

Università degli Studi di Padova

Dipartimento di Scienze Chimiche

Corso di Laurea Magistrale in Chimica Industriale

Tesi di Laurea Magistrale

**Sintesi e caratterizzazione di catalizzatori basati
su carboni dopati N e funzionalizzati con Sb e Bi
per la reazione di riduzione elettrochimica
di O₂ ad H₂O₂**

Relatore: Prof. Christian Durante

Controrelatore: Prof. Manuel Orlandi

Laureando: Simone Trevisan

Anno Accademico 2025/2026

Abstract

Il progetto consiste nella sintesi di catalizzatori single site dopati con antimonio e bismuto dispersi in matrici carboniose funzionalizzate con azoto per la reazione di riduzione elettrochimica dell'ossigeno a due elettroni ad acqua ossigenata. Le sintesi utilizzate sono basate sulla pirolisi di piccole molecole organiche in ambiente inerte in presenza di Mg^{2+} utilizzato sia come agente templante per fornire la porosità desiderata, che come metallo sacrificale che verrà sostituito, per mezzo di transmetallazione, da bismuto o antimonio.

Il doping con atomi di elementi del blocco p viene sfruttato per modificare le performance elettrochimiche del materiale, validate da test in cella a tre elettrodi con un elettrodo ad anello-disco rotante (RRDE) in condizioni di pH neutro e basico per un successivo impiego in un Gas Diffusion Electrode per elettrolisi a corrente costante e quantificazione dell'acqua ossigenata prodotta tramite spettroscopia UV-Visibile.

La struttura del materiale viene indagata tramite XRD per certificare l'assenza di fasi inorganiche cristalline, ICP-MS per attestare la presenza del metallo dopante all'interno del catalizzatore, TEM/EDX per esaminare la morfologia e tracciare una mappa elementale, Raman per verificare il grado di grafitizzazione.

Sommario

Abstract	1
CAPITOLO 1: INTRODUZIONE	5
1.1 Perossido di idrogeno	5
1.2 Principali Applicazioni del Perossido di Idrogeno	7
1.3 Metodi di Sintesi per la Produzione Di H ₂ O ₂	11
1.4 Processo Reidel-Pfleiderer (Autossidazione dell' Antrachinone)	15
1.5 Metodi Alternativi per la Sintesi di Acqua Ossigenata	17
1.5.1 Reazione diretta O ₂ e H ₂	17
1.5.2 WOR (Water Oxidation Reaction)	18
1.5.3 Meccanismo fotocatalitico.....	19
1.5.4 ORR (Oxygen Reduction Reaction).....	20
1.5.4.1 Meccanismo associativo e dissociativo	21
1.6 Meccanismi di adsorbimento.....	24
1.7 Reazioni Parassite per ORR	25
1.8 Catalizzatori per ORR	26
1.8.1 Catalizzatori PGM	26
1.8.2 NPs vs SACs.....	29
1.8.3 Catalizzatori non PGM	31
1.8.4 Metodi di produzione <i>Single Atom Catalysts</i>	36
CAPITOLO 2: TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE FISICO-CHIMICHE.....	44
2.1 Analisi elementare	44
2.1.1. Procedura sperimentale analisi elementare.....	44
2.2 XRD.....	45
2.2.1. Procedura sperimentale XRD	46
2.3 Raman.....	46
2.3.1. Procedura sperimentale Raman	48
2.4 HR-TEM/EDX	48
2.4.1. Procedura sperimentale HR-TEM/EDX	50
2.5 ICP-MS.....	50
2.5.1. Procedura sperimentale ICP-MS	51
2.6 UV-Visibile	51
2.6.1. Procedura sperimentale UV-VIS	53
2.7 XPS.....	53
2.7.1. Procedura sperimentale XPS	55
CAPITOLO 3: TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE ELETTRICHE.....	57
3.1 Sistemi elettrochimici.....	57
3.1.1 Strumentazione	58

3.2 RRDE	59
3.2.1 CV.....	61
3.2.2 LSV.....	64
3.2.3 EIS	67
3.3 GDE.....	69
3.3.1 Cronopotenziometria	71
CAPITOLO 4: PROCEDURE SPERIMENTALI.....	73
4.1 Reagenti utilizzati.....	74
4.2 Sintesi dei materiali	74
4.2.1. TAP.....	74
4.2.2. IDA	75
4.2.3. ZIF-8.....	75
4.3 RRDE	76
4.3.1 Preparazione inchiostri RRDE.....	76
4.3.2 Preparazione soluzione elettrolitica RRDE	78
4.3.3 Setup di misura RRDE	79
4.4 GDE.....	81
4.4.1 Preparazione elettrodi GDE.....	81
4.4.2 Preparazione soluzioni elettrolitiche GDE	82
4.4.3 Setup di misura GDE.....	83
4.4.4 Quantificazione spettrofotometrica H ₂ O ₂	86
CAPITOLO 5: RISULTATI E DISCUSSIONE	89
5.1 Caratterizzazione chimico-fisica	89
5.1.1 XRD.....	89
5.1.2 Analisi elementare	96
5.1.3 ICP-MS.....	98
5.1.4 Raman.....	99
5.1.5 HR-TEM/EDX	104
5.2 Caratterizzazione elettrochimica	107
5.2.1 Rotating Ring Disk Electrode (RRDE).....	107
5.2.1.1 pH 6	107
5.2.1.2 pH 13	119
5.2.2 Gas Diffusion Electrode (GDE)	122
5.2.2.1 Produzione	122
5.2.2.1.1 Analisi per stesso campione a diversi loading	122
5.2.2.1.2 Test di durata e di stabilità a diverse densità di corrente	128
5.2.2.2 Degradazione	130
5.2.2.3 Analisi post mortem.....	132

CAPITOLO 1: INTRODUZIONE

1.1 Perossido di idrogeno

Il perossido di idrogeno, comunemente indicato come acqua ossigenata, è un composto di grande interesse scientifico e tecnologico. La sua importanza deriva sia dalle numerose applicazioni pratiche, che ne fanno un reagente largamente utilizzato in ambito industriale, biomedico e ambientale, sia dalle peculiarità riguardanti le proprietà chimico-fisiche, che lo rendono un sistema particolarmente adatto allo studio dei fenomeni di interazione molecolare nelle soluzioni acquose [1].

Allo stato puro, il perossido di idrogeno si presenta come un liquido incolore, completamente miscibile con l'acqua in ogni proporzione. Le soluzioni acquose mostrano un comportamento significativamente non ideale: la miscelazione è accompagnata da una contrazione di volume e le principali proprietà chimico-fisiche, quali densità, viscosità e tensione superficiale, variano in modo non lineare con la concentrazione. Tali effetti sono riconducibili alla presenza di forti interazioni intermolecolari, in particolare alla formazione di legami a idrogeno tra le molecole di H_2O_2 e H_2O , che danno origine ad una struttura liquida fortemente associata [1].

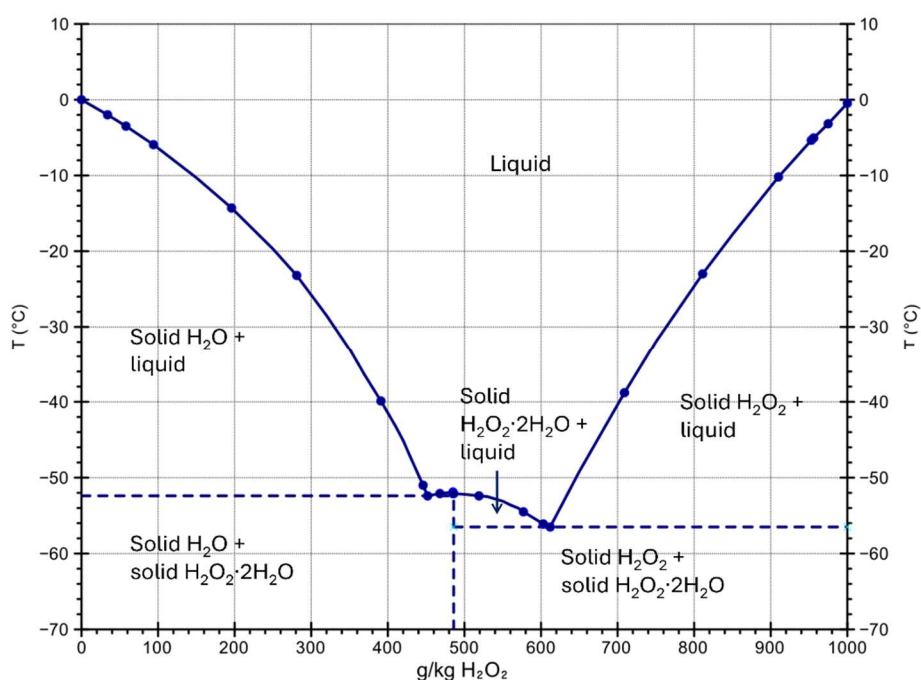


Figura 1.1 - Diagramma di fase $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$

Da un punto di vista termodinamico, il perossido di idrogeno è un composto metastabile rispetto ai prodotti della sua decomposizione, ossia acqua e ossigeno molecolare. La reazione di decomposizione è fortemente esotermica e può essere notevolmente accelerata dalla presenza di catalizzatori, soprattutto metallici, anche in tracce. Questa caratteristica impone specifiche precauzioni nella conservazione e manipolazione del composto [2]. Il comportamento di fase del sistema acqua-perossido di idrogeno (Figura 1.1) comprende la presenza di due punti eutettici e di un composto solido intermedio $\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; tuttavia, non si osserva la formazione di

soluzioni solide vere e proprie, bensì un'occlusione del liquido all'interno delle fasi solide durante la cristallizzazione.

Dal punto di vista chimico, l'acqua ossigenata si distingue per la sua versatilità redox. In funzione delle condizioni di reazione, può agire sia come agente ossidante sia come agente riducente. Questa duplice natura è strettamente legata alla presenza del legame perossidico O–O, la cui rottura facilita la formazione di specie radicaliche reattive responsabili dell'elevata attività chimica.

La struttura molecolare del perossido di idrogeno gioca un ruolo centrale nella determinazione del suo comportamento macroscopico. La molecola non è planare e assume una configurazione torsionata (Figura 1.2) a causa della repulsione tra i doppietti elettronici liberi sui due atomi di ossigeno, inducendo una configurazione in cui i legami O–H non sono sullo stesso piano, con un angolo di legame O–O–H di $101,9^\circ$, in quanto la repulsione dei “doppietti spaiati” riduce l'angolo rispetto al tetraedro ideale. La conseguente polarità della molecola, unita alla capacità di formare legami ad idrogeno, spiega sia l'elevata solubilità in acqua, sia molte delle proprietà fisiche osservate nello stato liquido ed in soluzione. Sebbene tali interazioni conducano a forme di associazione molecolare transitoria, le evidenze sperimentali indicano che l'unità strutturale fondamentale resta la molecola H_2O_2 [3].

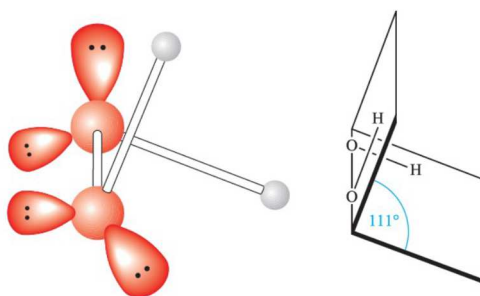


Figura 1.2 – Struttura “a libro aperto” dell' H_2O_2 in fase gassosa, con angolo diedro di $111,5^\circ$, valore che dipende dallo stato di aggregazione dell'acqua ossigenata [4]

Il perossido di idrogeno è un ossidante ampiamente impiegato in numerosi settori industriali per le sue caratteristiche di elevata reattività, decomposizione in prodotti non tossici e versatilità applicativa. Negli ultimi anni, la domanda globale di H_2O_2 ha mostrato una tendenza di crescita costante; secondo i dati di *Mordor Intelligence* [5], il mercato globale del perossido di idrogeno raggiungerà circa 6,11 milioni di tonnellate nel 2026, con una proiezione di crescita fino a 7,4 milioni di tonnellate entro il 2030, corrispondente ad un tasso di crescita annuo composto (CAGR) di circa 3,9% nel periodo. Parallelamente, il report di *MarketsandMarkets* [6], indica che il mercato in termini di valore economico crescerà da 3,66 miliardi di dollari nel 2025 a circa 4,7 miliardi di dollari entro il 2030, con un tasso di crescita annuo composto del 5,1% (Figura 1.3a).

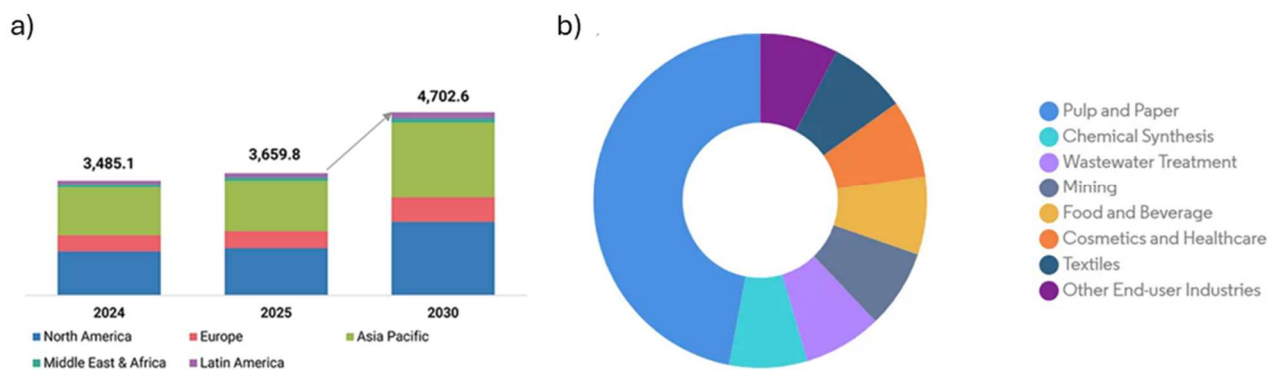


Figura 1.3 – (a) Panoramica sullo sviluppo del mercato del perossido di idrogeno nel quinquennio 2025-2030, suddivisa per continente [6]; (b) Quota di mercato del perossido di idrogeno per settore di utilizzo finale nell’anno 2024 [5]

La profilazione del mercato evidenzia che le applicazioni di *bleaching* (sbiancamento) rappresentano la quota più significativa, con circa il 61% dei ricavi nel 2024, riflettendo l’importanza del composto per la decolorazione di polpa e carta. Le applicazioni come disinfettante mostrano un andamento di crescita più rapido, con un CAGR previsto di oltre 4,3% fino al 2030. Le soluzioni acquose $\leq 70\%$ costituiscono il segmento preponderante con una quota pari a circa l’80% nel mercato 2024, mentre forme solide (e.g. perborati e/o percarbonati) stanno aumentando di importanza grazie alla sicurezza nella logistica. In termini di classe di grado, la porzione industriale standard (35-50% di concentrazione) costituisce una parte rilevante della produzione complessiva, con gradi ad alta purezza che crescono rapidamente per applicazioni specialistiche, come la *wet cleaning* nella fabbricazione di semiconduttori [6]. La regione Asia-Pacifico domina il mercato globale, rappresentando circa 53% della domanda mondiale nel 2024, con un CAGR previsto di circa 4,3% fino al 2030, trainata da investimenti produttivi in paesi caratterizzati da rapida industrializzazione e dal rapido sviluppo di produzione nelle industrie cartiere, tessile ed elettronica. Mercati maturi come Europa e Nord America mantengono ruoli importanti, con spinte verso formulazioni a basso impatto ambientale e usi avanzati quali la propulsione aerospaziale e applicazioni in campo sanitario [5].

1.2 Principali Applicazioni del Perossido di Idrogeno

In Figura 1.3b sono riportati i principali ambiti di applicazione del perossido di idrogeno.

1: Sbiancamento nella carta e cellulosa/Industria cartiera: Circa il 50% del perossido di idrogeno prodotto a livello globale viene utilizzato come agente sbiancante della polpa chimica e meccanica nell’industria cartiera. Per entrambe le applicazioni, il meccanismo di reazione coinvolge l’attacco nucleofilo dell’anione peridrossile, formatosi dalla dissociazione dell’acqua ossigenata in condizioni alcaline, che ossida composti cromofori della lignina residua mediante una scissione delle strutture aromatiche coniugate, di doppi legami e dei gruppi carbonilici responsabili dell’assorbimento della luce. Le strutture chimiche risultanti dal processo diventano più idrofiliche e la colorazione della polpa viene ridotta senza completa mineralizzazione della lignina.

Tuttavia, in presenza di metalli di transizione (Fe, Mn, Cu, etc.), l' H_2O_2 può decomporre formando radicali reattivi che causano la degradazione non selettiva della cellulosa, con perdita di viscosità. Quindi, un aspetto cruciale del processo diventa la stabilizzazione dell'acqua ossigenata mediante agenti sequestranti (es. silicato di sodio, EDTA), che complessano i metalli di transizione prevenendo la decomposizione catalitica dell' H_2O_2 . Questa fase è fondamentale per migliorare l'efficienza di utilizzo del reagente, limitare la formazione di radicali dannosi per la cellulosa e preservare la viscosità della polpa [7].

La versatilità del perossido di idrogeno permette la sua applicazione in più punti di una sequenza di sbiancamento, in quanto consente di avere alcuni vantaggi, tra cui l'esaltazione della luminosità finale, la diminuzione dei costi di sbiancamento e al contempo di migliorare la capacità dell'impianto. Le tipiche condizioni di un processo di estrazione prevedono un ambiente fortemente alcalino, condizione necessaria per la formazione dello ione HOO^- . Valori di pH inferiori a 10-12 riducono l'efficienza del processo, mentre pH eccessivamente elevati accelerano la decomposizione non controllata del perossido. Il range di temperature comprese tra 60°C e 90°C è ottimale per favorire l'ossidazione della lignina, mentre valori troppo alti aumentano il rischio di degradazione della cellulosa e di consumo inefficiente di reagente. Il tempo di ritenzione, generalmente variabile tra 1 e 2 ore, dipende dalla quantità di perossido che vuole essere consumata; in particolare, l'efficienza del *bleaching* dipende fortemente dal rapporto tra il contenuto di lignina residua e quantità di H_2O_2 disponibile [8].

Lignina

Dal punto di vista chimico, la conversione ossidativa della lignina, il secondo polimero più abbondante in natura, nei suoi monomeri aromatici o in altre materie chimiche ad alto valore aggiunto, rappresenta una tecnica consolidata nell'industria cartaria. L'ossidazione selettiva, compatibile per processi di sbiancamento ECF e TCF, può essere effettuata per diversi scopi, come ad esempio per favorire la delignificazione delle fibre lignocellulosiche, per incrementare il numero di gruppi carbossilici e per depolimerizzare la lignina. Il processo consiste in un attacco nucleofilo da parte del perossido di idrogeno in posizione C_α ; il radicale formato può reagire successivamente in altre reazioni, portando alla formazione, tra gli altri, di strutture o- e p-chinoniche che possono fungere da siti di reazione accessibili per un ulteriore attacco da parte di anioni idroperossido, che possono portare a reazioni di apertura dell'anello e alla formazione di gruppi carbossilici. In alternativa, il radicale della lignina può anche reagire per eliminazione, dando origine a reazioni di reticolazione [9], [10].

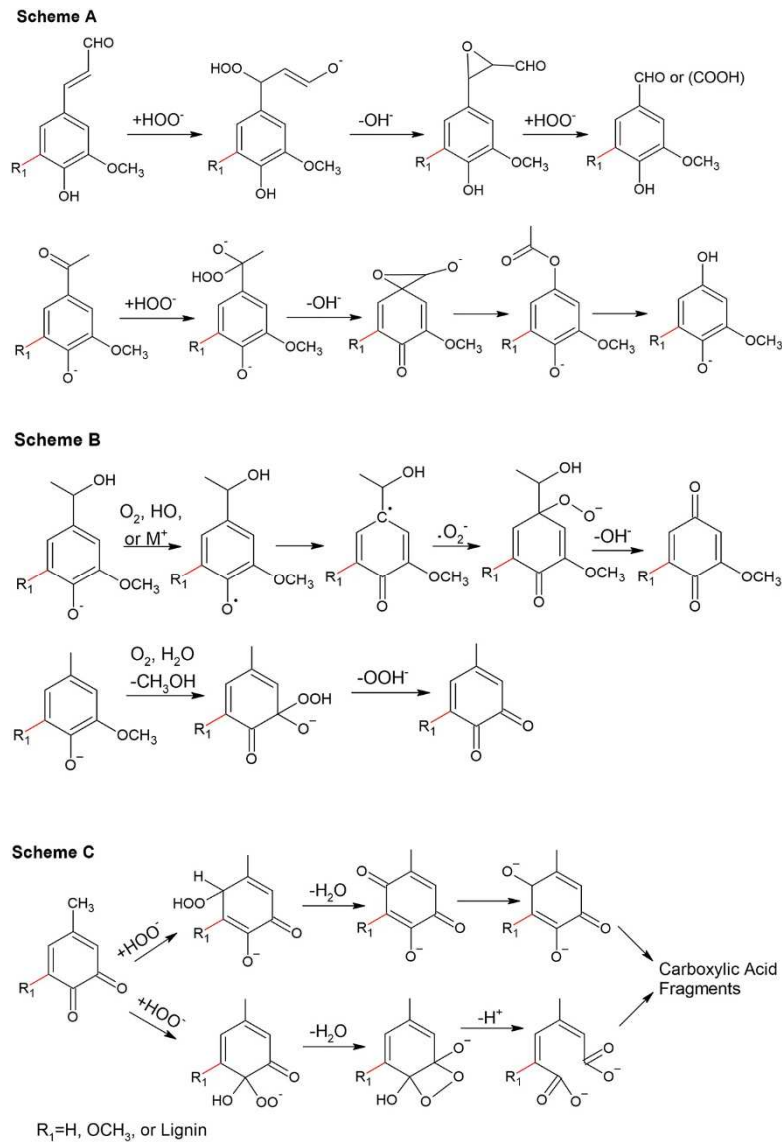


Figura 1.4 – Meccanismi di ossidazione della lignina fenolica con perossido di idrogeno: (a) ossidazione della catena laterale coniugata; (b) ossidazione dell’anello benzenico in strutture benzochinoniche; (c) scissione dell’anello aromatico [10]

2: Sintesi chimica (Green synthesis): Il perossido di idrogeno e l’ossigeno molecolare sono ossidanti ideali per applicazioni di sintesi green. I vantaggi, rispetto ad ossidanti noti come acido nitrico e sodio periodato, che inevitabilmente presentano problemi di inquinamento nelle sintesi pratiche, risiedono nella loro economicità e sostenibilità. H_2O_2 è un ossidante particolarmente efficiente, con una percentuale di ossigeno attiva pari al 47.1% in peso, con la sola produzione di acqua come sottoprodotto. L’utilizzo di questo composto in sintesi chimica può variare dall’epossidazione del propilene a propilene ossido (processo HPPO) a reazioni di interconversione di gruppi funzionali, attivazione del legame C–H e rottura dei legami C–C e, rispetto alle equivalenti reazioni in presenza di O_2 , porta ad alcuni benefici, come condizioni di reazione più blande e maggiore selettività verso il prodotto desiderato [11].

3: Disinfezione e igiene: Circa il 9-10 % dell'acqua ossigenata prodotta viene utilizzata come agente igienizzante in ambito sanitario, ambientale e industriale e come agente disinfettante ad ampio spettro, grazie alla sua efficacia contro batteri, funghi, virus e spore. A differenza di altri biocidi tradizionali, l' H_2O_2 presenta il vantaggio di degradarsi spontaneamente in acqua e ossigeno, riducendo l'impatto ambientale e il rischio di residui tossici [12]. L'attività disinfettante è riconducibile alla sua capacità di agire come potente agente ossidante. In soluzione acquosa o in fase vapore, il perossido genera specie reattive dell'ossigeno (ROS), che inducono danni ossidativi alle componenti principali della cellula microbica, tra cui perossidazione dei lipidi della membrana, denaturazione e inattivazione delle proteine e danneggiamento degli acidi nucleici. Questi processi conducono ad una perdita irreversibile della funzionalità cellulare e, conseguentemente, alla morte del microorganismo. L'uso di soluzioni acquose di H_2O_2 rappresenta la modalità più diffusa per la disinfezione di materiali, dove concentrazioni relativamente basse (tipicamente comprese tra 0,5% e 3%) risultano efficaci per la riduzione della carica microbica su superfici non porose, purché sia garantito un adeguato tempo di contatto [13]. La vaporizzazione dell' H_2O_2 (VHP) costituisce un'emergente tecnologia per la decontaminazione di ambienti chiusi e apparecchiature medicinali; in questa configurazione, il perossido viene disperso sotto forma di microgocce o vapore, garantendo una distribuzione omogenea e una penetrazione efficace anche in geometrie complesse, con risultati di rilievo, prossimi alla sterilizzazione di alto livello [14]. Sono emerse anche formulazioni avanzate denominate "perossido di idrogeno accelerato" in cui l'ossidante è combinato con tensioattivi, acidi organici o catalizzatori per migliorare la stabilità e l'efficacia antimicrobica, consentendo di ridurre i tempi di contatto e di ampliare lo spettro d'azione [15].

4: Trattamento acque: L'acqua ossigenata è ampiamente utilizzata nei processi di trattamento delle acque reflue grazie al suo elevato potere ossidante e alla capacità di generare specie radicaliche altamente reattive, tramite fotolisi diretta in presenza di radiazione UV o tramite attivazione catalitica con ioni ferrosi (processo Fenton), come il radicale idrossile ($\cdot\text{OH}$), che è in grado di reagire selettivamente con la maggior parte dei contaminati di interesse. Il meccanismo porta alla rottura delle catene organiche complesse, riducendo la domanda chimica di ossigeno (COD) e migliorando la biodegradabilità del refluo [16]. L'impiego dell'acqua ossigenata richiede un'attenta ottimizzazione dei parametri operativi, quali pH, dosaggio, tempo di contatto e presenza di catalizzatori. Un dosaggio eccessivo di H_2O_2 può comportare sprechi economici e reazioni di *scavenging* (neutralizzazione dei radicali), riducendo l'efficienza complessiva del processo.

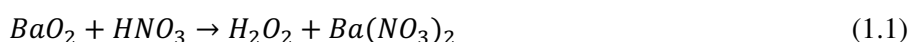
Un caso di studio significativo riguarda il trattamento dei reflui di una raffineria e industria petrolchimica, in cui l' H_2O_2 è stata utilizzata in combinazione con allume come agente coadiuvante di ossidazione e coagulazione [17]. I risultati hanno evidenziato riduzioni sostanziali dei principali parametri inquinanti, tra cui:

- Riduzione dei solidi sospesi totali (TSS) fino al 79%;
- Riduzione della COD pari a circa 45,8%;
- Abbattimento degli ioni piombo fino al 97,5%;
- Riduzione dei cloruri di circa 36,1%.

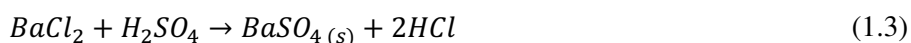
Tali prestazioni risultano conformi o superiori agli standard normativi internazionali per lo scarico di reflui industriali.

1.3 Metodi di Sintesi per la Produzione Di H₂O₂

Il perossido di idrogeno (H₂O₂) fu sintetizzato per la prima volta nel 1818 dal chimico francese L.J. Thénard [18]. Fece reagire acido nitrico e boro perossido (1.1) e, poiché riscontrò un valore di ossigeno particolarmente alto, quanto imprevisto, nel prodotto finale, questo venne rinominato *eau oxygénée* (acqua ossigenata).

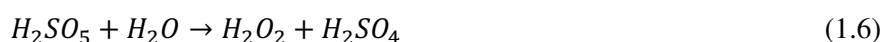


La resa di questo processo, minore del 5%, e la bassa concentrazione di acqua ossigenata vennero migliorate trattando il solfato di bario con acido cloridrico (1.2) formando cloruro di bario. Questo venne rimosso tramite una successiva reazione con acido solforico che portava alla precipitazione di solfato di bario (1.3) e al recupero parziale di H₂O₂.



Sebbene ottimizzato, questo processo presentava delle problematiche che impedirono uno sviluppo dell'utilizzo del perossido di idrogeno in forma acquosa, tra cui la formazione di soluzioni molto diluite (3% w/w) partendo da perossido di bario, ingenti costi di produzione ed elevati livelli di impurità nel prodotto isolato, con conseguente scarsa stabilità [19].

Questi svantaggi furono notevolmente ridotti grazie alla scoperta di Meidinger del 1853, secondo cui il perossido di idrogeno poteva essere prodotto elettrochimicamente mediante l'elettrolisi dell'acido solforico. Nel 1878 M. Berthelot dimostrò che l'acido perossodisolforico (1.4), intermedio che si formava nel corso del processo mediante *coupling* ossidativo degli ioni solfato, veniva idrolizzato a dare acido solforico e perossido di idrogeno (1.6), attraverso stadi transitori di reazione (1.5) che coinvolgevano l'acido perossomonosolforico:

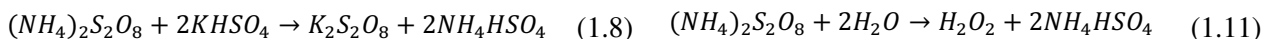
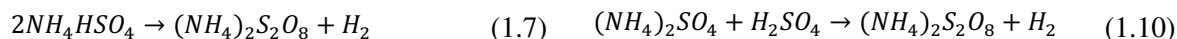


Ciononostante, anche questa soluzione presentava simili difetti, come significativi investimenti capitali per il complesso equipaggiamento e per l'elettricità necessaria per l'elettrolisi, oltre ad una scarsa purezza e stabilità a lungo termine.

La svolta decisiva nella preparazione a livello industriale arrivò nel 1901, quando Manchot notò che composti autoossidabili, come idrochinoni o idrazobenzeni, reagiscono quantitativamente in condizioni alcaline per formare perossidi. Questa considerazione diede origine al primo impianto per la produzione di perossido di idrogeno tramite processo elettrochimico [20]. Il processo Degussa-Weissenstein (1908) fu successivamente modificato da Münchner e perfezionato da Pietzsch e Adolph che sostituirono l'acido solforico con bisolfato di potassio, ossidato all'anodo per produrre perossido di idrogeno (1.7-1.9). Nel 1924, Reidel e Lowenstein apportarono un ulteriore cambiamento, impiegando ammonio solfato (1.10-1.11) nelle condizioni di elettrolisi, ottenendo così ammonio perossidisolfato (o potassio perossidisolfato nel caso del processo Pietzsch-Adolph) che veniva idrolizzato ad acqua ossigenata. Grazie a questo miglioramento, la produzione annuale di perossido di idrogeno puro (100% w/w) raggiunse le 35000 MT (*Metric tonnes*, tonnellate metriche) [20], [21].

Processo Pietzsch-Adolph

Processo Riedel-Lowenstein



Il processo, su scala industriale, si svolgeva in celle elettrolitiche con catodi in piombo e anodi in platino, integrati da diaframmi e raffreddati mediante serpentine in piombo. Dopo l'elettrolisi, la soluzione prodotta veniva evacuata rapidamente sottovuoto per rimuovere i vapori di H₂O e H₂O₂, che venivano convogliati in una colonna di concentrazione; dal fondo di questa colonna si otteneva una soluzione di acqua ossigenata al 35% w/w. I tre processi esaminati garantivano una resa attorno al 70%, mentre un aumento significativo, fino all'85%, fu ottenuto modificando il processo Lowenstein con l'adozione di anodi in lega Pt-Ti [19].

Tuttavia, fu solo nel 1932 che Walton e Filson introdussero il primo processo di autossidazione, che prevedeva l'idratazione e l'ossidazione ciclica dell'idrazobenzene (Figura 1.5a). Poco dopo, Pfleiderer (BASF) sviluppò un impianto commerciale basato su questo processo, eseguendo la reazione in condizioni alcaline. Questo metodo impiegava un amalgama di sodio per la riduzione dell'azobenzene, fornendo sodio perossido come prodotto principale (Figura 1.5b) [20].

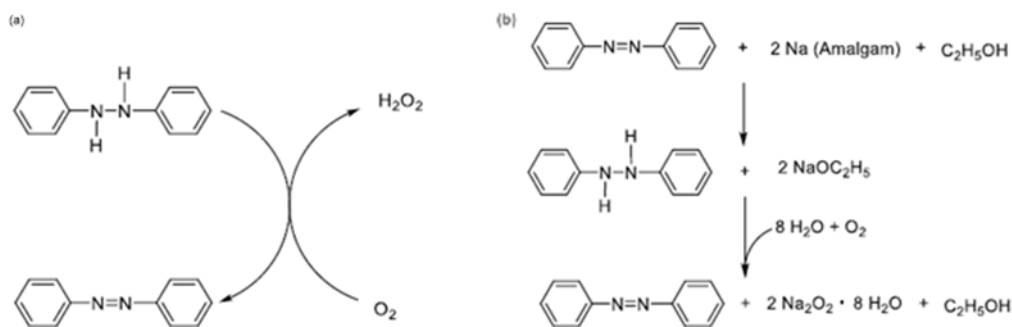


Figura 1.5 – Raffigurazione degli schemi del Processo Walton-Filson (a) e Pfeleiderer (b)

Numerosi furono anche i processi industriali basati sull'ossidazione parziale di alcoli primari o secondari, con la formazione rispettivamente di aldeidi o chetoni come sottoprodotto, come evidenziato da Harris (1945). Poiché le aldeidi vengono facilmente ossidate ad acidi carbossilici, solamente la reazione che porta alla formazione del chetone può essere sfruttata industrialmente [19].

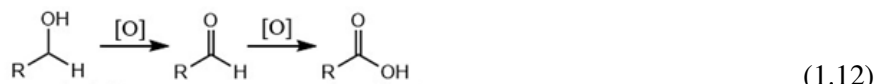


Figura 1.6 – (1.12) Reazione di ossidazione di un alcol primario ad aldeide e acido carbossilico;
(1.13) Reazione di ossidazione di un alcol secondario a chetone

Nel 1957, la Shell Chemical implementò una sintesi incentrata sull'autossidazione, mediante un flusso gassoso ricco di ossigeno, del 2-propanolo in una miscela azeotropica con acqua (reazione 1.14), a pressioni e temperature moderate (10-20 bar, 90-140°C). Per limitare la formazione di acido acetico ed altri eventuali sottoprodotti indesiderati, la conversione del 2-propanolo per ciascun ciclo venne mantenuta al di sotto del 15%, e la reazione condotta in più stadi successivi, con temperature decrescenti. Il reattore venne realizzato in acciaio smaltato o passivato, al fine di prevenire la decomposizione del perossido di idrogeno prodotto [22].



Figura 1.7 - Processo di sintesi di H₂O₂ da ossidazione di un alcol secondario

La miscela risultante, contenente 2-propanolo non reagito, acetone e H₂O₂, venne separata per evaporazione. Successivamente, acqua e composti organici vennero distillati per il recupero dell'acetone e 2-propanolo, mentre il perossido di idrogeno, concentrato sul fondo dell'evaporatore, venne diluito con acqua per mantenerne la concentrazione al di sotto del 50%, e poi purificato ulteriormente tramite estrazione controcorrente con solvente. Tuttavia, la qualità dell'acqua ossigenata ottenuta attraverso l'ossidazione alcolica non risultava elevata a causa della solubilità dell'alcol nella fase perossidica, che ostacolava il

raggiungimento di un'elevata purezza dell'H₂O₂. Non potendo recuperare l'alcol, il processo diminuiva il valore commerciale del substrato, che venne convertito ad acetone. Per questi motivi il processo rimase attivo solo fino al 1980, con una produzione di H₂O₂ di circa 15000 tonnellate/anno.

Solamente per il 2-propanolo l'ossidazione nella fase liquida non richiedeva un catalizzatore specifico, perché la reazione veniva spontaneamente accelerata da una piccola quantità di perossido di idrogeno che veniva aggiunta al flusso iniziale di alcol per abbreviare la fase di induzione, permettendo al processo stesso di progredire più rapidamente ed in modo più efficace [22].

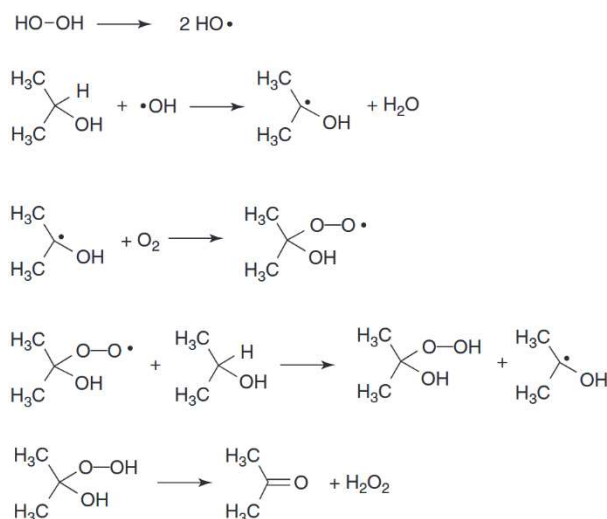


Figura 1.8 – Meccanismo di reazione del processo Shell

L'ultima modifica di rilievo si ebbe negli anni '90, quando Repsol Quimica e Lyondell Chemical svilupparono in parallelo un processo di sintesi di H₂O₂ tramite ossidazione del metilbenzilalcol (MBA), coprodotto della produzione del propilene ossido tramite epossidazione del propilene con etilbenzene idroperossido [22].

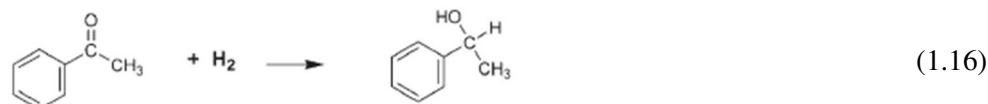
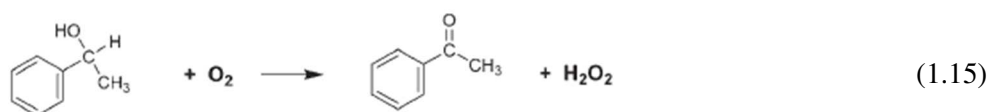


Figura 1.9 - Processo di sintesi di H₂O₂ da ossidazione MBA

A temperature di 120-180°C e pressioni di 3-10 bar, la conversione del MBA risultava del 32%, la selettività per il perossido di idrogeno del 97% e la concentrazione in fase liquida pari al 7.5%. Il flusso di H₂O₂ veniva trattato tramite un'unità di estrazione e distillazione per ottenere la concentrazione desiderata, mentre il distillato veniva idrogenato per riciclare l'acetofenone nel MBA.

La reazione poteva avvenire senza l'uso di alcun catalizzatore, sebbene complessi a base di Ni(II) potessero essere impiegati come catalizzatori omogenei. Questi sfavorivano la decomposizione del perossido di idrogeno

e aumentavano la conversione dell'alcol con prestazioni che dipendevano dalla tipologia di legante utilizzato. In generale, i β -dichetoni ciclici miglioravano sia il rendimento che la selettività per l' H_2O_2 , mentre i complessi di nickel con ligandi basici tendevano ad inibire l'ossidazione [22].

1.4 Processo Reidel-Pfleiderer (Autossidazione dell'Antrachinone)

Per molti anni il processo Riedel-Lowenstein è stato il metodo primario per la produzione industriale del perossido di idrogeno [23]. Nel 1945, basandosi sul lavoro di Reidel, che risolse il principale problema del processo di idrogenazione dell'azobenzene con sodio amalgama attraverso l'utilizzo di idrochinoni polinucleari, e di Pfeleiderer, BASF sviluppò un primo impianto pilota per il processo di autossidazione dell'antrachinone (AO), che attualmente risulta essere il principale metodo di produzione di acqua ossigenata; globalmente, il 95-98% del perossido di idrogeno viene realizzato attraverso questo processo. La reazione coinvolge l'ossidazione di H_2 con O_2 proveniente dall'aria mediante idrogenazione catalitica di 2-alchilantrachinone (AQ, generalmente il 2-etilantrachinone a livello industriale) in un'appropriata miscela di solventi. La soluzione di 2-alchilantrachinone viene definita come *working material* o *reaction carrier*, mentre la miscela antrachinone-solventi viene chiamata *working solution* e per la sua preparazione si utilizza un solvente organico appropriato per disciogliere l'AQ [24].

Nel primo step, l'AQ viene idrogenato nel corrispondente antraidrochinone (AHQ), attraverso l'utilizzo di un catalizzatore a base Ni, Pt o Pd disperso in un solvente organico; la soluzione di lavoro viene mantenuta ad una temperatura di 40-50°C e ad una pressione parziale di H_2 pari a 4 bar. In seguito alla separazione del catalizzatore dalla soluzione, AHQ viene riossidato ad AQ con la formazione equimolare di H_2O_2 [22].

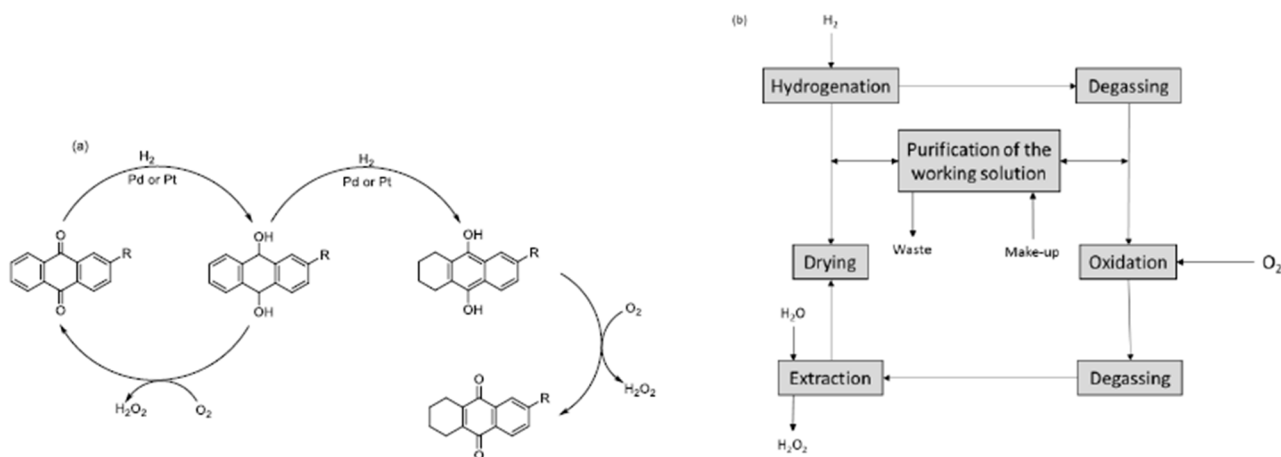


Figura 1.10 – (a) Meccanismo del processo AO sviluppato da Riedel-Pfleiderer; (b) Diagramma a blocchi delle fasi del processo AO [24]

Il prodotto è recuperato dalla *working solution* tramite estrazione liquido-liquido in controcorrente con acqua demineralizzata. Un'ulteriore fase di distillazione permette di incrementare il tasso di purificazione del

perossido di idrogeno precedentemente ricavato fino al 70%, mentre il solvente contenente l'AQ viene riciclato.

Rispetto ai processi concorrenziali citati, come l'ossidazione di alcoli primari e secondari, il metodo AO presenta numerosi vantaggi, tra cui il principale è rappresentato dall'elevata resa ottenibile in ciascun ciclo. Tuttavia, il metodo comporta anche cospicui svantaggi. Ad esempio, le limitazioni nel trasferimento di massa nei reattori di idrogenazione e ossidazione ne riducono le prestazioni e il difficile controllo sia del tempo di residenza dell'AQ che del rapporto AQ:H₂ favorisce la formazione di sottoprodotti (si osserva contaminazione incrociata tra le fasi) e il processo risente della generazione di una grande quantità di rifiuti, in particolare acque reflue e gas di scarico [22].

Nonostante l'accurato controllo, che prevede il mantenimento della conversione dell'AQ in AHQ al di sotto del 60%, sia nello stadio di idrogenazione che nel successivo di ossidazione sono coinvolte numerose reazioni secondarie, come l'idrogenazione dell'anello aromatico non sostituito in AHQ per formare il 2-alchil-5,6,7,8-tetraidroantraidrochinone (THAHQ, Figura 1.11a) e la consecutiva ossidazione nel corrispondente tetraidroantrachinone (THAQ, Figura 1.11b), che abbassano la resa in H₂O₂ e risultano in un consumo netto di AQ. Nonostante il processo all'antrachinone abbia acquisito notevole importanza a livello industriale e siano stati riportati alcuni aspetti cinetici, il meccanismo di reazione coinvolto nell'auto-ossidazione di AHQ e THAHQ è ancora sconosciuto.

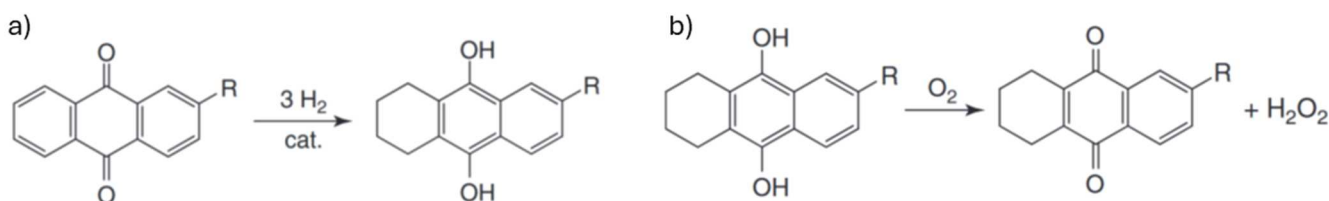


Figura 1.11 - (a) Idrogenazione di AQ a THAHQ; (b) Ossidazione di THAHQ a THAQ

A causa di questa reazione secondaria, è necessario introdurre una fase di rigenerazione della *working solution* per rimuovere il THAQ presente. Ciò comporta un significativo aumento dei costi, poiché i processi di separazione sono altamente energivori. Inoltre, è necessario reintegrare l'AQ per riportarne la concentrazione a livelli iniziale e, contestualmente, si aggiunge il problema legato allo smaltimento dei prodotti di scarto, che presentano un elevato impatto ambientale.

Anche la scelta del chinone di partenza rappresenta un punto di criticità, perché deve essere effettuata con attenzione per garantire l'ottimizzazione di alcuni criteri, come la buona solubilità della forma chinonica e idrochinonica, buona resistenza all'ossidazione aspecifica e facile disponibilità. Anche la formazione di prodotti di degradazione e la loro capacità di essere rigenerati in chinoni attivi gioca un ruolo chiave nella decisione. Durante la fase di idrogenazione si possono formare diversi sottoprodotti; il processo, al suo avvio, contiene nella soluzione di lavoro solo la specie 2-alchilidroantrachinone. Questo forma un complesso con il catalizzatore di idrogenazione che reagisce con l'idrogeno per formare una specie contenente il metallo e il 2-

alchilidroantrahinone, che è soggetto ad una serie di reazioni secondarie che si verificano continuamente durante ogni ciclo del processo [22].

Nel complesso, il notevole fabbisogno energetico del processo è attribuibile al significativo consumo di idrogeno e alla presenza di molteplici stadi di rigenerazione della *working solution* e del catalizzatore, nonché delle fasi di separazione e concentrazione; per contenere i costi associati a tale consumo, vengono quindi realizzati impianti con portate molto elevate che, nonostante il relativamente alto *E-factor* (fattore definito come il rapporto tra la quantità di rifiuti generati e quella del prodotto desiderato) e la sua bassa efficienza atomica, rendono il processo l'unico adottato su scala industriale, perché considerato economicamente sostenibile per volumi di produzione annui superiori a 40 tonnellate ad alte concentrazioni di H₂O₂ [25].

1.5 Metodi Alternativi per la Sintesi di Acqua Ossigenata

1.5.1 Reazione diretta O₂ e H₂

La sintesi diretta di perossido di idrogeno da ossigeno e idrogeno molecolare (Figura 1.12) in ambiente acquoso rappresenta un'interessante alternativa alle odierne metodologie di produzione industriale. Il brevetto appartiene a Henkel e Weber (1914), però pochi progressi sono stati possibili a causa di problemi legati alla sicurezza, in particolare miscele H₂-O₂ sono esplosive in un ampio range di concentrazioni. Quando la concentrazione di idrogeno nell'aria e nell'ossigeno è nel range 4-75 e 4-94 mol% rispettivamente, alla pressione di 1 atm, la miscela risulta infiammabile ed esplosiva. Questo range viene ancor di più ampliato con l'aumentare della pressione, e una minore concentrazione di H₂ risulta in una diminuzione della produttività e della massima concentrazione possibile raggiunta dalla soluzione di H₂O₂ finale [25].

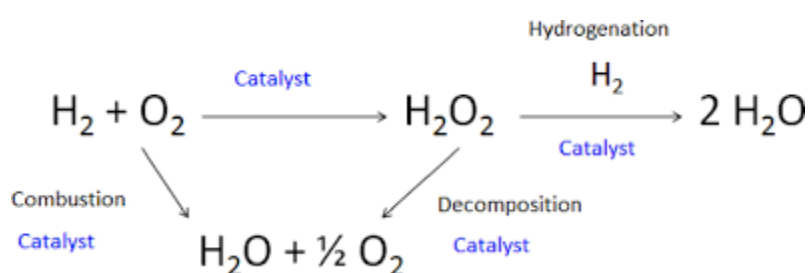


Figura 1.12 - Percorso di reazione associato alla sintesi diretta di H₂O₂ da H₂ e O₂ e reazioni consecutive

Il processo globale desiderato consiste in un'idrogenazione selettiva della molecola di ossigeno, reazione altamente esotermica ($\Delta H_{298K}^0 = -135.9 \text{ KJ mol}^{-1}$) ma meno termodinamicamente favorita rispetto alla reazione di formazione di acqua; pertanto, viene richiesto un accurato controllo catalitico e di processo per garantire una adeguata selettività.





Il sistema più studiato è basato su catalizzatori di Pd supportato (Pd/C, Pd/SiO₂, Pd/Al₂O₃), che risultano essere particolarmente attivi non solo per la sintesi diretta ma anche per la successiva idrogenazione dell'acqua ossigenata prodotta ad acqua. Questo comporta una serie di reazioni secondarie o consecutive a quella di interesse, che rende difficoltosa un'implementazione su larga scala. Anche lo stato di ossidazione del metallo può influenzare fortemente la decomposizione (Pd⁰ risulta essere il migliore), così come il doping con metalli nobili (Pt, Au) migliora la selettività, in condizioni di alta pressione (40-150 bar) in elettrolita acido. La reazione è in fase liquida: i reagenti gassosi sono disciolti in un solvente a contatto con il catalizzatore eterogeneo, ma sono in fase di studio anche altri sistemi, come plasma, CO₂ supercritico e microreattori [25]. La conversione di H₂ non è quantitativa ma tipicamente variabile dal 30 al 70%. È quindi necessario un riciclo graduale (o sequenziale) di H₂ per mantenere un rapporto O₂:H₂ uniforme all'interno del reattore ed evitare un eccesso di O₂ per migliorare le performance. La tipologia di reattore utilizzato è di tipo batch oppure sono in uso reattori a letto fisso continuo o agitato, che operano nell'intervallo 50-100 bar a temperature fino a 600°C; diminuendo la temperatura, la solubilità dell'H₂ aumenta, ma l'attività specifica del catalizzatore diminuisce. Non esiste ancora una versione di questa reazione applicabile a livello industriale per alcuni motivi: l'ampio range di infiammabilità ed esplosività della miscela H₂-O₂, che necessita di un rigido controllo dell'andamento della reazione, una massima concentrazione di H₂O₂ di circa il 7% wt con un'efficacia di corrente del 62% [26] e l'utilizzo di ioni bromo (5-30 ppm) in combinazione con un elettrolita acido (H₂SO₄, H₃PO₄) che migliorano le performance limitando la decomposizione di H₂O₂ ma che accrescono il potere corrosivo del medio di reazione.

1.5.2 WOR (Water Oxidation Reaction)

Una delle possibili alternative in ambito elettrochimico per la produzione di perossido di idrogeno è la reazione di ossidazione dell'acqua (2e⁻ WOR, *Water Oxidation Reaction*, 1.19):



Questo processo risulta interessante data la possibilità di accoppiamento con la reazione di evoluzione di idrogeno (HER, *Hydrogen Evolution Reaction*) e permette la produzione di specie dall'elevato valore aggiunto, come H₂O₂ e H₂, in un singolo dispositivo elettrochimico [27]. Però, la reazione competitiva a 4e⁻, ossia la reazione di evoluzione di ossigeno (OER, 1.20) risulta più favorita del percorso a 2e⁻ in quanto la *driving force* termodinamica è di circa +0.54 V più grande rispetto al percorso WOR e può consentire all'indesiderato percorso di produzione di O₂ di superare qualsiasi barriera cinetica e dominare il processo. L'elevato potenziale

teorico di formazione risulta essere un ostacolo in termini di efficienza energetica, tramutandosi in un evidente problema di selettività dei materiali utilizzati, che perdono di efficienza ad alte densità di corrente o alti potenziali [28]; oltre a questo, i catalizzatori possono degradarsi, la loro superficie può cambiare nel tempo, riducendo le performance. Inoltre, l'H₂O₂ una volta prodotta può facilmente ossidare, decomporre o essere consumata da reazioni secondarie.

Anche in casi di alta selettività, il tasso di produzione è generalmente modesto comparato con i valori riscontrati a livello industriale, perché un'alta selettività (bassa sovratensione) corrisponde generalmente ad una bassa corrente. La concentrazione di H₂O₂ prodotta risulta quindi essere ridotta, richiedendo successivi step per la concentrazione e purificazione.

1.5.3 Meccanismo fotocatalitico

Il meccanismo fotocatalitico di produzione di H₂O₂ (Figura 1.13) implica tre stadi chiave successivi: assorbimento di energia luminosa che eccede il band gap (E_g) del catalizzatore, separazione di carica data dalla migrazione di un elettrone dalla banda di valenza (VB) alla banda di conduzione (CB) e reazione redox superficiale tra gli elettroni fotoindotti e le corrispondenti buche positive all'interfaccia tra il semiconduttore e fase liquida. Però, solo una piccola parte dei carriers non ricombina prima di arrivare alla superficie catalitica, riducendo in modo significativo l'efficienza globale del processo, in particolare nel caso di semiconduttori organici, dove la localizzazione della carica impedisce un opportuno trasporto di carica [29].

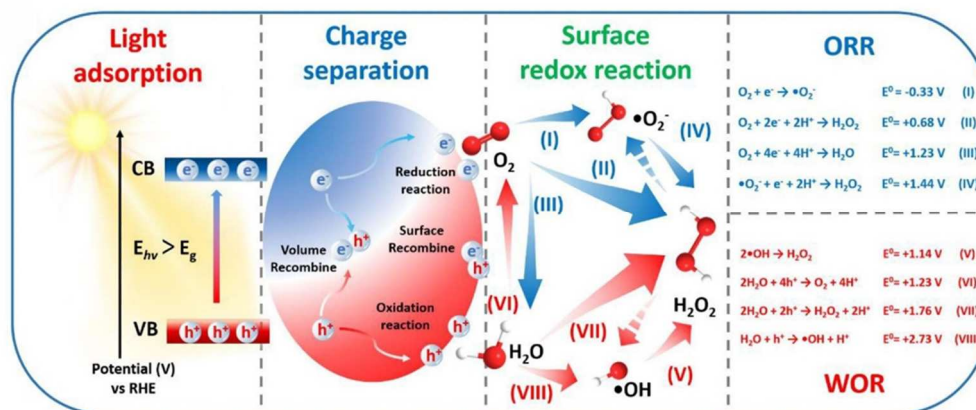


Figura 1.13 - Produzione fotocatalitica di H₂O₂ con un processo basato su semiconduttori [29]

Gli elettroni sono principalmente coinvolti nell'ORR, mentre le buche facilitano la WOR, producendo H₂O₂ attraverso meccanismi distinti, che potrebbero avvenire, in certi casi, simultaneamente. Tuttavia, queste strategie presentano inevitabili inconvenienti. La solubilità di O₂ in fase liquida è bassa, limitando le velocità di reazioni correlate; in secondo luogo, la ricombinazione di elettroni e lacune è veloce, riducendo drasticamente l'efficienza di utilizzo degli elettroni. Inoltre, la termodinamica favorirebbe la via a 4e⁻, portando ad una bassa selettività del processo a 2e⁻ desiderato. È stato necessario progettare in modo avanzato fotocatalizzatori per superare queste carenze. A questo proposito, semiconduttori supramolecolari, COFs (*Covalent Organic Frameworks*) e polimeri coniugati sono stati aggiunti, per le loro proprietà modulabili nelle

condizioni operative, come co-catalizzatori a sostegno di catalizzatori standard (e.g. g-C₃-N₄ e TiO₂) con l'impiego di agenti sacrificali organici che migliorano la separazione di carica, portando però ad una contaminazione dell'H₂O₂ prodotta [30]. I fotocatalizzatori riportati in letteratura soffrono di bassi livelli di attività e/o selettività, che rimane una grande sfida per applicazioni pratiche. Sono in fase di sviluppo studi che propongono una modulazione cooperativa dell'adsorbimento della luce, creando eterostrutture o utilizzando mediatori per facilitare la separazione di carica fotogenerata e migliorando i siti attivi sia per la ORR che per la WOR, attraverso l'ingegnerizzazione della struttura elettronica dei co-catalizzatori per migliorare l'adsorbimento dei gas, modifiche superficiali attraverso la generazione di difetti (vacanze) per migliorare l'utilizzo della luce e la creazione di catalizzatori multifunzionali con effetti sinergici [31].

1.5.4 ORR (Oxygen Reduction Reaction)

La reazione di riduzione dell'ossigeno (ORR), in elettrolita acquoso, è una delle reazioni elettrochimiche maggiormente studiata per le diverse applicazioni. La ORR può procedere attraverso un meccanismo diretto a 4e⁻, con completa scissione del legame O–O e formazione di OH⁻ o H₂O, oppure tramite un meccanismo più lento a 2e⁻, in uno o più stadi, che porta alla formazione di specie perossidiche (HO₂⁻, H₂O₂) [32].

L'ambiente elettrolitico, acido o alcalino, gioca un ruolo cruciale nel definire la cinetica di reazione, con reazioni che procedono più lentamente in ambiente acido rispetto a quelli alcalini. Tuttavia, la riduzione dell'ossigeno può procedere attraverso due percorsi principali indipendentemente dall'elettrolita [33].

