

**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE**

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN CHIMICA

TESI DI LAUREA MAGISTRALE

**Riduzione elettrochimica del biossido di carbonio su carboni
mesoporosi drogati con azoto e incorporanti nanoparticelle di stagno**

Relatore: Prof. Abdirisak Ahmed Isse

Controrelatore: Prof. Stefano Casalini

Laureando: Diego Boin

ANNO ACCADEMICO 2024/2025

Sommario

1. Introduzione	1
1.1. Il biossido di carbonio: aspetti critici	1
1.2. Stato dell'arte delle tecnologie di abbattimento della CO ₂	2
1.3. Sintesi di carboni mesoporosi drogati azoto via <i>soft-templating</i>	4
1.3.1. Scelta di PAN- <i>b</i> -PBA come precursore	4
1.4. Scelta della via di sintesi: la polimerizzazione radicalica per trasferimento di atomo (ATRP)	7
1.5. Percorsi di CO ₂ RR elettrochimica	12
1.6. Il ruolo di catalizzatori metallici nella selettività	15
1.7. Applicazione elettrochimica: funzionalizzazione degli elettrodi	17
1.8. Scopo del progetto	20
1.9. Riferimenti	21
2. Strumenti e metodi sperimentali	25
2.1. Reagenti	25
2.1.1. Reagenti solidi	25
2.1.2. Reagenti liquidi	25
2.2. Analisi dei polimeri	26
2.2.1. NMR (Nuclear Magnetic Resonance)	26
2.2.2. GPC (Gel Permeation Chromatography)	26
2.3. Analisi dei solidi	27
2.3.1. TGA (Thermogravimetric Analysis)	27
2.3.2. Analisi elementare	27
2.3.3. Fisisorbimento di azoto	27
2.3.4. Stime di superficie specifica	27

2.3.5. Stime di distribuzione dimensionale dei mesopori.....	28
2.3.6. XRD (X-Rays Diffraction).....	28
2.3.7. SEM (Scanning Electronic Microscopy).....	29
2.4. Analisi elettrochimiche	29
2.4.1. Potenziostrati	29
2.4.2. Elettrodi.....	30
2.5. Analisi di voltammetria ciclica	32
2.5.2. Prove di elettrolisi	35
2.6. Analisi dei liquidi.....	36
2.6.1. HPLC (High Performance Liquid Chromatography).....	36
2.7. Riferimenti	38
3. Preparazione e caratterizzazione dei materiali elettrodici.....	41
3.1. Copolimero a blocchi PAN- <i>b</i> -PBA.....	41
3.1.1. Sintesi PAN via ICAR-ATRP	41
3.1.2. Sintesi del blocco PBA via SARA-ATRP.....	46
3.2. Pirolisi.....	49
3.3. Sintesi delle nanoparticelle di stagno.....	53
3.4. Funzionalizzazione degli elettrodi	54
3.4.1. Formulazione degli inchiostri funzionali	54
3.4.2. Metodo di deposizione	55
3.5. Riferimenti	57
4. Riduzione elettrocatalitica della CO ₂	59
4.1. Analisi via voltammetria ciclica	59
4.2. Prove di elettrolisi	61
4.2.1. Effetto del potenziale applicato	62
4.2.2. Effetto del drogaggio con azoto	63
4.2.3. Effetto della composizione dell'inchiostro.....	65

4.2.4. Stabilità delle nanoparticelle di stagno durante l'uso.....	67
4.3. Prospettive future	70
4.4. Appendice	71
4.4.1. CV su elettrodo in <i>glassy carbon</i> non funzionalizzato.....	71
4.4.2. Elettrolisi su supporto in <i>carbon paper</i> non funzionalizzato	71
4.5. Riferimenti	73
5. Conclusioni	75

1. Introduzione

1.1. Il biossido di carbonio: aspetti critici

Il biossido di carbonio (CO₂) è tipicamente prodotto da reazioni ossidative che coinvolgono molecole o materiali a base di carbonio, come per esempio le combustioni.

Per via della sua natura apolare e la struttura lineare, risulta essere una molecola poco tendente ad associare e, in condizioni standard, si presenta come un gas ($T_{\text{sublim.}} = -78.464 \text{ } ^\circ\text{C}^1$) incolore ed inodore.

La solubilità di CO₂ in acqua nella sua forma nativa è limitata e la concentrazione di saturazione in condizioni standard è pari a 34 mM.² La sua natura di ossido acido risulta evidente dalla reazione di idratazione, che ne determina una parziale conversione ad acido carbonico (H₂CO₃).³



L'equilibrio risulta spostato verso i reagenti, ma può essere forzato inducendo una rapida deprotonazione, anche solo parziale, dell'acido carbonico tramite aggiunta di base all'ambiente acquoso.

Da un punto di vista climatico, la CO₂ rientra nella categoria dei gas serra assieme ad altre molecole come per esempio SF₆, N₂O e CH₄. Questi sono composti chimici gassosi presenti nell'atmosfera in grado di dissipare le radiazioni termiche (nell'infrarosso⁴) emesse da oggetti sulla superficie terrestre quando irraggiati dalla radiazione solare, trattenendone parte dell'energia dentro l'atmosfera sotto forma di calore.

La storia della concentrazione della CO₂ atmosferica (Figura 1.1) è stata ricostruita in epoca moderna attraverso l'analisi di campioni di gas intrappolati nei ghiacci antartici ed è aggiornata attraverso misure dirette. Dalla coincidenza dei massimi locali nell'andamento con ere temperate e dei minimi con ere glaciali, è emerso chiaramente l'effetto climalterante della CO₂.

Oscillazioni periodiche nella concentrazione risultano del tutto normali, ma nel 2023 è stato registrato il massimo assoluto della curva, con una concentrazione di 419.3 ppm, molto maggiore rispetto al precedente record di 300 ppm (record riferito ai precedenti 800000 anni della statistica). Si osserva inoltre che una ripida tendenza crescente si è innestata in corrispondenza degli anni della Rivoluzione Industriale (diciannovesimo secolo) ed il susseguente incremento nello sfruttamento di combustibili

fossili. Questo ha portato ad individuare la CO₂ come una delle principali sostanze responsabili del riscaldamento globale attualmente in corso e riconoscere la responsabilità di tale impennata di concentrazione all'attività antropica.

Per contrastare il problema, consistenti investimenti stanno alimentando ricerche al fine di individuare tecnologie in grado di sequestrare o convertire CO₂ in modo da ridurre le emissioni derivanti da processi industriali.

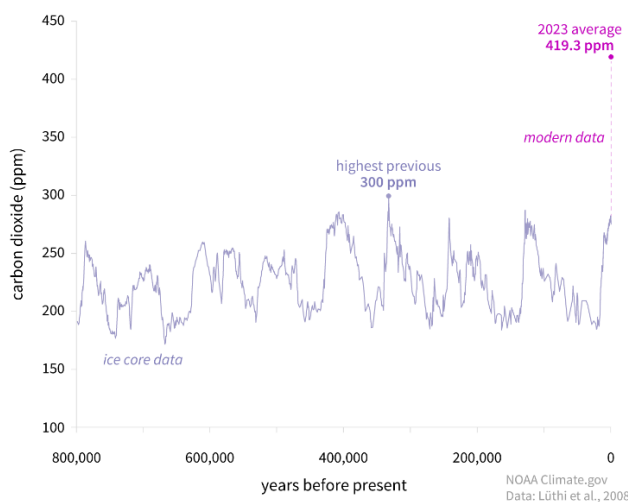


Figura 1.1. Diagramma che rappresenta lo storico su un periodo di 800000 anni dell'andamento della concentrazione di CO₂ nell'atmosfera. La linea continua rappresenta i dati provenienti da analisi di carote di ghiaccio antartico, mentre quella tratteggiata copre lo storico recente, in cui i campionamenti sono diretti.⁵

1.2. Stato dell'arte delle tecnologie di abbattimento della CO₂

Le due principali vie di trattamento delle emissioni di CO₂ sono l'immagazzinamento geologico e la conversione chimica.

Nel primo caso, la CO₂ viene catturata alla sorgente, liquefatta e trasportata alla destinazione finale, dove viene iniettata in particolari cavità geologiche, come formazioni basaltiche, riserve di carbone non minabili o serbatoi di gas e petrolio esauriti⁶. Qui, vengono sfruttati processi naturali di intrappolamento della CO₂ come l'adsorbimento su superfici porose o la precipitazione in forma di carbonati insolubili in seguito al contatto con soluzioni ad alta concentrazione di opportuni controazioni (*e.g.* Mg²⁺, Ca²⁺). Le principali problematiche di questa modalità di sequestro di CO₂ derivano dalla stabilità meccanica delle riserve geologiche e dall'affidabilità di questi circa la presenza di perdite sul lungo periodo.⁷

La seconda possibilità prevede di rivalutare la CO₂ da gas di scarto a precursore per la sintesi di molecole ad alto valore aggiunto, ovvero rivendibili sul mercato con buoni margini, mediante conversione chimica. Gli sforzi dei ricercatori sono, in questo ambito, volti a studiare catalizzatori che rendano il processo economicamente conveniente.

Una tecnologia di recente sviluppo si basa sulla co-catalisi foto-termica⁸, che sfrutta come catalizzatori dei dispositivi accoppianti diversi semiconduttori o semiconduttori e metalli la cui attività di riducenti può essere modulata inducendo la generazione di portatori di carica mediante stimoli luminosi. I materiali tipicamente implementati sono metalli e ossidi metallici, metallo-carburi e nitruri metallici. Le principali criticità della tecnica riguardano l'elevato costo di sintesi dei materiali uniti ad una scarsa stabilità e ad un *turnover number* generalmente troppo basso per renderli viabili dal punto di vista industriale.

La riduzione elettrochimica è una tecnica più consolidata e offre diversi vantaggi, come la possibilità di lavorare in condizioni blande e di poter influire sull'attività dei sistemi reattivi regolando parametri operativi come il potenziale applicato o la densità di corrente imposta. La selettività e l'efficienza della riduzione verso uno specifico prodotto possono essere a loro volta regolate grazie alla scelta dei materiali catalitici, tra i quali si stanno distinguendo in particolare metalli economici come quelli appartenenti al blocco p della tavola periodica, all'ottimizzazione del potenziale operativo e alla formulazione di opportune soluzioni elettrolitiche (miscele di solvente e sali ad alta conducibilità ionica). Le principali criticità della tecnica riguardano le basse densità di corrente raggiunta finora e la stabilità dei catalizzatori utilizzati. Come principali soluzioni a tali problematiche, le ricerche recenti mirano produrre morfologie dalla maggior superficie specifica come le spugne metalliche⁹ o ad utilizzare nanoparticelle metalliche disperse sulle superfici di carboni mesoporosi (con porosità nel range 3-50 nm) sia per incrementarne la stabilità che per sfruttarne la cooperazione come sorbenti di CO₂.¹⁰ Un'ulteriore direzione di studio è data, dunque, dalla ricerca di carboni drogati con eteroatomi (N, S, P) in modo da migliorarne la selettività di adsorbimento o, in alcuni casi, sviluppare attività catalitica direttamente su questi.¹¹

Nel presente studio verranno approfondite le performance elettrocatalitiche di un materiale composito che unisce nanoparticelle metalliche a carboni mesoporosi incorporanti azoto, ottenuti attraverso la tecnica del *soft-templating*. Le proprietà di sorbenti selettivi di CO₂ gassosa di questi materiali sono già state dimostrate da studi presenti in letteratura.¹²

1.3. Sintesi di carboni mesoporosi drogati azoto via *soft-templating*

Le strategie di sintesi di carboni mesoporosi drogati azoto (NMPC) hanno in genere come comune punto di partenza la crescita di un materiale (e.g. polimerizzazioni¹³, reazioni sol-gel¹⁴, reazioni gas-particella¹⁵) contenente gruppi azotati attorno a particelle solide sacrificali come, spesso, sospensioni colloidali di silice. Lo step successivo ne prevede la rimozione attraverso processi di *etching*, così che, al loro posto, si creano vuoti che conferiscono porosità di morfologia e dispersità controllata alla matrice solida. L'ultimo passaggio prevede la carbonizzazione ad alte temperature del materiale in condizioni tali da garantire il permanere di una percentuale di azoto nel carbone finale.

Il *soft-templating* rappresenta un'alternativa basata sulla combinazione di due principi: (i) la capacità di alcune tipologie di copolimeri a blocchi di autoassemblarsi in particolari morfologie, assecondando la spontanea tendenza alla microseparazione di fase tra blocchi¹⁶; (ii) la diversa labilità termica dei blocchi polimerici, classificabili come *hard* o *soft* a seconda che in risposta ad alte temperature tendano a decomporre carbonizzandosi, nel primo caso, o volatilizzandosi, nel secondo.

1.3.1. Scelta di PAN-*b*-PBA come precursore

Il copolimero scelto come precursore per produrre NMPC via *soft-templating* è il poli(acrilonitrile-*b*-butilacrilato) (PAN-*b*-PBA), ampiamente studiato e caratterizzato dal professor K. Matyjaszewski ed i suoi collaboratori¹⁷ del Carnegie Mellon University di Pittsburgh.

Una prima proprietà fondamentale del materiale è la scarsa affinità tra i due blocchi, quantificabile secondo il parametro di interazione di Flory-Huggins¹⁸, $\chi_{FH} = 0.85$. Studi teorici sulla miscibilità di PAN e PBA, stimano che la microseparazione di fase ha luogo già a bassi gradi di polimerizzazione totali ($DP_{TOT} \geq 13$).

I risultati di Zhong et Al.¹⁹ riportati in Figura 1.2, rivelano che l'intera gamma di morfologie tipiche dei copolimeri a diblocco può essere ottenuta variando la lunghezza relativa dei due blocchi. Una percentuale in moli di AN (inteso come rapporto $AN\% = \frac{DP_{PAN}}{DP_{PAN} + DP_{PBA}} \cdot 100$) del 13% determina l'autoassemblarsi dei blocchi di PAN come sfere disperse nella matrice continua di PBA, al 30% i domini di PAN appaiono come cilindri corti, attorno al 35% i cilindri assumono forma più allungata e, al 60%, le due fasi si organizzano come due network bicontinui ed interpenetranti in una morfologia detta 'giroidale'.

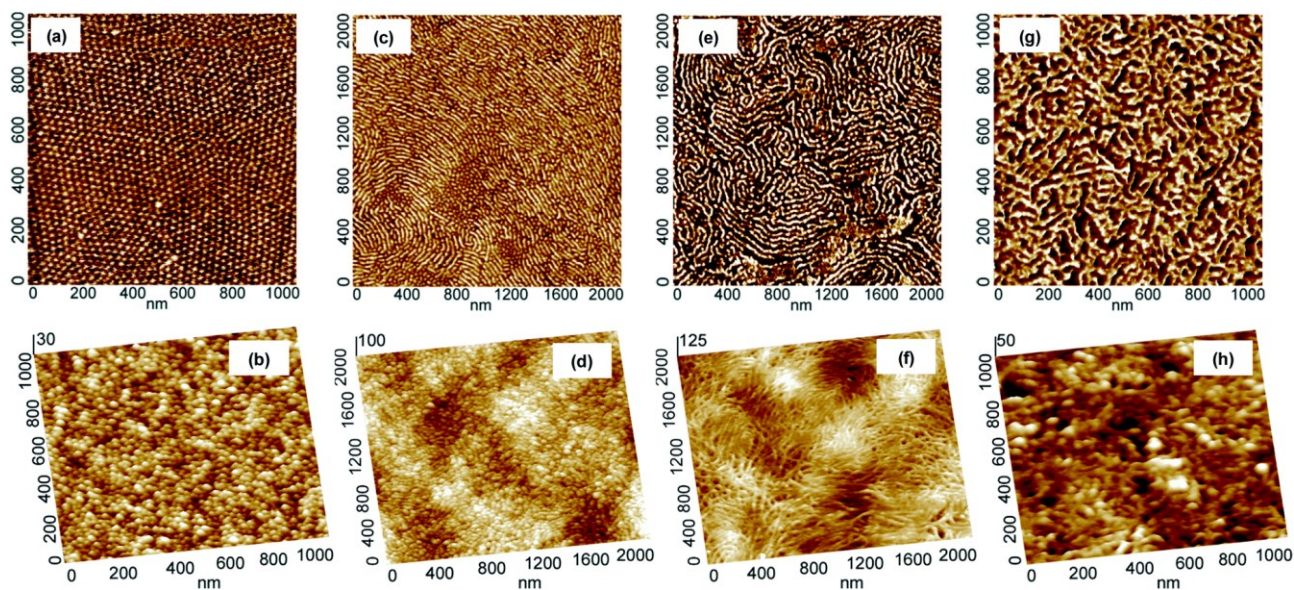
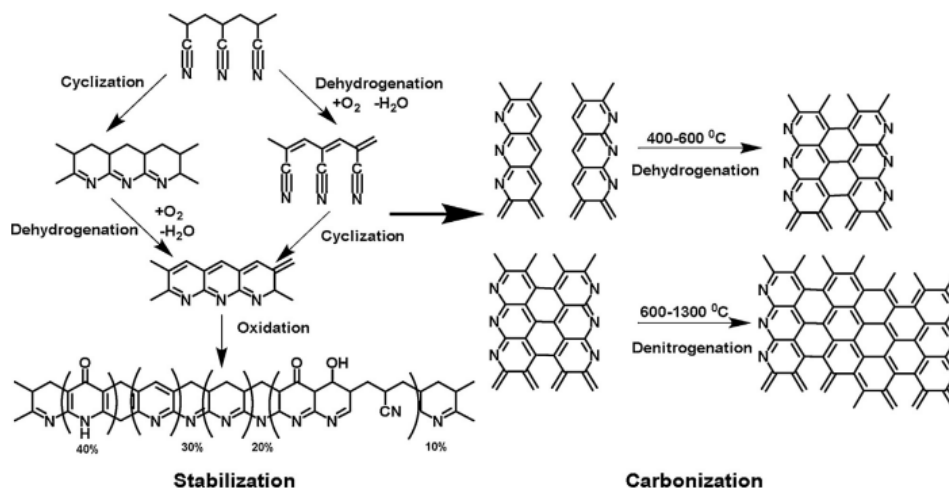


Figura 1.2. Immagini AFM (*tapping mode*) di film di PAN-*b*-PBA a diverse composizioni ((a) 13.0 mol% PAN, (c) 30.2 mol% PAN, (e) 34.1 mol% PAN, (g) 59.4 mol% PAN) e dei rispettivi carboni (b, d, f, h). I film sono ottenuti per *drop-casting* su supporto di silicio e la pirolisi è performata a 600 °C in atmosfera di azoto. Si evidenziano le morfologie riscontrate: a) sferica; c) cilindrica; e) cilindrica; g) giroidale.

La morfologia giroidale è ritenuta la più conveniente per la sintesi di carboni mesoporosi, poiché garantisce i migliori risultati sia in termini di superficie specifica che di dimensione dei mesopori. Entrambi i parametri possono essere accresciuti, a parità di composizione, sintetizzando polimeri a maggior peso molecolare²⁰.

La conversione del PAN-*b*-PBA a NMPC avviene con un trattamento termico sviluppato su due fasi¹² (Schema 1.1): (i) stabilizzazione del blocco PAN; (ii) carbonizzazione del blocco PAN e volatilizzazione del blocco PBA.

Lo step di stabilizzazione del PAN prevede il mantenimento del copolimero a 280 °C per un'ora in flusso d'aria. In queste condizioni, le unità ripetitive di tipo AN sono sottoposte a reazioni di deidrogenazione e ciclizzazione dei gruppi nitrili, che trasformano il polimero iniziale in una catena lineare rigida di anelli piridinici coniugati, in seguito soggetti a parziale ossidazione. L'ossigeno, oltre a favorire le reazioni prima citate, viene incorporato nella matrice polimerica e agisce come agente reticolante tra le catene piridiniche, rivestendo un ruolo fondamentale nel fissare la morfologia del blocco in vista della successiva fase di carbonizzazione.



Schema 1.1. Reazioni termiche del blocco PAN^{21,22}.

