'energia del fotone incidente, $E(A+)$ energia atomo ionizzato e $E(K)$ energia cinetica atomo uscente; riarrangiando l'equazione si ricava che:

$$[Be = h\nu - E(K) - \phi]$$

Dove:

$$[Be = E(A+) - E(A)]$$

e ϕ è la funzione lavoro dello spettrometro. Lo strumento è composto da una sorgente che emette raggi X per effetto termoionico, questi incidono sulla superficie del campione ed in seguito vengono raccolti da un analizzatore semisferico che modula l'energia degli elettroni per inviarli al detector.

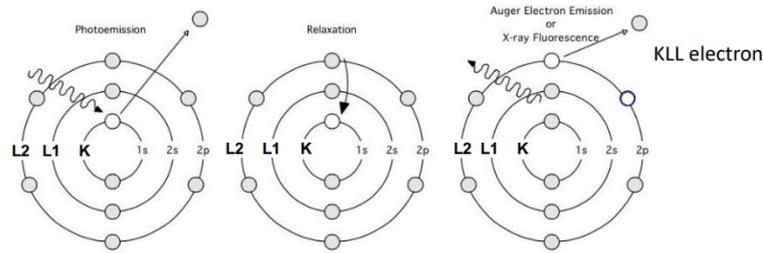


Figura 2.17: processi che avvengono nella spettroscopia di fotoelettroni

La struttura dello spettro XPS si divide in base ai fenomeni che avvengono alle varie energie di legame; nella zona a più basse binding energy possiamo individuare i picchi relativi agli orbitali s, a BE più elevate troviamo i picchi degli atomi di core. Una volta che l'elettrone di core viene estratto rimane una lacuna nell'orbitale; questa può essere occupata da un elettrone di un orbitale più esterno come si nota in Figura 2.17; una volta che la lacuna viene occupata si sposta ad un livello superiore. Questo processo può generare due fenomeni competitivi ovvero l'emissione di una radiazione X o l'emissione di un elettrone Auger; è possibile capire quale dei due prevarrà in base alla massa atomica dell'atomo superficiale analizzato, in quanto per masse maggiori prevale il meccanismo di emissione X-ray e a masse inferiori prevale il fenomeno Auger.

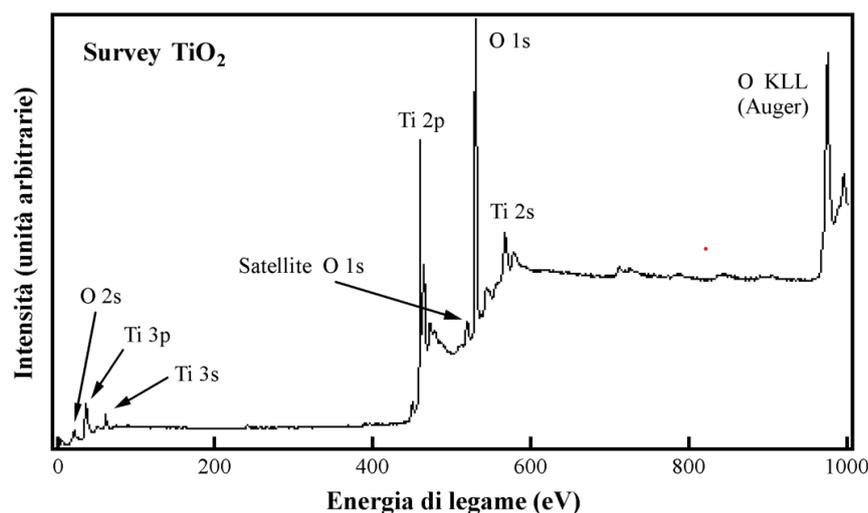


Figura 2.18: Struttura tipica di uno spettro XPS per il TiO2

Analisi di uno spettro XPS: come esempio in Figura 2.18 è stato preso uno spettro relativo al monocristallo di TiO_2 (110); nell'asse delle ascisse è presente l'energia di legame espressa in eV, mentre nelle ordinate l'intensità. Il fondo dello spettro ha un andamento crescente che dipende dai processi anelastici. Lo spettro è caratterizzato da una struttura primaria che rappresenta l'emissione di elettroni di core, valenza ed elettroni Auger; e da una struttura secondaria detta anche struttura fine. La posizione dei picchi dipende dal valore dell'energia di legame e l'intensità dipende dalla sezione d'urto di fotoemissione dei livelli di core. Lo spostamento dei picchi di qualche eV ci può indicare il diverso stato di ossidazione dell'elemento considerato. Gli elettroni di core si trovano ad energie di legame (BE) maggiori di 20 eV, mentre gli elettroni di valenza sono a BE inferiori; e come descritto precedentemente in questa struttura primaria sono presenti anche i picchi relativi ai fenomeni Auger ed emissione di raggi X. Nella struttura secondaria (fine) compaiono i fenomeni di minore intensità e di diversa natura come i picchi satellite e fantasma. I picchi satellite derivano dalla non completa monocromaticità della radiazione X utilizzata; i picchi fantasma invece derivano da impurezze presenti nella sorgente anodica dello strumento per la produzione del raggio X. Utilizzando l'area dei picchi di uno spettro XPS è possibile effettuare un'analisi quantitativa degli elementi presenti nel campione.

2.2.4 Microscopio elettronico a trasmissione (TEM)

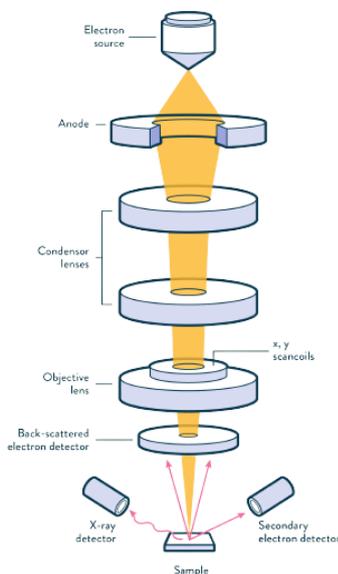


Figura 2.19: Schema strumentazione TEM

Il microscopio elettronico a trasmissione (TEM) è un potente strumento analitico utilizzato per studiare particelle di dimensioni nanometriche. Il campione, che deve essere più fino di 200 nm, viene bombardato da un fascio di elettroni ad energia singola. L'energia del fascio incidente è abbastanza grande da riuscire a trapassare il campione ed il segnale dato dagli elettroni trasmessi viene amplificato con delle lenti elettromagnetiche. Nel dettaglio gli elettroni vengono emessi per effetto termoionico tramite un filamento in tungsteno ed accelerati con delle bobine elettromagnetiche verso una lente condensatrice; che grazie all'ampia apertura elimina gli elettroni ad alto angolo. Il fascio a questo punto passa attraverso delle fenditure che lo conducono direttamente al campione, infine viene focalizzato utilizzando altre lenti che lo trasformano in un'immagine. Un componente fondamentale del TEM è il sistema da vuoto che è essenziale per non far collidere gli elettroni con gli atomi presenti nell'aria. Per la formazione dell'immagine è presente uno schermo fosforescente, che quanto viene irradiato dagli elettroni emette fotoni ed attraverso un sistema CCD vengono trasformati in immagine. Questa tecnica ci permette di ottenere informazioni riguardanti la struttura, composizione, morfologia e dispersione delle nanoparticelle.

2.2.5 Spettrometria di massa a plasma accoppiato (ICP-MS)

Per valutare il contenuto effettivo di Pt nei campioni è stata utilizzata la tecnica ICP-MS ovvero una spettrometria di massa a plasma accoppiato induttivamente. Il plasma viene prodotto attraverso un flusso di Ar che produce elettroni liberi e ioni di Ar^+ , questi ioni collidono con il materiale da analizzare producendo ulteriori particelle ionizzate che verranno analizzate attraverso lo spettrometro di massa. Prima di analizzare il campione è necessario preparare una soluzione acida per “digerire” il materiale a base di platino; la soluzione viene preparata nel seguente modo: 2 g di HNO_3 al 69%, 6 g di HCL al 37% e 3 g di H_2SO_4 al 96%. Alla soluzione preparata vengono aggiunti 5 mg di campione contenenti un loading di Pt del 18% teorico. Questa soluzione altamente ossidante è necessaria per digerire completamente il carbone mesoporoso e riuscire ad analizzare il contenuto di platino senza sottostimare la misura. La soluzione prima di essere analizzata con lo strumento va tenuta a 220 C° per 10 minuti ad una pressione di 100 psi [36].

3 Sintesi di carboni dopati N

In questo capitolo verrà descritta la procedura per la preparazione dei supporti carboniosi per le nanoparticelle di PtNi, questi verranno preparati in diverse concentrazioni di azoto in base al rapporto fenantrolina/fenantrene che verrà utilizzato nella sintesi. Come descritto nel capitolo 1.6.1, l'introduzione di N nel supporto carbonioso comporta la formazione di difetti pirrolici, piridinici ed N-grafitici:



Figura 3.1: Rappresentazione dei difetti piridinici, pirrolici ed N-grafitici.

Si suppone che i difetti pirrolici e piridinici siano responsabili della forte interazione che si crea con le nanoparticelle di catalizzatore inserite, questo perché generano un'alta densità di carica positiva sull'atomo di carbonio adiacente. Questo è anche causa dell'aumento dell'attività catalitica anche dei soli supporti carboniosi dopati azoto in quanto le molecole di ossigeno vengono adsorbite più facilmente [18]. Una considerazione importante da fare è che solamente i difetti pirrolici influiscono direttamente sulla reazione di riduzione dell'ossigeno, i piridinici servono indirettamente perché influenzano la struttura delle nanoparticelle e di conseguenza hanno effetti sulla reazione ORR. Lo scopo di questo lavoro è appunto valutare come varia la crescita e l'interazione tra le nanoparticelle della lega PtNi ed il supporto in presenza di azoto nella matrice carboniosa.

I materiali carboniosi porosi sono ampiamente studiati per le loro applicazioni in catalisi, in particolare possiedono un'elevata area superficiale, buona stabilità termica, elevato volume dei pori (tra 2 e 50 nm), resistenza alla corrosione, buona stabilità meccanica ed

un relativamente basso costo di produzione [37]. Per la sintesi di materiali carboniosi mesoporosi si possono seguire due tipologie di sintesi: Soft template (ST) e Hard template (HT). La prima tipologia prevede un template polimerico che attraverso self-assembled forma una struttura porosa, tramite reazioni di condensazione e carbonizzazione del precursore si forma la mesoporosità del carbone; lo svantaggio di questa sintesi è il basso controllo della reazione di condensazione quindi la misura dei pori non è controllabile come nel metodo hard template, nel quale viene utilizzato un template inorganico. Di seguito vediamo in dettaglio come si sviluppa il metodo hard template utilizzato nella sintesi proposta in questa tesi.

3.1 Hard template

La sintesi hard template, chiamata anche nanocasting, è un metodo per sintetizzare carboni mesoporosi ad area e porosità controllata. Consiste nell' utilizzo di un template inorganico come silice, particelle colloidali o altre membrane porose; il quale serve per definire la forma della struttura carboniosa che vogliamo ottenere. La porosità del carbone dipenderà dal template utilizzato. I precursori di carbone vengono solubilizzati assieme al template e si adattano alla sua struttura riempiendo le porosità (se template mesoporoso come silice P200) o formando un coating attorno alle particelle (nel caso di nanoparticelle sferiche come silice P20). Il template viene poi rimosso dopo la sintesi lasciando solamente la struttura carboniosa, questo funge quindi da “stampo” per il carbonio mesoporoso che vogliamo sintetizzare.

Per ottenere una struttura mesoporosa ordinata attraverso la procedura di nanocasting è necessario considerare diversi aspetti:

- Il precursore selezionato non deve reagire chimicamente con il template;
- Il template deve essere chimicamente inerte durante la fase di sintesi;
- È meglio evitare forti interazioni tra template e precursore per evitare di bloccare le porosità;

- La scelta del solvente può aiutare la diffusione del precursore nei pori, per esempio utilizzando etanolo che è un solvente polare, con proprietà compatibili con la superficie della silice migliora la forza capillare ed aumenta la diffusione.

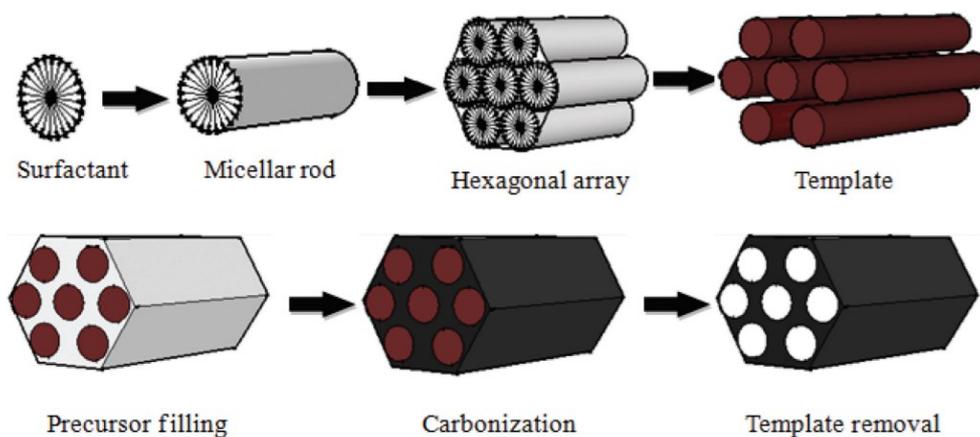


Figura 3.2: Processo di sintesi hard template comprendente la formazione del template di silice e la successiva aggiunta del precursore, processo di carbonizzazione ed in fine la rimozione del template.

Lo step più importante per il nanocasting è l'infiltrazione del precursore nella porosità del template, a questo scopo viene utilizzata la tecnica wet impregnation che consiste nel disciogliere il precursore in un solvente ed aggiungerlo in una soluzione diluita del template, in questo modo il precursore riesce a diffondere e adsorbirsi alle pareti dei pori. La rimozione del template è una parte delicata del processo, per prevenire il collasso della struttura mesoporosa viene rimosso con acido fluoridrico o soluzione di NaOH 2M [38]. La silice è uno dei templanti più utilizzati nell' hard template per le sue proprietà meccaniche, possibile modifica della porosità, facile controllo morfologico e stabilità a trattamenti di calore [39]. Nella sintesi riportata in seguito si utilizzano due precursori carboniosi, la fenantrolina e il fenantrene in modo da ottenere un doping di N nel materiale finale. La scelta del fenantrene come precursore carbonioso non dopato è fondamentale in quanto possiede una struttura simile alla 1,10- fenantrolina, altri precursori come il saccarosio o l'agarosio oltre a possedere una struttura completamente diversa possiedono un elevato numero di atomi di ossigeno che comportano un materiale carbonioso finale con proprietà di idrofilicità ed area superficiale diverse. Una problematica che è stata riscontrata durante la sintesi è l'alta volatilità del fenantrene che non consente il trattamento di pirolisi nel forno orizzontale in quanto il materiale si

disperde ottenendo delle bassissime rese. Una caratteristica fondamentale dei precursori è la loro temperatura di sublimazione, che deve essere inferiore alla T di pirolisi per far avvenire la reazione ma non troppo distante dalla T di pirolisi altrimenti il precursore verrà disperso (come nel caso del fenantrene). Per risolvere questa problematica è stato necessario ripetere la procedura di sintesi utilizzando una fornace verticale, che grazie ad un flusso che arriva dall'alto riesce a spingere il fenantrene verso il fondo del "tubo in quarzo" limitando in questo modo la dispersione del materiale.

3.1.1 Procedura di sintesi

La prima fase del progetto consiste nel preparare i supporti carboniosi su cui depositare le nanoparticelle di Pt-Ni. Questi supporti verranno sintetizzati utilizzando come precursori di carbonio fenantrolina e fenantrene; mentre come templante verrà utilizzata silice P20. Sono stati preparati cinque supporti mesoporosi con diversa concentrazione di azoto per verificare la differente interazione con le NPs. Le diverse concentrazioni vengono ottenute andando a miscelare un precursore contenente azoto (1,10-fenantrolina) e uno non dopato (fenantrene). In particolare, andremo a studiare l'interazione del supporto con le nanoparticelle depositate e la loro stabilità.

ESEMPIO DELLA PRIMA SINTESI:



Figura 3.3: A) Fenantrolina e B) Fenantrene

La fenantrolina ha una buona solubilità in acqua (3.3 g/L), mentre il fenantrene è insolubile in H₂O ma solubile in solventi apolari. Sono stati pesati 1.5 g di fenantrolina e 1.5 g di fenantrene. I due campioni sono stati inseriti in un becker con 40mL di acetone, Il tutto viene messo in agitazione e successivamente viene aggiunto il templante di silice P20 al 50% in peso del totale di fenantrolina e fenantrene (ovvero 1.5 g). La soluzione

ottenuta viene agitata a 750 rpm per 2h, poi vengono aggiunti 450 uL di acido nitrico per far avvenire l'oligomerizzazione. Di solito viene utilizzato l'acido solforico perché ha carattere più ossidante dell'acido nitrico ma in compenso rilascia contaminazioni di S nella matrice; lo S inoltre potrebbe creare problemi con la deposizione di nanoparticelle. Il tutto viene essiccato in stufa per 1gg a 80°. A questo punto il prodotto essiccato va macinato finemente ed inserito nell'apposita "barchetta di quarzo" per poi procedere con il trattamento di pirolisi nella fornace. Questo trattamento prevede un riscaldamento in assenza di ossigeno, in particolare viene decomposto e carbonizzato il precursore. La minima temperatura per la formazione del carbone è 600°. Viene impostato un flussaggio di azoto per 1 h a temperatura ambiente per poi salire fino a 750° attraverso una rampa di 5° al minuto; una volta raggiunta la temperatura massima si stabilizza per 2 h e poi lentamente il forno si riporta a T ambiente. L'effetto della temperatura di pirolisi è molto importante, infatti aumentando la temperatura da 750° a 1050° la percentuale di azoto diminuisce così come la dimensione e il volume dei pori, si è notato che a 1050° sono presenti solo microporosità e non mesoporosità [18]. Una volta estratto il campione dal tubo si effettua la procedura di etching. L'etching consiste nell'inserire il materiale ottenuto in una soluzione 200mL composta da 100mL NaOH 2M e 100mL di etanolo, questo serve a rimuovere il template dalla parte carboniosa; la soluzione deve rimanere cinque gg in agitazione con l'ancoretta magnetica. Una volta effettuato l'etching si ottiene una soluzione con il carbone disperso che deve essere quindi filtrato; questo procedimento viene effettuato utilizzando una beuta da vuoto, filtro Gooch e carta da filtro. La soluzione con i carboni dispersi viene fatta passare attraverso il filtro e periodicamente vengono sciacquati i residui con acqua ed etanolo per rimuovere tutta la silice dalla parte carboniosa. Infine, il filtro viene fatto essiccare in stufa, i carboni vengono quindi separati dal filtro per azione meccanica e vengono macinati finemente su mortaio di agave. Questa procedura di sintesi viene ripetuta variando la concentrazione di fenantrolina e fenantrene presente ottenendo diverse percentuali di N nella matrice carboniosa. Le diverse percentuali ottenute vengono riportate nella seguente tabella:

Tabella 3.1: Percentuale di azoto nei supporti carboniosi ottenuta con analisi elementare.

	sintesi % N
NC1	9.48
NC2	6.49
NC3	7.68
NC4	7.46
NC5	4.03

3.2 Caratterizzazione dei supporti carboniosi N-doped

Come descritto nel paragrafo precedente, quando viene introdotto N come dopante nel supporto carbonioso si creano diverse tipologie di difetti nella struttura; che possono essere di tipo piridinico (=N-H), pirrolico (-N-H) ed N-grafitico (NR₃); dove ogni tipo di difetto agisce in modo differente in base alla diversa struttura elettronica che viene a generarsi per perturbazione della struttura grafenica. Il difetto piridinico crea dei siti attivi per la reazione di riduzione dell'ossigeno grazie alla coppia di elettroni spaiata e

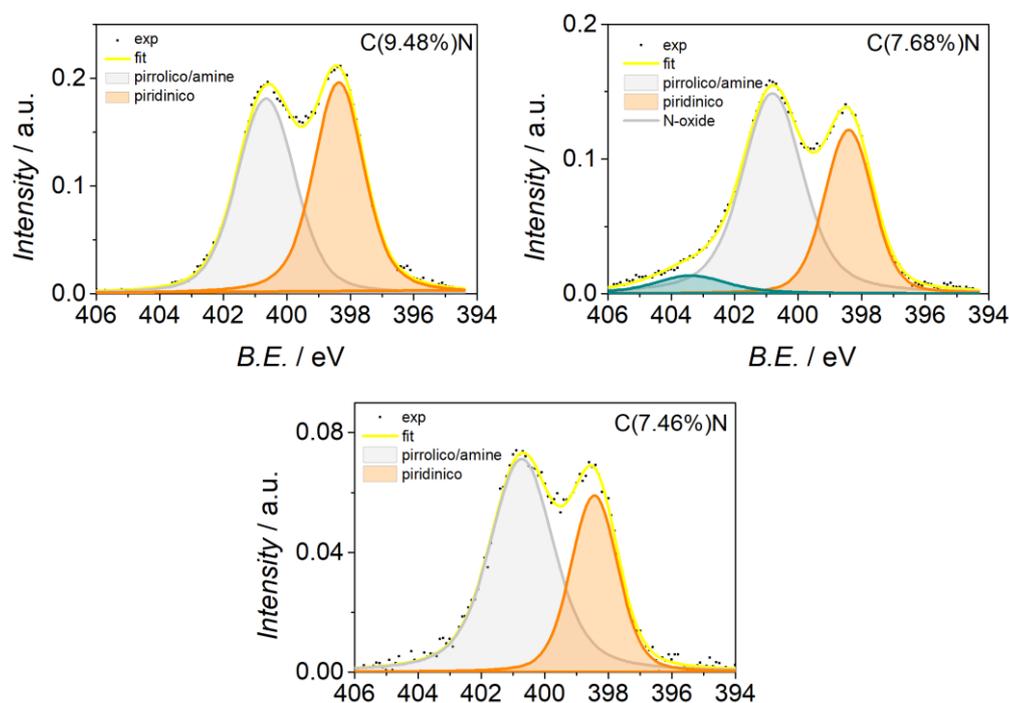


Figura 3.4: XPS dei supporti carboniosi per individuazione dei difetti pirrolici, piridinici ed N-grafitici

contribuisce a rendere più omogenea la crescita delle NPs [40]; l'N grafítico adsorbe l'OOH e riduce l'ossigeno ad acqua ossigenata attraverso un meccanismo a 2 elettroni mentre i difetti pirrolico e piridinico sono responsabili della catalisi a 4e- [41][42]. Per analizzare la diversa concentrazione dei difetti presenti nella struttura sono stati effettuati gli spettri XPS per i diversi supporti carboniosi dopati N.