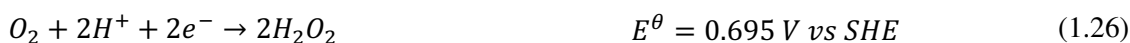
Reazione di riduzione tetraelettronica: risulta nella produzione di acqua in condizioni acide o ioni idrossido in ambiente basico:



Reazione di riduzione bielettronica in ambiente basico (pH = 13): al termine ad una prima riduzione dell'ossigeno, con formazione di anioni idroperossido (HO₂⁻), può seguire un'ulteriore riduzione bielettronica oppure una disproporzione chimica del perossido di idrogeno:



Reazione di riduzione bielettronica in ambiente acido (pH < 11.7): produzione di perossido di idrogeno (H₂O₂):



In generale, la reazione di riduzione dell'ossigeno include i seguenti passaggi: (a) diffusione e adsorbimento delle molecole di O_2 sulla superficie dell'elettrocatalizzatore; (b) trasferimento elettronico verso le molecole di O_2 adsorbite; (c) attivazione del legame O–O, che può portare alla sua scissione oppure alla sua conservazione, a seconda del meccanismo di reazione; (d) desorbimento e rimozione delle specie ossigenate prodotte. Le interazioni e le energie di adsorbimento/desorbimento degli intermedi nei siti attivi sono cruciali per l'attività e la selettività dell'ORR. Pertanto, la comprensione del meccanismo di reazione è importante per la progettazione razionale di catalizzatori con percorsi di reazione ideali e prestazioni catalitiche ottimali. In generale, l'ORR può procedere attraverso un percorso associativo o dissociativo [33].

1.5.4.1 Meccanismo associativo e dissociativo

Nella definizione di meccanismo associativo [34], l'adsorbimento di O_2 e la successiva formazione della specie OOH^* si verificano indipendentemente dal prodotto finale, secondo la seguente equazione in ambiente acido, dove * rappresenta un sito attivo libero sulla superficie del catalizzatore, X^* rappresenta la specie X adsorbita sulla superficie del catalizzatore:



Se la forza di legame dell'intermedio OOH^* sul sito attivo superficiale è mediamente debole, può avvenire un ulteriore trasferimento protonico ed elettronico che porta alla formazione di H_2O_2 attraverso il percorso a $2e^-$:



Invece quando l'intermedio OOH^* è fortemente adsorbito sul sito attivo, il legame O–O dissocia a formare l'intermedio O^* . Di conseguenza, i processi sequenziali a $2e^-$ completano il percorso $4e^-$ ORR ($2e^- + 2e^-$) per generare H_2O :



Nel meccanismo dissociativo [34], una coppia di siti superficiali adiacenti adsorbe fortemente molecole di O_2 , che vengono scomposte in intermedi O^* . Solo gli intermedi O^* e OH^* sono coinvolti in questo meccanismo, senza formazione dell'intermedio OOH^* , e portano alla produzione di H_2O attraverso la via a $4e^-$:



Nel caso di elettroliti alcalini [34], il meccanismo associativo prevede che l' H_2O agisca come donatore di protoni al posto dello ione H_3O^+ . I passaggi della reazione sono i seguenti:



Se l'intermedio OOH^* è debolmente adsorbito sul sito attivo superficiale, può avvenire il desorbimento del perossido:



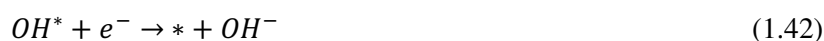
In ambiente alcalino, il prodotto è formalmente HO_2^- , che è la forma deprotonata di H_2O_2 :



Se invece l'intermedio OOH^* è fortemente adsorbito sul sito attivo superficiale, il legame O–O dissocia a formare l'intermedio O^* :



Gli intermedi ossigenati (O^* , OH^*) completano quindi la riduzione ad acqua (percorso complessivo a $4e^-$, ma iniziato come associativo, quindi $2e^- + 2e^-$):



Nel caso di meccanismo dissociativo [34], l'ossigeno si adsorbe su due siti adiacenti e il legame O–O si rompe prima di qualsiasi protonazione. Solo gli intermedi O^* e OH^* sono coinvolti in questo meccanismo, senza la formazione dell'intermedio OOH^* , e portano alla produzione di OH^- attraverso la via a $4e^-$:





Tuttavia, la produzione di H_2O_2 via $2e^-$ -ORR è termodinamicamente sfavorita rispetto alla reazione alla $4e^-$ -ORR. La generazione di H_2O_2 è instabile, portando all'ulteriore riduzione ad H_2O (1.24) o alla decomposizione chimica (disproporzione H_2O_2 , 1.46), favorita da un $\Delta G < 0$:



Il meccanismo effettivo è stato a lungo oggetto di dibattito, aspetto comprensibile considerando l'elevata complessità della reazione, che coinvolge sequenze di passaggi sia elettrochimici che puramente chimici. Un modello che riassume i passaggi ipotizzati è stato proposto da Wroblowa et al. [35] nel 1976 ed è riportato in Figura 1.14:

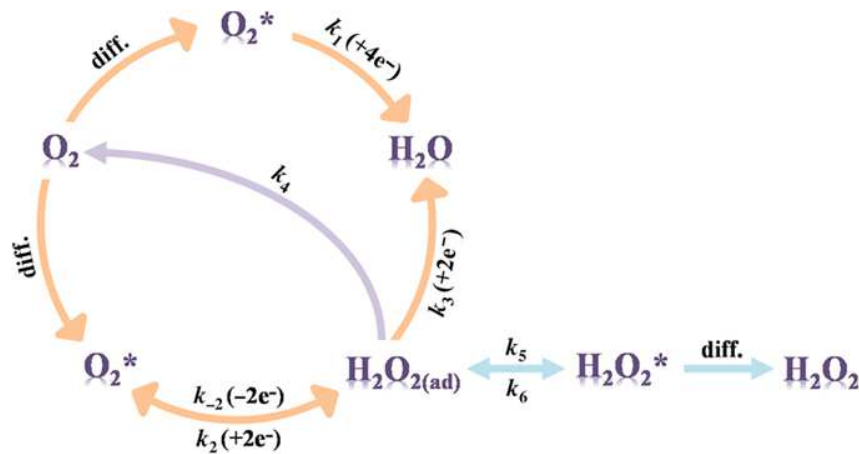


Figura 1.14 – Schema delle possibili reazioni chimiche ed elettrochimiche che possono verificarsi durante la reazione dell'ossigeno

Sebbene tale schema non sia completamente accurato (e.g. l'ipotesi di H_2O_2 adsorbito risulta essere poco coerente con i dati sperimentali disponibili), può fornire un quadro utile dei possibili percorsi di reazione. Il processo ha inizio con l'adsorbimento dell'ossigeno sulla superficie dell'elettrodo, che può avvenire in configurazione *side-on* o *end-on* a seconda dei siti di adsorbimento. Tra i percorsi possibili, si distingue la riduzione diretta a $4e^-$ di O_2 ad H_2O (k_1), l'instaurarsi di un equilibrio redox tra O_2 e l'intermedio H_2O_2 ($k_{\pm 2}$) e la successiva riduzione elettrochimica di H_2O_2 ad H_2O (k_3). Devono inoltre essere considerati i processi di adsorbimento (k_6) e desorbimento (k_5) di H_2O_2 dalla superficie elettrodica. In parallelo alla riduzione elettrochimica, può infine verificarsi anche la decomposizione chimica di H_2O_2 in H_2O e O_2 (k_4) [35].

Questi scenari sono strettamente legati alle modalità di adsorbimento della molecola di ossigeno sulla superficie del catalizzatore. La geometria del sito attivo, la distanza tra gli atomi superficiali e la struttura

elettronica del catalizzatore influenzano la configurazione dell'adsorbimento e, di conseguenza, regolano l'attivazione del legame O–O e il percorso di reazione seguito [36].

L'adsorbimento di O₂ sulla superficie del catalizzatore rappresenta lo stadio limitante dell'ORR e influenza direttamente i percorsi di reazione e i prodotti finale. Infatti, diverse modalità di adsorbimento possono portare a differenti meccanismi di reazione. Attualmente sono state proposte tre configurazioni principali per descrivere l'adsorbimento di O₂ su catalizzatori: il modello di Griffiths (adsorbimento side-on su un solo atomo del sito attivo), il modello di Pauling (adsorbimento end-on su un singolo sito) e il modello di Yeager (modello a ponte, adsorbimento su due atomi adiacenti del sito attivo).

1.6 Meccanismi di adsorbimento

Il meccanismo di adsorbimento di Griffiths [37] si basa sull'interazione tra le bande energetiche a bassa energia dell'elettrocatalizzatore con entrambi gli atomi di ossigeno della molecola di O₂, dovuto a legami deboli e/o interazioni di Van der Waals, permettendo alla molecola di ossigeno di rimanere intatta. Il meccanismo non comporta un indebolimento sostanziale del legame O–O, il che limita la capacità di facilitare le successive fasi di riduzione nell'ORR. Sebbene questa tipologia di meccanismo sia termodinamicamente favorita, non è efficace per catalizzare la reazione di interesse, a causa della mancata attivazione delle molecole di O₂; generalmente, un legame più forte o una dissociazione della molecola di ossigeno sono necessari per avviare i processi di trasferimento elettronico e protonico accoppiato essenziali per l'ORR.

Il modello di Pauling [37] si basa sull'interazione elettrocatalizzatore-O₂ attraverso un singolo atomo di ossigeno. Questa modalità mantiene inalterata la struttura molecolare della molecola di O₂, indebolendo moderatamente il legame O–O, perché non influenzato dalla presenza di siti attivi adiacenti, e facilitando una successiva riduzione. La configurazione, definita end-on, supporta tipicamente il percorso associativo dell'ORR, consentendo la formazione di intermedi come il superossido (O₂⁻) e il radicale idroperossido (HO₂) prima della completa riduzione ad acqua.

Nel processo di Yeager [37], l'interazione di legame creata è più forte rispetto agli altri meccanismi di adsorbimento; la particolare geometria esercita una notevole tensione sul legame O–O, facilitandone la scissione (via dissociativa) o l'attivazione (via associativa). Nella via dissociativa, il legame O–O si rompe immediatamente dopo l'adsorbimento, producendo due atomi di ossigeno adsorbiti sulla superficie dell'elettrocatalizzatore, ognuno dei quali viene ridotto in modo indipendente ad acqua. Il meccanismo di Yeager supporta fortemente la via dissociativa grazie alla sua capacità di destabilizzare e rompere il legame O–O, poiché i siti attivi adiacenti in questi materiali forniscono la configurazione necessaria per l'adsorbimento a ponte e la scissione del legame.

In interazioni di forte chemisorbimento (Yeager), l'asse di legame O–O è tipicamente parallelo alla superficie del metallo, il che può significativamente indebolire il legame desiderato, favorendo il percorso di riduzione a 4e⁻. Nell'altro caso, il modello di Pauling permette l'adsorbimento end-on, quindi l'interazione di un solo

atomo con il sito attivo superficiale, preservando il legame O–O e portando alla formazione di H₂O₂ attraverso il percorso a 2e⁻.

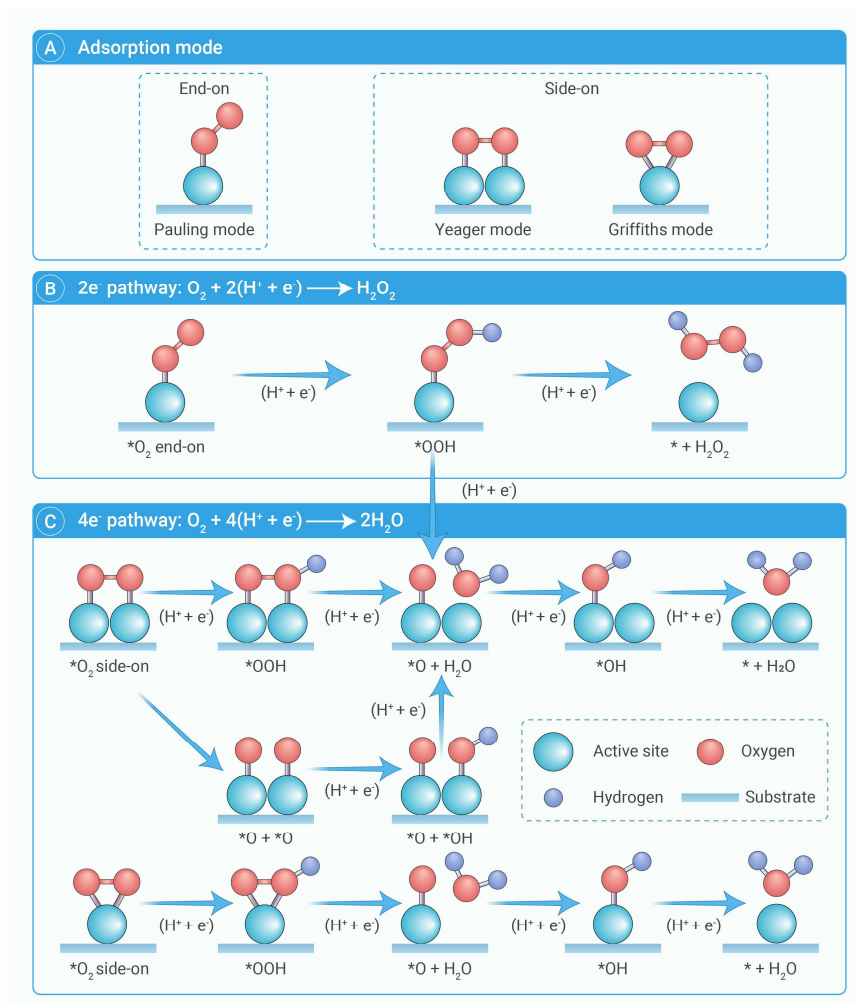


Figura 1.15 - (a) Geometrie di adsorbimento della molecola di O₂ sui siti attivi di un catalizzatore, (b) Percorso bieletronico con formazione di H₂O₂ e (c) percorsi tetraelettronici (4e⁻ e 2+2e⁻) con formazione di H₂O in base alla configurazione dell'adsorbimento [38]

1.7 Reazioni Parassite per ORR

La riduzione elettrochimica dell'ossigeno, principalmente su superfici di Pt, produce non solo le specie tipiche dei percorsi a 2e⁻ e 4e⁻ (rispettivamente H₂O₂ e H₂O) ma anche radicali molto reattivi, in particolare il radicale idrossilico HO[•]. Questo fenomeno è osservato in soluzione acquosa soprattutto a pH neutro e basico e in alcuni solventi aprotici (es. DMF, DCM), mentre non si manifesta quando la riduzione avviene su oro [39]. Viene quindi definita una via ossidativa parassita, che genera specie ossidanti che possono degradare materiali organici e compromettere la stabilità dei catalizzatori utilizzati. Alcuni dei processi parassiti, che avvengono a discapito della formazione di H₂O₂, possono essere la formazione del radicale superossido mediante riduzione monoelettronica (1.47) e conseguente riduzione (trasferimento protonico tra una base debole e un acido AH) ad idroperossile (1.48), meno reattivo di HO[•] ma può condurre ad H₂O₂ tramite reazioni successive; la

riduzione monoelettronica del perossido di idrogeno a radicale idrossido (1.49, reazione parassita cruciale, avviene attraverso un percorso a 3e⁻, proposta come reazione (1.50) a partire da ossigeno molecolare) e reazioni secondarie a catene in soluzione iniziate da specie radicaliche.



A limitare la resa di produzione di acqua ossigenata contribuiscono anche altre reazioni competitive, come la riduzione tetraelettronica dell'ossigeno ad acqua, indesiderata per gli scopi definiti dal progetto di tesi, la disproporzione ad acqua (reazione (1.46)) e l'omolisi (reazione (1.51)), con la produzione di due specie radicaliche:



La notevole reattività dei radicali idrossilici può determinare fenomeni di degradazione nei materiali polimerici, quali il Nafion, impiegati come membrane a scambio ionico o come binder ionomerici [40]. Pertanto, la definizione delle condizioni sperimentali, in particolare pH e potenziale di lavoro, deve mirare a favorire esclusivamente il percorso di riduzione a due elettroni. È altresì essenziale che i catalizzatori dispongano di siti attivi selettivi e di una morfologia adeguata a garantire un efficiente trasporto dei reagenti e la rimozione dei prodotti, prevenendo la riduzione secondaria del perossido di idrogeno.

1.8 Catalizzatori per ORR

1.8.1 Catalizzatori PGM

In generale, la selettività verso il percorso a 2e⁻ richiede un adsorbimento sufficientemente debole, tale da evitare la rottura del legame O–O ma al contempo abbastanza stabile in modo da favorire la formazione dell'intermedio OOH* e il suo successivo desorbimento come H₂O₂. Al contrario, un'interazione più forte tra le specie ossigenate e la superficie catalitica tende a favorire la dissociazione del legame O–O e quindi il percorso a 4e⁻, con la formazione degli intermedi O* e OH* e produzione finale di H₂O. La strategia di progettazione e i principi di ottimizzazione dei catalizzatori per la ORR a 2e⁻ includono: 1) massimizzare l'adsorbimento dell'ossigeno; 2) piccole barriere di energia cinetica, tali da favorire l'attività e, al contempo, sopprimere la dissociazione di OOH*, evitando i percorsi di reazione indesiderati a 4e⁻ ed incrementare la selettività; 3) opportuno equilibrio tra adsorbimento e desorbimento dell'intermedio OOH* [41]. Basandosi

quindi sul principio di Sabatier, è stato realizzato un grafico definito *volcano plot*, che fornisce un'indicazione del catalizzatore ottimale in termini di energia di adsorbimento dell'intermedio chiave.

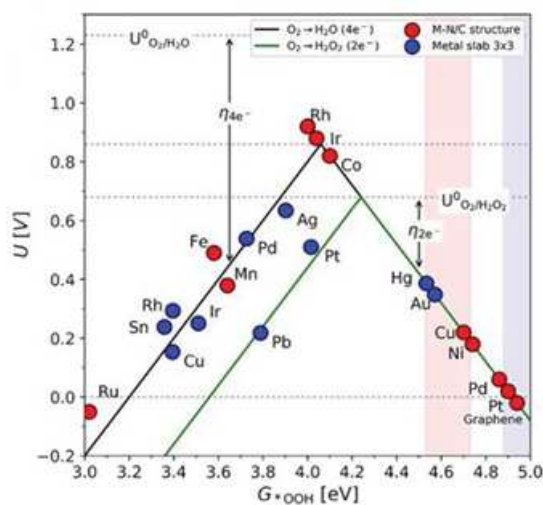


Figura 1.16 – *Volcano plot* delle reazioni di ORR a 2 e⁻ e 4 e⁻ per superfici metalliche modellate come slab periodica con supercella 3x3 (cerchi blu) e corrispettivo SACs (cerchi rossi) [42]

I materiali caratterizzati da energie di legame deboli, collocati sul lato sinistro del diagramma, interagiscono in modo molto forte con l'ossigeno. Questa eccessiva stabilizzazione dell'adsorbato riduce l'attività catalitica, perché ostacola l'evoluzione della reazione. Allo stesso modo, anche i materiali con energie di legame elevate, situati sul lato destro del *volcano plot*, mostrano una bassa attività. In questo caso, l'interazione con l'ossigeno è troppo debole e non consente un'efficace progressione della reazione. Le prestazioni migliori si osservano nei catalizzatori posizionati in prossimità del massimo del *volcano plot*, dove l'interazione con O₂ è sufficientemente forte da attivare la reazione, ma non tale da saturare o avvelenare i siti catalitici. L'energia libera di legame (G_{OOH^*}) influisce enormemente sulla selettività del processo. Per la maggior parte dei catalizzatori è stata osservata una correlazione lineare tra l'energia di legame dell'ossigeno e la barriera energetica associata alla sua dissociazione. Un'interazione più intensa tra reagente e superficie facilita la rottura del legame O–O, favorendo la dissociazione molecolare. Di conseguenza, un'energia di legame intermedia, associata ad un adsorbimento di tipo end-on, risulta ottimale per la formazione di perossido di idrogeno.

Il platino e altri metalli preziosi (Pd, Rh, Ru, Os, Ir), noti come *Platinum Group Materials*, hanno dimostrato di essere i più efficienti catalizzatori per la ORR. In particolare, il Pt è universalmente riconosciuto come il catalizzatore di riferimento per la riduzione completa di ossigeno ad acqua, attraverso il percorso a 4e⁻. L'elevata attività può essere spiegata attraverso il principio di Sabatier, che evidenzia come gli elettrocatalizzatori a base Pt presentano un'energia di legame ottimale con gli intermedi dell'ossigeno (O*, OH*, OOH*), garantendo un adsorbimento efficace e una successiva trasformazione senza bloccare i siti attivi [43]. Inoltre, la peculiare attività del Pt può essere attribuita allo specifico arrangiamento atomico dei siti attivi, alla morfologia strutturale controllabile, che permettono di modularne il comportamento catalitico. A ciò si

aggiungono le sue proprietà elettroniche e l'energia della banda d prossima al livello di Fermi, che favoriscono un'efficiente rottura del legame O–O e migliorano la cinetica di reazione. Anche altri PGMs, come Pd e Ir, mostrano una naturale tendenza verso la riduzione a quattro elettroni, sebbene con differenze cinetiche e di stabilità rispetto al platino. La loro capacità di stabilizzare intermedi in modo sufficientemente forte favorisce la dissociazione del legame O–O e quindi il percorso di riduzione completo. La ORR rimane comunque una reazione cinematicamente lenta a causa del suo complesso percorso multielettronico e dell'elevata energia di attivazione [33]. Ulteriori limitazioni derivano dal trasporto di massa, da energie di adsorbimento non ottimali su molti materiali e dalla necessità di sovratensioni elevate. Di conseguenza, nei dispositivi elettrochimici è spesso richiesto un carico significativo di catalizzatore nel compartimento catodico, con inevitabili implicazioni economiche. Per ridurre il contenuto di metallo nobile mantenendo elevate le prestazioni sono state sviluppate diverse strategie: formazione di leghe Pt-M_x con altri metalli (e.g. Pt-Ni), progettazione di nanostrutture core-shell, controllo dell'orientamento cristallino, dispersione su supporti carboniosi ad alta area superficiale e miglioramento dell'utilizzazione atomica mediante riduzione dimensionale. In particolare, le nanoparticelle di Pt supportate su carbon black (Pt/C, Figura 1.17) rappresentano l'elettrocatalizzatore più comunemente utilizzato grazie all'elevata area superficiale e alla conducibilità elettrica del supporto carbonioso. In tali sistemi, l'adsorbimento di O₂ avviene secondo il meccanismo side-on di Yeager, che risulta termodinamicamente favorito e contribuisce alla formazione di nanoparticelle. In questo processo, il legame O–O viene indebolito dalla presenza dei siti adiacenti, inclusa la presenza di ulteriori molecole di O₂ che vengono successivamente dissociate per formare H₂O nel percorso a 4e⁻.

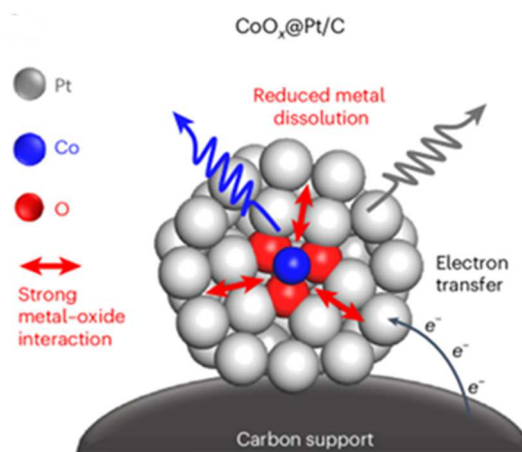


Figura 1.17 – Esempio di design di un nanocatalizzatore CoO_x@Pt supportato su carbonio [44]

Tuttavia, se da una parte la massimizzazione della via di riduzione completa è cruciale nelle celle a combustibile, dall'altro lato, per applicazioni emergenti come la produzione elettrochimica di perossido di idrogeno, è desiderabile promuovere selettivamente il percorso bieletronico. In questo contesto, diventa essenziale modulare la forza di adsorbimento dell'intermedio OOH* in modo tale da impedirne la dissociazione. Un esempio significativo, per quanto riguarda i materiali PGM, è rappresentato dal lavoro di Jirovsky et al. [45] in cui sono state studiate leghe superficiali di Pd-Au su superfici (111). I calcoli computazionali DFT sulle energie di legame di O₂(ads) e OOH(ads) mostrano che un atomo "ospite" di Pt o

Pd in bassa concentrazione, circondato da atomi di Au, si comporta come un centro catalitico isolato che lega l'intermedio prevalentemente attraverso un singolo atomo di ossigeno. In questa configurazione, il legame O–O non viene dissociato, rendendo energeticamente favorevole il rilascio di H₂O₂.

Questo risultato evidenzia un aspetto cruciale: nei sistemi bulk o nanoparticellari, Pt e altri PGMs tendono a favorire la via a 4e⁻, grazie alla capacità di rompere il legame O–O; quando invece gli atomi metallici vengono isolati o inseriti in matrici che ne modificano coordinazione e struttura elettronica, la loro reattività può essere drasticamente alterata, portando ad una selettività nei confronti del processo a 2e⁻. La selettività della ORR non dipende esclusivamente dalla natura del metallo, ma è governata dall'ambiente atomico locale, dalla coordinazione superficiale e dagli effetti indotti dal supporto. Queste considerazioni hanno portato allo sviluppo di sistemi sempre più controllati a livello atomico, nei quali la dispersione del metallo diventa un parametro progettuale fondamentale, che ha portato alla definizione dei catalizzatori a singolo atomo (*Single Atom Catalysts*, SACs).

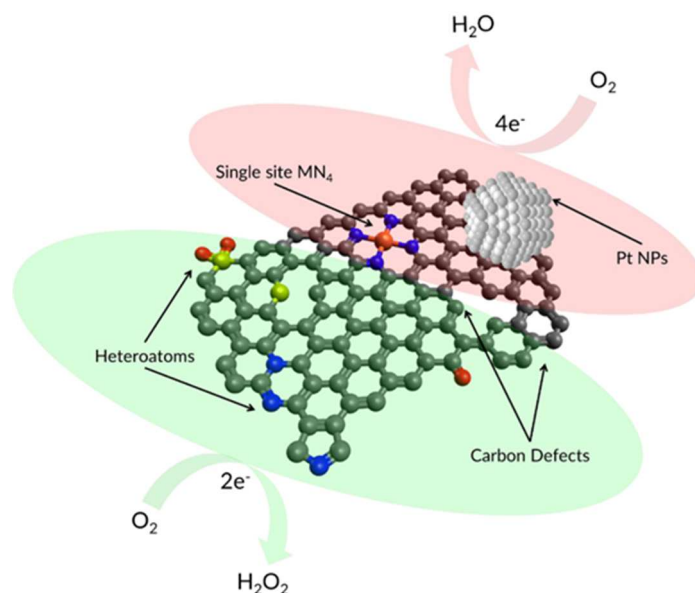


Figura 1.18 – Schema riassuntivo dei catalizzatori carboniosi per ORR – nanoparticelle di Pt privilegiano la via di riduzione completa, la presenza di singoli atomi metallici dispersi in presenza di un ambiente di coordinazione definito porta ad un aumento di selettività nel processo a 2e⁻ [46]

1.8.2 NPs vs SACs

SACs e NPs rappresentano due distinte tecniche di approccio nella catalisi eterogenea, ognuna con caratteristiche peculiari. I SACs sono emersi negli ultimi anni come nuova avanguardia in catalisi, offrendo precisione a livello atomico e massima utilizzazione degli stessi atomi; in contrasto, catalizzatori basati su nanoparticelle traggono vantaggio da protocolli di sintesi e metodi di caratterizzazione consolidati, però sono contraddistinti da un'inferiore efficienza atomica e da una minore uniformità dei siti attivi.

Il concetto di dispersione di atomi metallici su adeguati supporti avvenne formalmente nel 2011 attraverso numerosi studi che avevano lo scopo di progredire dalla catalisi bulk tradizionale, basata su nanoparticelle, ad una nuova frontiera in grado di coniugare elevata efficienza catalitica e un'ottima selettività. I SACs possono offrire fino ad un teorico massimo del 100% di efficienza atomica; infatti, riducendo le dimensioni delle particelle del catalizzatore, la dispersione viene migliorata costantemente sino a raggiungere una distribuzione ottimale con conseguente esposizione di più siti catalitici attivi e aumento significativo delle prestazioni. Questo valore eccede ampiamente quello tipicamente riscontrato nelle nanoparticelle, dove solo gli atomi superficiali sono in grado di partecipare al processo catalitico [47].

Le principali discrepanze tra SACs e NPs risiedono nelle rispettive strutture elettroniche e geometriche: i SACs, isolati su supporti, esibiscono effetti dimensionali e ambienti di coordinazione specifici che influenzano notevolmente il comportamento catalitico, a differenza della controparte basata su nanoparticelle, comportando una differente energia di adsorbimento, barriera di attivazione e percorso di reazione. Quest'ultimo, in particolare, differisce significativamente tra i due approcci, con i SACs che seguono spesso meccanismi di tipo omogeneo con singoli siti ben definiti, prediligendo il meccanismo ORR a $2e^-$ se favorisce l'adsorbimento end-on, mentre le nanoparticelle presentano fenomeni superficiali complessi che coinvolgono più siti adiacenti, risultando generalmente migliori per il meccanismo a $4e^-$ se favorisce l'adsorbimento side-on. Questa differenza influisce sulle modalità di progettazione e sintesi dei catalizzatori e sull'ottimizzazione delle performance [48], [49].

L'efficienza elettrochimica della reazione di riduzione tende a diminuire all'aumentare delle dimensioni delle nanoparticelle (NPs). Le significative variazioni di volume e l'aggregazione delle NPs possono allungare il percorso di diffusione degli ioni e ostacolare il flusso di elettroni, con conseguente riduzione della ORR. Inoltre, la diminuzione del diametro delle particelle metalliche può migliorare le prestazioni catalitiche per diversi motivi. La suddivisione del materiale in NPs rende accessibili molti atomi che si trovavano precedentemente all'interno, esponendoli alla superficie dove avviene la reazione catalitica e al diminuire della dimensione delle NPs, aumenta il rapporto superficie/volume. Peraltro, particelle molto piccole tendono a presentare specie a bassa coordinazione, come bordi, difetti e gradini in elevata densità. Queste caratteristiche sono altamente efficaci nel raggiungere prestazioni catalitiche superiori grazie alla loro elevata energia libera superficiale. La riduzione delle dimensioni migliora le interazioni tra il metallo e il supporto, causando una riorganizzazione della struttura elettronica e un ulteriore miglioramento del processo catalitico; inoltre, tale legame previene il distacco del catalizzatore durante i test di ORR e per lunghi periodi di funzionamento di celle a combustibile [50]. In particolare, le NPs di platino mostrano limitata stabilità a causa dei numerosi meccanismi di degradazione, tra cui la corrosione del supporto di carbonio, la dissoluzione del Pt, il processo di *Ostwald ripening* e l'agglomerazione delle particelle [51].

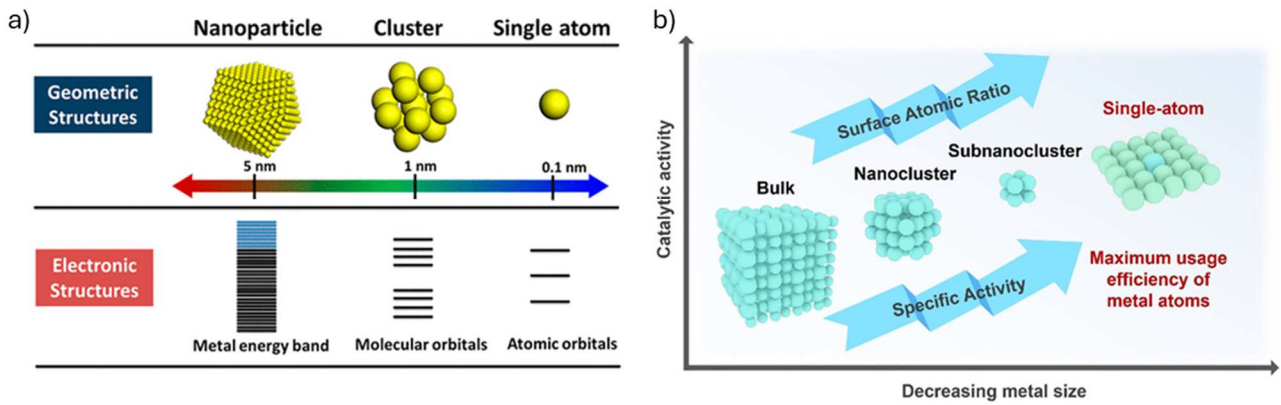


Figura 1.19 – a) – Caratteristiche delle strutture geometriche ed elettroniche di nanoparticelle, cluster e singoli atomi [52]; b) Rapporto tra dimensione delle particelle e attività catalitica per catalizzatori bulk, nanocluster e singoli atomi [53]

1.8.3 Catalizzatori non PGM

Metal-free

Nonostante le ottime prestazioni per la reazione di ORR, l'ingente costo dei catalizzatori PGM, la scarsa disponibilità in quanto *Critical Raw Material* e l'uso di ambienti di reazione poco sostenibili dal punto di vista ambientale hanno limitato il loro utilizzo a livello industriale [54]. Al contrario, i catalizzatori *metal-free* sono diventati oggetto di studio grazie al loro basso costo, ampia varietà di metodi di produzione disponibili, buona stabilità chimica e selettività. Appartenenti a questa categoria, i materiali a base di carbonio, in particolare carboni ad elevata porosità drogati o co-drogati con eteroatomi come azoto, zolfo, fosforo e boro hanno mostrato un'elevata attività elettrocatalitica nella riduzione dell'ossigeno soprattutto in ambiente alcalino, comparabile con i catalizzatori a base Pt [46].

Catalizzatori a base carboniosa e funzionalizzazione con eteroatomi

I materiali carboniosi nella loro forma grezza mostrano un'attività catalitica molto bassa rispetto ai catalizzatori convenzionali a base metallica e una selettività che si attesterebbe tra 2 e 3 e⁻, riflettendo una cattiva selettività, dal momento che sia il processo a 4 che quello a 2 elettroni avvengono in contemporanea. Tuttavia, l'ingegnerizzazione strutturale può portare ad un sensibile miglioramento della risposta ORR. In particolare, la combinazione di grafene e nanotubi di carbonio in un sistema *all-carbon* G-CNT ha mostrato un'elevata corrente di riduzione, con una selettività preferenziale verso il percorso a 4e⁻ (produzione di H₂O) e un'attività comparabile a quella del Pt in ambiente basico, ma con una migliore durabilità. La performance è stata attribuita all'effetto tunnel elettronico e alla presenza di interfacce tra piani grafenici e nanotubi che favoriscono la separazione di carica, grazie alle differenti funzioni lavoro, il trasferimento elettronico e la diffusione dei gas all'interno del network tridimensionale [55].

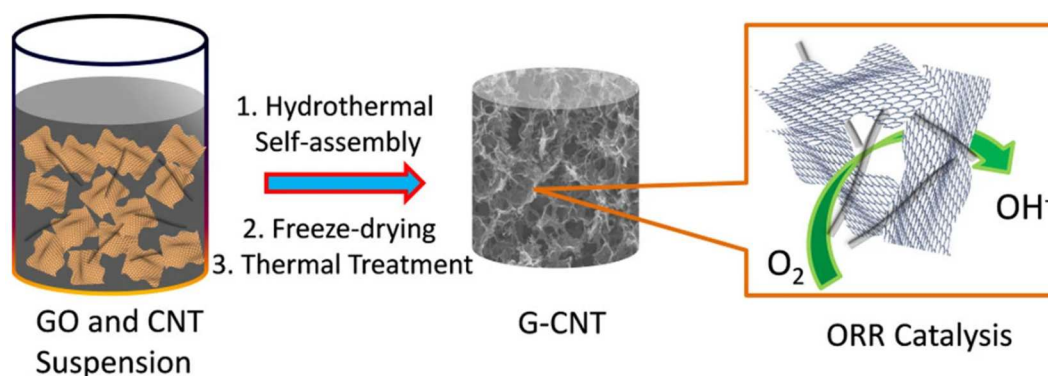


Figura 1.20 - Schema di sintesi del materiale G-CNT [55]

Inoltre, anche la presenza di difetti (Figura 1.21) nei piani grafici, bordi intrinseci (di tipo *armchair* e *zigzag*), discontinuità e porosità possono creare siti attivi rompendo la simmetria π -elettronica del grafene. La rottura della struttura sp^2 porta ad un incremento della cinetica elettrodica sul piano di bordo (*edge-plane*) rispetto al piano di base (*base-plane*), però un numero troppo alto di difetti o buche potrebbe portare ad un'eccessiva resistenza di contatto e ridurre la conduttività della matrice. La regolazione del contenuto di impurezze riveste un ruolo chiave nel regolare la performance del catalizzatore e nel garantire una buona proprietà di conduzione elettrica.

L'esistenza di difetti può alterare la struttura elettronica circostante e l'ambiente di coordinazione, portando alla comparsa di vacanze e siti di coordinazione insaturi. Questi possono fungere da "trappole elettroniche", localizzando densità di carica e favorendo l'ancoraggio e l'attivazione delle molecole reagenti [56].

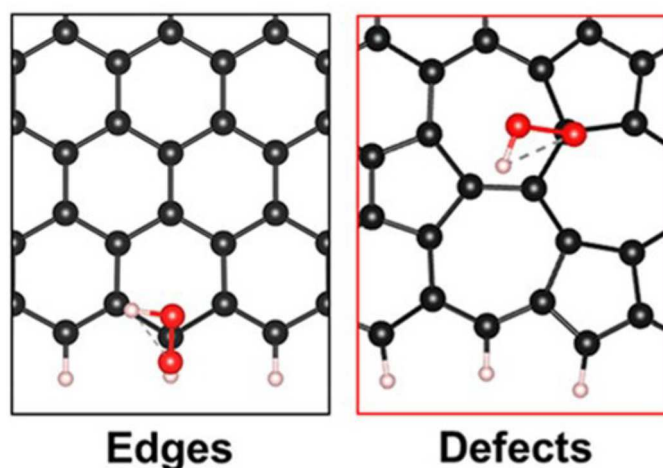


Figura 1.21 – Esempi di difetti presenti nei sistemi carboniosi [46]

Porosità e difetti sono correlati poiché questi ultimi si trovano sul bordo o sul piano grafico, ma in generale devono essere esposti per essere raggiunti dall'ossigeno. Per questo motivo, il controllo della porosità è legato all'attività dei catalizzatori. La sintesi di materiali con dimensione dei pori e area superficiale modulabili può essere ottenuta mediante pirolisi di un precursore carbonioso e l'utilizzo agenti "templanti", in alternativa, le proprietà strutturali possono essere adattate mediante trattamenti termici con diversi gas reattivi.

Generalmente, l'incremento di superficie specifica consente di esporre un maggior numero di siti disponibili alla reazione che conduce ad un'attività (densità di corrente) nettamente superiore. Lo sviluppo della porosità indica un incremento della selettività verso il percorso a $4e^-$, in quanto favorisce sia la diffusione dell'ossigeno sia la successiva conversione di perossidi intermedi (meccanismo 2+2). In particolar modo, i micropori sembrano aumentare fortemente l'area di contatto tra O_2 e superfici attive, estendendo la rete di siti dove gli intermedi, come H_2O_2 , possono terminare la riduzione [57].

Tuttavia, nonostante diversi studi abbiano evidenziato una correlazione tra le proprietà strutturali e le prestazioni catalitiche, non è ancora stato possibile stabilire in modo univoco come la superficie specifica e il volume dei micro- e meso-pori agiscano a livello molecolare nel determinare l'attività e la selettività della reazione. La difficoltà è rappresentata dalla complessità dei materiali, sia in termini morfologici che composizionali, che impedisce di isolare e controllare i singoli contributi e di chiarirne l'impatto su attività e selettività [46].

I materiali carboniosi tal quali presentano bassa densità di centri attivi intrinseci e scarsa capacità di adsorbire O_2 e in peculiari condizioni operative, sebbene chimicamente stabili, potrebbero subire ossidazione / corrosione se non protetti da strutture difettuali ottimizzate. Nondimeno, il principale svantaggio dei catalizzatori a base di composti carboniosi consiste nel fatto che l'interazione con l'intermedio di reazione OOH^* risulta essere intrinsecamente più debole rispetto al correlativo metallico, portando ad attività minori. Per compensare questa limitazione, è possibile ricorrere alla funzionalizzazione della matrice carboniosa con elementi quali N, S, B, P, O nei siti attivi, in modo da migliorarne le prestazioni e da rappresentare valide alternative ai catalizzatori esistenti a base di Pt [58].

Numerosi studi hanno dimostrato che, attraverso strategie sintetiche basate sulla miscelazione di precursori carboniosi e molecole organiche ricche di eteroatomi, è possibile ottenere differenti tipologie di catalizzatori carboniosi, modulandone il rapporto. L'introduzione di eteroatomi, caratterizzati da dimensioni ed elettronegatività diverse da quelle degli atomi di carbonio, altera la matrice carboniosa sia fisicamente che elettrochimicamente, inducendo una significativa modifica nella distribuzione elettronica sia dei dopanti che degli atomi di C adiacenti attraverso la delocalizzazione degli elettroni π .

Tali variazioni si traducono in un aumento dell'area superficiale, un'esposizione massimizzata dei siti attivi e porosità superiore rispetto alle controparti non drogate, con conseguente miglioramento di proprietà quali attività elettrochimica, band gap e densità. Grazie al maggior contributo dei siti attivi dato dall'agente dopante, numerosi catalizzatori recentemente sviluppati con questa tecnica, esibiscono performance simili o, in certi casi, anche superiori rispetto ai catalizzatori Pt/C commerciali, in particolare in ambiente alcalino.

L'azoto è l'elemento più comune utilizzato nei materiali carboniosi come agente dopante, grazie ad una notevole abbondanza nei precursori naturali, tra cui figurano ammidi, aniline, porfirine, composti eterociclici aromatici (1,10-fenantrolina è la più utilizzata), e alle dimensioni sufficientemente ridotte tali da impedire un'eccessiva distorsione della matrice carboniosa. I risultati teorici hanno mostrato che gli atomi di azoto

favoriscono l'adsorbimento sia sull'eteroatomo sia sugli atomi di carbonio vicini, incrementando l'attività catalitica, benché la performance finale risulti fortemente influenzata dalla scelta del precursore. Sebbene sia dimostrato che il contenuto di azoto nel materiale aumenti linearmente con l'attività catalitica, meno chiaro risulta l'influenza dei diversi gruppi funzionali. In genere, le funzionalità contenenti azoto come N piridinico, N-pirrolico/piridone, N-quaternario, N-grafitico e N-ossido hanno dimostrato proprietà di donatori di elettroni che possono migliorare la bagnabilità degli elettrodi e potenziare la conduttività elettrica [59]. L'azoto piridinico è ritenuto attivo nella riduzione a $4e^-$, ma potrebbe contribuire alla prima fase di riduzione bielettronica, mentre il gruppo pirrolico è associato alla promozione del percorso ORR a $2e^-$ [60]. Materiali con strutture porose di grandi dimensioni, come sfere e tubi cavi, hanno mostrato una superiore attività catalitica e durata, potendo così essere impiegati come catalizzatori ORR a pH universale con elevata stabilità in un ampio intervallo, dall'acidità all'alcalinità [61].

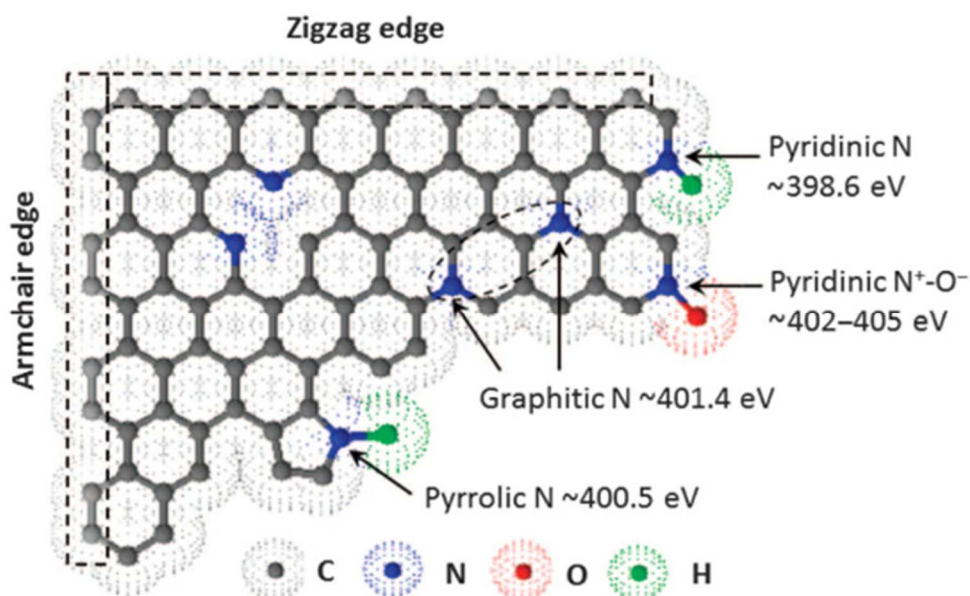


Figura 1.22 – Illustrazione schematica delle principali specie di azoto nei carboni drogati e della corrispondente energia di legame [61]

Altri eteroatomi che hanno trovato applicazione in campo sperimentale sono zolfo, boro e fosforo.

Il doping con zolfo risulta più complesso a causa delle dimensioni più ingombranti e dei differenti comportamenti nei legami chimici dell'atomo S (minore differenza di elettronegatività con C). Tende a produrre variazioni nella *spin density* e nella distribuzione elettronica locale del reticolo carbonioso, creando siti attivi favorevoli per l'adsorbimento e l'attivazione di O₂. L'incorporazione di atomi di B risulta essere una valida alternativa per ridurre la sovratensione mantenendo una buona selettività per H₂O₂. Avendo elettronegatività inferiore rispetto a C, gli atomi creano siti di carica parzialmente positiva nel framework sp², favorendo l'adsorbimento di molecole di ossigeno e dell'intermedio OOH*. Il doping con P introduce un elemento con raggio atomico più grande ma elettronegatività minore rispetto a C, generando difetti e siti *edge* attivi che migliorano la delocalizzazione elettronica e facilitano il percorso ORR [46].

Metal doping – Metalli di transizione

I catalizzatori a singolo atomo basati su metalli di transizione dispersi in una matrice carboniosa dopata N hanno recentemente dimostrato interesse come catalizzatori ORR per via della loro alta utilizzazione atomica e basso costo. L'unicità della struttura elettronica e un ambiente di coordinazione insaturo permette di avere elevata attività che deriva da siti elettronici ottimizzati. I SACs di metallo di transizione possono operare sia nella riduzione parziale di O_2 sia in quella completa, sebbene la chiara identificazione del sito attivo rimanga ancora ignota; si suppone che i centri metallici siano attivi per il percorso a $4e^-$, mentre i difetti di atomi carboniosi nelle vicinanze degli atomi dei metalli di transizione per la via a $2e^-$. La selettività dipende fortemente anche dalla coordinazione locale (tipo e numero di ligandi) e dalla natura dell'atomo metallico. Selezionando metalli di transizione con orbitali 3d non occupati e adattando la loro struttura elettronica è possibile regolare le forze di legame tra i catalizzatori e gli intermedi, modulando attività e selettività. Ad esempio, Fe emerge come il più efficiente per la riduzione ad H_2O , grazie alla bassa energia di adsorbimento dell'intermedio OH^* , mentre Co mostra eccellenti performance nella produzione di H_2O_2 , essendo collocato al vertice del volcano plot (Figura 1.16) del processo a $2e^-$.

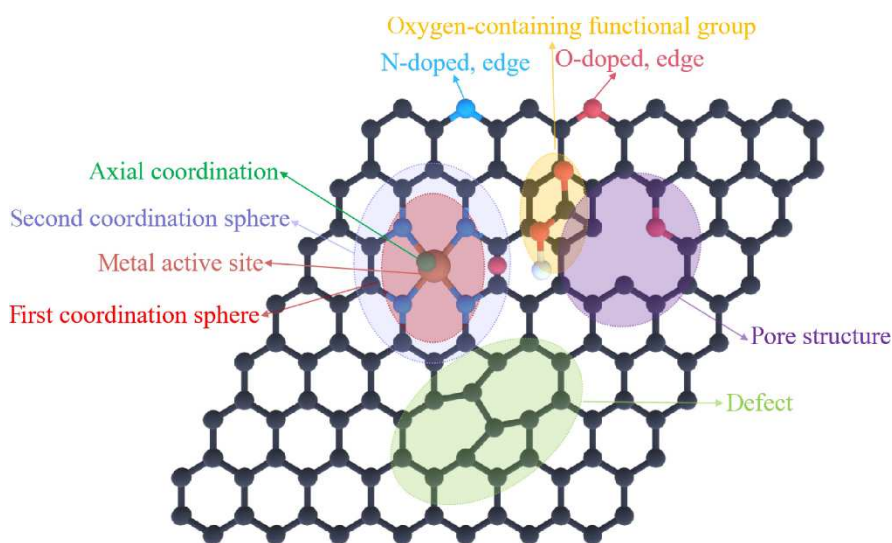


Figura 1.23 – Fattori di regolazione per l'attività e la selettività dei TM-SACs [62]

L'ambiente di coordinazione formato dal centro metallico centrale e dagli eteroatomi adiacenti direttamente connessi, definito prima sfera di coordinazione, è correlato alla struttura elettronica e geometrica del sito attivo; perciò, coordinazioni diverse ($M-N_4$, $M-N_3$, $M-N_2C_2$, ...) presentano differenti energie di adsorbimento degli intermedi e quindi differente attività ORR. Persino la coordinazione assiale del centro metallico può essere utilizzata come strumento per regolare la densità elettronica e le proprietà dei siti attivi tramite la rottura della simmetria $M-N_4$, configurazione più comune che offre un ambiente quasi piano quadrato, aumentando l'attività del catalizzatore. La seconda sfera di coordinazione, che comprende atomi non legati al metallo situati oltre i leganti primari, influenza indirettamente il sito attivo attraverso interazioni non covalenti e interazioni π - π .

nella matrice carboniosa che possono stabilizzare e regolare l'adsorbimento durante l'ORR, con attività e selettività influenzate dalle proprietà del supporto. L'ostacolo principale è la capacità di controllare la coordinazione durante il processo di sintesi, che generalmente non permette di formare un'unica tipologia di sito, in particolare per sintesi basate su pirolisi di precursori metallorganici.

p-block SACs

Negli ultimi anni, beneficiando dell'evoluzione della tecnologia di preparazione di nanomateriali, semi-metalli e metalli del blocco p, quali Sn, Sb e Bi, stanno diventando sempre più rilevanti come elementi per catalizzatori a singoli atomi. In questi materiali, gli orbitali p del centro attivo sono in grado di ibridizzarsi con il supporto così come con le molecole di reagente. Questo processo favorisce la stabilità del catalizzatore e l'attivazione delle molecole di reagente, che quindi conferisce una peculiare performance nella catalisi di piccole molecole.

Gli elementi sono caratterizzati dai loro elettroni di valenza p, essendo la distribuzione elettronica del guscio più esterno ns^2np^x (dove $x=1, 2, 3, 4, 5$) e, se incorporati con un appropriato supporto, l'orbitale p del centro attivo può ibridizzarsi con gli orbitali del supporto per formare una struttura a bande dispersiva, che è caratterizzata da effetti di massa di lieve entità e da proprietà di trasporto elettronico migliorate che facilitano la reazione. Oltretutto, gli orbitali p dell'elemento possono interagire con gli orbitali p delle molecole di reagente (come O_2 , N_2) per generare degli stati ibridi, risultando in un abbassamento dell'orbitale π^* di antilegame delle molecole dei reagenti e trasferimento elettronico dai siti attivi dell'atomo del blocco p alle molecole dei reagenti. Gli atomi, caricati positivamente, possono agire da siti attivi catalitici e facilitare l'adsorbimento sia delle molecole dei reagenti che degli intermedi di reazione. Inoltre, il legame forte tra i siti atomici p-block e le molecole dei reagenti è ottimale per l'attivazione delle molecole stesse [63].

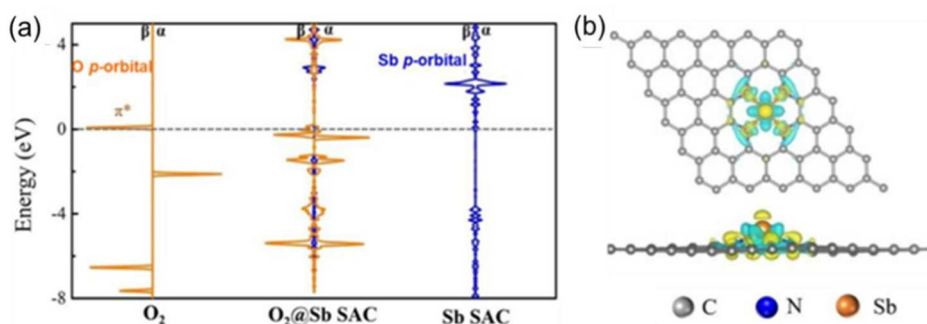


Figura 1.24 - (a) Simulazione DOS per O_2 , Sb SACs e Sb SACs con adsorbimento di O_2 ; (b) Distribuzione differenziale della densità di carica di Sb SACs assorbiti da O_2 ; Azzurro: diminuzione densità elettronica; Giallo: Aumento densità elettronica. Immagini prese da Cinesi info su p-block cat [63]

1.8.4 Metodi di produzione *Single Atom Catalysts*

Metodo con pirolisi

La sintesi pirolitica, utilizzata in questo progetto di tesi, si è affermata come metodo di sintesi *one-pot* per la preparazione di SACs, poiché la deposizione della fase attiva avviene simultaneamente alla sintesi del

supporto. I reagenti sono generalmente precursori misti contenenti il metallo desiderato, agenti dopanti e matrici organiche o frameworks (come MOF o polimeri). Attraverso questo approccio, è possibile raggiungere percentuali elevate di singoli atomi, ma la loro dispersione risulta difficile da controllare soprattutto ad elevate temperature. La scelta dei precursori e dei dopanti risulta cruciale per la stabilizzazione degli atomi isolati; in particolare, l'aggiunta di azoto tende a favorire la formazione di siti $M-N_x$, più stabili rispetto a quelli coordinati esclusivamente dal carbonio e caratterizzati da proprietà elettroniche idonee all'adsorbimento controllato degli intermedi reattivi.

La pirolisi implica la decomposizione termica controllata dei precursori che porta alla volatilizzazione dei componenti non carboniosi, alla dispersione atomica del metallo e alla formazione di una matrice carboniosa che funge non solo da supporto, ma contribuisce a modulare l'ambiente elettronico e sterico dei siti catalitici. Nei SACs, esiste un forte ancoraggio reciproco tra atomi catalitici isolati e supporto, che è vantaggioso per il trasferimento di elettroni e può non solo impedire strutturalmente agli ioni metallici di raggrupparsi in cluster ma anche di facilitare la formazione di forti legami chimici tra metalli e supporto stesso. Nella maggior parte dei casi, grazie alla struttura di coordinazione insatura, l'atomo centrale che fornisce un sito di adsorbimento/desorbimento idoneo per l'intermedio di reazione funge da sito attivo. Talvolta, la riconfigurazione del SAC si verifica durante il processo catalitico, con successiva trasformazione del componente attivo in nanoparticelle/cluster.

La realizzazione dei siti attivi e la carbonizzazione della matrice sono influenzati da parametri quali temperatura, natura dei reagenti, atmosfera di reazione e velocità di riscaldamento, rendendo complessa la riproducibilità delle strutture desiderate [64], [65].

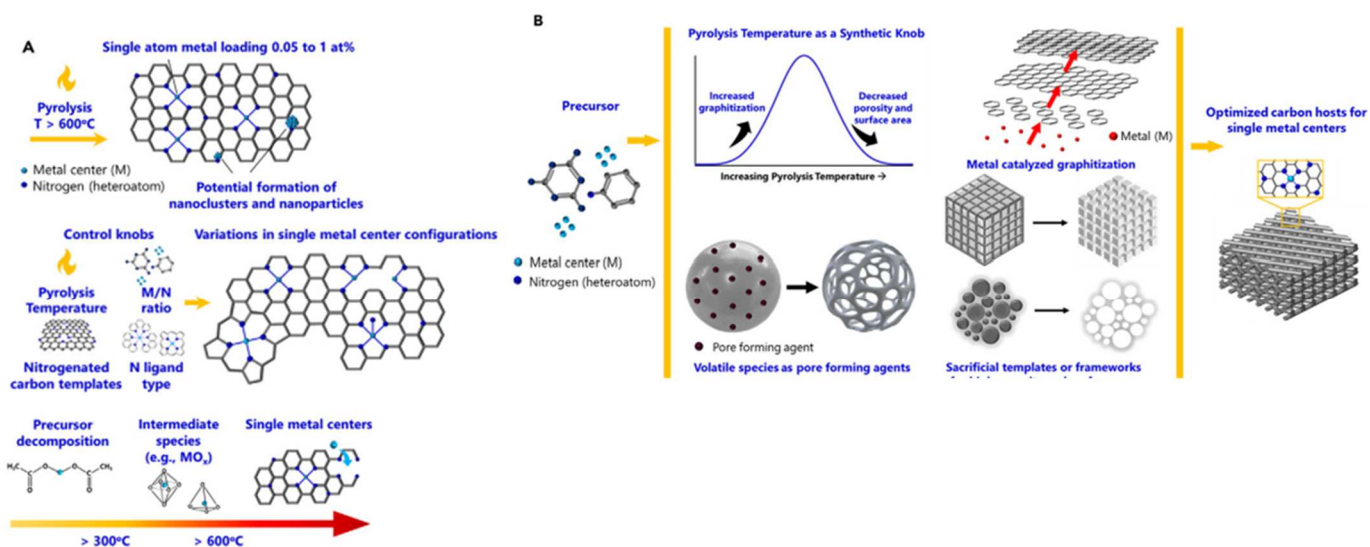


Figura 1.25 – Tendenze e strategie strutturali riguardanti la formazione di a) centri metallici singoli e b) supporti al carbonio per la sintesi pirolitica di SACs [65]

Altre tecniche consolidate per la preparazione di SACs annoverano la deposizione di strati atomici (*Atomic Layer Deposition*, ALD) molto sottili, basata sull'uso sequenziale di un processo in fase gassosa, la deposizione di vapori chimici (*Chemical vapor Deposition*, CVD) che permette di ottenere un deposito su un supporto solido a partire da un precursore gassoso che si decompone sulla superficie del substrato, il metodo *Mass-selected soft-landing* (MSSL), che utilizza la spettrometria di massa per selezionare ioni e depositarli su una superficie con bassa energia cinetica, preservando la loro forma originale e metodologie di *Wet-Chemistry*, nel quale la reazione tra i precursori avviene in fase liquida.