Il secondo step prevede un incremento della temperatura fino a 700 °C in flusso di azoto e mantenimento per mezz'ora. Conseguono la volatilizzazione quasi quantitativa del blocco PBA²³ (tra 320 e 420 °C) e la finale grafitizzazione del blocco PAN stabilizzato. Spingere questa fase a temperature superiori è ritenuto sconsigliato, poiché implica una diminuzione drastica nella percentuale di azoto ritenuta nell'NMPC²⁴.

Una volta che la pirolisi è completa, l'azoto incorporato nella matrice carboniosa si presenta prevalentemente in forma di porzioni piridiniche, pirroliche, piridoniche e piridina-ossido. Un esempio di spettro XPS dalla letteratura è riportato in Figura 1.3.

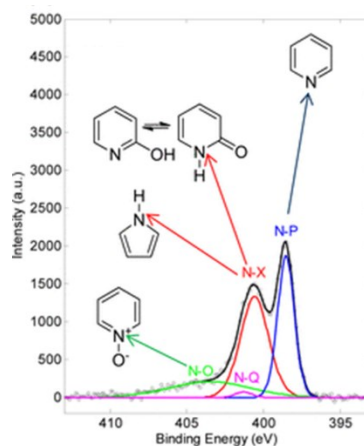


Figura 1.3. Analisi XPS sui segnali alle energie di legame associate agli elettroni 1s dell'azoto incorporato in un NMPC ottenuto per pirolisi a 700 °C a partire da un copolimero PAN_{99-b}-PBA₇₀. Da deconvoluzione emergono tre principali segnali: azoto piridinico (N-P) a 398.5 eV, azoto piridonico ed azoto pirrolico (N-X) rispettivamente a 400.3 e 400.6 eV, azoto da piridina-ossido (N-O) tra 403 e 405 eV. Immagine adattata da Zhong et Al.²⁴

1.4. Scelta della via di sintesi: la polimerizzazione radicalica per trasferimento di atomo (ATRP)

Per poter sfruttare a pieno le potenzialità del *soft-templating*, una volta scelti i comonomeri, è necessario adottare una via di sintesi che permetta di controllare la composizione dei polimeri prodotti.

La tecnica più comunemente implementata anche nei riferimenti di letteratura è la polimerizzazione radicalica per trasferimento di atomo o, da acronimo inglese, ATRP.

L'ATRP, pur essendo una polimerizzazione radicalica, si scosta dal meccanismo caratteristico della convenzionale polimerizzazione radicalica libera (FRP) e per comprenderne meglio le peculiarità è utile premettere le caratteristiche di quest'ultima.

Nelle polimerizzazioni di tipo FRP²⁵, gli stadi di reazione vengono suddivisi in quattro fasi: i) l'iniziazione; ii) propagazione; iii) terminazione; iv) trasferimento (tab. 1).

i) Nella fase di iniziazione si distinguono due stadi elementari.

La prima è la scissione radicalica dell'iniziatore (reazione 1.1) che è generalmente una molecola in cui l'omolisi di uno o più legami è suscettibile a sollecitazioni energetiche esterne come irraggiamento o riscaldamento (e.g. perossidi, diazeni).

La seconda è la reazione di un radicale con una molecola di monomero (reazione 1.2), che crea le condizioni per dare inizio alla crescita di catena

La reazione 1.1 è lo stadio determinante del processo di iniziazione e dunque la concentrazione di radicali si trova in uno stato stazionario.

ii) La propagazione consiste nella sequenza di reazioni di addizione (reazione 1.3) in cui una catena attiva, ossia dotata di un centro radicalico, attacca un monomero, crescendo in massa molare.

iii) Le reazioni di terminazione determinano l'annichilarsi di due cariche radicaliche e possono avere luogo in forma di accoppiamento (reazione 1.4) o di disproporzione (reazione 1.5). Nel primo caso due catene attive formano un legame covalente formando un'unica catena ad alta massa molecolare, mentre nel secondo caso una catena strappa un idrogeno nella posizione α del radicale, così che infine si formano due catene, una satura ed una insatura, che ritengono i pesi molecolari di partenza.

Le costanti cinetiche di entrambi gli stadi sono vicine al limite diffusivo, ma, essendo processi bimolecolari, la loro velocità è per lo più vincolata dalla concentrazione delle

catene radicaliche nel sistema. La costante cinetica totale di terminazione (k_t) si esprime come somma di k_{tc} e k_{td} .

- iv) Il trasferimento di catena è una tipologia di reazioni che determina lo spostamento del centro radicalico dal carbonio terminale di una catena attiva. Il processo può avvenire verso il monomero (reazione 1.6), verso altre catene di polimero (reazione 1.7) o verso altre molecole, dette agenti di trasferimento (AT), appositamente introdotte nel sistema (reazione 1.8) per avere più controllo sulle masse molecolari o inibire la reazione.

Tabella 1.1. Sommario degli stadi elementari che compongono un meccanismo FRP.

Stadio elementare di reazione		Costante cinetica
$In-In \rightarrow 2In\bullet$	(1.1)	k_d
$In\bullet + M \rightarrow P_1\bullet$	(1.2)	k_i
$P_n\bullet + M \rightarrow P_{n+1}\bullet$	(1.3)	k_p
$P_n\bullet + P_m\bullet \rightarrow P_n-P_m$	(1.4)	k_{tc}
$P_n\bullet + P_m\bullet \rightarrow P_n(-H) + P_m(+H)$	(1.5)	k_{td}
$P_n\bullet + M \rightarrow P_n + M\bullet$	(1.6)	$k_{tr,M}$
$P_n\bullet + P_x \rightarrow P_n + P_x\bullet$	(1.7)	$k_{tr,P}$
$P_n\bullet + AT \rightarrow P_n + AT\bullet$	(1.8)	$k_{tr,AT}$

Questa molteplicità di reazioni, che possono coinvolgere una catena attiva durante un processo FRP, implica scarso controllo sia nella configurazione delle catene (presenza di ramificazioni) che nella distribuzione dei gradi di polimerizzazione (DP , numero di unità monomeriche incorporate in una catena). Un parametro indicativo di tale disomogeneità è il grado di polidispersità (PDI), tanto maggiore a 1 (limite per la monodispersità) per popolazioni disperse, che si esprime come:

$$PDI = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \quad (1.9)$$

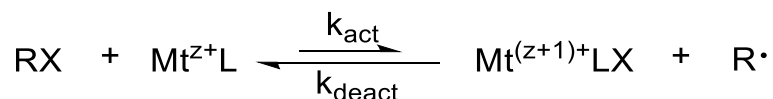
dove \overline{M}_w e \overline{M}_n sono rispettivamente la massa molare media ponderata secondo la massa e secondo il numero di una popolazione di catene polimeriche, definite come:

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i M_i} \quad \overline{M}_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i M_i} \quad (1.10)$$

con n_i frazione numerica di catene con la medesima massa M_i .

Tipicamente, polimeri da FRP presentano valori di $PDI > 1.5$.

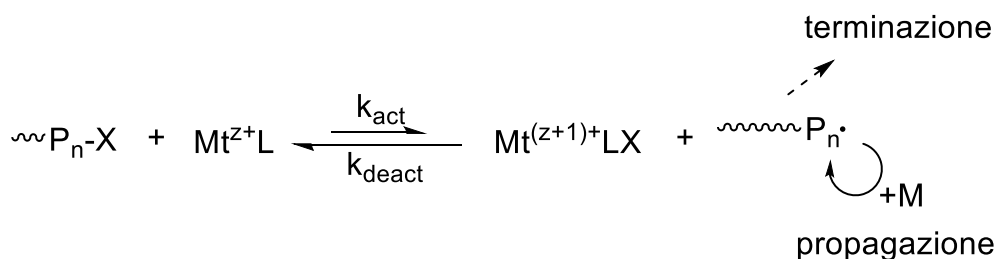
Nelle polimerizzazioni ATRP, un maggior controllo sia in termini di DP che PDI (valore tipico inferiore a 1.2) è ottenuto sfruttando l'effetto del radicale persistente (Persistent Radical Effect, PRE). I radicali in propagazione sono soggetti ad un intrappolamento reversibile apportato da complessi metallici in grado di instaurare con esse un equilibrio di trasferimento di atomo ($K_{ATRP} = k_{act}/k_{deact}$), rappresentato nello Schema 1.2.



Schema 1.2. Equilibrio tra la formazione di specie radicaliche ($R\cdot$) e dormienti (RX) instaurato grazie alla presenza del catalizzatore ATRP.

Essendo lo stadio di disattivazione molto più rapido di quello di attivazione ($k_{deact} \gg k_{act}$, ossia $K_{ATRP} \ll 1$), la concentrazione di radicali nel tempo è mantenuta bassa, reprimendo la velocità dei processi di terminazione che, come visto, sono bimolecolari.

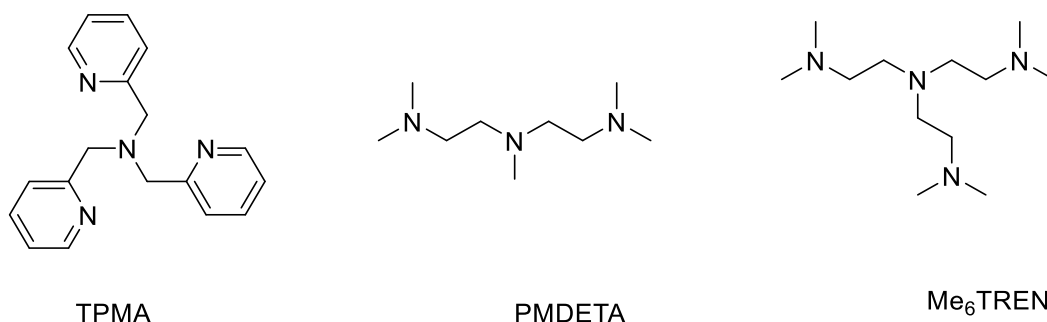
Il meccanismo complessivo nelle reazioni ATRP si struttura come riportato nello Schema 1.3.



Schema 1.3. Meccanismo delle polimerizzazioni ATRP.

Le componenti distintive dei sistemi ATRP sono:

- i) Un *catalizzatore metallico*, dotato di almeno una coppia di stati di ossidazione stabili ($M^{z+}/M^{(z+1)+}$) separati da un solo elettrone, affine alla formazione di complessi con ioni alogenuri ed in grado di accogliere un atomo di alogeno nella propria sfera di coordinazione. Gli elementi che incontrano questi requisiti sono in genere metalli di transizione come Ru, Cu, Fe, Ni, Mo, Mn, Os e Co.
- ii) Un legante polidentato (L), che deve formare complessi stabili con il metallo in entrambi i suoi stati di ossidazione. Questo serve ad incrementare la solubilità degli ioni metallici e a regolarne l'attività catalitica, costituendo attorno a questi un impedimento sterico variabile a seconda della propria struttura molecolare. Esempi di molecole adatte a questa applicazione sono TPMA, Me₆TREN e PMDETA (Schema 1.4).



Schema 1.4. Strutture molecolari di alcuni leganti di metalli che catalizzano ATRP.

- iii) Un iniziatore RX , cioè un alogenuro alchilico che è per primo in grado di instaurare un equilibrio di trasferimento di atomo con il complesso metallico, come successivamente avviene per le catene in crescita. Solitamente gli alogenuri più utilizzati sono i cloruri ed i bromuri, che formano legami abbastanza labili da omolizzare efficientemente in presenza di catalizzatore (il legame C-F è troppo forte), ma anche sufficientemente stabili da non farlo spontaneamente (C-I è troppo debole). La forza del legame C-X si può modulare introducendo effetti induttivi tramite l'inserimento di sostituenti in posizione α . Tipicamente, la struttura dell'iniziatore mima quella dell'unità ripetitiva del polimero.
- iv) Un monomero (M) che, una volta incorporato nella catena polimerica, stabilizza il radicale propagante. Esempi di molecole così sono stireni, acrilati, metacrilati, acrilonitrili e dieni.

La velocità complessiva di polimerizzazione ATRP²⁶, ossia la velocità di scomparsa del monomero, è definita come:

$$v = -\frac{d[M]}{dt} = k'_p[M] \quad (1.11)$$

dove k'_p è la costante cinetica apparente di propagazione, data dal prodotto tra la costante cinetica di propagazione (k_p) e la concentrazione di catene con terminazione radicalica ($[P_n^\bullet]$).

$$k'_p = k_p[P_n^\bullet] \quad (1.12)$$

Riarrangiando l'equazione della costante di equilibrio ATRP (eq. (1.13)) si ricava $[P_n^\bullet]$ (eq. (1.14)).

$$P_nX + M^{z+L} \rightleftharpoons P_n^\bullet + XM^{(z+1)+L} \rightarrow K_{ATRP} = \frac{[P_n^\bullet] \cdot [XM^{(z+1)+L}]}{[P_nX] \cdot [M^{z+L}]} \quad (1.13)$$

$$[P_n^\bullet] = K_{ATRP} \cdot \frac{[P_n X] \cdot [M^{z+L}]}{[X M^{(z+1)+L}]} \quad (1.14)$$

Assumendo che tutto l'iniziatore venga attivato, la concentrazione $[P_n X]$ può essere approssimata alla concentrazione iniziale dell'iniziatore ($[RX]_0$), il che permette di esplicitare l'equazione di k'_p come:

$$k'_p = k_p K_{ATRP} [RX]_0 \frac{[M t^{z+L}]}{[X M t^{(z+1)+L}]} \quad (1.15)$$

Risulta che la velocità di polimerizzazione, una volta scelte le componenti del sistema di reazione, dipende direttamente dalla concentrazione iniziale di iniziatore e dal rapporto di concentrazioni tra catalizzatore nella forma attiva e disattiva.

Per monitorare la cinetica di una polimerizzazione ATRP, un parametro fondamentale è il grado di conversione (χ_p), definito come differenza tra concentrazione di monomero iniziale ($[M]_0$) e al tempo di campionamento ($[M]$) relativa ad $[M]_0$. Il parametro χ_p esprime la frazione numerica di molecole di monomero incorporate nelle catene polimeriche.

$$\chi_p = \frac{[M]_0 - [M]}{[M]_0} \quad (1.16)$$

Integrando l'equazione differenziale della legge cinetica (eq.(1.11) si ottiene la seguente equazione:

$$\ln \left(\frac{[M]_0}{[M]} \right) = k'_p t \quad (1.17)$$

che, riarrangiata secondo la definizione di χ_p , diventa:

$$-\ln (1 - \chi_p) = k'_p t \quad (1.1)$$

Prelevando dal sistema di reazione campioni cinetici in diversi momenti e determinandone il χ_p , è possibile eseguire un fitting lineare dei punti su un piano $-\ln (1 - \chi_p)$ vs t . La linearità dei punti sperimentali è diagnostica di un buon controllo sulla polimerizzazione e dalla pendenza della retta si può stimare k'_p .

In un sistema reale, un certo numero di eventi di terminazione è inevitabile. Questo determina un accumulo di complessi metallici disattivati che rallenta la crescita delle catene. Per sopperire a questo fenomeno, inizialmente, si inseriva un equivalente di catalizzatore rispetto all'iniziatore (tipicamente concentrazioni ~10 - 30 mM) nella forma attivata. Questa stessa operazione risultava costosa e poco efficiente, in quanto il contatto con l'ossigeno atmosferico poteva causarne l'avvelenamento.

In seguito, sono state sviluppate diverse varianti dell'ATRP che permettono l'utilizzo di concentrazioni basse (tipicamente ≤ 1 mM) e la generazione e rigenerazione continua in situ del catalizzatore attivato. In conseguenza, è possibile lavorare con ppm di catalizzatore, che può inoltre essere inserito inizialmente nella sua forma disattivata, più tollerante all'ossigeno. Se ne riportano in seguito i principali esempi²⁷:

- i) ARGET-ATRP (Activator ReGenerated by Electron Transfer): il metallo nello stato di ossidazione $M^{(z+1)+}$ viene fatto reagire con agenti riducenti come acido ascorbico, stagno 2-etilesanoato ($\text{Sn}(\text{EH})_2$), idrazina o glucosio.
- ii) ICAR-ATRP (Initiators for Continuous Activator Regeneration): l'agente rigenerante è una molecola di quelle comunemente impiegate come iniziatori radicalici nelle FRP. In questo caso, il tempo di vita del precursore radicalico è un fattore che influenza la velocità di polimerizzazione.
- iii) SARA-ATRP (Supplemental Activators and Reducing Agents): la forma attiva del catalizzatore è rigenerato per comproporzionamento con la sua forma metallica zero-valente. Il metallo zero-valente, ossidandosi, determina un incremento nella concentrazione di ioni metallici con potere catalitico.
- iv) eATRP (electrochemically mediated ATRP): il sistema di reazione viene interfacciato ad un potenziostato con cui, regolando il potenziale applicato all'elettrodo lavorante o la corrente imposta, è possibile controllare in tempo reale la concentrazione del catalizzatore nelle sue forme attivata e disattivata e dunque si può esercitare controllo sulla velocità di polimerizzazione.

1.5. Percorsi di CO_2RR elettrochimica

La riduzione elettrochimica in ambiente acquoso si presenta come un metodo appetibile per la conversione della CO_2 a prodotti ad alto valore aggiunto per via delle blande condizioni operative necessarie e per la possibilità di alimentazione tramite energia da fonti rinnovabili.

I possibili prodotti, riportati nello Schema 1.5, si differenziano nel numero di elettroni acquistati dalla CO_2 . Riduzioni bieletroniche, le più semplici da ottenere, determinano la formazione di acido formico (HCOOH) e monossido di carbonio (CO), mentre riduzioni superiori terminano con la formazione di idrocarburi e alcoli con catene carboniose di diversa lunghezza (e.g. CH_4 , C_2H_4 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$).

5 B Boron	6 C Carbo	7 N Nitrogen	8 O Oxygen	9 F Fluorine	Nonmetal
13 Al Aluminium	14 Si Silicon	15 P Phosphorus	16 S Sulfu	17 Cl Chlorin	Metalloid
31 Ga Gallium	32 Ge Gemanium	33 As Arsenic	34 Se Selenium	35 Br Bromine	Metal
49 In Indium	50 Sn Tin	51 Sb Antimony	52 Te Tellurium	53 I Iodine	HCOOH
81 Tl Thallium	82 Pb Lead	83 Bi Bismuth	84 Po Polonium	85 At Astatine	Mildly toxic Severely toxic

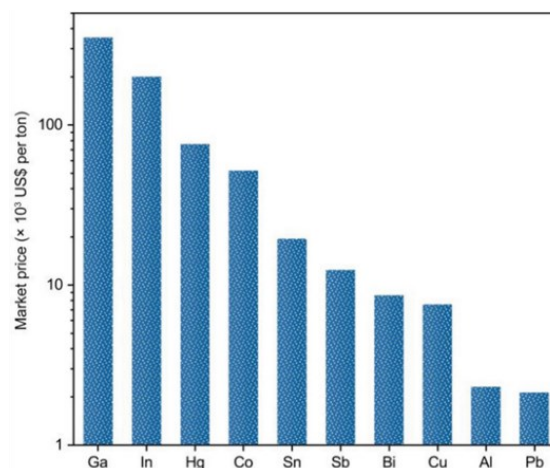


Figura 1.4. A sinistra, rappresentazione degli elementi del blocco *p* che ne mette in evidenza la selettività catalitica (cornice gialla) verso la produzione di acido formico e la tossicità. A destra, confronto tra i prezzi di mercato di un gruppo di metalli non nobili. Immagine adattata da P. Li et Al.³¹

Per completezza, si riporta che anche a carboni di tipo NMPC dotati di gruppi piridinici sono riconosciute proprietà catalitiche verso la formazione di acido formico, tuttavia tale proprietà non è stata riscontrata negli esperimenti svolti durante il tirocinio.