Tabella 3.2: concentrazione percentuale dei vari difetti presenti nella struttura carboniosa

	%		
	piridinico	% pirrolico	% N-ox
9.48%N	49.3	50.7	/
7.68%N	36.9	63.1	/
7.46%N	36	57.6	6.3

Dagli spettri XPS si nota che il carbone di supporto formato da 100% fenantrolina (9.48%N) contiene una concentrazione percentuale maggiore di difetti piridinici (49.3%) rispetto agli altri campioni (7.68%N e 7.46%N) che ne contengono rispettivamente il 36.9% e 36%. Grazie a questa maggiore percentuale di difetti piridinici nel campione 100% fenantrolina si potrà ottenere una migliore dispersione e crescita delle nanoparticelle come verrà confermato nelle immagini TEM riportate nel capitolo 5. La conseguenza ricade poi sull'attività catalitica del materiale che raggiungerà valori migliori e più riproducibili a confronto dei carboni contenenti meno difetti piridinici. Sebbene i difetti pirrolici influiscano direttamente nella reazione di riduzione dell'ossigeno, non contribuiscono a migliorare la distribuzione delle NPs e di conseguenza l'interazione elettronica dei difetti pirrolici per la reazione ORR diventa trascurabile una volta aggiunte le nanoparticelle al supporto carbonioso; quindi, i difetti piridinici sono da preferire. Analizziamo ora attraverso la tecnica BET come varia l'area superficiale ed il volume dei pori per i vari supporti carboniosi dopati N. La misura BET è un metodo per ottenere l'area superficiale del materiale attraverso una curva di adsorbimento/desorbimento di N₂. Si costruisce un'isoterma che relaziona la pressione relativa alla concentrazione di molecole di N₂ adsorbite. Attraverso il modello BET è possibile ricavare il valore dell'area superficiale ed il volume totale dei pori a partire dalle isoterme, per quanto riguarda i micropori è necessario confrontare il carbone mesoporoso

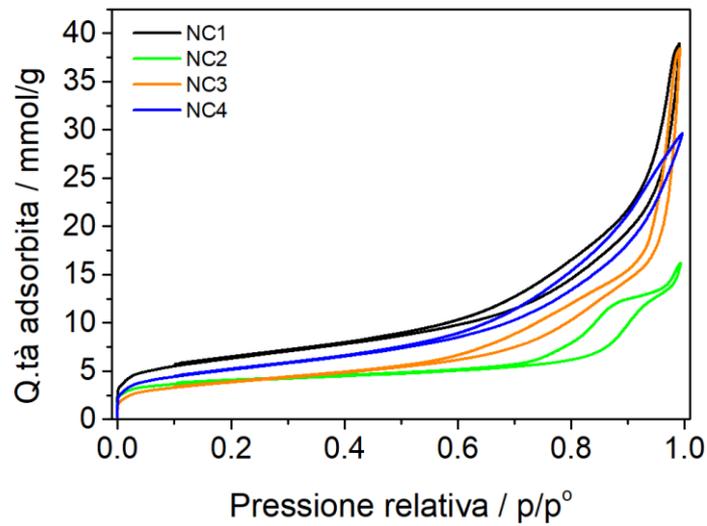


Figura 3.5: Isotherme di adsorbimento e desorbimento di N₂

con uno standard non poroso. In particolare, vengono svolti dei calcoli NLDFT (non local density functional theory) che utilizzano i dati provenienti dall'isteresi della curva di adsorbimento e desorbimento per ottenere informazioni riguardanti la struttura dimensionale dei pori.

Tabella 3.3: Analisi dei dati ricavati dalle misure BET

BET	A _{BET} (m ² /g)	V _{PORI} (cm ³ /g)	V _{μPORI} (cm ³ /g)	A _{μPORI} (m ² /g)
9.48% N	319 ± 2	0.521	0.093	183
6.49% N	505 ± 1	1.232	0.047	24
7.68% N	502 ± 2	1.307	0.11	76
7.46% N	407 ± 2	0.982	0.069	36

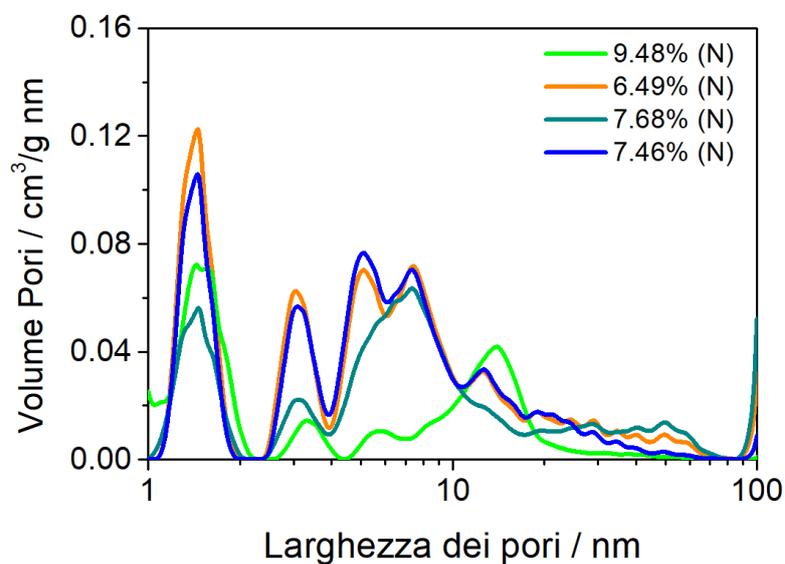


Figura 3.6: Rappresentazione delle micro e mesoporosità presenti nel supporto carbonioso per i campioni con diverso contenuto di N.

Dal grafico in figura è possibile individuare le micro e mesoporosità per i carboni dopati con le diverse percentuali di N, si nota che il campione 9.48%N presenta un'area dei micropori nettamente superiore rispetto agli altri campioni. Per quanto riguarda l'area superficiale i diversi supporti carboniosi si dispongono seguendo l'ordine crescente: 9.48%N < 7.46%N < 7.68%N < 6.49%N.

4 Sintesi NPs PtNi@C (Vulcan XC72)

In questo capitolo verrà descritta la sintesi della lega PtNi su un supporto di carbone commerciale (Vulcan XC72) attraverso una sintesi a microonde, in modo tale da mettere a punto una metodologia di sintesi consolidata da estendere ad altri supporti carboniosi, tra cui quelli dopati azoto ottenuti utilizzando come precursori fenantrolina e fenantrene. La metodologia di sintesi a microonde è stata scelta perché presenta notevoli vantaggi rispetto ad altre tecniche, in particolare promuove la diffusione atomica in superficie riuscendo ad ottenere il materiale voluto in tempi molto minori rispetto ad altre sintesi solvotermali [43]. Inoltre, si riesce ad ottenere un riscaldamento altamente controllato ed è possibile studiare come varia la segregazione superficiale nelle NPs in base alla T di sintesi. La lega PtNi è stata sintetizzata a diverse temperature (150°-170°-190°-210°-230°) al fine di trovare le condizioni ottimali che permettessero una buona riduzione dei sali precursori e allo stesso tempo la formazione di NPs ben distribuite con dimensioni controllate e assenza di aggregati. I campioni verranno caratterizzati con XRD, XPS, TEM, ICP-MS e con tecniche elettrochimiche RDE e GDE.

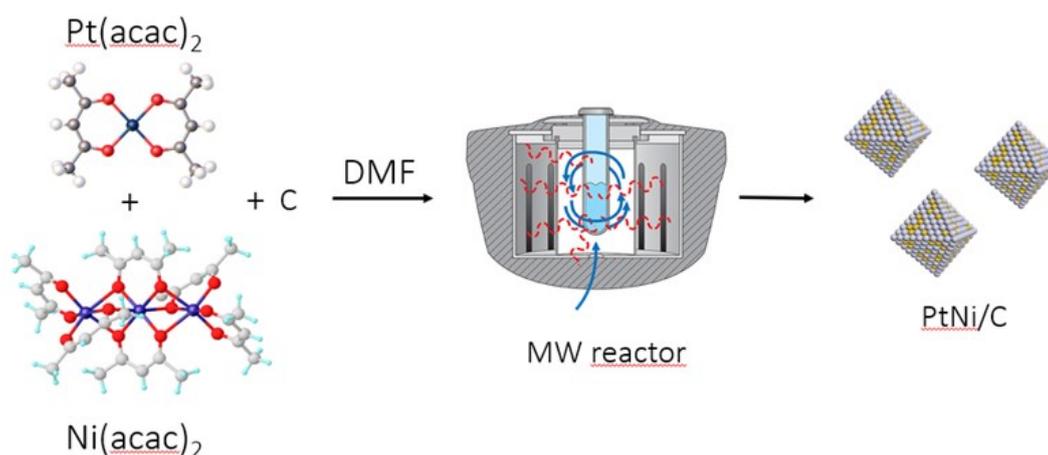


Figura 4.1: Schema della procedura di sintesi al microonde per la formazione di nanoparticelle di PtNi su Vulcan XC72

La preparazione della sintesi consiste nel disperdere i sali precursori di Pt e Ni assieme al supporto carbonioso all'interno di un provettone di reazione con il solvente adeguato. I parametri fondamentali di una sintesi a microonde sono la temperatura e il tempo;

durante la reazione all'interno della camera si produrrà una pressione autogena che dipende sia al tipo di solvente e sia dai sali di Pt e Ni. I precursori utilizzati sono Pt(acac)₂ (31 mg), Ni(acac)₂ (51mg), Vulcan XC72 (84mg); ovvero a livello teorico viene utilizzato il 18% in peso di Pt e 10% di Ni. Come solvente è stato utilizzato DMF (N,N-Dimetilformammide) in quanto risulta ottimale per la dispersione del supporto carbonioso Vulcan XC72 e presenta un alto valore di δ , ovvero l'efficienza di riscaldamento del solvente (fattore che dipende dalla polarizzabilità delle molecole, descritto nel capitolo 2.2.2). La durata per tutte e cinque le sintesi è di 6 h seguendo la scala di temperature da 150° a 230°. Una volta terminata la sintesi la soluzione contenuta nel reattore viene filtrata e lavata con etanolo e acqua milliQ, in modo da rimuovere le impurezze presenti; al termine del lavaggio i campioni vengono essiccati in stufa a 80°C per 12 h. Le prime analisi che verranno descritte sono le immagini TEM, per valutare la dispersione e la forma delle nanoparticelle ottenute con le varie temperature.

4.1 Effetto della T sulla dimensione delle NPs

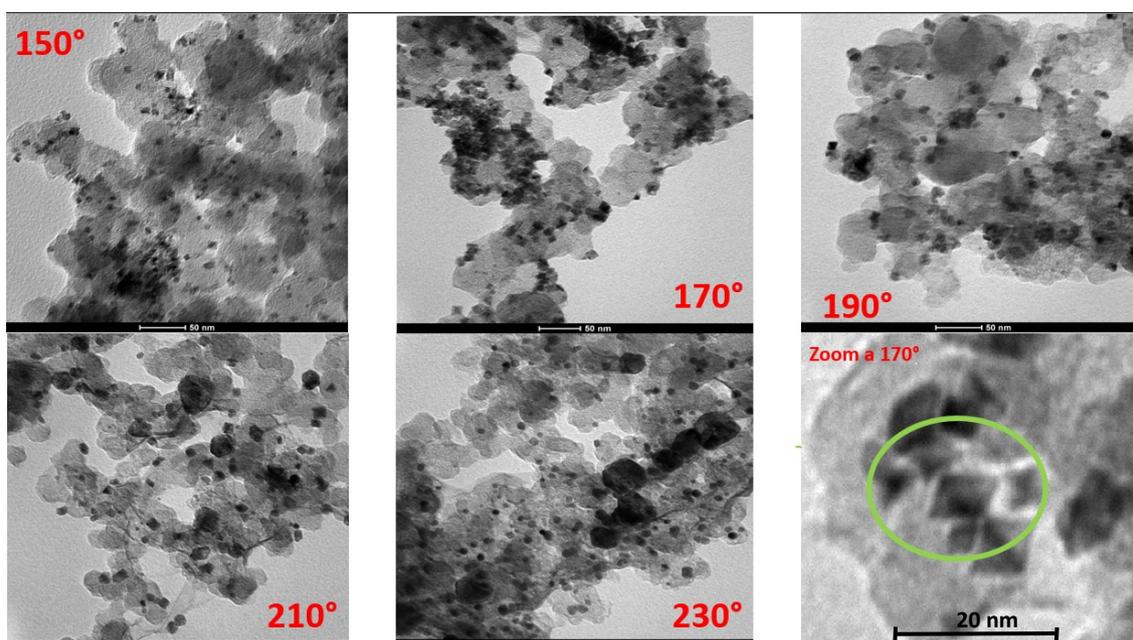


Figura 4.2: Immagini TEM del catalizzatore PtNi@C da 150° a 230°, con uno zoom alla T di 170 per visualizzare la formazione di NPs di forma ottaedrica.

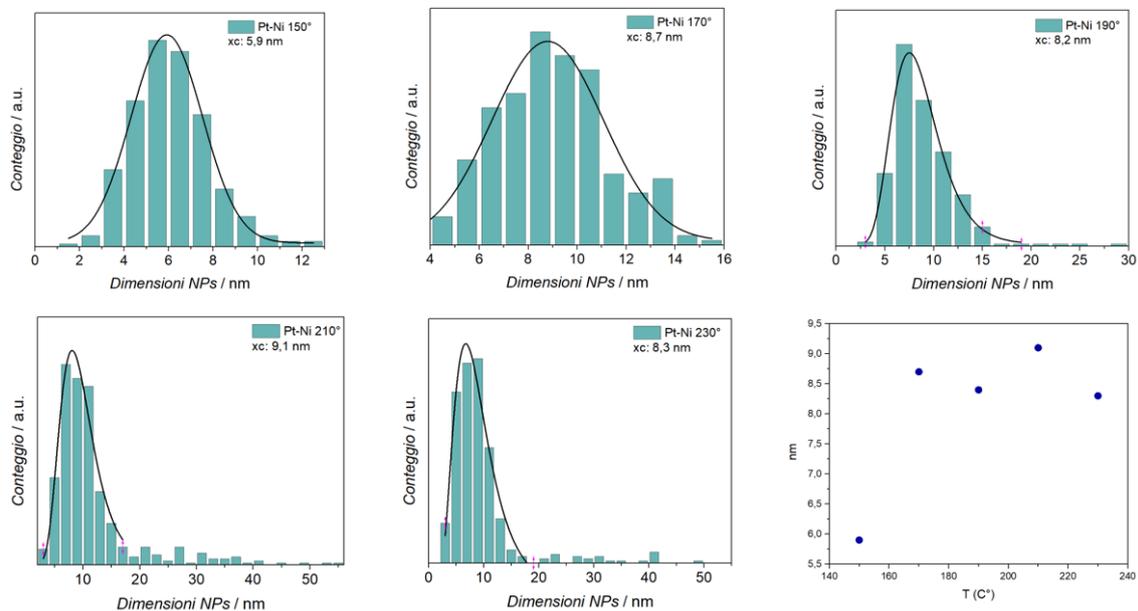


Figura 4.3: Distribuzione dimensionale delle NPs calcolata con fit Gaussiani. Per ogni campione sono state considerate circa 400 nanoparticelle. L'errore stimato è del 5% sul valore.

Dalle immagini TEM è stata misurata la grandezza delle NPs considerando circa 400 particelle per ogni temperatura in modo tale da poter costruire il grafico di distribuzione dimensionale riportato in Figura 4.3. Come è possibile vedere dalle immagini si nota chiaramente che alla temperatura di 150 °C le particelle presentano una dimensione di 5.9 nm e la totale assenza di aggregati o NPs di grandi dimensioni (<30 nm); per le temperature 170°/190°/210°/230°, la distribuzione dimensionale mostra valori confrontabili tra loro entro l'errore di misura. Da notare che all'aumentare della temperatura sono presenti particelle con diametro sempre maggiore fino ad arrivare a valori di 50 nm alla T di 230 °C; questo è dovuto ai fenomeni di trasporto favoriti alle elevate temperature. In particolare, alla temperatura di 170 °C si riescono a visualizzare chiaramente delle nanoparticelle in forma ottaedrica. In letteratura è stata studiata a fondo l'influenza della geometria delle nanoparticelle in funzione dell'attività catalitica; in particolare si è visto che le particelle ottaedriche che espongono la faccia cristallografica (111) sono molto più attive di particelle cubiche o domini che espongono la (100) [44]. Un ulteriore aspetto molto influente sull'attività del catalizzatore è l'ottenimento di una lega Pt-coreshell, ovvero con la lega PtNi all'interno, e Pt nel guscio esterno della NPs, in questo modo si massimizza l'attività catalitica e minimizza la degradazione del materiale. Con l'utilizzo del reattore a microonde vengono favoriti questi processi di crescita, e per questo sono state scelte 6 ore di sintesi per far avvenire una diffusione del Pt in superficie.

4.2 Caratterizzazione chimico-fisica PtNi@C_170°/230°

4.2.1 Valutazione delle misure XRD

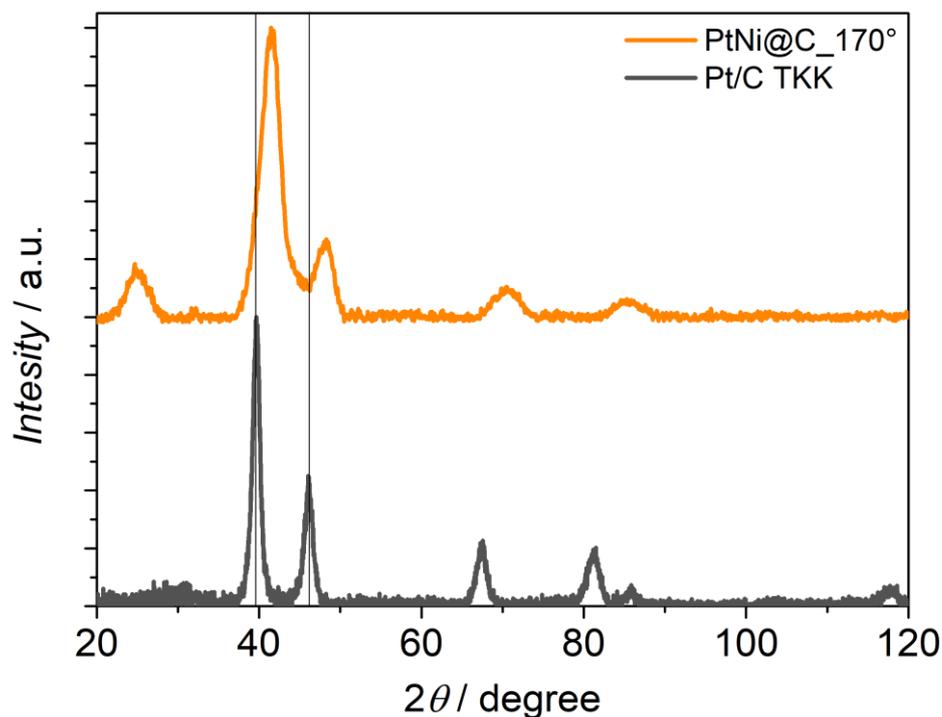


Figura 4.4: Diffrattogramma XRD PtNi@C_170 e Pt/C TKK (50% Pt) commerciale.

