

Università degli Studi di Padova – Dipartimento di Ingegneria Industriale

Corso di Laurea in Ingegneria chimica e dei materiali

## ***Relazione per la prova finale***

« Studio di Octaetilporfirina supportata su elettrodo Au (111) tramite  
microscopia a scansione per effetto tunneling in cella elettrochimica



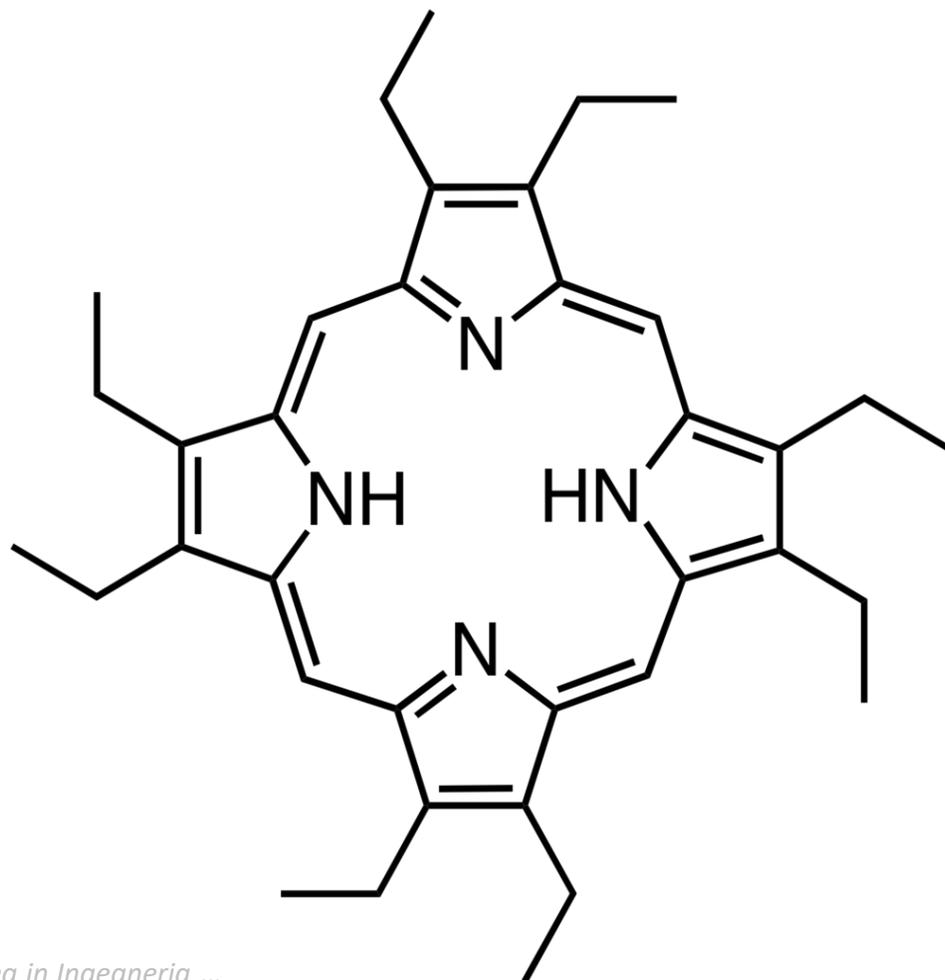
Tutor universitario: Prof. Mirto Mozzon

Tutor aziendale: Prof. Christian Durante

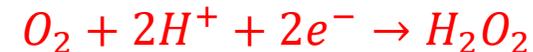
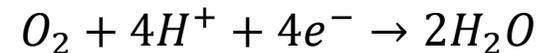
Padova, 16/11/2022

Laureando: *Rotundo Pasquale Antonio*

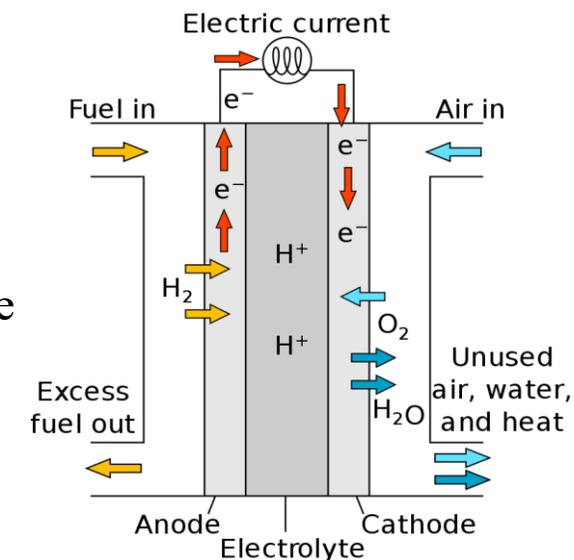
## Octaetilorfirina demetallata (H<sub>2</sub>OEP)



## PEMFC



Al **catodo** delle proton exchange fuel cells sostituire il costoso platino con catalizzatori più sostenibili e performanti



## Tecniche impiegate

Voltammetria ciclica

Analisi EC-STM

indagine macroscopica

Indagine microscopica/strutturale

Il sistema utilizzato per le prove è il seguente: Au(111) H<sub>2</sub>OEP con elettrolita HClO<sub>4</sub> 0,1 M atm. satura in O<sub>2</sub> oppure Ar.