Generalmente, i metodi ALD e MSSL vengono impiegati come metodi di deposizione fisica per produrre atomi singoli con un carico di metallo molto basso (<5%), i catalizzatori sintetizzati con metodologia CVD sono relativi alle molecole volatili ad alte temperature che possono essere catturate dal supporto, mentre i processi *Wet-Chemistry* sono convenienti per la cinetica di reazione controllabile e per regolare le condizioni di reazione per consentire un carico percentuale di metallo maggiore [64].

Bibliografia

- [1] W. C. Schumb e R. L. Wentworth, «Hydrogen Peroxide, Part II». Massachusetts Institute of Technology, 1953.
- [2] W. C. Schumb e R. L. Wentworth, «Hydrogen Peroxide , Part IV». Massachusetts Institute of Technology, 1953.
- [3] M. Abdollahi e A. Hosseini, «Hydrogen Peroxide», in Encyclopedia of Toxicology, Elsevier, 2014, pp. 967–970. doi: 10.1016/B978-0-12-386454-3.00736-3.
- [4] C. E. Housecroft e A. G. Sharpe, Inorganic chemistry, 2. ed., [Nachdr.]. Harlow: Prentice Hall, 2006.
- [5] «Hydrogen Peroxide Market Size & Share Analysis - Growth Trends and Forecast (2026 - 2031)». [Online]. Disponibile su: Source: <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/hydrogen-peroxide-market>
- [6] «Hydrogen Peroxide Market». 2025. doi: <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/hydrogen-peroxide-market-66522823.html>.
- [7] «applications-hydrogen-peroxide-for-the-pulp-and-paper-industry».
- [8] «Bleaching with Hydrogen Peroxide. A review».
- [9] A. More, T. Elder, e Z. Jiang, «A review of lignin hydrogen peroxide oxidation chemistry with emphasis on aromatic aldehydes and acids», *Holzforschung*, vol. 75, fasc. 9, pp. 806–823, set. 2021, doi: 10.1515/hf-2020-0165.
- [10] J. Ruwoldt, R. Skunde, M. Tanase-Opedal, e K. Syverud, «Carboxylation of lignin by oxidation with hydrogen peroxide and its use as emulsion stabilizer», *Ind. Crops Prod.*, vol. 223, p. 120019, gen. 2025, doi: 10.1016/j.indcrop.2024.120019.
- [11] S. P. Teong, X. Li, e Y. Zhang, «Hydrogen peroxide as an oxidant in biomass-to-chemical processes of industrial interest», *Green Chem.*, vol. 21, fasc. 21, pp. 5753–5780, 2019, doi: 10.1039/C9GC02445J.
- [12] K. J. S. Silva e L. P. Sabogal-Paz, «A 10-year critical review on hydrogen peroxide as a disinfectant: could it be an alternative for household water treatment?», *Water Supply*, vol. 22, fasc. 12, pp. 8527–8539, dic. 2022, doi: 10.2166/ws.2022.384.
- [13] A. M. Abdelshafy, H. Neetoo, e F. Al-Asmari, «Antimicrobial Activity of Hydrogen Peroxide for Application in Food Safety and COVID-19 Mitigation: An Updated Review», *J. Food Prot.*, vol. 87, fasc. 7, p. 100306, lug. 2024, doi: 10.1016/j.jfp.2024.100306.
- [14] G. McDonnell, «The Use of Hydrogen Peroxide for Disinfection and Sterilization Applications», 2014, doi: <https://doi.org/10.1002/9780470682531.pat0885>.
- [15] A. Ayub, Y. K. Cheong, J. C. Castro, O. Cumberlege, e A. Chrysanthou, «Use of Hydrogen Peroxide Vapour for Microbiological Disinfection in Hospital Environments: A Review», *Bioengineering*, vol. 11, fasc. 3, p. 205, feb. 2024, doi: 10.3390/bioengineering11030205.

- [16] M. Collivignarelli, R. Pedrazzani, S. Sorlini, A. Abbà, e G. Bertanza, «H₂O₂ Based Oxidation Processes for the Treatment of Real High Strength Aqueous Wastes», *Sustainability*, vol. 9, fasc. 2, p. 244, feb. 2017, doi: 10.3390/su9020244.
- [17] J. S. Adeyinka e A. Rim-Rukeh, «Effect of Hydrogen Peroxide on Industrial Waste Water Effluents: A Case Study of Warri Refining and Petrochemical Industry».
- [18] C. W. Jones, *Applications of Hydrogen Peroxide and Derivatives*, vol. 2. Royal Society of Chemistry, 1999.
- [19] G. Goor, J. Glenneberg, S. Jacobi, J. Dadabhoy, e Candido E., «Hydrogen Peroxide», vol. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, pp. 1–40, 2019.
- [20] «Introduction to the Preparation and Properties of Hydrogen Peroxide».
- [21] M. E. Bretschger e E. Shanley, «Fiftieth Anniversary: A History of the Hydrogen Peroxide Industry», *J. Electrochem. Soc.*, vol. 99, fasc. 11, p. 311C, 1952, doi: 10.1149/1.2779623.
- [22] J. M. Campos-Martin, G. Blanco-Brieva, e J. L. G. Fierro, «Hydrogen Peroxide Synthesis: An Outlook beyond the Anthraquinone Process», *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 45, fasc. 42, pp. 6962–6984, ott. 2006, doi: 10.1002/anie.200503779.
- [23] H. Li, B. Zheng, Z. Pan, B. Zong, e M. Qiao, «Advances in the slurry reactor technology of the anthraquinone process for H₂O₂ production», *Front. Chem. Sci. Eng.*, vol. 12, fasc. 1, pp. 124–131, mar. 2018, doi: 10.1007/s11705-017-1676-5.
- [24] G. Gao, Y. Tian, X. Gong, Z. Pan, K. Yang, e B. Zong, «Advances in the production technology of hydrogen peroxide», *Chin. J. Catal.*, vol. 41, fasc. 7, pp. 1039–1047, lug. 2020, doi: 10.1016/S1872-2067(20)63562-8.
- [25] G. Centi, S. Perathoner, e S. Abate, «Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide: Recent Advances», in *Modern Heterogeneous Oxidation Catalysis*, 1a ed., N. Mizuno, A. c. di, Wiley, 2009, pp. 253–287. doi: 10.1002/9783527627547.ch8.
- [26] R. Gopal, «Electrochemical synthesis of Hydrogen Peroxide», 6,712,949
- [27] X. Shi et al., «Understanding activity trends in electrochemical water oxidation to form hydrogen peroxide», *Nat. Commun.*, vol. 8, fasc. 1, p. 701, set. 2017, doi: 10.1038/s41467-017-00585-6.
- [28] J. Li et al., «Microstructural origin of selective water oxidation to hydrogen peroxide at low overpotentials: a study on Mn-alloyed TiO₂», *J. Mater. Chem. A*, vol. 9, fasc. 34, pp. 18498–18505, 2021, doi: 10.1039/D1TA05451A.
- [29] Y. Wang et al., «Photocatalytic synthesis of hydrogen peroxide: recent advances, challenges, and future perspectives», *Nanoscale*, vol. 17, fasc. 30, pp. 17443–17479, 2025, doi: 10.1039/D5NR02034D.
- [30] Y. Guo, X. Tong, e N. Yang, «Photocatalytic and Electrocatalytic Generation of Hydrogen Peroxide: Principles, Catalyst Design and Performance», *Nano-Micro Lett.*, vol. 15, fasc. 1, p. 77, dic. 2023, doi: 10.1007/s40820-023-01052-2.
- [31] S. Wu e X. Quan, «Design Principles and Strategies of Photocatalytic H₂ O₂ Production from O₂ Reduction», *ACS EST Eng.*, vol. 2, fasc. 6, pp. 1068–1079, giu. 2022, doi: 10.1021/acsestengg.1c00456.

- [32] M. Shao, Q. Chang, J.-P. Dodelet, e R. Chenitz, «Recent Advances in Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction», *Chem. Rev.*, vol. 116, fasc. 6, pp. 3594–3657, mar. 2016, doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00462.
- [33] Y. Li, Q. Li, H. Wang, L. Zhang, D. P. Wilkinson, e J. Zhang, «Recent Progresses in Oxygen Reduction Reaction Electrocatalysts for Electrochemical Energy Applications», *Electrochem. Energy Rev.*, vol. 2, fasc. 4, pp. 518–538, dic. 2019, doi: 10.1007/s41918-019-00052-4.
- [34] J. S. Lim, Y. J. Sa, e S. H. Joo, «Catalyst design, measurement guidelines, and device integration for H₂O₂ electrosynthesis from oxygen reduction», *Cell Rep. Phys. Sci.*, vol. 3, fasc. 8, p. 100987, ago. 2022, doi: 10.1016/j.xcrp.2022.100987.
- [35] H. S. Wroblowa, Yen-Chi-Pan, e G. Razumney, «Electroreduction of oxygen», 1976, doi: [https://doi.org/10.1016/s0022-0728\(76\)80250-1](https://doi.org/10.1016/s0022-0728(76)80250-1).
- [36] X. Yang, Y. Zeng, W. Alnoush, Y. Hou, D. Higgins, e G. Wu, «Tuning Two-Electron Oxygen-Reduction Pathways for H₂ O₂ Electrosynthesis via Engineering Atomically Dispersed Single Metal Site Catalysts», *Adv. Mater.*, vol. 34, fasc. 23, p. 2107954, giu. 2022, doi: 10.1002/adma.202107954.
- [37] A. Tricase et al., «Bio- and Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction in Neutral Media: From Mechanisms to Practical Applications», *J. Power Sources*, vol. 646, p. 237267, ago. 2025, doi: 10.1016/j.jpowsour.2025.237267.
- [38] X. Gao et al., «Strategies for enhancing catalytic performance of single-atom catalysts in 2e⁻ oxygen reduction reaction: A review», *Innov. Mater.*, vol. 3, fasc. 3, p. 100141, 2025, doi: 10.59717/j.xinnmater.2025.100141.
- [39] J.-M. Noël, A. Latus, C. Lagrost, E. Volanschi, e P. Hapiot, «Evidence for OH Radical Production during Electrocatalysis of Oxygen Reduction on Pt Surfaces: Consequences and Application», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, fasc. 5, pp. 2835–2841, feb. 2012, doi: 10.1021/ja211663t.
- [40] P. C. Okonkwo, I. Ben Belgacem, W. Emori, e P. C. Uzoma, «Nafion degradation mechanisms in proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) system: A review», *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 46, fasc. 55, pp. 27956–27973, ago. 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.06.032.
- [41] M. Mazzucato, A. Facchin, M. Parnigotto, e C. Durante, «New and Revised Aspects of the Electrochemical Synthesis of Hydrogen Peroxide: From Model Electrocatalytic Systems to Scalable Materials», *ACS Catal.*, vol. 14, fasc. 9, pp. 6369–6403, mag. 2024, doi: 10.1021/acscatal.4c01011.
- [42] Y. Wang, G. I. N. Waterhouse, L. Shang, e T. Zhang, «Electrocatalytic Oxygen Reduction to Hydrogen Peroxide: From Homogeneous to Heterogeneous Electrocatalysis», *Adv. Energy Mater.*, vol. 11, fasc. 15, p. 2003323, apr. 2021, doi: 10.1002/aenm.202003323.
- [43] N. Bhuvanendran et al., «Recent progress in Pt-based electrocatalysts: A comprehensive review of supported and support-free systems for oxygen reduction», *Coord. Chem. Rev.*, vol. 521, p. 216191, dic. 2024, doi: 10.1016/j.ccr.2024.216191.
- [44] B. Peng et al., «Embedded oxide clusters stabilize sub-2 nm Pt nanoparticles for highly durable fuel cells», *Nat. Catal.*, vol. 7, fasc. 7, pp. 818–828, lug. 2024, doi: 10.1038/s41929-024-01180-x.

- [45] J. S. Jirkovský, I. Panas, E. Ahlberg, M. Halasa, S. Romani, e D. J. Schiffrin, «Single Atom Hot-Spots at Au–Pd Nanoalloys for Electrocatalytic H₂ O₂ Production», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, fasc. 48, pp. 19432–19441, dic. 2011, doi: 10.1021/ja206477z.
- [46] M. Mazzucato, «M-N-C electrocatalysts supported on engineered carbon materials for the reduction of Oxygen», PhD Thesis, Padova, 2023.
- [47] H. Jeong, S. Shin, e H. Lee, «Heterogeneous Atomic Catalysts Overcoming the Limitations of Single-Atom Catalysts», *ACS Nano*, vol. 14, fasc. 11, pp. 14355–14374, nov. 2020, doi: 10.1021/acsnano.0c06610.
- [48] H. Ou, D. Wang, e Y. Li, «How to select effective electrocatalysts: Nano or single atom?», *Nano Sel.*, vol. 2, fasc. 3, pp. 492–511, mar. 2021, doi: 10.1002/nano.202000239.
- [49] A. Yu e Y. Yang, «Atomically Dispersed Metal Catalysts for Oxygen Reduction Reaction: Two-Electron vs. Four-Electron Pathways», *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 64, fasc. 16, p. e202424161, apr. 2025, doi: 10.1002/anie.202424161.
- [50] M. S. Moghaddam, M. S. Kafshgari, A. Bahari, L. A. Kafshgari, e A. Jafari, «Types, properties, and applications of non-precious oxygen reduction reaction electrocatalyst: A review», *J. Energy Chem.*, vol. 107, pp. 305–344, ago. 2025, doi: 10.1016/j.jechem.2025.03.045.
- [51] J. C. Meier et al., «Design criteria for stable Pt/C fuel cell catalysts», *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 5, pp. 44–67, gen. 2014, doi: 10.3762/bjnano.5.5.
- [52] Y. Song, L. Zou, C. Wei, Y. Zhou, e Y. Hu, «Single-atom electrocatalysts for lithium–sulfur chemistry: Design principle, mechanism, and outlook», *Carbon Energy*, vol. 5, fasc. 4, p. e286, apr. 2023, doi: 10.1002/cey2.286.
- [53] Y. Yang et al., «Preparation of Fe, Co, Ni-based single atom catalysts and the progress of their application in electrocatalysis», *Microstructures*, vol. 5, fasc. 1, gen. 2025, doi: 10.20517/microstructures.2024.65.
- [54] J. Zhang, H. Zhang, M. Cheng, e Q. Lu, «Tailoring the Electrochemical Production of H₂ O₂ : Strategies for the Rational Design of High-Performance Electrocatalysts», *Small*, vol. 16, fasc. 15, p. 1902845, apr. 2020, doi: 10.1002/smll.201902845.
- [55] W. Wei et al., «Unusual High Oxygen Reduction Performance in All-Carbon Electrocatalysts», *Sci. Rep.*, vol. 4, fasc. 1, p. 6289, set. 2014, doi: 10.1038/srep06289.
- [56] J. Guo et al., «Emerging Carbon-Based Catalysts for the Oxygen Reduction Reaction: Insights into Mechanisms and Applications», *Inorganics*, vol. 12, fasc. 12, p. 303, nov. 2024, doi: 10.3390/inorganics12120303.
- [57] L. Bouleau et al., «Best practices for ORR performance evaluation of metal-free porous carbon electrocatalysts», *Carbon*, vol. 189, pp. 349–361, apr. 2022, doi: 10.1016/j.carbon.2021.12.078.
- [58] S. Macchi et al., «Recent Advancements in the Synthesis and Application of Carbon-Based Catalysts in the ORR», *Electrochem*, vol. 3, fasc. 1, pp. 1–27, dic. 2021, doi: 10.3390/electrochem3010001.

- [59]X. Feng et al., «Untangling the respective effects of heteroatom-doped carbon materials in batteries, supercapacitors and the ORR to design high performance materials», *Energy Environ. Sci.*, vol. 14, fasc. 4, pp. 2036–2089, 2021, doi: 10.1039/D1EE00166C.
- [60]D. Iglesias et al., «N-Doped Graphitized Carbon Nanohorns as a Forefront Electrocatalyst in Highly Selective O₂ Reduction to H₂O₂», *Chem*, vol. 4, fasc. 1, pp. 106–123, gen. 2018, doi: 10.1016/j.chempr.2017.10.013.
- [61]R. Ma et al., «A review of oxygen reduction mechanisms for metal-free carbon-based electrocatalysts», *Npj Comput. Mater.*, vol. 5, fasc. 1, p. 78, lug. 2019, doi: 10.1038/s41524-019-0210-3.
- [62]Y. Cheng et al., «Design strategies towards transition metal single atom catalysts for the oxygen reduction reaction – A review», *Nano Res. Energy*, vol. 2, p. e9120082, dic. 2023, doi: 10.26599/NRE.2023.9120082.
- [63]L. Wang, L. Wang, L. Zhang, H. Liu, e J. Yang, «Perspective of p-block single-atom catalysts for electrocatalysis», *Trends Chem.*, vol. 4, fasc. 12, pp. 1135–1148, dic. 2022, doi: 10.1016/j.trechm.2022.09.010.
- [64]E. Pérez-Mayoral, I. Matos, M. Bernardo, M. Ventura, e I. M. Fonseca, «Carbon-Based Materials for the Development of Highly Dispersed Metal Catalysts: Towards Highly Performant Catalysts for Fine Chemical Synthesis», *Catalysts*, vol. 10, fasc. 12, p. 1407, dic. 2020, doi: 10.3390/catal10121407.
- [65]N. Ohri, Y. Hua, R. Baidoun, e D. Kim, «Pyrolytic synthesis of carbon-supported single-atom catalysts», *Chem Catal.*, vol. 3, fasc. 12, p. 100837, dic. 2023, doi: 10.1016/j.checat.2023.100837.

CAPITOLO 2: TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE FISICO-CHIMICHE

I metodi di caratterizzazione impiegati in questo lavoro sono presentati in dettaglio in questo capitolo. Ogni tecnica è introdotta attraverso una panoramica dei principi teorici su cui basa e una descrizione delle procedure sperimentali adottate.

2.1 Analisi elementare

L'analisi elementare consiste nella determinazione qualitativa e quantitativa degli elementi costituenti un dato materiale, generalmente espressa in termini di percentuale di massa. Tra le metodologie più diffuse per l'analisi elementare dei composti carboniosi rientra la combustione catalitica con V_2O_5 , finalizzata alla determinazione della loro composizione atomica. Il campione in esame viene introdotto in un reattore contenente una colonna di ossidi di rame (CuO/Cu), attraverso la quale viene fatto fluire un flusso di O_2 mentre la temperatura viene incrementata fino a circa $950^\circ C$ per garantire una completa ossidazione. Questo processo porta alla formazione di H_2O , CO_2 , NO_x e SO_x , successivamente separati mediante una cromatografia ad esclusione molecolare. Il rilevamento dei prodotti può avvenire tramite un ponte di Wheatstone oppure spettrometria di massa. Tale tecnica consente la determinazione del contenuto di carbonio, idrogeno, azoto e zolfo (analisi CHNS) nel supporto carbonioso, rappresentando un semplice e veloce metodo preliminare per la valutazione dell'entità del doping nel materiale [1].

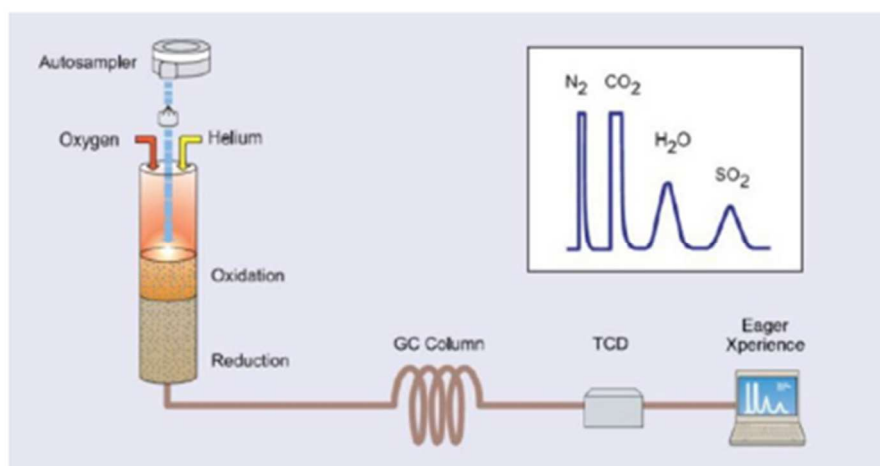


Figura 2.1 – Schema della strumentazione utilizzata per l'analisi elementare [2]

2.1.1. Procedura sperimentale analisi elementare

L'analisi elementare è stata condotta mediante lo strumento Vario MicroCube, dotato di un detector TCD che fornisce la quantificazione degli elementi target attraverso la misura della variazione di conducibilità termica dei gas rispetto ad un gas di riferimento. Per ciascuna analisi vengono impiegati generalmente da 1 a 9 mg di solido, sottoposto a combustione controllata a temperature inferiori a $1800^\circ C$. Lo strumento presenta un limite

minimo pari a 0,03 mg di ciascun elemento per la rilevazione; pertanto, nel caso di un campione di massa pari a 2 mg, il limite di rilevazione corrisponde ad una concentrazione dell'1,5% in peso [2].

2.2 XRD

La diffrazione dei raggi X (*X-Ray Diffraction*, XRD) è una tecnica analitica utilizzata per indagare la struttura cristallina dei materiali. Sfrutta il fenomeno di diffrazione dei raggi X da parte di un reticolo cristallino, permettendo di ottenere informazioni sull'identificazione di fasi cristalline e sul grado di cristallinità di un campione, oltre alla distanza tra i piani atomici e alla disposizione degli atomi nel cristallo. La diffusione elastica dei raggi X avviene quando un fascio di radiazione monocromatica interagisce con gli elettroni dei piani reticolari, producendo onde secondarie che si sovrappongono e interferiscono tra loro; a specifiche angolazioni questa interferenza è costruttiva, generando picchi di intensità variabile nel pattern di diffrazione raccolto dallo strumento. L'aspetto fisico alla base della teoria risiede nelle dimensioni comparabili tra la lunghezza d'onda dei raggi X ($\lambda = 0,1 - 0,2$ nm) e gli spazi interplanari tipici dei reticoli cristallini. Quando λ è della stessa scala degli spazi atomici, l'onda elettromagnetica è in grado di interagire con l'ordine a lungo raggio del cristallo, generando una serie di picchi caratteristici del campione.

Il principio fondamentale che governa la diffrazione nei materiali cristallini è la legge di Bragg (Figura 2.2a, eq. 2.1), che definisce come le onde X siano riflesse da piani paralleli di atomi all'interno di un cristallo. La condizione di interferenza costruttiva si realizza esclusivamente quando viene soddisfatta la legge di Bragg, secondo cui la differenza di cammino ottico tra le onde riflesse da piani successivi corrisponde ad un multiplo intero della lunghezza d'onda [3]:

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (2.1)$$

dove d_{hkl} è la distanza interplanare della famiglia di piani identificata dagli indici di Miller hkl , θ è l'angolo di Bragg, ossia l'angolo misurato tra la radiazione incidente e il piano cristallino, n è un numero intero positivo ($n \leq \frac{2d}{\lambda}$) e λ è la lunghezza d'onda della radiazione X.

La legge di Bragg definisce la relazione geometria che la diffusione deve rispettare affinché si verifichi il fenomeno della diffrazione. Considerando una radiazione X incidente su una famiglia di piani cristallini, le onde diffuse dai piani successivi danno luogo ad un massimo di intensità solo se la differenza di cammino ottico tra di esse è pari ad un multiplo intero di lunghezze d'onda. Tale condizione consente di determinare gli angoli di diffusione per i quali si osserva interferenza costruttiva e, quindi, i picchi di diffrazione.

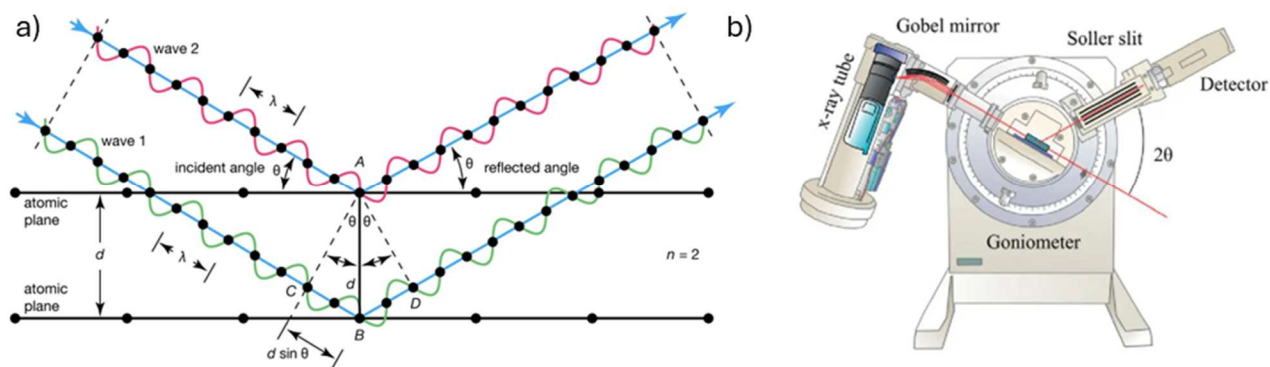


Figura 2.2 – (a) Schema di diffrazione dei raggi X – legge di Bragg [3]; (b) Schema illustrativo dello strumento XRD con geometria Bragg-Brentano, dove per convenzione l'angolo 2θ rappresenta quello compreso tra le direzioni del fascio incidente e uscente [4]

In un tipico esperimento XRD in geometria Bragg-Brentano (Figura 2.2b), la sorgente di raggi X genera un fascio monocromatico diretto verso il campione. Con il campione in posizione fissa, i bracci di sorgente e rivelatore ruotano rilevando l'intensità dei raggi X diffratti a differenti valori di 2θ . Il risultato sperimentale è uno spettro di intensità in funzione di 2θ (diffrattogramma), in cui ogni picco corrisponde ad un insieme di piani reticolari con un preciso valore di d .

2.2.1. Procedura sperimentale XRD

Le misure XRD sono state eseguite utilizzando in diffrattometro Bruker AXS D8 ADVANCE Plus con tubo a raggi X con anodo in Cu ($\lambda_{K\alpha 1} = 1.5406 \text{ \AA}$, 40 kV, 40 mA). I pattern di diffrazione sono stati raccolti nell'intervallo 2θ $20^\circ - 80^\circ$, con passo virtuale 2θ di $0,025^\circ$ e 0.8 s per passo.

2.3 Raman

La spettroscopia Raman è una tecnica spettroscopica di scattering che consente di studiare le proprietà delle molecole e permette di ottenere informazioni relative alla struttura e alla composizione del campione, poiché lo spettro Raman presenta picchi a frequenze caratteristiche dei modi vibrazionali delle molecole in esame. Affinché una vibrazione molecolare sia Raman-attiva, è necessario che durante la vibrazione si verifichi una variazione della polarizzabilità della molecola, ovvero una distorsione della sua nuvola elettronica.

Il principio fisico alla base di questa tecnica è la diffusione anelastica della radiazione elettromagnetica. Quando un fascio di luce monocromatica proveniente da un laser (frequenza ν_L) interagisce con le molecole del campione, la maggior parte della radiazione viene diffusa elasticamente (diffusione Rayleigh), mentre una piccola frazione subisce una variazione di frequenza della radiazione emessa, dando luogo all'effetto Raman. Tale variazione energetica dei fotoni diffusi, direttamente correlata alla struttura chimica delle molecole, si verifica poiché la lunghezza d'onda della sorgente laser non coincide con quelle assorbite dall'analita. Quindi, la transizione elettronica coinvolta avviene attraverso uno stato virtuale non quantizzato, situato tra lo stato fondamentale e uno stato elettronico eccitato, con energia $E = h\nu$ pari a quella del fotone incidente.

La radiazione diffusa dallo stato virtuale può essere classificata in tre contributi principali:

- Rayleigh, caratterizzata dalla stessa energia della e dalla stessa λ della radiazione incidente; è il contributo più intenso ma non fornisce informazioni strutturali e viene rimossa mediante un apposito filtro;
- Stokes, in cui la radiazione diffusa ha energia minore (λ superiori) rispetto a quella incidente, poiché parte dell'energia del fotone è utilizzata per promuovere una transizione ad un livello vibrazionale superiore;
- Anti-Stokes, in cui la radiazione diffusa ha energia maggiore (λ minori), poiché il fotone riceve energia dalla molecola che si trova inizialmente in uno stato vibrazionale eccitato. Risulta meno intensa e troppo debole per essere rivelata, mentre le righe Stokes sono più intense e rappresentano la principale fonte di informazione analitica.

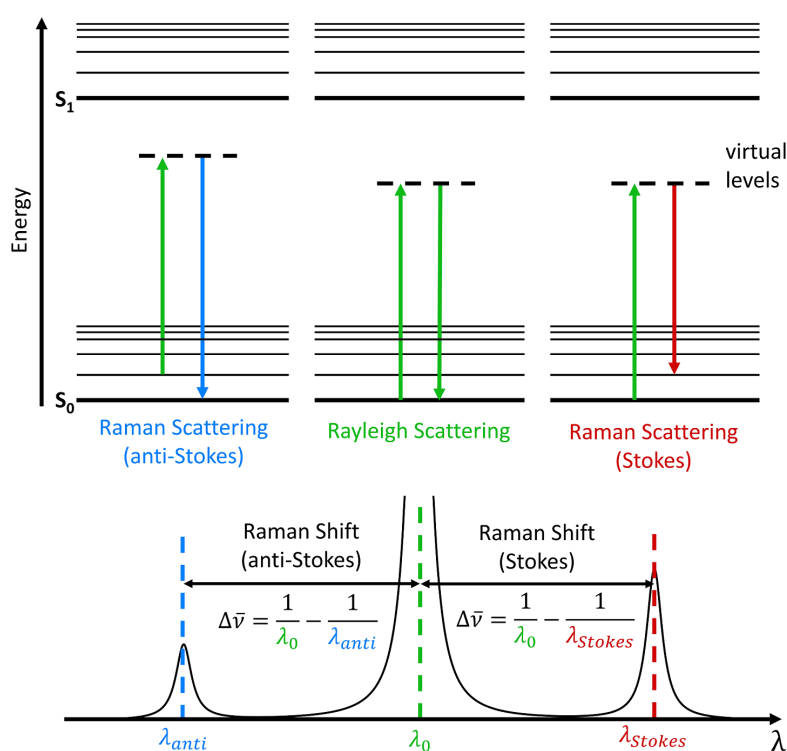


Figura 2.3 – Illustrazione del fenomeno di scattering Raman e la conseguente generazione dei segnali Rayleigh ($\nu_S = \nu_L$), Stokes ($\nu_S = \nu_L - \nu_i$) e anti-Stokes ($\nu_S = \nu_L + \nu_i$) con le rispettive intensità [5]

Nella diffusione Rayleigh, la lunghezza d'onda della luce emessa coincide con quella incidente; nelle diffusioni Stokes e Anti-Stokes, le radiazioni emesse differiscono da quella Rayleigh di una quantità $\pm\Delta E$, corrispondente all'energia del modo vibrazionale coinvolto. Le righe Stokes e anti-Stokes risultano simmetriche ed equidistanti rispetto alla linea Rayleigh, posta a convenzionalmente a 0 nello spettro. Lo spostamento di frequenza Raman è caratteristico della sostanza analizzata ed è indipendente dalla lunghezza d'onda della sorgente che ha provocato l'eccitazione. L'intensità delle linee Raman è estremamente bassa, raggiungendo al massimo lo 0,001% della potenza della sorgente, rendendo la loro rivelazione spesso problematica, perché solo

una piccola percentuale della luce diffusa ha subito una variazione di lunghezza d'onda. Le righe Stokes sono generalmente più intense di quelle anti-Stokes, poiché la maggior parte delle molecole si trova nello stato vibrazionale fondamentale. Tuttavia, l'intensità delle righe anti-Stokes aumenta con la temperatura, a causa dell'aumento di popolazione molecolare nei livelli vibrazionali eccitati.

Lo spostamento Raman è espresso come differenza tra il numero d'onda della radiazione incidente e quello della radiazione diffusa, secondo la seguente equazione:

$$\Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_L - \tilde{\nu}_S = \frac{1}{\lambda_L} - \frac{1}{\lambda_S} \quad (2.2)$$

Dove $\tilde{\nu}$ è il numero d'onda, λ è la lunghezza d'onda; L è la radiazione laser; S è la radiazione scatterata

2.3.1. Procedura sperimentale Raman

Per ottenere gli spettri Raman per ogni campione viene utilizzato uno microspettrometro BWTEK BWS4465-532H dotato di laser Nd:YAG ($\lambda=532.5$ nm) e potenza nominale di 30 mW. Sono stati mediati 5 spettri per campione e per l'acquisizione è stata impostata una potenza relativa del laser pari al 30% e tempo di integrazione di 90 s.

2.4 HR-TEM/EDX

La microscopia elettronica a trasmissione (TEM) è una tecnica microscopica che fornisce informazioni sulla microstruttura dei campioni attraverso immagini ad alta risoluzione e ad alto ingrandimento [6]. Viene utilizzato un fascio di elettroni ad alta energia per studiare la struttura interna dei campioni; gli elettroni sono generati da una sorgente detta cannone elettronico, che opera per effetto termoionico, in cui un filamento di tungsteno, attraversato da corrente, si riscalda ed emette elettroni. Questi vengono accelerati da una differenza di potenziale di circa 100 kV e l'elevata tensione di accelerazione riduce la lunghezza d'onda associata agli elettroni, consentendo di raggiungere risoluzioni molto elevate, fino al decimo di nm. Il fascio viene guidato da un sistema di lenti elettromagnetiche, dette condensatori, che controllano la focalizzazione e riducono la sezione minimizzando le aberrazioni. Il campione, che deve avere uno spessore inferiore a circa 100 nm, è posto lungo il percorso del fascio ed è completamente attraversato dagli elettroni. Dopo l'interazione con il campione, gli elettroni vengono raccolti dalla lente obiettivo, nella quale si forma l'immagine primaria, che viene successivamente ingrandita da lenti proiettori. L'intera colonna del microscopio deve essere mantenuta in alto vuoto, per evitare la diffusione del fascio dovuta a collisioni con molecole d'aria o contaminanti.

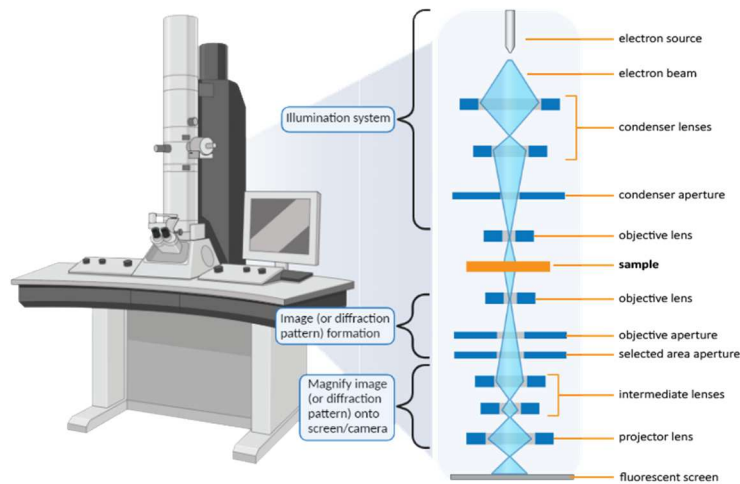


Figura 2.4 – Schema di rappresentazione delle parti principali di un microscopio elettronico a trasmissione [6]

Nel TEM l'immagine si forma in seguito all'interazione del fascio elettronico con il campione. Durante l'attraversamento, gli elettroni vengono in parte trasmessi e in parte diffusi dagli atomi del campione, con l'entità della diffusione che dipende da spessore, densità elettronica e numero atomico degli elementi presenti. Le regioni che diffondono maggiormente gli elettroni appaiono più scure nell'immagine. Gli elettroni vengono trasmessi raccolti dalla lente obiettivo, che forma un'immagine primaria e un pattern di diffrazione nel suo piano focale posteriore. Mediante aperture è possibile selezionare elettroni diretti o diffratti, ottenendo immagini in campo chiaro (*bright field*) o in campo scuro (*dark field*), sfruttando la diffrazione di Bragg per aumentare il contrasto. Poiché gli elettroni non sono visibili, l'immagine viene ottenuta tramite uno schermo fosforescente, che converte il segnale elettronico in luce visibile proporzionale all'intensità del fascio.

La tecnica EDX (*Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*) è uno strumento complementare all'analisi TEM e all'imaging strutturale, permettendo di correlare informazioni morfologiche con la composizione chimica locale. Quest'analisi si basa sulla rivelazione dei raggi X caratteristici emessi da un campione quando viene bombardato da un fascio di elettroni ad alta energia. L'interazione provoca l'espulsione di elettroni dagli orbitali interni degli atomi e il successivo riempimento della vacanza elettronica da parte di elettroni degli strati superiori genera fotoni X con energie caratteristiche dell'elemento coinvolto. Misurando l'energia e l'intensità di questi fotoni è possibile identificare qualitativamente e quantitativamente gli elementi presenti [7].

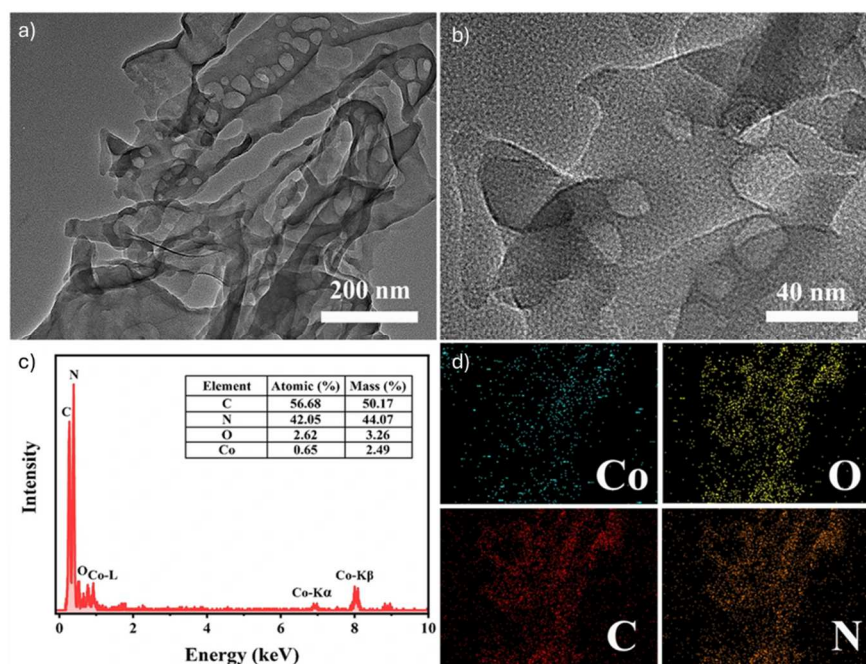


Figura 2.5 – (a), (b) Immagini TEM a diversa scala di ingrandimento; (c) Spettro EDX per l'identificazione degli elementi presenti; (d) Mappa elementale della distribuzione spaziale degli elementi Co, O, C, N [8]

2.4.1. Procedura sperimentale HR-TEM/EDX

La morfologia e la microstruttura dei campioni sono state caratterizzate mediante microscopia elettronica a trasmissione e microscopia elettronica a scansione in campo scuro anulare ad alto angolo (HAADF-STEM) utilizzando TEM JEOL F200. L'analisi elementare e la mappatura sono state eseguite utilizzando uno spettrometro a raggi X a dispersione di energia in deriva di silicio JEOL da 100 mm². Per la preparazione del campione sono state utilizzate griglie di rame supportate da carbonio, con mesh da 400.

2.5 ICP-MS

L'ICP-MS (*Inductively Coupled Plasma – Mass Spectroscopy*) è una tecnica analitica ifenata ad elevata sensibilità utilizzata per l'identificazione della maggior parte degli elementi chimici, anche a concentrazioni molto basse, fino all'ordine dei ng/L. Lo strumento utilizzato presenta un sistema di introduzione del campione che comprende una pompa peristaltica, un nebulizzatore e una camera di atomizzazione. Il campione viene aspirato e trasformato in un aerosol fine e omogeneo al fine di garantire un'efficiente introduzione nel plasma. Il sistema al plasma è costituito da tubi in quarzo concentrici posizionati all'interno di una bobina di induzione alimentata da corrente a radiofrequenza. L'interazione del campo magnetico con il gas di lavoro (spesso Ar) consente la generazione di plasma ad alta temperatura che consente i processi di ionizzazione del campione. Il sistema di interfaccia permette il trasferimento degli ioni dal plasma, operante a P_{atm} , al sistema a vuoto dello spettrometro di massa; è composto da due coni metallici che convogliano il fascio ionico verso l'analizzatore attraverso lenti ottiche, che focalizzano gli ioni riducendo il contributo di specie neutre. L'analizzatore di massa quadrupolare separa gli ioni in base al loro rapporto m/z e questi vengono poi rilevati da un moltiplicatore di

elettroni che amplifica il segnale prodotto dai singoli ioni. La determinazione quantitativa delle concentrazioni elementari avviene mediante calibrazione con soluzioni standard o tramite diluizione isotopica, a seconda del livello di accuratezza richiesto [9], [10].

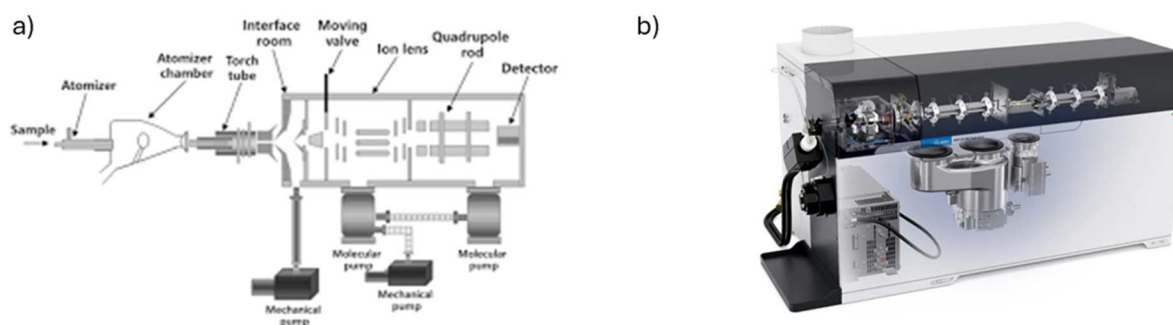


Figura 2.6 – (a) Composizione dei moduli funzionali di un tipico sistema ICP [10]; (b) Schema del sistema Agilent Technologies 7700x

2.5.1. Procedura sperimentale ICP-MS

L'analisi ICP-MS di campioni solidi necessita una fase preliminare di mineralizzazione mediante miscele di acidi forti, al fine di ottenere una soluzione compatibile con il sistema di introduzione. I componenti metallici delle polveri pesate sono stati digeriti in acido nitrico per 4 ore a 100°C, seguiti da un'opportuna diluizione. Il contenuto di bismuto e antimonio è stato quantificato mediante spettrometria di massa a plasma accoppiato induttivamente utilizzando un sistema ICP-MS Agilent Technologies 7700x. Lo strumento è dotato di una cella a collisione a otto poli operante in modalità di discriminazione dell'energia cinetica (KED) per sopprimere le interferenze poliatomiche e basate su Ar.

2.6 UV-Visibile

La spettroscopia UV-Visibile è una tecnica spettroscopica largamente diffusa per la caratterizzazione di catalizzatori metallorganici che sono in grado di assorbire radiazione elettromagnetica ultravioletta ($\lambda < 400 \text{ nm}$) o visibile ($400 \text{ nm} < \lambda < 750 \text{ nm}$). Nella regione UV-VIS, l'assorbimento della radiazione dipende dalla configurazione elettronica delle specie assorbenti e, quando un fotone interagisce con una molecola, può indurre una transizione nei livelli di energia elettronica se l'energia fornita dal fotone corrisponde alla differenza di energia tra questi livelli. L'assorbimento di livelli di energia elettronica da parte del campione è associato all'eccitazione degli elettroni di valenza dallo stato fondamentale a quello eccitato. A seguito dell'assorbimento, le transizioni elettroniche coinvolgono orbitali molecolari di antilegame ad alta energia [11]. La lunghezza d'onda della radiazione che viene assorbita dipende dalla differenza di energia tra l'orbitale originariamente occupato dall'elettrone e l'orbitale a cui viene promosso.

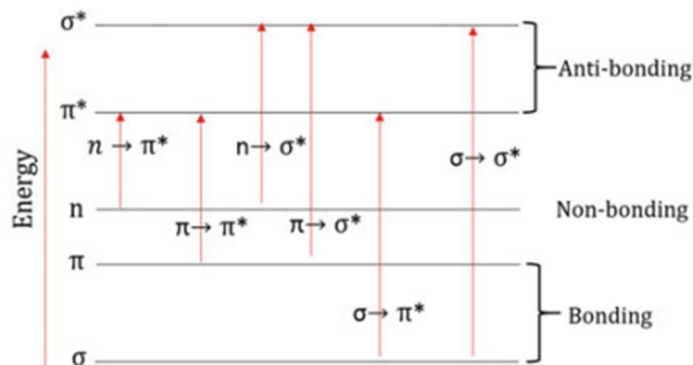


Figura 2.7 – Rappresentazione delle possibili transizioni tra livelli elettronici [11]

In una classica misurazione UV-VIS, l'intensità della radiazione assorbita ($I_{campione}$) viene misurata e comparata con quella trasmessa (I_{bianco}) da una soluzione contenente solo il solvente (riferimento) per calcolare la trasmittanza T :

$$T = \frac{I_{campione}}{I_{bianco}} \quad (2.3)$$

Una cuvetta con un cammino ottico definito viene riempita con il campione. La quantità di radiazione assorbita dal campione dipende dalla sua concentrazione, dal percorso ottico della radiazione attraverso la cuvetta e dalla quantità di radiazione assorbita da parte del campione ad una determinata lunghezza d'onda. L'assorbanza può essere calcolata attraverso il calcolo della trasmittanza, che a sua volta è correlata alla concentrazione del campione tramite la legge di Lambert-Beer [12]:

$$A = -\log_{10} T = \log_{10} \left(\frac{I_{bianco}}{I_{campione}} \right) = \varepsilon(\lambda) [C]l \quad (2.4)$$

Dove ε è il coefficiente di estinzione molare, l è il cammino ottico e $[C]$ la concentrazione

La quantità di radiazione assorbita dall'analita viene misurata e rappresentata graficamente in base alla lunghezza d'onda della radiazione elettromagnetica per ottenere lo spettro. Pertanto, in un tipico spettro UV-VIS sarà riportata in ascissa la lunghezza d'onda ed in ordinata l'assorbanza. Se un materiale non è completamente trasparente alla radiazione, si possono osservare una serie di picchi di altezza variabile per ciascuna transizione, in relazione all'intensità dell'assorbimento (valore di ε). Prima di ogni misura, è necessario creare una baseline realizzata col solo solvente, per eliminare i contributi dati dall'assorbimento del solvente stesso.

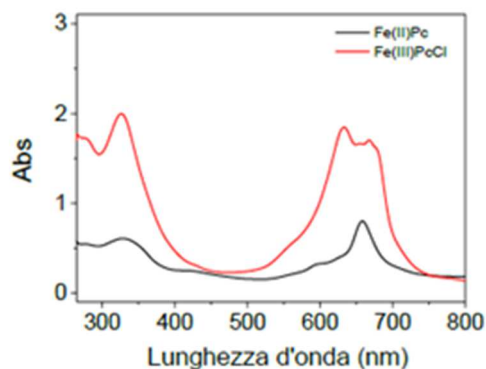


Figura 2.8 – Esempio di spettro UV-VIS di ftalocianine di Fe(II) e Fe(III) in DMF

2.6.1. Procedura sperimentale UV-VIS

Le misure sono state eseguite utilizzando un sistema a doppio raggio UV-VIS-NIR Cary 60 (Agilent), utilizzando un intervallo spettrale da 200 a 800 nm e una cuvetta in quarzo da 1 cm. Questa tecnica è stata impiegata per valutare la quantità di perossido di idrogeno prodotto negli esperimenti di elettrolisi. La concentrazione di H₂O₂ prodotta è stata misurata mediante metodo spettrofotometrico basato sulla formazione di un complesso tra il perossido e il titanio ossido solfato (TiOSO₄·xH₂O), con rilevazione dell'assorbanza a 409 nm.

2.7 XPS

La spettroscopia fotoelettronica a raggi X (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*, XPS) è una tecnica di analisi superficiale, effettuata in condizioni di alto vuoto (UHV, 10⁻⁹ Torr), basata sull'effetto fotoelettrico nella quale un fascio di raggi X monocromatici incide sulla superficie di un campione solido inducendo l'emissione di fotoelettroni provenienti dagli orbitali di core degli atomi presenti nei primi nanometri del materiale (da pochi nm a decine di nm, dipende dall'energia del fascio). L'energia cinetica degli elettroni emessi viene misurata e, conoscendo l'energia del fotone incidente, è possibile ricavare l'energia di legame (*Binding Energy*, E_b) dell'elettrone nell'atomo [13]:

$$E_b = h\nu - E_k - \phi_{spettrometro} \quad (2.5)$$

dove $h\nu$ è l'energia del fotone inviato, E_k è l'energia cinetica del fotoelettrone emesso e $\phi_{spettrometro}$ è la funzione lavoro dello spettrometro. L'energia di legame dei fotoelettroni è misurata rispetto al livello di Fermi del campione (non al livello di vuoto), che è il motivo per cui viene incluso $\phi_{spettrometro}$. Ogni elemento presenta energie di legame caratteristiche associate ai suoi orbitali atomici interni; l'energia di legame è sensibile anche all'intorno chimico locale, consentendo non solo l'identificazione dell'elemento ma anche la determinazione dello stato chimico. La distribuzione angolare dell'emissione fotoelettronica non è isotropa e dipende dal parametro di asimmetria β e dalla geometria strumentale. Per la maggior parte degli strumenti da laboratorio, l'errore dovuto all'anisotropia è inferiore al 10%.

La sorgente a raggi X utilizza tipicamente anodi in Mg K α (~12.5 keV) e Al K α (~15 keV). L'utilizzo di queste due sorgenti è dovuto al fatto che gli elettroni possono essere emessi anche per effetto Auger; poiché questo fenomeno non dipende dall'intensità del fascio, l'utilizzo di due sorgenti permette di discriminare picchi dovuti all'effetto fotoelettrico e quelli dovuti all'effetto Auger. La larghezza di linea e la stabilità della sorgente condizionano la risoluzione energetica, migliore per sorgenti monocromatiche. Gli elettroni emessi a seguito dell'irradiazione vengono collimati da lenti elettromagnetiche verso l'analizzatore [14]. Il più diffuso è il *concentric hemispherical analyzer* (CHA); le lenti rallentano gli elettroni ad un'energia detta *pass energy* prima dell'ingresso nell'analizzatore. Questo valore influenza direttamente la risoluzione ed intensità: valori bassi migliorano la risoluzione, valori alti aumentano l'intensità del segnale. Infine, si trovano i rivelatori, tipicamente dei moltiplicatori di elettroni disposti lungo l'uscita per aumentare l'efficienza di raccolta.

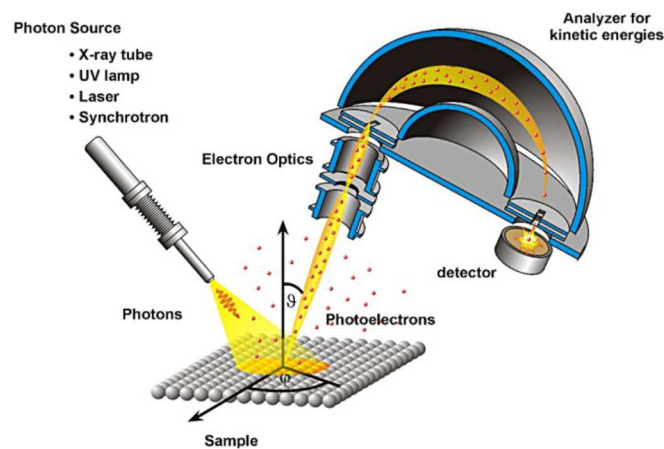


Figura 2.9 – Schema strumentazione XPS [14]

In Figura 2.10 è rappresentato uno spettro XPS, in cui l'asse x riporta la *Binding Energy* dei fotoelettroni. A basse energie di legame corrispondono fotoelettroni emessi con elevata energia cinetica, generalmente provenienti da orbitali esterni (di valenza). Poiché le energie di legame di questi elettroni sono simili per molti elementi, l'assegnazione dei picchi in questa regione risulta spesso ambigua. All'aumentare della *Binding Energy*, diventano distinguibili i contributi dei diversi elementi chimici e dei relativi orbitali elettronici e, con le sorgenti utilizzate, è possibile analizzare orbitali esterni degli elementi del quarto periodo (3s, 3p, 3d) e orbitali più interni (1s) degli elementi più leggeri. L'incremento progressivo del fondo dello spettro alle alte energie di legame è dovuto alla presenza di elettroni che raggiungono il rivelatore con bassa energia cinetica a causa di perdite di energia per urti anelastici durante il loro percorso. Poiché a *Binding Energy* più elevate corrispondono energie cinetiche sempre minori, aumenta la probabilità di rilevare elettroni diffusi anelasticamente, con conseguente crescita del fondo.

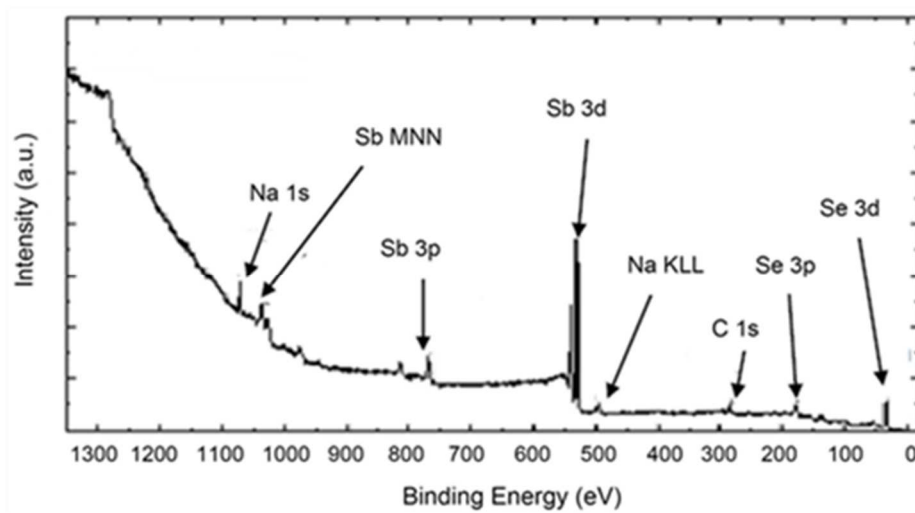


Figura 2.10 – Esempio di spettro XPS

2.7.1. Procedura sperimentale XPS

I campioni sono stati preparati ritagliando porzioni quadrate di area pari ad 1 cm² dal deposito di interesse e successivamente montate su portacampioni in rame elettrolitico.

Bibliografia

- [1] R. Brandiele, «Synthesis and characterization of materials for PEM-FC, based on Pt alloyed nanoparticles supported on next generation mesoporous carbon», PhD Thesis, Padova, 2019.
- [2] «CHNS Analysis – Elementar vario MICRO Cube». University of Connecticut. [Online]. Disponibile su: <https://materials-science.institute.uconn.edu/elementar-vario-micro-cube-2/#:~:text=Information%20Provided%20&%20Detection%20Limits,see%20%E2%80%9C%20Sample%20Requirements%E2%80%9D%20above.>
- [3] «Bragg Law». Britannica Editors. [Online]. Disponibile su: <https://www.britannica.com/science/X-ray-diffraction>
- [4] J. A. Kaduk, S. J. L. Billinge, e R. E. Dinnebier, «Powder diffraction», doi: <https://doi.org/10.1038/s43586-021-00074-7>.
- [5] M. Luisetto, «Raman (Rs) Spectroscopy for Biopharmaceutical Quality Control and PAT. Raw Material - Final Products: the Nanolipids Effect on Signal Intensity. Regulatory and Toxicological Aspects», Med. Anal. Chem. Int. J., vol. 6, fasc. 1, 2022, doi: 10.23880/macij-16000175.
- [6] R. H. Lwesya, «Introduction to Transmission Electron Microscopy», 2024.
- [7] «eds-intro».
- [8] M. Wei et al., «Cobalt single-atom catalyst for hydrogen peroxide electrochemical detection in waterlogged foods and living cancer cells», Microchim. Acta, vol. 192, fasc. 6, p. 358, giu. 2025, doi: 10.1007/s00604-025-07227-5.
- [9] R. Thomas, «Practical Guide to ICP-MS».
- [10] «Unlocking the Universe of Elements: An Insight into ICP-MS Technology». Neware, 2024. [Online]. Disponibile su: <https://www.neware.net/news/unlocking-the-universe-of-elements-an-insight-into-icp-ms-technology/230/107.html>
- [11] M. S. H. Akash e K. Rehman, Essentials of Pharmaceutical Analysis. Singapore: Springer Nature Singapore, 2020. doi: 10.1007/978-981-15-1547-7.
- [12] I. E. Wachs e M. A. Bañares, A c. di, Springer Handbook of Advanced Catalyst Characterization. in Springer Handbooks. Cham: Springer International Publishing, 2023. doi: 10.1007/978-3-031-07125-6.
- [13] F. A. Stevie e C. L. Donley, «Introduction to x-ray photoelectron spectroscopy», J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films, vol. 38, fasc. 6, p. 063204, dic. 2020, doi: 10.1116/6.0000412.
- [14] I. Waluyo, «X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)».

CAPITOLO 3: TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICHE

Questa sezione provvede alla descrizione dei metodi di caratterizzazione elettrochimici utilizzati, agli apparati RRDE e GDE (*H-cell*) e ai principali parametri elettrochimici utilizzati per la valutazione e la comparazione dei catalizzatori.