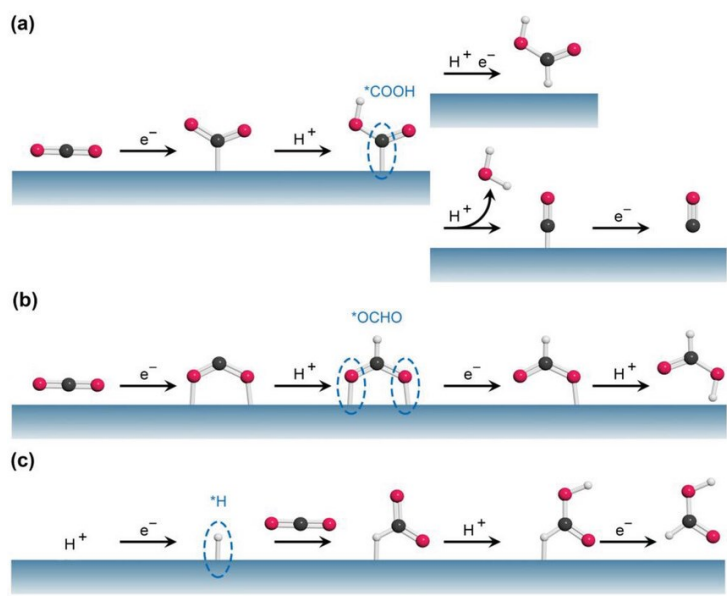
Tabella 1.2. Potenziali standard delle reazioni che avvengono in ambiente acquoso saturo di CO₂ a pH = 7.³²

Eq.	Semireazione	E^\ominus vs RHE (V)
1	$\text{CO}_2 + e^- \rightleftharpoons \text{CO}_2^-$	-1.49
2	$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{HCOOH}$	-0.20
3	$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-0.11
4	$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	-0.50
5	$\text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons \text{C} + \text{H}_2\text{O}$	0.210
6	$\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6e^- \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	0.03
7	$2\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8e^- \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH}$	0.11
8	$\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8e^- \rightleftharpoons \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	0.17
9	$2\text{CO}_2 + 10\text{H}^+ + 10e^- \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CHO} + 3\text{H}_2\text{O}$	0.06
10	$2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12e^- \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{CH}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	0.08
11	$2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12e^- \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O}$	0.09
12	$2\text{CO}_2 + 14\text{H}^+ + 14e^- \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$	0.14
13	$2\text{CO}_2 + 16\text{H}^+ + 16e^- \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO} + 5\text{H}_2\text{O}$	0.09
14	$2\text{CO}_2 + 18\text{H}^+ + 18e^- \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} + 5\text{H}_2\text{O}$	0.10
15	$2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	0

1.6. Il ruolo di catalizzatori metallici nella selettività

Il meccanismo proposto per la riduzione di CO₂ ad acido formico su superfici metalliche presenta tre principali varianti (Schema 1.6):

- a) Formazione, attraverso un primo trasferimento elettronico (stadio lento), del radicale anione CO₂^{•-}, che si coordina alla superficie metallica attraverso l'atomo di carbonio e viene poi protonato da uno scambio protonico con H₂O. In questo modo si forma l'intermedio di reazione *COOH, che acquisisce un secondo elettrone ed un ulteriore protone, desorbendo infine in forma di acido formico. L'intermedio *COOH può anche evolvere verso la formazione di CO mediante un percorso alternativo che coinvolge il trasferimento di un protone e successivamente di un ulteriore elettrone.
- b) Formazione, attraverso un primo trasferimento elettronico (stadio lento), del radicale anione CO₂^{•-}, che si coordina alla superficie metallica attraverso l'atomo (o entrambi gli atomi) di ossigeno e viene poi protonato da uno scambio protonico con H₂O. In questo modo si forma l'intermedio di reazione HCOO*, che acquisisce un secondo elettrone ed un ulteriore protone, desorbendo infine in forma di acido formico.
- c) Un protone viene ridotto sulla superficie metallica, generando l'intermedio *H. Questo può attaccare il carbonio di una molecola di CO₂, oppure combinarsi con un altro intermedio dello stesso tipo, producendo rispettivamente un intermedio che converte ad acido formico oppure idrogeno gassoso.



Schema 1.6. Possibili meccanismi di elettroriduzione di CO₂ ad acido formico su catalizzatori metallici, rappresentati dalla superficie continua azzurra.

I fattori discriminanti nella selettività delle reazioni di CO₂RR sono ricercati, in uno studio semiempirico di Bagger e collaboratori³³, nelle energie di adsorbimento stimate degli intermedi di riduzione H*, *COOH e HCOO* (Figura 1.5c) sulla facciata cristallina 111 di diversi catalizzatori metallici la cui selettività³⁴ era già stata sperimentalmente provata (Figura 1.6)

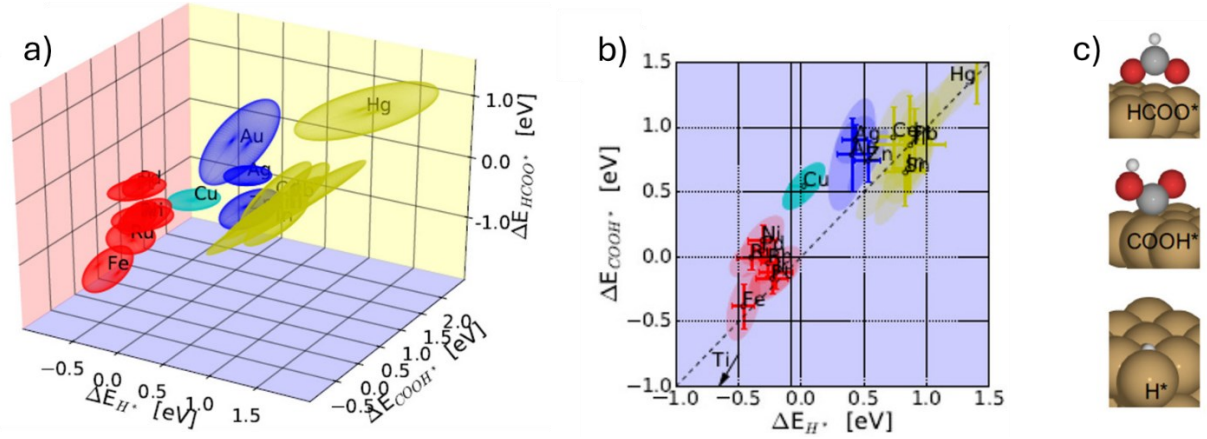


Figura 1.5 a) Distribuzione dei catalizzatori metallici nello spazio tridimensionale ΔE_{HCOO^*} vs ΔE_{COOH^*} vs ΔE_{H^*} . Il colore associato a ciascun metallo ne richiama il prodotto maggioritario per la CO₂RR: il rosso è associato ad H₂, il blu a CO, il giallo ad HCOOH ed il verde acqua a molecole con più atomi di carbonio. b) Proiezione del grafico tridimensionale sul piano ΔE_{COOH^*} vs ΔE_{H^*} . c) Configurazione degli intermedi adsorbiti. Immagine adattata da Bagger et Al.³³

Ti Titanium 99.7 %	Fe Iron 94.8 %	Co Cobalt	Ni Nickel 88.9 %	Cu Copper 67.5 %	Zn Zinc 79.4 %	Ga Gallium 79.0 %	Ge Germanium
	Ru Ruthenium	Rh Rhodium	Pd Palladium 26.2 %	Ag Silver 81.5 %	Cd Cadmium 78.4 %	In Indium 94.9 %	Sn Tin 88.4 %
	Os Osmium	Ir Iridium	Pt Platinum 95.7 %	Au Gold 87.1 %	Hg Mercury 99.5 %	Tl Thallium 95.1 %	Pb Lead 97.4 %
Symbol Name Faradaic efficiency				H₂	CO	HCOOH	Beyond CO*

Figura 1.6 Elenco di materiali elementari testati nella CO₂RR di cui si evidenziano il prodotto preferenziale e l'efficienza faradica massima registrata da Hori³⁴. Elettrolita: KHCO₃ 0.1 M; $T = 18.5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Per stabilire una correlazione tra le energie di adsorbimento degli intermedi e la selettività dei diversi metalli, questi ultimi sono stati collocati all'interno di uno spazio tridimensionale definito come ΔE_{COOH^*} vs ΔE_{H^*} vs ΔE_{HCOO^*} (Figura 1.5a).

Dall'analisi grafica delle proiezioni che considerano piani formati da coppie di descrittori, emerge che i parametri che permettono di raggruppare i catalizzatori secondo la loro comune selettività sono ΔE_{COOH^*} e ΔE_{H^*} (Figura 1.5b), mentre ΔE_{HCOO^*} non risulta informativo. In particolare, si osserva: i) la prevalenza di HER ai metalli che meglio stabilizzano l'intermedio H^{*}; ii) la produzione preferenziale di CO in quelli in cui H^{*} ha un'energia di adsorbimento vicina a quella necessaria ad innescare la riduzione di CO₂, implicando un'alta concentrazione di H^{*} sulla superficie elettrodica in concomitanza con la CO₂RR; iii) la formazione di HCOOH è promossa nei metalli dove, contrariamente al punto (ii), l'adsorbimento di H^{*}, rispetto a quello di *COOH, è trascurabile alle energie che inducono CO₂RR.

Il metallo catalitico scelto per questo progetto è stato lo stagno, in forma di nanoparticelle (SnNPs) così da poterne impiegare una maggiore superficie specifica. Futuri sviluppi potrebbero includere anche studi sul bismuto, che presenta vantaggi confrontabili.

1.7. Applicazione elettrochimica: funzionalizzazione degli elettrodi

Per poter testare le proprietà di materiali catalitici polverulenti in ambito elettrochimico, è prassi disperderli in mezzi liquidi così da ottenere inchiostri adatti alla funzionalizzazione di supporti elettricamente conduttivi. In questo modo si ottengono elettrodi la cui superficie presenta le proprietà del materiale catalitico.

Nel presente elaborato, sono state approfondite due tecniche in particolare: i) il *drop-casting*; ii) lo *spray-coating*.

- i) Il *drop-casting* (Figura 1.7) consiste nella deposizione di gocce d'inchiostro a volume controllato sul supporto. I vantaggi della tecnica sono dati dalla semplicità della strumentazione necessaria (e.g. micropipetta), dalla rapidità delle operazioni, dalla versatilità in termini di volumi di deposizione e di granulometria del materiale sospeso. Le principali criticità risultano dalla riproducibilità e dall'omogeneità dei film depositati. Un fenomeno particolarmente dannoso è denominato *coffee ring effect*³⁵, che consiste nella tendenza dei solidi sospesi in gocce di depositarsi ai bordi di queste, formando degli anelli a seguito dell'evaporazione della fase liquida. Per sopprimere il fenomeno, è necessario perturbare i moti responsabili del trasporto del solido alle periferie della goccia con altre forme di moti convettivi. Questo può essere ottenuto giocando sulla formulazione della fase disperdente in modo da ottenere gradienti di tensione superficiale nella goccia, oppure aumentando la temperatura a cui avviene l'asciugatura³⁶.

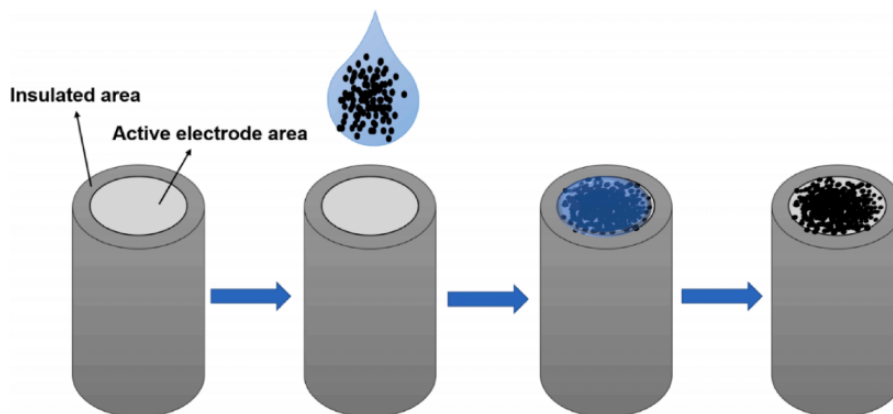


Figura 1.7. Rappresentazione stilizzata della funzionalizzazione di un elettrodo a disco tramite *drop-casting* e delle fasi di asciugatura dell'inchiostro³⁶.

- ii) Lo *spray-coating* (o, in italiano, aerografia) prevede la deposizione dell'inchiostro in forma nebulizzata. Nell'aerografo (Figura 1.8), che è lo strumento apposito, piccoli volumi di inchiostro vengono trasferiti da un serbatoio ad un canale di uscita di un gas carrier. Dall'impatto con il flusso di gas, l'inchiostro viene disperso in forma di goccioline nebulizzate e proiettato nella direzione di flusso con una distribuzione angolare che può essere regolata mediante l'apertura dell'ugello di uscita. I vantaggi della tecnica risiedono nell'aderenza, uniformità, controllo sullo spessore e riproducibilità dei film depositati. Di contro, la tecnica necessita di inchiostri diluiti e stabili alla sedimentazione, nonché di condizioni operative per cui la fase disperdente dell'inchiostro evapori quasi istantaneamente dopo la deposizione. La permanenza prolungata di gocce sul supporto ne comporterebbe la crescita ad ogni passata, con conseguente accumulo di liquido e

formazione di grandi gocce foriere di disomogeneità nella deposizione analoghe a quelle che affliggono il *drop-casting*.

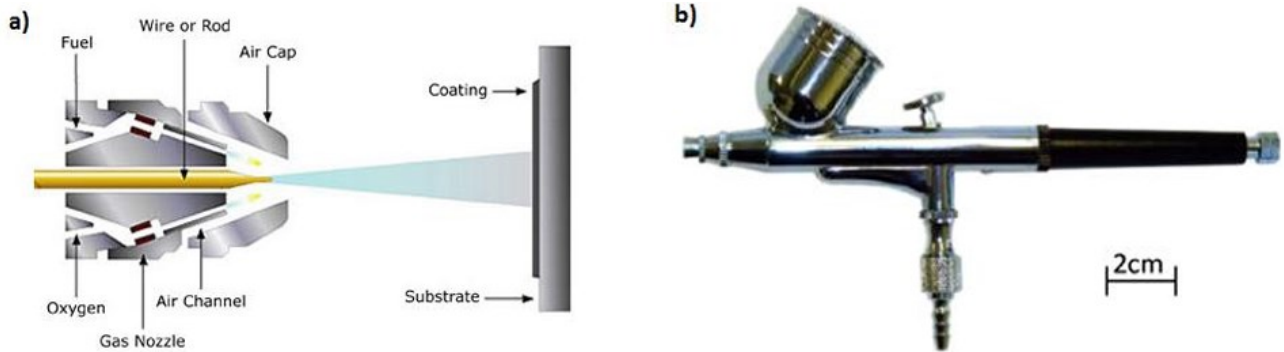


Figura 1.8. A sinistra, rappresentazione di un aerografo in sezione. A destra, fotografia dell'aerografo manuale a disposizione del laboratorio.

1.8. Scopo del progetto

In questo lavoro di tesi sono stati sintetizzati carboni mesoporosi drogati azoto mediante *soft-templating* e nanoparticelle di stagno tramite riduzione chimica con sodio boroidruro in presenza di agente cappante.

I due materiali sono stati polverizzati e combinati nella formulazione di un inchiostro conduttivo, con cui sono stati prodotti elettrodi per funzionalizzazione di supporti conduttivi. Le performance catalitiche di tali elettrodi, nell'ambito dell'elettroreduzione selettiva di biossido di carbonio ad acido formico, sono state valutate per via elettrochimica ed ottimizzate.

L'obiettivo finale consiste nel verificare se il drogaggio dei carboni con azoto introduce effetti benefici alla selettività del catalizzatore. Per fare questo, sono stati confrontati sperimentalmente carboni prodotti in laboratorio contenenti diverse percentuali di azoto ed un carbone commerciale che ne è privo.

1.9. Riferimenti

- (1) *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 97th ed.; Haynes, W. M., Ed.; CRC Press: Boca Raton, 2016. <https://doi.org/10.1201/9781315380476>.
- (2) Carroll, J. J.; Slupsky, J. D.; Mather, A. E. The Solubility of Carbon Dioxide in Water at Low Pressure. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1991**, *20* (6), 1201–1209. <https://doi.org/10.1063/1.555900>.
- (3) Di Marco, V.; Pastore, P.; Bombi, G. G. *Chimica Analitica: Trattazione algebrica e grafica degli equilibri chimici in soluzione acquosa*; Edises: Napoli, 2015.
- (4) *KOHLENDIOXID - Optional[Vapor Phase IR] - Spectrum - SpectraBase*. <https://spectrabase.com/spectrum/G4CBuKNSKtQ> (accessed 2025-02-17).
- (5) *Climate Change: Atmospheric Carbon Dioxide | NOAA Climate.gov*. <https://www.climate.gov/news-features/understanding-climate/climate-change-atmospheric-carbon-dioxide> (accessed 2025-02-17).
- (6) Bashir, A.; Ali, M.; Patil, S.; Aljawad, M. S.; Mahmoud, M.; Al-Shehri, D.; Hoteit, H.; Kamal, M. S. Comprehensive Review of CO₂ Geological Storage: Exploring Principles, Mechanisms, and Prospects. *Earth-Sci. Rev.* **2024**, *249*, 104672. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2023.104672>.
- (7) Klass, A. B.; Wilson, E. J. Climate Change and Carbon Sequestration: Assessing a Liability Regime for Long-Term Storage of Carbon Dioxide. Social Science Research Network: Rochester, NY August 7, 2008. <https://papers.ssrn.com/abstract=1210942> (accessed 2025-02-19).
- (8) Xiao, Z.; Li, P.; Zhang, H.; Zhang, S.; Tan, X.; Ye, F.; Gu, J.; Zou, J.; Wang, D. A Comprehensive Review on Photo-Thermal Co-Catalytic Reduction of CO₂ to Value-Added Chemicals. *Fuel* **2024**, *362*, 130906. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.130906>.
- (9) Li, D.; Wu, J.; Liu, T.; Liu, J.; Yan, Z.; Zhen, L.; Feng, Y. Tuning the Pore Structure of Porous Tin Foam Electrodes for Enhanced Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Formate. *Chem. Eng. J.* **2019**, *375*, 122024. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122024>.
- (10) Proietto, F.; Rinicella, R.; Galia, A.; Ávila-Bolívar, B.; Montiel, V.; Solla-Gullón, J.; Scialdone, O. Cathodic Reduction of CO₂ to Formic Acid: Effect of the Nature of the Cathode for Pressurized Systems. *J. Environ. Chem. Eng.* **2023**, *11* (3), 109903. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.109903>.
- (11) Kumar, B.; Brian, J. P.; Atla, V.; Kumari, S.; Bertram, K. A.; White, R. T.; Spurgeon, J. M. New Trends in the Development of Heterogeneous Catalysts for Electrochemical CO₂ Reduction. *Catal. Today* **2016**, *270*, 19–30. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.02.006>.