## Procedure sperimentali

Preparazione cristallo Au

Flame annealing

Elettropolishing

Preparazione punte



Deposizione porfirina su cristallo d'oro

Hanging meniscus

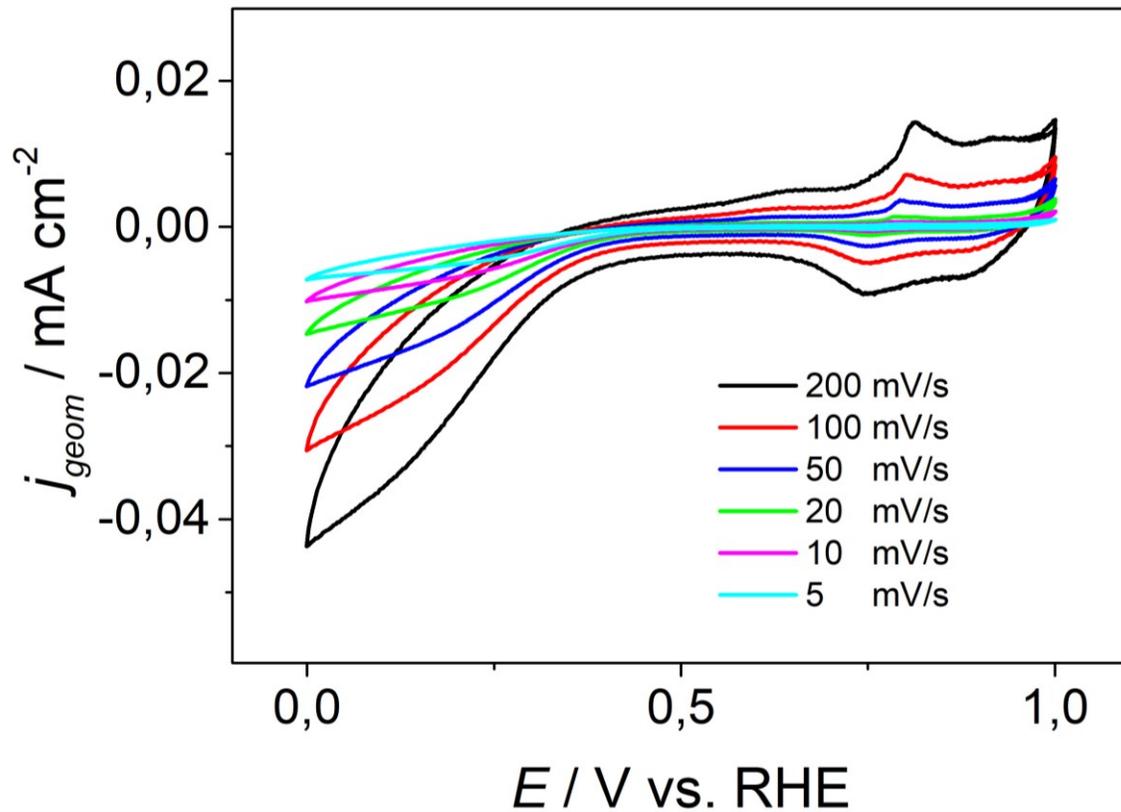


- Caratterizzazione dal punto di vista elettrochimico l'octaetilporfirina demetallata , **come le molecole impatteranno sulle curve voltammetriche?**
- Caratterizzazione strutturale a seguito di adsorbimento della molecola. **Con quale simmetria si dispongono le molecole?**
- Come avviene la reazione. **L'ossigeno viene coordinato anche in assenza di metallo centrale?**