3.1 Sistemi elettrochimici

Uno dei sistemi da laboratorio più utilizzati per fornire una misurazione semplice ma al contempo efficace e precisa delle reazioni redox è la cella elettrochimica a tre elettrodi (Figura 3.1), collegata ad un circuito esterno in grado di generare e analizzare i segnali elettrici inviati o provenienti dal sistema stesso.

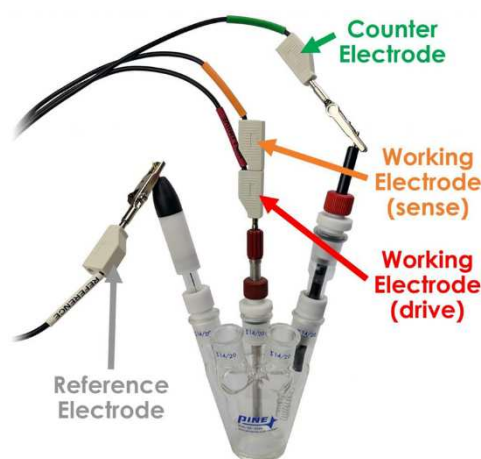


Figura 3.1 – Cella incamiciata in vetro Pyrex a tre elettrodi (Pine Research) [1]

In una configurazione caratteristica, tre elettrodi diversi vengono immersi nella stessa soluzione elettrocatalitica, mentre nella camicia esterna alla cella viene fatta scorrere acqua o un altro liquido refrigerante/riscaldante per permettere la termostatazione del sistema.

Durante gli esperimenti, un potenziale viene applicato tra l'elettrodo di lavoro (*Working electrode*, WE), sul quale è depositato il catalizzatore dove avviene il processo elettrochimico di interesse e l'elettrodo di riferimento (*Reference electrode*, RE). Questo, idealmente non polarizzabile, è caratterizzato da un potenziale di equilibrio stabile per garantire la riproducibilità delle misure elettrochimiche. Al controelettrodo (*Counter electrode*, CE), conduttore inerte a superficie maggiore del WE, scelto in modo tale che i prodotti di elettrolisi non causino interferenze all'elettrodo lavorante, viene applicato un potenziale tale da garantire la corrente richiesta all'elettrodo lavorante.

In questo lavoro di tesi potenziale sarà riportato vs RHE (*Reversible Hydrogen Electrode*), così come definito in letteratura, ma in questo lavoro di tesi sono stati utilizzati stati due diversi RE, per due analisi elettrochimiche differenti:

- SCE (*Saturated Calomel Electrode*) – $Hg | Hg_2Cl_2 | Cl^-_{(sat)}$ – $E_{RHE} = E_{SCE} + 0.059 \cdot pH + E_{SCE}^0$
dove $E_{SCE}^0 = 0.241 V$ vs SHE a 25°C

L'elettrodo è costituito da una struttura a doppio tubo in vetro. Il tubo esterno termina con una membrana porosa, attraverso la quale una soluzione satura di KCl entra in contatto con la soluzione elettrolitica esterna, svolgendo la funzione di ponte salino. Il tubo interno, rivestito in lana di vetro per permettere il contatto elettrico tra i due compartimenti, contiene come materiale attivo uno strato di mercurio metallico e una pasta di calomelano composta da mercurio, cloruro mercurioso (Hg/Hg_2Cl_2) e KCl. Il collegamento al circuito esterno avviene tramite un filo di platino immerso nel mercurio.

- MOE (*Mercury Oxide Electrode*) – $Hg | HgO_{(s)} | OH^-_{(aq)}$ – $E_{RHE} = E_{MOE} + 0.059 \cdot pH + E_{MOE}^0$
dove $E_{MOE}^0 = 0.0983 V$ vs SHE a 25°C

Generalmente utilizzato come RE per applicazioni elettrochimiche in ambienti alcalini, è costituito da un corpo in vetro borosilicato che presenta una camera interna contenente mercurio metallico a contatto con ossido di mercurio solido, immersi in una soluzione alcalina (NaOH o KOH) concentrata. La camera esterna, riempita con lo stesso elettrolita, è separata dal comparto interno da un diaframma poroso e funge da ponte salino alcalino con la soluzione esterna. Il contatto avviene attraverso un'altra giunzione porosa, supportata da un elemento in PTFE, che permette il passaggio degli ioni OH⁻ mantenendo separazione fisica. Un filo di platino immerso nel mercurio garantisce il collegamento con il circuito esterno.

La soluzione elettrolitica necessita di un solvente appropriato e di un elettrolita di supporto. Un sale viene disciolto nel solvente per prevenire un'eccessiva resistenza nella soluzione, mentre l'elettrolita di supporto, composto tipicamente da sali di ammonio in ambiente organico, impedisce la migrazione dell'analita per consentire solo la diffusione. La soluzione elettrolitica non è ideale e si introduce il parametro di caduta ohmica (*iR drop*) per descrivere la resistenza intrinseca propria della soluzione nella cella [2]. La caduta ohmica causa il fatto che il potenziale sperimentato dell'analita nella soluzione non è lo stesso imposto dallo strumento, a causa della resistenza tra l'elettrodo di lavoro e quello di riferimento.

3.1.1 Strumentazione

Per la realizzazione delle misure elettrochimiche è necessario l'impiego di un potenziostato, uno strumento in grado di applicare un potenziale controllato agli elettrodi e di misurare la corrente generata come risposta del sistema. Le misure possono essere di tipo potenziostatico, quando il potenziale viene mantenuto costante nel tempo, oppure potenziodinamico, nel caso di un potenziale variato secondo una determinata velocità di scansione. Inoltre, lo strumento permette di effettuare misure di impedenza elettrochimica (EIS) per valutare la caduta ohmica della soluzione elettrolitica. Il potenziostato è associato a software dedicati che consentono

l'impostazione delle condizioni sperimentali desiderate, il controllo della misura e l'elaborazione dei dati. In questa tesi, lo strumento utilizzato è stato il bipotenziostato/galvanostato Autolab PGstat 100N a cui è affiliato il software Nova.

3.2 RRDE

Tra le tecniche elettrochimiche disponibili in grado di coniugare sensibilità e selettività alla simultanea identificazione quantitativa dei prodotti di reazione, un ruolo centrale è svolto dalle configurazioni degli elettrodi di lavoro basate sull'impiego di un elettrodo a disco. Già nel 1959, Frumkin et al. [3] proposero di utilizzare un elettrodo ad anello e disco rotante (RRDE) per l'investigazione di intermedi stabili formati nel corso di reazioni elettrochimiche. In particolare, il rilevamento di H_2O_2 all'elettrodo ad anello fornisce un'evidenza della tendenza della reazione di riduzione dell'ossigeno a procedere attraverso un meccanismo indiretto. La tecnica si è dimostrata molto solida e ancora oggi è una delle procedure standard per la caratterizzazione di catalizzatori per ORR.

L'RRDE è costituito da un elettrodo ad anello concentrico ad un elettrodo a disco. Il disco è realizzato in un materiale conduttivo, solitamente *Glassy Carbon* (GC), che garantisce eccellente riproducibilità, una bassa corrente di fondo e stabilità chimica alla corrosione in un ampio intervallo di potenziali, su cui verrà depositato il catalizzatore di interesse, mentre l'anello è realizzato in materiale conduttivo inerte e relativamente stabile (Pt oppure Au). Un isolante elettrico (PTFE) avvolge il disco e i due lati dell'anello creando una tenuta stagna, cosicché i due elettrodi non siano in contatto elettrico tra loro e solo le superfici frontali dell'anello e del disco, poste all'estremità dell'albero rotante, siano a contatto con la soluzione elettrolitica (Figura 3.2) [4].

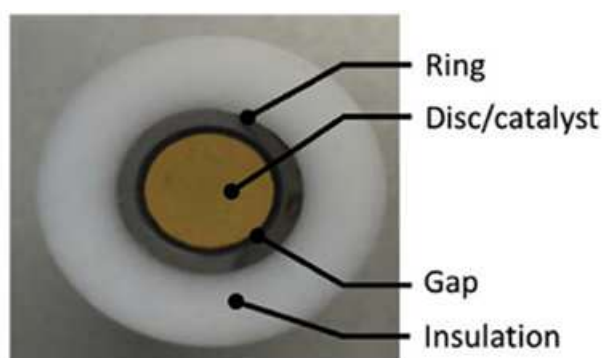


Figura 3.2 – Esempio di elettrodo RRDE

L'elettrodo è connesso ad un albero motore a velocità controllabile e ruotato con velocità angolare ω costante attorno ad un asse perpendicolare alla superficie piana del disco.

$$\omega = 2\pi f \quad (3.1)$$

dove f è la frequenza di rotazione in giri/s.

La rotazione del RRDE porta la soluzione elettrolitica a seguire un tipo di flusso laminare. Il fluido viene convogliato prima verso la superficie del disco e poi, avvicinandosi ad essa, defluisce radialmente verso l'esterno, in una direzione parallela al piano del disco. Vicino alla superficie del disco, il fluido si muove lentamente fino a fermarsi a contatto con esso. Questo gradiente di velocità implica che la convezione forzata generata dalla rotazione trasporta le specie molto vicine all'elettrodo ma esiste una zona in prossimità della superficie in cui il trasporto di massa avviene solo per diffusione. Questa regione è denominata strato di diffusione di Nernst ed il suo spessore δ dipende da proprietà della soluzione e dalla velocità di rotazione ω [4], [5].

$$\delta = 1.61 D_0^{\frac{1}{3}} \nu^{\frac{1}{6}} \omega^{-\frac{1}{2}} \quad (3.2)$$

dove D_0 è il coefficiente di diffusione dell'ossigeno e ν è la viscosità cinematica ($\nu = \mu/\rho$)

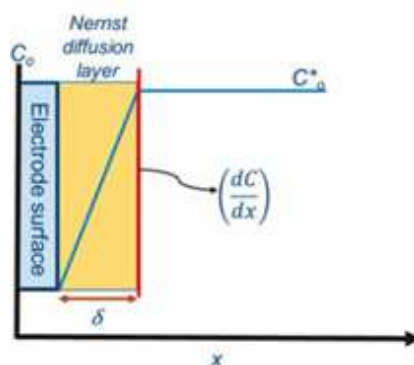


Figura 3.3 - Profilo di concentrazione delle specie in funzione della distanza dalla superficie dell'elettrodo e definizione spessore dello strato di diffusione di Nernst [6]

Complessivamente, l'RRDE consente un efficiente e riproducibile trasporto di massa, le misurazioni possono essere realizzate con sensibilità e precisione e la natura convettiva del sistema permette di avere tempi di risposta molto brevi.

Questa tipologia di elettrodo è particolarmente utile per chiarire diversi meccanismi elettrochimici, grazie alla possibilità di generare specie al disco e rilevarle all'anello. A causa della rotazione dell'elettrodo, i prodotti della reazione al disco vengono trasportati idrodinamicamente attraverso lo spazio isolante in PTFE verso l'anello, dove possono essere rivelati. Nel caso della reazione studiata in questo lavoro di tesi, questo esperimento consente di rivelare l' H_2O_2 formata sul disco, che in parte raggiunge l'anello, dove può essere nuovamente ossidata a ossigeno se viene applicato un potenziale adeguato. La misura della corrente che fluisce nel disco e nell'anello consente di ottenere informazioni sul numero di elettroni scambiati e sulla quantità di perossido di idrogeno prodotta [4].

Il numero di elettroni trasferiti (n) sarà determinato attraverso misure di LSV secondo l'equazione 3.3:

$$n = \frac{4|i_D|}{|i_D| + |i_R|/N} \quad (3.3)$$

dove i_D è la corrente registrata al disco, i_R è la corrente registrata all'anello e N è l'efficienza di collezione, parametro adimensionale che collega la corrente del disco con la corrente dell'anello sulla base di soli parametri geometrici. Generalmente, $0.2 < N < 0.4$, valore verificato sperimentalmente considerando la riduzione/ossidazione monoelettronica del Fe nella coppia $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

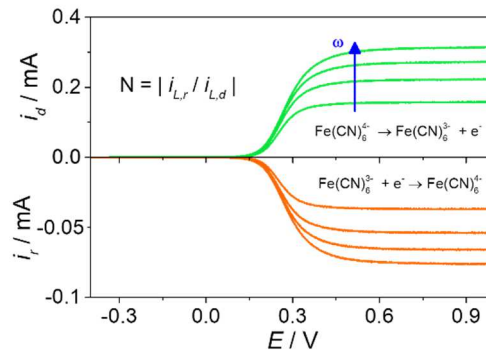


Figura 3.4 – Misura RRDE a diverse velocità di rotazione per il calcolo dell'efficienza di collezione N

Con quest'ultima analisi è possibile anche valutare la percentuale di acqua ossigenata (3.4) prodotta all'elettrodo lavorante:

$$\%_{\text{H}_2\text{O}_2} = 100 \cdot \frac{(4 - n)}{2} = 100 \cdot \frac{2|i_R|}{N \cdot |i_D| + |i_R|} \quad (3.4)$$

In questa tesi, per le misure RRDE, sono stati utilizzati tre elettrodi Metrohm in PEEK come WE con disco in GC ($\phi = 5$ mm) e anello in Pt ($N = 0.25$), mentre come CE è stato utilizzato una barra di grafite.

3.2.1 CV

La voltammetria ciclica (CV) è una tecnica elettrochimica ampiamente utilizzata per lo studio di processi redox, della cinetica del trasferimento elettronico e dei meccanismi di reazione all'interfaccia elettrodo-elettrolita, fornendo informazioni simultanee di natura termodinamica e cinetica [7]. Il principio della tecnica consiste nella variazione controllata del potenziale applicato ad un elettrodo di lavoro e nella misura della corrente risultante, che riflette i processi di ossidazione e riduzione. Durante un esperimento CV, il potenziale applicato all'elettrodo di lavoro viene fatto variare linearmente nel tempo ad una velocità costante definita *scan rate* v (tale che $E(t) = E_i + vt$), partendo da un valore iniziale fino ad un potenziale di inversione E_λ dopo il quale la scansione viene invertita ($E(t) = E_\lambda - vt$), risultando in un profilo potenziale-tempo di forma triangolare, consentendo di osservare sia la reazione diretta sia quella inversa e, di conseguenza, la forma ciclica del voltammogramma.

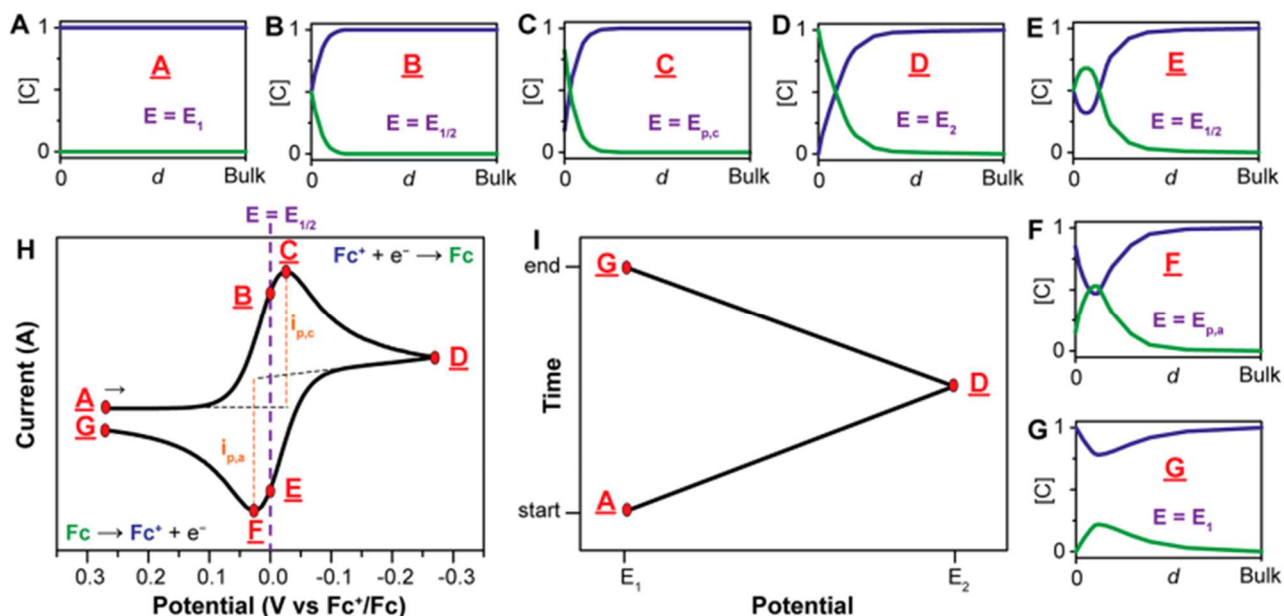


Figura 3.5 – Teoria voltammetria ciclica: a)-g) Profilo di concentrazione della specie ad un dato potenziale; h) Voltammogramma relativo ad un processo reversibile con variazione di profilo di concentrazione della specie ossidata e ridotta in diversi punti del voltammogramma della coppia redox ferricinio (Fc^+) / ferrocene (Fc); i) Grafico potenziale-tempo, dove la pendenza corrisponde alla velocità di scansione [7]

Considerando un semplice processo redox $O + ne^- \rightleftharpoons R$, all'applicazione del potenziale la reazione viene forzata in una direzione a seconda dell'energia degli elettroni nell'elettrodo rispetto ai livelli energetici della specie in soluzione. La corrente faradica osservata è il risultato dello scambio di elettroni sulla superficie dell'elettrodo, che crea un gradiente di concentrazione rispetto al bulk della soluzione che guida il trasporto di massa per diffusione.

Questo spiega la forma del voltammogramma, nel quale la corrente aumenta inizialmente perché il potenziale favorisce la reazione, ma successivamente diminuisce perché la diffusione non riesce a rifornire rapidamente la specie consumata. Oltre alla componente faradica associata alle reazioni redox, nei voltammogrammi è sempre presente una componente di corrente capacitiva dovuta al caricamento del doppio strato elettrico all'interfaccia elettrodo-elettrolita. Questa corrente di fondo dipende dalla velocità di scansione del potenziale e dalla capacità del doppio strato e può influenzare l'interpretazione dei dati sperimentali, in particolare ad elevate velocità di scansione, poiché dipende linearmente da questa, a differenza della corrente faradica che invece dipende dalla radice della velocità di scansione.

Il potenziale applicato e le concentrazioni locali delle due specie sono legati dall'equazione di Nernst (3.5), e quest'ultime coincideranno, sulla superficie dell'elettrodo, al potenziale definito di semionda $E_{1/2}$ (valore medio tra i potenziali dei picchi) che riflette il potenziale formale della coppia redox.

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[O]}{[R]} \quad (3.5)$$

dove E è la differenza di potenziale applicata, E^0 è il potenziale elettrodo standard, R è la costante dei gas, T è la temperatura in K, F è la costante di Faraday, n è il numero di elettroni scambiati, $[O]$ e $[R]$ sono le concentrazioni delle specie ossidata e ridotta.

Il voltammogramma presenta tipicamente un picco anodico durante l'ossidazione e un picco catodico durante la scansione inversa quando il gradiente di concentrazione è massimo, per poi decadere a causa dell'esaurimento dei reagenti all'interfaccia.

La voltammetria ciclica ci permette di classificare un sistema come reversibile, quasi-reversibile o irreversibile. Un processo elettrochimico è definito reversibile quando il trasferimento elettronico è sufficientemente rapido da mantenere l'equilibrio all'interfaccia elettrodo-soluzione durante la scansione del potenziale. In tali condizioni, la corrente è limitata esclusivamente dal trasporto di massa per diffusione. Questo comportamento è caratterizzato da picchi anodici e catodici simmetrici (dove rapporto tra le correnti di picco $\frac{i_{pa}}{i_{pc}} \approx 1$), e una separazione dei potenziali di picco costante ($\Delta E_p = |E_{pa} - E_{pc}| \approx \frac{59}{n} mV$ per sistema reversibile) [7]. Per sistemi controllati dalla diffusione, l'intensità di corrente di picco è descritta dall'equazione di Randles-Sevick:

$$i_p^{rev} = 0.4463nFAC^* \left(\frac{nFvD}{RT} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.6)$$

dove n è il numero di elettroni trasferiti, A è l'area dell'elettrodo, C^* la concentrazione della specie elettroattiva, D il coefficiente di diffusione e v la velocità di scansione.

Deviazioni da questo comportamento indicano la presenza di cinetiche lente (processi quasi-reversibili) o reazioni irreversibili, spesso accompagnate da fenomeni chimici accoppiati o adsorbimento superficiale che si riflettono nell'aumento di ΔE_p , nello spostamento dei picchi e nella diminuzione delle correnti. In caso di processo irreversibile, come la reazione di riduzione dell'ossigeno, solo uno dei due picchi è generalmente visibile e la corrente di picco avrà un'espressione diversa (3.7) e, inoltre, anche il potenziale di picco (3.8) sarà dipendente dalla velocità di scansione e dal coefficiente di scambio ($0 < \alpha < 1$) [8]:

$$i_p^{irr} = 0.4958nFAC^* \left(\frac{\alpha FvD}{RT} \right)^{\frac{1}{2}} < i_p^{rev} \quad (3.7)$$

$$E_p = E^0 - \frac{RT}{\alpha F} \left[0.780 + \ln \left(\frac{D^{1/2}}{k^0} \right) + \frac{1}{2} \ln \left(\frac{\alpha F}{RT} v \right) \right] \quad (3.8)$$

3.2.2 LSV

La voltammetria a scansione lineare (*Linear Sweep Voltammetry, LSV*) è un metodo di scansione potenziostatico analogo alla CV, utilizzato per studiare la cinetica delle reazioni di trasferimento elettronico. In una misura LSV, il potenziale viene fatto variare linearmente tra un valore iniziale e uno finale, campionando la corrente ad intervalli specifici nel tempo; la differenza operativa consiste con la CV consiste esclusivamente nell'inversione della scansione, assente nella LSV. È opportuno precisare che, in letteratura, i termini CV e LSV vengono talvolta utilizzati in modo improprio per descrivere misure eseguite in configurazione RRDE. In realtà, RRDE identifica unicamente la configurazione dell'elettrodo lavorante e il relativo controllo idrodinamico del trasporto di massa, mentre la tecnica voltammetrica impiegata resta una CV o una LSV.

Generalmente, i potenziostati sono dotati di generatore di forme d'onda digitale, che porta la scansione lineare, così come la voltammetria ciclica nel caso del potenziostato Autolab PGstat 100N utilizzato, ad essere approssimata da una serie di piccoli gradini, la cui ampiezza è definita dal convertitore analogico-digitale (ADC) e dall'intervallo di corrente/potenziale selezionato.

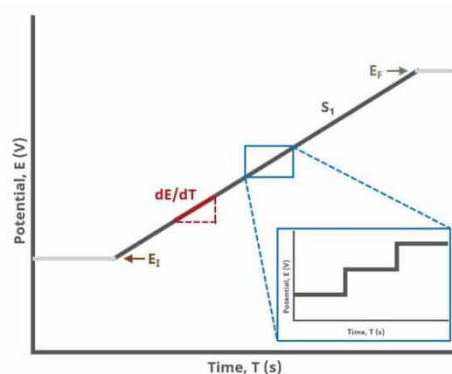


Figura 3.6 - Tipica forma d'onda della LSV, equivalente ad un esperimento di voltammetria ciclica ad un segmento [9]

Nella sua forma elementare, la LSV sposta il potenziale rispetto all'elettrodo una direzione (catodica o anodica) spesso attraverso l' E_0 della specie elettroattiva, consentendo l'indagine della specie elettrochimiche risultanti sulla superficie dell'elettrodo [9].

In presenza di rotazione continua del RRDE, si stabilisce un campo di velocità stabile dell'elettrolita che fornisce convezione forzata e determina la formazione di uno strato limite di diffusione ben definito. In Figura 3.7 è riportata la tipica forma della LSV al disco e la rispettiva suddivisione in tre regioni, ognuna delle quali corrisponde alla tipologia di processo elettrocatalitico dominante [10].

A potenziali elevati, la sovratensione è insufficiente per oltrepassare l'energia di attivazione necessaria per il trasferimento elettronico e la cinetica di reazione superficiale rappresenta il *rate determining step*. A potenziali più bassi, il potenziale si allontana dal valore di equilibrio e la velocità di reazione dell'ossigeno diventa tale

che la dissoluzione e la diffusione del reagente verso la superficie catalitica diventano limitanti; di conseguenza, la corrente raggiunge un valore limite circa costante indipendente da un ulteriore aumento della sovratensione. Tra queste due regioni si colloca una zona di controllo misto, in cui la reazione è co-dominata sia dalla cinetica superficiale che dalla diffusione (trasporto di massa).

Questo comportamento deriva dalla natura stessa dell'ORR, che coinvolge processi multipli e accoppiati tra loro, riconducibili alle reazioni di superficie e al trasporto di massa. La reazione superficiale corrisponde al trasferimento di elettroni alle molecole di O₂ adsorbite che vengono ridotte a ioni idrossido, mentre il trasporto di massa descrive il movimento di reagenti verso la superficie attiva del catalizzatore e l'allontanamento dei prodotti nell'elettrolita, consentendo il mantenimento di una reazione elettrochimica continua. Entrambi i processi sono correlati alle prestazioni della reazione; pertanto, l'attività intrinseca dell'ORR e la capacità di trasporto di massa dovrebbero essere enfatizzate in egual misura come due fattori principali nell'analisi delle performance [10].

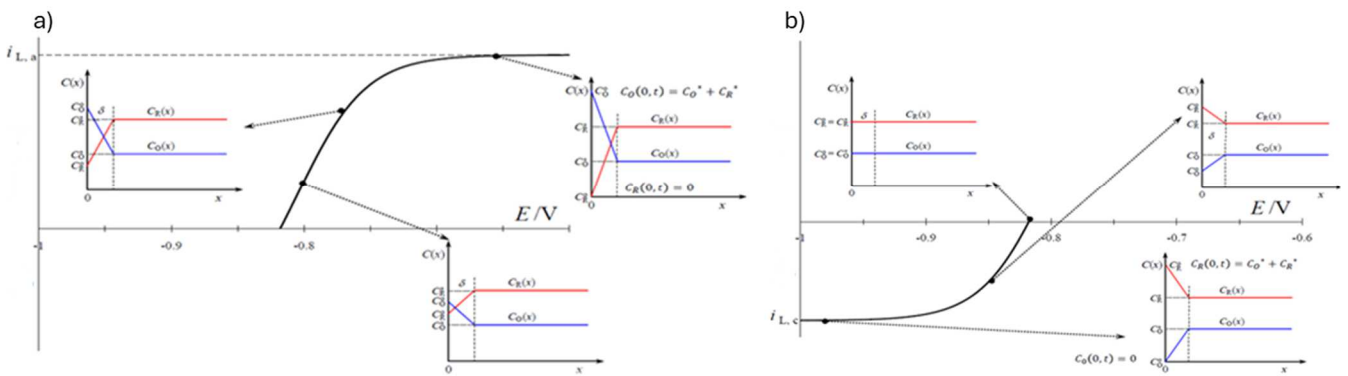


Figura 3.7 – Andamento delle concentrazioni delle specie O, R nelle regioni ad alti e bassi potenziali

Infatti, i modelli matematici utilizzati per descrivere la ORR vengono presentati per i due casi limite. In caso di trasferimento di massa infinitamente rapido e cinetiche di reazione superficiale lente, la polarizzazione è dominata dalla polarizzazione cinetica e la reazione tra densità di corrente e sovratensione può essere descritta dall'equazione di Butler-Volmer (3.9) [10]:

$$j_k = j_0 \left[-\exp\left(\frac{-\alpha nF}{RT} \eta\right) + \exp\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta\right) \right] \quad (3.9)$$

dove j_k e j_0 rappresentano la densità di corrente cinetica e densità di corrente di scambio, η è la sovratensione, α il coefficiente di scambio, F la costante di Faraday (96485 C/mol), n il numero di elettroni scambiati e R la costante molare dei gas.

Nel caso opposto, la polarizzazione di concentrazione rappresenta il principale contributo alla polarizzazione dell'elettrodo e la velocità apparente della reazione è determinata dalla capacità di trasferimento di massa, descritta dall'equazione di Levich (3.10) [10]:

$$i_l = 0.62nAFD^{2/3}\omega^{1/2}\mu^{-1/6}C_0^* \quad (3.10)$$

dove i_l è la corrente limite, C_0^* la concentrazione di bulk di O_2 saturo nell'elettrolita ($1.2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), D il coefficiente di diffusione dell'ossigeno ($1.9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), μ la viscosità cinematica dell'elettrolita ($0.01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), A la superficie attiva, assunta come area geometrica.

In realtà, il processo ORR è influenzato simultaneamente dalla reazione superficiale e dal trasferimento di massa, e può essere descritto dall'equazione di Koutecky-Levich (3.11), in cui i contributi della densità di corrente cinetica e di quella limitata dal trasferimento di massa sono combinati [10]:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_l} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{0.62nAFD^{2/3}\omega^{1/2}\mu^{-1/6}C_0^*} \quad (3.11)$$

Per interpretare i dati sperimentali da un punto di vista teorico, l'equazione di K-L costituisce la base teorica delle misure di LSV e fornisce una spiegazione dell'andamento delle curve.

I principali parametri elettrochimici investigati per valutare le prestazioni della reazione di ORR sono:

- j_l = corrente limite catodica, valore massimo di densità di corrente di riduzione;
- $E_{1/2}$ = potenziale di semionda, ossia il potenziale necessario per raggiungere metà della densità di corrente limite ($j_{l/2}$);
- E_{onset} = potenziale di onset, calcolato convenzionalmente a $j = -0.1 \text{ mA cm}^{-2}$, dove si considera che la reazione abbia inizio e la corrente comincia a scendere a valori diversi da 0;
- $\%_{H_2O_2}$ a diversi potenziali (0.3 V, 0 V, -0.3 V) per valutare l'andamento della conversione di O_2 .

Per una reazione di riduzione, un valore più elevato di $E_{1/2}$ è generalmente associato ad una minore sovratensione necessaria per raggiungere una specifica densità di corrente, quindi a prestazioni catalitiche superiori.

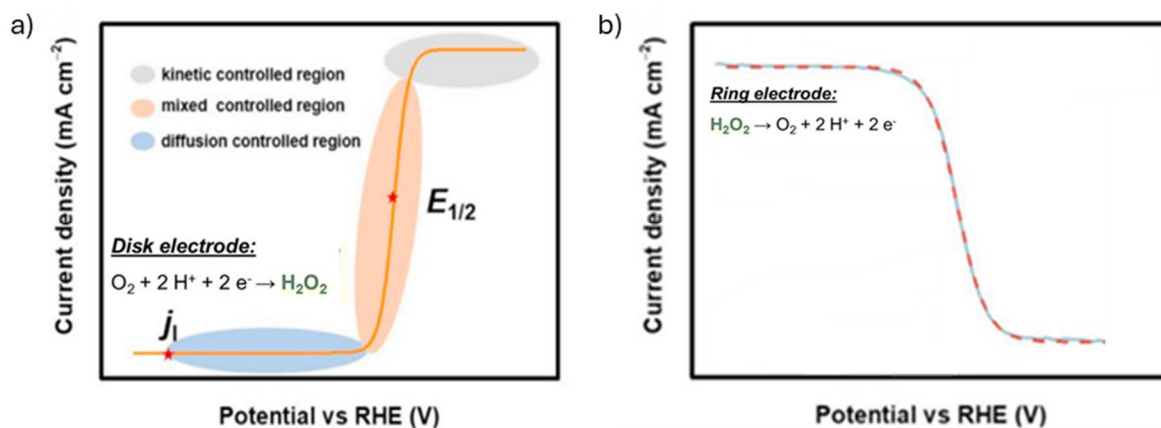


Figura 3.8 – Rappresentazione schematica di una tipica curva LSV per la reazione di ORR per (a) disco e (b) anello. Il potenziale dell'anello viene mantenuto costante ad un valore in corrispondenza del quale l' H_2O_2 viene riossidato a O_2 . L'andamento della corrente è piccato perché, sebbene la produzione di perossido al disco aumenti al diminuire del potenziale, aumenta anche la velocità di consumo dell' H_2O_2 per riduzione ad acqua nel disco stesso, prima che possa raggiungere l'anello [10].

3.2.3 EIS

La spettroscopia di impedenza (EIS) è un metodo di caratterizzazione delle condizioni di sistemi elettrochimici applicando una tensione alternata di bassa ampiezza su un ampio intervallo di frequenze. Il segnale di output è l'impedenza, che rappresenta la resistenza elettrica del sistema [11].

Nella spettroscopia di impedenza galvanostatica, viene applicata una corrente sinusoidale, che produce come segnale di uscita un potenziale sinusoidale. Invece, nella spettroscopia di impedenza potenziostatica, viene applicato un potenziale sinusoidale di ampiezza E_0 e frequenza ω e viene misurata la corrente sinusoidale corrispondente come segnale in uscita, definita dall'ampiezza I_0 e dalla medesima frequenza angolare ω , mentre i segnali di ingresso e uscita differiscono per uno sfasamento δ . Questo sfasamento deriva dagli effetti capacitivi e induttivi del sistema elettrochimico quando viene applicata una corrente alternata. L'impedenza di tali sistemi può essere compresa in modo analogo alla resistenza di circuiti equivalenti modello, cioè una combinazione di resistenze, capacitance e/o induttanze che mimano la stessa risposta dei sistemi elettrochimici [12].

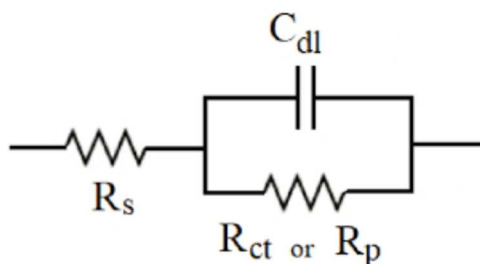


Figura 3.9 - Esempio di circuito equivalente utilizzato per la rappresentazione della resistenza

Nel caso più semplice, il fenomeno elettrochimico studiato può essere rappresentato da un termine di resistenza per la caduta ohmica della soluzione (in serie), un condensatore (in parallelo) per la polarizzazione dell'elettrodo, un resistore per la resistenza al trasferimento di carica e un elemento di Warburg per i fenomeni di diffusione. Questi sistemi possono essere descritti dalla legge di Ohm, mentre una sua espressione analoga consente il calcolo dell'impedenza per sistemi in corrente alternata:

$$Z(\omega) = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \delta)} \quad (3.12)$$

Invece di utilizzare l'equazione (3.12), la corrente e la tensione possono essere descritte come funzione complessa usando la relazione di Eulero $e^{jx} = \cos(x) + j \sin(x)$ dove j viene utilizzato per descrivere l'unità immaginaria) [12]:

$$Z(\omega) = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \delta)} = Z_0 e^{-j\delta} \quad (3.13)$$

L'impedenza non dipende dal tempo, poiché il segnale di ingresso e quello di uscita hanno la stessa frequenza. L'ampiezza Z_0 e lo sfasamento δ sono funzioni della frequenza ω ed è quindi possibile convertire il segnale dipendente dal tempo di un dominio dipendente dalla frequenza utilizzando la trasformata di Laplace.

L'impedenza può essere suddivisa in una parte in fase o reale e in una parte fuori fase o immaginaria:

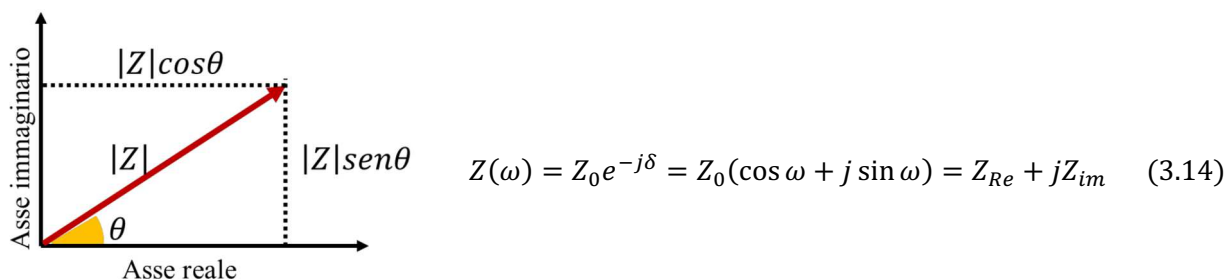


Figura 3.10 – Rappresentazione complessa di Z

Pertanto, è possibile rappresentare le parti reali e immaginarie dell'impedenza come un vettore in un diagramma di Nyquist, dove la parte reale, che rappresenta il contributo resistivo, viene riportata sull'asse delle ordinate e la parte immaginaria, che rappresenta il contributo capacitivo, sull'asse delle ascisse. La lunghezza del vettore rappresenta il valore assoluto dell'impedenza, mentre lo sfasamento rappresenta l'angolo tra il vettore e l'asse x . Scansionando dalle basse alle alte frequenze, l'impedenza complessiva diminuisce e si forma la curva caratteristica del plot di Nyquist.

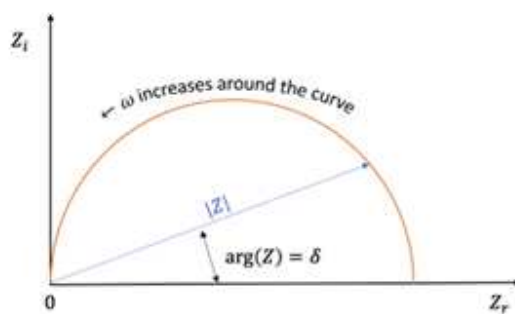


Figura 3.11 – Semicirconfenza tipica del diagramma di Nyquist

Poiché il diagramma di Nyquist non fornisce informazioni sulla frequenza applicata, viene spesso utilizzato il diagramma di Bode per descrivere la spettroscopia di impedenza; in questo, il modulo dell'impedenza e l'angolo di fase sono mostrati in funzione del logaritmo della frequenza, ma non mostra informazioni sull'impedenza immaginaria [11].

3.3 GDE

Per risolvere il problema della limitazione alla cinetica elettrodica legato al trasporto di massa, sono stati sviluppati sistemi a diffusione di gas (*Gas Diffusion Electrodes*, GDE), elettrodi porosi nei quali il catalizzatore solido è simultaneamente posto in contatto con una fase gassosa e con un elettrolita liquido (Figura 3.12) [13].

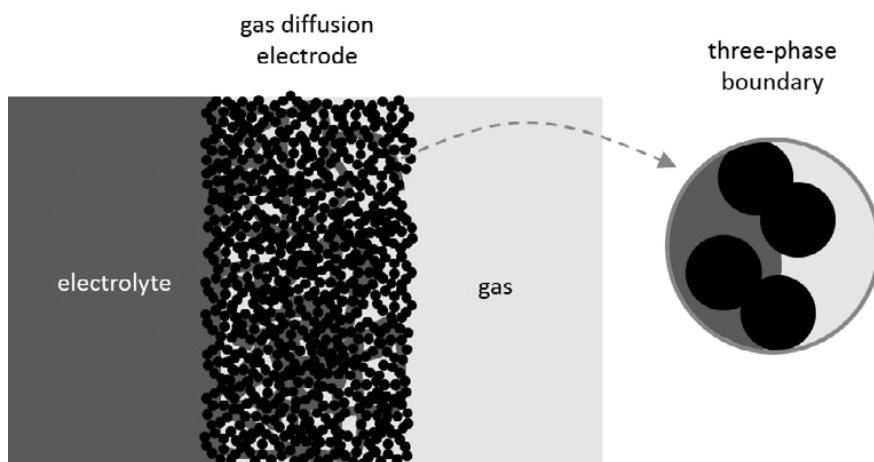


Figura 3.12 – Rappresentazione schematica del punto di contatto trifase, essenziale per il funzionamento del GDE [13]

L'utilizzo di questa configurazione consente, dal punto di vista cinetico, una pressoché totale eliminazione delle limitazioni della corrente dovute al trasporto di massa (Figura 3.13). Ciò è reso possibile dal significativo aumento della superficie attiva della frontiera trifase, che assicura il contatto diretto tra elettrocatalizzatore e reagenti, a differenza di un elettrodo completamente secco o bagnato, nel quale l'attività è determinata unicamente dall'area geometrica dell'elettrodo, mentre i reagenti e i prodotti gassosi possono attraversarlo esclusivamente per diffusione. Il ruolo decisivo della diffusione nei GDE richiede l'impiego di elettrodi molto sottili, con spessori compresi tra circa decine e centinaia di nanometri.

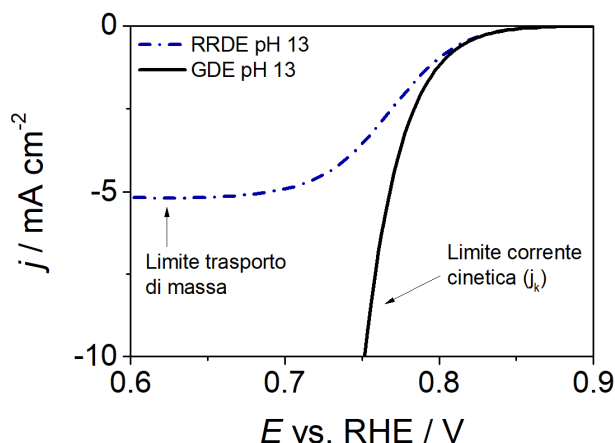


Figura 3.13 – Voltammogramma per misura RRDE e GDE a pH 13

I GDE consentono velocità di trasporto dei reagenti simili a dispositivi tecnici come celle a combustibile, permettendo quindi di confrontarne i dati di performance. Gli elettrodi GDE devono soddisfare ulteriori requisiti per un funzionamento efficace; tra questi rientrano la stabilità chimica ed elettrochimica per la reazione studiata, una sufficiente stabilità meccanica, un'elevata conducibilità elettronica e, nella maggior parte dei casi, una struttura dei pori con caratteristiche idrofobiche/idrofile che consenta un facile accesso sia ai gas che ai liquidi [13].

Accanto alla reazione principale desiderata, possono verificarsi reazioni collaterali. La conduzione degli elettroni nell'elettrodo e la conduzione degli ioni nell'elettrolita determinano le perdite ohmiche dell'elettrodo.

In questo lavoro di tesi, è stato utilizzato una configurazione GDE integrata in una cella elettrochimica di tipo *H-cell* (Figura 3.14). Si tratta di un reattore a doppio compartimento in cui i processi anodici e catodici sono fisicamente separati mediante una membrana a scambio ionico, consentendo il controllo indipendente delle specifiche condizioni chimico-fisiche nei rispettivi ambienti di reazione. Una cella ad H è dotata di due camere distinte collegate dalla membrana, che permette il trasporto selettivo degli ioni mantenendo isolati l'elettrodo di lavoro (WE) e il contro elettrodo (CE). Tale struttura permette di operare con soluzioni separate di anolita e catolita, limitando il crossover dei prodotti e garantendo una caratterizzazione elettrochimica completa, senza interferenze da reazioni elettrodeiche opposte, attraverso configurazioni standard a tre elettrodi in entrambi i compartimenti.

L'impiego della cella divisa risulta vantaggioso quando i prodotti generati in uno dei compartimenti sono suscettibili a degradazione elettrochimica in presenza di particolari condizioni operative dell'altro elettrodo; in particolare, l'acqua ossigenata prodotta al catodo può essere facilmente riossidata a O_2 a fronte dei potenziali anodici del CE.

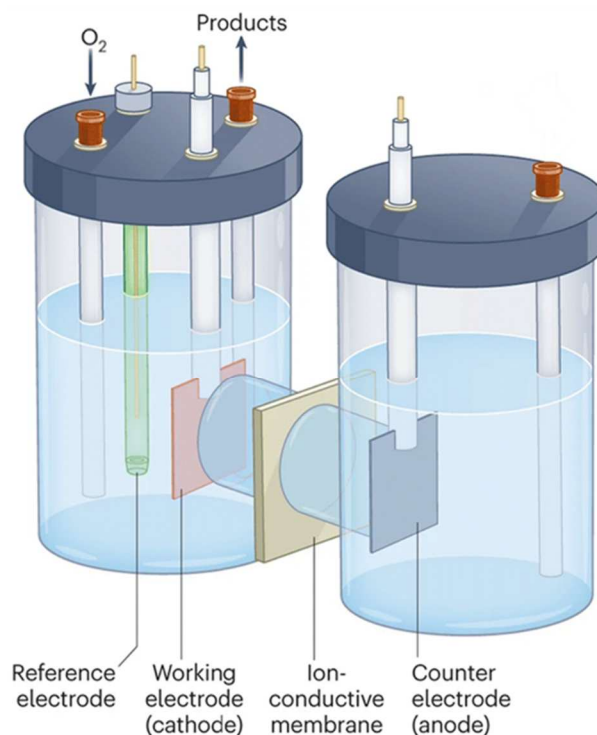


Figura 3.14 – Raffigurazione schematica di una cella ad H [14]

Il setup sperimentale permette di valutare la produzione oraria di acqua ossigenata in condizioni operative reali, mediante esperimenti di elettrolisi condotti a corrente costante. Questo approccio consente di stimare la stabilità del materiale, in quanto la variazione del potenziale nel tempo è direttamente legata alla sua durabilità. Una volta quantificata la quantità di H_2O_2 prodotta è possibile calcolare l'efficienza faradica (3.15) del processo mediante la seguente reazione:

$$FE\% = 100 \cdot \frac{Q_{H_2O_2}}{Q_{tot}} = 100 \cdot \frac{n_{H_2O_2} z F}{Q_{tot}} \quad (3.15)$$

dove $Q_{H_2O_2}$ rappresenta la carica effettivamente impiegata per la produzione di H_2O_2 , Q_{tot} rappresenta la carica totale trasferita durante l'esperimento, $n_{H_2O_2}$ è il numero di moli di H_2O_2 prodotte, z è il numero di elettroni coinvolti nella formazione di una molecola di prodotto (nel caso della formazione di acqua ossigenata $z = 2$), e F è la costante di Faraday.

3.3.1 Cronopotenziometria

La cronopotenziometria è una tecnica elettrochimica ampiamente utilizzata per lo studio di meccanismi e per la cinetica di reazioni chimiche. Una corrente costante viene fatta fluire tra due elettrodi (WE e CE) e il potenziale dell'elettrodo di lavoro viene monitorato in funzione del tempo rispetto ad un elettrodo di riferimento adatto [15].

Bibliografia

- [1] A. Peroff, «Three-Electrode Setups». Pine Research, 2024. [Online]. Disponibile su: <https://pineresearch.com/support-article/three-electrode-setups/>
- [2] A. Peroff, «What is iR drop?». Pine Research, 2024. [Online]. Disponibile su: <https://pineresearch.com/support-article/what-is-ir-drop/#:~:text=iR%20drop%20refers%20to%20the,waves%20in%20a%20cyclic%20voltammogram.>
- [3] A. Frumkin, L. Nekrasov, B. Levich, e J. Ivanov, «Die anwendung der rotierenden scheibenelektrode mit einem ringe zur untersuchung von zwischenprodukten elektrochemischer reaktionen», fasc. 1, pp. 84–90, 1959, doi: [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(59\)80012-7](https://doi.org/10.1016/0022-0728(59)80012-7).
- [4] J. Noel, «The Chalkboard: A Positive Spin on Corrosion Measurements: The Rotating Ring-Disk Electrode», *Electrochem. Soc. Interface*, vol. 30, fasc. 2, pp. 34–37, giu. 2021, doi: [10.1149/2.F04212IF](https://doi.org/10.1149/2.F04212IF).
- [5] J. Wang, *Analytical Electrochemistry*, 2nd ed. New York: Wiley, 2004.
- [6] H. M. Fruehwald, O. V. Zenkina, e E. B. Easton, «A new spin on electrochemistry in the undergraduate lab», *Chem. Teach. Int.*, vol. 4, fasc. 1, pp. 23–37, mar. 2022, doi: [10.1515/cti-2021-0013](https://doi.org/10.1515/cti-2021-0013).
- [7] N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart, e J. L. Dempsey, «A Practical Beginner’s Guide to Cyclic Voltammetry», *J. Chem. Educ.*, vol. 95, fasc. 2, pp. 197–206, feb. 2018, doi: [10.1021/acs.jchemed.7b00361](https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00361).
- [8] M. Mazzucato, «M-N-C electrocatalysts supported on engineered carbon materials for the reduction of Oxygen», PhD Thesis, Padova, 2023.
- [9] A. Peroff, «Linear Sweep Voltammetry (LSV)». Pine Research, 2024. [Online]. Disponibile su: <https://pineresearch.com/support-article/linear-sweep-voltammetry-lsv/>
- [10] J. Wang et al., «Quantitative kinetic analysis on oxygen reduction reaction: A perspective», *Nano Mater. Sci.*, vol. 3, fasc. 3, pp. 313–318, set. 2021, doi: [10.1016/j.nanoms.2021.03.006](https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2021.03.006).
- [11] A. Karttunen, «Electrochemical impedance spectroscopy», 2025.
- [12] «IMPEDANCE SPECTROSCOPY Applications to Electrochemical and Dielectric Phenomena».
- [13] F. Kubanek, T. Turek, e U. Krewer, «Modeling Oxygen Gas Diffusion Electrodes for Various Technical Applications», *Chem. Ing. Tech.*, vol. 91, fasc. 6, pp. 720–733, giu. 2019, doi: [10.1002/cite.201800181](https://doi.org/10.1002/cite.201800181).
- [14] B. Seger, M. Robert, e F. Jiao, «Best practices for electrochemical reduction of carbon dioxide», *Nat. Sustain.*, vol. 6, fasc. 3, pp. 236–238, gen. 2023, doi: [10.1038/s41893-022-01034-z](https://doi.org/10.1038/s41893-022-01034-z).
- [15] A. J. Bard, L. R. Faulkner, e H. S. White, «Electrochemical Methods».

CAPITOLO 4: PROCEDURE SPERIMENTALI

In questo capitolo verrà descritta la sintesi dei catalizzatori M-N/C (dove M=Bi, Sb e N/C = carbone dopato azoto) che può essere suddivisa in tre step principali: reazione tra i reagenti e/o pirolisi in ambiente inerte, lavaggio acido e transmetallazione, processo nel quale si verifica la coordinazione degli ioni del sale metallico nel carbone dopato. Il percorso generale di sintesi utilizzato per i catalizzatori impiegati è raffigurato in Figura 4.1.

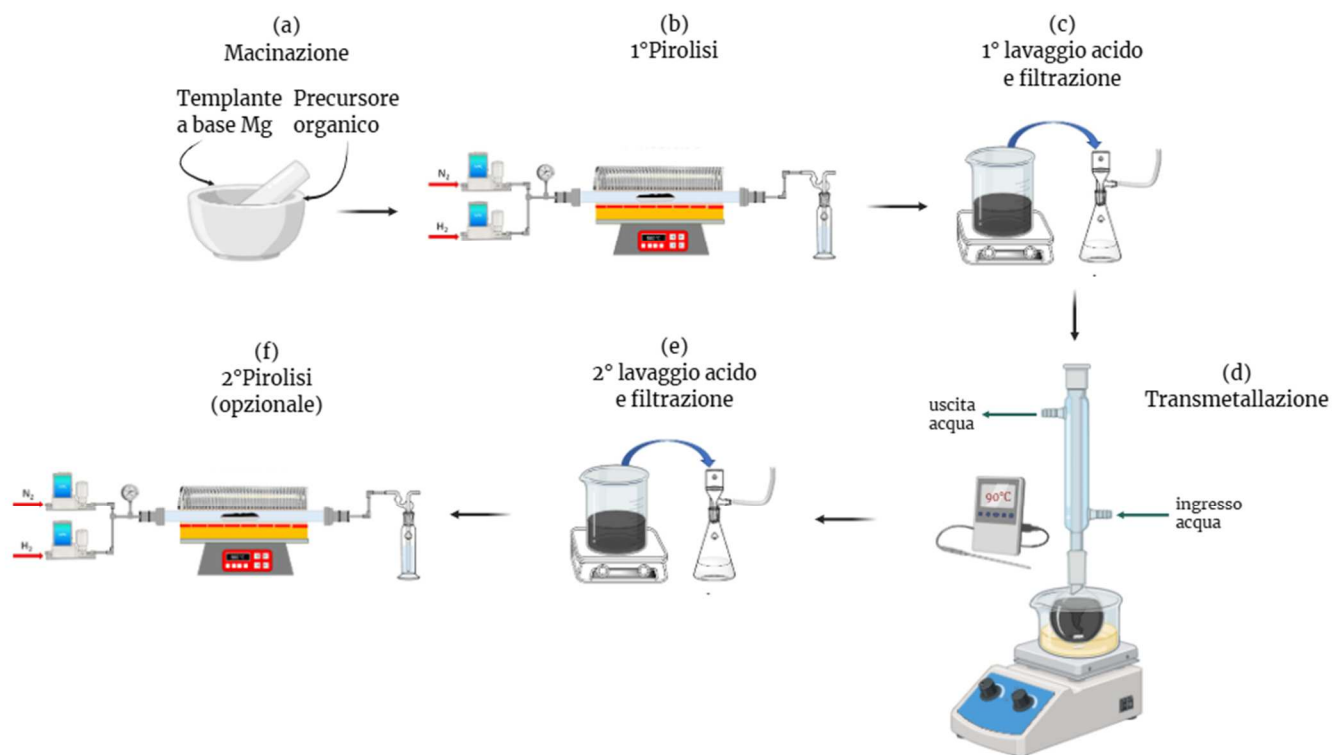


Figura 4.1 – Percorso di sintesi per i catalizzatori testati in questo lavoro di tesi

Le sintesi proposte in questo lavoro di tesi possono essere distinte in funzione del tipo di agente templante sacrificale (*Sacrificial Template Agent*), che influenza sia i processi di trasformazione sia la struttura finale del catalizzatore, permettendo di ottenere carboni con proprietà morfologiche superiori. Nel caso di sistemi basati su composti di magnesio (e.g. $MgCl_2$), il metallo svolge un ruolo strutturante: durante il trattamento termico, il precursore di magnesio si trasforma nel corrispondente ossido (MgO), che contribuisce alla generazione della porosità e alla modulazione della struttura carboniosa. Successivamente, questo composto può essere rimosso mediante lavaggio acido (utilizzando tipicamente H_2SO_4 o HCl diluiti), lasciando una matrice porosa ad elevata area superficiale. Nel caso in cui il precursore sia un MOF (*Metal-organic Framework*), ed in particolare uno ZIF (*Zeolitic Imidazolate Framework*), strutture metallo-organiche composte da ioni di metalli di transizione (tipicamente Zn^{2+}) coordinati tetraedricamente da linker imidazolati, la reazione è guidata dalla decomposizione termica del framework. Durante la pirolisi, la componente organica carbonizza formando una

matrice carboniosa dopata azoto, mentre lo zinco può ossidarsi e successivamente essere rimosso tramite lavaggio acido, portando alla formazione di un materiale carbonioso poroso.

A seguito del lavaggio acido, lo step successivo consiste in un processo redox di transmetallazione, durante il quale i centri metallici vengono sostituiti. La reazione è termodinamicamente favorita dalla realizzazione di legami metallo-carbonio più stabili e avviene generalmente passando da metallo più elettropositivo a uno più elettronegativo. Inoltre, qualora previsto da letteratura, la procedura di sintesi può essere completata da una seconda pirolisi in atmosfera inerte.

4.1 Reagenti utilizzati

- Acqua ultrapura (resistività: 18.2 MΩ cm) (da una macchina “Purelab Flex 4”)
- 2,4,6-triamminopirimidina (C₄H₇N₅ 97%, Sigma-Aldrich)
- Magnesio cloruro (MgCl₂, 98%, Sigma-Aldrich)
- Acido imminodiacetico (C₄H₇NO₄, 98%, Sigma-Aldrich)
- Carbonato basico di magnesio (MgCO₃·Mg(OH)₂·xH₂O,
- Zinco nitrato esaidrato (Zn(NO₃)₂·6H₂O, 98%, Sigma-Aldrich)
- 2-metilimidazolo (C₄H₆N₂, 99%, Sigma-Aldrich)
- Idrossido di ammonio (NH₄OH, 28-32%, Sigma-Aldrich)
- Antimonio cloruro (SbCl₃, 99%, Sigma-Aldrich)
- Bismuto nitrato pentaidrato (Bi(NO₃)₃·5H₂O, 98%, Sigma-Aldrich)
- DMF (C₃H₇NO, 99.8%, Sigma-Aldrich)
- Acetone (C₃H₆O, HPLC > 99.9%, VWR Chemicals)
- Etanolo (C₂H₆O, HPLC > 99.8%, Sigma-Aldrich)
- Soluzione di Nafion (D521, 5%, Ion Power)
- Titanio ossisolfato (TiOSO₄·xH₂O, > 29% Ti (come TiO₂), Riedel-de Haën)
- Solfato di potassio (K₂SO₄, 99%, ReagentPlus)
- Idrossido di potassio (KOH, 90% flakes, Sigma-Aldrich)
- Acido solforico (H₂SO₄, 98%, Supelco)
- Acido cloridrico (HCl, 97%, Sigma-Aldrich)
- Perossido di idrogeno (H₂O₂, 30%, Sigma-Aldrich)

4.2 Sintesi dei materiali

4.2.1. TAP

Una delle procedure di sintesi scelta è quella di Barrio et al. [1], che prevede l'utilizzo di TAP (2,4,6-triamminopirimidina) e MgCl₂·6H₂O, in rapporto di peso 1:8. I precursori vengono macinati in un mortaio e successivamente pirolizzati a 900°C per 1 h in atmosfera inerte con flusso di N₂ di 300 mL min⁻¹ e un heating rate di 5°C min⁻¹, quindi raffreddati a temperatura ambiente. Il solido ottenuto viene polverizzato e lavato con

una soluzione 2 M di HCl per rimuovere le specie rimanenti di MgCl_2 e MgO , infine filtrato, risciacquato con acqua MilliQ e asciugato. La funzionalizzazione di Bi (oppure Sb) nel carbone avviene attraverso un metodo di impregnazione a bassa temperatura. 60 mg di carbone vengono dispersi in 75 mL di DMF in condizioni di vigoroso mescolamento, addizionati a 75 mL di una soluzione 0.025 M di $\text{Bi}^{\text{III}}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (oppure $\text{Sb}^{\text{III}}\text{Cl}_3$) in DMF e mantenimento del riflusso per 24 h a 90°C . In seguito alla transmetallazione, il prodotto viene filtrato, risciacquato con DMF, acqua ed etanolo per rimuovere la DMF, infine trattato con una soluzione 0.5 M di H_2SO_4 per rimuovere tutte le specie metalliche aggregate, ulteriormente filtrato con acqua e asciugato a 80°C sottovuoto.