- (12) Zhong, M.; Natesakhawat, S.; Baltrus, J. P.; Luebke, D.; Nulwala, H.; Matyjaszewski, K.; Kowalewski, T. Copolymer-Templated Nitrogen-Enriched Porous Nanocarbons for CO₂ Capture. *Chem. Commun.* **2012**, *48* (94), 11516. <https://doi.org/10.1039/c2cc36652e>.
- (13) Chen, H.; Sun, F.; Wang, J.; Li, W.; Qiao, W.; Ling, L.; Long, D. Nitrogen Doping Effects on the Physical and Chemical Properties of Mesoporous Carbons. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (16), 8318–8328. <https://doi.org/10.1021/jp4017773>.
- (14) Daiyan, R.; Tan, X.; Chen, R.; Saputera, W. H.; Tahini, H. A.; Lovell, E.; Ng, Y. H.; Smith, S. C.; Dai, L.; Lu, X.; Amal, R. Electroreduction of CO₂ to CO on a Mesoporous Carbon Catalyst with Progressively Removed Nitrogen Moieties. *ACS Energy Lett.* **2018**, *3* (9), 2292–2298. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.8b01409>.
- (15) Lin, T.; Chen, I.-W.; Liu, F.; Yang, C.; Bi, H.; Xu, F.; Huang, F. Nitrogen-Doped Mesoporous Carbon of Extraordinary Capacitance for Electrochemical Energy Storage. *Science* **2015**, *350* (6267), 1508–1513. <https://doi.org/10.1126/science.aab3798>.
- (16) Mai, Y.; Eisenberg, A. Self-Assembly of Block Copolymers. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (18), 5969. <https://doi.org/10.1039/c2cs35115c>.
- (17) Kopeć, M.; Lamson, M.; Yuan, R.; Tang, C.; Kruk, M.; Zhong, M.; Matyjaszewski, K.; Kowalewski, T. Polyacrylonitrile-Derived Nanostructured Carbon Materials. *Prog. Polym. Sci.* **2019**, *92*, 89–134. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2019.02.003>.
- (18) Sperling, L. H. *Introduction to Physical Polymer Science*, 1st ed.; Wiley, 2005. <https://doi.org/10.1002/0471757128>.
- (19) Zhong, M.; Tang, C.; Kim, E. K.; Kruk, M.; Celer, E. B.; Jaroniec, M.; Matyjaszewski, K.; Kowalewski, T. Preparation of Porous Nanocarbons with Tunable Morphology and Pore Size from Copolymer Templated Precursors. *Mater. Horiz.* **2013**, *1* (1), 121–124. <https://doi.org/10.1039/C3MH00084B>.
- (20) Kopeć, M.; Yuan, R.; Gottlieb, E.; Abreu, C. M. R.; Song, Y.; Wang, Z.; Coelho, J. F. J.; Matyjaszewski, K.; Kowalewski, T. Polyacrylonitrile-*b*-Poly(Butyl Acrylate) Block Copolymers as Precursors to Mesoporous Nitrogen-Doped Carbons: Synthesis and Nanostructure. *Macromolecules* **2017**, *50* (7), 2759–2767. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b02678>.
- (21) Chand, S. Review Carbon Fibers for Composites. *J. Mater. Sci.* **2000**, *35* (6), 1303–1313. <https://doi.org/10.1023/A:1004780301489>.

- (22) Bajaj, P.; Roopanwal, A. K. Thermal Stabilization of Acrylic Precursors for the Production of Carbon Fibers: An Overview. *J. Macromol. Sci. Part C Polym. Rev.* **1997**, *37* (1), 97–147. <https://doi.org/10.1080/15321799708014734>.
- (23) Hu, Y.-H.; Chen, C.-Y.; Wang, C.-C. Thermal Degradation Kinetics of Poly(n-Butyl Acrylate) Initiated by Lactams and Thiols. *Polym. Degrad. Stab.* **2004**, *84* (3), 505–514. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.01.009>.
- (24) Zhong, M.; Kim, E. K.; McGann, J. P.; Chun, S.-E.; Whitacre, J. F.; Jaroniec, M.; Matyjaszewski, K.; Kowalewski, T. Electrochemically Active Nitrogen-Enriched Nanocarbons with Well-Defined Morphology Synthesized by Pyrolysis of Self-Assembled Block Copolymer. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (36), 14846–14857. <https://doi.org/10.1021/ja304352n>.
- (25) Koltzenburg, S.; Maskos, M.; Nuyken, O.; Matyjaszewski, K.; Mülhaupt, R. *Polymer Chemistry*, 2. 2nd ed. 2023.; Pask, S. D., Translator; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2023. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-64929-9>.
- (26) Lorandi, F.; Fantin, M.; Matyjaszewski, K. Atom Transfer Radical Polymerization: A Mechanistic Perspective. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144* (34), 15413–15430. <https://doi.org/10.1021/jacs.2c05364>.
- (27) Matyjaszewski, K. Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP): Current Status and Future Perspectives. *Macromolecules* **2012**, *45* (10), 4015–4039. <https://doi.org/10.1021/ma3001719>.
- (28) Xue, Y.; Guo, Y.; Cui, H.; Zhou, Z. Catalyst Design for Electrochemical Reduction of CO₂ to Multicarbon Products. *Small Methods* **2021**, *5* (10), 2100736. <https://doi.org/10.1002/smtd.202100736>.
- (29) Proietto, F.; Patel, U.; Galia, A.; Scialdone, O. Electrochemical Conversion of CO₂ to Formic Acid Using a Sn Based Electrode: A Critical Review on the State-of-the-Art Technologies and Their Potential. *Electrochimica Acta* **2021**, *389*, 138753. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138753>.
- (30) Jouny, M.; Luc, W.; Jiao, F. General Techno-Economic Analysis of CO₂ Electrolysis Systems. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2018**, *57* (6), 2165–2177. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b03514>.
- (31) Li, P.; Yang, F.; Li, J.; Zhu, Q.; Xu, J. W.; Loh, X. J.; Huang, K.-W.; Hu, W.; Lu, J. Nanoscale Engineering of P-Block Metal-Based Catalysts Toward Industrial-Scale Electrochemical Reduction of CO₂. *Adv. Energy Mater.* **2023**, *13* (34), 2301597. <https://doi.org/10.1002/aenm.202301597>.

- (32) Long, C.; Li, X.; Guo, J.; Shi, Y.; Liu, S.; Tang, Z. Electrochemical Reduction of CO₂ over Heterogeneous Catalysts in Aqueous Solution: Recent Progress and Perspectives. *Small Methods* **2019**, *3* (3), 1800369. <https://doi.org/10.1002/smt.201800369>.
- (33) Bagger, A.; Ju, W.; Varela, A. S.; Strasser, P.; Rossmeisl, J. Electrochemical CO₂ Reduction: A Classification Problem. *ChemPhysChem* **2017**, *18* (22), 3266–3273. <https://doi.org/10.1002/cphc.201700736>.
- (34) Hori, Y. Electrochemical CO₂ Reduction on Metal Electrodes. In *Modern Aspects of Electrochemistry*; Vayenas, C. G., White, R. E., Gamboa-Aldeco, M. E., Eds.; Springer: New York, NY, 2008; pp 89–189. https://doi.org/10.1007/978-0-387-49489-0_3.
- (35) Deegan, R. D.; Bakajin, O.; Dupont, T. F.; Huber, G.; Nagel, S. R.; Witten, T. A. Capillary Flow as the Cause of Ring Stains from Dried Liquid Drops. *Nature* **1997**, *389* (6653), 827–829. <https://doi.org/10.1038/39827>.
- (36) Kaliyaraj Selva Kumar, A.; Zhang, Y.; Li, D.; Compton, R. G. A Mini-Review: How Reliable Is the Drop Casting Technique? *Electrochem. Commun.* **2020**, *121*, 106867. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2020.106867>.

2. Strumenti e metodi sperimentali

2.1. Reagenti

2.1.1. Reagenti solidi

- Na_2SO_4 , solfato di sodio anidro (Carlo Erba)
- NaH_2PO_4 , sodio ortofosfato monobasico (Sigma-Aldrich)
- $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, cloruro di stagno (II) diidrato (Thermoscientific, 98%)
- Cu (filo) (Alfa-Aesar, 99.9%)
- Carbone mesoporoso Vulcan XC-72 (FuelCellStore)
- TPMA, Tris(2-piridilmetil)ammina (Sigma-Aldrich, 98%)
- CuBr_2 , bromuro di rame (II) (Aldrich, 99.999%)
- AIBN, 2,2'-Azobis(2-metilpropionitrile) (Sigma-Aldrich, 98%)
- NaBH_4 , sodio boroidruro (Aldrich, 99%)
- PVP K30, polivinilpirrolidone (Sigma-Aldrich)

2.1.2. Reagenti liquidi

- Acqua: ove non specificato, si intende acqua MilliQ
- 2-BPN, 2-Bromopropionitrile (Sigma-Aldrich, 97%)
- DMF, *N,N'*-dimetilformammide (Sigma-Aldrich, 99,8%)
- Metanolo (Carlo Erba, HPLC Plus)
- Acido cloridrico (Sigma-Aldrich, $\geq 37\%$)
- Acido formico (Thermoscientific, 99%)
- AN, Acrilonitrile (Sigma-Aldrich, $>99\%$)
- BA, *n*-Butilacrilato (Sigma-Aldrich, $>99\%$)
- DMSO, Dimetilsolfossido (Sigma-Aldrich, $\geq 99,5\%$)
- H_3PO_4 , acido ortofosforico (VWR Chemicals, 85%)
- Acetonitrile (Sigma-Aldrich, 99,8%)
- d^6 -DMSO, Dimetilsolfossido deuterato (Sigma-Aldrich)

2.2. Analisi dei polimeri

2.2.1. NMR (Nuclear Magnetic Resonance)

Le analisi $^1\text{H-NMR}$ sono eseguite attraverso uno spettrometro Bruker 400 Avance III HD, operante alla frequenza di 400 MHz. Lo spettrometro è interfacciato al software Topspin 3.5.

Il solvente deuterato utilizzato per le analisi è il $\text{d}^6\text{-DMSO}$.

2.2.2. GPC (Gel Permeation Chromatography)

È implementato un cromatografo Agilent Infinity 1260 (Agilent Infinity 1260) provvisto di due colonne Agilent PLgel 5 μm MIXED-C 300 \times 7.5 mm connesse in serie e termostatate a 60 °C.

La fase stazionaria è costituita da beads di polistirene cross-linkato con divinilbenzene. La fase mobile è una soluzione 10 mM di LiBr in DMF. Il flusso di lavoro è 1.0 mL/min. Il rivelatore è di tipo RID (Refractive Index Detector) e opera a 50 °C.

La calibrazione della colonna è stata eseguita attraverso l'utilizzo di 12 campioni standard di polimetilmetacrilato (PMMA) lineare, forniti da Agilent EasiVial, con masse molari medie (\overline{M}_n) comprese tra 540 e 2,210,000 g/mol. L'interpolazione dei dati è effettuata tramite una curva polinomiale di terzo grado.

Prima di essere sottoposti ad analisi, le aliquote di campioni polimerici sono diluite in DMF fino ad una concentrazione teorica di 1-2 mg/mL e filtrati attraverso uno strato di allumina neutra.

I cromatogrammi sono processati tramite il software integrato per ricavare stime relative delle masse molari mediate secondo numero (\overline{M}_n) o massa (\overline{M}_w) dei campioni polimerici.

La stima delle masse molari tramite GPC si fonda sull'assunto che il raggio idrodinamico dell'analita scali con la massa nello stesso modo di come avviene negli standard. Data la difficoltà nel verificare tale condizione, si preferisce utilizzare la spettrometria $^1\text{H-NMR}$ per valutare le masse molari medie, traendo dai cromatogrammi informazioni limitate alla distribuzione delle masse nei campioni (indice di polidispersità, *PDI*).

2.3. Analisi dei solidi

2.3.1. TGA (Thermogravimetric Analysis)

Lo strumento utilizzato è un modello SDT 650 di TA Instruments.

2.3.2. Analisi elementare

Le misure sono state effettuate con un modello varioMICRO CHNS Elementar v 4.0.10 di Analysensysteme GmbH, equipaggiato con Ultra Analytical Balance di Sartorius Cubis (MSA 6.6S-000-DM).

2.3.3. Fisisorbimento di azoto

Lo strumento utilizzato è un modello Asap 2020 di Micromeritics, interfacciato al software ASAP 2020 Plus.

Il campione è riposto in apposite ampole di vetro, pesandone una massa di 100-150 mg. Il programma di degassaggio, che precede le misure, dura circa 22 ore e prevede di portare il campione ad una pressione di 1.3 Pa ad una velocità di 0.67 kPa/s, dopo 10 minuti a pressione costante, si applica una rampa di temperatura con gradiente di 10 K/min fino a 572 K, con tale temperatura mantenuta per 20 ore. Dopo che il campione si è raffreddato, l'ampolla viene ri-pessurizzata.

Durante le misure, il campione è termostato alla temperatura di ebollizione dell'azoto liquido (77.3 K) e sottoposto ad adsorbimento di azoto. Il tempo di misura è di circa 24 ore.

L'elaborazione dei dati è effettuata via software ASAP Plus secondo i riferimenti di letteratura¹⁻³.

2.3.4. Stime di superficie specifica

La superficie specifica di Brunauer-Emmett-Teller (S_{BET}) è stata determinata tramite l'isoterma di adsorbimento di azoto a 77 K. Il modello BET è applicato a partire da un sottoinsieme dei punti sperimentali appartenenti al ramo di adsorbimento dell'isoterma in un range di pressioni relative (p/p° , p° è la tensione di vapore del gas di misura alla temperatura di lavoro) comprese tra 0.05 e 0.2 (Figura 2.1a). L'equazione BET^{4,5} che linearizza i punti sperimentali (Figura 2.1b), è espressa come:

$$\frac{1}{Q(p^\circ/p - 1)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C - 1}{n_m C} (p/p^\circ) \quad (2.1)$$

dove Q è la quantità di gas adsorbito, n_m è il principale parametro di interesse analitico e rappresenta il numero di molecole di adsorbato sufficiente a coprire interamente la superficie del sorbente in forma di monostrato e C è un parametro legato all'energia di adsorbimento del monostrato.

La determinazione di S_{BET} è infine possibile grazie alla seguente relazione:

$$S_{BET} = \frac{n_m \cdot L \cdot \sigma_m}{m} \quad (2.2)$$

con L costante di Avogadro, m massa del sorbente e σ_m superficie effettiva occupata da una molecola di sorbato.

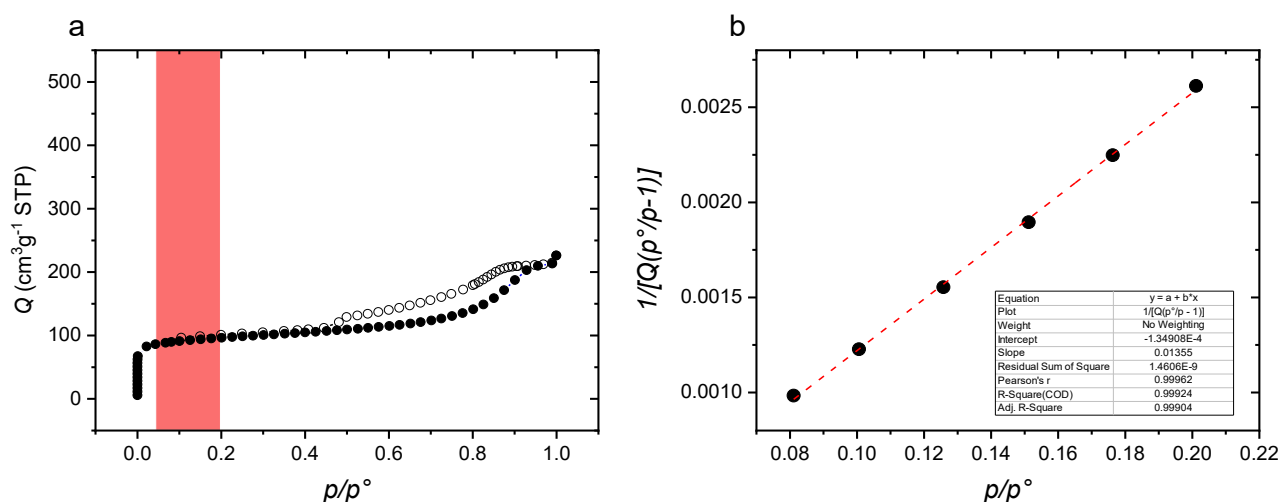


Figura 2.1. a) Esempio di isoterma di adsorbimento di un carbone mesoporoso dopato azoto (NMPC) prodotto in laboratorio. I punti del ramo di adsorbimento (cerchi pieni) nell'area evidenziata in rosso sono utilizzati per il fitting del modello BET. b) Retta risultante dal fitting BET.

2.3.5. Stime di distribuzione dimensionale dei mesopori

La distribuzione dei pori è ottenuta dal metodo Barrett-Joyner-Halenda (BJH) applicato al ramo di desorbimento, con *thickness curve* impostata come 'Broekhoff-De Boer' e *BJH correction* come 'standard'.

2.3.6. XRD (X-Rays Diffraction)

Le misure di diffrazione a raggi X sono eseguite su un diffrattometro D8 Advance di Bruker. La geometria operativa è la Bragg-Brentano. Il voltaggio è impostato a 40 kV, la corrente a 40 mA e la modalità di scansione è 'Continuous PSD Fast'. La radiazione utilizzata è la linea $K_{\alpha 1}$ del rame.

La correzione per la linea $K_{\alpha 2}$ del Cu e l'assegnazione delle fasi cristalline tramite funzione *search&match* sono stati effettuati tramite software QualX2⁶. Il database implementato è il 'Pow_Cod inorganic sqlite3 database'.

Per lo studio delle dimensioni dei cristalliti (τ) si utilizza l'equazione di Scherrer, definita come:

$$\tau = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (2.3)$$

dove K è un fattore di forma, assunto pari a 0.9 per cristalli sferici, λ è la lunghezza d'onda della sorgente di raggi X, che nel caso della linea $K_{\alpha 1}$ del rame è pari a $\lambda_{\alpha 1} = 0.154056$ nm, β è la larghezza a metà altezza del riflesso considerato e $\cos\theta$ è il coseno dell'angolo a cui cade.

Per stimare il fattore β , si esegue un fitting con curva lorentziana sul riflesso di interesse, come riportato in figura 8.

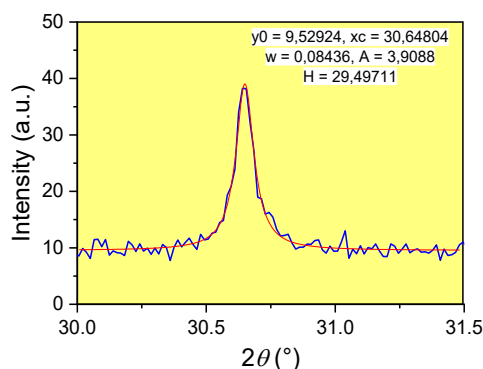


Figura 2.2. Esempio di fitting con curva lorentziana su un segnale di diffrazione eseguito con la funzione QuickFit del software Origin. Tra i parametri di fitting, 'w' restituisce la larghezza a metà altezza della curva.

2.3.7. SEM (Scanning Electronic Microscopy)

Le immagini SEM sono state ottenute tramite un microscopio Zeiss Sigma HD, equipaggiato con una sorgente di tipo Schottky FEG, un rivelatore per elettroni di tipo backscattered e due rivelatori per elettroni secondari (InLens ed Everhart-Thornley).

2.4. Analisi elettrochimiche

2.4.1. Potenziostrati

A seconda della disponibilità, sono stati utilizzati alternativamente tre differenti potenziostati: (i) Autolab PGSTAT204 potenziostato/galvanostato (Eco-Chemie, Utrecht, Netherlands), interfacciato ad un computer con software Nova 2.1; (ii) Autolab PGSTAT30 (Eco-Chemie, Utrecht, Netherlands) con modulo per le analisi di impedenza, interfacciato ad un computer con software GPES; (iii) Potenziostrato/galvanostato Princeton Applied Research 173 equipaggiato con un coulombometro digitale.

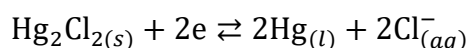
2.4.2. Elettrodi

2.4.2.1. Elettrodi di riferimento (RE)

Per tutti gli esperimenti elettrochimici sono stati utilizzati come riferimento elettrodi al calomelano saturo (SCE) con uguali caratteristiche chimiche, ma forme diverse e pertanto adattabili a differenti setup sperimentali.

L' elettrodo è composto da un filo di Pt posto in contatto elettrico con una pasta ottenuta amalgamando Hg_2Cl_2 e $\text{Hg}(l)$, il tutto immerso in una soluzione satura di KCl.

La semireazione alla base dell'SCE è la seguente:



Il potenziale di equilibrio di questa semireazione è esprimibile con il potenziale standard della coppia Hg^+/Hg e l'attività dello ione Cl^- , tenendo conto dell'equilibrio di dissoluzione del sale Hg_2Cl_2 :

$$E_{SCE} = E_{\text{Hg}^+/\text{Hg}}^\ominus + \frac{RT}{2F} \ln K_{s,\text{Hg}_2\text{Cl}_2} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

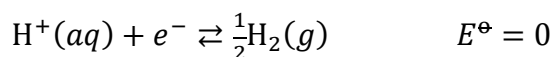
dove $E_{\text{Hg}^+/\text{Hg}}^\ominus$ è il potenziale standard di riduzione di Hg^+ , $K_{s,\text{Hg}_2\text{Cl}_2}$ è la costante termodinamica di solubilità del sale Hg_2Cl_2 e a_{Cl^-} l'attività di ioni cloruro in soluzione. Dal momento che il sistema è saturo di ioni Cl^- , la cui concentrazione è dunque fissata, il potenziale dell'elettrodo assume un valore costante. In particolare, ad una temperatura di 25 °C e ad una pressione di 1 atm, il potenziale del riferimento SCE⁷ vs elettrodo standard ad idrogeno (SHE) vale +0.2412 V.