Nel grafico sono rappresentati i diffrattogrammi della lega PtNi@C_170° a confronto con il catalizzatore commerciale Pt/C TKK. Da letteratura le riflessioni appartenenti alle nanoparticelle di platino sono 39.9° per la faccia (111); 46.6° per la (200); 67.7° per la (220); 81.6° per (311) e 85.9° per la (331) [45]. Per le nanoparticelle di Ni i picchi principali sono: 44° per (111), 51° per (200), e 76° per la (222) [46]. Si può notare chiaramente la formazione della lega Pt_xNi, data dalla traslazione del picco relativo al Pt(111) che si sposta da 39.7° a 41.4°; composta da un mix di Pt e Ni in lega che varia in rapporto da 1:1, 2:1, 3:1. Lo spostamento è dovuto all'espansione dei piani cristallografici del platino a seguito dell'inserzione all'interno della struttura del nichel. Analizzando il grafico dove è presente tutta la scala di temperature, superata la T di 170°, da 190° fino a 230° si vede la presenza di un secondo picco affiancato al picco principale del Pt(111),

segnato con un asterisco nel grafico, che viene attribuito alla formazione di Ni metallico e NiO₂. All'aumentare della temperatura di sintesi i diffrattogrammi mostrano una minor variazione rispetto al puro Pt.

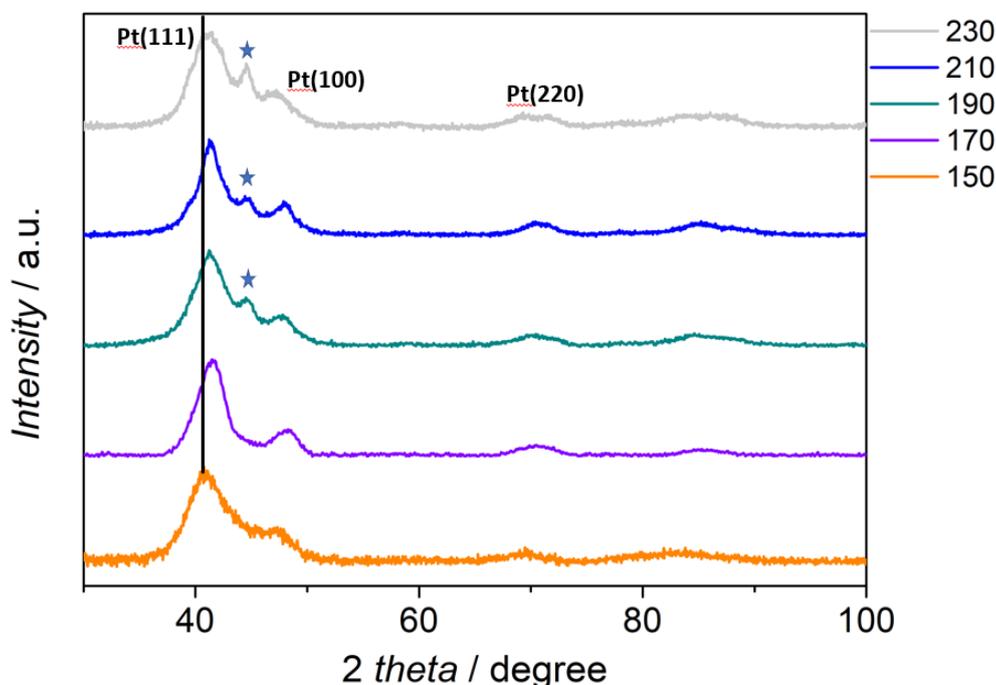


Figura 4.5: Diffrattogramma di confronto tra tutte le temperature PtNi@C_150°-230°

Tabella 4.1: Analisi dei picchi XRD per i campioni PtNi@C 150°_230°, con dimensione dei cristalliti calcolata secondo la formula di Scherrer.

	Pt (220)		Pt (100)		Pt (111)		$d_{\text{cristallita}}$ nm
	Riflesso °	$d_{\text{cristallita}}$ nm	Riflesso °	$d_{\text{cristallita}}$ nm	Riflesso °	$d_{\text{cristallita}}$ nm	
Pt/C TKK	67.41	6.7	46.10	7.0	39.64	8.2	7.3 ± 0.8
PtNi@C_150°	69.26	2.4	46.18	1.6	40.92	2.2	2.1 ± 0.4
PtNi@C_170°	70.49	2.9	47.98	3.3	41.43	3.2	3.1 ± 0.2
PtNi@C_190°	70.35	2.7	47.74	3.2	41.28	2.9	2.9 ± 0.3
PtNi@C_210°	70.52	3.1	47.92	2.2	41.38	2.6	2.6 ± 0.4
PtNi@C_230°	69.09	3.7	47.01	2.4	41.21	2.3	2.8 ± 0.8

Utilizzando l'equazione di Scherrer è stata calcolata la dimensione dei cristalliti per ogni picco, (111, 100, 220), riportati in Tabella 4.1; La dimensione dei cristalliti, per la faccia (111) che è la più attiva, cresce fino alla temperatura di 170° e poi diminuisce seguendo un andamento a campana. La ridotta dimensione dei cristalliti a confronto con la

dimensione delle nanoparticelle è un'indicazione della presenza maggiore di difetti; in quanto possono essere presenti più domini cristallini nella stessa faccia della NPs. Da notare come i cristalliti tendono a crescere quanto maggiore è lo spostamento della faccia cristallografica rispetto al platino non in forma di lega.

4.2.2 Valutazione delle misure XPS

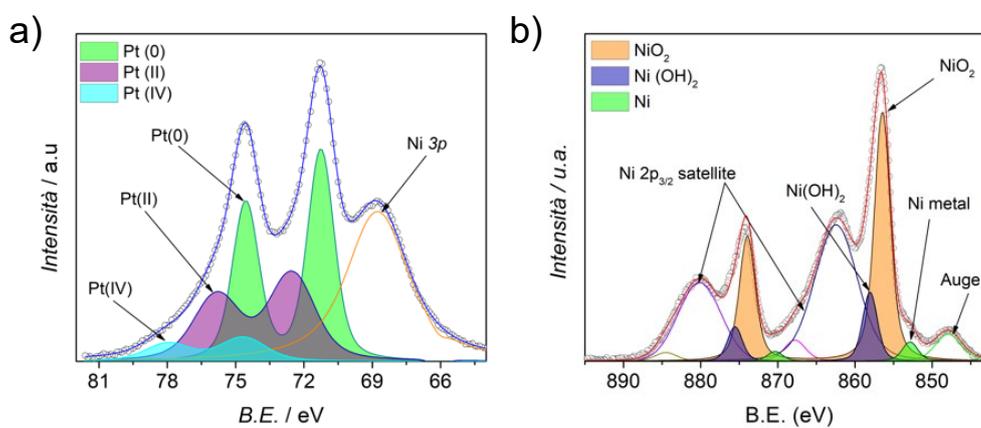


Figura 4.6: spettri XPS relativi a) Pt 4f e b) Ni 2p dei campioni PtNi@C₁₇₀^o.

Analizzando prima il grafico relativo al Pt_{4f} (figura 4.6 a), si possono individuare due picchi principali a 71.27 e 74.56 eV; attribuiti al Pt 4f_{7/2} e Pt 4f_{5/2}, i due picchi più piccoli contraddistinti in viola alle binding energy di 72.56 e 75.74 eV sono attribuibili al Pt²⁺ (specie PtO e Pt(OH)₂). Gli ultimi due picchi a 74.74 e 78.04 eV appartengono al Pt(IV). Per il grafico relativo al Ni la binding energy è maggiore, ci si trova nella regione che va da 850 a 890 eV; lo spettro del Ni 2p ha una forma complessa in quanto presenta un mix tra livelli di core e picchi satellite, inoltre anche i composti di Ni sono formati da picchi multipli. A BE di 852.86 eV è presente il picco relativo al Ni metallico, a 858.06 eV viene attribuito il picco del Ni idrossido ed infine a 856.45 eV si trova il NiO₂ [47]. Da letteratura i picchi principali del Pt 4f e Ni 2p coincidono con gli spettri registrati. La formazione della lega PtNi non può essere confermata dalle analisi XPS, in quanto la differenza di binding energy tra platino puro ed in forma di lega con il nichel è di 0.1 eV,

e tale valore è minore dell'incertezza strumentale. L'analisi XPS è stata utilizzata per andare ad analizzare la concentrazione dei due metalli nei vari stati di ossidazione.

Tabella 4.2: Dati XPS relativi ai vari stati di ossidazione del Pt e Ni.

	Pt(0)			Pt(II)			Pt(IV)			tot
	area	<i>B.E.</i>	%	area	<i>B.E.</i>	%	area	<i>B.E.</i>	%	
PtNi@C_170°	1.40	71.27	53.08	0.98	72.56	37.1	0.26	74.74	9.84	2.65
PtNi@C_210°	1.35	71.27	59.08	0.70	72.51	30.9	0.22	74.64	10.01	2.29
	Ni metallico			Ni idrossido			Ni ossido			tot
	Area	<i>B.E.</i>	%	Area	<i>B.E.</i>	%	Area	<i>B.E.</i>	%	
PtNi@C_170°	0.07	852.9	5.33	0.25	858.1	19.1	1.03	856.45	75.65	1.36
PtNi@C_210°	0.11	853.2	5.94	0.14	859.2	7.5	1.70	857.15	86.52	1.98

Dall'area dei picchi relativi ai vari stati di ossidazione del Pt e del Ni è possibile ricavare la rispettiva concentrazione per ogni composto; in tabella si nota che per il platino la componente maggiore è il Pt(0) con circa il 50% seguita dal Pt(II) con il 30%. È possibile notare che all'aumentare della temperatura di sintesi, passando da 170° a 210°, il 6% di Pt(II) diventa Pt(0). Per quanto riguarda il Ni la concentrazione maggiore si ha per il NiO₂, 75.6% per PtNi@C_170° e 86.5% per PtNi@C_210°; in questo caso la differenza di circa 12% deriva dal Ni idrossido che si trasforma in NiO₂.

4.2.3 Valutazione delle misure ICP-MS

Determinare il contenuto di metallo nel catalizzatore è fondamentale per 2 motivi, il primo è capire se le condizioni di sintesi portano ad una riduzione completa dei sali precursori mentre il secondo riguarda le procedure elettrochimiche, in quanto bisogna

utilizzare uno specifico loading di metallo. Nel grafico presentato in figura sono riportati i valori in percentuale di Pt nei vari campioni analizzati con ICP-MS, per valutare il grado di riduzione del precursore di Pt in funzione della temperatura di sintesi.

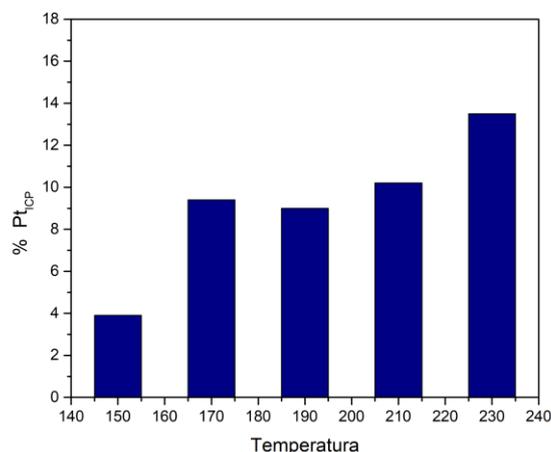


Figura 4.7: Rappresentazione della percentuale di Pt presente calcolata con ICP-MS in funzione della temperatura di sintesi.

Si nota che all'aumentare della temperatura aumenta anche il grado di riduzione; infatti, a 150° è presente solamente il 3.9% di Pt, a 230° si arriva a valori del 13%. Per le T comprese da 170° a 210° la percentuale di Pt è confrontabile ed è circa il 9-10%. Si ricorda che la percentuale teorica utilizzata è il 18% ed i successivi dati elettrochimici vengono confrontati con il carbone commerciale TKK che presenta il 50% in peso di Pt. Il basso grado di riduzione potrebbe essere aumentato utilizzando un solvente che abbia una conducibilità alle microonde maggiore, tuttavia, si perderebbe in diffusione dei metalli e controllo dimensionale sulle NPs. Aumentare il tempo di sintesi potrebbe aumentare la riduzione, tuttavia, le NPs iniziali crescerebbero notevolmente e si otterrebbe una distribuzione dimensionale più allargata. L'ottimizzazione della riduzione del precursore Pt(acac)₂ è fondamentale per migliorare le performance del catalizzatore. Una soluzione per diminuire le perdite di sale metallico è incrementare la temperatura di sintesi utilizzando degli additivi stabilizzanti, che vanno quindi a stabilizzare le NPs evitando un'ulteriore crescita. A questo scopo nel paragrafo 4.4 si utilizzerà l'acido benzoico come additivo per valutare una possibile influenza sul grado di riduzione e sulla crescita delle nanoparticelle; seguita da una prova di sintesi in ambiente anidro.

4.3 Caratterizzazione elettrochimica dei catalizzatori PtNi@C 150°-230°

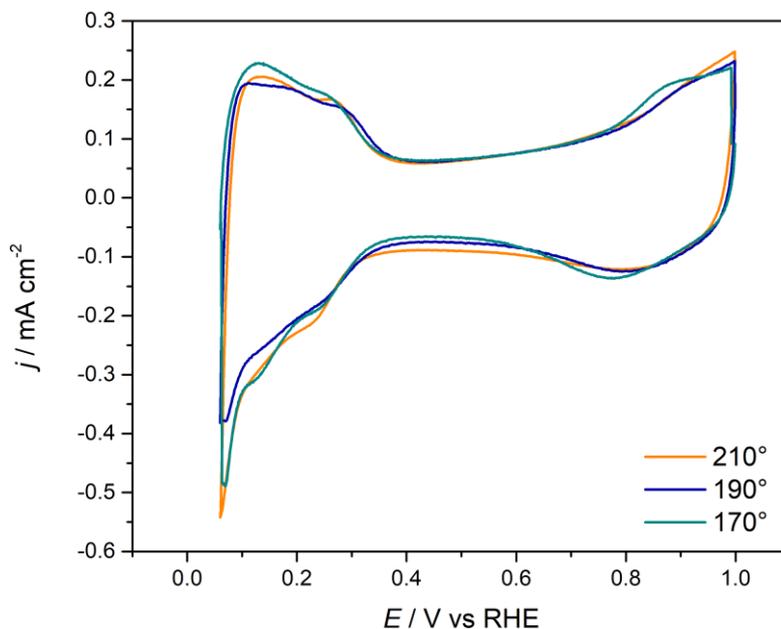


Figura 4.8: CV a 50 mV/s in soluzione di HClO₄ 0.1M a 25° deaerata con Ar dei campioni PtNi@C_{170°},190°,210°.

Come descritto nella procedura sperimentale nel capitolo 2.1.3, vengono dapprima effettuate le misure in elettrolita privo di ossigeno. Nell'immagine riportata sono raffigurate tre CV ad elettrodo stazionario a 50 mV/s, che sono state utilizzate per calcolare l'area elettroattiva e valutare la corrente capacitiva. In Figura 4.8 sono rappresentate le CV per i campioni di PtNi@C sintetizzati rispettivamente a 170 °C, 190 °C e 210 °C, si vede come i materiali presentino una corrente capacitiva molto simile. Da notare come il materiale sintetizzato a 170 °C mostra un picco di ossidazione del platino non solo spostato a potenziale inferiore rispetto agli altri materiali ma anche più intenso. La regione di adsorbimento e desorbimento di idrogeno mostra una perfetta coincidenza dei diversi picchi per i vari materiali. I picchi di adsorbimento e desorbimento non sono ben definiti, questo è dovuto alla presenza di Pt policristallino e al basso contenuto di platino nel campione. In tabella 4.3 si può notare che le aree di adsorbimento (correnti negative) presentano valori maggiori rispetto alle aree relative al desorbimento (correnti positive); questo è dovuto al processo di scarica di idrogeno che avviene a potenziali

vicini allo 0; di conseguenza ciò comporta una sovrastima dell'area di adsorbimento. I dati relativi all'ECSA sono stati calcolati normalizzando i valori per la percentuale di Pt ottenuta con le analisi ICP-MS. I due campioni agli estremi di temperatura, PtNi@C_150° e PtNi@C_230° presentano un EPSA inferiore rispetto agli altri, per il campione a 150° questa differenza è data dal basso contenuto di platino che indica la presenza di meno siti attivi nel catalizzatore; mentre per il 230° dipende dalla formazione di aggregati di nanoparticelle e dalla presenza di NPs di dimensioni > 50 nm.

Tabella 4.3: Area elettroattiva calcolata con i picchi di adsorbimento e desorbimento relativi alle voltammetrie in Ar.

	EPSA _{ads} cm ²		EPSA _{des} cm ²		ECSA _{ads} m ² g ⁻¹		ECSA _{des} m ² g ⁻¹	
Pt/C TKK	1.88 ± 0.10	1.82 ± 0.13	76.7 ± 4.1	74.3 ± 5.2				
PtNi@C_150°6h	0.45 ± 0.21	0.28 ± 0.16	84.5 ± 39.7	52.0 ± 29.4				
PtNi@C_170°6h	1.02 ± 0.22	0.92 ± 0.28	80.0 ± 17.1	71.9 ± 21.9				
PtNi@C_190°6h	0.68 ± 0.02	0.49 ± 0.04	55.5 ± 2.0	40.3 ± 3.0				
PtNi@C_210°6h	0.81 ± 0.08	0.55 ± 0.08	58.2 ± 5.6	39.5 ± 6.2				
PtNi@C_230°6h	0.39 ± 0.02	0.22 ± 0.03	21.6 ± 0.9	11.9 ± 1.4				

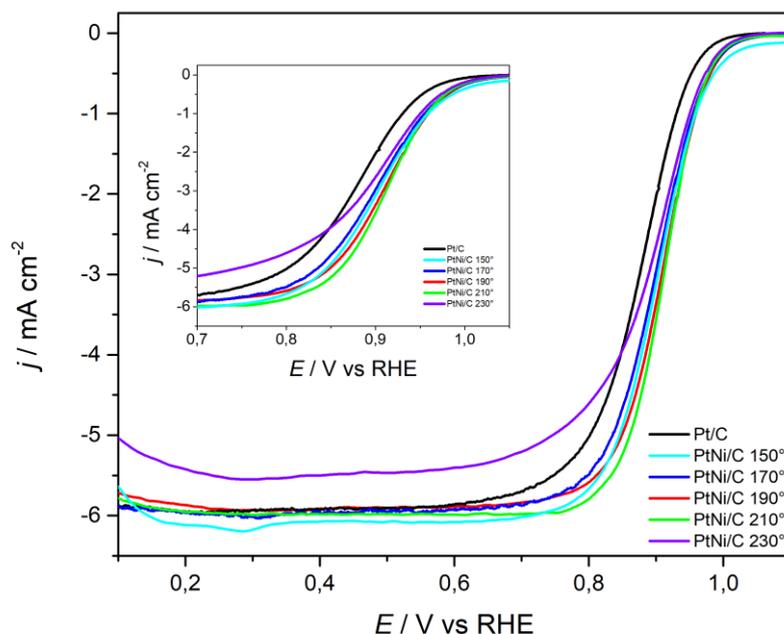


Figura 4.9: LSV a 1600 rpm 50 mV/s in soluzione di HClO₄ 0.1 M saturata di O₂ a 25°. confronto tra tutti i campioni PtNi/C sintetizzati in scala di temperature comprese tra 150° e 230°

Tabella 4.4: dati elettrochimici per la valutazione dell'attività catalitica dei diversi campioni PtNi@C_150°-230°

	Pt _{ICP} %	E_p V vs. RHE	j_L mA cm ⁻²	$E_{1/2}$ V vs. RHE	E_{on} V vs. RHE
Pt/C TKK	49.2 ± 2.5	0.811 ± 0.007	5.94 ± 0.07	0.873 ± 0.007	0.984 ± 0.006
PtNi@C_150°	3.9 ± 0.2	0.785 ± 0.006	6.00 ± 0.06	0.896 ± 0.005	1.066 ± 0.006
PtNi@C_170°	9.4 ± 0.5	0.840 ± 0.011	5.88 ± 0.17	0.907 ± 0.006	1.025 ± 0.005
PtNi@C_190°	9.0 ± 0.5	0.805 ± 0.012	5.84 ± 0.07	0.906 ± 0.006	1.016 ± 0.007
PtNi@C_210°	10.2 ± 0.5	0.814 ± 0.010	5.93 ± 0.05	0.913 ± 0.007	1.017 ± 0.003
PtNi@C_230°	13.5 ± 0.7	0.812 ± 0.019	5.60 ± 0.02	0.900 ± 0.028	1.071 ± 0.036

Si è valutata l'attività catalitica analizzando le LSV in rotazione con RDE in atmosfera satura di O₂; come descritto nel capitolo 2.1.2. I parametri fondamentali per confrontare l'attività catalitica tra diversi materiali sono: la corrente limite, che fornisce il valore di densità di corrente quando si è in regime di trasferimento elettronico veloce; il potenziale a mezz'onda, che si trova al valore di $j_{L/2}$; il potenziale di onset dove ha inizio la reazione elettrochimica; ed infine si valuta la corrente ad un potenziale fissato convenzionalmente a 0.9 V vs RHE. È possibile notare che tutti i campioni hanno una migliore attività a confronto con il catalizzatore commerciale Pt/C (tanaka 50% Pt), in particolare considerando il potenziale di $E_{1/2}$, che viene utilizzato come parametro standard per confrontare diversi catalizzatori, i campioni presentano un'attività crescente seguendo l'ordine: Pt/C(TKK) < PtNi@C_150° < PtNi@C_230° < PtNi@C_190° < PtNi@C_170° < PtNi@C_210°. Il campione a 230° presenta però una corrente limite inferiore rispetto agli altri materiali, questo è probabilmente dovuto all'aumento delle dimensioni delle nanoparticelle con l'incremento della temperatura e alla presenza di NPs con dimensioni maggiore di 50 nm. Il materiale con le migliori performance risulta essere il 210° con una traslazione di $E_{1/2}$ che va da 0.87 V (per Pt/C) a 0.91V (PtNi@C_210°). Il risultato ottenuto per il campione PtNi@C_210° è correlabile all'alto grado di riduzione del sale precursore di Pt e alla buona dispersione delle NPs sul supporto carbonioso. La formazione della lega PtNi ha portato ad un miglioramento dell'attività catalitica del materiale diminuendo il contenuto di Pt del 40% all'interno del catalizzatore, passando da 50% nel Pt/C TKK al 10.2% nella lega PtNi@C_210°.