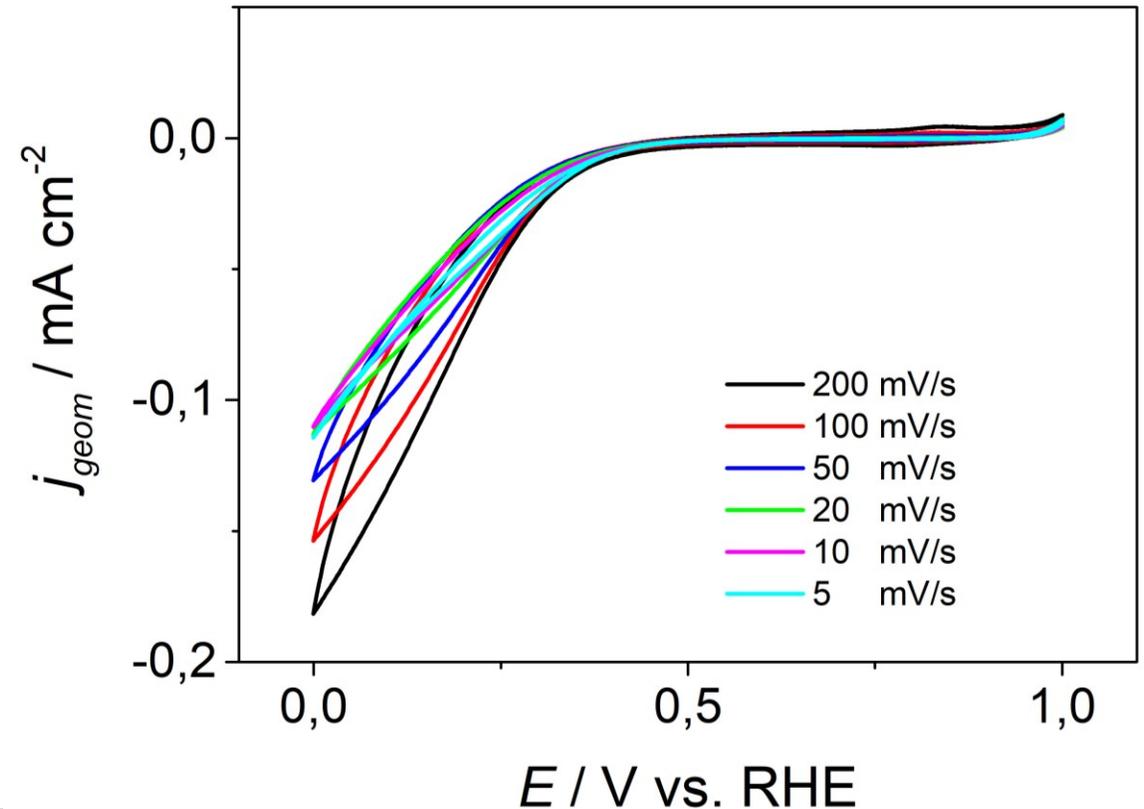


# Voltammetrie Au(111):

**Ar**

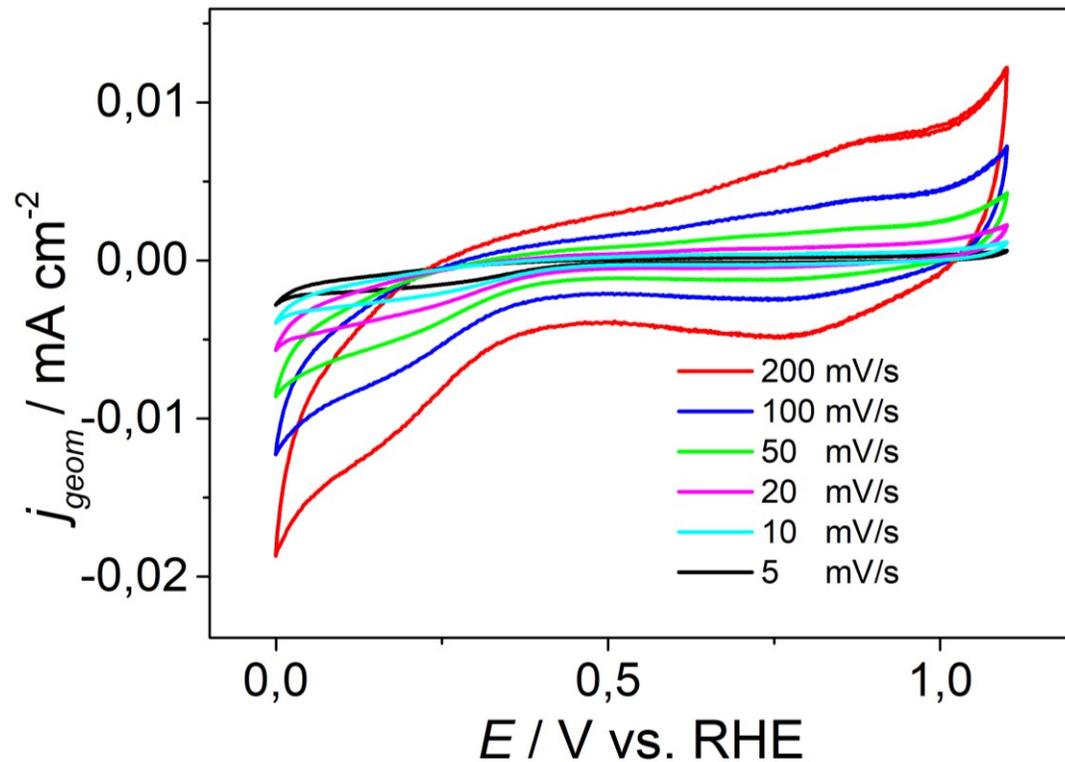


**O2**

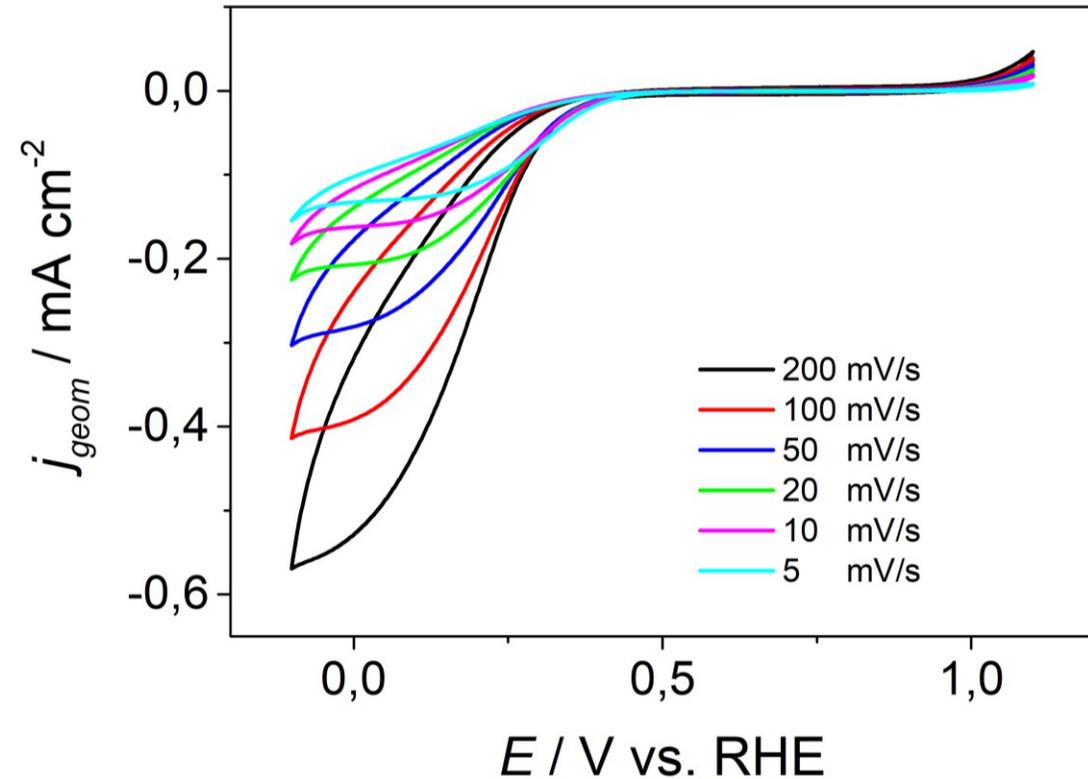


# Voltammetrie Au(111)@H2OEP:

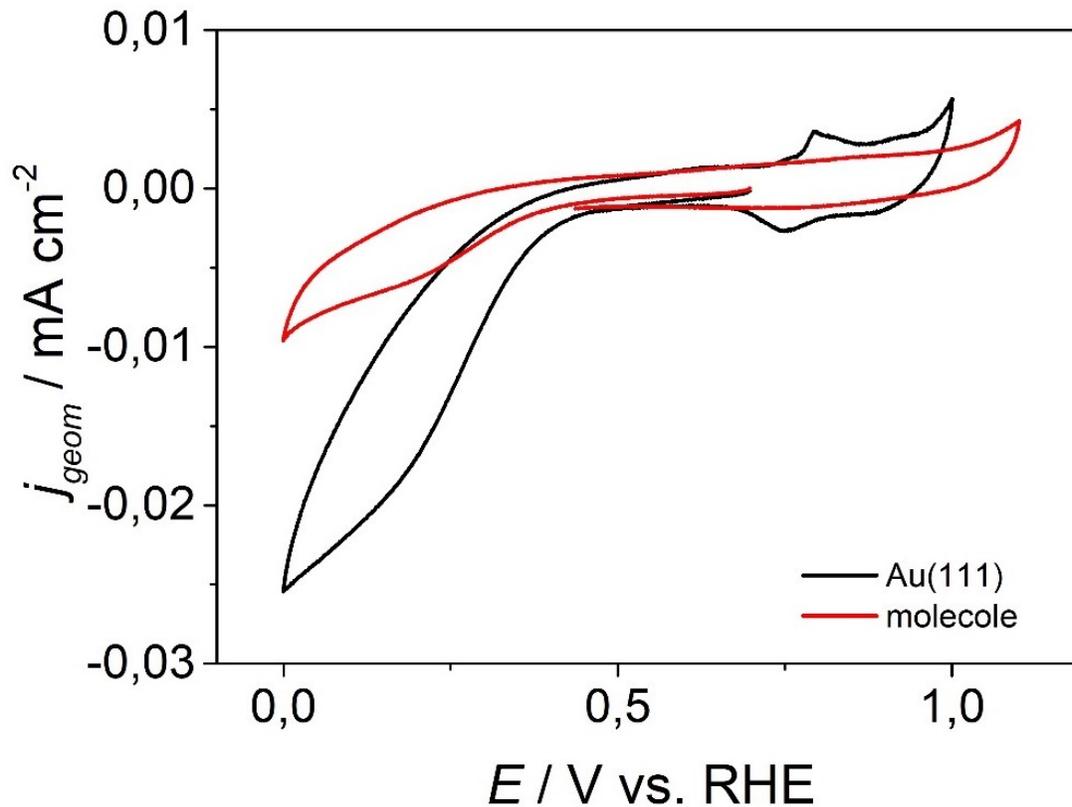
**Ar**



**O2**



## Confronto in Ar tra Au(111) e Au(111)@H2OEP a 50 mV/s



Il potenziale di picco per la ORR in tracce ottenuto è circa:

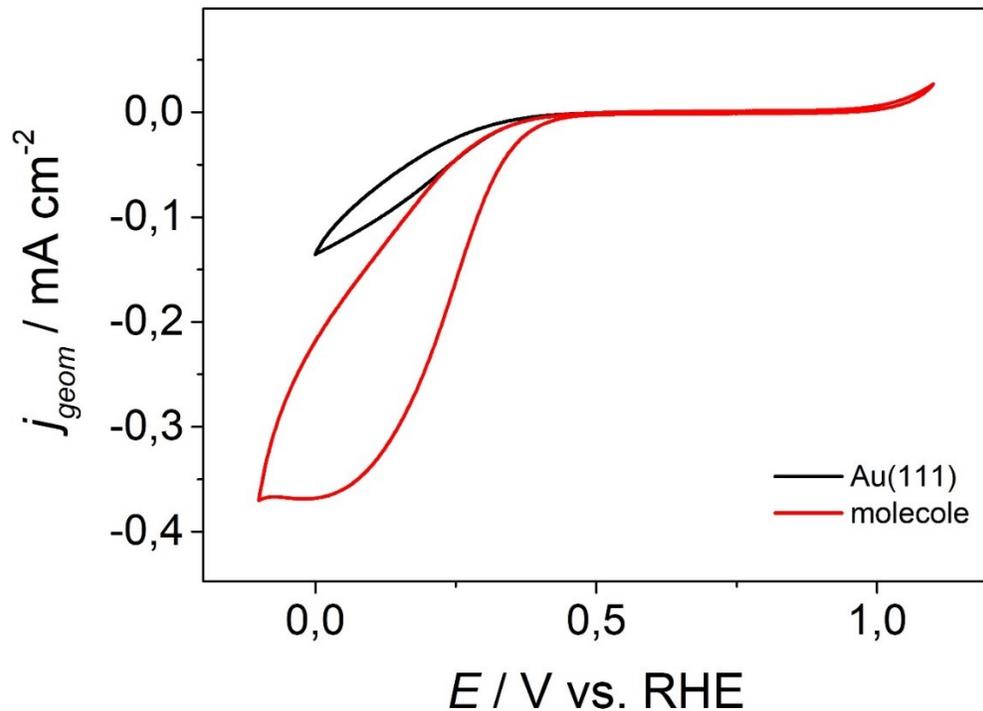
-)  $E_{p,Au}: 0,18\text{V}$

-)  $E_{onset,Au}: 0,41\text{V}$

-)  $E_{p,H2OEP}: 0,24\text{V}$

-)  $E_{onset,H2OEP}: 0,38\text{V}$

# Confronto in O<sub>2</sub> tra Au e Au + molecole a 50 mV/s



Il potenziale di picco per la ORR in tracce ottenuto è circa:

-)  $E_{p,Au}: 0,17V$

-)  $E_{p,H_2OEP}: 0,21V$

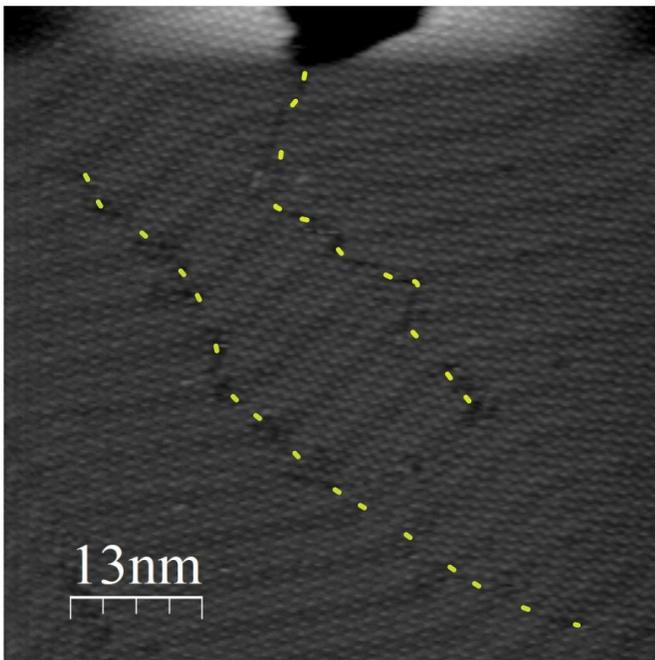
-)  $E_{onset,Au}: 0,38V$

-)  $E_{onset,H_2OEP}: 0,44V$

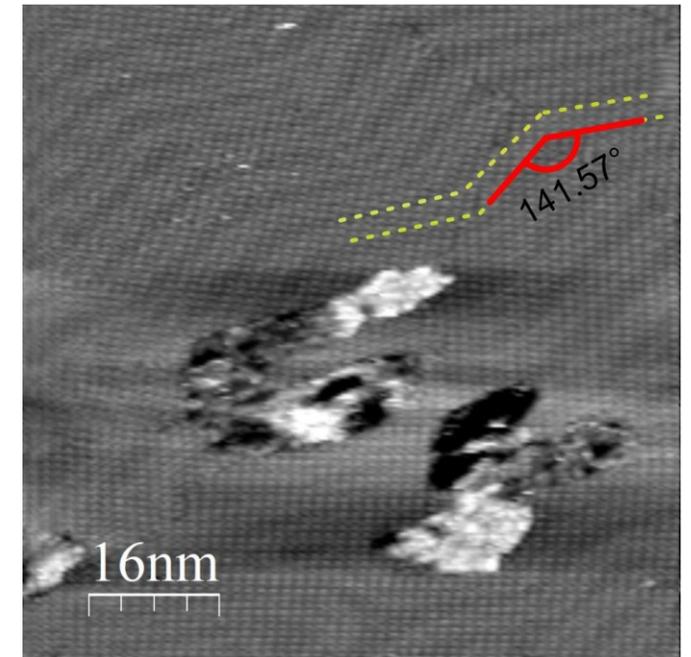
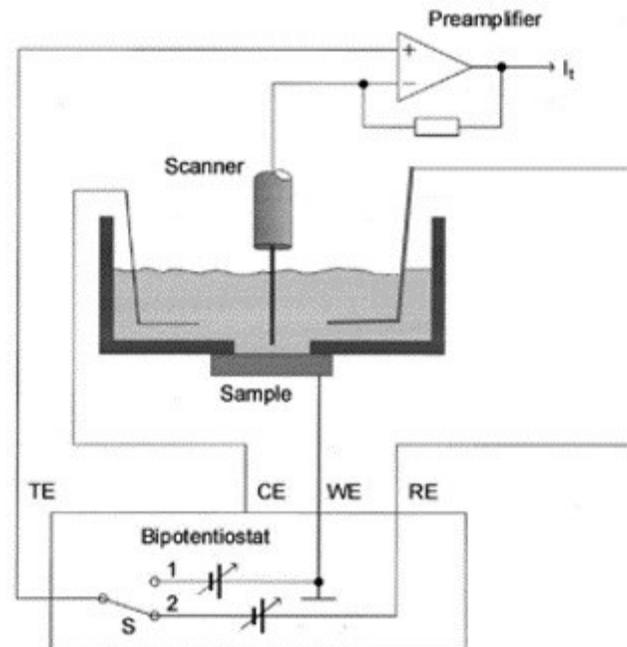
**Analisi STM**

L'analisi STM sfrutta il fenomeno di tunnelling degli elettroni per avere un'immagine di densità elettronica locale della superficie.