La coincidenza dei potenziali dei due elettrodi di riferimento è stata verificata per confronto con un elettrodo RHE.

L'elettrodo di riferimento reversibile all'idrogeno (RHE)⁸ è una variante dell'elettrodo standard a idrogeno (SHE). La differenza sostanziale tra i due sta nel pH della soluzione elettrolitica contenuta nell'elettrodo ed in come questo incide sul potenziale misurato.

Entrambi gli elettrodi si sviluppano a partire da un filo di Pt platinato immerso in una soluzione acida, posta in equilibrio con una pressione di idrogeno pari ad 1 bar. Nel caso dell'SHE, l'acidità della soluzione è regolata così che l'attività dei protoni sia sempre unitaria, mentre nell'RHE il pH può essere variabile a seconda dell'ambiente con cui l'elettrodo entra in equilibrio.

Nell'ambito dei sistemi acquosi il potenziale dell'elettrodo standard a idrogeno è:



Mentre nel caso dell'RHE, approssimando come unitario il coefficiente di attività dei protoni (a_{H^+}), si definisce il potenziale di equilibrio:

$$E_{RHE} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\ominus + \frac{RT}{F} \ln[a_{\text{H}^+}] = -2.3 \frac{RT}{F} \text{pH}$$

Nel caso di SHE il potenziale è fissato ed uguale al potenziale standard convenzionale di 0 V. Il potenziale dell'RHE è invece libero di variare linearmente in funzione del pH come mostrato in figura 9.

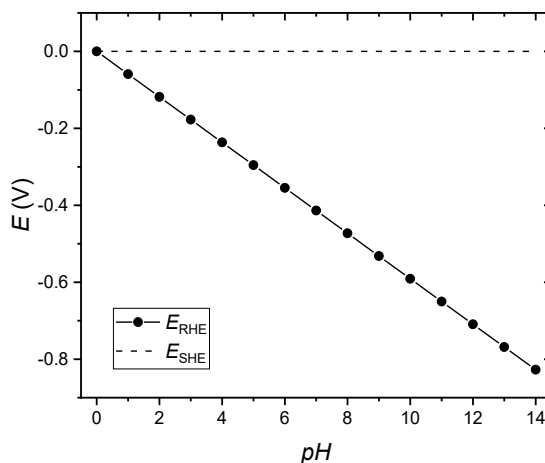


Figura 2.3. Andamento del potenziale dell'RHE e dell'SHE in funzione del pH. Andamento simulato secondo l'equazione di Nernst a 25 °C.

2.4.2.2. Controelettrodi (CE)

Nelle analisi voltammetriche è stato utilizzato un elettrodo a filo di Pt. Invece per le prove di elettrolisi, rendendosi necessaria una maggior superficie per supportare flussi di corrente più elevati, è stato utilizzato un elettrodo a retina di Pt.

2.4.2.3. Elettrodi lavoranti (WE)

Per analisi voltammetriche è stato utilizzato un elettrodo a disco in glassy carbon con diametro geometrico di 3 mm. La funzionalizzazione è effettuata tramite *drop-casting*.

Per le prove di elettrolisi, sono stati utilizzati supporti di carbon paper toray arricchito con PTFE funzionalizzati per *drop-casting*. La superficie geometrica nominale in questo caso è di 1 cm².

In entrambi i casi, la procedura di attivazione, effettuata dopo aver degassato il sistema, è la medesima e mira ad evitare la presenza di SnO durante le prove:

- Si effettuano serie da 5 cicli di voltammetrie cicliche alla velocità di scansione di 0.1 V/s in range via via crescenti ad incrementi di -0.1 V del potenziale di inversione fino a -1.6, partendo da un potenziale iniziale di -1.2 V.
- Si procede nella stessa maniera fino al potenziale di inversione di -1.9 V, ma riducendo a 3 il numero dei cicli di CV.
- Infine, si sottopone l'elettrodo ad una elettrolisi di 15 minuti al potenziale fisso di -1.6 V.

2.5. Analisi di voltammetria ciclica

La voltammetria ciclica è una tecnica elettrochimica transiente che permette di analizzare i processi redox che avvengono nell'interfase tra WE e soluzione in quiete. Nelle prove voltammetriche, si applica una scansione di potenziale al WE (rispetto al RE, con cui chiude un circuito potenziostatico), con una velocità di scansione (ν) regolabile, registrando la corrente che passa attraverso il circuito amperometrico (che ha per estremi WE e CE) in funzione del potenziale. La tecnica può essere declinata come voltammetria lineare (LSV) o voltammetria ciclica (CV). Nel primo caso il potenziale è variato linearmente nel tempo da un potenziale iniziale ad uno finale diverso da quello di partenza. Nel caso della CV, ad un'iniziale scansione lineare segue una scansione analoga ma di segno opposto, per cui potenziale iniziale e finale coincidono ed il punto in cui si imposta il cambio della direzione di scansione è detto potenziale di inversione.

I segnali di corrente tengono in ogni punto conto della somma di due contributi, quali corrente faradica (i_f) e corrente capacitiva (i_c):

$$i = i_f + i_c \quad (2.4)$$

La corrente faradica⁹ si genera per via della reazione redox all'interfaccia WE/soluzione. Ha un andamento complesso che dipende da fattori sia termodinamici che cinetici legati alla reazione elettrodica, quali, ad esempio, la concentrazione della specie elettroattiva, il suo coefficiente di diffusione, il potenziale applicato in relazione al potenziale standard della coppia e la costante cinetica di trasferimento elettronico eterogeneo. L'analisi delle correnti faradiche delle CV è stata utilizzata per determinare la finestra di potenziale di stabilità dei materiali elettrodici costituenti il WE e per verificarne l'effetto elettrocatalitico verso la CO₂RR tramite confronto tra i segnali in ambiente saturato prima con gas inerte (argon) e poi con CO₂ (fig. Figura 2.4).

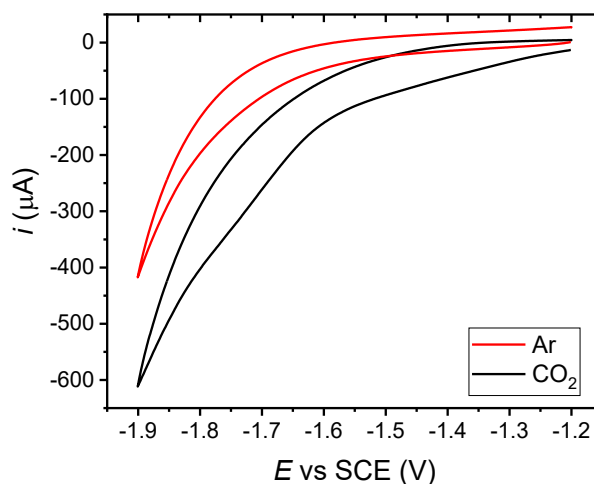


Figura 2.4. CV in $\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ 0.1 M su elettrodo di GC funzionalizzato con NMPC ed SnNPs 50:50 m/m, registrate a 0.1 V/s in ambiente degassato (linea rossa) e successivamente saturato con CO_2 (linea nera).

La corrente capacitiva^{8,10} origina dal caricamento del doppio strato elettrico che si genera all'interfaccia del WE quando questo viene polarizzato e si può esprimere con la seguente equazione:

$$i_c = vC_d \cdot (1 - \exp\{-\frac{t}{R_u C_d}\}) \quad (2.5)$$

dove C_d è la capacità differenziale del doppio strato, t è il tempo posta a 0 all'inizio della scansione ed R_u è la resistenza della soluzione elettrolitica che si frappone tra WE ed RE. C_d è un parametro che, a meno di caratteristiche del materiale di partenza, dipende linearmente dalla superficie elettricamente attiva dell'elettrodo. Assumendo che la risposta di tutti i materiali funzionali testati in questo elaborato sia la stessa, è possibile confrontarne le superfici attive a partire da stime di C_d .

Le misure di C_d sono ottenute tramite l'acquisizione di CV in un intervallo di 100 mV (fig. 11), uguale per tutti gli elettrodi, scansionato a diverse velocità. È essenziale che in tale intervallo siano totalmente assenti correnti faradiche. Per ogni scansione a velocità diversa, si registra la corrente del ramo catodico ad un potenziale fissato per tutti i materiali. Si specifica che il potenziale scelto deve trovarsi nel sottoinsieme di punti tali che $t \gg R_u C_d$, così che i_c non abbia dipendenza dal tempo (se si compensa la resistenza della soluzione, ciò avviene nell'ordine dei millisecondi). Infine, si interpolano linearmente i punti sperimentali in un piano i_c vs v e dalla pendenza della retta si ricava C_d .

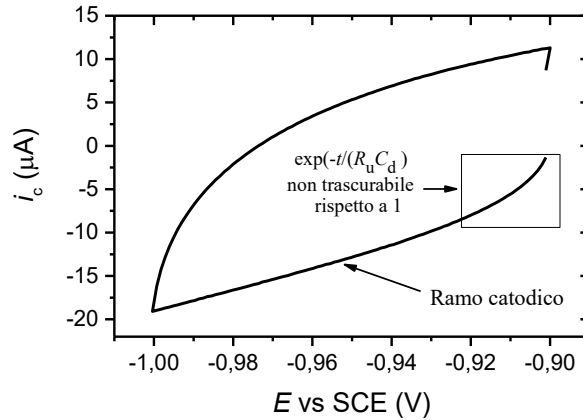


Figura 2.5. CV in $\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ 0.1 M su elettrodo di GC funzionalizzato con NMPC a $v = 0.1$ V/s. Esempio di CV acquisita per la determinazione della capacità del doppio strato dell'elettrodo.

2.5.1.1. Setup Sperimentale

Per le misure voltammetriche si utilizza una cella a cuore incamicciata a sei colli (fig. 12). La temperatura è termostata a 25°C . Come soluzione elettrolitica si utilizzano 25.0 mL di soluzione acquosa di Na_2SO_4 0.1 M. L'agitazione è prodotta all'occorrenza da un'ancoretta magnetica. La resistenza da compensare tra WE ed RE è stata misurata attraverso spettroscopia di impedenza (EIS) e ritenuta circa costante per tutti gli esperimenti in cui la configurazione degli elettrodi nella cella e la composizione della soluzione elettrolitica è mantenuta. Ogni collo è sigillato in modo da evitare l'ingresso di aria dall'esterno e l'ingresso ed uscita dei gas nella cella è regolato tramite coppia di aghi di lunghezze diverse. L'ago lungo può essere immerso in soluzione e fa da ingresso per gorgogliare Ar o CO_2 , mentre l'ago corto funge da uscita.

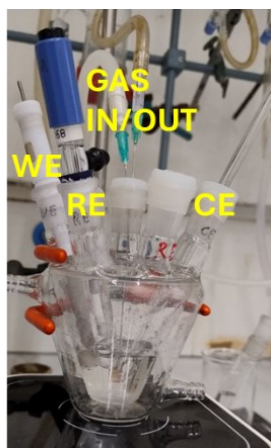


Figura 2.6. Fotografia del setup sperimentale per le analisi voltammetriche.

2.5.2. Prove di elettrolisi

Le prove di elettrolisi sono una tipologia di esperimenti cronoamperometrici in cui il WE viene polarizzato con un potenziale fisso per un intervallo di tempo prolungato (decine di minuti, più spesso ore). Durante l'esperimento, la corrente che percorre il circuito amperometrico viene registrata continuamente in funzione del tempo.

Prima e dopo l'esperimento, vengono registrate CV. Per confronto, queste possono portare informazioni su eventuali modifiche strutturali occorse ai materiali elettrodici del WE.

Per ultima cosa, si campionano i liquidi della cella catodica, dove avviene la CO₂RR, per la successiva determinazione dell'acido formico e quantificazione dell'efficienza faradica del processo CO₂RR.

Tra i principali parametri ricavabili dalla analisi dei prodotti c'è l'efficienza faradica (*FE*), correlabile alla selettività del catalizzatore, e la densità di corrente specifica parziale per l'acido formico mediata nel tempo (*i_{s,FA}*), che è una misura della velocità della reazione di conversione catalitica di CO₂ a HCO₂H. *FE* è definita come la frazione di carica consumata nella produzione di acido formico in rapporto alla carica totale che attraversa l'interfaccia elettrodico. L'equazione che esprime *FE* è:

$$FE = \frac{2 \cdot n_{FA} \cdot F}{Q} \quad (2.6)$$

dove *n_{FA}* è il numero di moli di acido formico prodotte durante l'elettrolisi (noti volume di elettrolisi e concentrazione di acido formico finale, è ricavato come *n_{FA}* = *V* · *C_{FA}*), *F* è la costante di Faraday, uguale alla carica di una mole di elettroni, cioè 96485 C/mol, e *Q* è la carica totale registrata durante l'esperimento (integrale della curva sperimentale *i* vs *t*) espressa in coulomb. Il fattore 2 si deve alla bielectronicità della CO₂RR ad acido formico.

i_{s,FA} è definita dall'equazione:

$$i_{s,FA} = \frac{\bar{i} \cdot FE}{m_{Sn}} \quad (2.7)$$

dove \bar{i} è la corrente mediata nel tempo registrata durante l'intera durata dell'elettrolisi, ed *m_{Sn}* è la massa stimata di SnNPs sull'elettrodo.

2.5.2.1. Setup Sperimentale

Per le prove di elettrolisi si utilizza una cella ad H, dove comparto catodico (sede della riduzione) e comparto anodico (sede dell'ossidazione) sono separati da una membrana di nafion che permette lo scambio di ioni tra i due. La divisione tra semicelle reprime l'eventuale ossidazione all'anodo dei prodotti di elettroreduzione formati al catodo¹¹.

WE ed RE sono collocati nella semicella catodica (fig. Figura 2.7), mentre il CE in quella anodica. La semicella catodica è termostata a 24 °C. I canali per i gas sia in entrata che in uscita sono posizionati nella semicella catodica. Ciascun comparto è riempito con 30 mL di soluzione acquosa di Na₂SO₄ 0.1 M e entrambi sono agitati magneticamente durante l'elettrolisi.

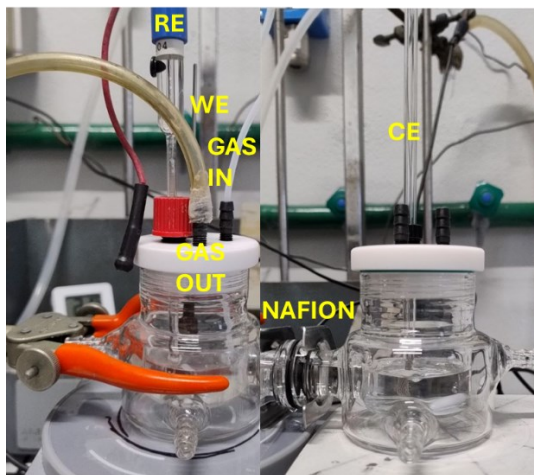


Figura 2.7. Fotografia del setup sperimentale per le prove di elettrolisi.

2.6. Analisi dei liquidi

2.6.1. HPLC (High Performance Liquid Chromatography)

Per l'analisi quantitativa dell'acido formico prodotto in ciascun esperimento di elettrolisi di CO₂, è stato utilizzato uno strumento HPLC (PU-2080, Jasco). La fase stazionaria è costituita da una colonna C18 (Phenomenex, SynergiTM 4µm Hydro-RP 80 Å, LC Column 250 × 4.6 mm).

Il trasporto della fase mobile avviene tramite due canali:

- Canale A: soluzione acquosa di tampone fosfato H₃PO₄/NaH₂PO₄ 50 mM (pH = 2.5), necessario a protonare gli anioni formiato ($pK_a(\text{HCOOH}) = 3.75$)¹² presenti nei prodotti.
- Canale B: acetonitrile.

Il programma di eluizione è strutturato nel seguente modo:

- Da minuto 0 a minuto 2: composizione costante A:B 95:5 (V/V)
- Da minuto 2 a minuto 5: gradiente lineare fino a composizione A:B 50:50 (V/V)
- Da minuto 5 a minuto 6: composizione costante A:B 50:50 (V/V)
- Da minuto 6 a minuto 8: gradiente lineare fino a composizione A:B 95:5 (V/V)
- Da minuto 8 in poi: composizione costante A:B 95:5 (V/V)

Il flusso di fase mobile è di 0.7 mL/min. I campioni vengono iniettati in colonna tramite un iniettore manuale a 6 vie (Rheodyne modello 9725(i)). La rilevazione dei composti che fuoriescono dalla colonna è effettuata tramite un detector fotometrico UV-visibile (UV-2070/2075, Jasco), operante a 220 nm.

La retta di calibrazione esterna (fig. Figura 2.8b). è ottenuta analizzando standard a titolo noto di acido formico in acqua prodotti in laboratorio. Le concentrazioni utilizzate sono 1.5, 3.2, 8.0, 15.9 mM. Nella costruzione della retta, ogni livello di concentrazione è correlato al segnale per l'acido formico, che viene integrato e mediato aritmeticamente su tre acquisizioni. Ogni corsa dura 17 minuti per permettere la completa fuoriuscita di tutti gli analiti dalla colonna.

Le concentrazioni di acido formico negli analiti (C_{FA}) sono ricavate attraverso la retta di calibrazione con la seguente equazione:

$$C_{FA} = \frac{S_{FA} - a_{fit}}{b_{fit}} \quad (2.8)$$

dove S_{FA} è l'integrale del picco dell'acido formico nel campione, a_{fit} e b_{fit} sono rispettivamente il valore dell'intercetta e la pendenza della retta di calibrazione.

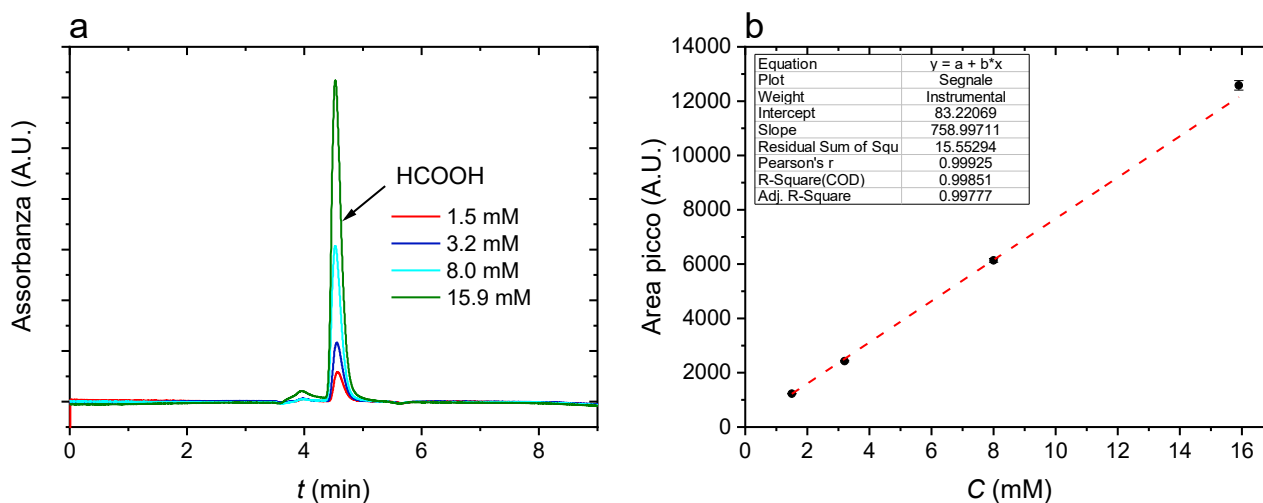


Figura 2.8. Sovrapposizione dei cromatogrammi associati agli standard a diverse concentrazioni (a) e retta di calibrazione esterna (b).