Tabella 4.5: Parametri di confronto tra i catalizzatori ed in particolare il valore della corrente cinetica a 0.9 V e 0.95 V.

	$\Delta(E_{on}-E_{1/2})$ V vs. RHE	$\Delta(E_{Pt/C}-E_{1/2})$ V vs. RHE	$j_{k,0.9}$ mA cm ⁻²	$j_{k,0.95}$ mA cm ⁻²
Pt/C TTK	111 ± 2	-	2.5 ± 0.2	0.41 ± 0.09
PtNi@C_150°	170 ± 2	23 ± 0	5.4 ± 1.0	1.25 ± 0.27
PtNi@C_170°	118 ± 1	34 ± 1	7.3 ± 1.3	1.57 ± 0.22
PtNi@C_190°	111 ± 1	33 ± 0	7.0 ± 1.1	1.42 ± 0.21
PtNi@C_210°	105 ± 1	40 ± 1	8.7 ± 1.9	1.61 ± 0.27
PtNi@C_230°	171 ± 11	27 ± 1	5.3 ± 2.6	1.45 ± 0.77

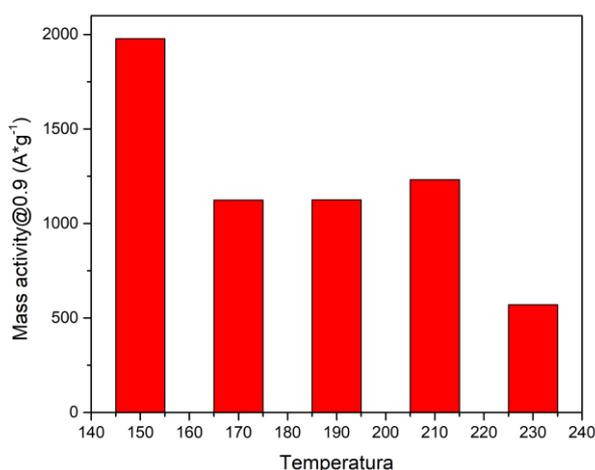


Figura 4.10: rappresentazione grafica della Mass Activity normalizzata per il contenuto di Pt da ICP-MS in funzione della temperatura

Tabella 4.6: Parametri elettrochimici ricavati dalle misure RDE, mass activity, specific activity e pendenza di Tafel per il processo ORR.

	MA@0.9 A g ⁻¹	MA@0.95 A g ⁻¹	SA@ _{0.9} mA cm ⁻²	SA@ _{0.95} μA cm ⁻²	TS mV dec ⁻¹
Pt/C TTK	203 ± 12	33 ± 7	0.13 ± 0.01	46 ± 10	64 ± 2
PtNi@C_150°	1978 ± 354	460 ± 99	1.07 ± 0.19	248 ± 53	66 ± 2
PtNi@C_170°	1124 ± 201	241 ± 33	1.46 ± 0.26	313 ± 43	67 ± 2
PtNi@C_190°	1125 ± 174	227 ± 34	1.40 ± 0.22	282 ± 42	63 ± 2
PtNi@C_210°	1232 ± 266	228 ± 39	1.74 ± 0.38	321 ± 54	55 ± 1
PtNi@C_230°	570 ± 277	154 ± 82	1.06 ± 0.52	288 ± 153	62 ± 2

Per convenzione la mass activity viene solitamente calcolata ad un potenziale di 0.9 V, vista però l'alta attività catalitica dei materiali, a quel potenziale si è già nella zona a

controllo misto cinetico diffusivo ed è quindi necessario arrivare a 0.95 V per essere in zona a controllo cinetico. Si è calcolata quindi la MA a quel valore di potenziale ottenendo un errore molto minore in percentuale rispetto alla MA a 0.9 V. I valori di MA seguono il seguente trend: Pt/C TKK < PtNi@C_230° < PtNi@C_190° < PtNi@C_210° < PtNi@C_170° < PtNi@C_150°. Il catalizzatore che presenta l'attività maggiore secondo il potenziale a mezz'onda (PtNi@C_210°) riporta un valore di MA a 0.95 V di 228 A/g⁻¹ confronto ai 33 A/g⁻¹ per (Pt/C TKK); ovvero sette volte maggiore. Dalla rappresentazione grafica della MA si nota che il materiale PtNi@C_150° presenta il valore più elevato (460 A/g⁻¹), questo è dovuto alla normalizzazione della MA per la massa di Pt; ed il campione a 150° presenta solamente il 3.9% di Pt. Alle temperature di 170°/190°/210° i valori di MA sono comparabili. Per il PtNi@C_230° si nota una diminuzione del valore; questa può essere dovuta sia alla scarsa attività catalitica dal campione data la dimensione maggiore delle nanaoparticelle e sia al maggior grado di riduzione del precursore di Pt, che in questo caso ha raggiunto il valore di 13.5%. Ultima nota di merito va alla pendenza di Tafel calcolata su tutti i catalizzatori e risultate molto simile tra i vari campioni indicando un meccanismo comune a tutti (60 mV/dec) i materiali testati

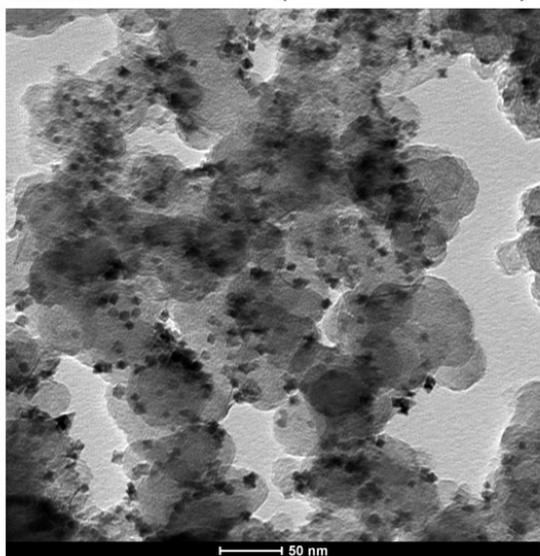
4.4 Effetto di additivi e sintesi in ambiente anidro

In questo capitolo viene analizzato il ruolo di leganti, in particolare viene utilizzato l'acido benzoico per valutare l'influenza sulla crescita delle nanoparticelle durante la sintesi a microonde. Si è voluto valutare inoltre se è possibile ottenere una variazione del grado di riduzione dei precursori di Pt(acac)₂ e Ni(acac)₂. Secondo Qin et al. [48], l'acido benzoico ha un ruolo fondamentale nella formazione di nanoparticelle di forma ottaedrica, in quanto riesce a coordinare fortemente con i cationi di Ni. L'acido non dovrebbe influenzare la riduzione del precursore di Pt ma interagisce solamente con il Ni(acac)₂ formando dei nuovi complessi di Ni²⁺ con il gruppo carbossilico e non con l'anello benzenico, con successiva formazione di NPs di Ni puro. Nel lavoro condotto da Huang et al. [49] si afferma di non conoscere chiaramente come avviene la formazione

della forma ottaedrica delle NPs, ma sperimentalmente l'acido benzoico viene sostituito con fenolo e benzaldeide ottenendo altre forme casuali come piccoli cubi o strutture irregolari. Per poter confermare queste ipotesi è stata ripetuta la sintesi a 210° inserendo all'interno del proiettore per microonde 120 mg di acido benzoico utilizzando la stessa procedura di sintesi del capitolo precedente. Oltre all'utilizzo dell'acido benzoico come additivo è stata effettuata una sintesi in ambiente anidro con lo scopo di ottenere una variazione sulla crescita delle NPs e una minor quantità di NiO₂ come valutato con analisi XRD.

4.4.1 Analisi delle immagini TEM

PtNi/C 210° BA (acido benzoico)



PtNi/C 210°

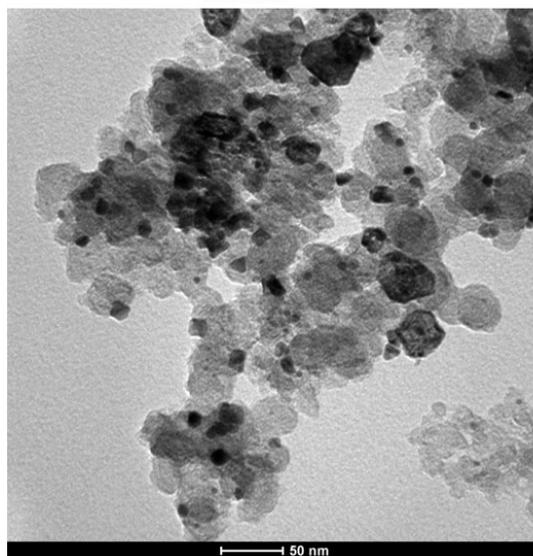


Figura 4.11: Immagini TEM del confronto tra il campione PtNi@C_210° con e senza acido benzoico

Dalle immagini TEM si nota chiaramente una migliore dispersione delle nanoparticelle per il campione contenente acido benzoico a confronto con il PtNi@C_210° senza acido. Le NPs nel campione con BA presentano una dimensione media di 6.6 nm a differenza

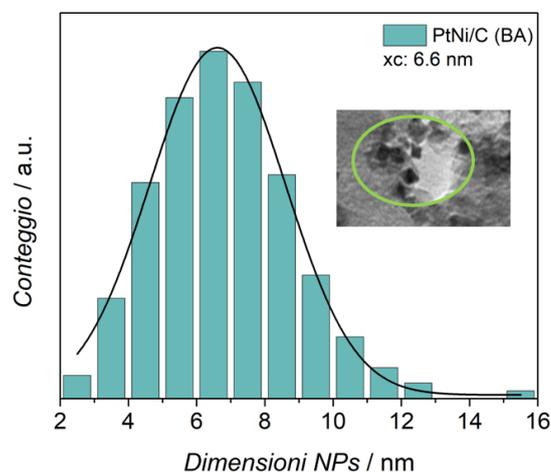


Figura 4.12: Grafico dispersione dimensionale NPs PtNi@C_210 BA (con acido benzoico)

del PtNi@C_210° dove il valore è di 9.1 nm. Oltre alla migliore dispersione un fattore importante da considerare è la minore formazione di aggregati, a T = 210° infatti si sono ottenuti molti aggregati e nanoparticelle che arrivavano a dimensioni di 50 nm per il campione senza l'acido, mentre dopo il trattamento con BA le NPs raggiungono al massimo dimensioni di 16 nm. Con ciò si può affermare che utilizzando l'acido benzoico si ottiene un maggior controllo sulla dimensione e dispersione delle nanoparticelle.

La sintesi effettuata in ambiente anidro presenta molti aggregati di NPs Figura 4.13, come il campione PtNi@C_210°, con una dimensione media minore che corrisponde a 7.6 nm in confronto ai 9.1 nm. Dalle immagini si nota inoltre una migliore dispersione.

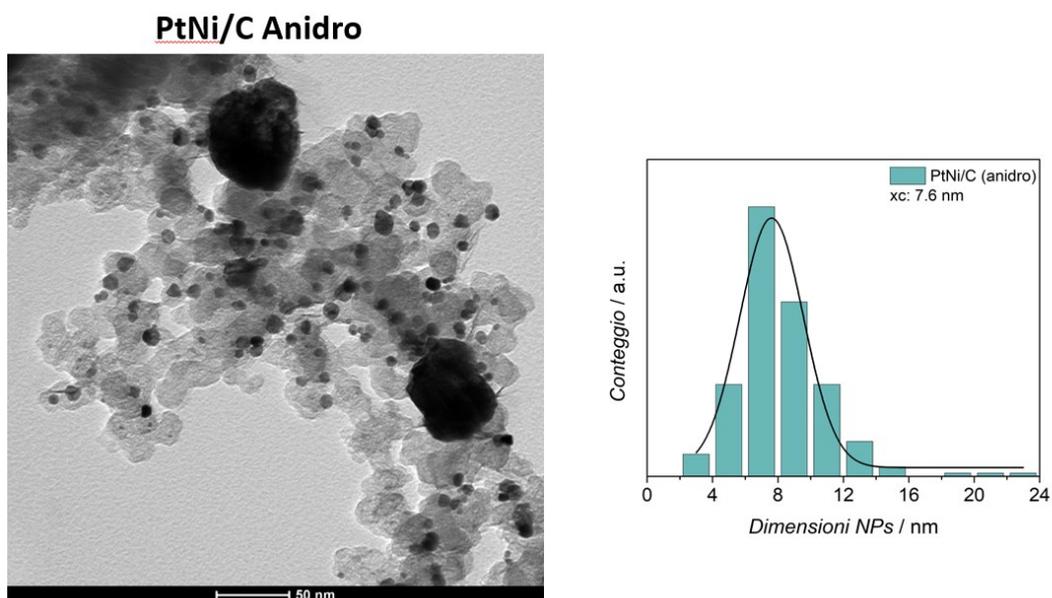


Figura 4.13: Immagine TEM e grafico di dispersione per le nanoparticelle del campione PtNi@C_210° anidro

4.4.2 Analisi delle misure XRD

Si descrive prima lo spettro XRD relativo al campione con acido benzoico e successivamente il campione sintetizzato in ambiente anidro:

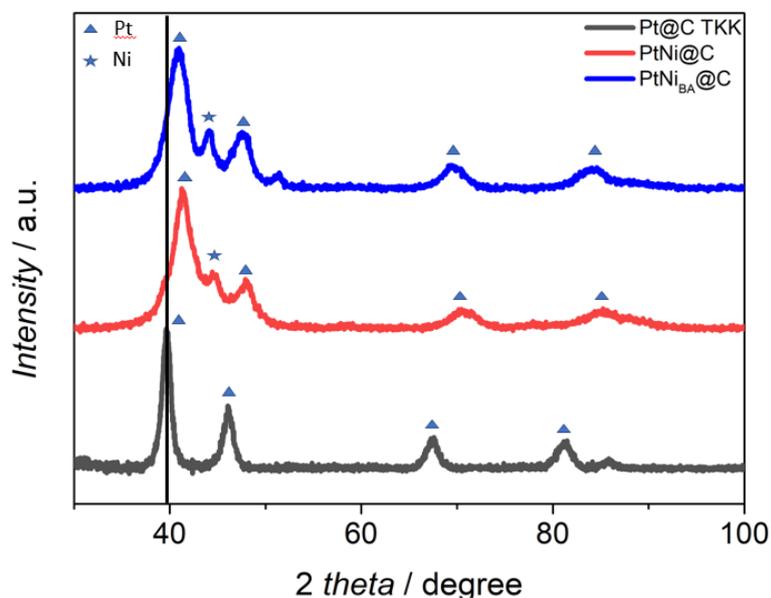


Figura 4.14: Confronto tra diffrattogrammi di catalizzatore commerciale TTK, PtNi@C_{210°} BA e PtNi@C_{210°}

Confrontando il diffrattogramma del PtNi@C_{210°}(BA) con PtNi@C_{210°} si nota che il picco relativo al Ni che si trova a 44.16° è leggermente più intenso nel campione con l'acido benzoico.

Tabella 4.7: Posizione picchi XRD e dimensione cristalliti PtNi@C₂₁₀ BA

	Pt (220)		Pt (100)		Pt (111)		tot <i>d</i> _{cristallita}
	<i>Riflesso</i>	<i>d</i> _{cristallita} nm	<i>Riflesso</i>	<i>d</i> _{cristallita} nm	<i>Riflesso</i>	<i>d</i> _{cristallita} nm	
PtNi@(BA) 210°	69.63	2.9	47.42	2.6	40.86	2.7	2.8 ± 0.2

Analizzando lo spettro del campione sintetizzato in ambiente anidro si nota chiaramente che si ha uno sdoppiamento dei picchi, questo è dovuto alla presenza di diverse fasi cristalline del Ni, una esagonale ed una cubica. Queste fasi sono presenti in tutti i campioni ma avendo effettuato la sintesi in assenza di ossigeno si può notare molto più chiaramente il segnale in quanto non viene coperto dal NiO₂.

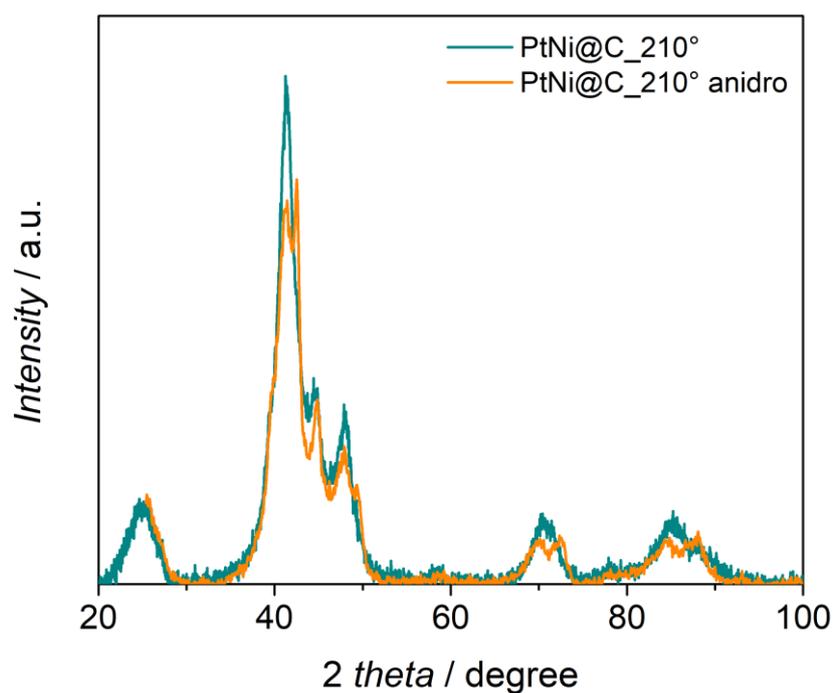


Figura 4.15: Difrattogramma di PtNi@C_210° anidro e PtNi@C_210°.

4.4.3 Caratterizzazione elettrochimica

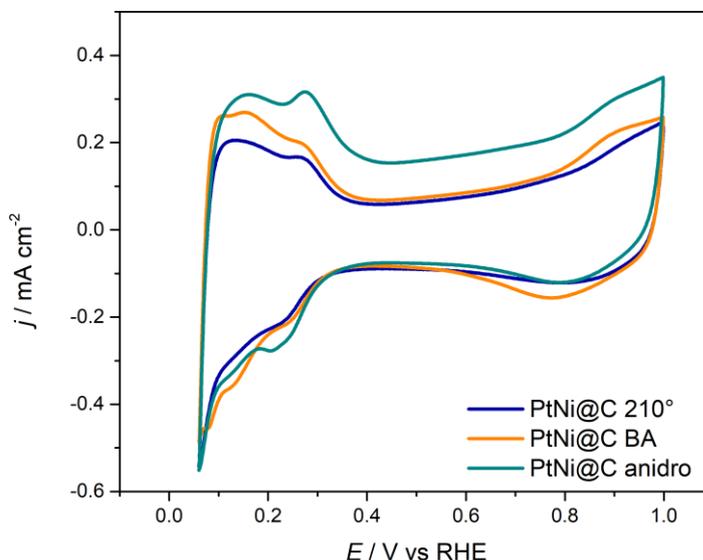


Figura 4.16 CV 50 mV/s in HClO₄ 0.1M deaerato con Ar a 25° dei campioni PtNi@C_210°,BA e anidro

Tabella 4.8 : EPSA ed ECSA dei campioni con acido benzoico e anidro.