Nell'immagine di destra si può vedere la struttura ad Herringbone dell'Au(111) mentre a sinistra si può vedere la presenza di un bordo di grano

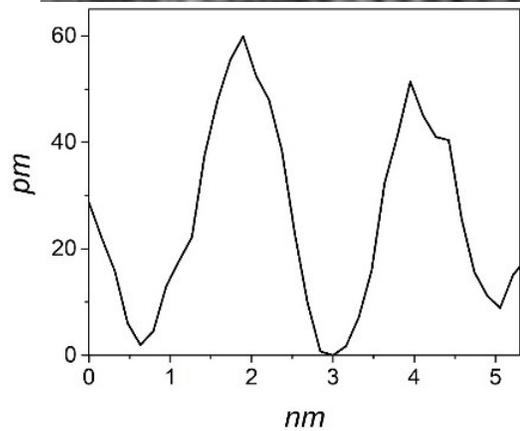
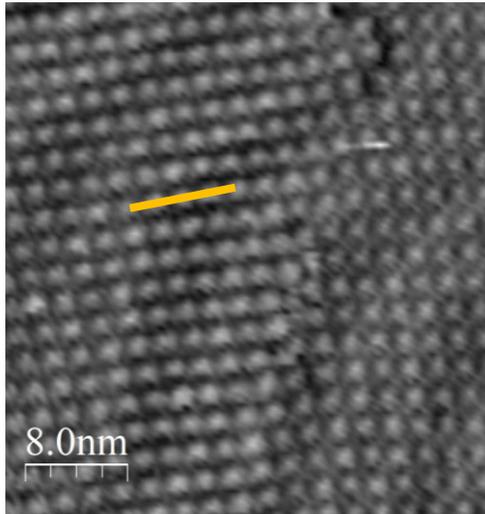


$I_t = 1 \text{ nA}$ ;  $U_b = -400 \text{ mV}$ ; atm. Ar

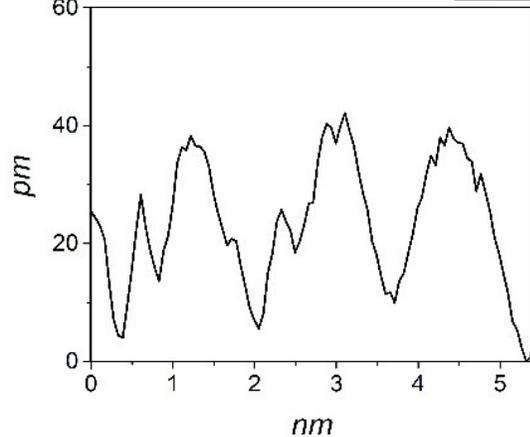
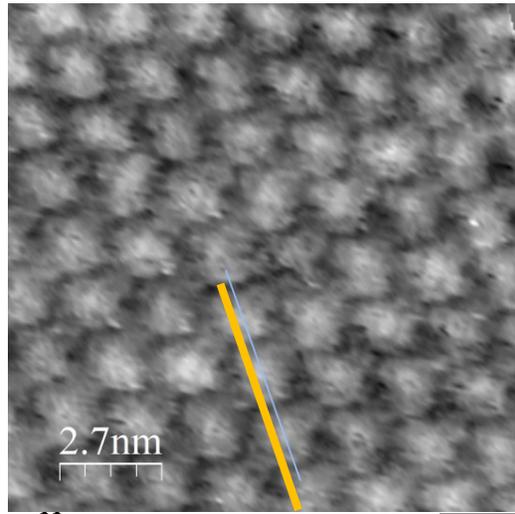


$I_t = 1 \text{ nA}$ ;  $U_b = -400 \text{ mV}$ ; atm. Ar

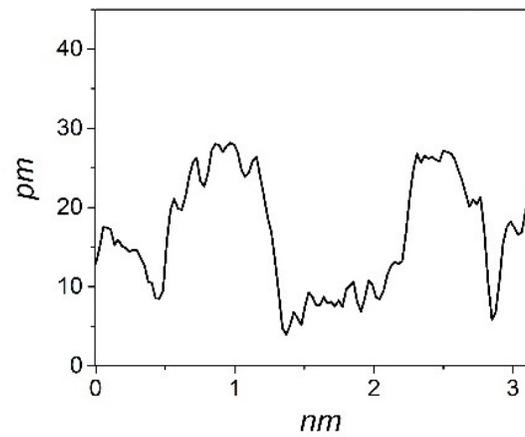
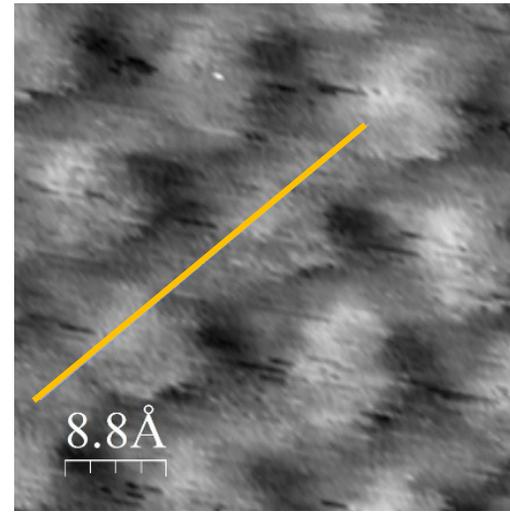
# Immagine atm. Ar