2.7. Riferimenti

- (1) Kopeć, M.; Yuan, R.; Gottlieb, E.; Abreu, C. M. R.; Song, Y.; Wang, Z.; Coelho, J. F. J.; Matyjaszewski, K.; Kowalewski, T. Polyacrylonitrile-*b*-Poly(Butyl Acrylate) Block Copolymers as Precursors to Mesoporous Nitrogen-Doped Carbons: Synthesis and Nanostructure. *Macromolecules* **2017**, *50* (7), 2759–2767. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b02678>.
- (2) Zhong, M.; Kim, E. K.; McGann, J. P.; Chun, S.-E.; Whitacre, J. F.; Jaroniec, M.; Matyjaszewski, K.; Kowalewski, T. Electrochemically Active Nitrogen-Enriched Nanocarbons with Well-Defined Morphology Synthesized by Pyrolysis of Self-Assembled Block Copolymer. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (36), 14846–14857. <https://doi.org/10.1021/ja304352n>.
- (3) Torres, R. M.; Sun, M.; Yuan, R.; Abdelrahman, M.; Guo, Z.; Kowalewski, T.; Matyjaszewski, K.; LeDuc, P. R.; Litster, S. Fe-Doped Copolymer-Templated Nitrogen-Rich Carbon as a PGM-Free Fuel Cell Catalyst. **2021**.
- (4) Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87* (9–10), 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
- (5) Sotomayor, F. J.; Cychosz, K. A.; Thommes, M. Characterization of Micro/Mesoporous Materials by Physisorption: Concepts and Case Studies.
- (6) Altomare, A.; Corriero, N.; Cuocci, C.; Falcicchio, A.; Moliterni, A.; Rizzi, R. *QUALX2.0*: A Qualitative Phase Analysis Software Using the Freely Available Database POW_COD. *J. Appl. Crystallogr.* **2015**, *48* (2), 598–603. <https://doi.org/10.1107/S1600576715002319>.
- (7) *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 97th ed.; Haynes, W. M., Ed.; CRC Press: Boca Raton, 2016. <https://doi.org/10.1201/9781315380476>.
- (8) Jerkiewicz, G. Standard and Reversible Hydrogen Electrodes: Theory, Design, Operation, and Applications. *ACS Catal.* **2020**, *10* (15), 8409–8417. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c02046>.
- (9) Bard, A. J.; Faulkner, L. R.; White, H. S. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*; John Wiley & Sons, 2022.
- (10) Connor, P.; Schuch, J.; Kaiser, B.; Jaegermann, W. The Determination of Electrochemical Active Surface Area and Specific Capacity Revisited for the System MnO_x as an Oxygen Evolution Catalyst. *Z. Für Phys. Chem.* **2020**, *234* (5), 979–994. <https://doi.org/10.1515/zpch-2019-1514>.
- (11) Scialdone, O.; Galia, A.; Nero, G. L.; Proietto, F.; Sabatino, S.; Schiavo, B. Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Formic Acid at a Tin Cathode in Divided and Undivided Cells:

Effect of Carbon Dioxide Pressure and Other Operating Parameters. *Electrochimica Acta* **2016**, *199*, 332–341. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.02.079>.

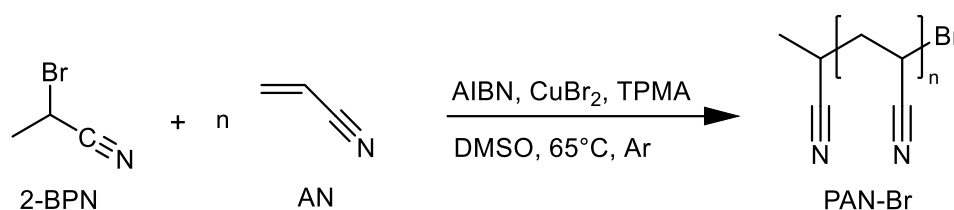
- (12) Organic Solvents, Third Edition (Techniques of Chemistry, Volume 2). *J. Pharm. Sci.* **1971**, *60* (7), 1112. <https://doi.org/10.1002/jps.2600600735>.

3. Preparazione e caratterizzazione dei materiali elettrodi

3.1. Copolimero a blocchi PAN-*b*-PBA

La procedura di sintesi è tratta dallo studio di Torres et al.¹

3.1.1. Sintesi PAN via ICAR-ATRP



Schema 3.1. Sintesi di PAN-Br a partire dal monomero AN e l'iniziatore 2-BPN per via ICAR-ATRP.

In un reattore sigillato (Figura 3.1), si miscelano 30 mL di DMSO e 3 mL di DMF, dopodiché si aggiungono 9 mg di CuBr₂ (0.04 mmol), 36 mg di TPMA (0.12 mmol), 90 µL di 2-BPN (10 mmol), 17 mg di AIBN (0.1 mmol) e 27 mL di AN (407 mmol). Tale sistema viene posto sotto agitazione magnetica e sottoposto a gorgogliamento di argon all'interno della fase liquida per circa 70 minuti al fine di allontanare l'ossigeno. È essenziale che in questo primo passaggio il sistema sia a temperatura ambiente. Si evita in questo modo che AIBN omolizzi², iniziando la polimerizzazione radicalica libera di AN.

Una volta degassato, il sistema è immerso in un bagno termostatico a 65 °C. Questo momento segna l'inizio della reazione di polimerizzazione radicalica per trasferimento di atomo. Per ottenere un grado di polimerizzazione di circa 110 unità, la reazione viene spenta dopo 4.5 ore aprendo il reattore all'ossigeno ed il polimero ottenuto viene fatto precipitare versando le acque madri in 250 mL di una soluzione 4:1 MeOH/H₂O (V/V). Per filtrazione, si ottiene un solido bianco perlaceo con tenui sfumature verdi, indicanti la presenza di CuBr₂. Il prodotto grezzo viene purificato due volte per dissoluzione in DMF e successiva riprecipitazione in MeOH/H₂O. Prodotto purificato è seccato sottovuoto a temperatura ambiente.



Figura 3.1. Setup per la sintesi del macroiniziatore PAN-Br.

3.1.1.1. Cinetica di polimerizzazione

Il grado di conversione (χ_p) è un parametro che quantifica la percentuale di monomeri consumati.

Nota la concentrazione di partenza, è definito come da equazione:

$$\chi_p(\%) = \frac{[M]_0 - [M]}{[M]_0} \cdot 100 \quad (3.1)$$

dove $[M]_0$ è la concentrazione iniziale di monomero nel sistema ed $[M]$ è la concentrazione di monomero libero nel momento del campionamento. Si può notare che la differenza $[M]_0 - [M]$ corrisponde alla concentrazione di monomeri incorporati in catene polimeriche.

Integrando segnali dello spettro $^1\text{H-NMR}$ (fig. Figura 3.2a) associati a protoni del monomero libero e dell'unità ripetitiva polimerica e rapportandoli al numero di protoni che li generano, si determinano quantità proporzionali alla concentrazione di questi. È pertanto possibile impostare un'equazione per χ_p nella forma:

$$\chi_p(\%) = \frac{S_2/2}{S_2/2 + S_6/3} \cdot 100 \quad (3.2)$$

dove S_2 è l'integrale della banda collocata a circa 2 ppm, associata ai due protoni metilenici del carbonio in β al gruppo nitrile nell'unità ripetitiva del PAN, ed S_6 è quello del cluster di picchi attorno ai 6 ppm, associati ai tre protoni del monomero AN³.

Per verificare la natura di polimerizzazione radicalica controllata, è stato eseguito un fitting lineare sui punti sperimentali parametrati come $-\ln(\chi_p - 1)$ contro il tempo di campionamento (fig. Figura 3.2b). Si conferma che il decorso della polimerizzazione segue la cinetica attesa per l'ATRP e si riporta che, nelle condizioni sperimentali implementate, la costante di polimerizzazione, k_p' , è $k_p' = 0.00269 \text{ s}^{-1}$.

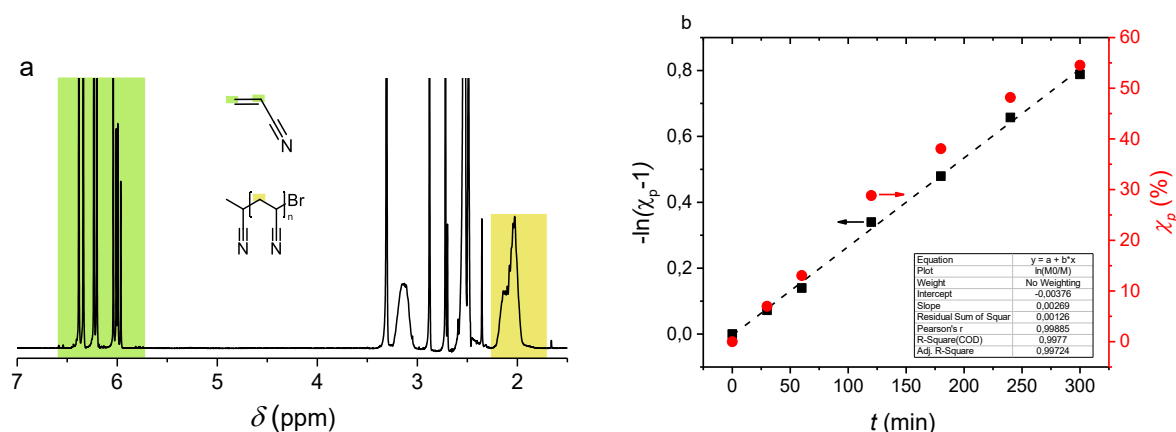


Figura 3.2. a): Un esempio di spettro ¹H-NMR acquisito durante uno studio cinetico sulla sintesi di PAN-Br. I segnali evidenziati sono diagnostici della concentrazione di monomero AN in forma libera (verde) e legata (giallo). b): analisi cinetica della polimerizzazione secondo una legge cinetica del primo ordine.

3.1.1.2. Caratterizzazione del polimero

I parametri determinati a partire dallo spettro ¹H-NMR del PAN-Br purificato (fig. Figura 3.3) sono il grado di polimerizzazione medio numerico (\overline{DP}_n), la massa molare media numerica (\overline{M}_n), il grado di funzionalizzazione (DOF) e la percentuale molare di DMF adsorbita sul polimero. Le assegnazioni sono tratte dal lavoro di Lamson et al.⁴

\overline{DP}_n rappresenta il numero di unità ripetitive di monomero AN incorporate in ogni catena polimerica della popolazione campione ed è ottenuto mediante l'equazione:

$$\overline{DP}_n = \frac{S_{2.1}/2}{S_{1.3}/3} \quad (3.3)$$

dove $S_{2.1}$ è l'integrale della banda che cade a 2.1 ppm, associata ai due protoni metilenici in β al gruppo nitrile dell'unità ripetitiva, ed $S_{1.3}$ è quello del segnale che cade a 1.3 ppm, associato ai tre protoni appartenenti al gruppo terminale reminiscente dell'iniziatore 2-BPN.

Noto il \overline{DP}_n , è possibile calcolare la massa molecolare media delle catene polimeriche secondo l'equazione:

$$\overline{M}_n = \overline{DP}_n \cdot MM_{AN} + MM_{2-BPN} \quad (3.4)$$

dove MM_{AN} e MM_{2-BPN} sono rispettivamente la massa molare del monomero AN e dell'iniziatore 2-BPN.

Il parametro DOF restituisce la frazione numerica di catene di PAN che mantengono il bromo terminale, elemento essenziale affinché si comportino come macroiniziatori una volta in contatto con un catalizzato ATRP. La stima del DOF è ottenuta come:

$$DOF = \frac{S_{5.2}}{S_{1.3}/3} \quad (3.5)$$

dove $S_{5.2}$ è l'integrale del cluster di picchi a basse intensità collocato attorno ai 5.2 ppm (fig. 17). Data la particolarmente bassa intensità del segnale diagnostico, è necessario che il rapporto segnale/rumore dello spettro sia incrementato attraverso alti numeri di scansione (*e.g.* 200).

Conoscere la quantità di DMF adsorbita sul macroiniziatore è fondamentale per garantire riproducibilità nel successivo step di copolimerizzazione (si ricorda che la velocità di polimerizzazione dipende linearmente da $[RX]_0$). A tale scopo si può implementare l'equazione seguente:

$$DMF(\% \text{ mol/mol}) = \frac{S_8}{S_{1.3}/3 + S_8} \quad (3.6)$$

in cui la frazione molare di DMF nel campione è uguale al rapporto tra il numero di moli di DMF, correlato all'integrale del picco del protone del carbonio ammidico⁵ collocato a circa 8 ppm, e il numero di moli totali di DMF e PAN-Br.

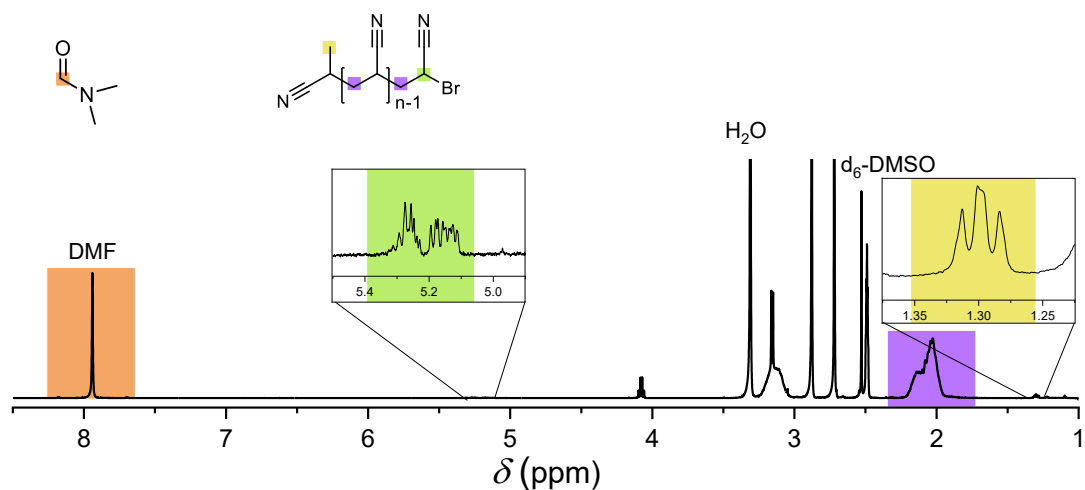


Figura 3.3. Esempio di spettro $^1\text{H-NMR}$ del PAN-Br purificato.

Un ulteriore indicatore del controllo sulla polimerizzazione radicalica è dato dall'indice di polidispersità (*PDI*), ricavabile tramite analisi GPC. Il *PDI* riscontrato per questa reazione è in genere inferiore a 1.2. Campioni di polimero PAN-Br analizzati durante la polimerizzazione e a fine reazione mostrano segnali cromatografici monomodali (un esempio è in Figura 3.4) indicando la simultanea crescita di tutte le catene come è previsto per una polimerizzazione radicalica controllata. Il *PDI* ottenuto per questa sintesi è pari a 1.07.

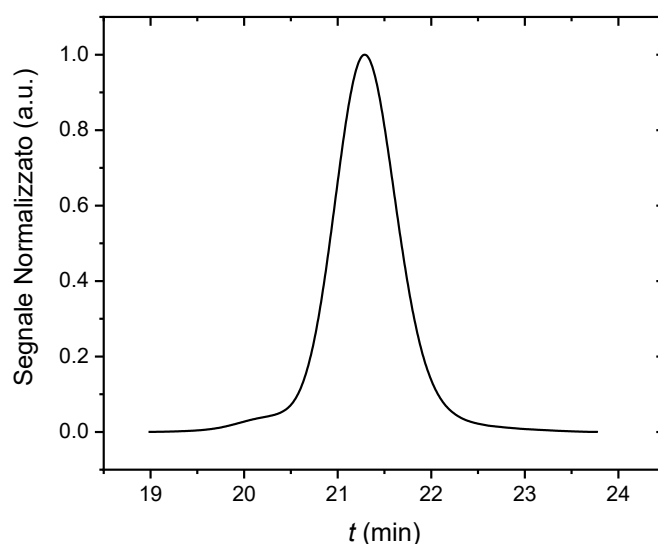
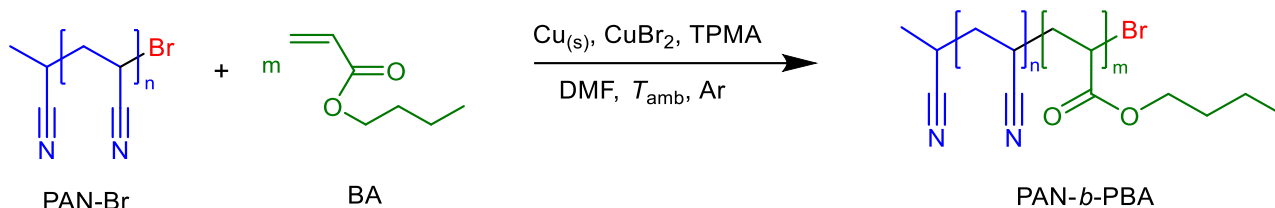


Figura 3.4. Cromatogramma da GPC del blocco di PAN-Br la cui cinetica di polimerizzazione è riportata in Figura 3.2.

3.1.2. Sintesi del blocco PBA via SARA-ATRP



Schema 3.2. Crescita di un blocco polimerico PBA su macroiniziatore PAN-Br per via SARA-ATRP.

Si sciolgono 5 g di macroiniziatore PAN-Br (ca. 0.9 mmol) in 50 mL di DMF sotto agitazione magnetica. Allo scopo di rispettare le concentrazioni indicate dal riferimento di letteratura, è bene tenere conto del volume di DMF adsorbito sul macroiniziatore.

In seguito, si aggiungono 1.5 mg di CuBr_2 (0.04 mmol), 5.8 mg di TPMA (0.12 mmol) e 19 mL di BA (132 mmol). Il monomero deve essere aggiunto goccia a goccia per evitarne la precipitazione. Si ottiene una fase liquida omogenea (Figura 3.1). Si chiude il reattore e si fa gorgogliare Ar all'interno della soluzione per 90 minuti per allontanare l'ossigeno. Dopodiché si inserisce in soluzione un filo di Cu metallico lungo 8 cm e di 1 mm di diametro, che in precedenza è stato attivato mediante immersione in una soluzione 1:1 HCl:MeOH (V/V) per un minuto e successivi risciacqui con acqua. L'aggiunta del Cu metallico determina l'inizio della polimerizzazione. La reazione viene condotta a temperatura ambiente e dopo 4.15 ore viene spenta aprendo il reattore all'aria. Il copolimero viene poi fatto precipitare in 250 mL di soluzione 2:3 $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ (V/V). Per filtrazione, si ottiene un solido color giallo chiaro.

Si eseguono due cicli di purificazione sciogliendo il copolimero grezzo in 50 mL di DMF e riprecipitandolo in 250 mL di soluzione 2:3 $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ (V/V). Ciò al fine di rimuovere il monomero BA non reagito. Il copolimero purificato è infine seccato in stufa alla temperatura di 60°C per alcune ore.

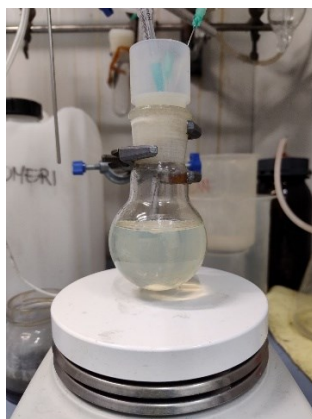


Figura 3.5. Setup per la sintesi del blocco di PBA.