	EPSA _{ads} cm ²	EPSA _{des} cm ²	ECSA _{ads} m ² g ⁻¹	ECSA _{des} m ² g ⁻¹
PtNi@C_(BA)210°	0.87 ± 0.03	0.65 ± 0.06	35.7 ± 1.1	26.6 ± 2.5
PtNi@C (anidro)210°	0.80 ± 0.13	0.47 ± 0.18	32.6 ± 5.3	19.3 ± 7.4

Nel grafico in Figura 4.16 si nota che il campione PtNi@C anidro presenta il picco riferito alla faccia cristallografica (110) più definito rispetto agli altri campioni, questo è dovuto alla forma delle nanoparticelle che risulta essere sferica nel campione anidro. Il PtNi@C_210° BA che presenta delle nanoparticelle di forma ottaedrica che espongono maggiormente la direzione (111) ha il primo picco meno accentuato rispetto al campione anidro ma in compenso si nota di più il secondo picco relativo alla direzione (111).

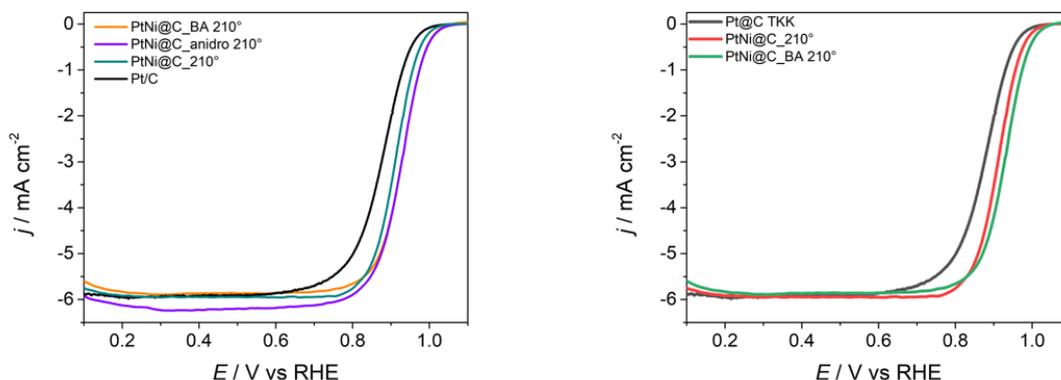


Figura 4.17: LSV a 1600 rpm e 50 mV/s in HClO₄ 0.1M saturo di O₂ a 25° dei campioni Pt TTK commerciale, PtNi@C_210°, BA, anidro.

In Figura 4.17 sono riportate le misure LSV con elettrodo in rotazione a 1600 rpm per poter confrontare l'attività catalitica dei catalizzatori dopo l'aggiunta dell'acido benzoico come additivo e della sintesi in ambiente anidro.

Tabella 4.9: Dati elettrochimici relativi al campione PtNi@C_210° BA e anidro

	Pt _{teorico} %	E _p V vs. RHE	j _L mA cm ⁻²	E _{1/2} V vs. RHE	E _{on} V vs. RHE
Pt/C TTK	49.2 ± 2.5	0.811 ± 0.007	5.94 ± 0.07	0.873 ± 0.007	0.984 ± 0.006
PtNi@C_(BA)210°	18.0 ± 0.9	0.829 ± 0.008	5.84 ± 0.05	0.929 ± 0.007	1.043 ± 0.009
PtNi@C (anidro)210°	18.0 ± 0.9	0.835 ± 0.009	6.11 ± 0.14	0.925 ± 0.001	1.058 ± 0.025

Come si nota dal grafico, le due curve relative al campione con BA e al campione anidro coincidono a parte la corrente limite che risulta essere leggermente inferiore nel campione con BA. Entrambi i campioni presentano un'attività maggiore sia rispetto al Pt TTK commerciale e sia rispetto al PtNi@C_210° senza additivi. La sintesi effettuata con l'aggiunta di acido benzoico, come previsto da letteratura [48,50,51], aumenta la probabilità di ottenere una geometria ottaedrica e diminuisce la formazione di aggregati come è possibile dimostrare dalle immagini TEM. Questi fattori contribuiscono entrambi a migliorare le prestazioni del catalizzatore verso la reazione di riduzione dell'ossigeno. Per valutare inoltre se l'acido benzoico ha avuto un effetto sulla riduzione del precursore Pt(acac)₂ è stata effettuata un'analisi ICP-MS sul campione ed è risultato un contenuto di platino del 12.9% in peso rispetto al 10.2% dello stesso campione senza acido; con ciò

possiamo affermare che l'aggiunta di BA a questa metodologia di sintesi permette di ottenere una migliore riduzione del precursore di platino, una migliore dispersione e geometria delle NPs e di conseguenza aumenta l'attività catalitica del materiale. Le migliori prestazioni della sintesi in ambiente anidro sono attribuibili alla migliore dispersione delle NPs.

Tabella 4.10: parametri elettrochimici di confronto e corrente cinetica calcolata a 0.9V e 0.95V.

	$\Delta(E_{on}-E_{1/2})$ V vs. RHE	$\Delta(E_{Pt/C}-E_{1/2})$ V vs. RHE	$j_{k,0.9}$ mA cm ⁻²	$j_{k,0.95}$ mA cm ⁻²
Pt/C TKK	111 ± 2	-	2.5 ± 0.2	0.41 ± 0.09
PtNi@C_(BA)210°	115 ± 2	56 ± 0	11.7 ± 2.9	3.20 ± 0.69
PtNi@C_(anidro)210°	133 ± 3	52 ± 0	12.8 ± 0.4	2.70 ± 0.09

Tabella 4.11: parametri elettrochimici quali mass activity, specific activity e pendenza di Tafel dei campioni con BA e anidro.

	MA@0.9 A g ⁻¹	MA@0.95 A g ⁻¹	SA@0.9 mA cm ⁻²	SA@0.95 µA cm ⁻²	Ts mV dec ⁻¹
Pt/C TKK	203 ± 12	33 ± 7	0.13 ± 0.01	46 ± 10	64 ± 2
PtNi@C_(BA)210°	937 ± 22	224 ± 4	2.33 ± 0.57	558 ± 11	61 ± 2
PtNi@C_(anidro)210°	1022 ± 31	216 ± 8	2.54 ± 0.08	537 ± 19	62 ± 2

I valori di MA ottenuti per il campione con BA e anidro sono comparabili con il campione PtNi@C_210°. Per quanto riguarda i valori relativi alla pendenza di Tafel, ricadono tutti attorno al valore teorico previsto per la reazione di riduzione dell'ossigeno (60 mV dec⁻¹) osservando il potenziale nella regione a controllo cinetico.

4.5 Misure GDE

In questo paragrafo si descriveranno le misure ottenute con la tecnica GDE per il campione PtNi@C_170°. La deposizione dell'inchiostro sul carbon paper è stata effettuata con la metodologia del dropcasting come descritto per la tecnica RDE, utilizzando il loading di Pt di 7.5 µg/cm². Viene utilizzata una soluzione di HClO₄ 4 M. L'elettrodo di riferimento è l'RHE, il contro elettrodo è in grafite ed il cavo relativo all'elettrodo lavorante viene inserito nella parte metallica dello strumento in contatto con il carbonpaper.

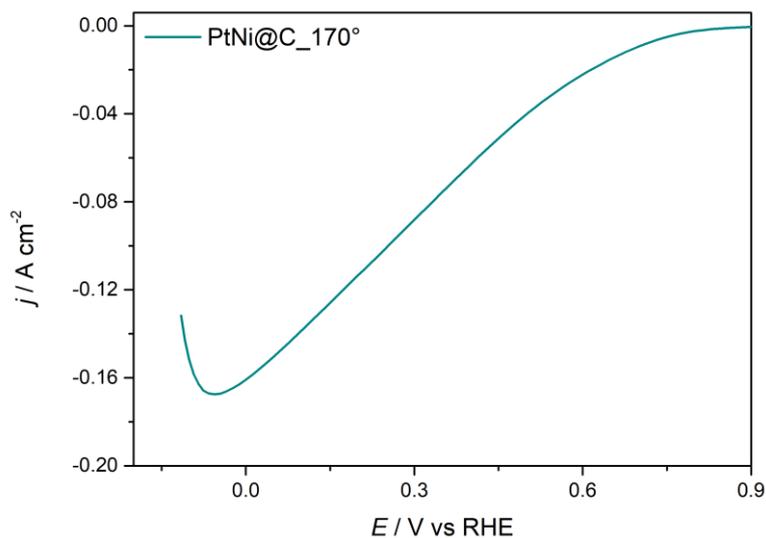


Figura 4.18: Misure GDE, CV in soluzione HClO₄ 4M satura di ossigeno, 50 mV/s per il campione PtNi@C_170°

Tabella 4.12: Risultati elettrochimici relativi alle misure GDE

	$j_{k0,4V}$ mA cm ⁻²	$MA_{0,4V}$ A mg ⁻¹	E_{on} V vs. RHE
PtNi@C 170°	0.058	4.64	0.70

La misura riportata è una CV effettuata a 50 mV/s; il campione PtNi@C_170° presenta un valore di MA di 4.64 A mg⁻¹, calcolato utilizzando la corrente cinetica a 0.4 V. Il potenziale di onset è stato ricavato partendo da un valore di corrente di -0.01 mA/cm². I valori ottenuti possono essere ulteriormente ottimizzati approfondendo la tecnica di misura, in particolare è possibile aumentare la temperatura del gas entrante nel sistema per ottenere una migliore diffusione. Al di fuori di questo lavoro di tesi anche gli altri campioni verranno caratterizzati con la tecnica GDE dopo che tutti i parametri di misura relativi ai campioni sintetizzati saranno ottimizzati al meglio.

5 Sintesi dei catalizzatori PtNi@NC

In questo capitolo si procederà ripetendo la stessa metodologia di sintesi utilizzata per i campioni PtNi@C_150°-210°, sostituendo il supporto carbonioso commerciale (Vulcan XC72) con i carboni mesoporosi dopati azoto sintetizzati con il metodo hard template descritto nel capitolo 3. Sono state utilizzate diverse quantità di fenantrolina e fenantrene per ottenere il supporto dopato con diverse percentuali di N; con lo scopo di analizzare come varia la crescita delle NPs, l'attività catalitica e l'interazione metallo-supporto. L'obiettivo è indurre una modifica delle proprietà elettroniche delle nanoparticelle di PtNi per effetto dell'interazione con il supporto e con i difetti azotati in particolare. Inizialmente sono state effettuate due sintesi con il supporto 100% fenantrolina a due diverse temperature (170° e 210°) per valutarne l'attività catalitica e scegliere quindi la temperatura più adatta per le sintesi successive variando il contenuto di azoto nel supporto carbonioso. Dai risultati ottenuti che verranno descritti in seguito si è scelta la temperatura di 170 C° per la buona dispersione e dimensione delle nanoparticelle. Per quantificare il contenuto di azoto nel supporto carbonioso sono state effettuate le analisi elementari sia prima che dopo il trattamento al microonde in modo tale da poter confrontare la percentuale di azoto pre e post sintesi.

Tabella 5.1: Percentuale di N nel supporto carbonioso ricavato con analisi elementare prima e dopo la sintesi dei campioni PtNi@NC a 170°

	pre sintesi		post sintesi
	% N		% N
NC(1)	9.48	PtNi@NC(1)	7.87
NC(2)	6.49	PtNi@NC(2)	5.28
NC(3)	7.68	PtNi@NC(3)	5.77
NC(4)	7.46	PtNi@NC(4)	5.22
NC(5)	4.03	PtNi@NC(5)	3.47

Quando verranno descritti i dati dei soli supporti carboniosi i campioni verranno riportati secondo la nomenclatura NC(1)-(2)-(3)-(4)-(5); mentre quando si discuteranno i campioni contenenti la lega PtNi i verranno riportati come PtNi@NC(1)-(2)-(3)-(4)-(5); Per il campione sintetizzato a 210° con il supporto 100% fenantrolina si utilizzerà la dicitura PtNi@NC(1)b. Si nota che dopo il trattamento di sintesi la percentuale di azoto

nei campioni scende in media di 1-2 punti %. Di seguito si analizzano le immagini TEM per descrivere in che modo varia la crescita delle NPs in funzione della quantità di N.

5.1 Misure di caratterizzazione TEM

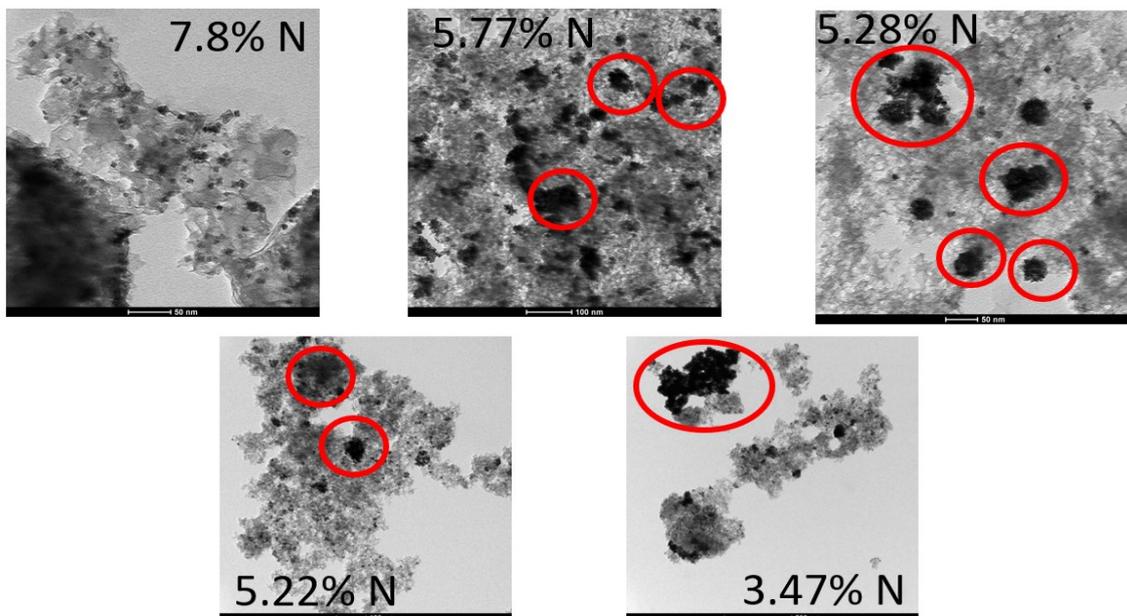


Figura 5.1: Immagini TEM dei campioni PtNi@NC_{170°} con diverse percentuali di azoto

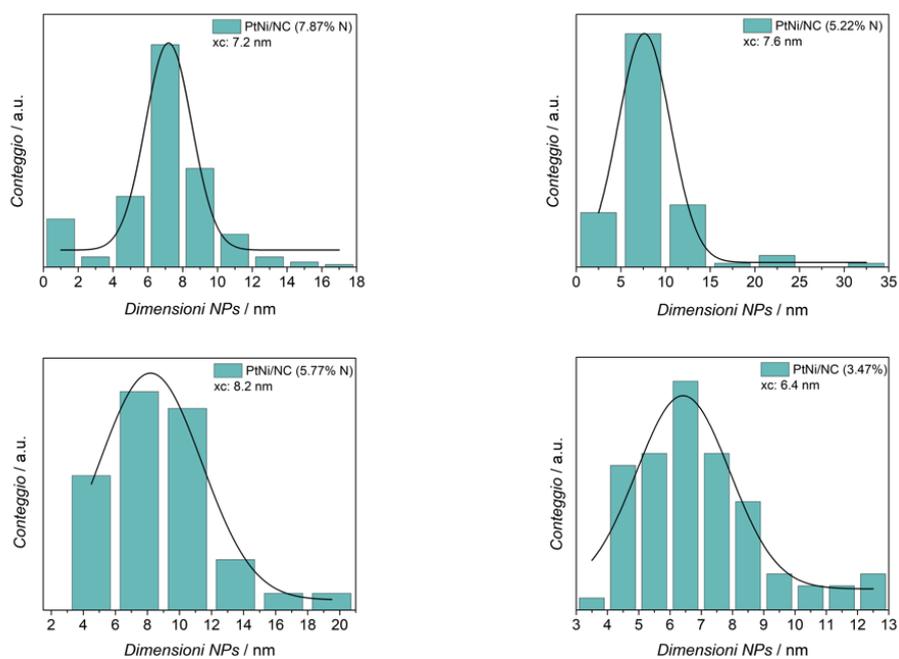


Figura 5.2: Distribuzione dimensionale ricavata dalle immagini TEM.

Il campione PtNi@NC(1) è stato sintetizzato utilizzando solamente fenantrolina come precursore, si nota che a differenza degli altri campioni non presenta la formazione di aggregati e le nanoparticelle sono ben disperse ed omogenee in dimensioni. Per riuscire ad abbassare il contenuto di azoto nella matrice viene introdotto assieme alla fenantrolina il fenantrene. Nei campioni contenenti fenantrene non si riesce ad ottenere un controllo sulla crescita delle NPs e si ottengono aggregati in tutti i campioni; in particolare per il campione PtNi@NC(2) non è stato possibile ricavare il grafico di dispersione dimensionale in quanto nelle immagini TEM non era possibile discriminare le singole particelle ma si vedevano solamente aggregati. È interessante notare che il fenomeno della formazione di aggregati avviene in tutti i campioni sintetizzati con l'aggiunta di fenantrene alla fenantrolina. È chiaro che sia il fenantrene, durante la sintesi del carbone, ad indurre proprietà chimiche morfologiche al supporto carbonioso tali da influenzare la crescita delle NPs e portando quindi all'agglomerazione, come si nota nelle immagini TEM. Da notare che sintesi di carboni dopati azoto riportate in letteratura utilizzando come co-precursore saccarosio o agarosio al posto del fenantrene, hanno sempre portato alla formazione di nanoparticelle di Pt molto ben disperse, cosa che si perde in presenza di fenantrene. Questo potrebbe essere dovuto ad una superiore idrofobicità o grado di grafitizzazione e quindi minore difettualità dei campioni sintetizzati con fenantrene come precursore. Oltre all'assunzione fatta nel capitolo 3, riguardante la concentrazione maggiore di difetti piridinici nel campione 100% fenantrolina che contribuisce ad ottenere una migliore distribuzione delle NPs, sono stati eseguiti degli spettri XPS del supporto carbonioso per analizzare in particolare la presenza di siti sp^3 ed sp^2 nella struttura [52,53]. Analizzando i picchi C 1s del carbonio e confrontando i valori delle B.E. con i dati trovati in letteratura sono state attribuite le diverse componenti del carbonio con il relativo picco: a 284.4 eV si trova il C sp^2 ; a 285.4 eV l' sp^3 e a 288.9 eV si trova il gruppo carbossilico [54,55].

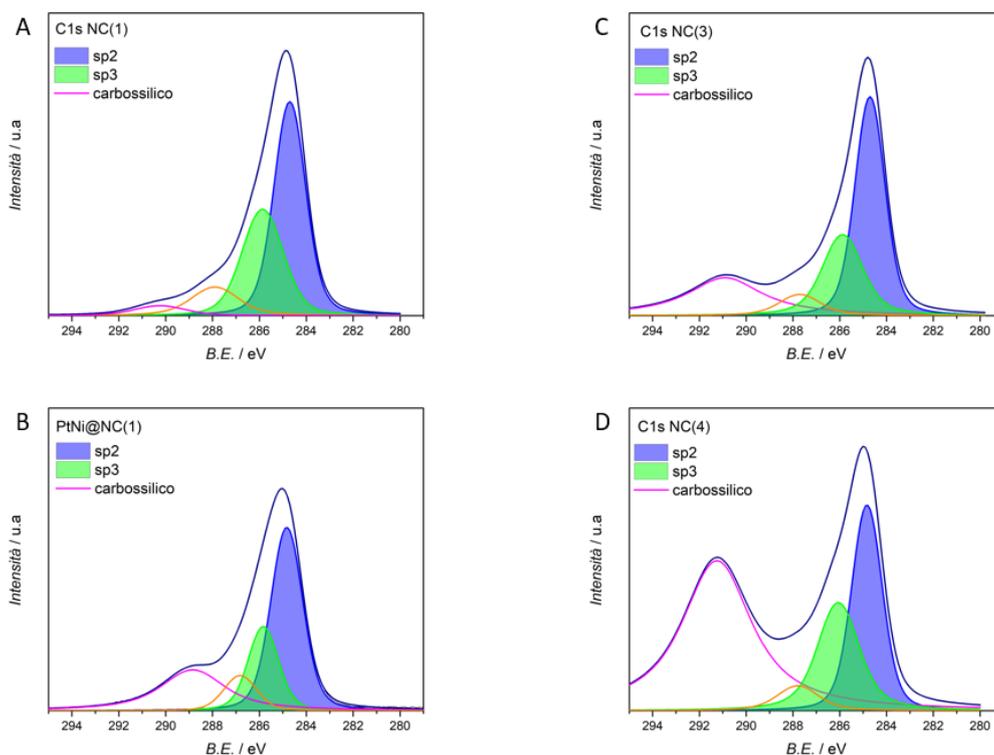


Figura 5.3: Spettri XPS relativi al segnale C 1s del carbonio. A) supporto carbonioso 100% fenantrolina NC(1), B) campione PtNi@NC(1) su supporto 100% fenantrolina, C) supporto con fenantrene 7.46%N NC(3), D) supporto con fenantrene 7.68 N NC(4).