4.2.2. IDA

La sintesi segue la procedura di Feller et al. [2], nella quale 3.16 g di IDA (acido imminodiacetico) vengono aggiunti a 60 mL di acqua distillata preriscaldata a 85°C e agitati fino ad una completa dissoluzione, prima di aggiungere $\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (carbonato basico di magnesio), in rapporto molare 1:1, portando alla formazione di una fase solida bianca. La soluzione viene agitata per 15 minuti, trasferita in un bagno di ghiaccio e addizionata a 300 mL di etanolo. Il precipitato viene fatto sedimentare, dopodiché il liquido viene decantato e il campione viene seccato in stufa. Il prodotto viene posto in fornace, scaldato per 1 h a 70°C in flusso di Ar, pirolizzato a 900°C per 1 h e raffreddato a temperatura ambiente. Il carbone viene lavato con HCl 1M per rimuovere le specie residue di Mg, poi filtrato, neutralizzato con acqua MilliQ e asciugato. La transmetallazione con Bi (oppure Sb) è stata effettuata rifluendo il carbone in una soluzione 50 mM di $\text{Bi}^{\text{III}}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (oppure $\text{Sb}^{\text{III}}\text{Cl}_3$) in DMF a 80°C , a cui segue un lavaggio acido con una soluzione 0.1 M di HCl, risciacquo con acqua e asciugatura.

4.2.3. ZIF-8

La sintesi del *Zeolitic Imidazolate Framework-8* segue la procedura di Ming et al. [3]; 2,97 g di $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (zinco nitrato esaidrato, 2 mmol) vengono sciolti in 15 mL di acqua MilliQ e, al contempo, 1,64 g di $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$ (2-metilimidazolo, 4 mmol) in 19,3 mL di una soluzione di idrossido di ammonio (64 mmol). Dall'unione delle due soluzioni si forma una sospensione biancastra, che viene agitata per 15 minuti a temperatura ambiente per completare la cristallizzazione. Il prodotto viene recuperato per centrifugazione e sottoposto a 10 cicli di lavaggi con acqua fino al raggiungimento di un pH prossimo alla neutralità, dopodiché essiccato in stufa a 60°C .

Il catalizzatore finale è stato ottenuto seguendo la procedura di Gong et al. [4]. Lo ZIF-8 sintetizzato viene pirolizzato a 900°C per 1 h in ambiente inerte, con un heating rate di 3°C min^{-1} . Il solido ottenuto viene lavato con H_2SO_4 2M a 80°C per rimuovere composti dello zinco, che fungono da template. 100 mg di carbone trattato vengono dispersi in 100 mL di DMF, contenente 25 mg del sale ($\text{Bi}^{\text{III}}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ oppure $\text{Sb}^{\text{III}}\text{Cl}_3$), mantenendo il riflusso a 65°C . Dopo la coordinazione, il prodotto viene filtrato con acqua deionizzata, ulteriormente trattato con H_2SO_4 0.5 M per rimuovere le specie fisisorbite, lavato con acqua e seccato sottovuoto. Infine, un secondo

trattamento termico viene realizzato ripirolicando il campione a 900°C per 1 h in presenza di un flusso di gas (miscela 5% di H₂/N₂, BOC) e un heating rate di 3°C min⁻¹.

Rispetto agli articoli originali in cui si preparava un catalizzatore Fe-N/C con metallazione in metanolo, si è effettuata la reazione in DMF per questione di solubilità dei sali di Bi e Sb utilizzati, analogamente alla metallazione di porfirine [5].

I catalizzatori sintetizzati e successivamente caratterizzati tramite test elettrochimici sono in totale nove. Per ciascuna delle tre diverse sintesi sono stati preparati tre catalizzatori: uno dopato con bismuto, uno dopato con antimonio e uno non dopato (sottoposto comunque al trattamento in DMF), al fine di valutare l'influenza del metallo sulla reazione di riduzione e quantificarne l'effetto.

- TAP_3T_Bi
- TAP_3T_Sb
- TAP_3T_DMF
- IDA_3T_Bi
- IDA_3T_Sb
- IDA_3T_DMF
- ZIF-8_4T_Bi
- ZIF-8_4T_Sb
- ZIF-8_4T_DMF

Per quanto concerne la nomenclatura, i campioni saranno identificati in base al precursore iniziale utilizzato, al numero di trattamenti effettuati (3 per TAP e IDA, 4 per ZIF-8 che include, secondo letteratura, una seconda pirolisi) e il metallo dopante. Per i campioni non metallati verrà riportata esclusivamente l'etichetta DMF.

4.3 RRDE

4.3.1 Preparazione inchiostri RRDE

Prima di ogni misurazione, l'elettrodo RRDE è stato lucidato con una serie di paste diamantate a granulometria decrescente. La superficie attiva è stata sottoposta a sfregamento attraverso un movimento rotatorio applicato all'elettrodo, ripetuto per circa cento cicli per ogni pasta, per provvedere alla pulizia e alla rimozione di eventuali residui presenti nella superficie stessa. Nel passare da una pasta diamantata alla successiva, l'elettrodo è stato accuratamente lavato con IPA e poi sonicato in bagno ultrasonico con IPA per almeno quindici minuti.

Una volta concluso il ciclo di trattamenti, il catalizzatore deve essere depositato sul disco dell'elettrodo. Una delle tecniche più comuni è rappresentata dal *drop casting* (Figura 4.2), noto anche come deposizione a goccia, ampiamente adoperata per depositare un sottile film di materiale su un substrato. In questo metodo, una goccia di liquido contenente le particelle del catalizzatore di interesse viene depositata (letteralmente drop-casted,

“colata a goccia”) sulla superficie dell’elettrodo. Il solvente o la miscela di solventi utilizzata viene lasciata evaporare, lasciando uno strato di catalizzatore caratterizzato da uno spessore estremamente ridotto [6].

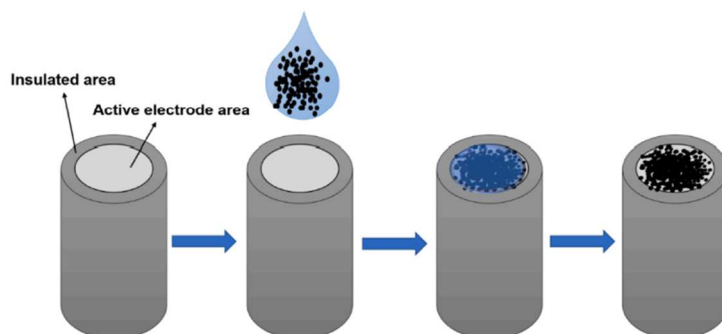


Figura 4.2 – Rappresentazione schematica del metodo di drop casting per la deposizione del catalizzatore sull’elettrodo lavorante [6]

Questa semplice ed economica tecnica permette di depositare un’ampia varietà di materiali su diverse tipologie di substrato e può essere facilmente scalata per produrre film su aree più grandi, ma, sebbene ottimizzata, sussistono difficoltà nel controllo dello spessore e nell’uniformità del deposito, portando a riproducibilità non elevate [6].

Per la deposizione è necessario preparare un inchiostro, ossia una dispersione contenente la polvere di catalizzatore solido, una fase liquida e un binder, un additivo che funge da legante per stabilizzare il catalizzatore, ancorare le particelle alla superficie di Glassy Carbon del disco e al contempo permettere la conduzione ionica necessaria al processo elettrochimico. L’inchiostro è preparato con la stessa modalità per tutte le misure di riduzione su RRDE; è stata pesata una quantità variabile di catalizzatore (2-4 mg) a cui si aggiunge acqua MilliQ ed un solvente organico. In assenza di riferimenti in letteratura, sono state condotte diverse prove sperimentali per ottimizzare la dispersione della polvere e l’uniformità dell’inchiostro utilizzando una serie di diluenti (metanolo, THF, etanolo, DMF, IPA, etil acetato). I risultati migliori sono stati ottenuti servendosi di una miscela acqua MilliQ e DMF in rapporto 70:30 per un volume complessivo di 200 μL . Successivamente viene aggiunto lo ionomero (Nafion[®] in soluzione idroalcolica al 5% wt, Figura 4.3), un polimero perfluorosulfonato con struttura molecolare che combina una struttura idrofobica in PTFE (chimicamente e meccanicamente stabile) e gruppi laterali idrofilici $-\text{SO}_3^-$ che aiutano a disperdere meglio le particelle del catalizzatore e ridurre l’aggregazione durante la preparazione dell’inchiostro. Il Nafion[®] viene impiegato non solo per le proprietà di conduzione protonica e di resistenza a potenziali elevati e ambienti acidi ma anche perché contribuisce a migliorare il processo di drop casting. In particolare, aumenta la stabilità colloidale e migliora la bagnabilità dell’inchiostro favorendo un deposito più uniforme, riducendo il “*coffee-ring effect*”, ovvero la formazione di un deposito ad anello dovuta all’accumulo preferenziale delle particelle del catalizzatore ai bordi del disco, se ben dosato. Infatti, un eccesso di Nafion porta alla formazione di un film denso, con conseguente limitazione della diffusione dell’ossigeno e sottostima dell’attività catalitica, mentre una quantità insufficiente genera film fragili e promuove la perdita di catalizzatore durante la rotazione [6].

Negli esperimenti condotti, la quantità di Nafion (μL) utilizzata è pari al doppio della massa del catalizzatore (mg).

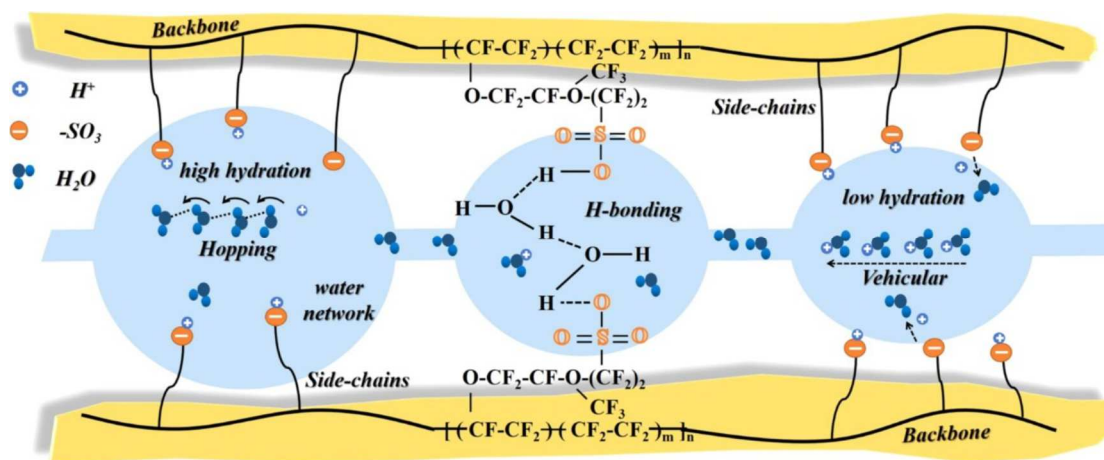


Figura 4.3 – Illustrazione schematica della struttura molecolare del Nafion e rappresentazione del canale di conduzione protonica formato dalla fase idrofila dello ionomero [7]

In seguito all'aggiunta di tutte le componenti, la miscela viene sonicata in un bagno ultrasonico per circa 2-3 h per garantire l'omogeneità della sospensione. L'ultimo passaggio prevede la deposizione per drop casting mediante l'utilizzo di una micropipetta graduata da $20 \mu\text{L}$, in modo da avere sulla goccia un loading di catalizzatore pari a 0.6 mg cm^{-2} [8]. È fondamentale che l'inchiostro venga depositato esclusivamente sul Glassy Carbon, in quanto rappresenta l'unica area elettrochimicamente attiva e conduttiva, destinata al supporto del catalizzatore. Inoltre, è cruciale evitare che il deposito non vada a contatto con l'anello, poiché un passaggio indesiderato di corrente tra disco e anello potrebbe portare a cortocircuito, invalidando la misura. Generalmente, gli inchiostri sono stati depositati la sera precedente alle misure e coperti con un coprielettrodo in silicone, per consentire una completa essiccazione durante la notte ed evitare il contatto di particelle indesiderate sul deposito ancora non completamente asciutto. La metodologia di asciugatura dell'inchiostro sottovuoto è stata scartata poiché ha comportato la formazione di cricche e fratture nel deposito, rendendo le misure ottenute non affidabili.

4.3.2 Preparazione soluzione elettrolitica RRDE

Le soluzioni elettrolitiche sono state preparate seguendo la stessa procedura, per mantenere condizioni di reazione riproducibili per tutte le misure effettuate. Le prove sono state inizialmente effettuate in ambiente neutro; la famiglia di catalizzatori che ha dimostrato le migliori performance è stata ulteriormente sottoposta a test in ambiente alcalino. L'elettrolita viene preparato riempiendo con acqua MilliQ un matraccio da 250 mL, precedentemente risciacquato per eliminare eventuali impurità, a cui viene aggiunta una quantità opportuna di K_2SO_4 in modo da ottenere una concentrazione sul volume finale pari a 0.1 M ed un pH~6. Il sale viene disciolto tramite agitazione magnetica e si porta a volume tramite aggiunta di acqua MilliQ. Il procedimento per la soluzione basica avviene è analogo: ad una soluzione di K_2SO_4 0.1 M vengono aggiunti

flakes di KOH fino al raggiungimento di un pH ~13, valore che verrà successivamente monitorato con analisi al pH-metro, misura essenziale per la conversione del potenziale vs RHE.

4.3.3 Setup di misura RRDE

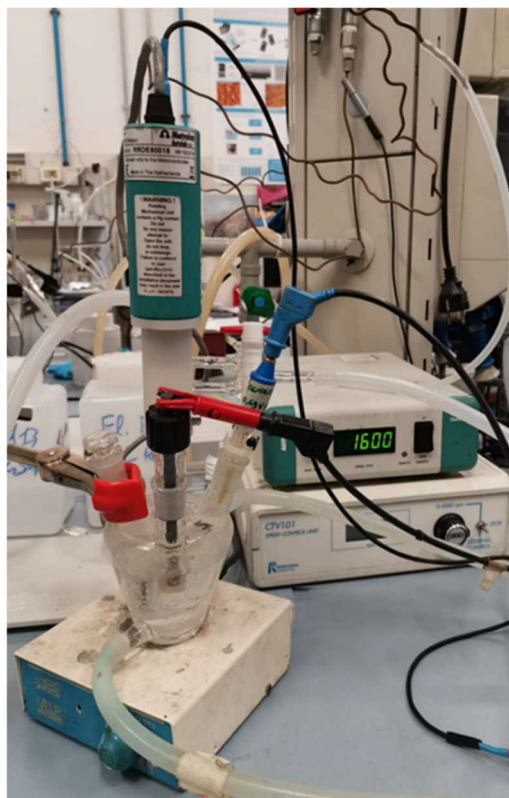


Figura 4.4 – Foto del setup RRDE

La cella (Figura 4.4), accuratamente lavata, viene riempita con circa 50 mL di soluzione elettrolitica, dopodiché viene inserito il gorgogliatore, un'ancoretta magnetica, e gli elettrodi, ossia WE (RRDE con il deposito di catalizzatore), CE (grafite) e RE (SCE), che vengono collegati elettricamente al bipotenziostato. Infine, la camicia esterna della cella viene termostata con acqua per mantenere una temperatura costante di 25°C.

Procedura di caratterizzazione elettrochimica

La procedura di misura per la caratterizzazione si articola in due fasi; nella prima gli esperimenti vengono condotti in Ar, che utilizzato come riferimento, nella seconda le misure vengono effettuate in O₂. Il flow chart è riportato in Figura 4.5:

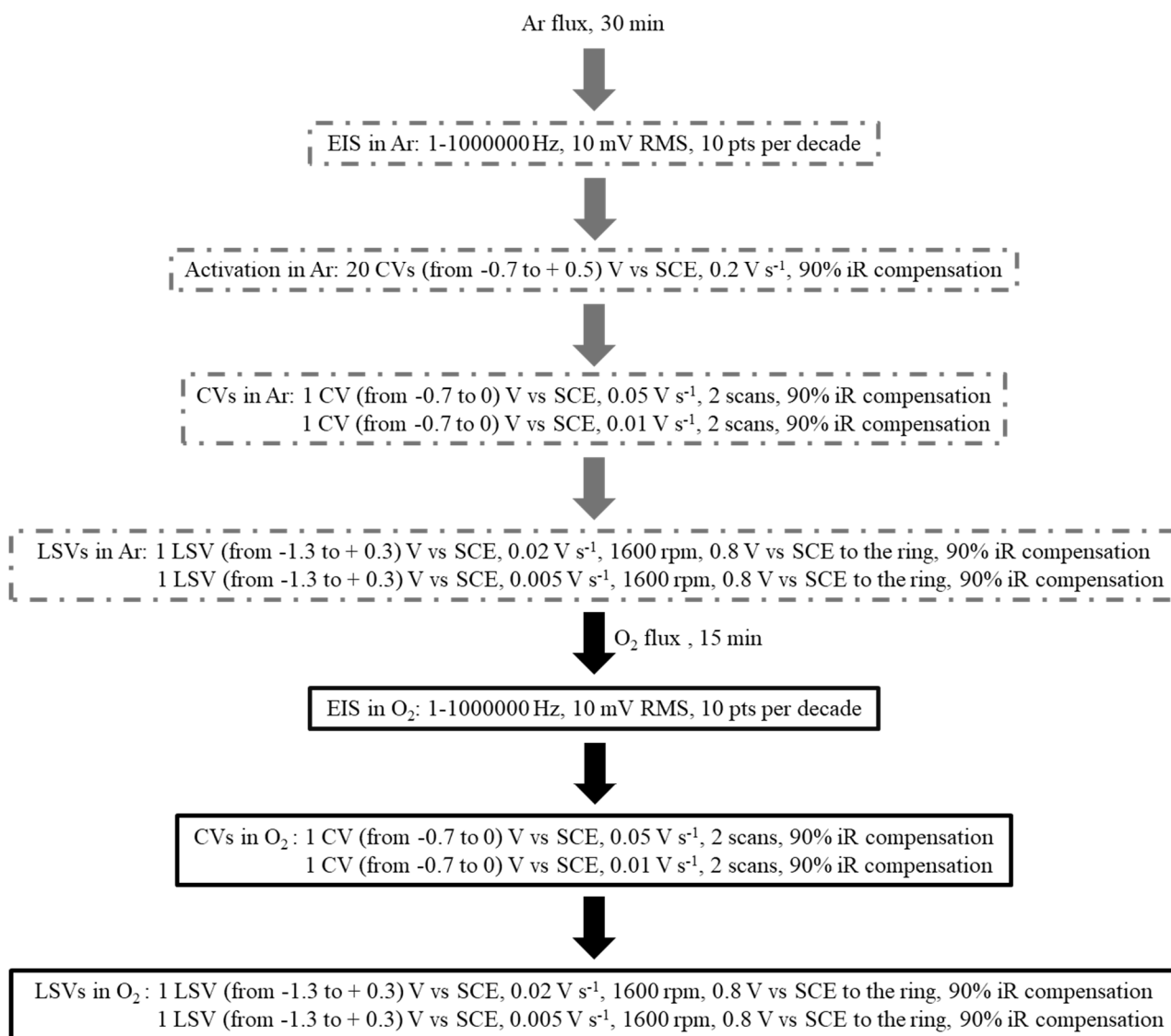


Figura 4.5 - Flow chart delle procedure RRDE (grigio tratteggiato per le misure in Ar, nero per le misure in O₂)

L'argon viene fatto inizialmente gorgogliare in cella per circa 30 minuti al fine di rimuovere completamente ogni traccia di ossigeno; in seguito, il gas viene fatto gorgogliare sulla superficie della soluzione elettrolitica, mantenendo comunque un'atmosfera inerte in cella. Una misura di impedenza permette di ricavare la caduta ohmica della soluzione; il 90% del valore ottenuto viene utilizzato per compensare le venti scansioni di attivazione del catalizzatore (e le misure successive), per promuoverne la bagnabilità in un intervallo di potenziale definito da osservazioni preliminari. Vengono poi registrate CV e LSV (in rotazione, 1600 rpm, potenziale 1.5 V vs RHE applicato all'anello) a due velocità di scansione del potenziale, che rappresentano i riferimenti per le misure in ossigeno. Successivamente viene fatto gorgogliare O₂ in cella per le misure di riduzione, per circa 15 minuti. Verranno ripetute EIS, CV e LSV utilizzando i medesimi parametri sperimentali dei test in Ar. Risulta di fondamentale importanza intervallare ogni misura (sia in Ar che in O₂) da circa 30 secondi di agitazione tramite ancoretta magnetica, per riportare la soluzione elettrolitica ad una situazione di omogeneità.

La procedura descritta, valida per un singolo elettrodo, viene ripetuta due volte per ciascuno dei tre elettrodi RRDE disponibili, così da ottenere un numero adeguato di ripetizioni ai fini della riproducibilità della misura.

4.4 GDE

4.4.1 Preparazione elettrodi GDE

I catalizzatori sono stati preparati seguendo la procedura di Schröder et al. [9], perseguendo un loading target di 0.1 mg cm^{-2} , 0.2 mg cm^{-2} , 0.3 mg cm^{-2} e 0.6 mg cm^{-2} calcolato rispetto all'area attiva di 9.84 cm^{-2} del disco Freudenberg H23C8 GDL utilizzato per la deposizione.

La formulazione dell'inchiostro prevede l'aggiunta di una appropriata quantità di catalizzatore solido, di un binder ionomerico (Nafion® in soluzione idroalcolica al 5% wt) in rapporto 3:1 (μL di Nafion per mg di catalizzatore) e di 15 mL circa di acetone come solvente organico, sufficienti per formare una sospensione molto diluita. Dopo l'aggiunta di ciascun componente, la miscela è stata sonicata in un bagno a ultrasuoni per un tempo compreso tra 45 e 60 minuti, al fine di permettere la completa dispersione del catalizzatore e di prevenire la possibile adesione della polvere alle pareti della vial, che comporterebbe una perdita di materiale, una diminuzione dell'accuratezza del loading e, di conseguenza, della misura.

Dopo questi passaggi si procede al *vacuum deposition*, processo utilizzato per depositare un inchiostro su una superficie solida utilizzando un sistema da vuoto (Figura 4.6). Questo prevede una bottiglia di vetro per filtrazioni sottovuoto GL45 e una pompa da vuoto che è collegata ad una trappola per evitare contaminazioni. Per contenere l'inchiostro, la bottiglia è chiusa con un collare per supporto di membrana Millicup™-FLEX in PTFE e da un imbuto in PTFE. La fase liquida dell'inchiostro è in grado di passare attraverso il filtro con l'ausilio della depressione formata dal vuoto, lasciando la fase solida sul disco Freudenberg posizionato tra il filtro e l'imbuto. A sostegno del Freudenberg, sono posizionati due Toray 71070050 GDL per favorire la stabilità meccanica e promuovere l'adesione del Freudenberg all'imbuto.

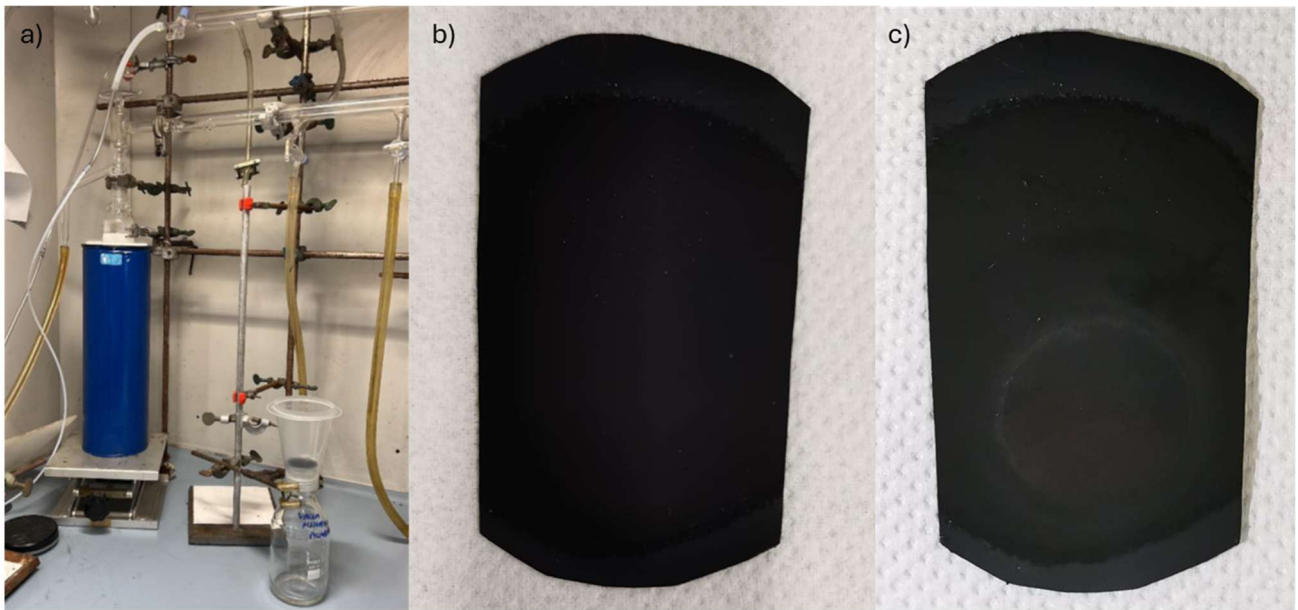


Figura 4.6 - a) Sistema utilizzato per *vacuum deposition*. Sono visibili la bottiglia e l'imbuto con all'interno il disco di Freudenberg dove il catalizzatore viene depositato; b) Deposito prima e c) dopo la misura GDE

Per garantire, per quanto possibile, che tutta la polvere di catalizzatore si depositi sul GDL, si procede a lavare più volte con acetone la vial e si lascia asciugare fino a completa evaporazione dell'acetone, scelto per la sua elevata volatilità. Inoltre, per evitare contaminazione da agenti esterni, un foglio di alluminio viene posizionato sopra l'imbuto.

4.4.2 Preparazione soluzioni elettrolitiche GDE

L'elettrolita designato ad essere utilizzato nel comparto catodico del GDE doveva inizialmente essere lo stesso utilizzato nelle misure RRDE a pH neutro. Tuttavia, come riportato da Marinello et al. [10], il pH tende ad aumentare molto rapidamente all'interno del compartimento, mantenendo il valore di neutralità soltanto nei primissimi minuti dell'esperimento, raggiungendo un plateau a pH ~13.

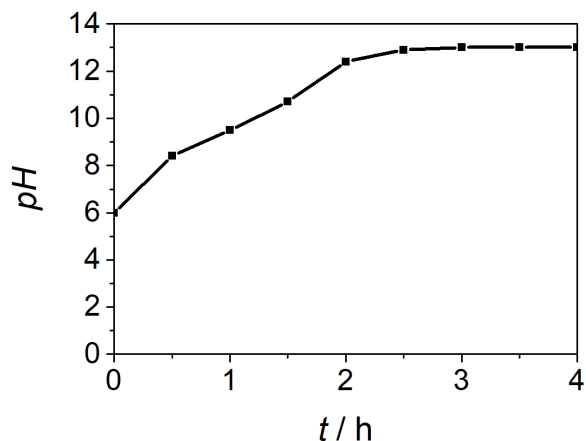


Figura 4.7 – Andamento generale del pH nel compartimento catodico nel tempo per una misura GDE, registrato sia per carbon paper che per catalizzatori dopati

Questa tendenza è stata osservata nella cella divisa commerciale FlexCell-PP della Gaskatel. Ciononostante, queste considerazioni sono state adottate anche nelle misure in *H-cell* condotte in questo lavoro di tesi; di conseguenza, per il comparto catodico è stato impiegato un elettrolita a pH 13. Per la medesima ragione, sono stati eseguiti i test RRDE in ambiente alcalino, al fine di valutare il comportamento dei catalizzatori a pH basici e consentirne una corretta caratterizzazione nel set up GDE aggiornato.

La soluzione catodica segue la stessa procedura di preparazione di quella utilizzata per le misure in RRDE (K_2SO_4 0.1 M e correzione con flakes di KOH fino a pH ~13), mentre per quella anodica il protocollo varia leggermente. Viene preparata la soluzione di K_2SO_4 0.1 M a cui viene aggiunto H_2SO_4 concentrato per la correzione del pH ad un valore prossimo a 1, per favorire la migrazione di protoni verso il WE attraverso la membrana a scambio ionico che separa le due camere.

4.4.3 Setup di misura GDE

Le misure GDE sono state effettuate in una *H-cell* sperimentale, non presente in commercio. Il WE è rappresentato dal catalizzatore di interesse depositato su Freudenberg GDL, come descritto nel paragrafo 4.4.1, che viene collegato, tramite una guarnizione di silicone, al blocco per l'alimentazione del gas, progettato esclusivamente per garantire un flusso continuo sul retro del carbon paper. Dalla parte opposta, il comparto catodico viene riempito con esattamente 150 mL di soluzione elettrolitica a pH alcalino. Questo permette la creazione della zona di triplice contatto, alla base del funzionamento GDE, sulla superficie attiva del catalizzatore che risulterà ridotta a 1.69 cm². Il RE, costituito da un elettrodo Hg/HgO, viene posizionato il più vicino possibile al WE per ridurre al minimo la resistenza tra i due elettrodi. In prossimità al WE, è anche montato il sistema di mescolamento, composto da un motore per RDE e da una punta in PTFE fissata all'estremità, regolato a 1200 rpm. L'adozione di questa configurazione deriva dall'incompatibilità osservata con l'utilizzo di un agitatore magnetico tradizionale, che causava interferenze elettriche con il potenziostato, in particolare nella misura del potenziale di riferimento tra WE e RE [10]. Il compartimento catodico è separato

da quello anodico da una membrana a scambio protonico in Nafion dallo spessore di 25 μm contenuta tra due guarnizioni in silicone interne e da un blocco di chiusura esterno che viene sigillato a pressione con quattro viti. La camera anodica contiene 150 mL di soluzione elettrolitica acida ed è equipaggiata con un CE in carbon cloth, dotato di uno strato microporoso (MPL) con spessore totale di 410 μm . Infine, gli elettrodi vengono collegati elettricamente al potenziostato tramite pinze a coccodrillo.

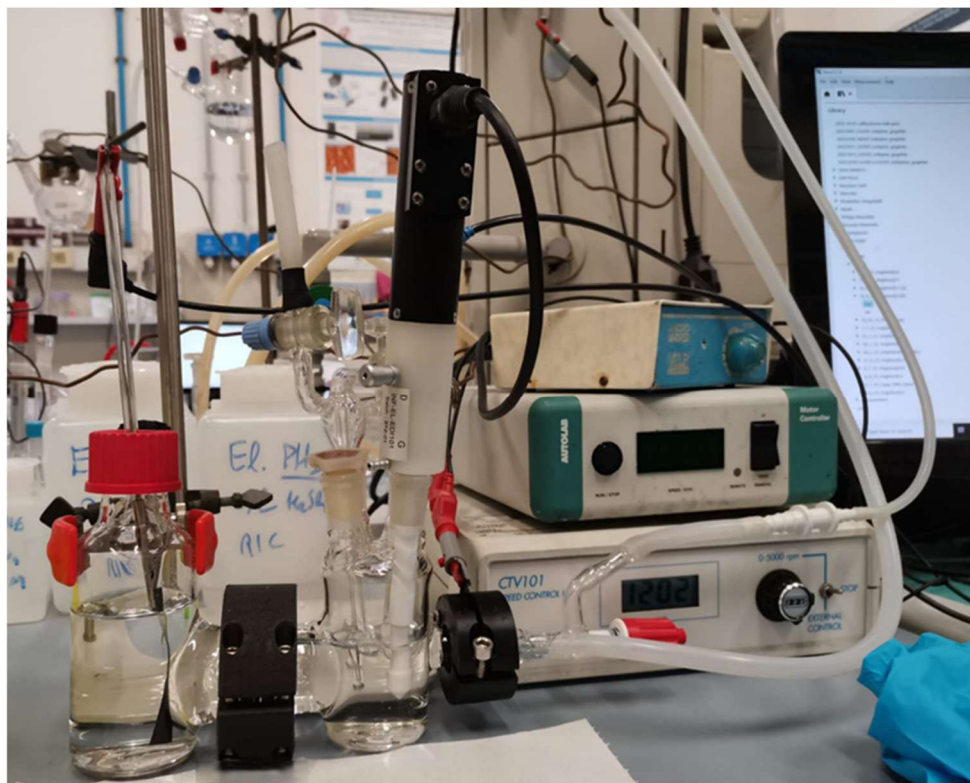


Figura 4.8 - Foto del setup *H-Cell GDE*

Procedura di caratterizzazione elettrochimica

La performance del catalizzatore è stata valutata attraverso due tipologie di analisi diverse, che possono essere suddivise in tre fasi: inizio vita, test di stabilità (cronopotenziometria) e fine vita. Un diagramma di flusso della procedura è illustrato nella Figura 4.9.

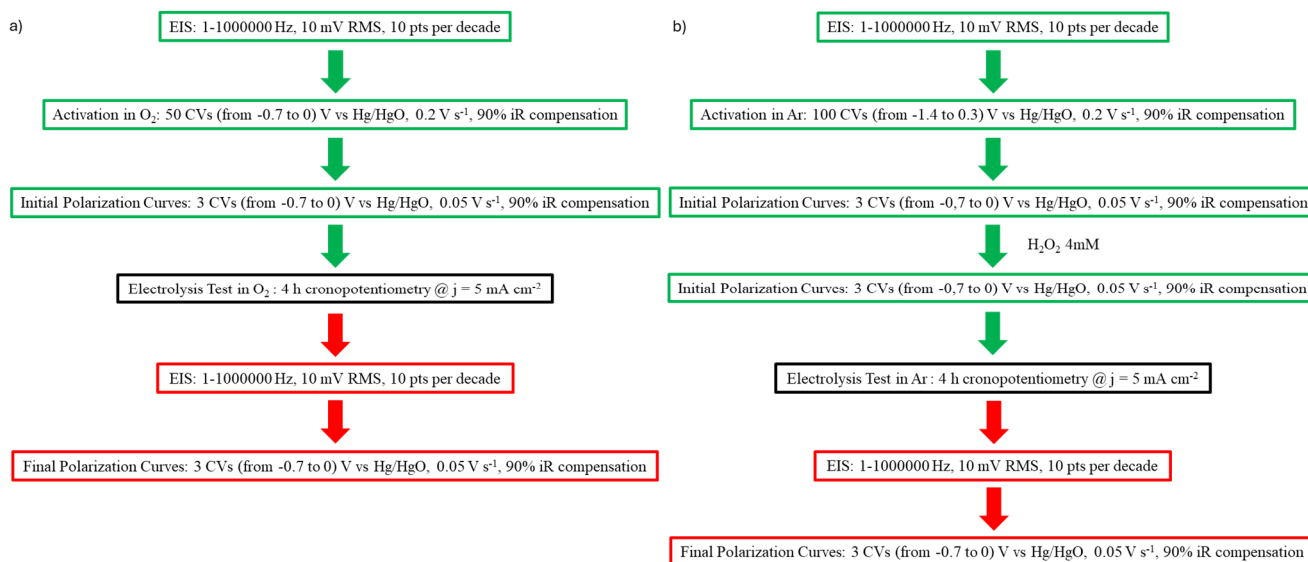


Figura 4.9 – Flow chart delle procedure GDE (inizio vita in verde, fine vita in rosso) per a) produzione e b) degradazione di H₂O₂

Inizialmente, è stata valutata la produzione di perossido di idrogeno mediante un processo di elettrolisi alimentato da un flusso controllato di O₂. Tale approccio è stato adottato per analizzare l'efficienza del sistema elettrochimico nella riduzione dell'ossigeno e verificarne la fattibilità in termini di efficienza faradica, controllo delle condizioni di reazione e stabilità operativa. La procedura prevede una misura di impedenza per valutare il massimo valore di resistenza nelle condizioni di misura per la cella. Segue un programma di attivazione (50 cicli, 200 mV s⁻¹) per promuovere la bagnabilità, rimuovere eventuali bolle d'aria dall'elettrodo e preparare il catalizzatore per le prove di accumulo. A seguito dell'attivazione e dopo l'elettrolisi vengono registrate delle CV per vedere i cambiamenti avvenuti durante la cronopotenziometria, test elettrochimico nel quale viene applicata una corrente costante pari a 8.3 mA ($j = 5 \text{ mA cm}^{-2}$) per 4 h. Ogni 30 minuti è previsto un prelievo di 500 μL di soluzione catodica al fine di quantificare nel tempo la produzione di H₂O₂.

Per avere maggiori informazioni riguardo la stabilità, sono state effettuate prove per consentire la valutazione della degradazione del perossido nelle condizioni sperimentali. In questi test, la procedura corrisponde a quella delle prove di accumulo, con la differenza che viene flussato gas di Ar sia nel compartimento catodico del GDE per evitare la produzione di H₂O₂ al WE sia da un gorgogliatore aggiuntivo per degasare completamente la soluzione elettrolitica, eliminando qualsiasi traccia residua di O₂. Prima del test elettrochimico viene aggiunta una quantità nota di H₂O₂ (4 mM in 150 mL di soluzione catodica), registrando le CV prima e dopo l'aggiunta, così come a seguito della cronopotenziometria.

Tutte le misure vengono compensate al 90% al momento dell'impostazione dei parametri per la registrazione della misura sperimentale, il restante 10% in sede di analisi dei dati.

4.4.4 Quantificazione spettrofotometrica H₂O₂

La quantificazione della concentrazione di H₂O₂ in una misura GDE è indispensabile per valutare performance, stabilità e selettività del catalizzatore nelle condizioni di reazione. Tecniche analitiche ben consolidate sono la titolazione, fluorimetria e chemiluminescenza; ognuna offre un vantaggio unico a seconda della natura dell'elettrolita e dell'accuratezza desiderata, sebbene spesso rappresenti un ostacolo vista la complessità degli ambienti di rilevamento.

Il metodo spettrofotometrico è utilizzato per una quantificazione affidabile della specie analizzata, offrendo una rivelazione sensibile e con un basso limite di detenzione. Il sistema utilizzato prevede la complessazione del perossido con un sale di titanio (titanio ossido solfato, TiOSO₄·xH₂O) e si basa sulla misurazione spettrofotometrica dell'intensità del colore della soluzione ottenuta. La colorazione gialla che si sviluppa durante la reazione è attribuibile alla formazione di acido pertitanico (4.1), struttura perossidica che può essere rilevata a 409 nm attraverso spettroscopia UV-VIS [11].



Una soluzione standard di Ti^{IV} 0.02 M è stata preparata mediante dissoluzione della quantità appropriata di titanio ossido solfato in 30 mL di H₂O MilliQ e 27.2 mL di H₂SO₄, per portare ad un volume finale di 100 mL con aggiunta di H₂O MilliQ. Le soluzioni per la calibrazione sono state realizzate preparando delle soluzioni a titolo noto di H₂O₂ all'interno di matracci graduati da 2 mL contenenti 1 mL di soluzione standard di Ti^{IV} e una quantità adeguata di H₂O₂ al 30% m/V, aggiunto come reagente puro o soluzione diluita.

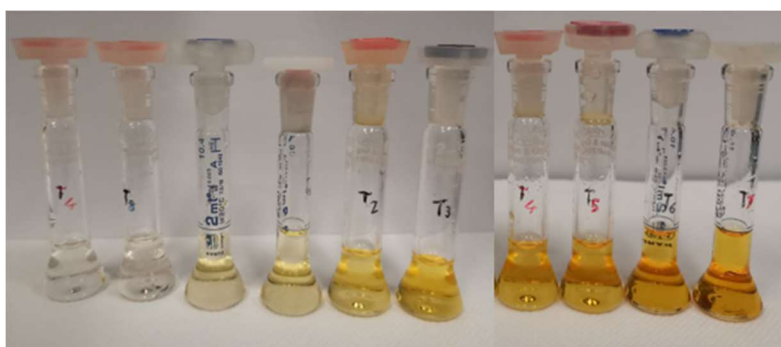


Figura 4.10 – Foto dei dieci matracci contenenti le soluzioni di Ti^{IV} a concentrazione crescente di H₂O₂

In Figura 4.11 sono riportati lo spettro di assorbimento e la retta di calibrazione ottenuti. L'equazione ottenuta è stata: $y [Abs] = 0.72781 x [H_2O_2 / mM] + 0.00396$

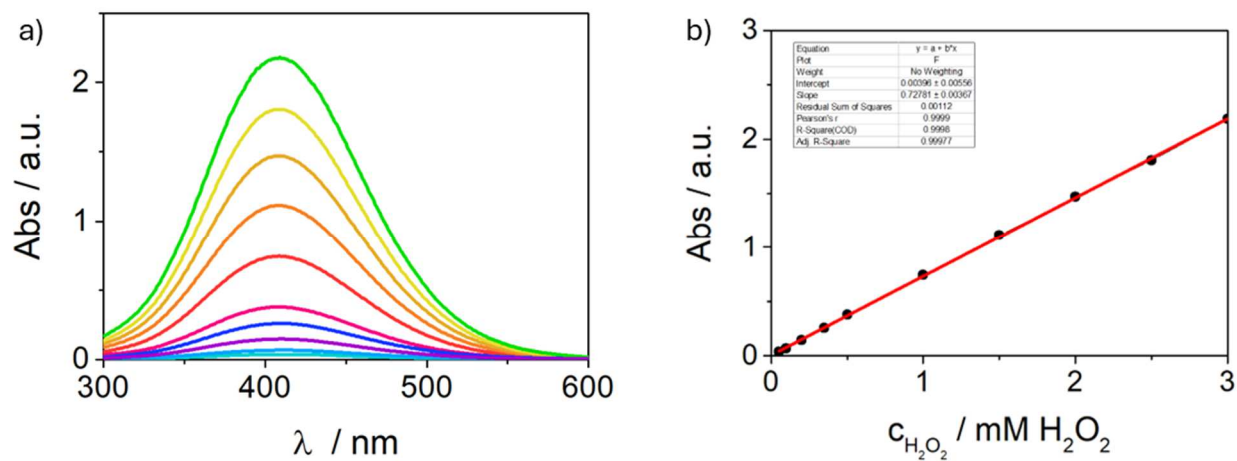


Figura 4.11 - a) Spettro UV-VIS del complesso di Ti^{IV} con H_2O_2 a diverse concentrazioni e b) rispettiva retta di taratura

Bibliografia

- [1] J. Barrio et al., «FeNC Oxygen Reduction Electrocatalyst with High Utilization Penta-Coordinated Sites», *Adv. Mater.*, vol. 35, fasc. 14, p. 2211022, apr. 2023, doi: 10.1002/adma.202211022.
- [2] B. Koyuturk, E. M. Farber, F. E. Wagner, T.-P. Fellingner, e D. Eisenberg, «A simple decagram-scale synthesis of an atomically dispersed, hierarchically porous Fe–N–C catalyst for acidic ORR», *J. Mater. Chem. A*, vol. 10, fasc. 37, pp. 19859–19867, 2022, doi: 10.1039/D2TA00925K.
- [3] M. He, J. Yao, Q. Liu, K. Wang, F. Chen, e H. Wang, «Facile synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 from a concentrated aqueous solution», *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 184, pp. 55–60, gen. 2014, doi: 10.1016/j.micromeso.2013.10.003.
- [4] M. Gong, A. Mehmood, B. Ali, K.-W. Nam, e A. Kucernak, «Oxygen Reduction Reaction Activity in Non-Precious Single-Atom (M–N/C) Catalysts—Contribution of Metal and Carbon/Nitrogen Framework-Based Sites», *ACS Catal.*, vol. 13, fasc. 10, pp. 6661–6674, mag. 2023, doi: 10.1021/acscatal.3c00356.
- [5] L. Michaudet, D. Fasseur, R. Guillard, Z. Ou, e K. M. Kadish, «J.Porphyrins Phthalocyanines». 261-270 2000.
- [6] A. Kaliyaraj Selva Kumar, Y. Zhang, D. Li, e R. G. Compton, «A mini-review: How reliable is the drop casting technique?», *Electrochem. Commun.*, vol. 121, p. 106867, dic. 2020, doi: 10.1016/j.elecom.2020.106867.
- [7] P.-L. Mou, W.-Q. Huang, F.-J. Yan, X. Wan, e F. Shao, «Exploration of Nafion for the Electric-Double-Layer Gating of Metal-Oxide Thin Film Transistors», *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 10, fasc. 2, p. 025003, feb. 2021, doi: 10.1149/2162-8777/abe172.
- [8] M. Mazzucato et al., «Synergistic Effect of Sn and Fe in Fe–N_x Site Formation and Activity in Fe–N–C Catalyst for ORR», *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 14, fasc. 49, pp. 54635–54648, dic. 2022, doi: 10.1021/acsaami.2c13837.
- [9] J. Schröder et al., «The Gas Diffusion Electrode Setup as Straightforward Testing Device for Proton Exchange Membrane Water Electrolyzer Catalysts», *JACS Au*, vol. 1, fasc. 3, pp. 247–251, mar. 2021, doi: 10.1021/jacsau.1c00015.
- [10] R. Marinello, «Sintesi e Caratterizzazione di Catalizzatori a base di Sn e Sb per l’Elettrogenazione di Acqua Ossigenata», Università degli Studi di Padova, 2025.
- [11] G. Eisenberg, «Colorimetric Determination of Hydrogen Peroxide».

CAPITOLO 5: RISULTATI E DISCUSSIONE

5.1 Caratterizzazione chimico-fisica

Al fine di caratterizzare le proprietà chimico-fisiche (composizione e morfologia) dei materiali si è scelto di usare una combinazione di tecniche, con attenzione ai vari passaggi delle procedure di sintesi e alle tre diverse metodologie impiegate.

5.1.1 XRD

Come prima analisi per valutare la formazione di eventuali fasi metalliche o di ossidi metallici si è utilizzata la diffrazione a raggi X. L'assenza di fasi metalliche può indicare, senza provare, una possibile formazione di *single site* se supportata con altre tecniche che dimostrano la presenza di metallo nel materiale. I pattern XRD per catalizzatori *single site* supportati su carbonio, dovrebbero esibire soltanto due ampi picchi di diffrazione a 26° e 43° , che possono essere assegnati ai piani (002) e (101) del carbone grafítico.

Focalizzandosi inizialmente sulla sintesi basata sul composto IDA, si può notare che il tracciato XRD del precursore di reazione pirolizzato mostra i riflessi tipici di MgO (IDA_1T in Figura 5.1), formato dalla decomposizione del magnesio carbossilato durante la pirolisi. I riflessi relativi al MgO scompaiono in seguito al successivo lavaggio acido. Infatti, i campioni finali non evidenziano segnali relativi a specie ossidate e/o clorurate del magnesio.

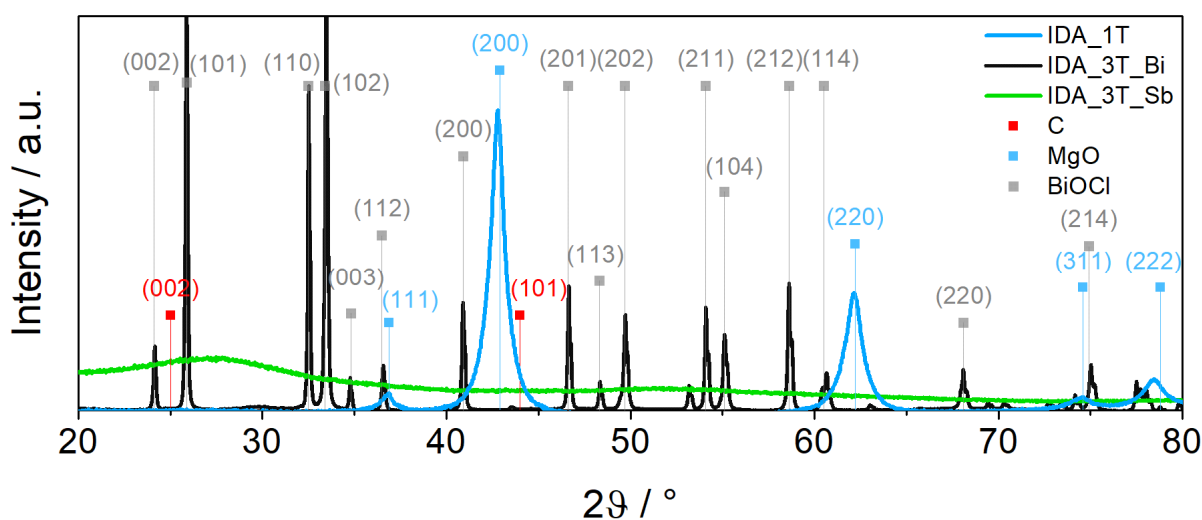


Figura 5.1 – Spettro XRD dei campioni IDA_1T (in seguito alla prima pirolisi), IDA_3T_Bi e IDA_3T_Sb

Lo spettro di IDA_3T_Sb non esibisce picchi caratteristici dovuti all'aggiunta di Sb, ma solamente quelli relativi al carbone grafítico, sebbene shiftati ad angoli 2θ più alti. Invece, IDA_3T_Bi mostra segnali relativi alla presenza di nanoparticelle di BiOCl (JCPDS 06-0249, quadrati grigio chiaro). La formazione di una fase aggiuntiva al carbone è suggerita da un progressivo viraggio di colore da nero a viola scuro durante la transmetallazione in DMF, visibili già nelle prime ore di trattamento, come mostrato in Figura 5.2.



Figura 5.2 – Foto realizzata per mettere in evidenza il contrasto tra il colore viola scuro della miscela IDA_3T_Bi e il colore nero di IDA_3T_Sb durante la fase di transmetallazione

Di seguito, viene proposto un possibile meccanismo di formazione dei cristalli di BiOCl. La DMF, soprattutto ad elevata temperatura (80-100°C), in presenza di superfici carboniose dopate azoto e con tracce d'acqua (derivanti dal sale di bismuto pentaidrato) può comportarsi da riducente verso i cationi ad elevato potenziale come Bi^{3+} , favorendo la formazione di specie metalliche nanometriche (Bi^0), che possono assumere un colore grigio-nero o viola scuro a causa dei particolari stati elettronici superficiali, effetti plasmonici e dimensionali [1]. Durante la metallazione, gli ioni Bi^{3+} possono coordinarsi sulla superficie carboniosa e subire riduzione grazie all'azione contemporanea di DMF e carbone, noto riducente, a specie metalliche, secondo la reazione 5.1:



dove gli elettroni potrebbero provenire da una contemporanea ossidazione del DMF, oppure da difetti elettronricchi del carbone. È giusto sottolineare che l'XRD non evidenzia una fase metallica, ma solo delle fasi ignote (vedi Figure 5.3 e 5.4). La reazione proposta ha quindi lo scopo di suggerire una possibile conversione, ma al momento della scrittura non si hanno sufficienti informazioni per poter decretare con certezza il meccanismo di conversione.

Gli atomi Bi^0 non restano isolati e, considerando la forte tendenza intrinseca del bismuto ad aggregarsi in nanoparticelle, formano cluster che danno il colore caratteristico alla miscela [2]. Nel successivo lavaggio acido, l'acido cloridrico agisce da forte ossidante nei confronti della specie di bismuto, secondo la reazione 5.2:



L'interazione con l'acido provoca l'ossidazione di Bi^0 a Bi^{3+} e formazione immediata del cloruro che, nel risciacquo durante la filtrazione, può idrolizzare facilmente formando $BiOCl$ per equilibrio di neutralizzazione parziale:



Per impedire la formazione delle nanoparticelle di $BiOCl$ è stata modificata la sintesi, variando l'acido del secondo lavaggio ritenuto responsabile della formazione dell'ossicloruro. In Figura 5.3 e 5.4 vengono riportati gli spettri XRD dei catalizzatori prima del secondo trattamento acido, della sintesi IDA HCl (Figura 5.3), che prevede l'utilizzo di HCl 2 M in seguito alla pirolisi ma H_2SO_4 0.1 M successivamente alla transmetallazione, e IDA H_2SO_4 (Figura 5.4), sintesi che ricalca la stessa procedura di letteratura con l'utilizzo di H_2SO_4 come acido per entrambi i lavaggi.

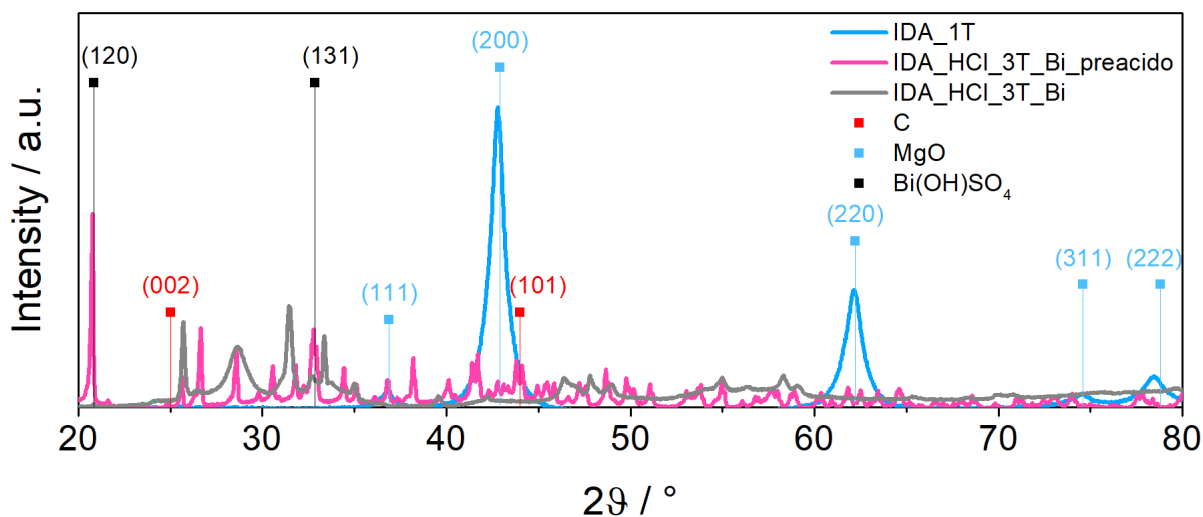


Figura 5.3 – Spettro XRD dei campioni IDA_1T, IDA_HCl_3T_Bi prima e dopo il lavaggio in acido (H_2SO_4)

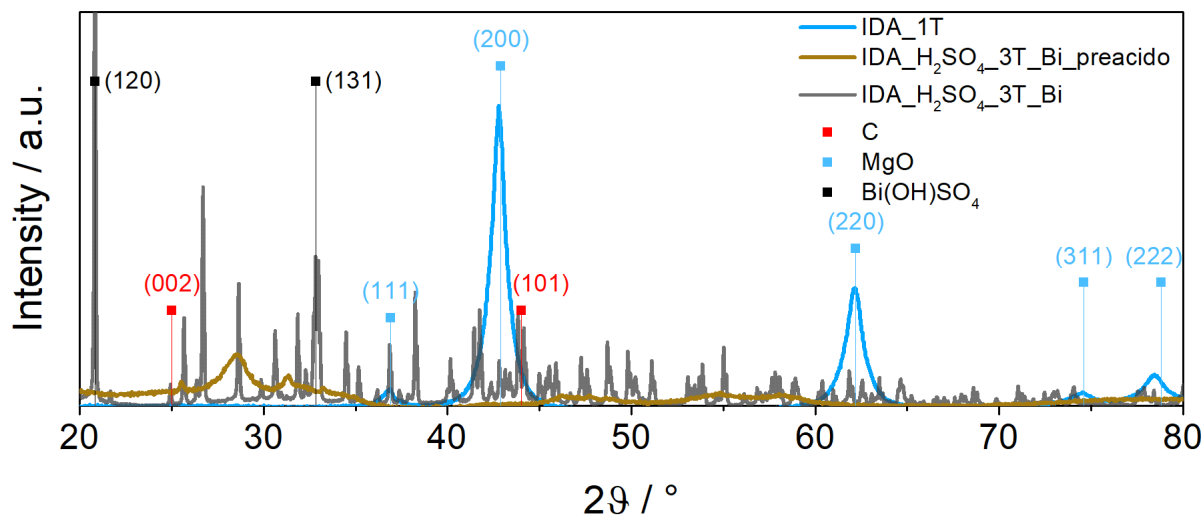
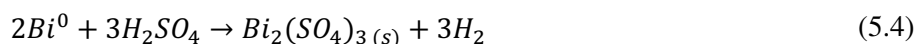


Figura 5.4 - Spettro XRD dei campioni IDA_1T, IDA_H₂SO₄_3T_Bi prima e dopo il lavaggio in acido (H₂SO₄)

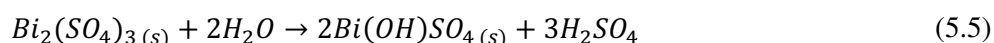
In entrambi i casi, come accennato in precedenza, viene riportata la formazione di fasi cristalline ignote dopo il primo lavaggio, che sembrerebbero in contrasto con il meccanismo di reazione proposto, probabilmente derivate da altre interazioni con il sale di bismuto, responsabili del colore viola della miscela.

A seguito del lavaggio, i due campioni non denotano la presenza di nanoparticelle di BiOCl, ma, al contrario, si nota l'insorgenza di una nuova fase cristallina, in particolare Bi(OH)SO₄ (JCPDS 057-0974), un idrossisolfato di bismuto, di cui vengono solamente indicate due facce principali corrispondenti ai picchi più importanti più dello spettro.

La sintesi ipotizzata per la formazione dell'idrossidolfato è simile a quella illustrata per il BiOCl, con la riduzione del sale di bismuto a Bi⁰ durante la metallazione in DMF [1], manifestando anche in questa occasione una colorazione viola scuro, e la successiva ossidazione da parte dell'acido solforico, secondo la reazione 5.4:

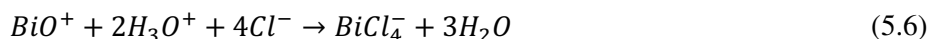


L'interazione con l'acido provoca l'ossidazione di Bi⁰ a Bi³⁺ e formazione immediata del solfato che, nel risciacquo durante la filtrazione finale, può idrolizzare formando Bi(OH)SO₄ per equilibrio di neutralizzazione parziale (5.6):



È possibile osservare che la fase o le fasi, che si formano durante il trattamento in DMF anche se influenzate dal primo lavaggio con HCl e H₂SO₄, portano alla formazione dello stesso composto nel secondo lavaggio con H₂SO₄.