$I_t = 1 \text{ nA}$  e un  $U_b = -400$



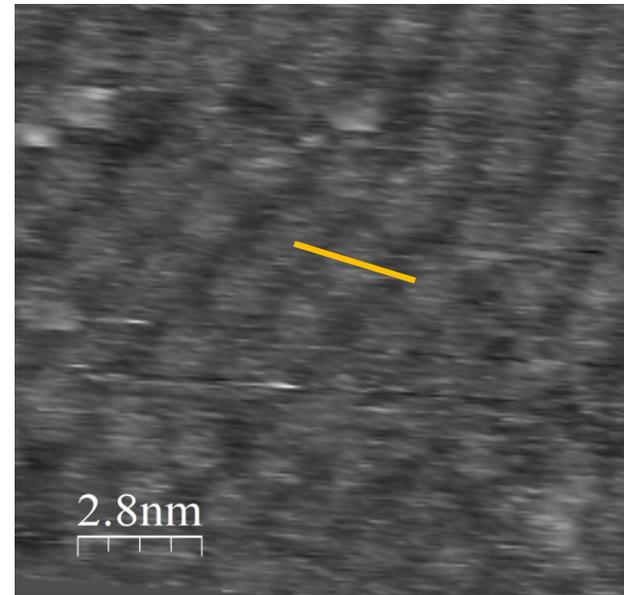
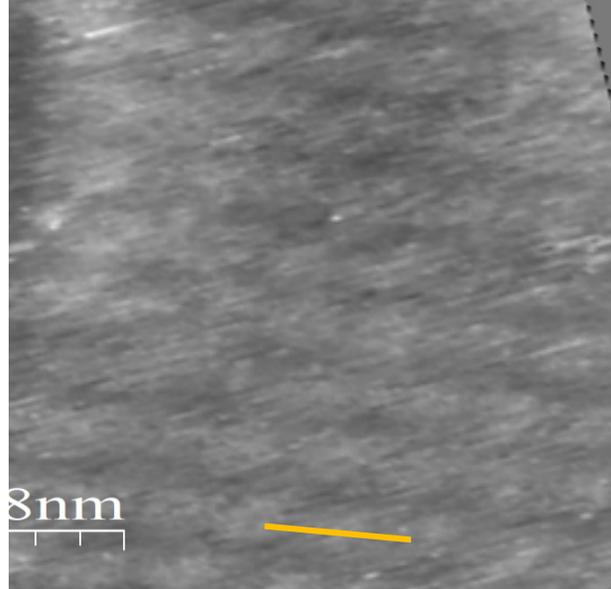
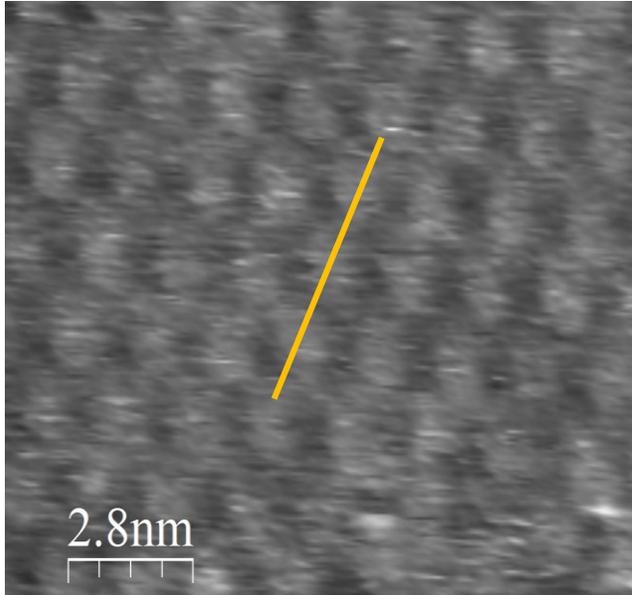
$I_t = 1 \text{ nA}$  e un  $U_b = -500$



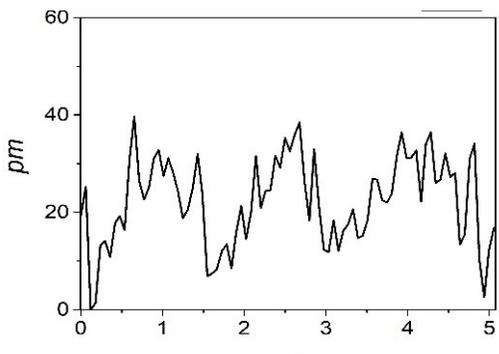
$I_t = 1 \text{ nA}$  e un  $U_b = -500$

Da un'analisi di circa 20 immagini facendo una media spannometrica si ottiene un valore di circa: 35 pm con un errore di circa  $\pm 10$  picometri

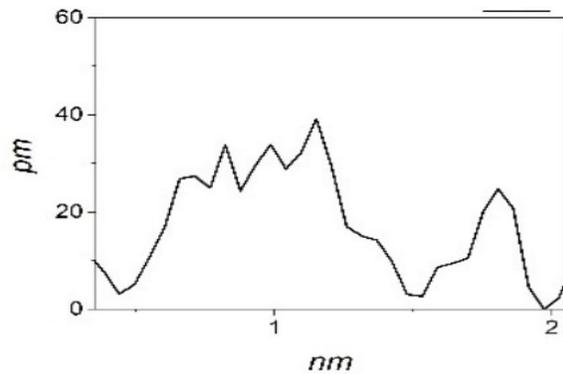
# Immagini atm. O2



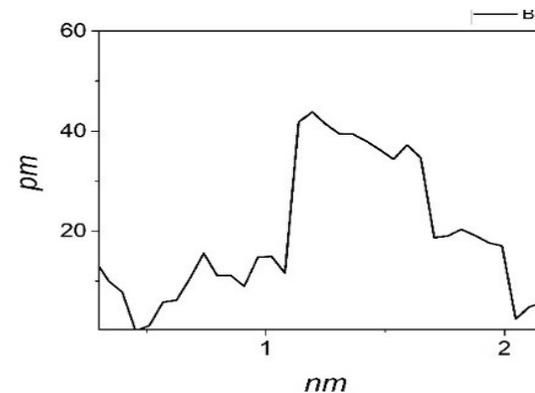
Da un'analisi di circa 25 immagini facendo una media spannometrica si ottiene un valore di circa: 40 pm con un errore di circa  $\pm 10$  pm



$I_t = 1$  nA e un  $U_b = -579$

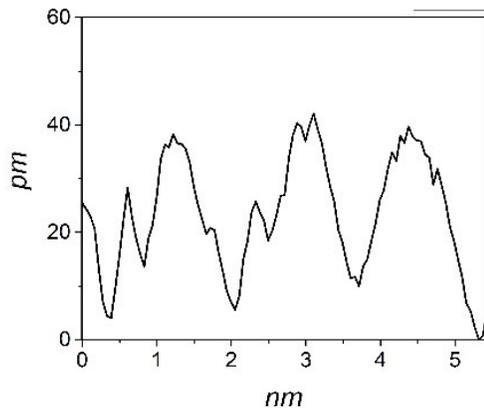
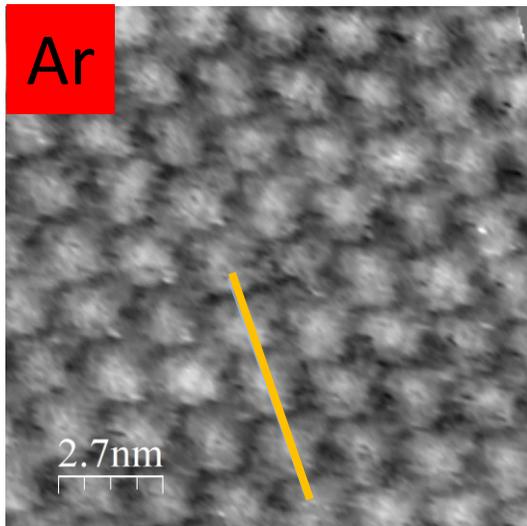