Tabella 5.2: Dati relativi alla quantità di C sp³, sp² e siti carbossilici espressi come concentrazione percentuale.

campioni	sp ³ %	sp ² %	COOH %
NC(1)	37	59	4
NC(3)	21	28	52
NC(4)	25	51	24
PtNi@NC(1)	22	52	26

Dagli spettri XPS relativi al carbonio 1s è possibile determinare il rapporto tra siti sp², sp³, e gruppi carbossilici; questo ci fornisce un'indicazione di come è formata la struttura carboniosa. In tabella 5.2 sono riportate le concentrazioni percentuali per i vari campioni NC(1), NC(3), NC(4) e PtNi@NC(1) (ovvero lo spettro XPS registrato dopo aver effettuato la sintesi delle NPs di PtNi sul supporto 100% fenantrolina). Dai valori percentuali relativi alle concentrazioni si nota che il campione NC(1) (solo fenantrolina),

presenta la percentuale maggiore per il C sp³ (37%), a confronto dei campioni NC(4) e NC(3) che hanno rispettivamente il 25% e 21%. Anche per il C sp² il campione NC(1) possiede la percentuale maggiore (59%), a differenza del 51% e 28% per NC(4) e NC(3). La conseguenza delle alte percentuali del campione NC(1) sui C sp³ e sp² si riflette sui siti carbossilici che presentano solamente una concentrazione del 4%, a differenza del 24% per NC(4) e 52% per NC(3). Sintetizzando il supporto carbonioso con solamente fenantrolina si ottengono percentuali maggiori di siti sp² e sp³, a differenza delle sintesi contenenti anche fenantrene che presentano una maggiore quantità di siti carbossilici. Potrebbe quindi essere questa la causa che influisce sulla crescita delle nanoparticelle. Si osserva che una volta effettuato il trattamento al microonde aggiungendo le NPs di PtNi si ottengono più siti carbossilici rispetto al solo carbone di supporto.

5.2 Valutazione delle misure XRD

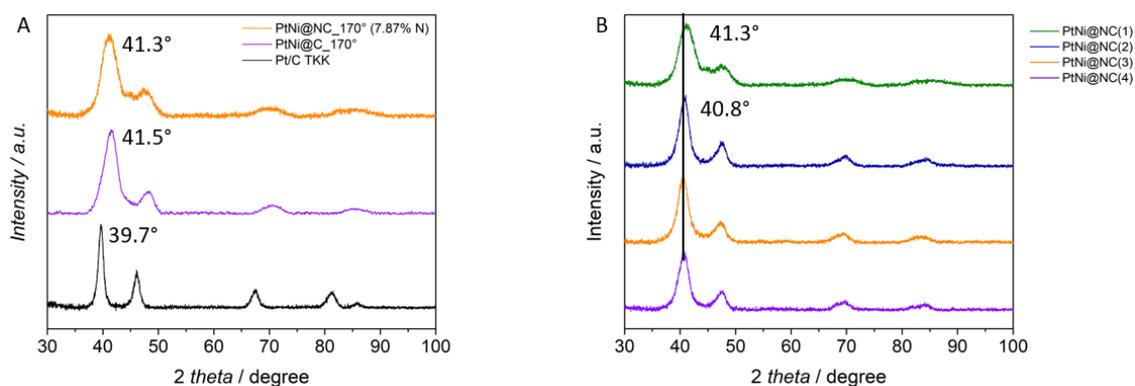


Figura 5.4: a) Difrattogramma di confronto tra Pt/C TTK, PtNi@C_170°, PtNi@NC_170° NC(1); b) Difrattogramma di confronto tra i diversi campioni di PtNi sui supporti carboniosi a diverso dopaggio di N.

Analizzando i diffrattogrammi in figura 5.4 si può notare che il campione PtNi@NC(1) presenta uno shift del riflesso principale (41.3°) molto simile a quello del PtNi@C_170° (41.5°), a differenza del Pt/C che si trova a 39.7°; si può quindi affermare che la formazione della lega Pt_xNi è avvenuta allo stesso modo per entrambi i campioni con un mix di composizione che varia da 1:1, 2:1, 3:1 di Pt e Ni in forma di lega. Dal diffrattogramma in Figura 5.4b relativo ai supporti carboniosi con diverso drogaggio con

azoto, è possibile notare che tutti i campioni contenenti il fenantrene (PtNi@NC(2)-(3)-(4)) presentano uno shift del riflesso principale dimezzato rispetto al campione contenente solo fenantrolina; da 39.7° (Pt/C TKK) a 40.8° (PtNi@NC(2)-(3)-(4)), a 41.3° PtNi@NC1. Questo indica che la lega si è formata in modo differente rispetto ai campioni su Vulcan XC72 e 100% fenantrolina. Gli stessi campioni che presentano questo dimezzamento del picco possiedono le strutture aggregate di nanoparticelle visibili nelle immagini TEM.

Tabella 5.3: Dati relativi alla posizione dei picchi e dimensione media dei cristalliti nei diffrattogrammi per i campioni PtNi@NC(1)-(2)-(3)-(4).

	Pt (220)		Pt (100)		Pt (111)		$D_{\text{cristallita}}$ nm
	Riflesso °	$d_{\text{cristallita}}$ nm	Riflesso °	$d_{\text{cristallita}}$ nm	Riflesso °	$d_{\text{cristallita}}$ nm	
PtNi@NC(1)	69.86	2.08	47.58	2.58	41.34	2.41	2.4 ± 0.3
PtNi@NC(2)	69.06	3.40	47.02	3.20	40.82	3.13	3.2 ± 0.1
PtNi@NC(3)	69.50	3.21	47.29	3.19	40.71	3.52	3.3 ± 0.2
PtNi@NC(4)	69.30	3.52	47.30	3.65	40.63	3.44	3.5 ± 0.1

Si nota come nel campione PtNi@NC(1) la dimensione dei cristalliti sia minore (2.4 nm) rispetto agli altri campioni (3.3 nm); questo effetto è già stato notato in altri catalizzatori supportati su carbonio dopato zolfo e azoto, dove un più elevato tenore di elemento dopante porta a nanoparticelle di Pt di dimensioni più piccole e meglio distribuite sulla

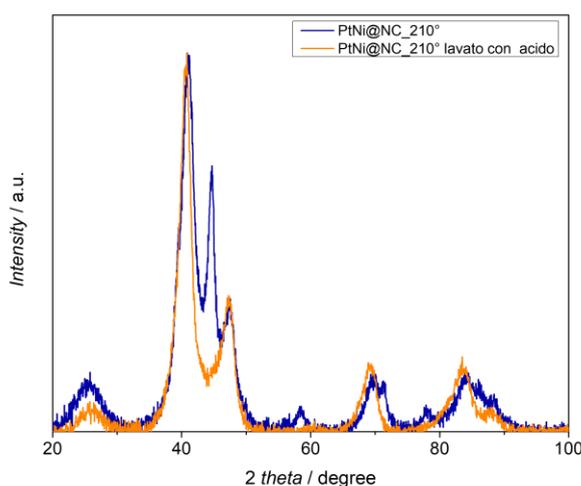


Figura 5.5: Diffrattogramma PtNi@NC₂₁₀° con lavaggio di acido solforico 2M

superficie del campione per effetto del supporto stesso sulla nucleazione e crescita dei cristalliti di metallo, che risultano più stabili anche a più piccole dimensioni per effetto stabilizzante del supporto. Lo stesso effetto si verifica quindi anche per le particelle in lega [40].

Per completezza di trattazione si riporta lo spettro XRD del campione PtNi@NC(1) preparato alla temperatura di 210 °C che presenta un picco secondario affiancato a quello principale, attribuito alla formazione di Ni-NiO₂. Per verificare che il picco in questione appartenesse propriamente a quelle specie è stato registrato un diffrattogramma del campione a 210° (100% fenantrolina) prima e dopo un lavaggio con acido solforico 2M. Si nota chiaramente che il picco a 44.7° attribuito al Ni-NiO₂, non è più presente dopo il lavaggio. Oltre al picco con maggiore intensità si nota anche la scomparsa dei picchi a 58.3°, 71.6°, 77.8° e 86.3° attribuibili al Ni. Si ricorda che la soluzione dove vengono svolte le misure elettrochimiche è una soluzione acida di HClO₄ 0.1M; quindi, con alta probabilità quando il campione viene inserito all'interno della soluzione i composti di Ni superficiali si scioglieranno totalmente o parzialmente con l'acido. La presenza di questo picco secondario presente nei campioni sintetizzati alle T superiori di 190° è una delle motivazioni del perché è stata scelta la temperatura di 170° per le sintesi con il dopaggio di azoto.

5.3 Valutazione delle misure XPS

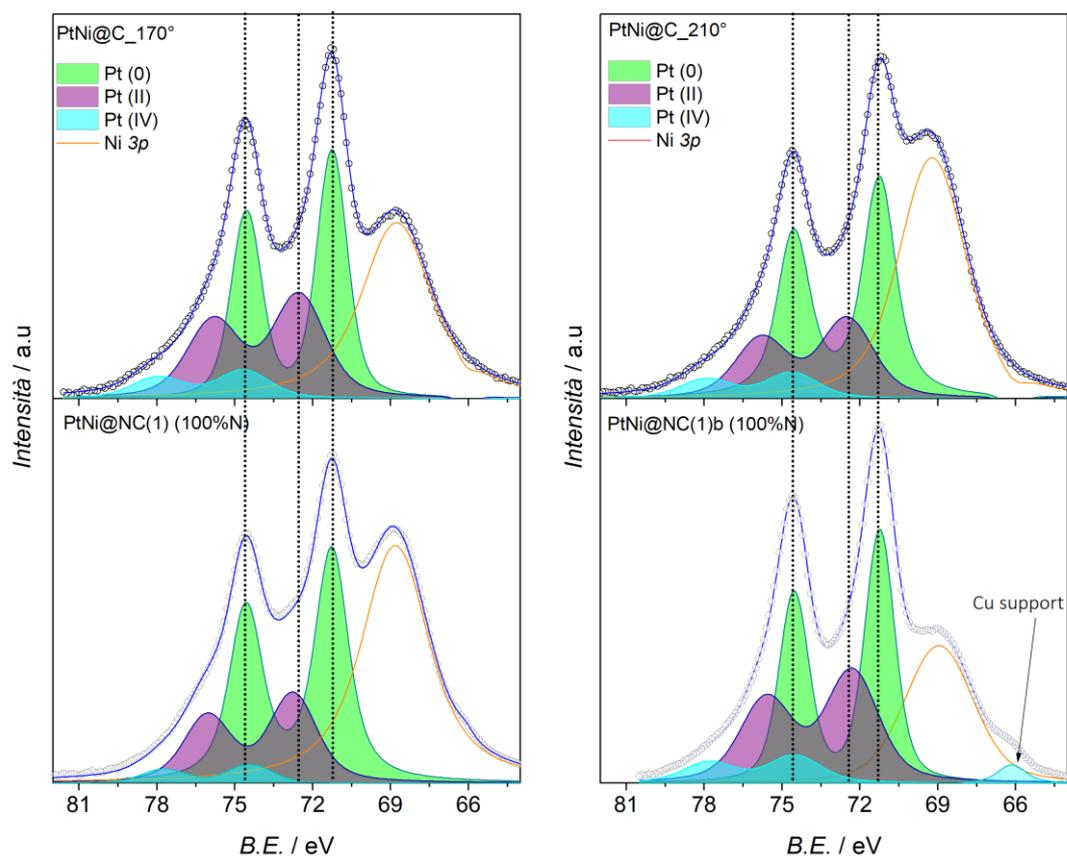


Figura 5.6: Misura XPS at alta risoluzione per il segnale Pt4f, confronto tra campioni con supporto Vulcan XC72 e carbone dopato N alle temperature di 170° e 210°.

Tabella 5.4: Analisi dei picchi XPS relativi al Pt4f, con concentrazione percentuale relativa ai vari stati di ossidazione del Pt.

XPS	Pt(0)			Pt(II)			Pt(IV)		
	area	B.E.	%	area	B.E.	%	area	B.E.	%
PtNi@C_170°	1.40	71.27	53.08	0.98	72.56	37.07	0.26	74.74	9.84
PtNi@NC(1)	1.61	71.29	63.03	0.80	72.78	31.41	0.14	74.44	5.55
PtNi@C_210°	1.35	71.26	59.08	0.70	72.51	30.89	0.22	74.64	10.01
PtNi@NC(1)b	1.42	71.24	51.59	1.07	72.34	38.98	0.25	74.54	9.42

In Figura 5.6 è rappresentato il confronto tra gli spettri XPS relativi al Pt 4f dei campioni PtNi@C_170° -210° con supporto carbonioso Vulcan XC72 e PtNi@NC(1)-(1)b dei campioni con il supporto dopato azoto con una percentuale del 7.87% N. L'analisi dei picchi relativi al Pt4f e al Ni2p per i campioni senza il doping di N è già stata svolta nel capitolo 4.2.2. Analizzando la differenza tra i campioni con e senza l'azoto nel supporto carbonioso, negli spettri XPS relativi al Pt4f non si nota uno shift del picco relativo al Pt(0) tra il campione con e senza la presenza di N; probabilmente lo shift è inferiore ad 0.20 eV che è il limite di rilevazione strumentale.

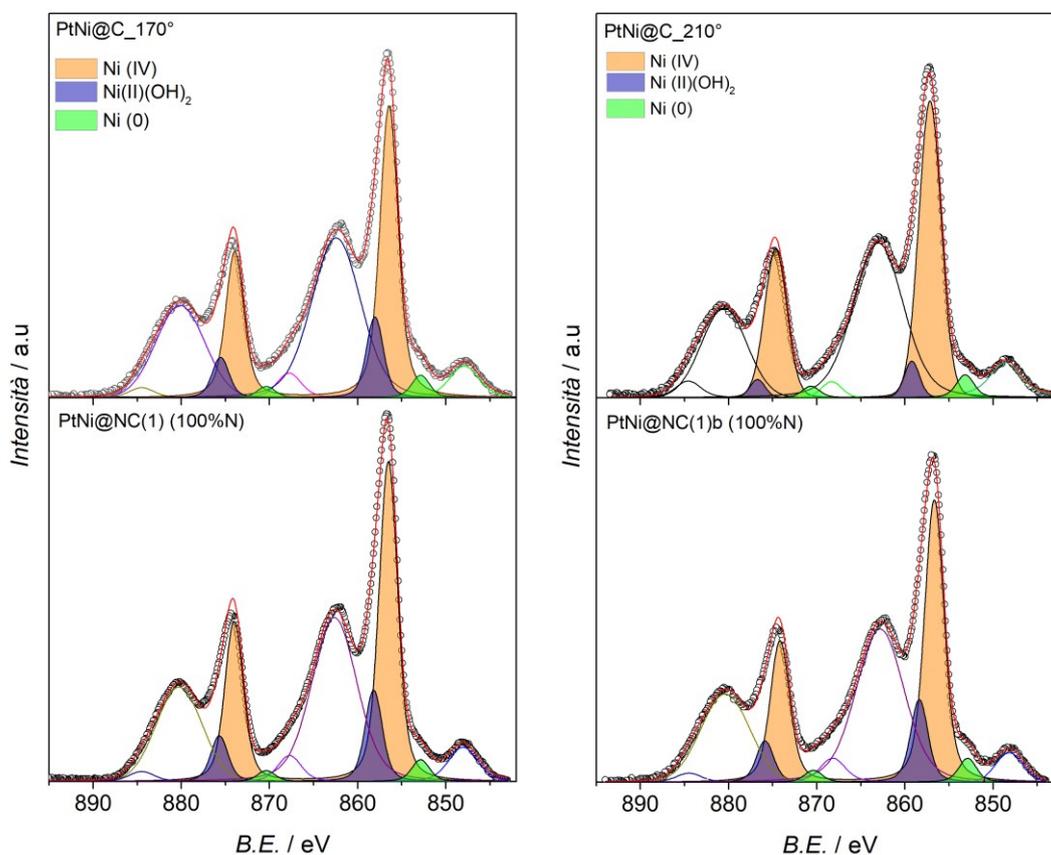


Figura 5.7: Misura XPS ad alta risoluzione per il segnale Ni 2p, confronto tra campioni con supporto Vulcan XC72 e carbone dopato N alle temperature di 170° e 210°.

Tabella 5.5: Analisi dei picchi XPS relativi ai vari stati di ossidazione del Ni.

XPS	Ni		Ni (OH) ₂			NiO ₂			
	area	B.E.	%	area	B.E.	%	area	B.E.	%
PtNi@C_170°	0.07	852.86	5.34	0.26	858.06	19.01	1.03	856.45	75.65
PtNi@NC(1)	0.08	852.85	4.74	0.33	858.19	19.54	1.26	856.50	75.73
PtNi@C_210°	0.12	853.17	5.95	0.15	859.19	7.52	1.71	857.14	86.53
PtNi@NC(1)b	0.08	852.88	5.59	0.27	858.35	19.53	1.03	856.67	74.88

In Figura 5.7 sono rappresentati gli spettri XPS relativi al Ni 2p degli stessi campioni analizzati per il Pt 4f sopra descritto. Anche in questo caso non è possibile individuare uno shift dei picchi attribuibile alla presenza dell'azoto tra i diversi campioni.

5.4 Caratterizzazione elettrochimica dei campioni PtNi@NC_x

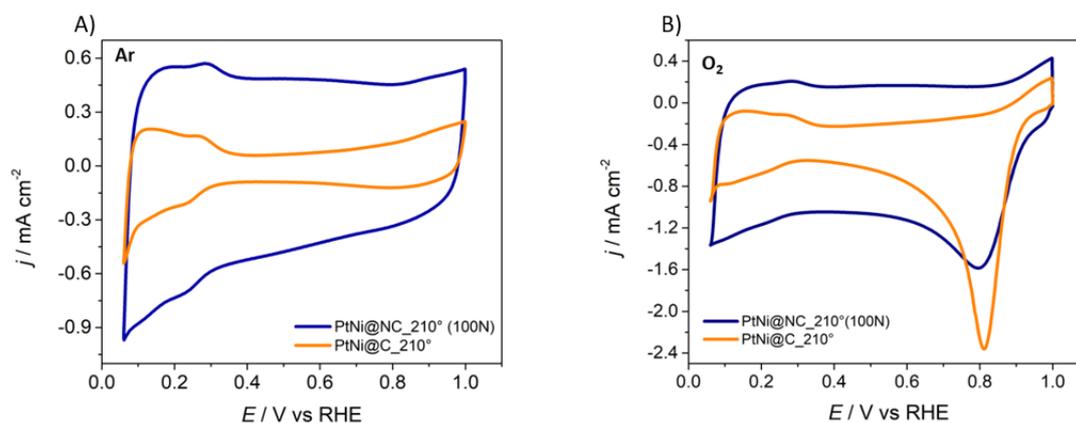


Figura 5.8: CV dei campioni PtNi@C_210° e PtNi@NC_210° raccolte in soluzione di HClO₄ 0.1 M a 50 mV/s a) deareata in Ar e b) saturata con O₂.

Dalle CV in Ar e O₂ del campione PtNi@NC_210° si nota la tipica risposta di elettrodi a base di Pt fatto salvo una corrente capacitiva molto più pronunciata rispetto al campione PtNi@C_210°. Questa è una caratteristica tipica dei carboni mesoporosi dopati azoto, caratterizzati da un importante contributo pseudocapacitivo [56]. In questo caso non è stato quindi possibile calcolare l'area elettroattiva da questa CV ma è stato necessario ricorrere alla tecnica del CO stripping, che verrà discussa in seguito. Nella CV in

elettrolita saturo di O₂ si nota che il picco di riduzione dell'ossigeno, che si trova circa allo stesso potenziale per entrambi i campioni.