3.1.2.1. Cinetica di polimerizzazione

La cinetica di polimerizzazione è anche in questo caso monitorata tramite analisi $^1\text{H-NMR}$ (Figura 3.6a). Assegnando il cluster di picchi tra 5.8 e 6.3 ppm (S_M) ai tre protoni vinilici del gruppo *n*-butile nel monomero BA ed il cluster di picchi tra 0.8 e 1.8 ppm (S_A) ai protoni metilici e metilenici presenti sulla catena laterale butilica del metacrilato. Il *chemical shift* di questi segnali non subisce variazioni a seguito della reazione di polimerizzazione; perciò, questi picchi possono essere usati come riferimento nel calcolo della conversione. È possibile definire il grado di conversione della reazione come:

$$\chi_p(\%) = \left(1 - \frac{[M]}{[M]_0}\right) \times 100 \quad (3.7)$$

Le concentrazioni di monomero possono essere esplicitate in funzione delle aree dei segnali H-NMR precedentemente descritti ottenendo la seguente equazione:

$$\frac{[M]}{[M]_0} = \frac{S_M^t}{S_M^{t=0}} = \left(\frac{S_M^t}{S_A + S_M^t}\right) \left(\frac{S_M^{t=0}}{S_A + S_M^{t=0}}\right)^{-1} \quad (3.8)$$

$$\chi_p(\%) = \frac{S_1/3}{S_1/3 + S_6/3} \cdot 100 \quad (3.9)$$

Questo metodo è conveniente perché non si basa sull'aggiunta di uno standard interno, ma normalizza il segnale del monomero (S_M) rispetto ad un segnale che resta invariato durante la polimerizzazione (S_A) e monitora la sua variazione nel tempo rispetto al dato iniziale raccolto al tempo zero.

L'andamento lineare del diagramma $-\ln(\chi_p - 1)$ contro il tempo (Figura 3.6b) è confermato anche in questo caso. Dalla regressione lineare dei dati di figura 6b si ottiene che, nelle condizioni sperimentali applicate, $k'_p = 0.001654 \text{ s}^{-1}$.

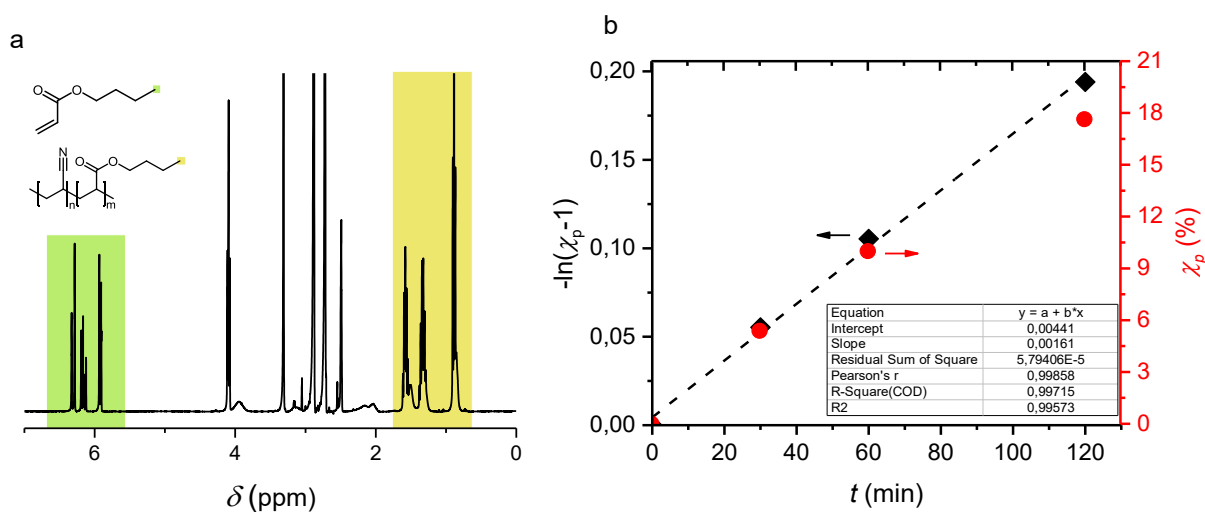


Figura 3.6. a): Un esempio di spettro ¹H-NMR acquisito durante uno studio cinetico sulla sintesi di PAN-*b*-PBA. I segnali evidenziati sono diagnostici della concentrazione di monomero BA in forma libera (verde) e legata (giallo). b): analisi cinetica della polimerizzazione secondo una legge cinetica del primo ordine.

3.1.2.2. Caratterizzazione del prodotto

Dallo spettro ¹H-NMR del prodotto purificato (figura 3.7) è possibile stimare il rapporto tra \overline{DP}_n del blocco di PBA ($\overline{DP}_{n,PBA}$) e del blocco di PAN ($\overline{DP}_{n,PAN}$) attraverso l'equazione:

$$\frac{\overline{DP}_{m,PBA}}{\overline{DP}_{n,PAN}} = \frac{S_4/2}{S_{3.3}} \quad (3.10)$$

dove S_4 è l'integrale del segnale che cade circa a 4 ppm, associato ai due protoni metilenici deschermati del gruppo *n*-butile dell'unità ripetitiva di PBA, mentre $S_{3.3}$ è l'integrale del segnale che cade a circa 3.3 ppm, associato al protone metinico in α al gruppo nitrile dell'unità ripetitiva di PAN. Riarrangiando l'equazione si ricava $\overline{DP}_{n,PBA}$, noto $\overline{DP}_{n,PAN}$. L'assegnazione dei picchi è basata sugli studi di Kopec et al.⁶

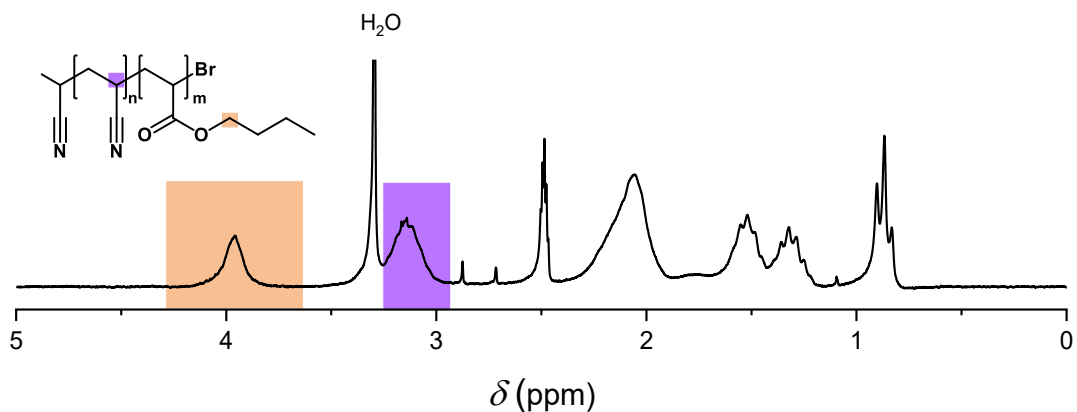


Figura 3.7. Esempio di spettro $^1\text{H-NMR}$ del PAN-*b*-PBA purificato.

Dall'analisi GPC del prodotto di reazione (Figura 3.8) è possibile controllare se la copolimerizzazione è avvenuta per confronto con il cromatogramma del macroiniziatore e ottenere il *PDI* del copolimero. Un andamento bimodale è diagnostico di un basso *DOF* del macroiniziatore, mentre lo shift del segnale a tempi di ritenzione più bassi è indicativo di un incremento in massa di quest'ultimo.

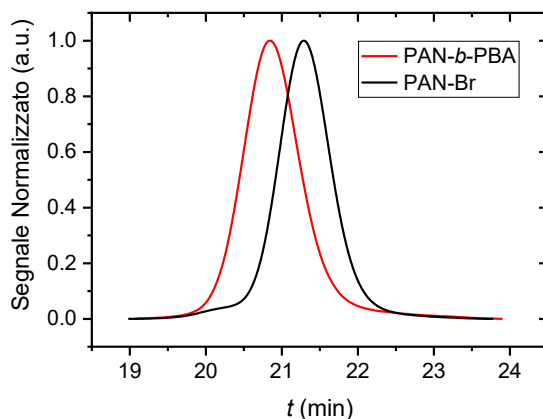


Figura 3.8. Confronto tra i cromatogrammi GPC del macroiniziatore PAN-Br e del copolimero PAN-*b*-PBA associato.

3.2. Pirolisi

Il trattamento termico applicato ai copolimeri a blocchi purificati è ripreso dal lavoro di Zhong et al.⁷ e prevede una sequenza di tre fasi (Figura 3.9a). Le operazioni sono eseguite in forno tubolare.

Nella prima fase, che è un'aggiunta rispetto al riferimento di letteratura, il copolimero viene riscaldato fino a raggiungere la temperatura di 80 °C. Tale temperatura è mantenuta per un'ora ed accoppiata ad un flusso di aria al fine di favorire il desorbimento di specie adsorbite.

Nella seconda fase, la temperatura raggiunge i 280 °C in flusso di aria e una parte della massa iniziale viene persa per via della parziale decomposizione del blocco di PAN. In questa fase di trattamento termico la morfologia del blocco *hard* viene stabilizzata.

Nell'ultima fase, la temperatura raggiunge i 700 °C in flusso di azoto ed avviene la carbonizzazione del copolimero. Una consistente percentuale della massa iniziale, corrispondente alla frazione del blocco PBA, viene volatilizzata per via della decomposizione termica del blocco stesso.

Il carbone così ottenuto viene successivamente macinato manualmente in mortaio di agata, ottenendo una granulometria quanto più fine possibile.

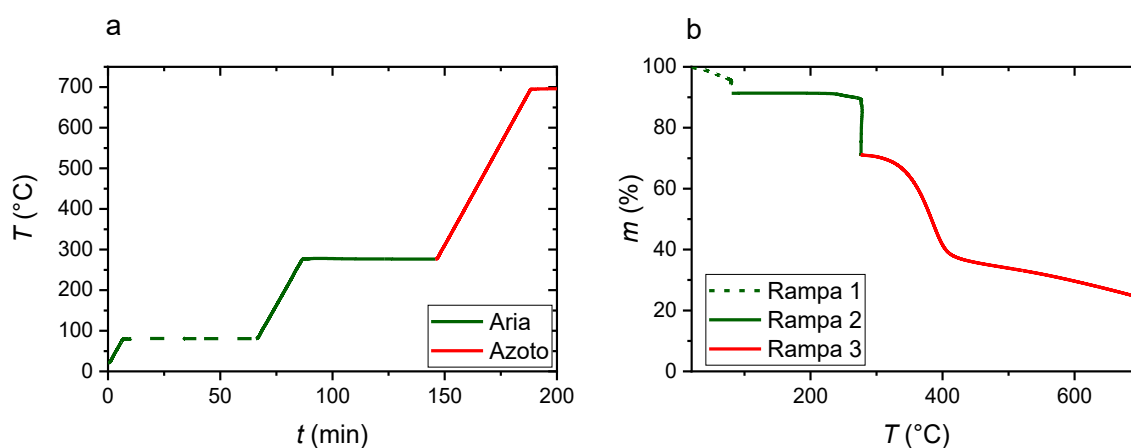


Figura 3.9. a) Programma di temperature implementato in fase di pirolisi. Ogni rampa ha una pendenza di $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. b) TGA sperimentale di un copolimero PAN-*b*-PBA.

3.2.1.1. Caratterizzazione dei carboni

Oltre al carbone commerciale Vulcan XC-72 sono stati studiati 3 carboni mesoporosi dopati azoto preparati durante il lavoro di tesi. Ogni carbone a disposizione è stato sottoposto in via preliminare ad una misura di superficie specifica per adsorbimento di azoto. In Figura 3.10 sono espresse le isoterme sperimentali di adsorbimento di azoto dei quattro carboni e le relative immagini SEM, mentre in tabella 3.1 sono riportate le specifiche calcolate dai dati sperimentali. La superficie specifica stimata tramite modello BET (S_{BET}) e la larghezza dei pori stimata da modello BJH sono dati estrapolati dalle isoterme di adsorbimento. Il contenuto di azoto percentuale è stimato tramite analisi elementare.

Tabella 3.1. Sommario dei carboni disponibili e delle loro specifiche

Carbone	Tipologia	$\frac{\overline{DP}_{n,PAN}}{\overline{DP}_{m,PBA}}$	$T_{Carbonizzazione}$ (°C)	S_{BET} (m ² /g)	Larghezza Pori (nm)	Contenuto di Azoto (%)
V	Vulcan XC-72	-	-	222	45	0.12
A	NMPC	108/70	700	284	10	12.91
Q	NMPC	108/70	800	272	10	7.53
M	NMPC	108/82	700	324	13	12.28

Per confronto tra i carboni Q ed A si può notare che, incrementando la temperatura di carbonizzazione applicata ad uno stesso copolimero di partenza, si riscontra un abbassamento nella percentuale di azoto ritenuta nell'NMPC ed un leggero decremento della S_{BET} . Anche la forma giroidale del carbone appare più smussata nel carbone Q che nel carbone A, dove le linee appaiono più definite, probabilmente poiché intaccata dall'alta temperatura di carbonizzazione.

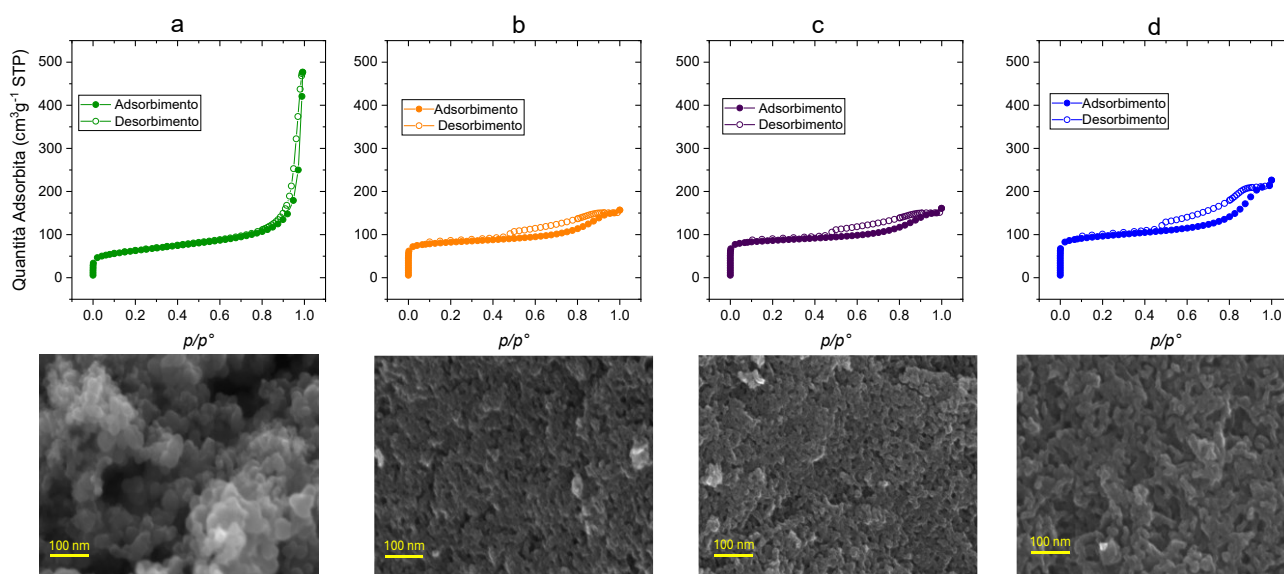


Figura 3.10. Isotherme sperimentali di adsorbimento dell'azoto dei quattro carboni mesoporosi studiati. Al di sotto di ciascun grafico, è riportata l'immagine acquisita al SEM (EHT = 5.00 kV, WD = 3.8 mm, Detector: InLens) del rispettivo carbone. (a) V, (b) Q, (c) A, (d) M.

In termini compositivi, si può confermare che il carbone V è un buon riferimento per analizzare i possibili effetti del drogaggio con azoto nei carboni da *soft-templating*. L'intervallo in percentuale di

azoto copre due ordini di grandezza con V come estremo inferiore (0.12%), A ed M come estremi superiori (12.28 e 12.91%) e Q come valore intermedio (7.53%).

Dal punto di vista della porosità, stando ai riferimenti esposti da Thommes et al.⁸ nel loro report tecnico per IUPAC, le isoterme di adsorbimento del carbone V e dei carboni di tipo NMPC sono riconducibili a due differenti categorie. Nel caso di V, il loop di isteresi (anello descritto dai rami di adsorbimento e desorbimento in un intervallo di pressioni di azoto dove essi non coincidono) stretto e ripido suggerisce che l'effetto di network tra pori è limitato. Nel caso degli NMPC, invece, i loop più piatti e caratterizzati da una spalla nel ramo di desorbimento a circa $0.8 p/p^\circ$ evidenziano la presenza di una frazione di mesopori parzialmente bloccati.

Le immagini SEM evidenziano significative differenze morfologiche. Il carbone V è caratterizzato da una morfologia granulare con dimensioni grossolane rispetto agli NMPC, dove l'intrecciarsi di elementi carboniosi di forma tortile ed allungata collima con la definizione di giroide come doppio network bicontinuo ed interpenetrante di due fasi (prima della pirolisi le due fasi sono i domini immiscibili di PAN e PBA, dopo la pirolisi convertiti in domini carboniosi e vuoti). Dalla differenza tra A, Q ed M si deduce che un maggior grado di polimerizzazione totale sia responsabile di un accrescimento della larghezza media di poro. Tale tendenza è anche confermata dalle stime elaborate tramite modello BJH riportate in Figura 3.11.

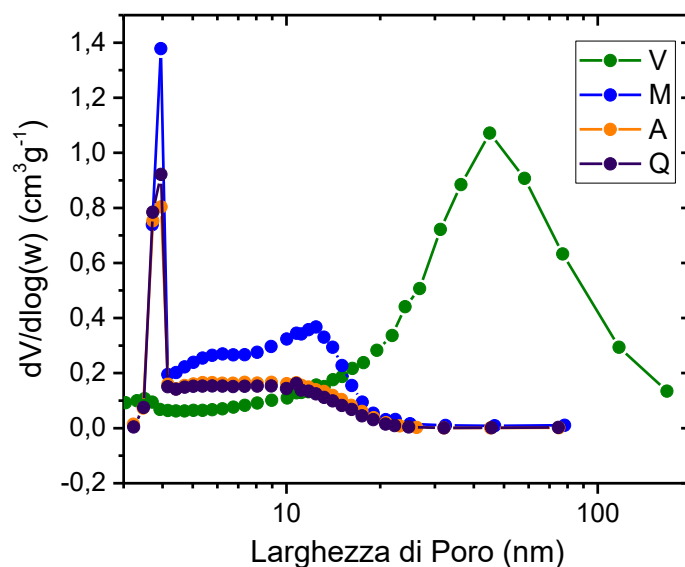


Figura 3.11. Curve che descrivono il contributo di ciascuna popolazione di pori, etichettata secondo la propria larghezza, al volume complessivo di pori stessi secondo il modello BJH.

3.3. Sintesi delle nanoparticelle di stagno

Le SnNPs sono sintetizzate secondo la procedura riportata da Proietto et al.⁹, che prevede la riduzione di un sale di Sn(II) con NaBH₄ in presenza di un agente cappante quale il polivinilpirrolidone (PVP K30).

Per la sintesi, si versano 40 mL di DMF in un pallone e poi si aggiungono 0.229 g di SnCl₂ · 2H₂O e 0.115 g di PVP K30. Il sistema viene posto sotto agitazione e si ottiene una soluzione limpida. Una volta disciolti i primi due reagenti solidi, si aggiungono 0.116 g dell'agente riducente NaBH₄. Il contatto di quest'ultimo con la soluzione provoca lo sviluppo di effervescenza e la formazione di un solido sospeso di colore nero-bruno. La reazione viene lasciata decorrere per 30 minuti. In seguito, il solido viene purificato con sei cicli di dispersione, precipitazione, centrifugazione e rimozione del surnatante.

I tre cicli in cui il solido viene disperso in DMF e precipitato con acetone mirano a rimuovere l'agente cappante, che potrebbe successivamente ostacolare il contatto elettrico tra le nanoparticelle del metallo e il supporto (conduttore elettronico) utilizzato per preparare l'elettrodo, mentre i tre cicli in cui si utilizza acqua come mezzo disperdente servono a rimuovere il sale NaCl che cristallizza sulle nanoparticelle e che ne complica l'analisi della struttura cristallina.

Infine, le nanoparticelle sono asciugate sottovuoto in stufa a 50 °C per alcune ore. Si ottiene una polvere nero-bruna, che viene successivamente conservata in frigo a 3 °C ed in atmosfera di Ar per prevenirne l'ossidazione.