È indispensabile rimuovere tali fasi per ottenere un materiale con una composizione chimico-fisica assimilabile a quello del supporto carbonioso grafítico con l'eventuale presenza di *single site*, in modo da escludere un effetto delle fasi formate, che potranno essere eventualmente studiate in un secondo momento. Per la dissoluzione del BiOCl e del Bi(OH)SO₄, si è operato in ambiente acido [3], sfruttando l'azione vantaggiosa sia dello ione idronio che il ruolo cruciale svolto dallo ione cloruro per la formazione del complesso $BiCl_4^-$, secondo la reazione 5.6:



La formazione del complesso tra Bi^{3+} e Cl^- è termodinamicamente molto favorevole, come indicato dall'elevato valore della costante di formazione cumulativa β_4 , pari a circa 10^6 (dove $\beta_4 = \frac{[BiCl_4^-]}{[Bi^{3+}][Cl^-]^4} \sim 10^6$, indice di un equilibrio fortemente spostato verso destra). La procedura prevede la dissoluzione del catalizzatore contenente la fase cristallina di bismuto in una soluzione 6 M di NaCl in acqua a cui viene aggiunta una soluzione 0.1 M di HNO₃, che dovrebbe portare ad una completa dissoluzione del sale. Gli effetti di questi trattamenti sono evidenziati in Figura 5.5, in particolare per la rimozione della fase di BiOCl.

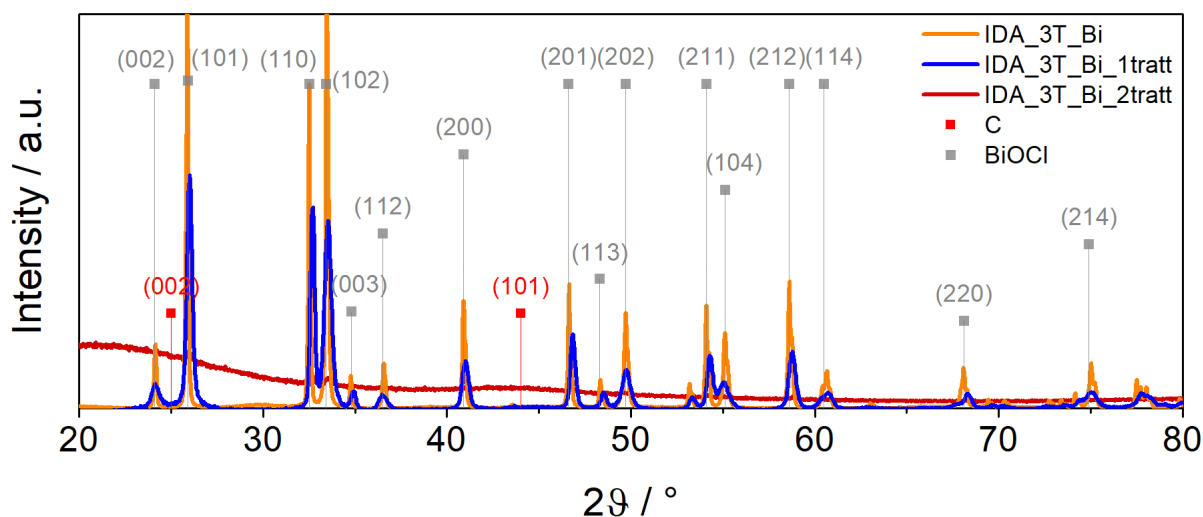


Figura 5.5 – Spettri XRD per i trattamenti effettuati per la rimozione della fase di BiOCl

Il primo trattamento (4 h) non comporta una rimozione totale del BiOCl, ma piuttosto un allargamento dei picchi caratteristici, che suggerisce una diminuzione della grandezza dei cristalli residui, e quindi probabilmente anche delle nanoparticelle. Il secondo trattamento (15 h) porta ad un segnale XRD del catalizzatore simile a quello ideale, nel quale risaltano i due segnali relativi al carbone grafítico sebbene siano rimaste piccoli residui nanoparticellari di BiOCl (in particolare facce cristalline (110) e (102)).

Il catalizzatore utilizzato nei test in cella a tre elettrodi è stato preparato seguendo la procedura riportata nel paragrafo 4.2.2. Successivamente, il materiale è stato sottoposto a tre cicli di trattamento finalizzati alla rimozione del BiOCl. I trattamenti sono stati ripetuti fino alla completa scomparsa della colorazione viola dal catalizzatore. Il campione così ottenuto è stato denominato IDA_3T_Bi_3tratt.

XRD TAP:

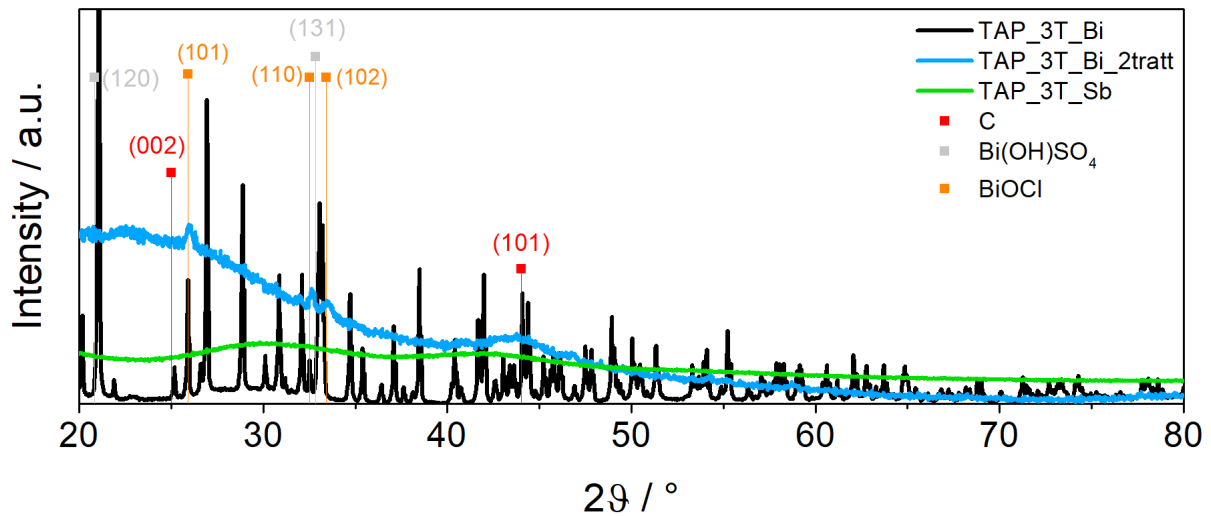


Figura 5.6 – Spettro XRD per il gruppo di campioni TAP

Gli spettri XRD dei campioni TAP (Figura 5.6) riportano una situazione affine a quanto descritto per quelli IDA. Il precursore di reazione pirolizzato mostra i picchi tipici di Mg; il grafico di TAP_3T_Sb non mostra picchi caratteristici dovuti all'aggiunta di Sb, ma al contempo non si ha corrispondenza con i picchi di diffrazione previsti a 26° e 43° , ipotizzando anche in questo caso la presenza di piccoli nanocluster responsabili dello spostamento. Invece, lo spettro di TAP_3T_Bi definisce un andamento riconducibile alla presenza di fasi cristalline, in particolare Bi(OH)SO_4 , dato l'utilizzo di H_2SO_4 nel secondo lavaggio acido.

La rimozione della fase indesiderata avviene seguendo lo stesso procedimento già applicato ai campioni IDA. Tale procedura consente, nel primo trattamento, la trasformazione della fase iniziale di Bi(OH)SO_4 in BiOCl ; quest'ultima viene poi quasi completamente eliminata mediante un secondo ciclo di trattamento acido. Per questo motivo, il campione sarà indicato come TAP_3T_Bi_2tratt.

XRD ZIF-8:

L'analisi XRD effettuata sui catalizzatori a base di ZIF-8 (Figura 5.7) mostra solamente i due picchi relativi al carbone grafittico, non evidenziando la presenza di fasi nanoparticellari e/o cristalline. Si nota inoltre la completa scomparsa della cristallinità del ZIF-8 prima della pirolisi (in nero in Figura 5.8).

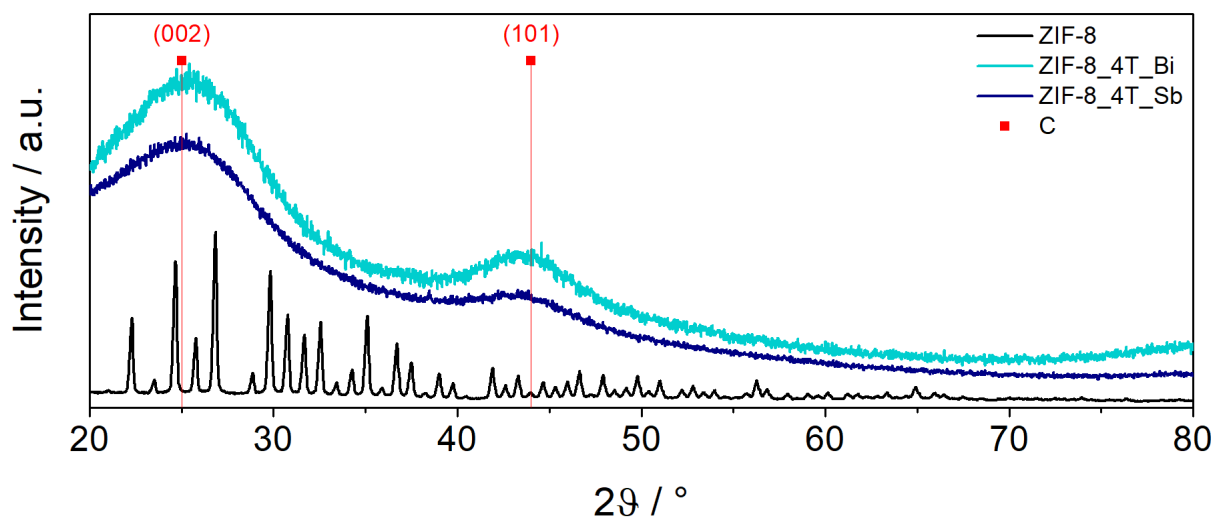


Figura 5.7 - Spettro XRD per il gruppo di campioni ZIF-8

5.1.2 Analisi elementare

L'analisi elementare è stata effettuata su tutti i 9 catalizzatori sintetizzati per le prove RRDE e anche sugli intermedi ottenuti a seguito del primo lavaggio acido, a scopo di confronto anche se questi non sono stati sottoposti a test elettrochimici. I dati sono riportati nelle Tabelle 5.1, 5.2 e 5.3 in percentuale in peso:

Tabella 5.1 – Analisi elementare per i composti TAP

Campione	C wt% [%]	H wt% [%]	N wt% [%]	S wt% [%]	Resto wt% [%]
TAP_3T_Bi_2tratt	44.69	4.99	8.57	0.69	41.08
TAP_3T_Sb	38.25	5.19	5.35	0.76	50.45
TAP_3T_DMF	86.85	0.61	2.90	0.06	9.58
TAP_2T	58.70	2.27	7.55	0.04	31.44

Il campione non metallato TAP_3T_DMF, sottoposto ai medesimi trattamenti ma in assenza del sale metallico, mostra una percentuale di carbonio molto alta. Questo dato può essere attribuito al fatto che i catalizzatori sottoposti a metallazione con Sb e Bi hanno subito un ulteriore processo chimico che può aver favorito l'ossidazione/consumo di componenti carboniosi parzialmente pirolizzati o di residui non completamente rimossi attraverso il primo lavaggio acido. Inoltre, il processo di metallazione può aver alterato la struttura della matrice rendendola più eterogenea attraverso l'introduzione di specie organometalliche, con conseguente riduzione della frazione di carbonio elementare misurabile. Nei campioni metallati va infine considerato anche il contributo della frazione metallica, che induce ulteriormente sulla riduzione percentuale del carbonio misurato. La %N è moderatamente elevata: il precursore TAP è ricco di azoto aromatico e durante la pirolisi le unità triaziniche condensano per dare strutture eterocicliche stabili ma parte dell'azoto viene perso come NH₃, CHNH₂ e CNH_x (Figura 5.8) [4]. Il contenuto finale di azoto risulta essere più elevato nei catalizzatori metallati, evidenziano un comportamento anomalo per il quale, al momento, non è stata trovata una possibile spiegazione.

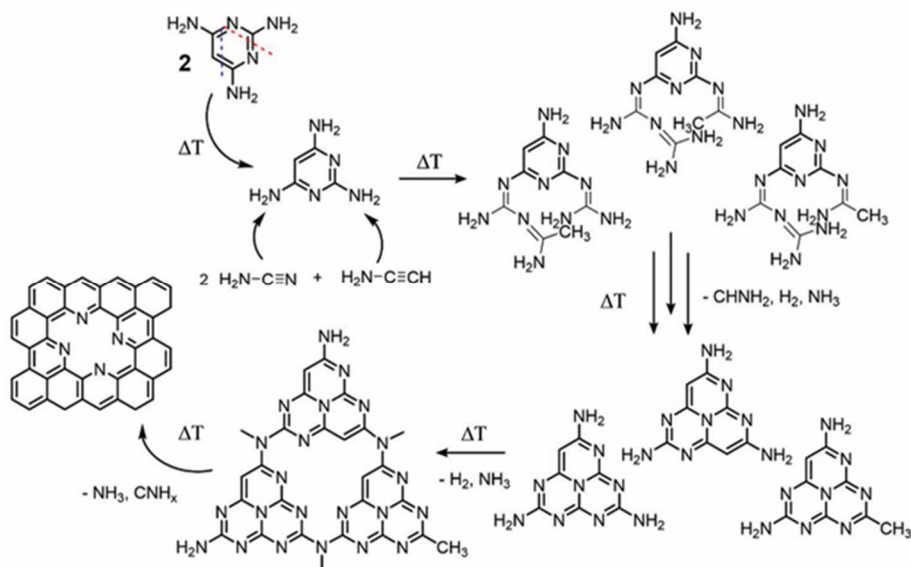


Figura 5.8 – Percorso di polimerizzazione suggerito per la TAP [4]

I valori di idrogeno risultano pari o inferiori al 5%, mentre la percentuale di altri elementi risulta alquanto elevata, in particolare di ossigeno e di specie clorate derivanti dalle fasi di lavaggio o, per TAP_3T_Bi_2tratt, dalla rimozione delle NPs della fase cristallina di bismuto.

Tabella 5.2 - Analisi elementare per i composti IDA

Campione	C wt% [%]	H wt% [%]	N wt% [%]	S wt% [%]	Resto wt% [%]
IDA_3T_Bi_3tratt	52.20	2.77	5.63	0.07	39.33
IDA_3T_Sb	49.92	1.86	5.55	--	42.69
IDA_3T_DMF	65.57	14.41	7.34	0.06	25.62
IDA_2T	53.81	2.57	5.67	--	37.95

Anche per la serie IDA si osserva un andamento simile: il campione non metallato presenta un contenuto percentuale in peso di carbonio superiore, in linea con quanto già evidenziato per il campione TAP_3T_DMF, ciononostante evidenzia una percentuale di idrogeno indesideratamente alta, che potrebbe derivare da residui organici non rimossi legati all'interno della matrice carboniosa. La percentuale di azoto risulta mediamente attorno al 5.5-7%, maggiore per il campione non metallato. La pirolisi del precursore, data la sua struttura chimica, dovrebbe generare meno gruppi aromatici portando alla produzione di una miscela di N pirrolico e piridinico. Questi atomi di azoto si integrano nel reticolo π -aromatico [5], contribuendo con le loro coppie elettroniche ad aumentare il numero di atomi di N integrati nel campione e rilevabili tramite analisi elementare. Tuttavia, la loro effettiva presenza e distribuzione sarebbe valutabile in modo più preciso mediante spettroscopia XPS. La quantità di zolfo rilevata dovrebbe essere teoricamente nulla, poiché nel processo di sintesi non viene impiegato acido solforico; la sua presenza è verosimilmente dovuta all'introduzione di impurità durante le fasi di preparazione. Inoltre, si osserva ancora una percentuale molto alta di altre specie chimiche quali: ossigeno, metallo e cloro.

Tabella 5.3 - Analisi elementare per i composti ZIF-8

Campione	C wt% [%]	H wt% [%]	N wt% [%]	S wt% [%]	Resto wt% [%]
ZIF-8_4T_Bi	57.62	3.83	3.59	0.24	34.99
ZIF-8_4T_Sb	54.14	3.52	6.56	0.59	35.19
ZIF-8_4T_DMF	50.43	2.80	9.61	0.19	36.97
ZIF-8_2T	50.74	3.18	11.90	0.89	33.29

I composti derivati da ZIF-8 mostrano una percentuale di carbonio attorno al 50%, in quanto la decomposizione del precursore genera una struttura estremamente stabile, riducendo la perdita di C rispetto alle altre metodologie di sintesi. Il secondo trattamento termico a cui sono sottoposti i campioni fa diminuire il contenuto di azoto (vedi confronto con ZIF-8_2T), principalmente contenuto in specie azotate meno stabili. In questa fase anche una parte anche gruppi dell'ossigeno possono essere rimossi, anche se l'analisi elementare non ne dà conto direttamente.

5.1.3 ICP-MS

Determinare il contenuto di metallo nei catalizzatori è fondamentale per capire se le condizioni operative della determinata sintesi permettono un'incorporazione del metallo all'interno della struttura della matrice carboniosa. In Tabella 5.4 sono riportati i valori in percentuale di massa degli elementi Bi e Sb nei vari campioni analizzati con ICP-MS.

Tabella 5.4 - Risultati ICP-MS per i campioni dopati

Campione	Bi wt% [%]	Sb wt% [%]	Mg wt% [%]	Zn wt% [%]
TAP_3T_Bi_2tratt	1.2	--	0.01	--
TAP_3T_Sb	--	2.1	0.05	--
IDA_3T_Bi_3tratt	1.6	--	0.1	--
IDA_3T_Sb	--	4.0	0.2	--
ZIF-8_4T_Bi	0.0	--	--	11.1
ZIF-8_4T_Sb	--	0.4	--	6.3

Si nota che i campioni TAP hanno un loading del metallo cospicuo (2.1% Sb e 1.2% Bi). In particolare, per il Bi, anche a seguito dei due trattamenti con NaCl e HNO₃, che hanno determinato la rimozione di una frazione delle nanoparticelle di Bi(OH)SO₄, e successivamente di BiOCl. Di conseguenza va considerato inferiore rispetto al contenuto iniziale di bismuto, ma come detto, di una fase non di interesse per l'applicazione elettrochimica. Si nota inoltre un residuo di Mg, molto piccolo considerando che il 90% della massa del precursore è formata da MgCl₂ che funge da templante. Questo conferma l'efficacia del MgO a fungere da agente templante e la sua facilità di rimozione.

Per i campioni IDA, i dati rispecchiano quanto affermato precedentemente per i catalizzatori TAP. IDA_3T_Sb mostra un loading considerevole di antimonio, che difficilmente tende a rispecchiare una dispersione atomica

totale, ma piuttosto un'aggregazione nanoparticellare. IDA_3T_Bi_3tratt conserva un'alta percentuale di metallo nonostante i tre trattamenti acidi per la rimozione della fase di BiOCl, simile a quanto ottenuto per TAP_3T_Bi_2tratt, mentre il contenuto di magnesio finale rientra nel range di valori riportati in letteratura, con una percentuale compresa tra 0.1 e 0.2% [6].

Il catalizzatore ZIF-8_4T_Sb mostra un contenuto di antimonio in linea con quelli di letteratura, in cui un valore compreso tra 0.3-1% suggerisce una dispersione sotto forma di singoli siti atomici del metallo. Invece, l'analisi ICP sul catalizzatore ZIF-8_4T_Bi rivela la totale assenza di bismuto ($\text{Bi} < 5$ ppb), probabilmente a causa della resistenza del MOF alla transmetallazione, al maggiore ingombro sterico e ad una differente chimica di coordinazione di Bi^{3+} rispetto allo ione Zn^{2+} . Pertanto, anche qualora il bismuto si limiti ad essere adsorbito sulla superficie del carbone anziché integrarsi nella struttura reticolare, viene facilmente eliminato durante il lavaggio post-trattamento, portando ad un contenuto di metallo pari a 0% nel materiale finale. Questo suggerisce, come supportato dalle analisi, che il Mg venga facilmente rimosso per essere poi eventualmente sostituito, mentre lo Zn no. È altresì evidente che la chimica del Bi non è favorevole alla sostituzione dello Zn residuo e/o dall'occupare i siti liberi. Non è da escludere anche una rimozione durante la seconda pirolisi, non effettuata per i campioni con IDA e TAP. I due catalizzatori presentano un contenuto in peso di metallo sacrificale maggiore rispetto al caso dei campioni TAP e IDA ($\text{Zn wt\%} > 5\%$ generalmente). Il legame Zn-N(imidazolato) è molto forte e altamente covalente e questo rende difficile la sua rottura e una dissoluzione dello zinco in ambiente acido.

5.1.4 Raman

La spettroscopia Raman è utilizzata per sondare difettualità e grado di ordine strutturale nei materiali carboniosi, generalmente composti da una miscela di atomi di carbonio sp^3 , sp^2 , e sp e dal loro rapporto dipendono le proprietà strutturali.

Un tipico spettro mostra due picchi principali a circa 1350 cm^{-1} e 1580 cm^{-1} (Figura 5.9), originati dalla frazione di atomi di carbonio sp^2 in quanto i fotoni del laser sono più sensibili agli elettroni π presenti nei domini grafiteici. Questi corrispondono rispettivamente alla banda D1 (o D), visibile solo in presenza di disordine, legata al modo di respirazione vibrazionale dell'anello aromatico, e alla banda G, generata dallo stretching sul piano delle coppie di atomi di C con ibridazione sp^2 [7].

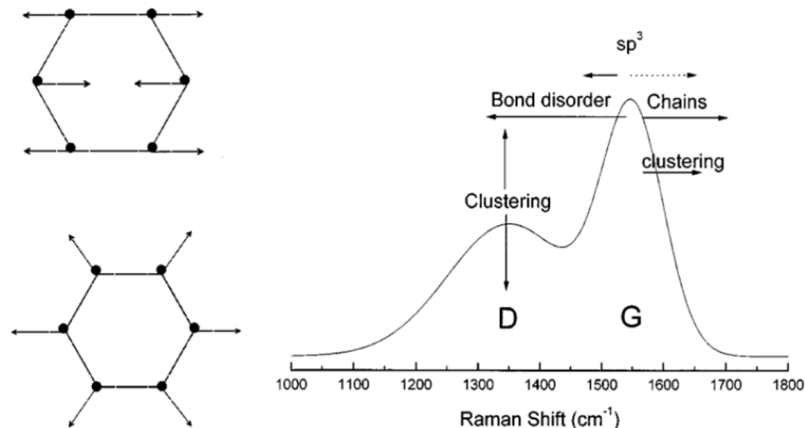


Figura 5.9 – Modi vibrazionali bande D (o D1), G e relativa posizione nello spettro Raman

Inoltre, sono presenti anche altre bande minori che compongono lo spettro nella regione 1100-1700 cm^{-1} e che sono necessarie per una buona deconvoluzione dello spettro. La Tabella 5.5 riassume le bande che sono utilizzate in tutte le deconvoluzioni mostrate e la loro modalità vibrazionale.

Tabella 5.5 - Modi vibrazionali dei materiali carboniosi

Banda	Raman Shift (cm^{-1})			Modo vibrazionale
	Carbone amorfo	Grafite disordinata	Grafite altamente orientata	
G	~1580 cm^{-1}	~1580 cm^{-1}	~1580 cm^{-1}	Reticolo ideale di grafite (E_{2g})
D1	~1350 cm^{-1}	~1350 cm^{-1}	--	Reticolo disordinato (A_{1g}): bordo
D2	~1620 cm^{-1}	~1620 cm^{-1}	--	Reticolo disordinato (E_{2g}): superficie
D3	~1500 cm^{-1}	--	--	Carbone amorfo
D4	~1200 cm^{-1}	--	--	Reticolo disordinato (A_{1g}): polieni ed impurità ioniche

A circa 2700 cm^{-1} è presente il segnale di secondo ordine della banda D (banda 2D, doppia risonanza della banda D), definita come *overtone* della banda D. Questo è il risultato di un processo vibrazionale a due fononi in un reticolo, ma a differenza della banda D, non deve essere attivata dalla vicinanza ad un difetto e non prende parte al processo di deconvoluzione. I segnali di secondo ordine possono comprendere anche modi di combinazione tra due modi vibrazionali diversi, ad esempio D1+G (~3100 cm^{-1}) [8].

Un modello per studiare il livello di grafittizzazione può essere costruito attraverso l'analisi del rapporto di intensità tra la banda D1 e la banda G (I_{D1}/I_G), della posizione, ovvero del valore di Raman Shift delle bande D1 e G, del rapporto R2, definito come $A_{D1}/(A_{D1} + A_G)$, dove un valore maggiore di 0.5 è tipico di carboni poco grafittizzati e del parametro L_a che indica la dimensione dei domini grafittici ($L_a \propto \left(\frac{I_{D1}}{I_G}\right)^{-1}$, stimato secondo relazioni derivate dal modello di Tuinstra-Koenig).

Tutti gli spettri vengono riportati dopo la rimozione della baseline e la normalizzazione dell'intensità rispetto al valore registrato a 1600 cm^{-1} ; i parametri di interesse vengono calcolati successivamente alla deconvoluzione dello spettro nelle quattro bande mediante un fit gaussiano non lineare.

Raman TAP:

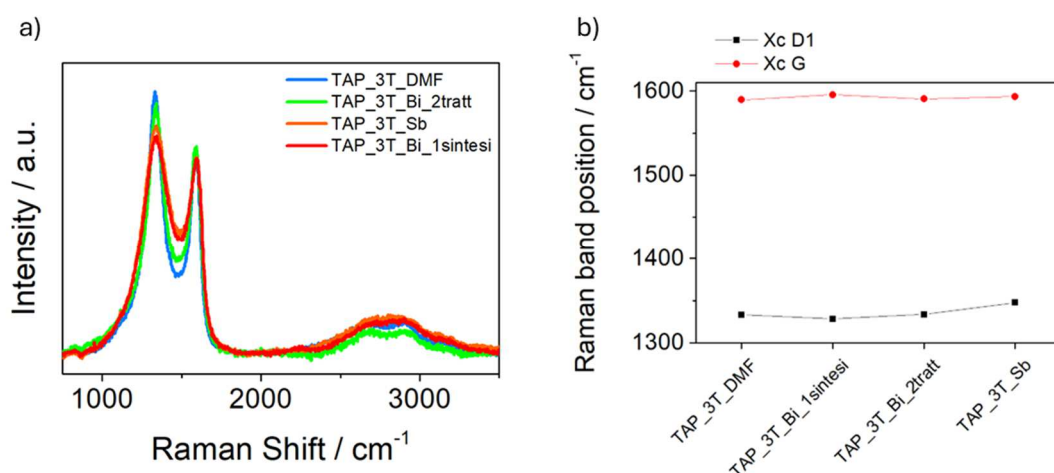


Figura 5.10 – a) Spettro Raman dei campioni TAP; b) Raman Shift dei centri delle bande D1 e G

Tabella 5.6 - Parametri Raman utilizzati per la caratterizzazione dei campioni TAP

Campione	$X_c D1$ [cm^{-1}]	$X_c G$ [cm^{-1}]	I_{D1}/I_G [-]	L_a [nm]	R2 ratio [-]
TAP_3T_DMF	1332.9	1589.5	1.277	3.882	0.668
TAP_3T_Sb	1347.4	1593.5	1.056	4.695	0.664
TAP_3T_Bi	1328.4	1595.6	1.187	4.174	0.675
TAP_3T_Bi_2tratt	1333.5	1590.5	1.112	4.431	0.624

I risultati riportati in Figura 5.10 e in Tabella 5.6 indicano una posizione (Raman Shift) delle bande G pressoché identica in tutti i campioni, mentre il centro della banda D1 è decisamente più elevato nel campione TAP_3T_Sb. L'intensità della banda D1, così come il rapporto I_{D1}/I_G , per il campione non metallato suggerisce una maggiore difettualità del materiale e una maggiore esposizione di siti catalitici potenzialmente attivi, che potrebbe avere riscontri anche a livello di prestazioni elettrochimiche superiori. Infatti, l'attivazione del trasferimento elettronico su elettrodi carboniosi è fortemente correlata a diversi fattori legati alle proprietà chimico-fisiche ed elettroniche dell'elettrodo, come la densità di siti *edge-plane* e difetti strutturali [9]. L'analisi della dimensione dei domini grafici indica una dimensione ridotta dei cristalliti sp^2 , che implica materiali con un maggiore grado di disordine strutturale, confermato anche dal rapporto $R2 > 0.5$, e, in molti casi, maggiore presenza di gruppi funzionali correlata alla presenza di eteroatomi.

Raman IDA:

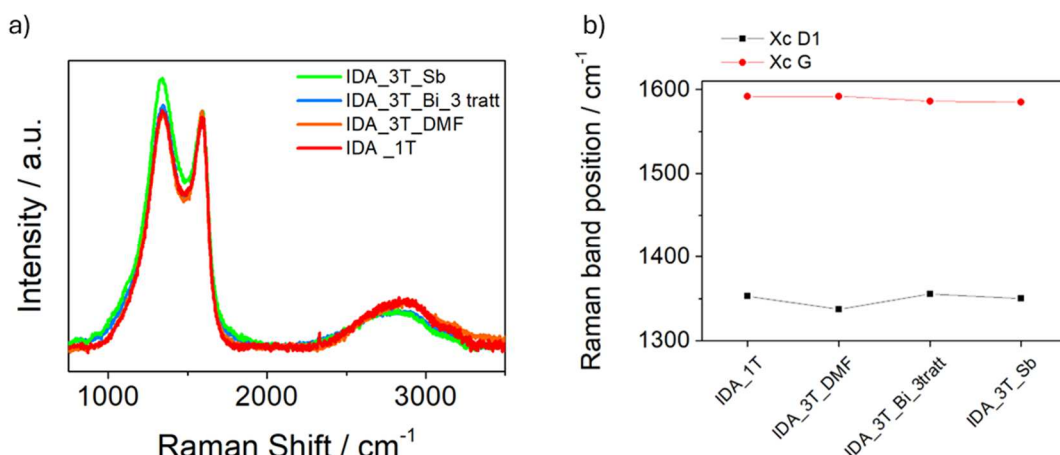


Figura 5.11 - a) Spettro Raman dei campioni IDA; b) Raman Shift dei centri delle bande D1 e G

Tabella 5.7 - Parametri Raman utilizzati per la caratterizzazione dei campioni IDA

Campione	$X_c D1$ [cm ⁻¹]	$X_c G$ [cm ⁻¹]	I_{D1}/I_G [-]	L_a [nm]	R2 ratio [-]
IDA_1T	1352.7	1591.7	0.997	4.971	0.646
IDA_3T_DMF	1337.4	1591.9	0.983	5.041	0.599
IDA_3T_Sb	1350.1	1584.0	1.023	4.844	0.617
IDA_3T_Bi_3tratt	1355.3	1586.1	0.929	5.336	0.613

Negli spettri dei materiali IDA (Figura 5.11 e Tabella 5.7) non sono stati osservati particolari cambiamenti nel rapporto I_{D1}/I_G , che rimane per tutti i campioni minore o leggermente maggiore di 1, indicando un minor grado di disordine e di difetti, una componente grafite maggiore e cristalliti più grandi (attorno ai 5-5.5 nm). La spettroscopia Raman risulta poco informativa per questi campioni, poiché non consente di ottenere dati aggiuntivi significativi sulla struttura del catalizzatore.

Raman ZIF-8:

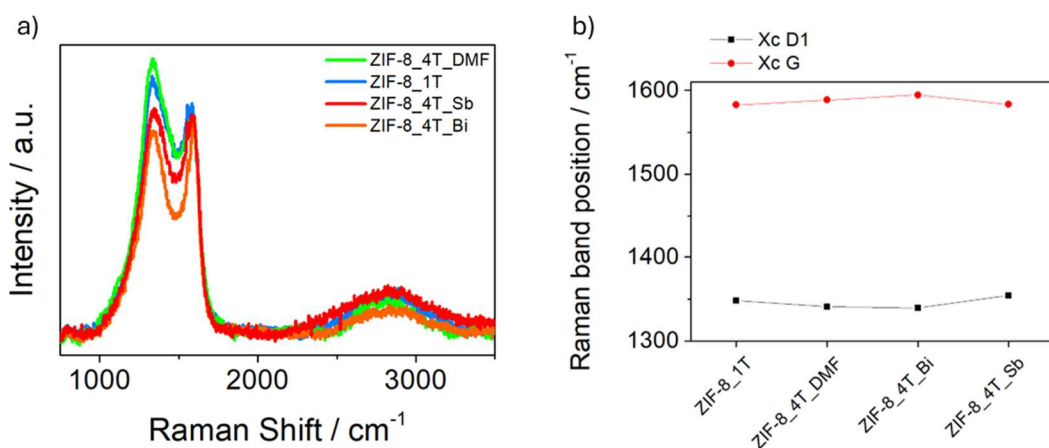


Figura 5.12 - a) Spettro Raman dei campioni ZIF-8; b) Raman Shift dei centri delle bande D1 e G

Tabella 5.8 - Parametri Raman utilizzati per la caratterizzazione dei campioni ZIF-8

Campione	$X_c D1$ [cm ⁻¹]	$X_c G$ [cm ⁻¹]	I_{D1}/I_G [-]	L_a [nm]	R2 ratio [-]
ZIF-8_1T	1348.4	1582.8	1.090	4.548	0.629
ZIF-8_4T_DMF	1340.8	1588.4	1.274	3.889	0.645
ZIF-8_4T_Sb	1354.1	1583.4	0.976	5.076	0.612
ZIF-8_4T_Bi	1339.4	1594.5	0.997	4.972	0.597

Gli spettri Raman dei campioni ZIF-8 (Figura 5.12 e Tabella 5.8) mostrano marcate differenze nell'intensità della banda D, nel rapporto I_{D1}/I_G , che mostra valori maggiori ed inferiori all'unità, e nell'intensità dei picchi di overtone. Come nel caso TAP, il campione ZIF-8_4T_DMF sembrerebbe mostrare un maggiore densità di difetti ($I_{D1}/I_G \gg 1$, R2 $\gg 0.5$ e una dimensione media dei domini grafittici ordinati < 4 nm), potenzialmente correlabile a prestazioni catalitiche superiori. Questo comportamento dovrebbe riscontrarsi anche nel materiale drogato con bismuto, che, non presentando specie metalliche all'interno della struttura reticolare del MOF, non dovrebbe riscontrare variazioni di densità elettronica, porosità o creazione di nuovi siti M-N_x; tuttavia, tale ipotesi non è verificata dall'analisi dei parametri Raman e dovrà essere confermata mediante i successivi test elettrochimici in cella a tre elettrodi. Inoltre, non si può escludere che, durante la seconda pirolisi, la presenza del metallo possa temporaneamente favorire fenomeni di grafitizzazione della matrice carboniosa. In una fase successiva, il metallo potrebbe essere parzialmente rimosso o volatilizzato, lasciando tracce difficilmente rilevabili ma in grado di influenzare l'ordine locale del composto.

5.1.5 HR-TEM/EDX

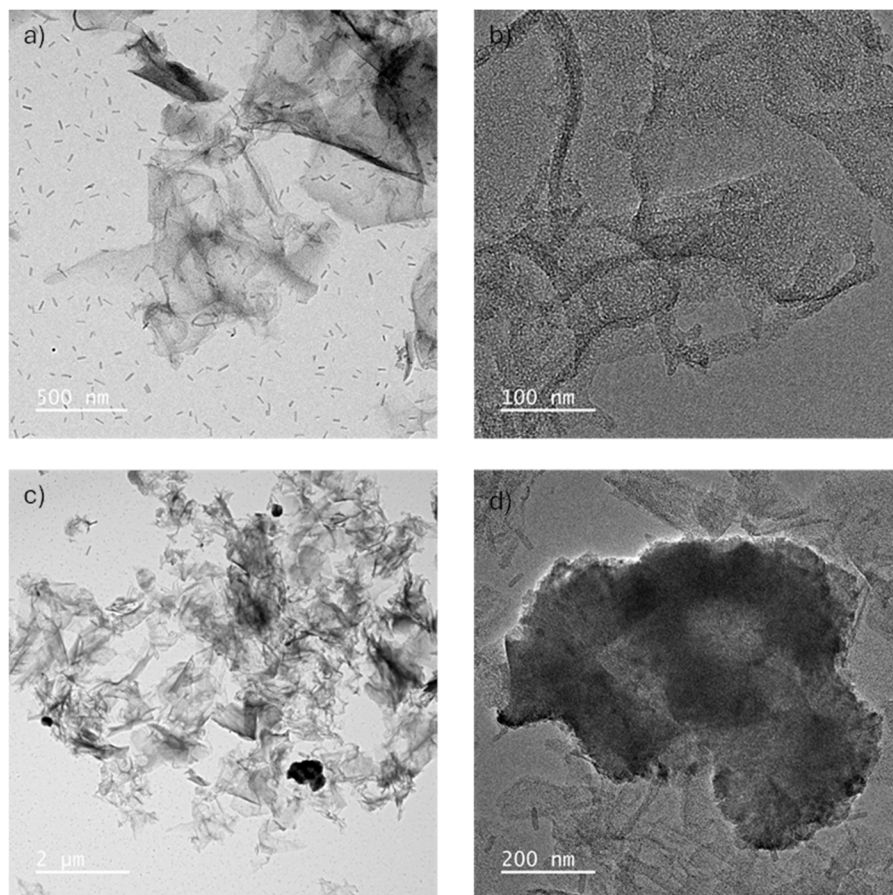


Figura 5.13 – a) – d) Immagini HR-TEM del campione TAP_3T_Sb

L'analisi HR-TEM permette una comprensione a livello nanometrico della morfologia dei carboni, che per il campione TAP_3T_Sb (Figura 5.13), scelto come riferimento per i catalizzatori dopati antimonio, è prevalentemente lamellare, costituita da foglietti sottili dalla spiccata rugosità, organizzati in aggregati tridimensionali. A maggiori ingrandimenti, il materiale appare sotto forma di strutture esfoliate, con bordi irregolari parzialmente ripiegati, tipiche di materiali carboniosi amorfi, data l'assenza di piani grafenici definiti [10]. Viene confermata la presenza di piccoli nanocluster già ipotizzati nell'analisi XRD. Infatti, le immagini STEM mostrano punti luminosi dispersi all'interno di una matrice ad elevata area superficiale, attribuibili ad atomi di antimonio incorporati in una struttura di carbonio drogato con azoto. La mappa elementare rafforza l'evidenza della presenza di nanocluster di Sb dal momento che vi è una corrispondenza tra le zone chiare e le zone dove è presente maggior concentrazione di Sb (Figura 5.14 b, f). Le mappe di C, N, O mostrano invece una distribuzione omogenea, a riprova dell'aggregazione di Sb. Questo non esclude a priori la presenza di *single site*, ma non c'è modo di confermarlo con questo tipo di tecnica, o meglio con la specifica tipologia di strumento. Il contenuto di metallo calcolato mediante analisi EDX risulta in accordo con il risultato ottenuto tramite ICP-MS, pari a circa il 2% in peso.

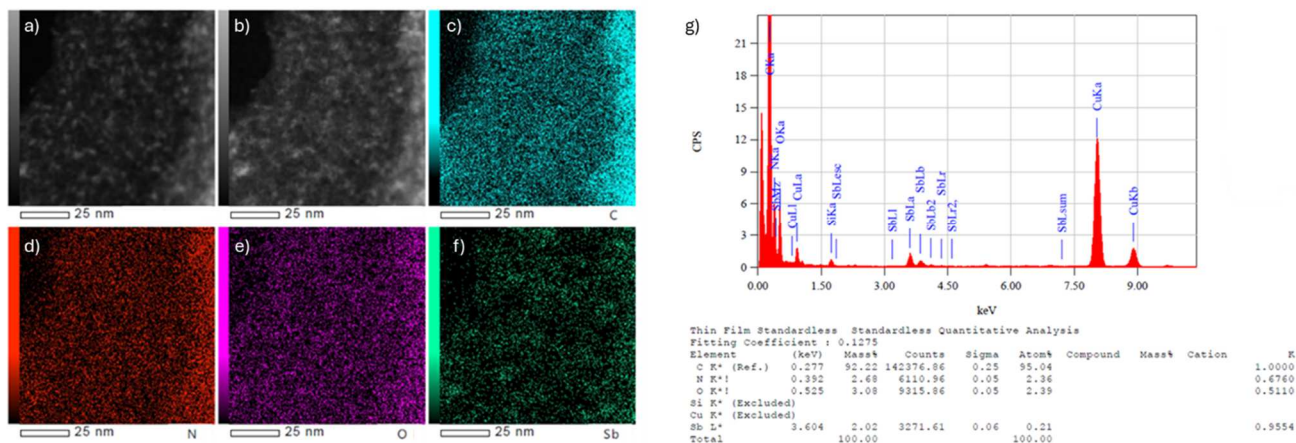


Figura 5.14 – a), b) Immagini STEM di TAP_3T_Sb; c) Mappa elementale carbonio; d) Mappa elementale azoto; e) Mappa elementale ossigeno; f) Mappa elementale antimonio; g) Analisi EDX

Le immagini HR-TEM di TAP_3T_Bi_2tratt (Figura 5.15 a, b), scelto come riferimento per i catalizzatori contenenti bismuto, mostrano un materiale costituito da aggregati irregolari, formati da lamelle sottili parzialmente sovrapposte, che suggeriscono una morfologia bidimensionale e una struttura a foglietti. Il campione risente particolarmente degli step di lavaggio acido, perché presenta domini molto sottili, indice di uno spessore ridotto e della natura esfoliata, che però sono compatibili con la struttura di materiali carboniosi amorfi.

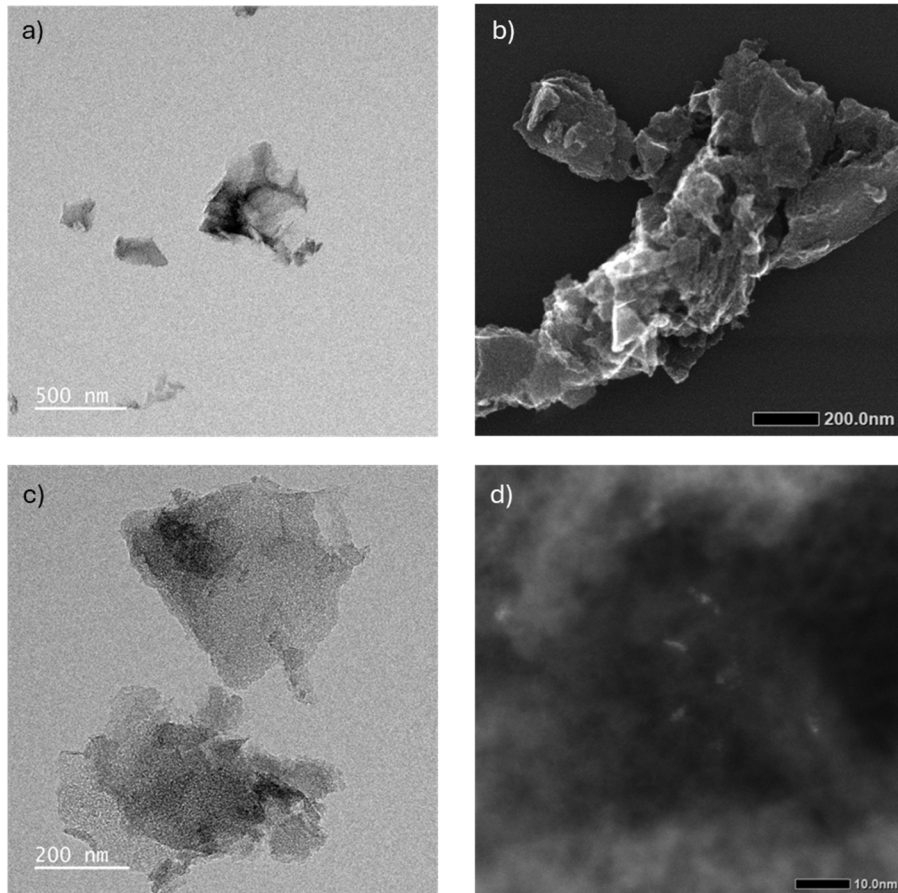


Figura 5.15 – Immagini HR-TEM (a, b) e STEM (c, d) del campione TAP_3T_Bi_2tratt

L'analisi EDX (Figura 5.16), effettuata in un'area rappresentativa per la presenza di un conglomerato metallico, evidenzia la presenza del supporto carbonioso, di azoto, indicativo della presenza di gruppi funzionali eteroatomici nella matrice, e del bismuto (circa 7% atomico, picchi nel range 2.4-10 keV), verosimilmente in una fase tipo BiOCl, come suggerito dal pattern XRD, in considerazione della simultanea presenza di Bi, O, Cl, nonostante il rapporto 1:1:1 in termini atomici non venga mantenuto e si osservi la presenza di rame, attribuibile al supporto del campione, e calcio, che potrebbe essere stato introdotto dai trattamenti con NaCl e ambiente salino oppure come contaminazione da vetreria.

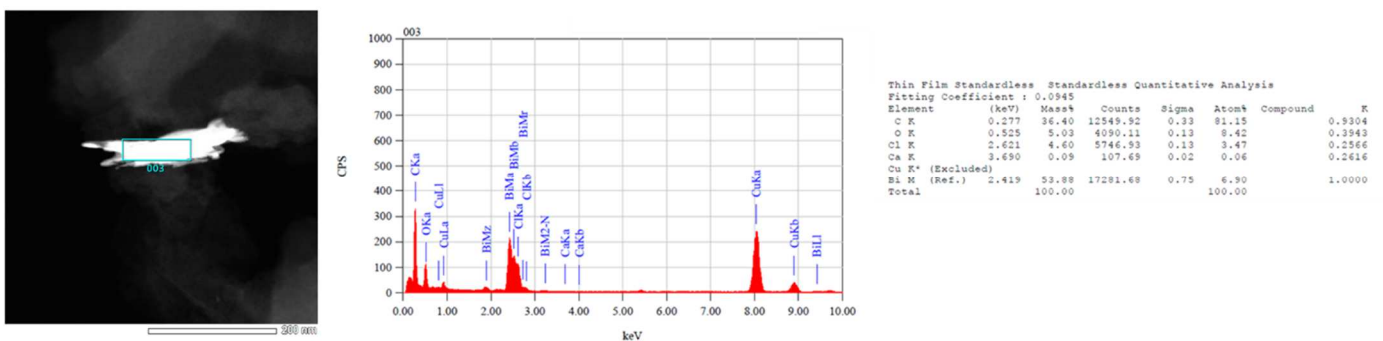


Figura 5.16 – Analisi EDX del campione TAP_3T_Bi_2tratt

Complessivamente, i risultati HR-TEM/EDX suggeriscono la formazione di una matrice carboniosa lamellare, poco ordinata, caratterizzata da un elevato grado di esfoliazione, contenente eteroatomi e cluster metallici a base di antimonio e bismuto rispettivamente dispersi nel reticolo o ancorati alla superficie.

5.2 Caratterizzazione elettrochimica

Questa sezione presenta l'analisi dei risultati sperimentali ottenuti mediante caratterizzazione elettrochimica: le misurazioni RRDE sono state effettuate su nove catalizzatori in ambiente neutro, sui tre migliori in ambiente basico e sugli stessi campioni anche in configurazione GDE.

5.2.1 Rotating Ring Disk Electrode (RRDE)

Le misure con RRDE sono fondamentali per valutare le prestazioni dei catalizzatori per la $2e^-$ ORR, perché permettono di distinguere in modo diretto tra il percorso desiderato e quello a $4e^-$ verso la produzione di H_2O . L'RRDE è uno strumento chiave perché fornisce informazioni simultanee su attività, selettività e stabilità, parametri essenziali per valutare l'efficacia del materiale e confrontare diverse formulazioni in modo quantitativo. L'obiettivo è quello di studiare i metalli del blocco p (Bi, Sb) nella reazione di riduzione dell'ossigeno e valutare le loro performance in termini di attività e selettività per il processo a $2e^-$, per esplorare la possibilità di rappresentare una valida alternativa ai noti catalizzatori basati metalli di transizione.

5.2.1.1 pH 6

La procedura seguita per le misure in configurazione RRDE è descritta nel paragrafo 4.3.3. Le ciclovoltammetrie riportate vengono condotte utilizzando una velocità di scansione pari a 10 mV s^{-1} in assenza di rotazione del WE, mentre le LSV sono effettuate con velocità di rotazione fissata a 1600 rpm e una velocità di scansione del potenziale pari a 5 mV s^{-1} e potenziale dell'anello a 1.5 V vs RHE. Le misure di caratterizzazione elettrochimica vengono effettuate in elettrolita saturo di Ar e O_2 , con range di potenziale scelto in modo da evitare ossidazione diretta del carbone ad elevati potenziali ($>1.1 \text{ V vs RHE}$ a temperatura ambiente). I risultati saranno presentati inizialmente per i materiali non metallati, seguiti da quelli dei catalizzatori dopati con antimonio e bismuto, al fine di analizzare eventuali discrepanze nel comportamento elettrocatalitico.

CAMPIONI TAP

L'analisi delle CV permette una prima indagine sull'attività dei materiali e sulla differenza di comportamento tra ambiente inerte e saturo di ossigeno.

In Ar non sono presenti picchi redox, ma solo una corrente capacitiva dovuta al caricamento del doppio strato elettrico all'interfaccia elettrodo-elettrolita che determina l'altezza della curva voltammetrica. In atmosfera di ossigeno, si registra un picco di riduzione a circa 0.2-0.3 V vs RHE, indicativo del processo di adsorbimento della specie sulla superficie elettrodica, i cui parametri morfologici (profondità e ampiezza) risultano

particolarmente rappresentative dell'attività dello specifico catalizzatore verso la ORR. In particolare, TAP_3T_DMF mostra un segnale di riduzione simmetrico alquanto evidente, segno di elevata attività.

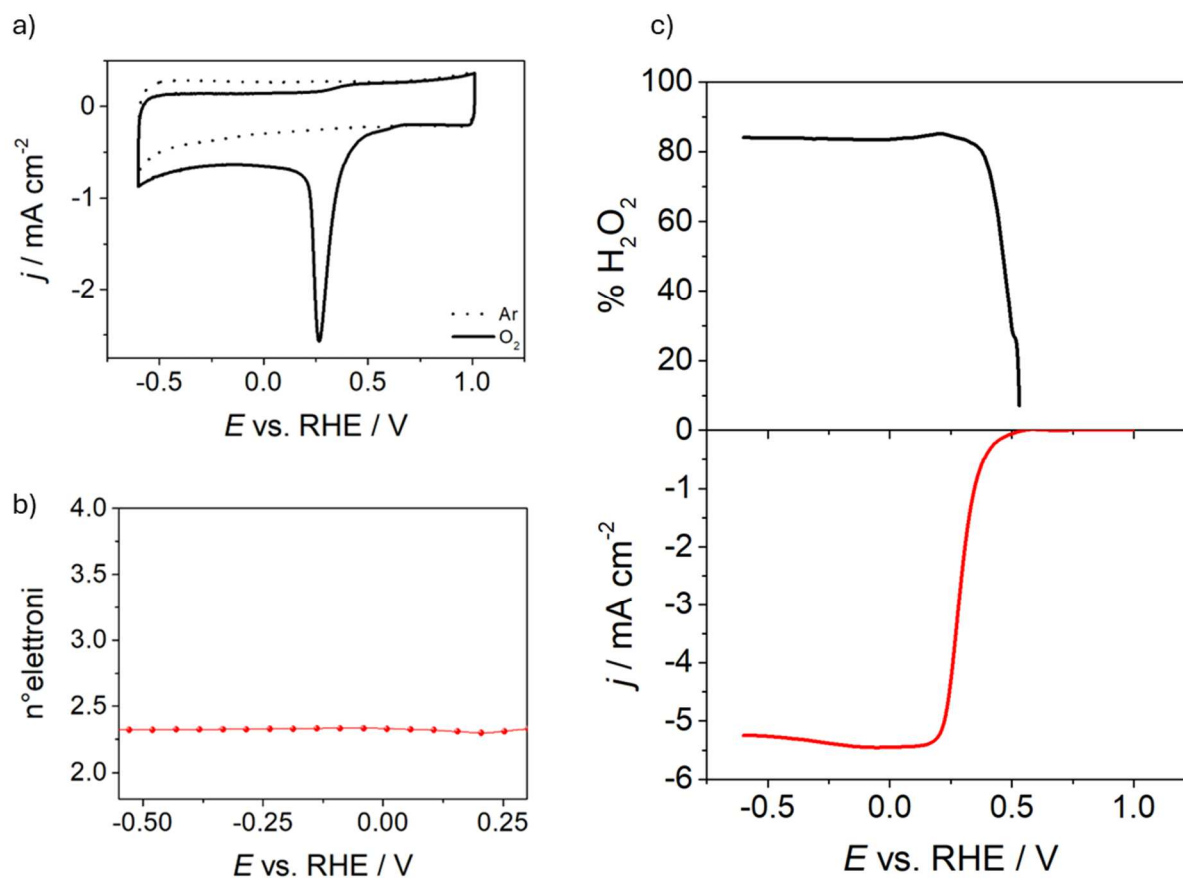


Figura 5.18 – Analisi RRDE TAP_3T_DMF - a) CV, b) n°elettroni scambiati, c) Curva LSV al disco e corrispondente percentuale di H₂O₂ rilevata all'anello

La curva LSV in Figura 5.18 c evidenzia un'elevata corrente del disco, caratterizzata da una corrente limite di circa -5 mA cm^{-2} . Valori di questa entità sono generalmente tipici di un percorso a 4 elettroni, essendo la corrente proporzionale al numero di elettroni trasferiti a parità di flusso di O₂ in cella. La quantità di perossido di idrogeno rilevata dall'anello risulta notevole, con punte di selettività leggermente inferiori all'85%. La buona selettività può essere ricondotta al doping con azoto che promuove l'adsorbimento di O₂ e stabilizza l'intermedio chiave OOH* migliorando le proprietà di conducibilità, senza escludere vacanze strutturali, come evidenziato anche dall'alto rapporto di banda I_{D1}/I_G , alla presenza di *edge-sites* e di una struttura altamente porosa che agevola la formazione della specie perossidica ed un veloce desorbimento di H₂O₂ rispetto ad H₂O. Quest'ultime caratteristiche, attese su tutti i campioni, potrebbero essere presenti in maggior numero nel campione non metallato, poiché non "occupati" da centri metallici.

La CV del campione TAP_3T_Sb non presenta picchi redox dovuti a processi di ossido-riduzione che coinvolgono gli atomi di antimonio, mentre l'analisi LSV condotta in rotazione risulta simile a quella di TAP_3T_DMF, con una corrente limite ancora più negativa. L'introduzione di Sb può perturbare la densità

elettronica dei siti N-C, alterare l'energia di adsorbimento dei O_2 , riducendo la densità di difetti rispetto al campione demetallato. Inoltre, Sb, e a maggior ragione Bi, hanno raggio atomico elevato e conseguente difficoltà nell'occupare i siti precedentemente occupati dal Mg, incentivando la formazione di cluster superficiali (come evidenziato nelle analisi XRD e HR-TEM) che contribuiscono ad una riduzione dell'area attiva accessibile. Si ipotizza quindi che l'aggregazione non favorisca la reazione di riduzione dell'ossigeno per due motivi: la scarsa attività delle nanoparticelle e la contemporanea occlusione di siti attivi non metallici. Questo è stato valutato come diminuzione dell'intensità del picco di riduzione nella CV e da un calo sia del parametro $E_{1/2}$ sia della corrente registrata all'anello, indicativo di un peggioramento della selettività, sebbene non particolarmente marcato per potenziali positivi, più accentuato per potenziali più negativi.

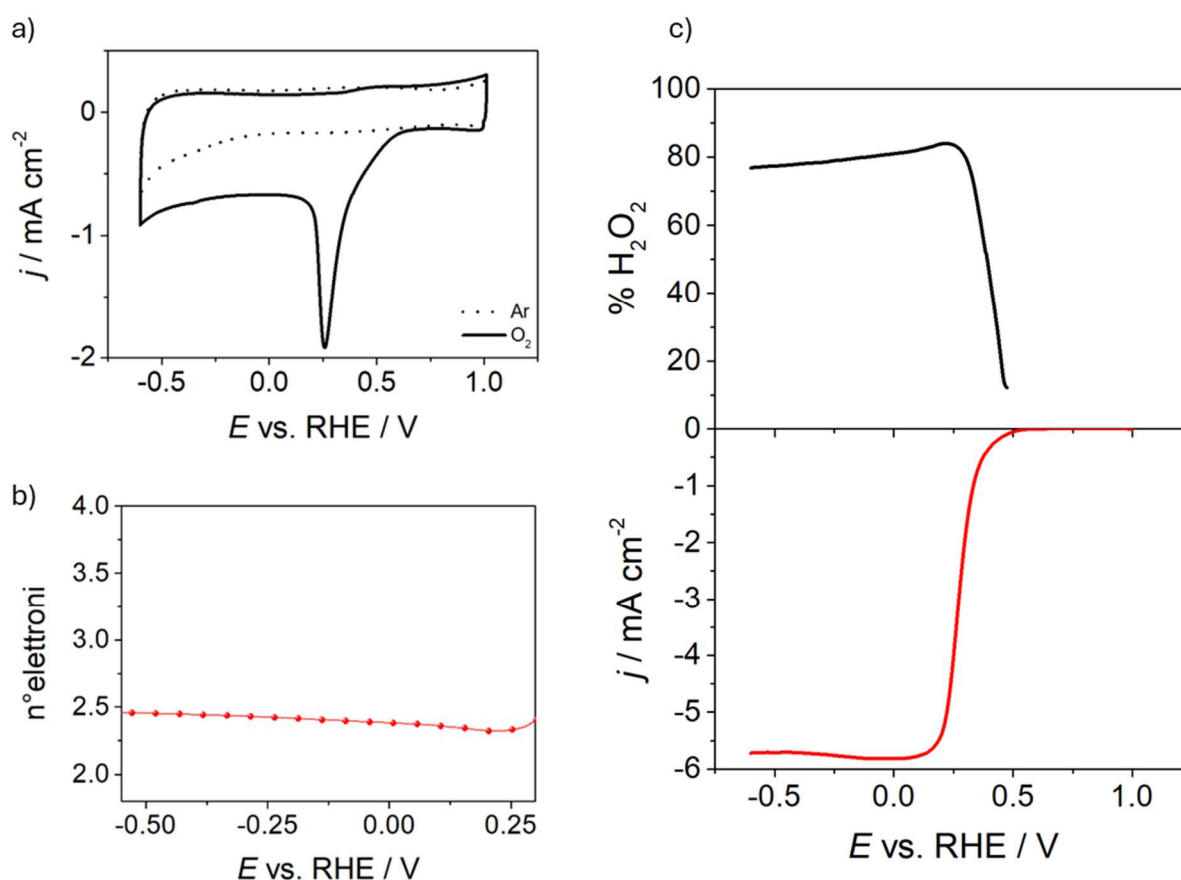


Figura 5.19 – Analisi RRDE TAP_3T_Sb - a) CV, b) n°elettroni scambiati, c) Curva LSV al disco e corrispondente percentuale di H_2O_2 rilevata all'anello

I voltammogrammi effettuati su TAP_3T_Bi, sia in Ar che nelle scansioni in O_2 , rivelano un picco di riduzione nella scansione di andata per quanto riguarda la corrente catodica (oltre a quello di riduzione dell'ossigeno a circa 0.3 V vs RHE) e due picchi di ossidazione nella scansione di ritorno (corrente anodica). Il picco di riduzione si trova a -0.4 V vs RHE e corrisponde alla transizione Bi^{III}/Bi^0 (oppure riduzione di ossidrossidi di bismuto formati durante la scansione anodica). I picchi di ossidazione osservati a 0.1 V e 0.4 V vs RHE possono verosimilmente corrispondere alla riossidazione del bismuto da bismuto metallico a Bi^{3+}/BiO_x [11]. In particolare, i due picchi sono probabilmente legati a due stati di ossidazione distinti del bismuto. Nel primo

picco anodico (C1), Bi^0 potrebbe ossidarsi inizialmente a Bi^+ oppure a $Bi-OH$, trasformazione superficiale più stretta e meno intensa rispetto a quella catodica, mentre nel secondo picco (C2) potrebbe avvenire l'ossidazione completa di Bi^I/Bi^0 a Bi^{III} sottoforma di idrossido/ossidrossido di bismuto, perché Bi^{3+} idrolizza spontaneamente essendo uno ione fortemente polarizzante [12]. Il picco risulta generalmente più largo, più intenso e meno reversibile rispetto al primo. L'ipotesi più accreditata riguardo la suddivisione del processo di riossidazione anodica del bismuto metallico risulta nel fatto che il primo step contribuisce alla formazione di specie subvalenti superficiali (monostrato adsorbito), mentre il secondo è associato alla crescita di specie ossidate più ingombranti (ossidi/idrossidi) [13]. Un'altra spiegazione, che trova analogie anche nei comportamenti di Pb, Sb, Sn, In e altri elementi del blocco p, può risiedere nell'interpretazione dei picchi come nucleazione e crescita del film di ossido [14].