5.4.1 Misure di CO stripping per la determinazione dell'area elettroattiva di catalizzatori PtNi@NC

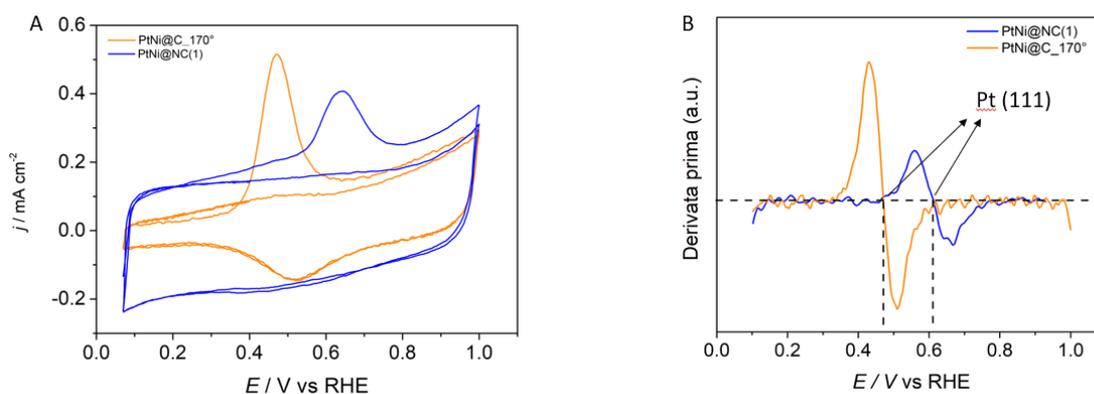


Figura 5.9: A) CV della misura CO stripping a 50mV/s in soluzione HClO₄ 0.1M a 25°, B) grafico della rappresentazione della derivata prima relativa al picco di desorbimento del CO per il campione PtNi@C_170° e PtNi@NC(1).

In Figura 5.9 sono riportate le CV relative allo stripping del CO dei campioni PtNi@C_170° e PtNi@NC_170°; effettuate a 50 mV/s seguendo il procedimento descritto nel capitolo 2.1.3.4. Si nota che il picco relativo all'ossidazione del CO avviene a potenziali più bassi nel campione con supporto Vulcan XC 72 rispetto al carbone dopato azoto; il quale presenta un picco meno intenso e più allargato. Calcolando l'EPSA per entrambi i picchi e considerando una carica di 0.42 C per l'adsorbimento del CO su atomo di Pt risulta: 0.31 cm² per PtNi@C_170° e 0.47 cm² per il PtNi@NC(1). Il picco di ossidazione del CO si trova al potenziale di 0.47 V vs RHE per il PtNi@C_170° e a 0.64 V vs RHE per PtNi@NC(1). Dal grafico di Figura 5.9b relativo alla derivata prima del picco di ossidazione del CO per il campione PtNi@C_170° e PtNi@NC(1) è possibile individuare i potenziali relativi al desorbimento del CO nella faccia cristallografica (111);

che risultano essere 0.47 V vs RHE per il campione PtNi@C_170° e 0.61 V vs RHE per PtNi@NC_170°.

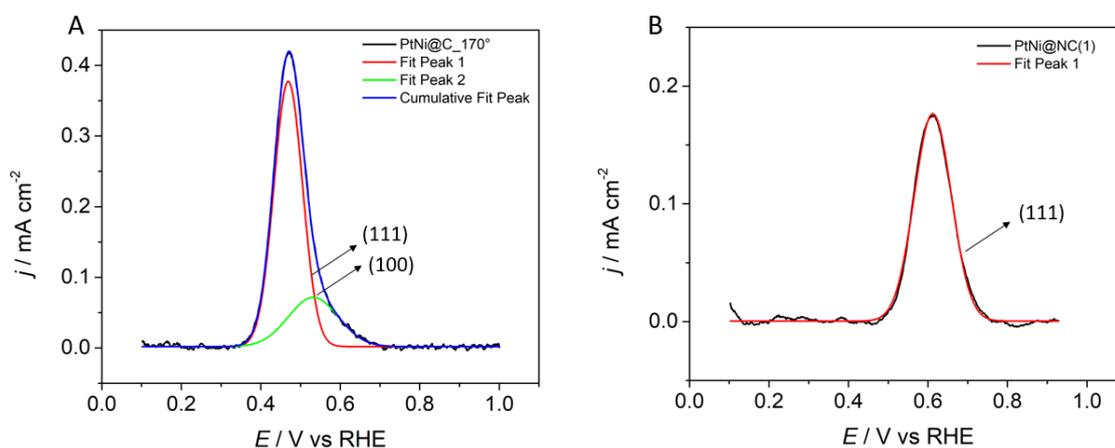


Figura 5.10: deconvoluzione con fit gaussiano dei picchi relativi all'ossidazione del CO, A) per il campione PtNi@C_170° e B) per PtNi@NC(1).

In Figura 5.10 sono rappresentate le deconvoluzioni relative ai due picchi di ossidazione del CO. In questo modo è possibile discriminare il picco in base alla faccia cristallografica. Nel campione PtNi@C_170° dopo aver fittato il picco con una funzione gaussiana si ottengono due componenti, uno più intenso appartenente alla direzione cristallografica (111) e uno meno intenso che viene attribuito alla direzione (100) in quanto è la seconda faccia più attiva per la reazione ORR [57]. Per quanto riguarda il campione PtNi@NC(1) il fit presenta un solo picco relativo alla faccia (111). Calcolando l'EPSA relativa al picco (111) del campione PtNi@C_170° risulta un valore di 0.32 cm², mentre per la faccia (100) l'EPSA è di 0.1 cm². Per il campione PtNi@NC(1), che presenta una sola componente, l'EPSA viene attribuita solamente alla faccia cristallografica (111) e si suppone quindi trascurabile il contributo dato dalle altre facce; il valore è quindi il medesimo riportato in precedenza di 0.47 cm².

5.4.2 Analisi voltammetrica su elettrodo rotante per i campioni PtNi@NC_x

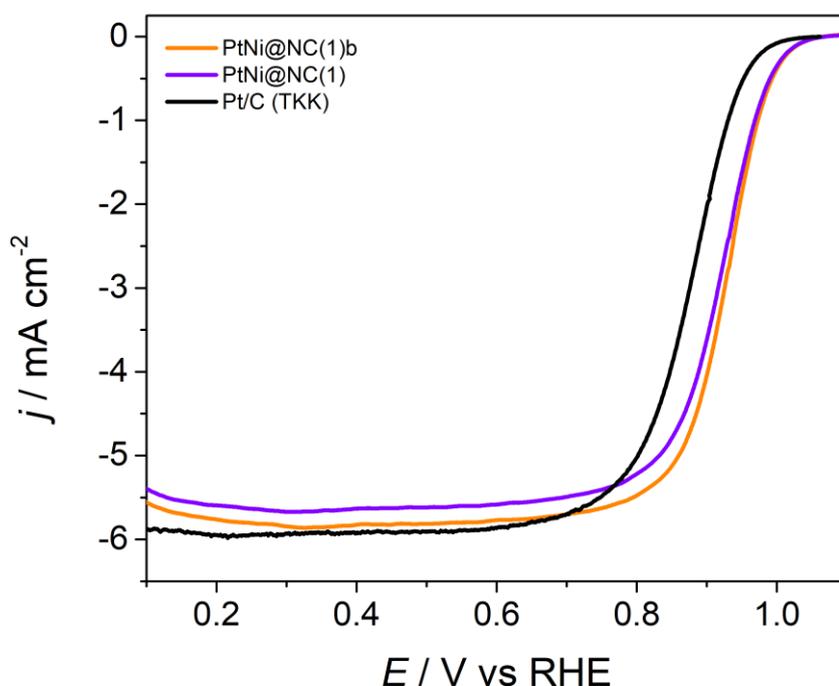


Figura 5.11: LSV in rotazione a 1600 rpm per i campioni PtNi@NC(1)-(1)b in soluzione di HClO₄ 0.1 M saturo di ossigeno a 50 mV/s, 25°.

Tabella 5.6: Risultati elettrochimici per i campioni PtNi@NC(1)-(1)(b) raccolti in soluzione di HClO₄ 0.1 M saturo di ossigeno

	Pt _{ICP} %	E_p V vs. RHE	j_L mA cm ⁻²	$E_{1/2}$ V vs. RHE	E_{on} V vs. RHE
Pt/C TKK	49.2 ± 2.5	0.811 ± 0.007	5.94 ± 0.07	0.873 ± 0.007	0.984 ± 0.006
PtNi@NC(1)	6.9 ± 0.3	0.809 ± 0.016	5.67 ± 0.15	0.918 ± 0.004	1.056 ± 0.004
PtNi@NC(1)b	9.1 ± 0.5	0.823 ± 0.014	5.81 ± 0.05	0.921 ± 0.006	1.044 ± 0.013

In Figura 5.11 sono presenti le due LSV in rotazione ad una velocità di 1600 rpm a 50 mV/s dei campioni PtNi@NC(1) e PtNi@NC(1)b a confronto con il catalizzatore commerciale Pt/C TKK. Si può notare che entrambi i campioni contenenti azoto presentano un'attività catalitica superiore rispetto al catalizzatore commerciale TKK. In particolare, il potenziale di mezz'onda è 0.918 V per PtNi@NC(1), e 0.921 V per

PtNi@NC(1)b. Si nota che la corrente limite è inferiore per il campione a 170° (PtNi@NC(1)), probabilmente per la minore percentuale di platino (6.9%) confronto ai (9.1%) del campione a 210° (PtNi@NC(1)b). Si osserva che a potenziali più elevati le curve tendono a sovrapporsi, circa a 0.9 V, proseguendo con lo stesso andamento. Effettuando un confronto con il campione PtNi@C_210° (supporto carbonioso Vulcan XC72), considerando come parametro $E_{1/2}$, i campioni si dispongono secondo l'ordine: PtNi@C_210° < PtNi@NC(1) < PtNi@NC(1)b; i campioni con il doping di N presentano quindi una migliore attività catalitica come ci si aspettava dalle supposizioni teoriche.

Tabella 5.7: Dati elettrochimici relativi alle LSV dei campioni PtNi@NC(1)-(1)b

	$\Delta(E_{on}-E_{1/2})$ V vs. RHE	$\Delta(E_{P_{V/C}}-E_{1/2})$ V vs. RHE	$j_{k,0.9}$ mA cm ⁻²	$j_{k,0.95}$ mA cm ⁻²
Pt/C TTK	111 ± 2	-	2.5 ± 0.2	0.41 ± 0.09
PtNi@NC(1)	138 ± 1	45 ± 1	9.5 ± 0.7	1.94 ± 0.32
PtNi@NC(1)b	123 ± 2	48 ± 1	10.9 ± 1.9	2.29 ± 0.42

Tabella 5.8: Dati elettrochimici relativi alle LSV dei campioni PtNi@NC(1)-(1)b; mass activity, specific activity, corrente di conversione (corrente cinetica normalizzata per il contenuto di Pt da ICP-MS e pendenza di tafel).

	MA@0.9 A g ⁻¹	MA@0.95 A g ⁻¹	SA@0.9 mA cm ⁻²	SA@0.95 μA cm ⁻²	Ts mV dec ⁻¹
Pt/C TTK	203 ± 12	33 ± 7	0.13 ± 0.01	46 ± 10	64 ± 2
PtNi@NC(1)	1990 ± 147	405 ± 66	1.90 ± 0.14	543 ± 91	60 ± 2
PtNi@NC(1)b	1730 ± 297	362 ± 67	2.18 ± 0.37	455 ± 84	61 ± 2

Osservando i dati relativi alla MA si nota che il PtNi@NC_170° presenta un valore di 405 A g⁻¹ a 0.95 V, 12 volte superiore al Pt TTK (33 A g⁻¹). Considerando anche i campioni a 170° e 210° con supporto carbonioso Vulcan XC72 si possono confrontare seguendo l'ordine: Pt/C TTK < PtNi@C_210°(BA) < PtNi@C_210° < PtNi@C_170° < PtNi@NC(1)b < PtNi@NC(1). In particolare, il campione a 170° su Vulcan presentava una MA di 241 A g⁻¹ a 0.95V, che risulta essere quasi la metà rispetto al campione con l'azoto; in parte questo dipende dalla normalizzazione della MA sul contenuto di Pt che risulta essere inferiore nel campione PtNi@NC(1) (6.9%) in confronto al (9.4%) del PtNi@C_170°. Il campione contenente acido benzoico presenta il minor valore di MA tra questi campioni a causa del più alto grado di riduzione del precursore di Pt. Considerando la MA e il potenziale a mezz'onda, il materiale sintetizzato alla temperatura

di 210° (PtNi@NC(1)b) risulta essere il più attivo, ma visto che a quella temperatura si ha la formazione di nanoparticelle di grandi dimensioni e aggregati, si è scelto di effettuare le sintesi per le diverse percentuali di azoto alla T di 170°. Si procederà analizzando l'attività catalitica dei campioni sintetizzati sui supporti carboniosi dopati con diverse percentuali di azoto.

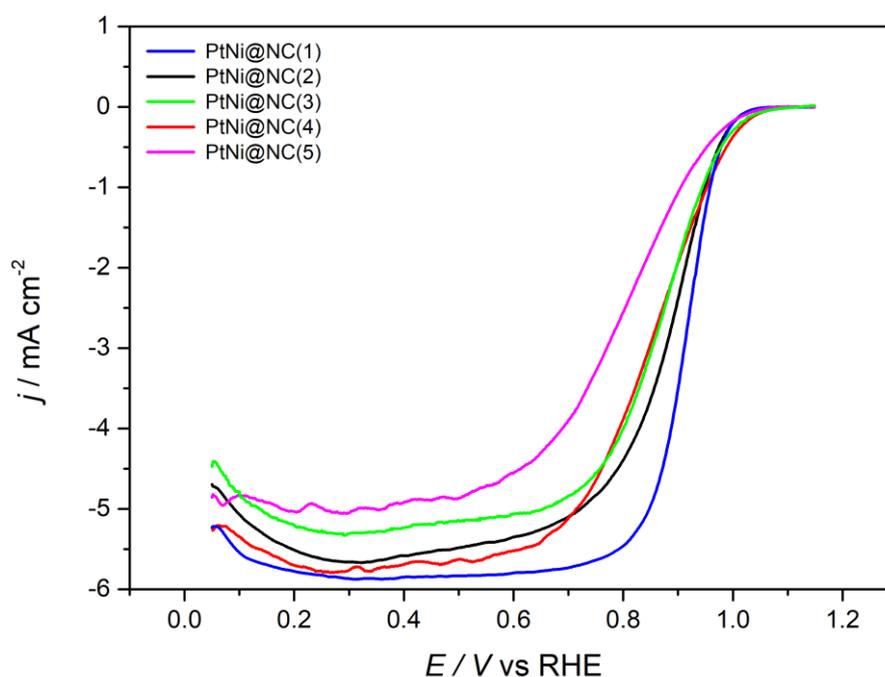


Figura 5.12: LSV dei campioni con diverso contenuto di N nel supporto carbonioso raccolte in soluzione di HClO₄ 0.1 M saturo di ossigeno a 50 mV/s. 25°.

Il campione contenente 7.87% di azoto, PtNi@NC(1), è stato sintetizzato utilizzando solamente fenantrolina, mentre nei campioni in cui la lega PtNi è accresciuta su un carbone preparato da un mix di fenantrolina e fenantrene, le misure LSV mostrano un netto peggioramento, sia in termini di $E_{1/2}$ che in corrente limite; e presentano una scarsa riproducibilità. Questo andamento è probabilmente dovuto all'aggregazione di nanoparticelle come si vede chiaramente nelle immagini TEM. Nei campioni PtNi@NC(2)-(3)-(4) il contenuto di azoto non varia di molto, questo ci indica che il peggioramento delle prestazioni non è direttamente correlato alla variazione percentuale di azoto nel carbone ma piuttosto a come crescono le nanoparticelle nei diversi siti

carboniosi che variano con il rapporto fenantrene-fenantrolina come descritto dagli spettri XPS del carbone 1s. Il campione contenente il 3.47% di N (PtNi@NC(5)) risulta essere il peggiore in termini di attività catalitica e riproducibilità, e contiene solamente fenantrene laddove il contenuto di azoto deriva dall'utilizzo di acido nitrico.

Tabella 5.9: Dati elettrochimici relativi alle diverse percentuali di N: ICP-MS, j_L , $E_{1/2}$, E_{on} .

	Pt _{ICP} %	j_L mA cm ⁻²	$E_{1/2}$ V vs. RHE	E_{on} V vs. RHE
Pt/C TKK	49.2 ± 2.5	5.94 ± 0.07	0.873 ± 0.007	0.984 ± 0.006
PtNi@NC(1)	6.9 ± 0.3	5.67 ± 0.03	0.918 ± 0.005	1.05 ± 0.0053
PtNi@NC(2)	8.6 ± 0.4	5.56 ± 0.03	0.885 ± 0.004	1.06 ± 0.0053
PtNi@NC(3)	8.1 ± 0.4	5.19 ± 0.03	0.871 ± 0.004	1.1 ± 0.0055
PtNi@NC(4)	7.9 ± 0.4	5.67 ± 0.03	0.858 ± 0.004	1.09 ± 0.0055
PtNi@NC(5)	6.1 ± 0.3	4.88 ± 0.02	0.777 ± 0.004	1.07 ± 0.0054

Tabella 5.10: Dati elettrochimici relativi alle diverse percentuali di N: corrente cinetica, mass activity, specific activity.

	$j_{k,0.9}$ mA cm ⁻²	$j_{k,0.95}$ mA cm ⁻²	MA@0.9 A g ⁻¹	MA@0,95 A g ⁻¹	SA@0,9 mA cm ⁻²	SA@0,95 μA cm ⁻²
Pt/C TKK	2.54 ± 0.15	0.414 ± 0.09	203 ± 12	33 ± 7	0.126 ± 0.01	46 ± 10
PtNi@NC(1)	9.56 ± 0.04	1.943 ± 0.008	1990 ± 9	405 ± 2	1.900 ± 0.009	543.3 ± 1.6
PtNi@NC(2)	4.13 ± 0.02	1.131 ± 0.005	692 ± 3	189 ± 1	0.822 ± 0.004	225.1 ± 1.1
PtNi@NC(3)	2.92 ± 0.01	1.074 ± 0.005	520 ± 2	191 ± 1	0.582 ± 0.003	213.8 ± 1.1
PtNi@NC(4)	2.86 ± 0.01	1.274 ± 0.006	521 ± 2	232 ± 1	0.569 ± 0.003	253.4 ± 1.3
PtNi@NC(5)	1.42 ± 0.01	0.570 ± 0.002	335 ± 1	134 ± 1	0.283 ± 0.001	113.3 ± 0.6

In questo caso i dati elettrochimici vengono riportati con un errore strumentale pari al 5%, in quanto sono stati ricavati utilizzando solamente un elettrodo vista la scarsa riproducibilità delle misure. Considerando la MA a 0.9 V i campioni mostrano l'andamento seguente: PtNi@NC(1) > PtNi@NC(3) > PtNi@NC(4) > PtNi@NC(2) > PtNi@NC(5) > Pt/C TKK. Il campione PtNi@NC(1), sintetizzato con 100% fenantrolina presenta una mass activity tre volte superiore rispetto agli altri campioni ed un valore di potenziale a mezz'onda nettamente superiore con 0.918 V vs RHE. Grazie a questi dati è possibile affermare che l'introduzione dell'azoto nel supporto carbonioso, nel campione

con 100% fenantrolina, ha contribuito ad aumentare l'attività catalitica come ci si aspettava. Nei campioni dove è presente il fenantrene non è possibile valutare l'influenza dell'azoto in quanto la struttura del carbone di supporto viene modificata e si creano aggregati di nanoparticelle che rendono i campioni poco riproducibili e con una bassa attività catalitica. Di fatto è probabile che oltre al fenantrene un ruolo non trascurabile possa essere giocato dall'acido nitrico utilizzato per oligomerizzare i precursori carboniosi in fase di sintesi del carbonio. È infatti possibile che l'alto contenuto di carbonio carbossilico osservato nei campioni preparati con un mix di fenantrolina e fenantrene sia dovuto all'azione combinata dell'acido e del fenantrene nelle condizioni di pirolisi. Questo aspetto, tuttavia, è da dimostrare e sarà argomento aldilà del presente lavoro di tesi.