$I_t = 1$  nA e un  $U_b = -579$

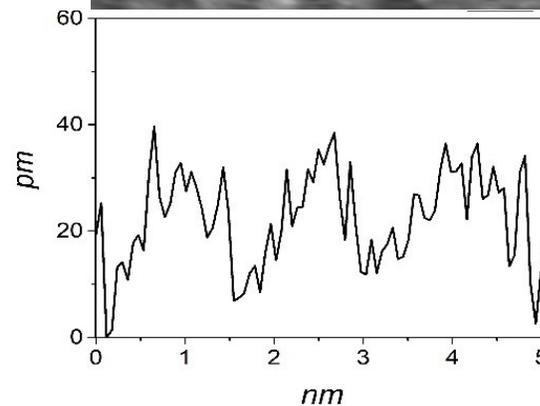
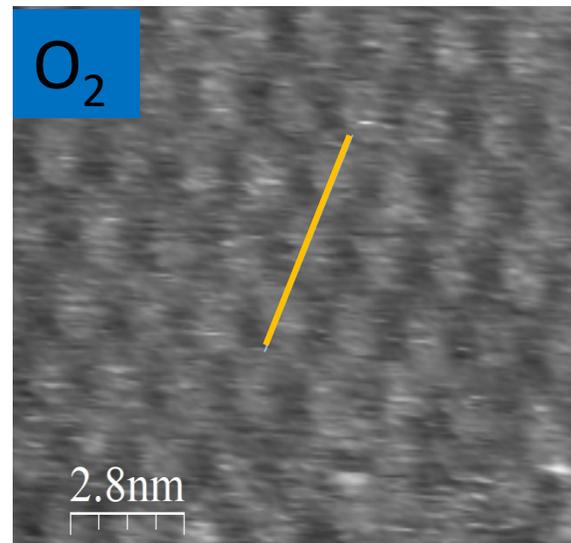


$I_t = 1$  nA e un  $U_b = -579$

# Confronto immagini atm Ar e O<sub>2</sub>

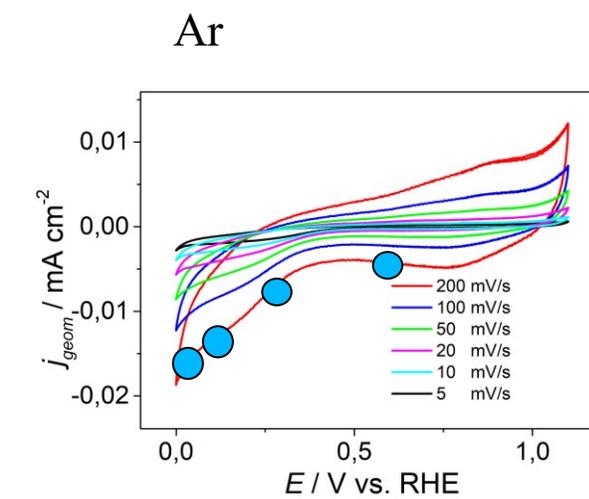
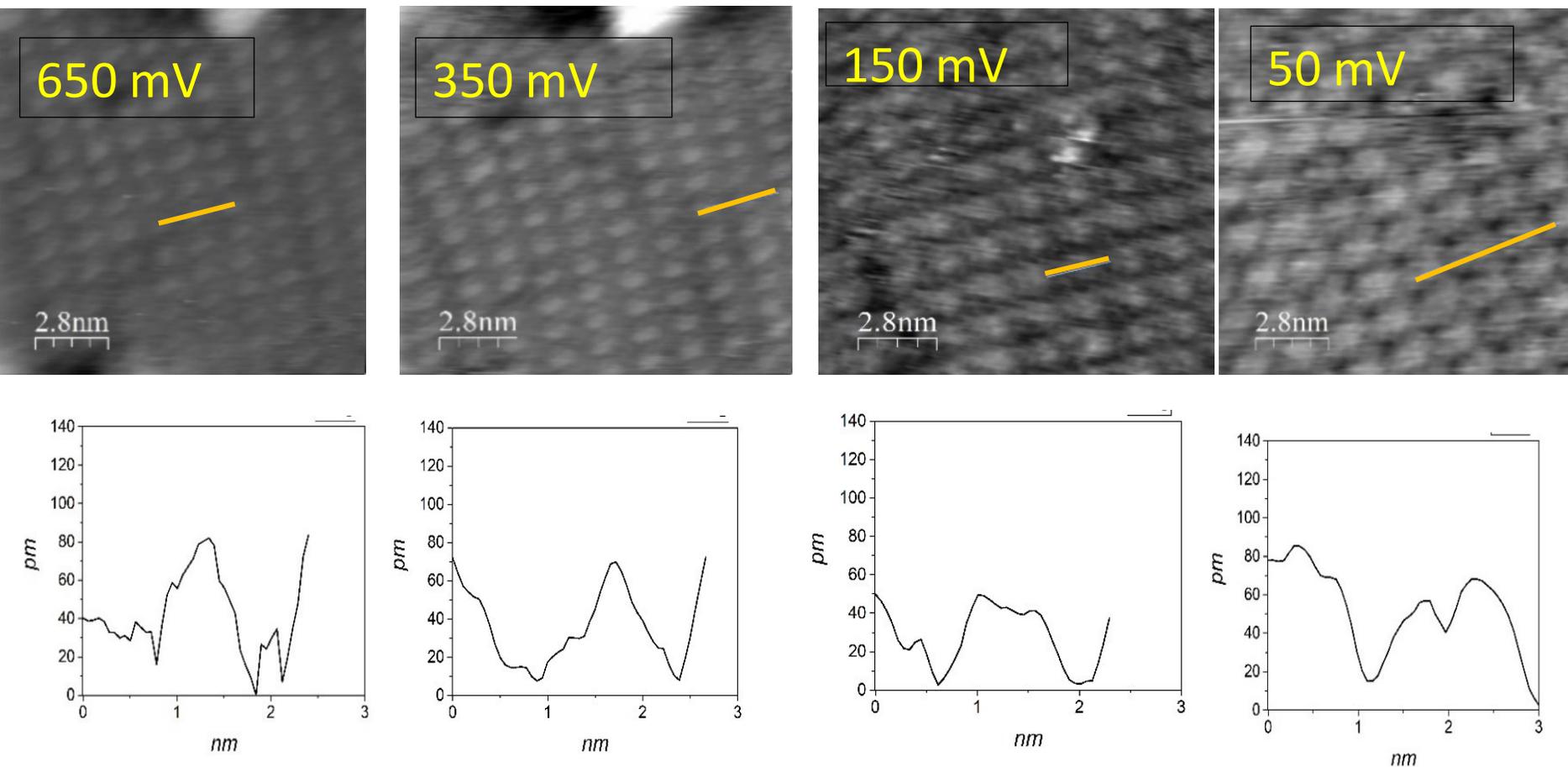