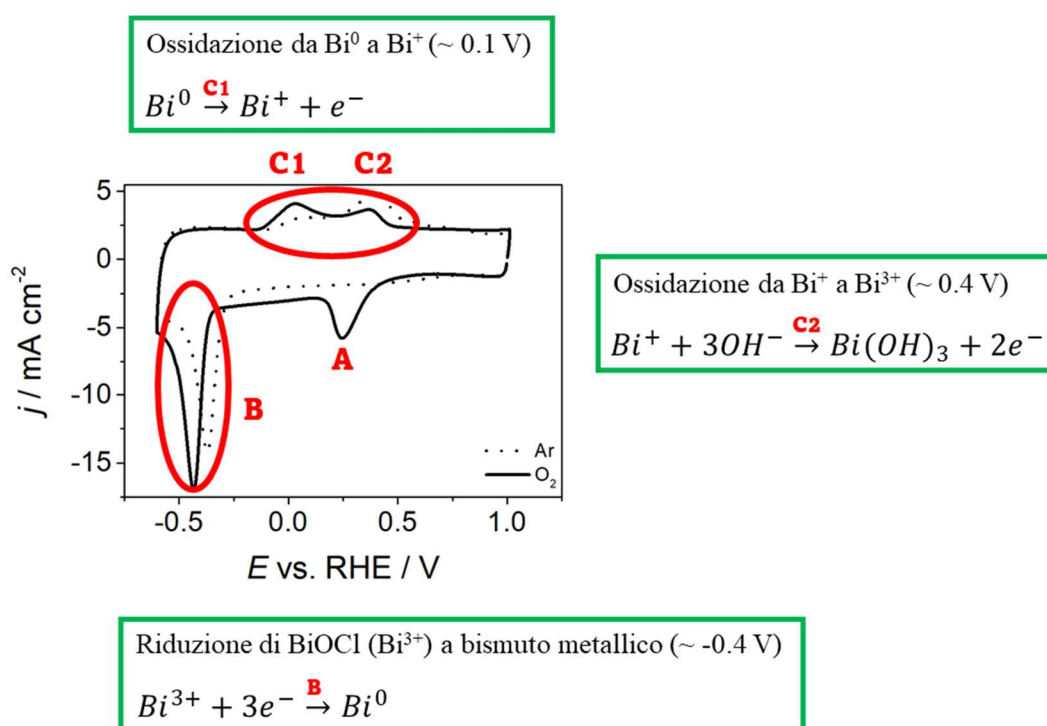


Figura 5.20 – Dettaglio sulle CV di TAP_3T_Bi e sui possibili processi redox

Per comprendere e approfondire ulteriormente la natura di questi segnali sono state condotte ulteriori analisi andando a variare la velocità di scansione e il potenziale di inversione:

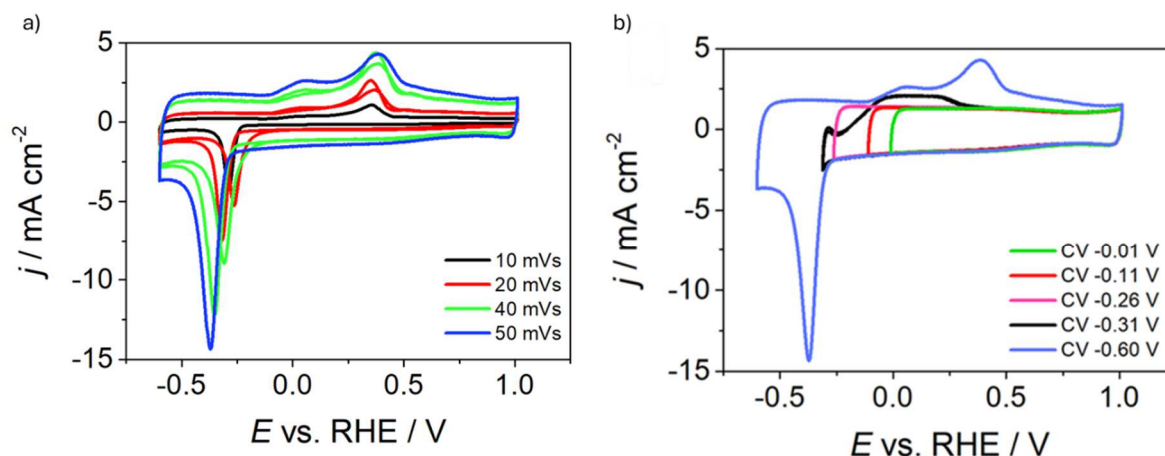


Figura 5.21 – CV su TAP_3T_Bi_2tratt effettuate a diverse a) velocità di scansione e b) range di potenziale

Dalle prove effettuate a differenti velocità di scansione (Figura 5.21 a) è possibile osservare uno spostamento dei picchi anodici e catodici all'aumentare della velocità di scansione, coerentemente al comportamento di picco irreversibile. Le scansioni effettuate variando il potenziale di inversione (Figura 5.21 b) mostrano che, per valori poco negativi, fino a -0.31 V vs RHE, i picchi anodici risultano completamente assenti. Estendendo la finestra di potenziale verso valori più negativi, compare il picco catodico intorno a -0.4 V vs RHE e, nella scansione di ritorno, si osservano i due picchi anodici associati al processo di riduzione che avviene a tale potenziale.

Le misure RRDE sono state effettuate anche sul catalizzatore TAP_3T_Bi_2tratt, e questo ha presentato un notevole miglioramento rispetto al catalizzatore non trattato. Il BiOCl presente inizialmente è un fotocatalizzatore UV ampiamente impiegato nella degradazione di inquinanti organici, riduzione di ioni di metalli pesanti e trattamenti antibatterici [15], risultando elettrochimicamente poco attivo nelle condizioni operative per la reazione di riduzione dell'ossigeno. La rimozione quasi totale delle NPs di BiOCl ha permesso un miglioramento della diffusione del gas con liberazione di parte della porosità (BiOCl poteva ostruire il passaggio dell'ossigeno, rallentando la cinetica), della conduzione elettrica (BiOCl è un semiconduttore con rilevanti proprietà isolanti e di stabilità termica) e del trasferimento elettronico, riducendo i possibili centri di resistenza e rendendo il catalizzatore più efficiente. L'effetto della rimozione è visibile sia dalle CV, con una notevole riduzione dell'intensità per i picchi redox tipici del bismuto, sia dalle misure LSV, che mostrano un simile andamento della corrente al disco ma una produzione di H₂O₂ decisamente maggiore data l'elevata corrente registrata all'anello e la conseguente superiore selettività. Infatti, si raggiunge un valore costante pari al 58.39% per il campione TAP_3T_Bi_2tratt fino al raggiungimento della corrente limite, mentre per catalizzatore non trattato la misura viene interrotta a 0.3 V vs RHE, in cui si evidenzia una selettività del 35%, per evitare un'ulteriore riduzione a Bi⁰ che influenzerebbe la corretta interpretazione dei dati (picchi visibili, solo marginalmente, nelle rilevazioni al disco e all'anello degli esperimenti del campione trattato).

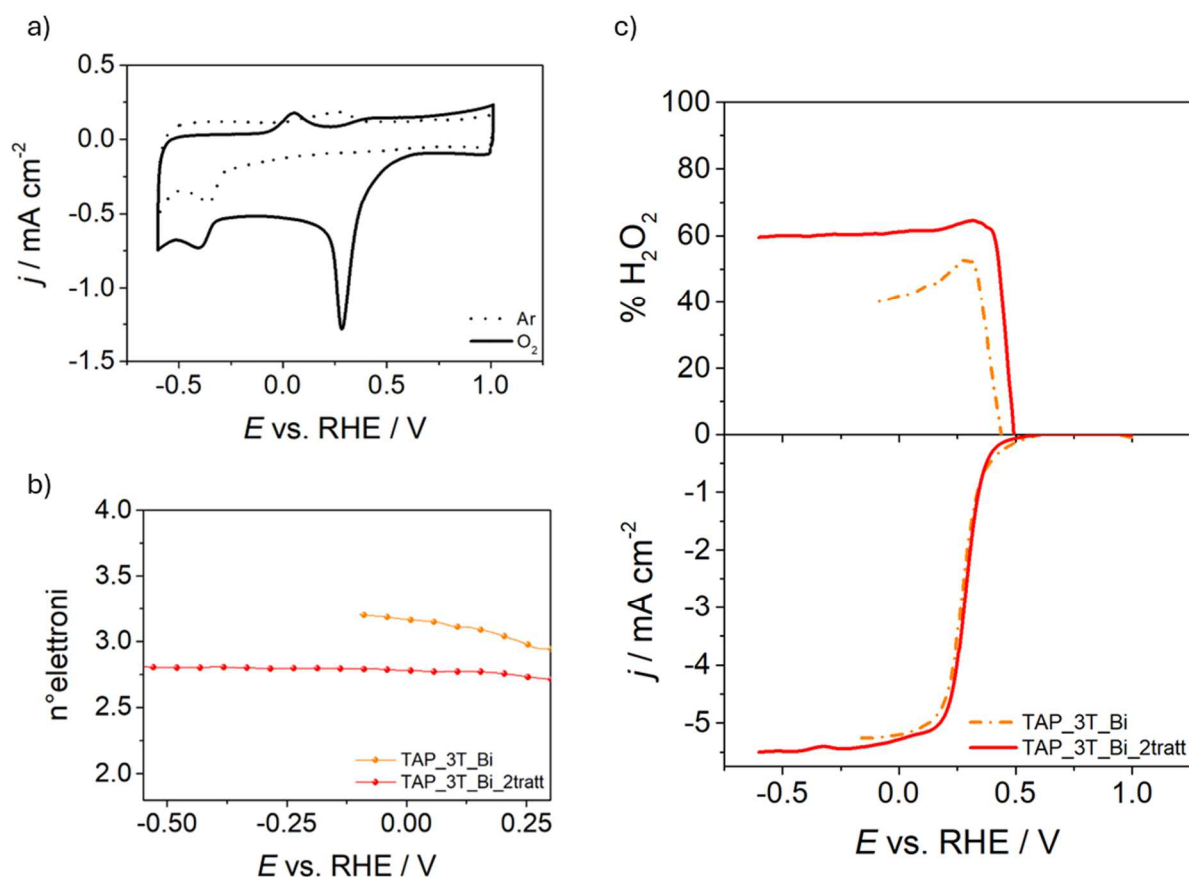


Figura 5.22 – Confronto RRDE tra TAP_3T_Bi e TAP_3T_Bi_2tratt – a) CV TAP_3T_Bi_2tratt; b) confronto n° elettroni scambiati; c) Curve LSV al disco e corrispondente percentuale di H₂O₂ rilevata all'anello

Dai valori della Tabella 5.9, si nota come il potenziale di onset ed in particolare i potenziali di semionda, siano paragonabili tra tutti i catalizzatori testati, nonostante la tendenza mostri una performance efficiente per il catalizzatore demetallato, leggermente inferiore per il campione dopato bismuto a seguito di due trattamenti acidi e, infine, per il campione dopato antimonio, pur mostrando una selettività comparabile a quella del catalizzatore non metallato.

Tabella 5.9 – Parametri RRDE per i campioni TAP valutati da misure LSV ottenute con una velocità di scansione pari a 5 mV s⁻¹

Campione	j_{lim} [mA cm ⁻²]	$E_{1/2}$ [V]	E_{onset} [V]	%H ₂ O ₂ [0.3 V]	%H ₂ O ₂ [0 V]	%H ₂ O ₂ [- 0.3 V]
TAP_3T_DMF	-5.279±0.133	0.290±0.003	0.482±0.003	84.25±1.39	82.95±1.25	82.36±1.46
TAP_3T_Sb	-5.448±0.347	0.270±0.005	0.466±0.012	84.48±1.73	80.09±4.24	75.87±5.45
TAP_3T_Bi	-4.819±0.321	0.280±0.005	0.509±0.042	52.37±7.45	40.45±5.24	35.26±8.16
TAP_3T_Bi_2tratt	-5.294±0.101	0.286±0.002	0.471±0.006	62.03±2.69	58.39±3.77	58.39±3.91

dove $E_{onset} = E (j = 0.1 \text{ mA cm}^{-2})$, calcolato allo stesso modo per tutti i campioni.

CAMPIONI IDA

I voltammogrammi dei campioni IDA mostrano una corrente capacitiva maggiore rispetto ai campioni TAP ma questa differenza è prevalentemente sottolineata da un'attività molto più scarsa nella riduzione dell'ossigeno. Una corrente capacitiva maggiore corrisponde ad un'efficiente capacità del doppio strato elettrico (C_{dl}) di immagazzinare carica elettrica all'interfaccia elettrodo/elettrolita. Questo comportamento non sembra però trovare un'immediata corrispondenza con i dati di letteratura relativi all'area superficiale. Fellingner et al. [6] riportano per catalizzatori Fe-N/C valori di SSA (*Specific Surface Area*) fino a $1700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, che risultano inferiori a quelli indicati da Barrio et al. [4] pari a $3295 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, anch'essi ottenuti per sistemi Fe-N/C. Pertanto, in assenza di una chiara relazione con l'area superficiale, è plausibile che la maggiore corrente capacitiva sia riconducibile alla natura chimica della superficie. Questa considerazione suggerisce che la presenza di atomi con cariche elettriche parziali favorisce lo sviluppo di interazioni tra la superficie e la soluzione; inoltre, un aumento della concentrazione di eteroatomi in superficie, indice di una significativa funzionalizzazione del carbone (N wt > 5% per tutti i composti IDA, Tabella 5.2), complessivamente più alta per i campioni può contribuire ad un incremento della corrente capacitiva.

Il campione non metallato mostra nuovamente buone performance, con un valore del parametro $E_{1/2}$ superiore a quello dell'analogo TAP, con selettività e potenziale di onset corrispondenti, mentre non si può dire lo stesso per IDA_3T_Bi_3tratt, che mostra una corrente limite più alta e una minore selettività, similmente a TAP_3T_Bi_2tratt. È importante sottolineare come la CV del campione IDA_3T_Bi_3tratt evidenzia ancora i picchi redox caratteristici del bismuto, ma essendo la quantità di metallo paragonabile a quella di TAP_3T_Bi_2tratt (Tabella 5.4), il profilo è molto simile, nel quale è presente un debole picco di riduzione a Bi^0 e un solo picco di ossidazione.

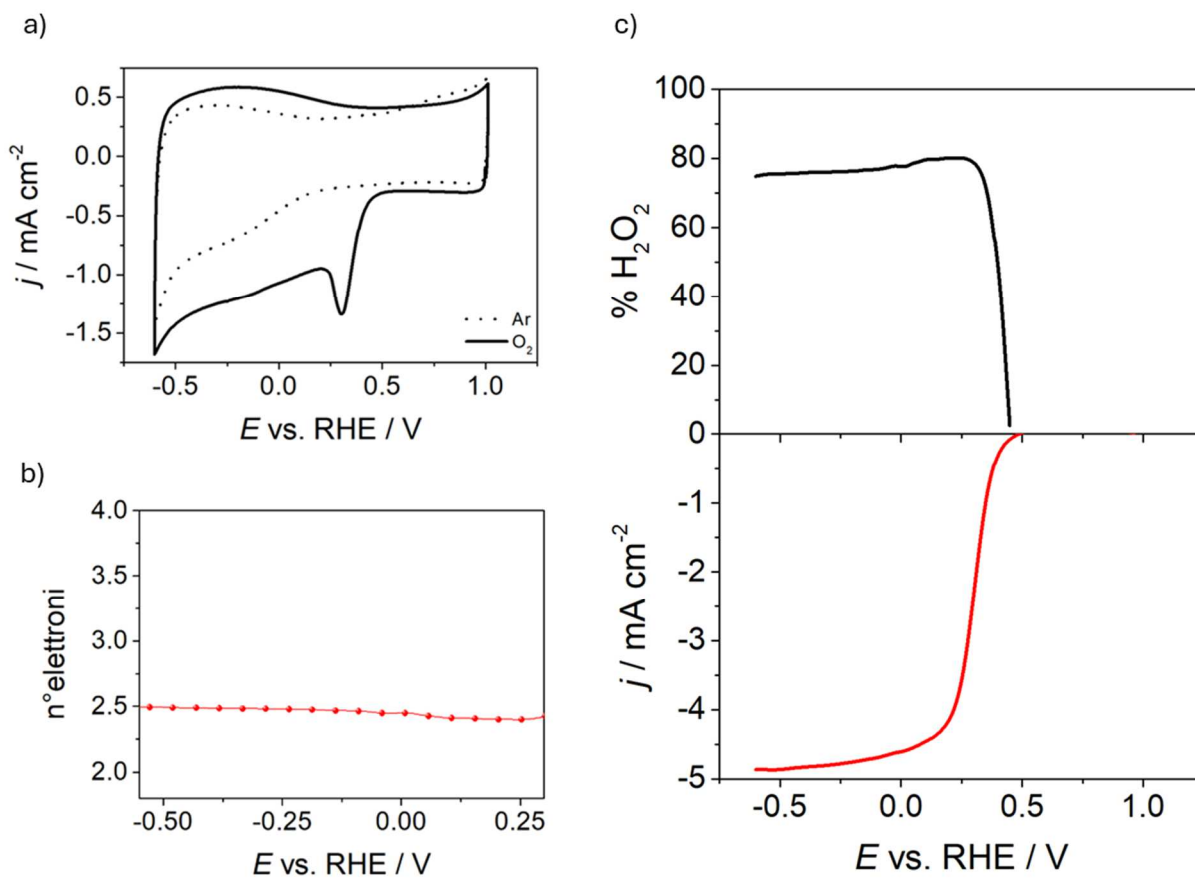


Figura 5.23 - Analisi RRDE IDA_3T_DMF - a) CV, b) n° elettroni scambiati, c) Curva LSV al disco e corrispondente percentuale di H₂O₂ rilevata all'anello

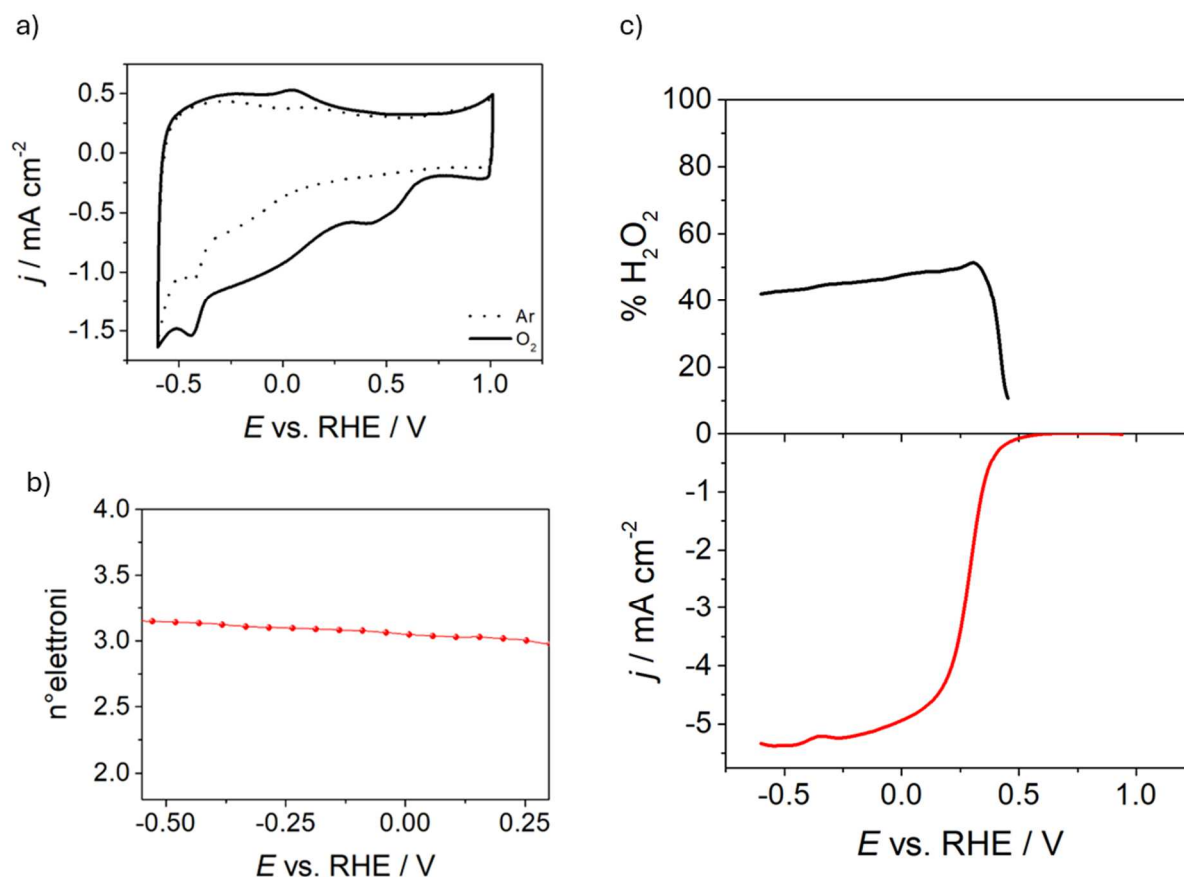


Figura 5.24 - Analisi RRDE IDA_3T_Bi_3tratt - a) CV, b) n°elettroni scambiati, c) Curva LSV al disco e corrispondente percentuale di H₂O₂ rilevata all'anello

Tabella 5.10 - Parametri RRDE per i campioni IDA_3T_DMF e IDA_3T_Bi_3tratt valutati da misure LSV ottenute con una velocità di scansione pari a 5 mV s⁻¹

Campione	j_{lim} [mA cm ⁻²]	$E_{1/2}$ [V]	E_{onset} [V]	%H ₂ O ₂ [0.3 V]	%H ₂ O ₂ [0 V]	%H ₂ O ₂ [- 0.3 V]
IDA_3T_DMF	-4.633±0.064	0.302±0.002	0.467±0.005	79.22±3.17	75.55±4.19	79.04±3.03
IDA_3T_Bi_3tratt	-5.311±0.046	0.281±0.002	0.481±0.007	46.33±5.87	44.76±4.93	44.35±3.78

Il campione IDA_3T_Sb mostra un comportamento nettamente diverso dai catalizzatori appartenenti a questo gruppo. Sebbene i valori di corrente limite, potenziale di onset e di semionda risultino comparabili a quelli degli altri campioni IDA, la resa in H₂O₂ è significativamente minore, suggerendo un meccanismo di riduzione dell'ossigeno prevalentemente a 4e⁻. Per verificare questo assunto sono state effettuate misure ripetute, che hanno evidenziato solo un lieve incremento della selettività verso H₂O₂, che non rispecchiano valori di interesse per un possibile impiego. Pertanto, i risultati ottenuti per questo catalizzatore richiedono uno studio sperimentale più approfondito e, allo stato attuale, non possono essere considerati pienamente affidabili e riproducibili per la reazione in esame.

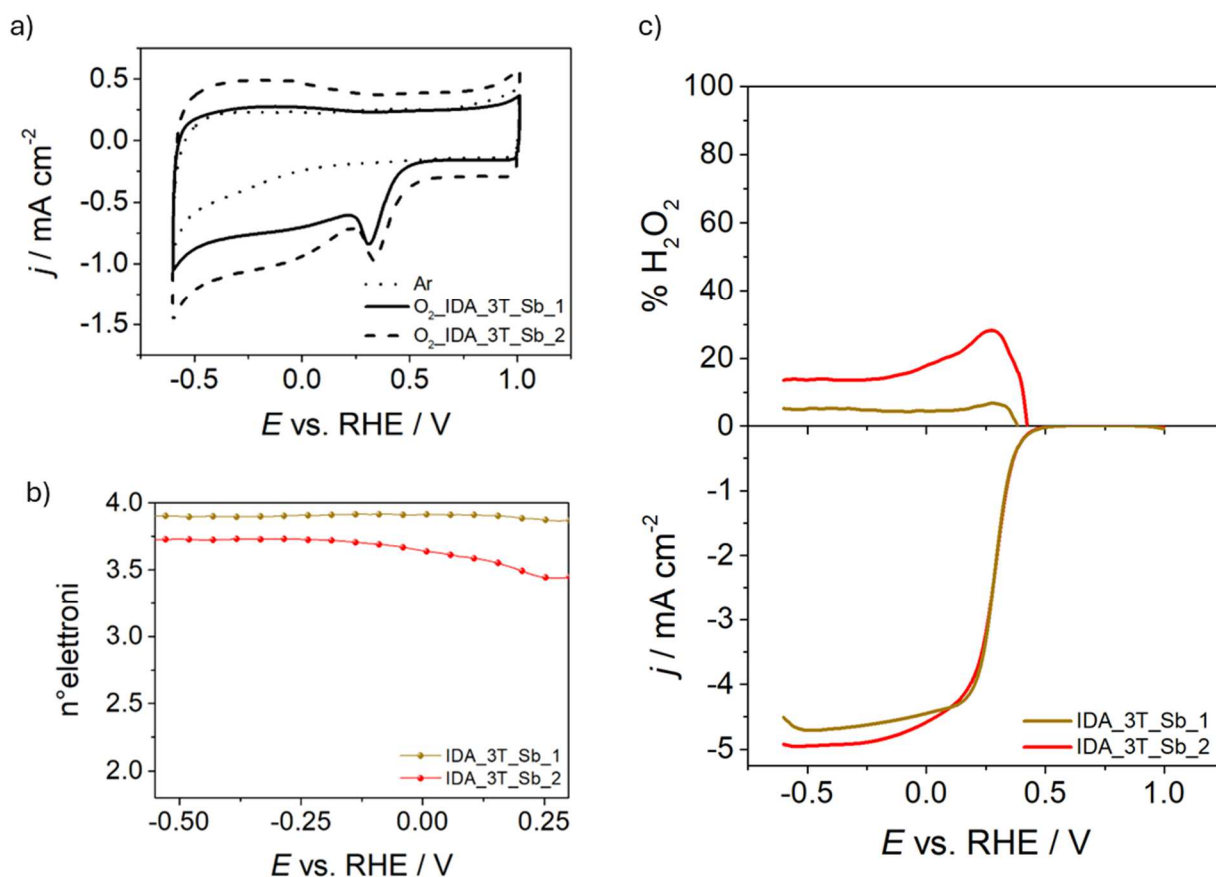


Figura 5.25 - Analisi RRDE IDA_3T_Sb - a) CV, b) n°elettroni scambiati, c) Curve LSV al disco e corrispondente percentuale di H₂O₂ rilevata all'anello

Le scarse prestazioni osservate potrebbero essere attribuite ad una bassa densità di siti attivi, probabilmente dovuta all'agglomerazione degli atomi di Sb, che hanno evidenza di attività per la riduzione a 4e⁻ [16]. Rispetto al campione TAP_3T_Sb, i valori di %C e %N ottenuti dall'analisi elementare, così come i parametri ricavati dalla spettroscopia Raman, non sono sufficienti a giustificare tale differenza di comportamento osservata. Al contrario, il contenuto di antimonio determinato tramite ICP nel campione IDA_3T_Sb è circa il doppio rispetto all'analogo TAP. Inoltre, anche il profilo XRD suggerisce la presenza di specie di Sb aggregate, caratterizzate morfologia strutturale e dimensioni potenzialmente diverse rispetto a quelle del campione TAP_3T_Sb. In alternativa, le nanoparticelle di Sb sullo specifico supporto carbonioso potrebbero mostrare una marcata attività verso reazioni secondarie, quali la disproporzione o la decomposizione radicalica del perossido formato al disco, contribuendo alla diminuzione della resa complessiva, anche se non ci sono evidenze in letteratura che suggeriscano una reattività di questo genere (ad esempio di tipo Fenton).

Tabella 5.11 - Parametri RRDE per il campione IDA_3T_Sb valutato da misure LSV ottenute con una velocità di scansione pari a 5 mV s^{-1}

Campione	j_{lim} [mA cm ⁻²]	$E_{1/2}$ [V]	E_{onset} [V]	% _{H₂O₂} [0.3 V]	% _{H₂O₂} [0 V]	% _{H₂O₂} [- 0.3 V]
IDA_3T_Sb_1	-4.688±0.095	0.278±0.004	0.426±0.006	5.45±0.64	3.51±0.58	3.74±0.64
IDA_3T_Sb_2	-4.896±0.021	0.281±0.001	0.434±0.004	27.68±1.15	17.82±0.91	13.51±0.78

CAMPIONI ZIF-8

Le ciclovoltammetrie registrate in ambiente inerte hanno mostrato un comportamento prevalentemente capacitivo intermedio a quello osservato per i gruppi di catalizzatori analizzati, mentre in ambiente saturo di O₂ evidenziano un'attività moderata, inferiore rispetto ai campioni TAP. L'assenza di picchi redox intensi e ben definiti per ZIF-8_4T_Sb è in linea con quanto osservato per gli altri materiali a base di Sb. A differenza dei campioni TAP e IDA, l'XRD suggerisce che in questo campione l'Sb possa essere disperso nella matrice. La possibile presenza di siti Sb-N_x modifica la densità elettronica del carbonio e favorisce l'adsorbimento dell'ossigeno, indicando elevata selettività verso H₂O₂ grazie alla stabilizzazione dell'intermedio OOH*. Il campione non metallato e il campione dopato bismuto mettono in luce prestazioni molto simili, con attività e selettività leggermente più alte per ZIF-8_4T_Bi, che, sebbene non contenga metallo attivo, potrebbe fornire una struttura porosa e/o difettuale leggermente diversa, facilitando il trasporto di massa, il legame con l'intermedio ossigenato e la conversione sotto forma di H₂O₂.

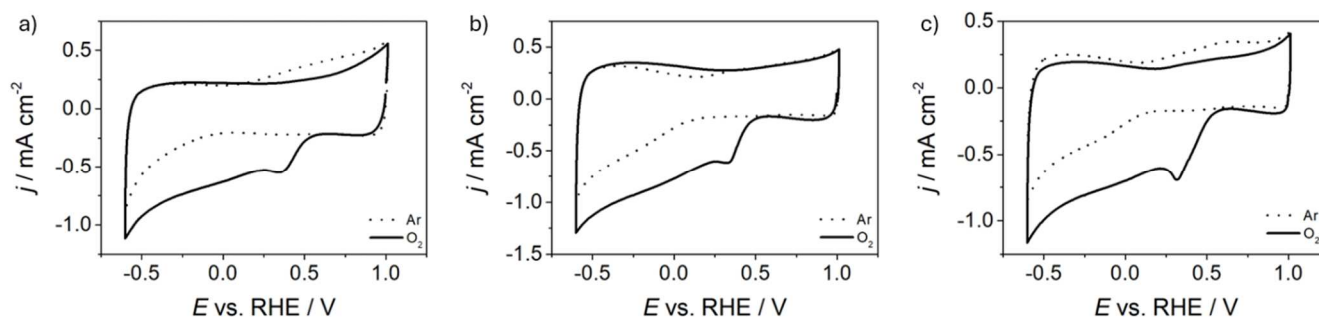


Figura 5.26 – a) CV ZIF-8_4T_DMF; b) CV ZIF-8_4T_Sb; b) CV ZIF-8_4T_Bi

Dall'analisi delle curve LSV, emerge chiaramente come i valori di correnti limite risultino inferiori a -5 mA cm^{-2} , maggiormente compatibili con un meccanismo di riduzione a $2e^-$ (anche se lontani da un valore ideale di -3 mA cm^{-2}), mentre i potenziali di onset e di semionda sono sovrapponibili (entro i possibili errori considerati) a quelli degli altri catalizzatori, denotando per questi parametri un comportamento uniforme a pH neutro. Il doping con Sb del carbone drogato azoto derivato dallo ZIF-8 porta ad una profonda modifica del comportamento catalitico. L'effetto positivo dell'introduzione del metallo può dipendere da diversi fattori: la creazione di siti M-N_x che portano ad una stabilizzazione ottimale dell'intermedio OOH*, da una redistribuzione della densità elettronica che migliora il trasferimento elettronico, da un aumento della densità dei siti attivi (probabilmente *single site* vista la %Sb_{ICP} e la percentuale di N pari 6.5% da analisi elementare) o da una porosità tale da facilitare il trasporto di massa.

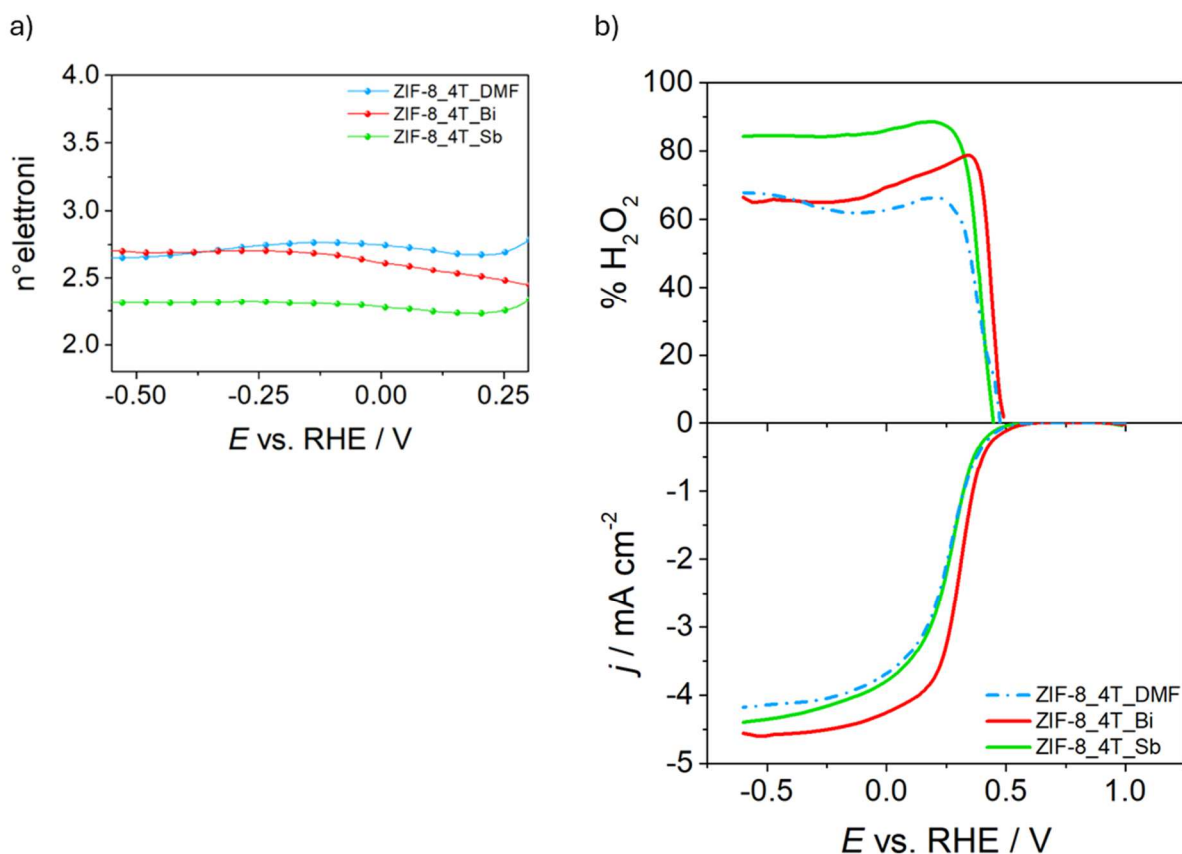


Figura 5.27 – Analisi RRDE campioni ZIF-8 – a) n°elettroni scambiati; b) Curve LSV al disco e corrispondente percentuale di H₂O₂ rilevata all’anello

Tabella 5.12 - Parametri RRDE per i campioni ZIF-8 valutati da misure LSV ottenute con una velocità di scansione pari a 5 mV s⁻¹

Campione	j_{lim} [mA cm ⁻²]	$E_{1/2}$ [V]	E_{onset} [V]	%H ₂ O ₂ [0.3 V]	%H ₂ O ₂ [0 V]	%H ₂ O ₂ [- 0.3 V]
ZIF-8_4T_DMF	-4.088±0.025	0.254±0.002	0.472±0.003	60.23±1.53	60.41±3.23	61.18±2.87
ZIF-8_4T_Sb	-4.113±0.028	0.248±0.006	0.447±0.007	84.99±1.17	86.17±1.28	83.21±2.01
ZIF-8_4T_Bi	-4.395±0.042	0.303±0.001	0.507±0.003	76.16±2.95	69.37±1.79	68.05±1.55

In sintesi, l’analisi RRDE comparativa dei tre gruppi di materiali evidenzia differenze sistematiche sia nell’attività catalitica sia nel comportamento nel trasporto di massa, correlato alla natura del supporto carbonioso e della tipologia di dopante. È inoltre opportuno considerare che la resistenza della soluzione elettrolitica può variare con il potenziale e piccole variazioni di pH locale vicino alla superficie dell’elettrodo possono spostare l’equilibrio delle specie intermedie, influenzando il trasferimento di carica e la corrente misurata. I campioni TAP mostrano le densità di corrente catodica più elevate e una maggiore conducibilità elettronica, indicando una cinetica di riduzione più efficiente e migliore accessibilità dei siti attivi. I campioni derivati da ZIF-8 evidenziano, in alcuni casi, risultati comparabili con quelli dei TAP (in particolare per il materiale dopato Sb) proponendo un processo catalitico più lento ($E_{1/2}$ minore, in particolare per ZIF-

8_4T_DMF e ZIF-8_4T_Sb) ma generalmente offrono un comportamento più equilibrato tra attività, controllo diffusivo e selettività. Al contrario, i materiali IDA evidenziano un peggioramento delle prestazioni catalitiche nei campioni dopati rispetto al corrispondente materiale non metallato. Tale tendenza risulta particolarmente marcata e più significativa rispetto a quanto osservato per i campioni TAP, nei quali l'introduzione di Sb, Bi non comporta un analogo decadimento delle performance.

Per quanto riguarda l'effetto del doping:

- Sb: tende ad incorporarsi nel catalizzatore sotto forma di nanoparticelle/nanocluster; se incorporato come single-site tende ad incrementare la densità di corrente, suggerendo un percepibile miglioramento della selettività e una maggiore attività rispetto al catalizzatore non metallato
- Bi: il processo di transmetallazione con bismuto porta all'insorgenza di fasi cristalline indesiderate e la loro eliminazione contribuisce alla perdita di metallo potenzialmente attivo. Se incorporato nella matrice, produce un effetto più moderato, indicando un cambiamento meno marcato della cinetica ma una possibile migliore stabilità del sistema.

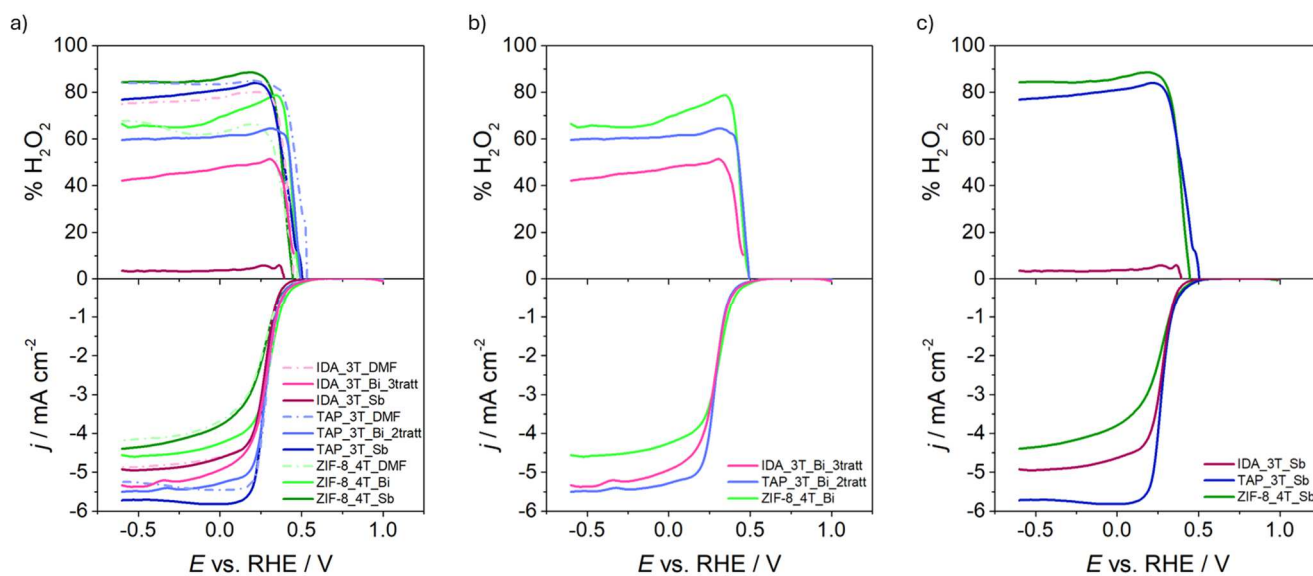


Figura 5.28 – a) Sovrapposizione delle LSV di tutti i campioni; b) Effetto del doping di Bi; c) Effetto del doping di Sb

5.2.1.2 pH 13

Come riportato nel paragrafo 4.3, la famiglia di campioni TAP, che ha ottenuto le migliori prestazioni in ambiente neutro, è stata testata a pH 13 per ragioni legate alle condizioni operative degli esperimenti con setup GDE, e anche per investigare le prestazioni dei catalizzatori in presenza di un diverso meccanismo di reazione, descritto nel paragrafo 1.5.

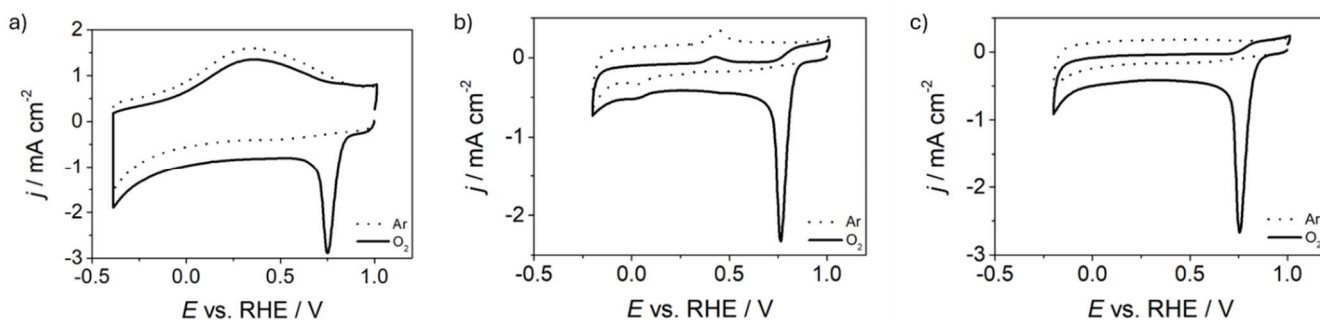


Figura 5.29 – CV dei campioni TAP a pH 13 – a) TAP_3T_DMF; b) TAP_3T_Bi_2tratt; c) TAP_3T_Sb

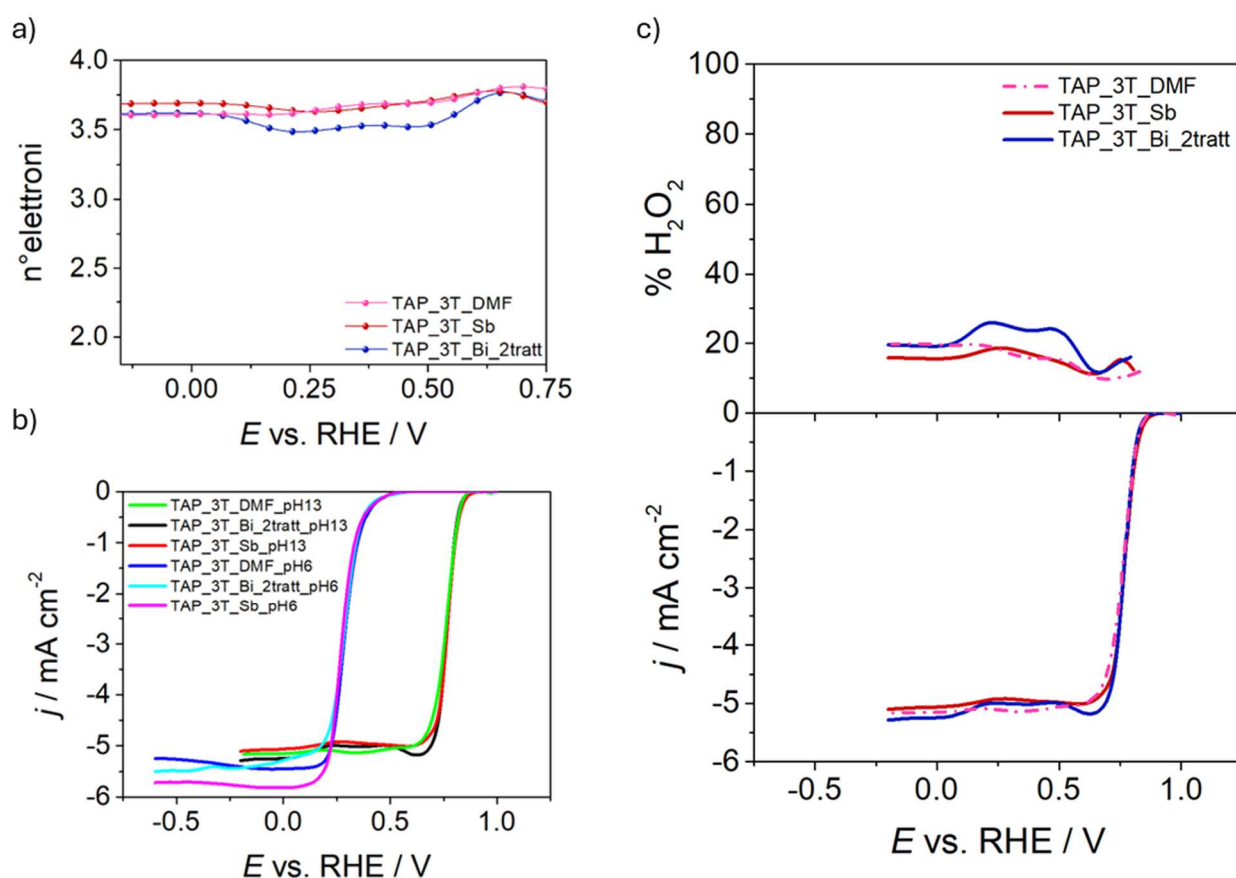


Figura 5.30 – Analisi RRDE campioni TAP a pH 13 – a) n°elettroni scambiati; b) confronto con LSV a pH 6; c) Curve LSV al disco e corrispondente percentuale di H_2O_2 rilevata all'anello a pH 13

Dall'analisi delle CV emerge che il picco di riduzione dell'ossigeno risulta nettamente shiftato a potenziali più positivi (0.7-0.8 V vs RHE a differenza di 0.2-0.3 V vs RHE delle misure a pH 6), risultando anche più intenso e indicando un'attività superiore. In queste condizioni operative, la cinetica elettrodica migliora sensibilmente, suggerendo un effetto di "attivazione" di altri siti attivi, probabilmente diversi da quelli che hanno partecipato alla riduzione in ambiente neutro, e di partecipazione della componente carboniosa, coerente con il marcato spostamento del potenziale di onset, che raggiunge 0.85 V vs RHE, il valore più elevato tra i casi esaminati.

Il campione TAP_3T_DMF mostra un voltammogramma più ampio, attribuibile ad un incremento della corrente capacitiva rispetto alle misure a pH 6 e al contempo presenta un picco di riduzione meno intenso rispetto alle controparti metallate. Nelle misure LSV, i tre catalizzatori testati hanno evidenziato prestazioni superiori rispetto all'elettrolita neutro, raggiungendo le rispettive correnti limite a partire da 0.6 V vs RHE. Agli stessi potenziali, in condizioni di pH 6, non si osservava alcuna attività catalitica. Per le misure effettuate a pH 13 non si rilevano correnti limite costanti, ma piuttosto una variazione di corrente con il potenziale. Questo può dipendere dal cambio di meccanismo di reazione, che prevede un RDS che cambia con il potenziale [17] e questo si riflette in correnti non perfettamente limitate; inoltre, la densità di corrente raggiunge rapidamente il valore "limite", in virtù dell'elevata velocità del processo di trasferimento elettronico e della maggiore disponibilità di siti attivi in tali condizioni, ma, al contrario, la selettività diminuisce.

La resa percentuale di H₂O₂ nel medio alcalino è pari a 15-25%, e risulta sempre inferiore rispetto alle misure in K₂SO₄. In alcalino domina la via 4e⁻, ma i catalizzatori transmetallati tendono a promuoverla meno della controparte demetallata; effettivamente, si osserva un'inversione delle prestazioni rispetto a quanto rilevato a pH neutro, evidenziando come il ruolo del metallo diventi determinante nei processi di riduzione in condizioni alcaline. In questa reazione, l'intermedio chiave HO₂⁻ risulta stabile in soluzione e può essere facilmente ridotto a OH⁻, con diminuzione della selettività di acqua ossigenata e promozione del processo a 4e⁻. Tuttavia, nel caso di catalizzatori a base Sb/Bi, sembra prevalere il meccanismo a sfera esterna (*outer-sphere*), caratterizzato da un trasferimento elettronico che avviene senza adsorbimento dissociativo dell'intermedio sulla superficie [17]. Questa modalità limita, almeno in parte, l'ulteriore riduzione del perossido, contribuendo a sopprimere la via a 4e⁻.

Tabella 5.13 - Parametri RRDE per i campioni TAP a pH 13 valutati da misure LSV ottenute con una velocità di scansione pari a 5 mV s⁻¹

Campione	j _{lim} [mA cm ⁻²]	E _{1/2} [V]	E _{onset} [V]	%H ₂ O ₂ [0.3 V]	%H ₂ O ₂ [0 V]	%H ₂ O ₂ [- 0.3 V]
TAP_3T_DMF	-5.474±0.225	0.764±0.003	0.851±0.002	9.79±0.203	15.43±0.43	18.77±1.01
TAP_3T_Sb	-5.141±0.054	0.769±0.002	0.858±0.001	15.93±0.81	15.13±1.06	18.48±0.96
TAP_3T_Bi_2tratt	-5.668 ±0.154	0.762±0.003	0.847±0.001	13.43±0.64	21.58±1.68	22.18±1.34

5.2.2 Gas Diffusion Electrode (GDE)

5.2.2.1 Produzione

Le prove di accumulo di H_2O_2 in cella ad H, in configurazione GDE, sono state condotte al fine di testare i catalizzatori in condizioni operative più vicine a quelle di possibili applicazioni reali, in un setup caratterizzato da un significativo miglioramento del trasporto di massa, in elettrolita alcalino.

I catalizzatori esaminati sono i tre campioni TAP sottoposti ad analisi RRDE in ambiente basico, ognuno dei quali è stato testato per quattro diversi loading (0.1 mg cm^{-2} , 0.2 mg cm^{-2} , 0.3 mg cm^{-2} , 0.6 mg cm^{-2} , dove la quantità di catalizzatore è stata calcolata rispetto all'area attiva considerata durante il processo di vacuum filtration) e ulteriormente confrontati con il solo supporto carbonioso (Carbon Paper Freudenberg H23C8, denominato come C paper) che verrà preso come riferimento delle prestazioni.

5.2.2.1.1 Analisi per stesso campione a diversi loading

Come elucidato nel paragrafo 4.3, i test prevedono elettrolisi a corrente costante (cronopotenziometria a $j = 5 \text{ mA cm}^{-2}$, $i = -8.3 \text{ mA}$) per 4 h, durante le quali ogni mezz'ora viene effettuato un prelievo dal comparto catodico per quantificare l'acqua ossigenata prodotta e valutare più precisamente i principali parametri di confronto tra i catalizzatori.

Il confronto tra i campioni TAP_3T_DMF e il carbon paper illustra come questa tipologia di catalizzatore non riesca ad avvicinarsi alle performance del Freudenberg, nemmeno ai loading più bassi. Quest'ultimo mostra la più alta velocità di riduzione (Figura 5.30b, curva di produzione più ripida) e valori di efficienza faradica (FE%) estremamente alti, stabilmente superiori all'80%, mentre il catalizzatore migliore non supera la quota del 50%. Il campione con loading 0.6 mg cm^{-2} mostra un'efficienza faradica pressoché costante, mentre gli altri evidenziano una lieve tendenza all'aumento durante l'elettrolisi; tale stabilità si traduce in un andamento lineare del numero di moli di H_2O_2 generate nell'arco delle 4 ore di prova. Con questo tipo di setup sperimentale, è possibile individuare eventuali perdite di prestazione del catalizzatore sia dall'analisi della cronopotenziometria, ossia dal profilo del potenziale nel tempo, sia dal confronto delle curve voltammetriche prima e dopo l'elettrolisi, in particolare considerando il potenziale di onset. Il grafico 5.30 c evidenzia profili potenziometrici sostanzialmente stabili per tutti i campioni testati, con una variazione massima di circa 10 mV nelle 4 ore rispetto al potenziale iniziale. Questa variazione diminuisce abbassando il loading del catalizzatore. Le curve voltammetriche mostrano inoltre una correlazione tra il loading e il potenziale di onset: il solo carbon paper presenta potenziali più negativi, difatti l'aumento del loading determina una traslazione della curva verso potenziali più positivi. La presenza di azoto e metallo favorisce la riduzione dell'ossigeno, almeno per quanto concerne l'attività, mentre, come detto, non la selettività. In particolare, la differenza tra la CV registrata prima della misura ($t = 0 \text{ h}$) e dopo la misura ($t = 4 \text{ h}$) risulta più marcata per il carbon paper e si attenua con l'aumentare del loading, indicando che carichi più elevati comportano minori fenomeni di consumo e perdita di performance. Nel complesso, dopo il periodo di elettrolisi non si osservano cali significativi di prestazione per i catalizzatori, che esibiscono solo un lieve peggioramento rispetto ai campioni freschi, mentre perdite più

evidenti si riscontrano nel caso del carbon paper. Si sottolinea il fatto che 4 h non rappresentano un test di degradazione, ma sono comunque indicativi della tendenza o meno dei catalizzatori a disattivarsi nel tempo.

Queste considerazioni indicano che, oltre all'attività intrinseca del catalizzatore, anche il trasporto di massa per specie reattive o prodotti all'interno del microambiente dell'interfaccia dell'elettrodo influenza notevolmente la cinetica dell'ORR. Anche la struttura dell'elettrodo e l'idrofobicità dell'interfaccia possono influenzare la cinetica.