6 Conclusioni

Lo scopo iniziale della tesi era quello di riuscire ad ottenere un catalizzatore per la riduzione dell'ossigeno da utilizzare nelle PEMFC che avesse un ridotto contenuto di platino ed una buona attività catalitica in confronto allo standard commerciale Pt TKK. Per questo è stata eseguita la sintesi a microonde della lega Pt_xNi riuscendo ad ottenere delle migliori performance catalitiche grazie alla modifica delle proprietà morfologiche ed elettroniche del catalizzatore grazie all'utilizzo di un secondo metallo in lega. Per ottenere un migliore controllo sulla crescita delle nanoparticelle ed un ulteriore incremento dell'attività catalitica è stato sintetizzato un supporto carbonioso mesoporoso dopato azoto, dove il campione che presenta la maggiore percentuale di N risulta migliore del campione sintetizzato su carbone commerciale Vulcan XC72. Di seguito si riporta un grafico con i tre catalizzatori migliori in modo da poterli confrontare visivamente con lo standard commerciale Pt TKK:

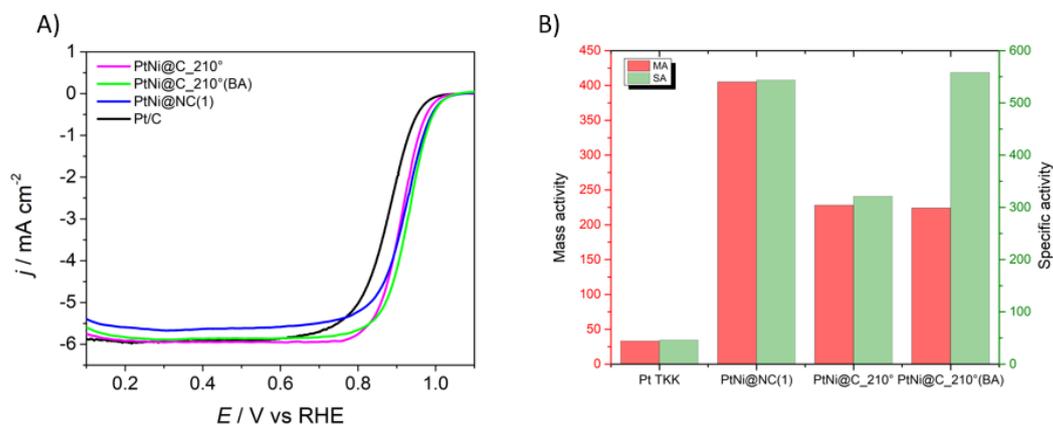


Figura 6.1: A) LSV a 1600 rpm, in soluzione di $HClO_4$ 0.1M in atmosfera saturata di O_2 a 25°; dei campioni $PtNi@C_{210^\circ}$ (BA) e senza BA, $PtNi@NC(1)$ a confronto con il catalizzatore commerciale Pt TKK. B) Mass activity e specific activity calcolate a 0.95 V, la MA è normalizzata per il contenuto di Pt da ICP-MS

Utilizzando la misura LSV con elettrodo in rotazione vengono confrontate la MA ed il potenziale a $E_{1/2}$ come parametri per valutare l'attività catalitica del materiale, il catalizzatore Pt TKK (50% Pt) presenta una MA di 33 A g⁻¹; il $PtNi@NC(1)$ ha 405 A g⁻¹ ed il $PtNi@C_{210^\circ}$ ha 228 A g⁻¹ calcolati a 0.95 V; per quanto riguarda i valori di $E_{1/2}$ il Pt TKK presenta un valore di 0.873 V vs RHE; il $PtNi@NC(1)$ 0.918 V con il 6.9% di Pt ed il $PtNi@C_{170^\circ}$ ha un valore di 0.913 V con il 10.2% di Pt. Il campione con il supporto dopato azoto presenta quindi un valore di MA dodici volte superiore allo

standard TKK ed il campione con supporto Vulcan XC72 ha un valore sette volte maggiore. Il contenuto di platino è stato ridotto del 43% nel campione con azoto e del 39.8% nel campione su Vulcan XC72 (quantità di Pt ottenuta con ICP-MS). Nei campioni sintetizzati su Vulcan XC72 è stata effettuata una prova inserendo acido benzoico come additivo per ottenere un maggior controllo sulla crescita delle nanoparticelle; si sono ottenute NPs di forma ottaedrica con una buona dispersione in dimensioni. Queste particelle presentano un'attività catalitica maggiore rispetto allo stesso campione senza acido: $E_{1/2}$ di 0.93 V PtNi@C_210°(BA) a confronto di 0.91 V per il PtNi@C_210° senza BA. Per quanto riguarda i campioni sintetizzati con diverse percentuali di azoto è possibile notare che l'introduzione del fenantrene nella sintesi comporta una modifica del supporto tale per cui le NPs crescono formando aggregati, questo è causa di un peggioramento dell'attività catalitica dei campioni e una scarsa riproducibilità delle misure.

7 Bibliografia

- [1] S.J. Hamrock, M.A. Yandrasits, Proton exchange membranes for fuel cell applications, *Polym. Rev.* 46 (2006) 219–244.
<https://doi.org/10.1080/15583720600796474>.
- [2] U.C. Berkeley, Market concepts, competing technologies and cost challenges for automotive and stationary applications, (2018) 1–9.
- [3] H. Yahashi, A. Yamashita, N. Shigemitsu, S. Goto, K. Kida, T. Inou, Development of High-Pressure Hydrogen Storage System for New FCV, *SAE Tech. Pap.* (2021). <https://doi.org/10.4271/2021-01-0741>.
- [4] T. Yoshida, K. Kojima, Toyota MIRAI fuel cell vehicle and progress toward a future hydrogen society, *Electrochem. Soc. Interface.* 24 (2015) 45–49.
<https://doi.org/10.1149/2.F03152if>.
- [5] Y. Wang, K.S. Chen, J. Mishler, S.C. Cho, X.C. Adroher, A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research, *Appl. Energy.* 88 (2011) 981–1007.
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2010.09.030>.
- [6] J. Stumper, C. Stone, Recent advances in fuel cell technology at Ballard, *J. Power Sources.* 176 (2008) 468–476. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.08.071>.
- [7] S.J. Peighambardoust, S. Rowshanzamir, M. Amjadi, Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications, Elsevier Ltd, 2010.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.05.017>.
- [8] S. Ge, B. Yi, P. Ming, Experimental Determination of Electro-Osmotic Drag Coefficient in Nafion Membrane for Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) A1443. <https://doi.org/10.1149/1.2203934>.
- [9] J.A. Keith, T. Jacob, Theoretical studies of potential-dependent and competing

- mechanisms of the electrocatalytic oxygen reduction reaction on Pt(111), *Angew. Chemie - Int. Ed.* 49 (2010) 9521–9525. <https://doi.org/10.1002/anie.201004794>.
- [10] J.K. Nørskov, J. Rossmeisl, A. Logadottir, L. Lindqvist, J.R. Kitchin, T. Bligaard, H. Jónsson, Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode, *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 17886–17892. <https://doi.org/10.1021/jp047349j>.
- [11] I. Matanovic, K. Artyushkova, P. Atanassov, Understanding PGM-free catalysts by linking density functional theory calculations and structural analysis: Perspectives and challenges, *Curr. Opin. Electrochem.* 9 (2018) 137–144. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2018.03.009>.
- [12] J. Hou, M. Yang, C. Ke, G. Wei, C. Priest, Z. Qiao, G. Wu, J. Zhang, Platinum-group-metal catalysts for proton exchange membrane fuel cells: From catalyst design to electrode structure optimization, *EnergyChem.* 2 (2020) 100023. <https://doi.org/10.1016/j.enchem.2019.100023>.
- [13] L. Su, W. Jia, C.M. Li, Y. Lei, Mechanisms for enhanced performance of platinum-based electrocatalysts in proton exchange membrane fuel cells, *ChemSusChem.* 7 (2014) 361–378. <https://doi.org/10.1002/cssc.201300823>.
- [14] H. Cruz-Martínez, H. Rojas-Chávez, P.T. Matadamas-Ortiz, J.C. Ortiz-Herrera, E. López-Chávez, O. Solorza-Feria, D.I. Medina, Current progress of Pt-based ORR electrocatalysts for PEMFCs: An integrated view combining theory and experiment, *Mater. Today Phys.* 19 (2021) 100406. <https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2021.100406>.
- [15] Y. Li, Q. Li, H. Wang, L. Zhang, D.P. Wilkinson, J. Zhang, Recent Progresses in Oxygen Reduction Reaction Electrocatalysts for Electrochemical Energy Applications, *Electrochem. Energy Rev.* 2 (2019) 518–538. <https://doi.org/10.1007/s41918-019-00052-4>.
- [16] D. Wu, X. Shen, Y. Pan, L. Yao, Z. Peng, Platinum Alloy Catalysts for Oxygen Reduction Reaction: Advances, Challenges and Perspectives, *ChemNanoMat.* 6

- (2020) 32–41. <https://doi.org/10.1002/cnma.201900319>.
- [17] X. Yu, S. Ye, Recent advances in activity and durability enhancement of Pt/C catalytic cathode in PEMFC. Part II: Degradation mechanism and durability enhancement of carbon supported platinum catalyst, *J. Power Sources*. 172 (2007) 145–154. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.07.048>.
- [18] V. Perazzolo, C. Durante, R. Pilot, A. Paduano, J. Zheng, G.A. Rizzi, A. Martucci, G. Granozzi, A. Gennaro, Nitrogen and sulfur doped mesoporous carbon as metal-free electrocatalysts for the in situ production of hydrogen peroxide, *Carbon N. Y.* 95 (2015) 949–963. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.09.002>.
- [19] R. Brandiele, C. Durante, M. Zerbetto, N. Vicentini, T. Kosmala, D. Badocco, P. Pastore, G.A. Rizzi, A.A. Isse, A. Gennaro, Probing the correlation between Pt-support interaction and oxygen reduction reaction activity in mesoporous carbon materials modified with Pt-N active sites, *Electrochim. Acta*. 277 (2018) 287–300. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.04.182>.
- [20] T. Bligaard, R.M. Bullock, C.T. Campbell, J.G. Chen, B.C. Gates, R.J. Gorte, C.W. Jones, W.D. Jones, J.R. Kitchin, S.L. Scott, Toward Benchmarking in Catalysis Science: Best Practices, Challenges, and Opportunities, *ACS Catal.* 6 (2016) 2590–2602. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b00183>.
- [21] J. Wu, X.Z. Yuan, H. Wang, Cyclic voltammetry, PEM Fuel Cell Diagnostic Tools. (2011) 71–85. <https://doi.org/10.1201/9781439807842.ch10>.
- [22] U. Koponen, H. Kumpulainen, M. Bergelin, J. Keskinen, T. Peltonen, M. Valkiainen, M. Wasberg, Characterization of Pt-based catalyst materials by voltammetric techniques, *J. Power Sources*. 118 (2003) 325–333. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00079-X](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00079-X).
- [23] N. Elgrishi, K.J. Rountree, B.D. McCarthy, E.S. Rountree, T.T. Eisenhart, J.L. Dempsey, A Practical Beginner’s Guide to Cyclic Voltammetry, *J. Chem. Educ.* 95 (2018) 197–206. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00361>.

- [24] D. Jahn, W. Vielstich, Rates of Electrode Processes by the Rotating Disk Method, *J. Electrochem. Soc.* 109 (1962) 849. <https://doi.org/10.1149/1.2425567>.
- [25] S.-J. Lee, S.-I. Pyun, S.-K. Lee, S.-J.L. Kang, Fundamentals of Rotating Disc and Ring-Disc Electrode Techniques and their Applications to Study of the Oxygen Reduction Mechanism at Pt/C Electrode for Fuel Cells, *Isr. J. Chem.* 48 (2008) 215–228. <https://doi.org/10.1560/ijc.48.3-4.215>.
- [26] A. Holewinski, S. Linic, Elementary Mechanisms in Electrocatalysis: Revisiting the ORR Tafel Slope, *J. Electrochem. Soc.* 159 (2012) H864–H870. <https://doi.org/10.1149/2.022211jes>.
- [27] A. Kaliyaraj Selva Kumar, Y. Zhang, D. Li, R.G. Compton, A mini-review: How reliable is the drop casting technique?, *Electrochem. Commun.* 121 (2020) 106867. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2020.106867>.
- [28] E.G. Ciapina, S.F. Santos, E.R. Gonzalez, Electrochemical CO stripping on nanosized Pt surfaces in acid media: A review on the issue of peak multiplicity, *J. Electroanal. Chem.* 815 (2018) 47–60. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.02.047>.
- [29] T. Binniger, E. Fabbri, R. Kötz, T.J. Schmidt, Determination of the Electrochemically Active Surface Area of Metal-Oxide Supported Platinum Catalyst, *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014) H121–H128. <https://doi.org/10.1149/2.055403jes>.
- [30] T. Vidaković, M. Christov, K. Sundmacher, The use of CO stripping for in situ fuel cell catalyst characterization, *Electrochim. Acta.* 52 (2007) 5606–5613. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.12.057>.
- [31] A. Cuesta, A. Couto, A. Rincón, M.C. Pérez, A. López-Cudero, C. Gutiérrez, Potential dependence of the saturation CO coverage of Pt electrodes: The origin of the pre-peak in CO-stripping voltammograms. Part 3: Pt(poly), *J. Electroanal. Chem.* 586 (2006) 184–195. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2005.10.006>.

- [32] M.J. Lee, J.S. Kang, Y.S. Kang, D.Y. Chung, H. Shin, C.Y. Ahn, S. Park, M.J. Kim, S. Kim, K.S. Lee, Y.E. Sung, Understanding the Bifunctional Effect for Removal of CO Poisoning: Blend of a Platinum Nanocatalyst and Hydrous Ruthenium Oxide as a Model System, *ACS Catal.* 6 (2016) 2398–2407. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b02580>.
- [33] G.G. and M.T.M. Koper*, Stripping voltammetry of carbon monoxide oxidation on stepped platinum single-crystal electrodes in alkaline solution, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (2008) 3607–3608. <https://doi.org/10.1039/b808799g>.
- [34] M. Inaba, A.W. Jensen, G.W. Sievers, M. Escudero-Escribano, A. Zana, M. Arenz, Benchmarking high surface area electrocatalysts in a gas diffusion electrode: Measurement of oxygen reduction activities under realistic conditions, *Energy Environ. Sci.* 11 (2018) 988–994. <https://doi.org/10.1039/c8ee00019k>.
- [35] M.A. Shah, Growth of uniform nanoparticles of platinum by an economical approach at relatively low temperature, *Sci. Iran.* 19 (2012) 964–966. <https://doi.org/10.1016/j.scient.2012.02.027>.
- [36] J. Lin, Y. Liu, Y. Yang, Z. Hu, Calibration and correction of LA-ICP-MS and LA-MC-ICP-MS analyses for element contents and isotopic ratios, *Solid Earth Sci.* 1 (2016) 5–27. <https://doi.org/10.1016/j.sesci.2016.04.002>.
- [37] T.Y. Ma, L. Liu, Z.Y. Yuan, Direct synthesis of ordered mesoporous carbons, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 3977–4003. <https://doi.org/10.1039/c2cs35301f>.
- [38] S. Savic, K. Vojisavljevic, M. Počuča-Nešić, K. Zivojevic, M. Mladenovic, N. Knezevic, Hard Template Synthesis of Nanomaterials Based on Mesoporous Silica, *Metall. Mater. Eng.* 24 (2018). <https://doi.org/10.30544/400>.
- [39] Z. Yang, Y. Zhang, Z. Schnepf, Soft and hard templating of graphitic carbon nitride, *J. Mater. Chem. A.* 3 (2015) 14081–14092. <https://doi.org/10.1039/c5ta02156a>.
- [40] V. Perazzolo, R. Brandiele, C. Durante, M. Zerbetto, V. Causin, G.A. Rizzi, I.

- Cerri, G. Granozzi, A. Gennaro, Density Functional Theory (DFT) and Experimental Evidences of Metal–Support Interaction in Platinum Nanoparticles Supported on Nitrogen- and Sulfur-Doped Mesoporous Carbons: Synthesis, Activity, and Stability, *ACS Catal.* 8 (2018) 1122–1137.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.7b03942>.
- [41] A. Ejaz, S. Jeon, The individual role of pyrrolic, pyridinic and graphitic nitrogen in the growth kinetics of Pd NPs on N-rGO followed by a comprehensive study on ORR, *Int. J. Hydrogen Energy.* 43 (2018) 5690–5702.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.12.184>.
- [42] H. Wang, T. Maiyalagan, X. Wang, Review on recent progress in nitrogen-doped graphene: Synthesis, characterization, and its potential applications, *ACS Catal.* 2 (2012) 781–794. <https://doi.org/10.1021/cs200652y>.
- [43] Y. Ma, L. Miao, W. Guo, X. Yao, F. Qin, Z. Wang, H. Du, J. Li, F. Kang, L. Gan, Modulating Surface Composition and Oxygen Reduction Reaction Activities of Pt-Ni Octahedral Nanoparticles by Microwave-Enhanced Surface Diffusion during Solvothermal Synthesis, *Chem. Mater.* 30 (2018) 4355–4360.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b01602>.
- [44] I.E.L. Stephens, A.S. Bondarenko, U. Grønbjerg, J. Rossmeisl, I. Chorkendorff, Understanding the electrocatalysis of oxygen reduction on platinum and its alloys, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 6744–6762.
<https://doi.org/10.1039/c2ee03590a>.
- [45] O. Of, Green synthesis and characterization of platinum nanoparticles, 30 (2018) 1717–1722.
- [46] C. Jayaseelan, A. Abdul Rahuman, R. Ramkumar, P. Perumal, G. Rajakumar, A. Vishnu Kirthi, T. Santhoshkumar, S. Marimuthu, Effect of sub-acute exposure to nickel nanoparticles on oxidative stress and histopathological changes in Mozambique tilapia, *Oreochromis mossambicus*, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 107 (2014) 220–228. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.06.012>.

- [47] Y. Wang, J. Yang, S. Sun, L. Wang, T. Guo, D. Zhang, Z. Xue, X. Zhou, PtNi nanoparticles supported on electrochemically reduced porous graphene oxide for methanol oxidation reaction, *Chem. Phys. Lett.* 730 (2019) 575–581. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2019.06.058>.
- [48] F. Qin, Y. Ma, L. Miao, Z. Wang, L. Gan, Influence of Metal-Ligand Coordination on the Elemental Growth and Alloying Composition of Pt-Ni Octahedral Nanoparticles for Oxygen Reduction Electrocatalysis, *ACS Omega.* 4 (2019) 8305–8311. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b03366>.
- [49] X. Huang, Z. Zhao, Y. Chen, E. Zhu, M. Li, X. Duan, Y. Huang, A rational design of carbon-supported dispersive Pt-based octahedra as efficient oxygen reduction reaction catalysts, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 2957–2962. <https://doi.org/10.1039/c4ee01082e>.
- [50] P.S. Stefanie Köhl, Henner Heyen, Mo-doped Shaped Nanoparticles based on PtNi-alloys – A Promising ORR catalyst, *Pap. Knowl. . Towar. a Media Hist. Doc.* 75 (2014) 723–730.
- [51] Y. Wu, S. Cai, D. Wang, W. He, Y. Li, Syntheses of water-soluble octahedral, truncated octahedral, and cubic Pt-Ni nanocrystals and their structure-activity study in model hydrogenation reactions, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 8975–8981. <https://doi.org/10.1021/ja302606d>.
- [52] M. Blanco, D. Mosconi, M. Otyepka, M. Medved', A. Bakandritsos, S. Agnoli, G. Granozzi, Combined high degree of carboxylation and electronic conduction in graphene acid sets new limits for metal free catalysis in alcohol oxidation, *Chem. Sci.* 10 (2019) 9438–9445. <https://doi.org/10.1039/c9sc02954k>.
- [53] M. Favaro, L. Perini, S. Agnoli, C. Durante, G. Granozzi, A. Gennaro, Electrochemical behavior of N and Ar implanted highly oriented pyrolytic graphite substrates and activity toward oxygen reduction reaction, *Electrochim. Acta.* 88 (2013) 477–487. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.10.100>.
- [54] D. Mosconi, M. Blanco, T. Gatti, L. Calvillo, M. Otyepka, A. Bakandritsos, E.

- Menna, S. Agnoli, G. Granozzi, Arene C–H insertion catalyzed by ferrocene covalently heterogenized on graphene acid, *Carbon N. Y.* 143 (2019) 318–328. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.11.010>.
- [55] G. Levi, O. Senneca, M. Causà, P. Salatino, P. Lacovig, S. Lizzit, Probing the chemical nature of surface oxides during coal char oxidation by high-resolution XPS, *Carbon N. Y.* 90 (2015) 181–196. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.04.003>.
- [56] S. Gao, B. Fan, R. Feng, C. Ye, X. Wei, J. Liu, X. Bu, N-doped-carbon-coated Fe₃O₄ from metal-organic framework as efficient electrocatalyst for ORR, *Nano Energy.* 40 (2017) 462–470. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.08.044>.
- [57] R. Gisbert, G. García, M.T.M. Koper, Oxidation of carbon monoxide on poly-oriented and single-crystalline platinum electrodes over a wide range of pH, *Electrochim. Acta.* 56 (2011) 2443–2449. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.11.032>.

RINGRAZIAMENTI:

In conclusione del mio percorso universitario, ringrazio in primo luogo i miei genitori, che mi hanno sempre supportato in tutte le scelte che ho intrapreso e mi hanno permesso di svolgere questo percorso senza alcuna difficoltà. Ringrazio tutti gli amici e familiari che hanno condiviso con me questi anni; Alessandro e Martina che oltre ad essere amici sono stati i migliori compagni di studi. Ringrazio il mio relatore, il professor Christian Durante che mi ha sempre dato la massima disponibilità ad aiutarmi in tutti questi mesi di tesi; un particolare grazie va a Riccardo Brandiele che ha dedicato il suo tempo per trasmettermi le sue conoscenze seguendomi ed aiutandomi durante tutto il lavoro. Un grazie al mio controrelatore professor Mauro Sambi e a tutti i miei compagni di laboratorio con cui ho trascorso questi ultimi mesi.

Sono stato fortunato ad avere tutti voi al mio fianco questi anni, che mi avete fatto vivere questo percorso con entusiasmo e serenità.