$I_t = 1 \text{ nA}$  ;  $U_b = -500$



$I_t = 1 \text{ nA}$  e un  $U_b = -579$

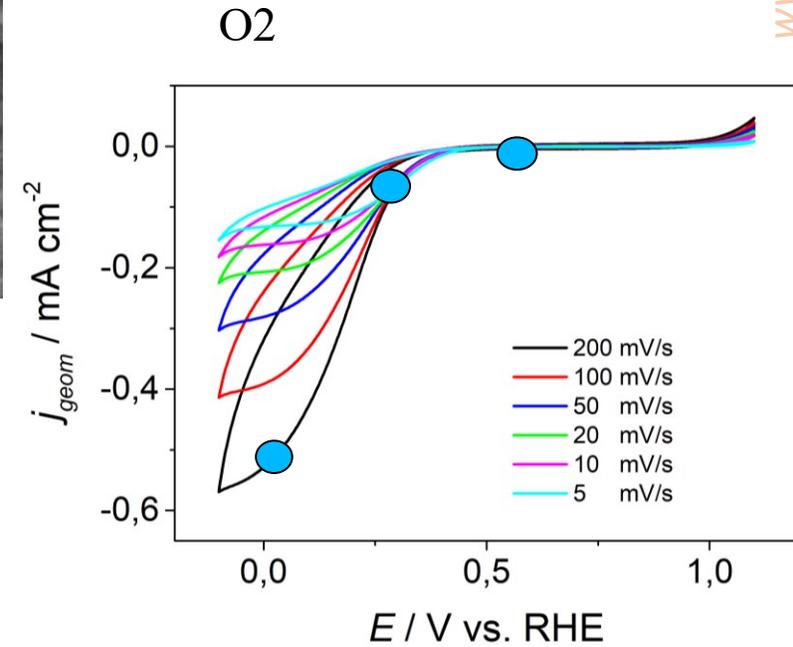
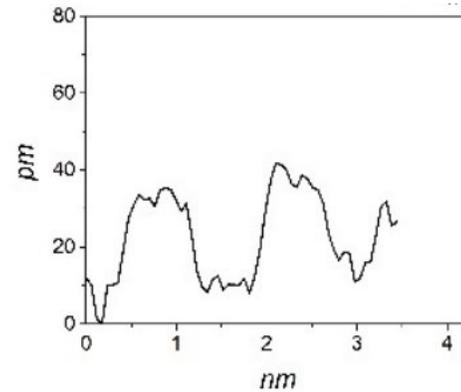
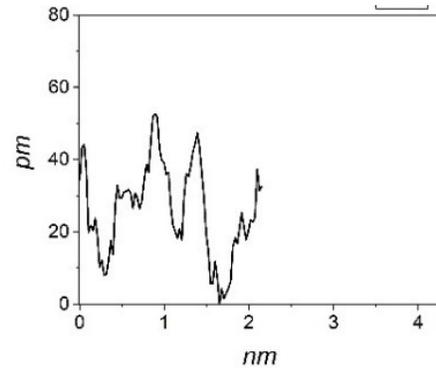
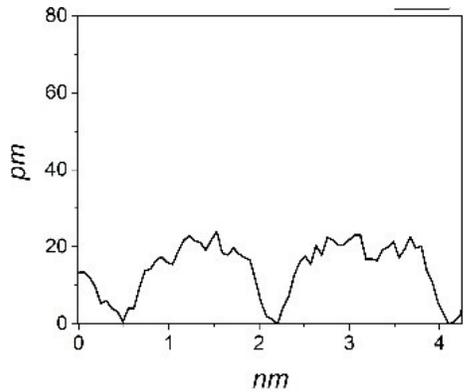
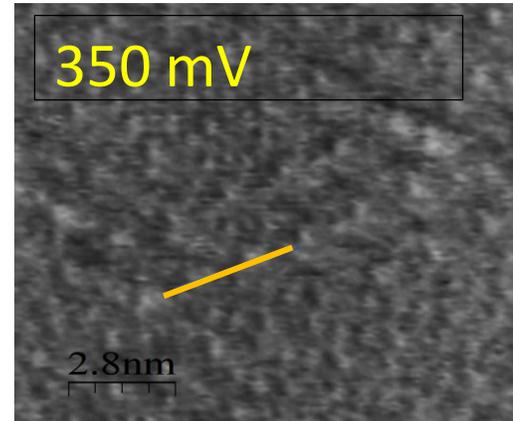
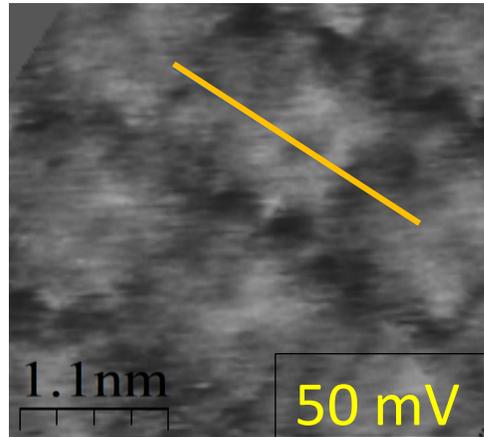
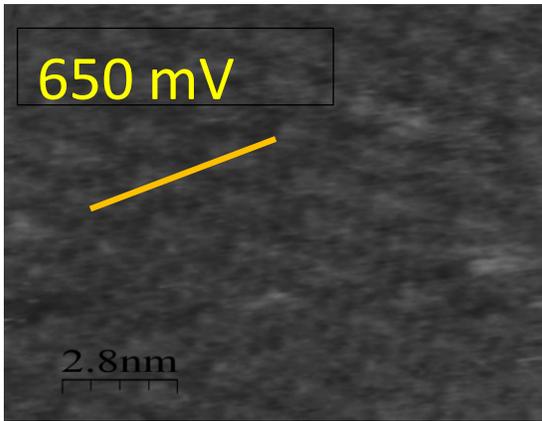
Si nota come i profili di altezza siano di fatto identici tra Ar e O<sub>2</sub> e questo conferma che non si ha coordinazione di ossigeno.



Le immagini sono state prese alle seguenti condizioni operative:  $I_t = 1 \text{ nA}$  e  $U_b = -790 \text{ mV}$

Il potenziale applicato è riportato sull'immagine e  $E_{app}$  è valutato vs. RHE

## Potenziodinamiche in O<sub>2</sub>



Immagini prese alle seguenti condizioni operative:  $I_t = 1$  nA e  $U_b = -844$  mV

Il potenziale applicato è riportato sull'immagine ed  $E_{app}$  è valutato vs. RHE

## **Voltammetrie**

- Il potenziale di onset della reazione è vicino all'estremo negativo della finestra di potenziale applicata, ciò suggerisce un'attività catalitica scarsa delle molecole
- Il picco di ricostruzione è meno definito

## **STM**

- Nell'analisi STM si è visto come l'ossigeno non viene adsorbito dalla molecola in quanto i profili in atm. Ar sono simili ai profili in atm. O<sub>2</sub>
- La Herringbone è stata osservata tramite scansione STM sia sull'oro funzionalizzato che non
- Dalle potenziodinamiche si è visto che le molecole sono abbastanza stabili sul cristallo d'oro

*Grazie per  
l'attenzione*

## Analisi 3D