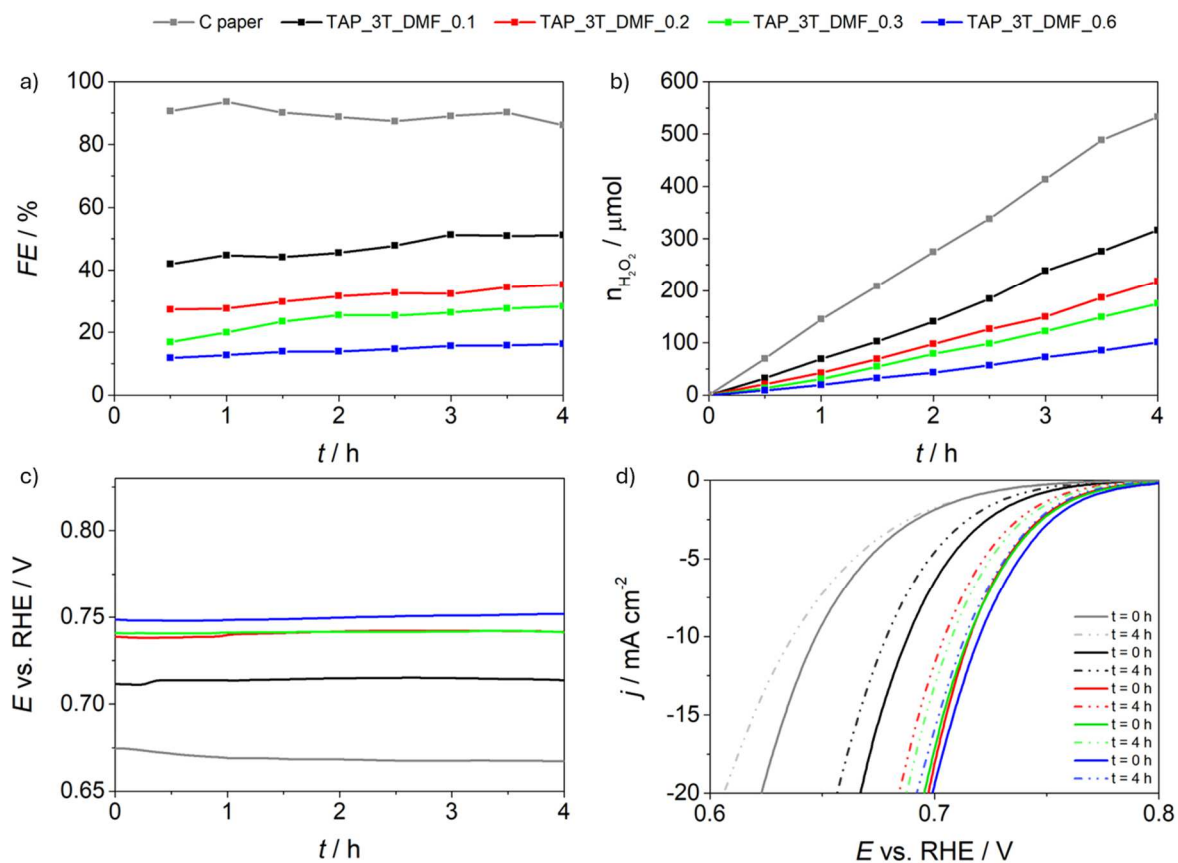


Figura 5.30 – Prestazioni catalitiche in GDE per TAP_3T_DMF – a) Valori di FE% nel tempo; b) Numero di moli di H₂O₂ prodotte nel tempo; c) Tracciati cronopotenziometrici compensati; d) CV tra inizio (t = 0 h) e fine (t = 4 h) esperimento

Tabella 5.14 – Parametri di produzione oraria e concentrazione finale in cella di H₂O₂ per TAP_3T_DMF

Campione	Produzione oraria [μmol/h]	Concentrazione H ₂ O ₂ finale [mM]
C paper	135.07	3.55
TAP_3T_DMF_0.1	80.49	2.11
TAP_3T_DMF_0.2	54.66	1.46
TAP_3T_DMF_0.3	44.57	1.17
TAP_3T_DMF_0.6	25.48	0.67

I campioni del catalizzatore dopato bismuto (Figura 5.31) mostrano delle performance molto buone se confrontate al carbon paper, anche per loading più alti: infatti, il campione 0.1 mg cm⁻² replica quasi perfettamente le performance del riferimento, mantenendo un profilo di efficienza faradica più costante e una curva di produzione più lineare. Anche i loading 0.2 mg cm⁻² e 0.3 mg cm⁻² mostrano risultati interessanti, avvicinando la selettività e i livelli di produzione del Freudenberg, mentre il campione a loading più elevato mostra comunque discreti risultati, se paragonati al corrispettivo demetallato, mettendo in evidenza la tendenza ad un aumento di FE% con il passare del tempo di elettrolisi. Le cronopotenziometrie e le curve CV mostrano un comportamento analogo a quanto osservato in precedenza, con il carbon paper che attesta l'onset a potenziali più bassi, mentre i campioni dopati presentano un aumento del loro potenziale senza segnali evidenti di usura o perdita di performance.

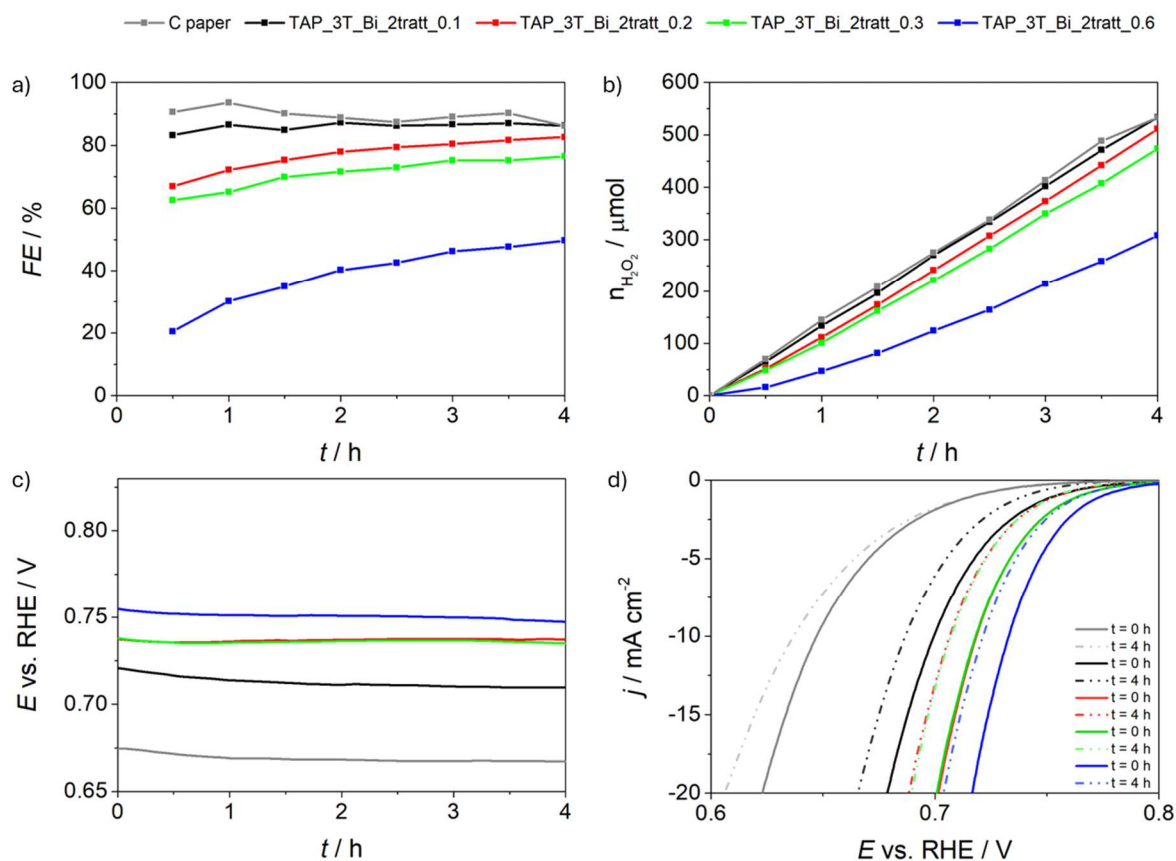


Figura 5.31 - Prestazioni catalitiche in GDE per TAP_3T_Bi_2tratt – a) Valori di FE% nel tempo; b) Numero di moli di H₂O₂ prodotte nel tempo; c) Tracciati cronopotenziometrici compensati; d) CV tra inizio (t = 0 h) e fine (t = 4 h) esperimento

Tabella 5.15 - Parametri di produzione oraria e concentrazione finale in cella di H₂O₂ per TAP_3T_Bi_2tratt

Campione	Produzione oraria [$\mu\text{mol/h}$]	Concentrazione H ₂ O ₂ finale [mM]
C paper	135.07	3.55
TAP_3T_Bi_2tratt_0.1	134.23	3.55
TAP_3T_Bi_2tratt_0.2	129.01	3.41
TAP_3T_Bi_2tratt_0.3	119.50	3.15
TAP_3T_Bi_2tratt_0.6	79.18	2.05

I dati relativi ai campioni TAP_3T_Sb (Figura 5.32) indicano un comportamento abbastanza diverso rispetto a TAP_3T_Bi_2tratt. Sebbene i valori di efficienza faradica siano costanti e quelli di produzione molare lineari, possiamo notare un deciso peggioramento delle prestazioni per tutti i loading, probabilmente legato alla combinazione tra lo specifico setup sperimentale e le condizioni alcaline di misura.

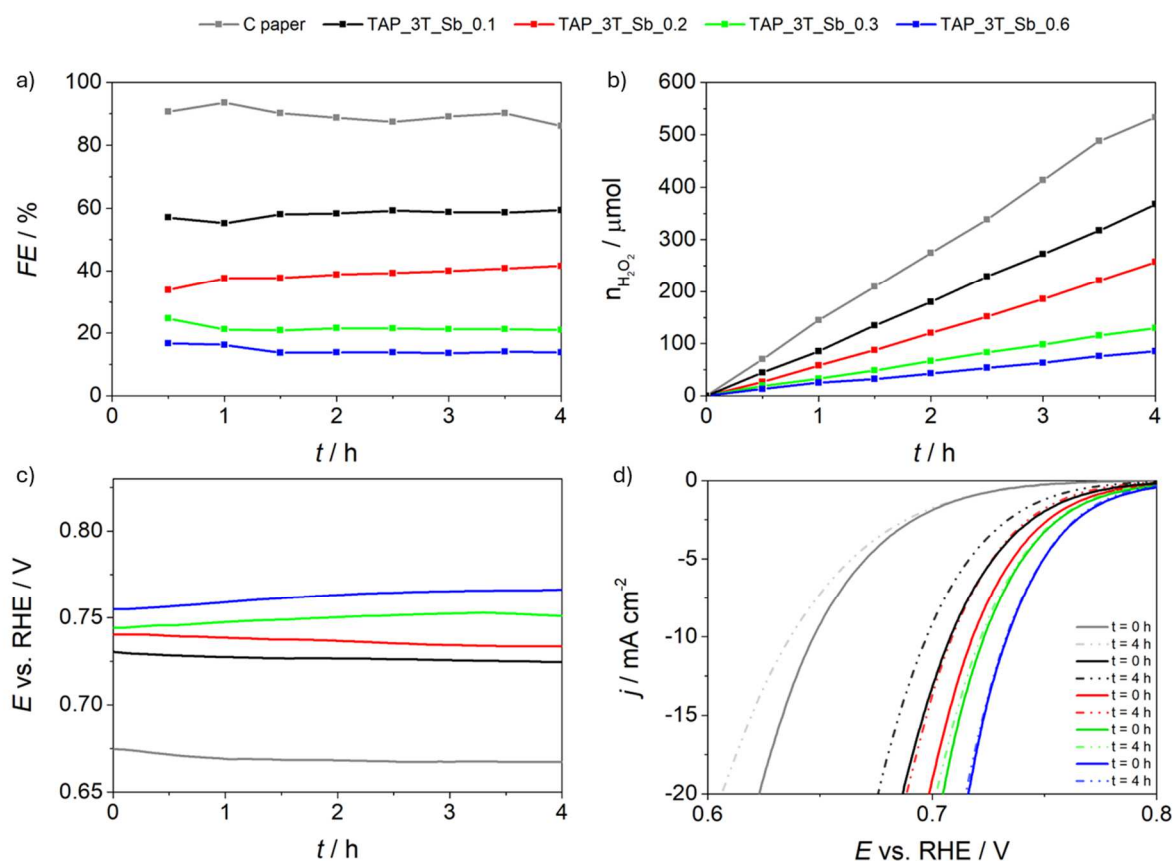


Figura 5.32 - Prestazioni catalitiche in GDE per TAP_3T_Sb – a) Valori di FE% nel tempo; b) Numero di moli di H₂O₂ prodotte nel tempo; c) Tracciati cronopotenziometrici compensati; d) CV tra inizio (t = 0 h) e fine (t = 4 h) esperimento

Tabella 5.16 - Parametri di produzione oraria e concentrazione finale in cella di H₂O₂ per TAP_3T_Sb

Campione	Produzione oraria [μmol/h]	Concentrazione H ₂ O ₂ finale [mM]
C paper	135.07	3.55
TAP_3T_Sb_0.1	91.89	2.45
TAP_3T_Sb_0.2	64.40	1.71
TAP_3T_Sb_0.3	32.40	0.86
TAP_3T_Sb_0.6	20.93	0.57

I valori della Tabella 5.16 denotano prestazioni considerevolmente più simili al campione demetallato, ed evidenziano anche un andamento irregolare. A bassi loading il campione dopato antimonio risulta più performante rispetto al campione non metallato; tuttavia, a carichi maggiori, questa tendenza si inverte (Figura 5.33), con TAP_3T_Sb che si dimostra il meno efficace in termini di FE% e produzione oraria.

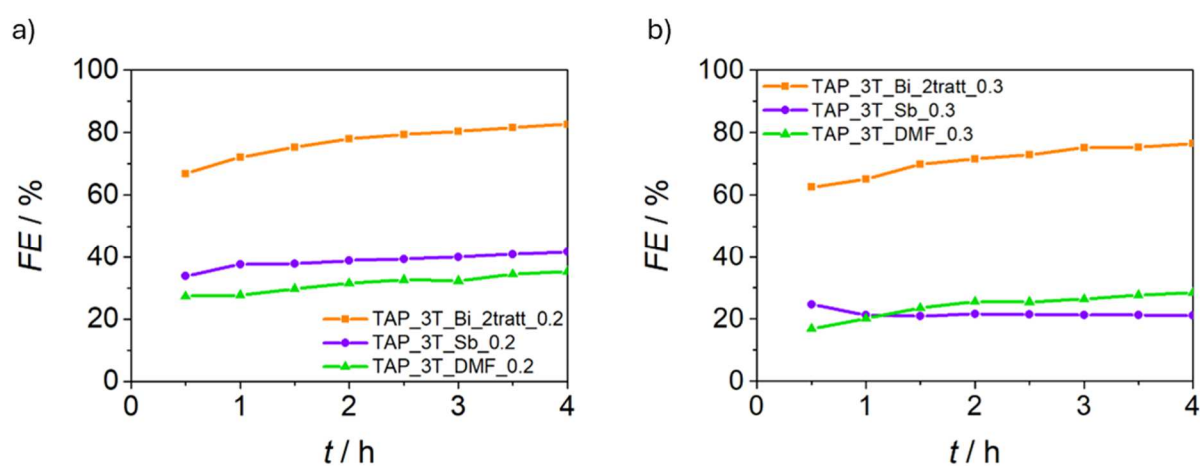


Figura 5.33 – Dettaglio sull’andamento di FE% in particolare per i campioni TAP_3T_DMF e TAP_3T_Sb a loading b) 0.2 mg cm⁻² e c) 0.3 mg cm⁻²

Nonostante i vantaggi evidenziati nelle misure RRDE, i catalizzatori a base Sb mostrano una limitazione per quanto riguarda le misure GDE. L’elettrodo a disco rotante è evidentemente non rappresentativo dell’attività in dispositivi più vicini alle applicazioni pratiche. L’Sb risulta, probabilmente in forma di piccole nanoparticelle, non adeguate alla produzione di H₂O₂ in ambiente alcalino. Non è da escludere che in formato GDE l’elettrodo con antimonio non porti ad una sovrariduzione dell’acqua ossigenata ad acqua, limitando quindi sia la resa faradica che la produzione oraria. Sarà quindi necessario sviluppare metodologie diverse per la dispersione del metallo, che esulano dallo scopo di questa tesi.

Un parametro aggiuntivo per possibili confronti è il calcolo del consumo elettrico per kg di H₂O₂ (100% wt), come indicato nell’equazione 5.7:

$$EE = \frac{V \cdot I}{C_{H_2O_2} \cdot v \cdot MM_{H_2O_2}} \quad (5.7)$$

dove EE (*Energetic Efficiency*) rappresenta il consumo elettrico (kWh kg^{-1} 100% wt H_2O_2), I e V rappresentano la corrente applicata (A) e il potenziale di cella (V), mentre C , v e $MM_{\text{H}_2\text{O}_2}$ rappresentano rispettivamente la concentrazione di H_2O_2 (mol L^{-1}), il flusso (L h^{-1}) e la massa molecolare (34 g mol^{-1}). Il setup sperimentale impedisce una misura riproducibile della tensione di cella poiché si è utilizzato un carbon paper come controlettrodo, che non è rigidamente fissato e quindi non si trova a distanza costante dagli altri elettrodi; di conseguenza, il parametro EE è stato riarrangiato come nell'equazione 5.8:

$$W_{el} = \frac{\eta \cdot I}{\widehat{n}_t} \quad (5.8)$$

dove η rappresenta la sovratensione, calcolata come il valore medio del potenziale dell'elettrodo lavorante rilevato dalla cronopotenziometria sottratto al potenziale standard per la reazione di formazione di H_2O_2 , I è la corrente passante al WE e \widehat{n}_t definisce la produzione oraria di H_2O_2 . La performance dei catalizzatori è valutata secondo il parametro di consumo energetico W_{el} [$\text{J } \mu\text{mol}^{-1}$], dove un valore più basso indica una migliore attività catalitica.

Dalla Figura 5.34 si può notare come il valore di consumo energetico sia minore per il carbon paper rispetto ai campioni TAP_3T_DMF e TAP_3T_Sb, nei quali aumenta, anche se non linearmente, con il loading. I catalizzatori TAP_3T_Bi_2tratt mostrano un comportamento atipico, in particolare a carichi intermedi, dove, fino a 0.3 mg cm^{-2} , registrano un consumo inferiore rispetto al riferimento del Freudenberg. In particolare, il valore più basso è riportato dal loading 0.2 mg cm^{-2} , che combina una buona selettività e stabilità ad un consumo energetico esiguo.

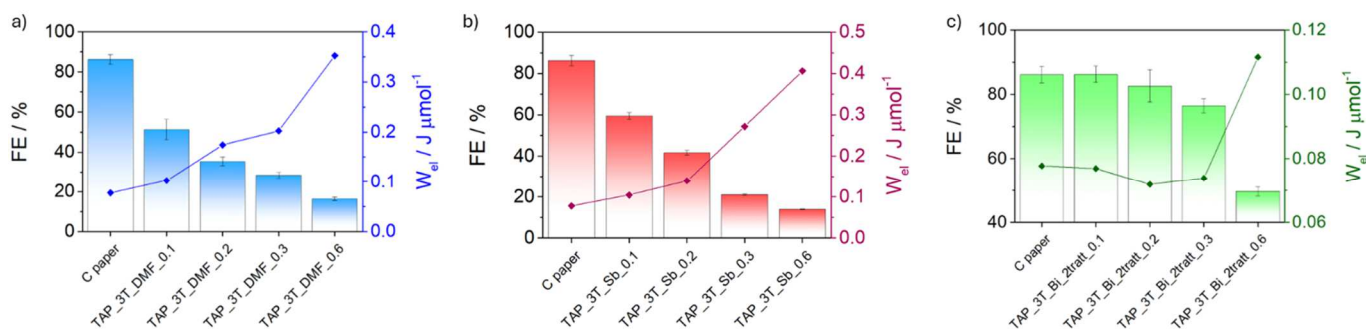


Figura 5.34 – Valutazione del parametro di consumo energetico in funzione di FE% per a) TAP_3T_DMF; b) TAP_3T_Sb; c) TAP_3T_Bi_2tratt

Un altro dato particolarmente utile all'analisi risulta il confronto tra le curve voltammetriche su GDE e quelle in configurazione RRDE (Figura 5.35) effettuate su catalizzatori con loading pari a 0.6 mg cm^{-2} , perché permette di separare gli effetti di trasporto di massa da quelli tipicamente cinetici [18]. Generalmente, le voltammetrie registrate in configurazione GDE mostrano un onset anticipato e correnti più elevate, indicando un trasporto di ossigeno più efficace rispetto alle LSV RRDE, che presentano una regione ben definita limitata dalla diffusione. La corrente cinetica j_k , che corrisponde alla velocità di reazione intrinseca del catalizzatore ricavata dall'equazione di Koutecky-Levich, elimina la limitazione diffusiva e risulta traslata a potenziali più

positivi rispetto alle LSV GDE, che indicano un migliore trasporto di massa; tuttavia, la pendenza nella regione “di attivazione” è simile, suggerendo meccanismi cinetici compatibili. Questo è mostrato in maniera più chiara nei diagrammi di Tafel, dove le curve GDE risultano spostate verso correnti maggiori a parità di potenziale, mentre la LSV RRDE devia precocemente a causa del limite diffusivo. Lo shift a potenziali più bassi è più evidente per le LSV GDE che per j_k , suggerendo che il degrado possa influenzare la cinetica e il trasporto locale.

Per tutti e i tre catalizzatori, il deposito su GDE presenta uno shift dell'onset rispetto alla misura in configurazione RRDE; questo potrebbe essere causato da un deposito non omeogeno oppure da una bagnabilità non perfetta. Per ridurre questa differenza di onset, si potrebbe utilizzare un capillare Haber-Luggin. Questi dispositivi vengono impiegati per minimizzare le resistenze elettriche tra RE e WE, garantendo un collegamento diretto. Inoltre, sono efficaci nel limitare il passaggio di materia al loro interno.

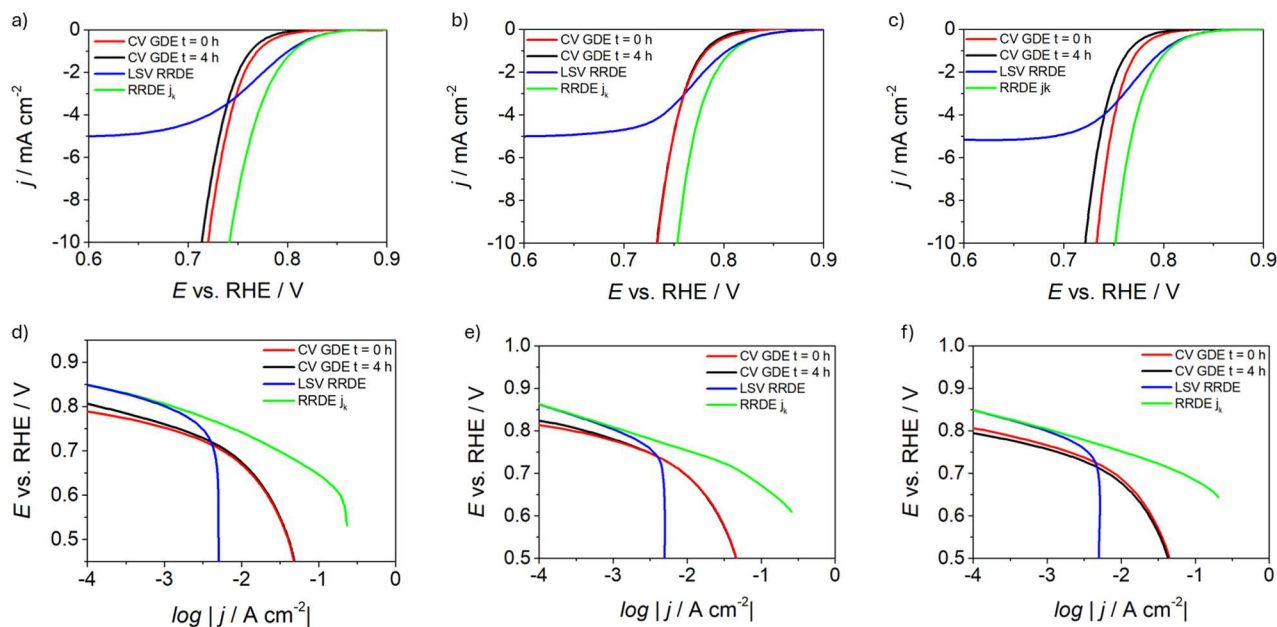


Figura 5.35 – curve voltammetriche RRDE vs GDE – a) TAP_3T_DMF; b) TAP_3T_Sb; c) TAP_3T_Bi_2tratt; Tafel Plot per i due setup – d) TAP_3T_DMF; e) TAP_3T_Sb; f) TAP_3T_Bi_2tratt

5.2.2.1.2 Test di durata e di stabilità a diverse densità di corrente

Le elevate prestazioni del catalizzatore drogato Bi a loading 0.1 mg cm^{-2} hanno motivato l’approfondimento sperimentale mediante ulteriori test di durata e di stabilità a maggiori densità di corrente. La prima analisi (Figura 5.36) voleva indagare il comportamento del sistema durante una misura di elettrolisi per un periodo di tempo pari a 24 h, mantenendo lo stesso valore di corrente utilizzata per le prove di produzione (-8.3 mA , $j = -5 \text{ mA cm}^{-2}$). I prelievi sono stati effettuati ogni 30 minuti per le prime 4 h, ogni ora fino alle 6 h, mentre gli ultimi due sono stati destinati alle quattro ore finali (dopo 20 h e 24 h). I dati relativi alla cronopotenziometria mostrano una diminuzione del potenziale di circa 40 mV nell’arco delle 24 h, arrivando ad un massimo di 50 mV dopo 16 h, per poi seguire un percorso di leggero aumento del potenziale. L’efficienza faradica mantiene

un valore superiore all'85% nell'arco dell'esperimento e anche la produzione di H_2O_2 segue un andamento lineare, senza mostrare plateau né flessioni. Questo è anche confermato dal fatto che la produzione oraria di questa misura ($147.57 \mu\text{mol/h}$) è molto simile al valore ottenuto nella produzione in 4 h ($134.23 \mu\text{mol/h}$). La LSV mostra uno scostamento molto consistente del punto di onset rispetto al campione fresco, anche se questo non si traduce in un peggioramento generale della prestazione.

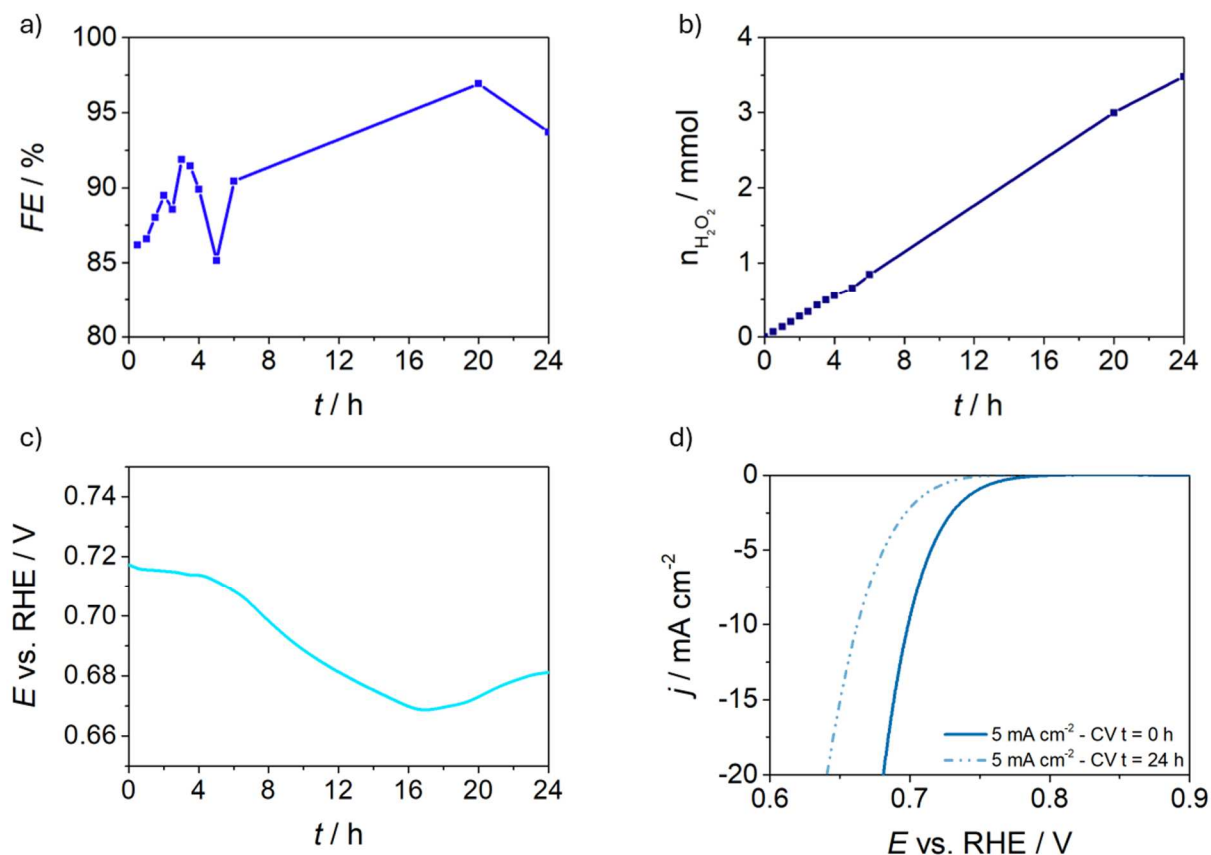


Figura 5.36 - Prestazioni catalitiche in GDE per TAP_3T_Bi_2tratt – a) Valori di FE% nel tempo; b) Numero di moli di H_2O_2 prodotte nel tempo; c) Tracciati cronopotenziometrici compensati; d) CV tra inizio ($t = 0 \text{ h}$) e fine ($t = 24 \text{ h}$)

La seconda analisi (Figura 5.37) aveva l'obiettivo di valutare la risposta del catalizzatore a densità di corrente più elevate. Sono stati effettuati due ulteriori test a densità di corrente doppia ($j = -10 \text{ mA cm}^{-2}$, $i = -16.6 \text{ mA}$) e tripla ($j = -15 \text{ mA cm}^{-2}$, $i = -24.9 \text{ mA}$) rispetto al valore tipico delle prove di produzione. In questo caso, si nota come l'efficienza faradica rimanga invariata al variare dell'intensità di corrente applicata e come il catalizzatore mantenga una selettività costante a correnti crescenti. Tale comportamento è confermato anche dal fatto che la produzione cresce linearmente con la densità di corrente. I profili di potenziale mostrano un andamento anomalo: le cronopotenziometrie degli esperimenti effettuati a densità di corrente maggiore evidenziano un aumento del loro potenziale nel tempo. Questo fenomeno può essere relativo ad un'attività non perfetta dovuta ad un problema di bagnabilità del catalizzatore, poiché la procedura di attivazione influisce sulla performance dell'elettrodo [19]. In Figura 5.36 sono stati riportati i risultati migliori, ottenuti con un

numero di cicli rispettivamente doppio e triplo rispetto a quelli previsti dalla procedura di produzione standard. Tuttavia, questo valore non è sufficiente a garantire una performance ottimale per la misura a $j = -15 \text{ mA cm}^{-2}$. Per $j = -10 \text{ mA cm}^{-2}$, invece, il potenziale cresce fino stabilizzarsi su un valore costante, raggiungendo l'ideale bagnabilità, seguito da una successiva diminuzione.

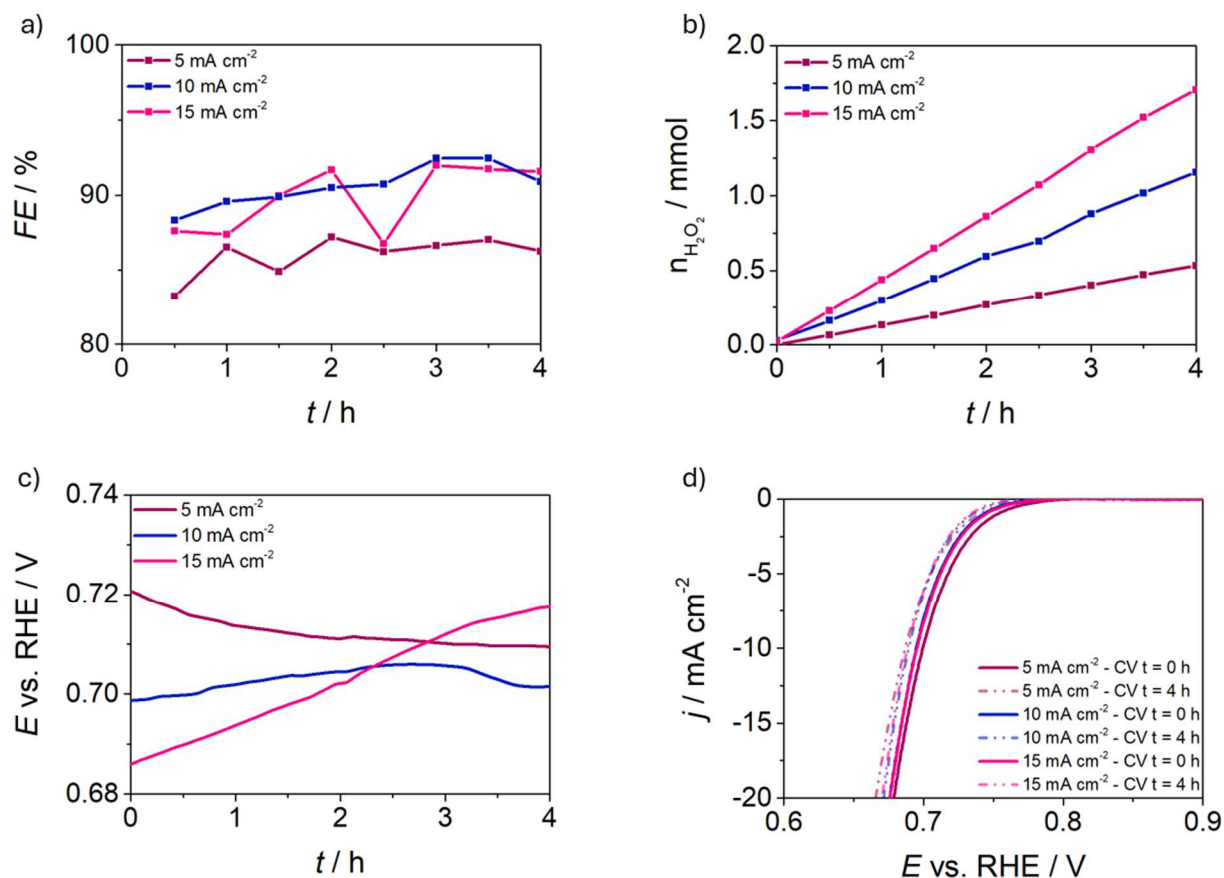


Figura 5.37 - Prestazioni catalitiche in GDE per TAP_3T_Bi_2tratt a diversa densità di corrente – a) Valori di FE% nel tempo; b) Numero di moli di H₂O₂ prodotte nel tempo; c) Tracciati cronopotenziometrici compensati; d) CV tra inizio (t = 0 h) e fine (t = 4 h) esperimento

5.2.2.2 Degradazione

Per valutare l'effettiva velocità di riduzione del perossido di idrogeno durante un esperimento, sono stati condotti test di degradazione. La procedura del test è illustrata nel paragrafo 4.4.3 e i risultati sono riportati in Figura 5.38:

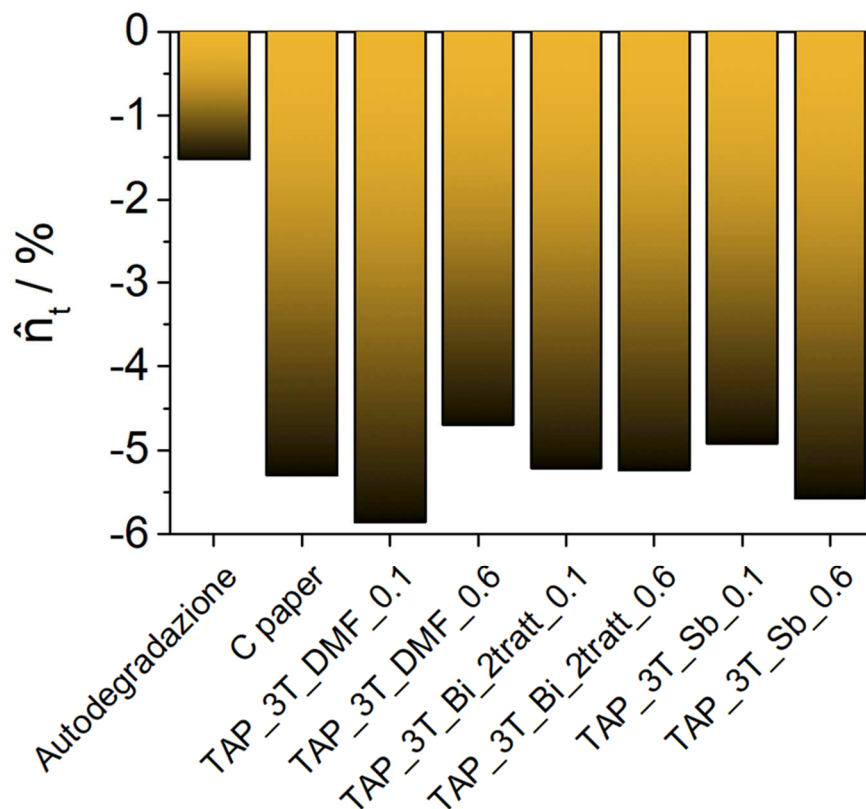


Figura 5.38 – Dati di degradazione tramite test cronopotenziometrici per 4 h a $i = -8.3$ mA (4 mM di acqua ossigenata nel comparto catodico)

Queste misure sono state condotte per casi di studio differenti: un test di autodegradazione, in cui la soluzione elettrolitica, a concentrazione nota di H_2O_2 , viene agitata continuamente tramite agitazione magnetica per valutare la velocità di degradazione attribuita alla radiazione elettromagnetica (UV) e all'instabilità del perossido in soluzione basica; sei test di degradazione catalitica, solo per i loading estremi (0.1 e 0.6 mg cm^{-2}) dei catalizzatori TAP, in cui viene valutata la tendenza dei catalizzatori alla riduzione del perossido, sempre in presenza di agitazione, per rendere omogenea la soluzione elettrolitica in cui viene flussato Ar; un test di degradazione su carbon paper, utilizzato anche in questo caso come riferimento. I dati di autodegradazione evidenziano come questo effetto sia marginale rispetto all'ulteriore riduzione mostrata dai catalizzatori. Infatti, la quantità di perossido degradata è pari a circa 1.5% per ora della quantità totale, corrispondente a 9.39 $\mu\text{mol/h}$. I campioni TAP mostrano tendenze discordanti, seppur i valori siano molto simili tra di loro. TAP_3T_DMF sembra essere più incline a degradare l'acqua ossigenata per loading più piccoli; infatti, la degradazione del campione a loading 0.1 mg cm^{-2} è 6.5 $\mu\text{mol/h}$ maggiore rispetto al campione con carico 0.6 mg cm^{-2} . I campioni testati per TAP_3T_Bi_2tratt non mostrano differenze rilevanti nell'attività di degradazione, risultando avere un comportamento simile al carbon paper, con un decremento di circa 3.1 $\mu\text{mol/h}$, corrispondente al 5.3% delle moli iniziali. Invece il campione dopato Sb mostra una propensione opposta rispetto al comportamento del campione non metallato, evidenziando una degradazione più spinta per il loading più alto (33.3 $\mu\text{mol/h}$)

rispetto al loading più basso (29.0 $\mu\text{mol/h}$). Questo sembra poter spiegare il particolare comportamento di TAP_3T_Sb ad alti carichi e, contemporaneamente, anche la bassa selettività del campione TAP_3T_DMF_0.1 rispetto al campione dopato antimonio, che risulta essere il più inerte dei campioni a carico 0.1 mg cm^{-2} per la degradazione del perossido.

5.2.2.3 Analisi post mortem

Per il campione che ha ottenuto le migliori performance, ossia TAP_3T_Bi_2tratt_0.1, è stata eseguita un'analisi XPS post mortem per notare eventuali differenze tra una sezione di deposito non reagita e una parte di catalizzatore utilizzata per una misura di produzione.

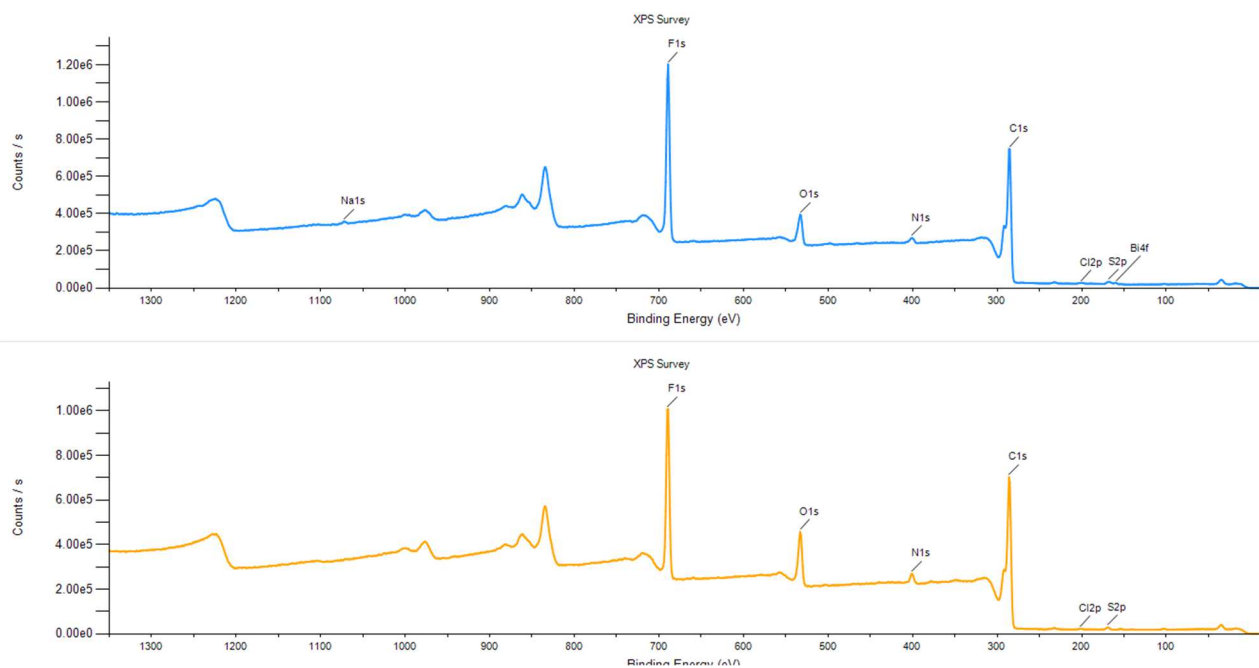


Figura 5.39 – Spettri XPS del catalizzatore inizio vita (blu) e fine vita (arancione)

La figura 5.39 illustra uno spettro identico per i due campioni, se non fosse per la presenza di segnali relativi al bismuto. Il picco caratteristico presente nel campione non testato è il doppietto di $Bi\ 4f_{7/2}$ (Figura 5.40), anche se a percentuali atomiche ridotte (0.03%). Questo cade ad energie di legame di 159.4 eV, valore caratteristico dello stato di ossidazione (+3) del bismuto in composti Bi_2O_3 , mentre non c'è evidenza di bismuto metallico (Bi^0), che tipicamente appare ad energie minori (157 eV). Le possibili cause della scomparsa dei picchi caratteristici di $Bi\ 4f_{7/2}$, possono essere relative ad un *leaching* dei siti attivi del bismuto durante la catalisi oppure ad un fenomeno di interrimento superficiale. In questo caso i siti del Bi potrebbero essere stati ricoperti da uno strato di intermedi carboniosi, sebbene i rapporti carbonio/fluoro rimangano relativamente stabili, rendendo l'opzione precedente la causa più probabile.

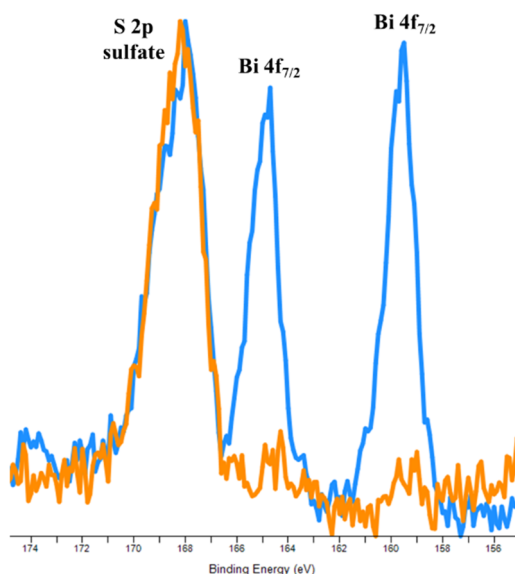


Figura 5.40 – Picco caratteristico di $Bi\ 4f_{7/2}$, a 159.9 eV

Gli spettri sono dominati dai segnali caratteristici di carbone (67-68%) e fluoro (19-22%); è inaspettata la presenza di un picco di F 1s così pronunciato a 689.0 eV, che ribadisce la presenza di fluoro organico, probabilmente legato al binder di Nafion® utilizzato per la dispersione dell'inchiostro o al PTFE nel carbon paper. Il carbone C 1s mostra picchi a 284.4 eV (C=C) e a 291.7 eV (-CF₂), tipici di un supporto carbonioso in presenza di un binder fluorinato, mentre la spalla a minore intensità a 286.5 eV e 288.0 eV rappresenta specie carboniose ossigenate (C-O, C=O). Queste sono confermate anche dai due picchi principali di O 1s; in particolare, il picco a 534.5 eV ha un'energia di legame eccezionalmente elevata, ed è attribuita a legami ossigenati nella matrice fluorinata (CF₂-O-CF₂). Per quanto riguarda l'azoto, il picco N 1s del campione non testato mostra una maggiore intensità per la componente di N quaternario e N piridinico, mentre per il catalizzatore sottoposto a test elettrochimico evidenzia un contributo maggiore ad N pirrolico e -C-NH₂. Altri elementi presenti in tracce sono zolfo e cloro, presenti solamente nel campione non testato, che sono legati alla presenza di gruppi solfonati (stato di ossidazione dello zolfo è massimo, S(VI)) e di cloruri (Cl⁻, che possono derivare da contaminazioni saline, residui di acidi o di BiOCl).

Tabella 5.17 – Percentuale atomica dei picchi di fotoemissione per il catalizzatore ad inizio vita e a fine vita

Picco di fotoemissione	% Atomica pre-cat	% Atomica post-cat
Bi 4f	< 0.1 (0.03)	--
S 2p	0.5	0.4
Cl 2p	0.2	0.1
C 1s	68.4	67.9
N 1s	1.9	2.6
O 1s	6.3	9.2
F 1s	22.6	19.8
Na 1s	0.2	--

In conclusione, le analisi in configurazione GDE mostrano una precisa correlazione tra la produzione di H₂O₂ e il loading del catalizzatore, maggiore a loading più bassi e minore a loading più alti [20], come se l'aggiunta del catalizzatore porti ad una riduzione della selettività verso la produzione di perossido. Però Zhou et al. [21] hanno osservato, in un GDE superidrofobico (NADE), che l'aumento del loading portava ad un aumento di produzione, consentendo un'efficienza di utilizzo dell'ossigeno migliore di quella del carbon paper, attribuita all'aumento della superficie elettroattiva e dei siti reazione. Per questo, la complessità del microambiente di interfaccia in questi esperimenti porta a risultati apparentemente contrastanti, in particolare per TAP_3T_Sb. Questo catalizzatore si discosta nettamente dalle performance ottenute da TAP_3T_Bi, che riesce a replicare, anche a loading elevati, le prestazioni del carbon paper Freudenberg H23C8, mostrando una buona selettività in un ampio range di correnti, discreta resistenza per lunghi periodi di elettrolisi e una certa passività nella riduzione dell'acqua ossigenata.

Il campione TAP_3T_Bi_2tratt ha una percentuale di azoto molto più alta rispetto a quella del campione demetallato (8.57 % vs 2.90% wt, Tabella 5.1) e la dissoluzione delle specie metalliche porta alla creazione di una matrice carboniosa dopata N maggiormente difettiva che può aumentare la produzione di H₂O₂ e apportare un netto cambiamento di selettività in ambiente basico in configurazione GDE, anche rispetto al caso RRDE.

Bibliografia

- [1] I. Pastoriza-Santos e L. M. Liz-Marzán, «Reduction of silver nanoparticles in DMF. Formation of monolayers and stable colloids», 2000.
- [2] M. Khan, «Exploration of bismuth-based nanomaterials: From fundamental concepts to innovative synthesis techniques and emerging applications», 2025.
- [3] «Why Is Bismuth Subchloride Soluble in Acid».
- [4] J. Barrio et al., «FeNC Oxygen Reduction Electrocatalyst with High Utilization Penta-Coordinated Sites», *Advanced Materials*, vol. 35, fasc. 14, p. 2211022, apr. 2023, doi: 10.1002/adma.202211022.
- [5] S. R. Kelemen et al., «XPS and ^{15}N NMR Study of Nitrogen Forms in Carbonaceous Solids», *Energy Fuels*, vol. 16, fasc. 6, pp. 1507–1515, nov. 2002, doi: 10.1021/ef0200828.
- [6] B. Koyuturk, E. M. Farber, F. E. Wagner, T.-P. Feller, e D. Eisenberg, «A simple decagram-scale synthesis of an atomically dispersed, hierarchically porous Fe–N–C catalyst for acidic ORR», *J. Mater. Chem. A*, vol. 10, fasc. 37, pp. 19859–19867, 2022, doi: 10.1039/D2TA00925K.
- [7] M. Pawlyta, J.-N. Rouzaud, e S. Duber, «Raman microspectroscopy characterization of carbon blacks: Spectral analysis and structural information», *Carbon*, vol. 84, pp. 479–490, apr. 2015, doi: 10.1016/j.carbon.2014.12.030.
- [8] A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner, e U. Pöschl, «Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information», *Carbon*, vol. 43, fasc. 8, pp. 1731–1742, lug. 2005, doi: 10.1016/j.carbon.2005.02.018.
- [9] E. C. Landis et al., «Covalent Functionalization and Electron-Transfer Properties of Vertically Aligned Carbon Nanofibers: The Importance of Edge-Plane Sites», *Chem. Mater.*, vol. 22, fasc. 7, pp. 2357–2366, apr. 2010, doi: 10.1021/cm9036132.
- [10] A. D. Lueking, H. R. Gutierrez, D. A. Fonseca, e E. Dickey, «Structural characterization of exfoliated graphite nanofibers», *Carbon*, vol. 45, fasc. 4, pp. 751–759, apr. 2007, doi: 10.1016/j.carbon.2006.11.023.
- [11] S. A. Ali, S. Sarkar, e A. K. Patra, «Solar Light-Driven Molecular Oxygen Activation by BiOCl Nanosheets: Synergy of Coexposed {001}, {110} Facets and Oxygen Vacancies», *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 16, fasc. 29, pp. 38061–38072, lug. 2024, doi: 10.1021/acsami.4c06647.
- [12] C. Van Der Horst, B. Silwana, E. Iwuoha, e V. Somerset, «Synthesis and Characterization of Bismuth-Silver Nanoparticles for Electrochemical Sensor Applications», *Analytical Letters*, vol. 48, fasc. 8, pp. 1311–1332, mag. 2015, doi: 10.1080/00032719.2014.979357.
- [13] I. A. Ammar e M. W. Khalil, «Anodic oxidation of bismuth in sulphate, carbonate and hydroxide solutions», vol. 16, fasc. 10, pp. 1601–1612, 1971, doi: [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(71\)85070-3](https://doi.org/10.1016/0013-4686(71)85070-3).
- [14] K. Voigt, C. Heubner, M. Schneider, e A. Michaelis, «Formation mechanism of electrodeposited Sb/Sb₂O₃ micro-composites», *Electrochimica Acta*, vol. 366, p. 137430, gen. 2021, doi: 10.1016/j.electacta.2020.137430.

- [15] R. Hailili, X. Lu, Z. Wang, Y. Wu, e D. W. Bahnemann, «Exploring the potential of BiOCl Photocatalysts in sustainable chemistry», *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 544, p. 216964, dic. 2025, doi: 10.1016/j.ccr.2025.216964.
- [16] D. Zhang et al., «Atomically dispersed antimony on N-doped carbon for highly efficient oxygen reduction reaction», *Chemical Engineering Journal*, vol. 439, p. 135700, lug. 2022, doi: 10.1016/j.cej.2022.135700.
- [17] J. L. Low, C. Roth, e B. Paulus, «Exploring the Inner- and Outer-Sphere Mechanistic Pathways of ORR on M–N–Cs with Pyrrolic MN₄ Motifs», *J. Phys. Chem. C*, vol. 128, fasc. 12, pp. 5075–5083, mar. 2024, doi: 10.1021/acs.jpcc.4c00299.
- [18] M. Inaba, A. W. Jensen, G. W. Sievers, M. Escudero-Escribano, A. Zana, e M. Arenz, «Benchmarking high surface area electrocatalysts in a gas diffusion electrode: measurement of oxygen reduction activities under realistic conditions», *Energy Environ. Sci.*, vol. 11, fasc. 4, pp. 988–994, 2018, doi: 10.1039/C8EE00019K.
- [19] K. Ehelebe, T. Ashraf, S. Hager, D. Seeberger, S. Thiele, e S. Cherevko, «Fuel cell catalyst layer evaluation using a gas diffusion electrode half-cell: Oxygen reduction reaction on Fe-N-C in alkaline media», *Electrochemistry Communications*, vol. 116, p. 106761, lug. 2020, doi: 10.1016/j.elecom.2020.106761.
- [20] Z. Xing, K. Shi, Z. S. Parsons, e X. Feng, «Interplay of Active Sites and Microenvironment in High-Rate Electrosynthesis of H₂ O₂ on Doped Carbon», *ACS Catal.*, vol. 13, fasc. 5, pp. 2780–2789, mar. 2023, doi: 10.1021/acscatal.2c05639.
- [21] Q. Zhang, M. Zhou, G. Ren, Y. Li, Y. Li, e X. Du, «Highly efficient electrosynthesis of hydrogen peroxide on a superhydrophobic three-phase interface by natural air diffusion», *Nat Commun*, vol. 11, fasc. 1, p. 1731, apr. 2020, doi: 10.1038/s41467-020-15597-y.

CAPITOLO 6: CONCLUSIONI

In questa tesi sono stati sviluppati nuovi catalizzatori a base di Bi ed Sb e sono state indagate le proprietà catalitiche per la reazione di riduzione dell'ossigeno ad acqua ossigenata ($2e^-$ ORR). I materiali sono stati ottenuti mediante un processo di transmetallazione di un sale metallico all'interno di una matrice carboniosa porosa e dopata N, la cui porosità è stata indotta dalla presenza di Mg^{2+} o Zn^{2+} come metallo sacrificale.

Le analisi XRD e TEM hanno evidenziato, nei catalizzatori drogati con bismuto, la formazione di fasi cristalline solide quali $BiOCl$ o $Bi(OH)SO_4$. Tali specie risultano quasi completamente rimosse a seguito di un trattamento acido con $NaCl$ e HNO_3 , mentre in un caso si è osservata la pressoché totale assenza di metallo nel materiale finale. Per i catalizzatori dopati antimonio, le stesse analisi hanno rivelato la presenza di nanoparticelle in due campioni e, parallelamente, indizi compatibili con una possibile struttura single-site, associata ad un miglioramento della performance catalitica.

Le proprietà elettrocatalitiche sono state valutate mediante esperimenti RRDE a pH 6, confrontando campioni transmetallati e non transmetallati, al fine di valutare il ruolo del metallo nella reazione ed identificare eventuali differenze di comportamento. I campioni della serie TAP hanno mostrato un buon compromesso tra attività e selettività; tuttavia, il doping metallico non ha determinato un miglioramento rispetto alla configurazione non transmetallata (Figura 6.1 a). Per questi materiali sono state inoltre condotte misure anche a pH 13, dove si è osservato un marcato incremento dell'attività, con un potenziale di onset molto più positivo rispetto alle condizioni neutre (0.85 V vs RHE rispetto a 0.3 V vs RHE), ma accompagnato da una significativa perdita di selettività. In particolare, per i campioni TAP_3T_Sb e TAP_3T_Bi_2tratt la selettività verso H_2O_2 diminuisce drasticamente, passando rispettivamente da circa l'80% e il 60% a valori inferiori al 25%.

I catalizzatori TAP sono stati ulteriormente testati a diversi loading in configurazione GDE a pH 13 per prove di accumulo di H_2O_2 mediante test cronopotenziometrici e test di degrado. I risultati di produzione indicano che i valori più elevati di efficienza faradica ($FE\%$) sono stati ottenuti per il campione TAP_3T_Bi_2tratt, con valori comparabili a quelli del carbon paper utilizzato come riferimento. Ulteriori misure hanno evidenziato un'inversione di prestazioni tra TAP_3T_Sb e TAP_3T_DMF: il campione drogato con Sb mostra risultati migliori a bassi loading e peggiori ad alti loading. Tale comportamento è stato attribuito ad una maggiore tendenza del campione TAP_3T_Sb a promuovere la degradazione del perossido prodotto.

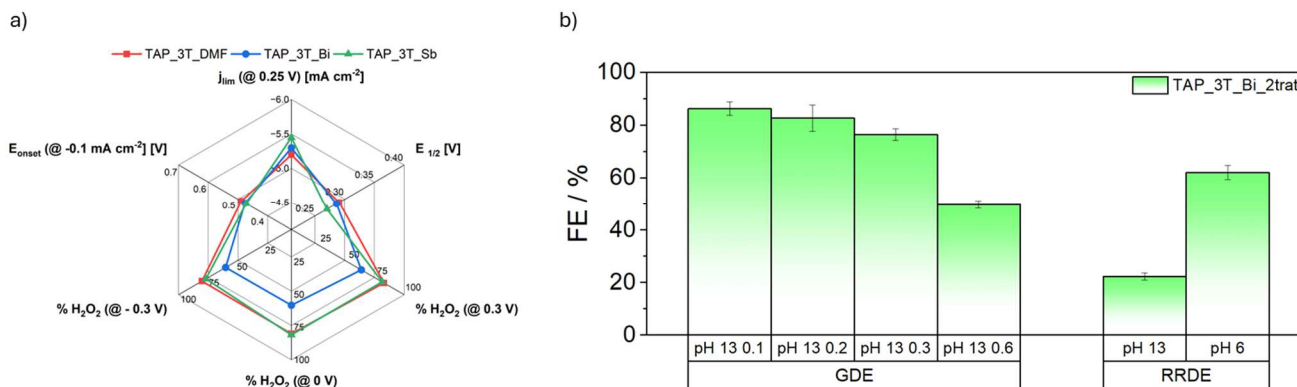


Figura 6.17 – a) Riassunto delle prestazioni dei composti TAP per le misure RRDE a pH 6; b) Confronto tra le misure in configurazione RRDE e GDE per il campione TAP_3T_Bi_2tratt

Nel complesso, il catalizzatore dopato Bi si è dimostrato promettente per la produzione elettrochimica di H_2O_2 (Figura 6.1 b). Ulteriori margini di miglioramento sono ipotizzabili attraverso l'ottimizzazione di diversi parametri, quali il contenuto di azoto nel supporto carbonioso, la densità dei siti metallici attivi, il loading del catalizzatore ed eventuali effetti sinergici con altri metalli.