3.3.1.1. Caratterizzazione

Dallo studio morfologico di nanoparticelle di Sn preparate con il metodo della riduzione di Sn(II) con NaBH₄, condotto da Del Castillo et al.¹⁰, risulta che la dimensione media delle nanoparticelle ottenute è individualmente pari a 10-15 nm, ma con tendenza a formare agglomerati. Dall'analisi in diffrazione a raggi X (Figura 3.12), si osserva che i riflessi corrispondenti allo stagno tetragonale¹¹ sono poco intensi e molto allargati. Ciò è informativo del fatto che i domini cristallini nelle nanoparticelle sono di piccole dimensioni. Si può dunque ipotizzare che le nanoparticelle stesse siano molto piccole o che siano amorfe.

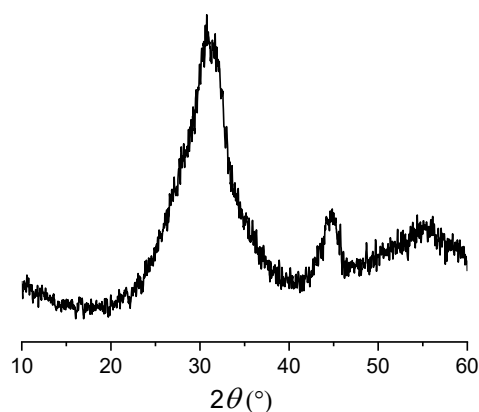


Figura 3.12. Diffrattogramma delle SnNPs.

3.4. Funzionalizzazione degli elettrodi

3.4.1. Formulazione degli inchiostri funzionali

Gli inchiostri funzionali sono composti da una fase disperdente liquida in cui la fase solida può essere mescolata per ottenere un sistema quanto più omogeneamente possibile e in grado di mantenersi sospeso per il tempo sufficiente ad effettuare deposizioni sui supporti conduttivi.

La fase solida è composta da una miscela di carbone mesoporoso ed SnNPs a cui si aggiunge il 20% in massa di nafion (soluzione 5% in massa di nafion in miscela di acqua ed etanolo), che ha la funzione di *binder*.

La fase disperdente è una miscela di solventi. Variandone la composizione è possibile modularne proprietà come l'efficacia di dispersione dei solidi e la temperatura di ebollizione. I solventi provati per la scelta della formulazione sono riportati in Tabella 3.2.

La prassi per la preparazione degli inchiostri funzionali prevede l'iniziale pesata dei solidi e la successiva aggiunta di fase disperdente e Nafion. Il mescolamento è effettuato per sonicazione. Si osserva che, benché agglomerate, le SnNPs sono efficacemente sospese nella maggior parte dei solventi, mentre la dispersione delle polveri di carbone ha carattere fortemente transiente, con forte tendenza alla sedimentazione. Le polveri di carboni NMPC, malgrado uguali condizioni di macinazione, appaiono più grossolane rispetto a quelle di vulcan e più prone alla rapida separazione di fase.

Le migliori capacità di dispersione sono state individuate in acqua e DMF, che sono i liquidi più viscosi tra quelli testate, nonché i più altobollenti. Per bassi volumi di deposizione, la formulazione scelta ha composizione 20:80 in volume di DMF: H₂O.

L'inchiostro viene depositato su una superficie conduttiva (ad esempio, *glassy carbon*) e asciugato mediante evaporazione dei solventi. Per abbattere i tempi di asciugatura, nel caso di alti volumi di deposizione, una consistente percentuale di metanolo è aggiunta alla miscela. Le percentuali di acqua e DMF sono scelte per raggiungere un compromesso tra la tendenza dell'acqua a reagire con lo stagno metallico formando idrossidi e l'alta temperatura di ebollizione della DMF. La formulazione finale ha composizione 20:20:60 in volume (volumi assunti additivi per semplicità) di H₂O:DMF:MeOH.

Tabella 3.2. Caratteristiche principali dei solventi testati nella formulazione della fase disperdente¹³.

Solvente	T_{eb} (°C)	ρ (g/mL)	η (cP) [25 °C]
H ₂ O	100.0	0.9950	0.8949
DMF	152.8	0.9445	0.794
MeOH	64.5	0.7909	0.544
THF	66.0	0.8833	0.456
Etilacetato	77.1	0.9006	0.423

3.4.2. Metodo di deposizione

La funzionalizzazione dell'elettrodo a disco in *glassy carbon*, utilizzato per le analisi voltammetriche, è comunemente effettuata per *drop-casting*. I volumi di deposizione sono generalmente inferiori ai 4 μ L ed i tempi di asciugatura a 60-65 °C sono di pochi minuti, malgrado la fase disperdente sia una miscela di DMF ed acqua. La concentrazione di solido è pari a 20 mg/mL.

Per funzionalizzare superfici più estese, come nel caso degli elettrodi in carbon paper per le prove di elettrolisi, è stata provata la tecnica dello *spray-coating*. La tecnica si presta alla deposizione di film omogenei, a costo di utilizzare inchiostri più diluiti (2.5 mg/mL) e volatili. Le caratteristiche chimico-fisiche dell'inchiostro in esame si sono dimostrate incompatibili con la tecnica per due ragioni: (i) se si usano solventi bassobollenti, si riscontra la frequente otturazione dell'aerografo, per via della scarsa efficienza di dispersione dei carboni; (ii) se si usano solventi altobollenti, diventa necessario portare ad alte temperature (>100 °C) il substrato di deposizione per evitare punti di accumulo dell'inchiostro, ma questo a scapito della stabilità delle SnNPs che sono esposte all'ossidazione. Per queste ragioni, lo *spray-coating* è stato abbandonato in favore del *drop-casting*, deficitario in termini di uniformità dei film depositati, ma non soggetto ad otturazione e adatto a condizioni di asciugatura più blande.

Prove di deposizione sono state effettuate su toray AV Carb 370 e su toray arricchiti con PTFE, con questi ultimi ritenuti più adatti. Nel primo caso, ad un contatto tra goccia di inchiostro e carbon paper

segue il rapido assorbimento di questa, inducendo la istantanea deposizione di un film molto poco uniforme, la difficoltà di controllare l'area di deposizione, essendo in atto un trasporto per capillarità, e la probabile penetrazione di materiale funzionale verso strati più interni. Il carbon paper arricchito con PTFE garantisce un alto angolo di contatto con le gocce depositate (Figura 3.13b). Ad un maggior tempo di residenza in superficie della goccia, consegue la deposizione principalmente superficiale del materiale sospeso in un'area meglio controllabile.

L'inchiostro ha concentrazione di solido pari a 20 mg/mL ed il volume di deposizione per una superficie di 1 cm² è di 100 μL. Per limitare l'insorgere di disomogeneità nel film deposto per via dei moti convettivi che si generano durante il processo di evaporazione delle gocce, l'asciugatura è effettuata in stufa a 50 °C. È stato verificato, per confronto con campioni asciugati a temperatura ambiente in flusso di Ar, che l'asciugatura in stufa non inficia le proprietà elettrocatalitiche del materiale.

La quantità di materiale funzionale (m_f) depositata viene determinata per via gravimetrica, come differenza tra il peso dell'elettrodo prima e dopo la deposizione. Il loading nominale di catalizzatore metallico (m_{Sn}) viene poi stimato moltiplicando tale valore per la frazione di massa di Sn nell'inchiostro.

$$m_{Sn} = m_f \cdot \frac{w_{Sn}}{w_{mpc} + w_{Sn} + w_{Nafion}} \quad (3.11)$$

Nell'equazione (3.11), w_{mpc} , w_{Sn} e w_{Nafion} sono rispettivamente le masse di carbone mesoporoso, nanoparticelle di stagno e nafion contenute nell'inchiostro.

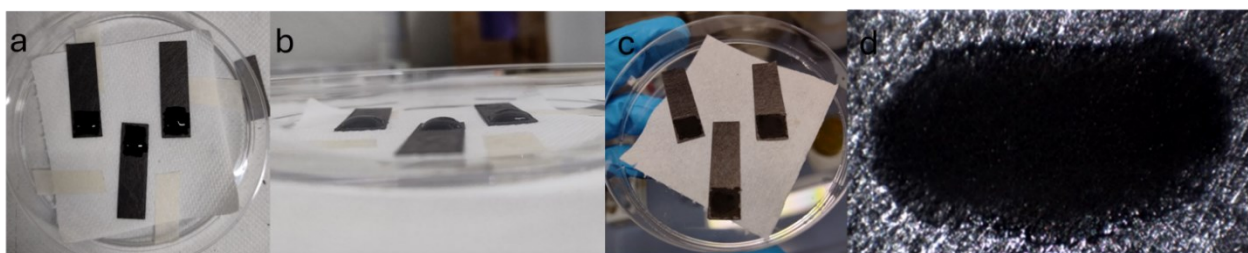


Figura 3.13. a) Fotografia verticale di elettrodi su cui è stata depositata una goccia da 100 μL di inchiostro funzionale. b) Punto di vista laterale sugli stessi elettrodi che permette di osservare l'angolo di contatto tra goccia di inchiostro e carbon paper. c) Fotografia degli elettrodi funzionalizzati una volta asciutti. d) Ingrandimento al microscopio ottico di una macchia di inchiostro asciugato a caldo.

3.5. Riferimenti

- (1) Torres, R. M.; Sun, M.; Yuan, R.; Abdelrahman, M.; Guo, Z.; Kowalewski, T.; Matyjaszewski, K.; LeDuc, P. R.; Litster, S. Fe-Doped Copolymer-Templated Nitrogen-Rich Carbon as a PGM-Free Fuel Cell Catalyst. **2021**.
- (2) Odian, G. G. *Principles of Polymerization*, 4th ed.; Wiley-Interscience: Hoboken, N.J, 2004.
- (3) *Acrylonitrile - Optional[1H NMR] - Spectrum - SpectraBase*. <https://spectrabase.com/spectrum/LmvIi6aSbJ> (accessed 2025-02-03).
- (4) Lamson, M.; Kopeć, M.; Ding, H.; Zhong, M.; Matyjaszewski, K. Synthesis of Well-Defined Polyacrylonitrile by ICAR ATRP with Low Concentrations of Catalyst. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2016**, *54* (13), 1961–1968. <https://doi.org/10.1002/pola.28055>.
- (5) PubChem. *N,N-Dimethylformamide*. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6228> (accessed 2025-02-03).
- (6) Kopeć, M.; Yuan, R.; Gottlieb, E.; Abreu, C. M. R.; Song, Y.; Wang, Z.; Coelho, J. F. J.; Matyjaszewski, K.; Kowalewski, T. Polyacrylonitrile-b-Poly(Butyl Acrylate) Block Copolymers as Precursors to Mesoporous Nitrogen-Doped Carbons: Synthesis and Nanostructure. *Macromolecules* **2017**, *50* (7), 2759–2767. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b02678>.
- (7) Zhong, M.; Kim, E. K.; McGann, J. P.; Chun, S.-E.; Whitacre, J. F.; Jaroniec, M.; Matyjaszewski, K.; Kowalewski, T. Electrochemically Active Nitrogen-Enriched Nanocarbons with Well-Defined Morphology Synthesized by Pyrolysis of Self-Assembled Block Copolymer. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (36), 14846–14857. <https://doi.org/10.1021/ja304352n>.
- (8) Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87* (9–10), 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
- (9) Proietto, F.; Rinicella, R.; Galia, A.; Ávila-Bolívar, B.; Montiel, V.; Solla-Gullón, J.; Scialdone, O. Cathodic Reduction of CO₂ to Formic Acid: Effect of the Nature of the Cathode for Pressurized Systems. *J. Environ. Chem. Eng.* **2023**, *11* (3), 109903. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.109903>.
- (10) Del Castillo, A.; Alvarez-Guerra, M.; Solla-Gullón, J.; Sáez, A.; Montiel, V.; Irabien, A. Sn Nanoparticles on Gas Diffusion Electrodes: Synthesis, Characterization and Use for Continuous CO₂ Electroreduction to Formate. *J. CO₂ Util.* **2017**, *18*, 222–228. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2017.01.021>.

- (11) Lee, J. A.; Raynor, G. V. The Lattice Spacings of Binary Tin-Rich Alloys. *Proc. Phys. Soc. Sect. B* **1954**, *67* (10), 737. <https://doi.org/10.1088/0370-1301/67/10/301>.
- (12) Soltman, D.; Subramanian, V. Inkjet-Printed Line Morphologies and Temperature Control of the Coffee Ring Effect. *Langmuir* **2008**, *24* (5), 2224–2231. <https://doi.org/10.1021/la7026847>.
- (13) *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 97th ed.; Haynes, W. M., Ed.; CRC Press: Boca Raton, 2016. <https://doi.org/10.1201/9781315380476>.

4. Riduzione elettrocatalitica della CO₂

4.1. Analisi via voltammetria ciclica

Il primo obiettivo delle analisi voltammetriche consiste nel verificare, in via preliminare, la presenza di attività catalitica mediante confronto tra i responsi voltammetrici registrati in assenza ed in saturazione di CO₂. L'analisi deve essere intesa come qualitativa, in quanto il carico di materiale funzionale depositato non è stato quantificato. Non essendo possibile individuare picchi di riduzione per le specie elettroattive in soluzione, cioè CO₂, H₂O e H⁺, l'assegnazione di specifiche reazioni agli incrementi di corrente non sono eseguibili in questa fase e per far ciò saranno necessarie investigazioni puntuali tramite le prove di elettrolisi potenziostatiche con conseguenti analisi quantitative dei prodotti.

Una prima serie di analisi è stata volta a caratterizzare le risposte di singole componenti funzionali del materiale catalitico, ossia: il carbone mesoporoso commerciale (V), il NMPC a massima superficie specifica ottenuta (M) e le nanoarticelle di stagno (SnNPs).

Dai risultati, riportati in Figura 4.1, è possibile notare che solamente quando l'elettrodo a disco è stato funzionalizzato con SnNPs si è registrato un incremento delle correnti catodiche una volta che il sistema è stato saturato con CO₂, confermandone le proprietà catalitiche. I singoli carboni hanno espresso un abbassamento delle correnti conseguente alla saturazione con CO₂, forse correlabile ad una competizione tra H₂O (o H⁺) e CO₂ per i siti attivi, senza però significativa riduzione di CO₂ in questo range di potenziali.

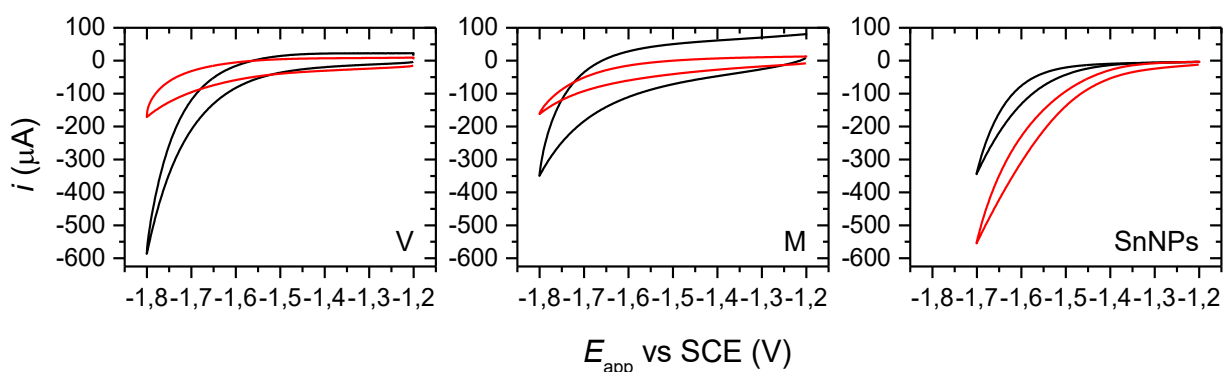


Figura 4.1. Voltammogrammi eseguiti su disco di *glassy carbon* funzionalizzato con inchiostri monocomponente in H₂O + Na₂SO₄ 0.1 M. Linea nera: soluzione degassata; linea rossa: soluzione saturata di CO₂. $\nu = 100$ mV/s.

Successivamente, si è proceduto ad analizzare le risposte voltammetriche di elettrodi rivestiti con formulazioni 50:50 m/m di carbone mesoporoso ed SnNPs (Figura 4.2).

Per entrambi i materiali si osserva l'incremento delle correnti catodiche dopo la saturazione della soluzione elettrolitica con CO₂. Propedeuticamente alle successive prove elettrolitiche, sono stati definiti i potenziali di onset dei principali processi di riduzione (figura 4.2)

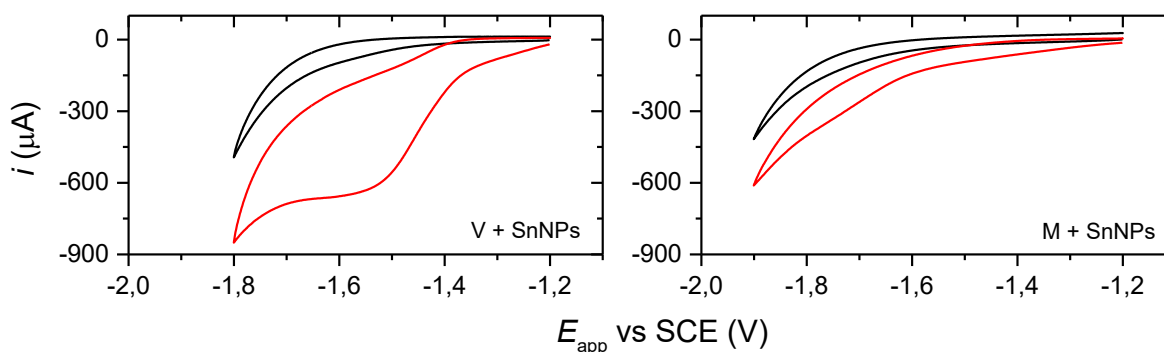


Figura 4.2. Voltammetria ciclica su disco di *glassy carbon* funzionalizzato con inchiostri bicomponente 50:50 (m/m) di SnNPs/carbone mesoporoso in H₂O + Na₂SO₄ 0.1 M. Linea nera: soluzione degassata; linea rossa: soluzione satura di CO₂. $\nu = 100$ mV/s.

Assumendo che, in ambiente degassato, l'unico processo catodico possibile sia la HER ed attribuendo l'anticipo del segnale dopo la saturazione della soluzione con CO₂ principalmente al processo CO₂RR, si circoscrive un intervallo di potenziali in cui il contributo faradico prevalente è atteso essere causato dalla formazione di acido formico. Procedendo a potenziali più negativi, al contrario, il contributo faradico di produzione di idrogeno è previsto crescere con effetti deleteri sull'efficienza faradica.

L'intervallo di interesse, così definito, si estende tra i -1.54 V ed i -1.75 V nel caso del catalizzatore supportato su NMPC, mentre appare anticipato tra -1.38 V e -1.68 V nel caso del carbone vulcan.

Tabella 4.1. Potenziali di onset (vs SCE) delle correnti faradiche calcolati con il metodo delle tangenti. $E_{\text{onset,H}_2}$ si riferisce al segnale catodico per l'evoluzione di H₂, misurato in ambiente degassato; $E_{\text{onset,CO}_2}$ si riferisce al segnale catodico misurato in ambiente saturo di CO₂; $E_{\text{onset,Sn}}$ si riferisce al segnale anodico di ossidazione dello stagno misurato in ambiente saturo di CO₂.

Elettrodo	$E_{\text{onset,H}_2}$ (V)	$E_{\text{onset,CO}_2}$ (V)	$E_{\text{onset,Sn}}$ (V)
SnNPs	-	-	-0.68
M + SnNPs	-1.75	-1.54	-0.62
V + SnNPs	-1.68	-1.38	-0.68

A completamento del set di analisi, è stata testata la stabilità del catalizzatore a fronte dell'applicazione di potenziali più positivi (Figura 4.3). È stato osservato che attorno a -0.68 V avvengono reazioni anodiche associate all'ossidazione delle SnNPs.

Ciò permette di delineare una finestra di stabilità del film composito delimitata inferiormente dal distaccamento, causato dall'eccessivo sviluppo di bolle di idrogeno, variabile a seconda del supporto conduttivo (*i.e.* il film funzionale attecchisce meglio su *carbon paper* che su *glassy carbon*, pertanto sopportando potenziali più negativi nel primo caso) e superiormente dall'ossidazione delle nanoparticelle metalliche.

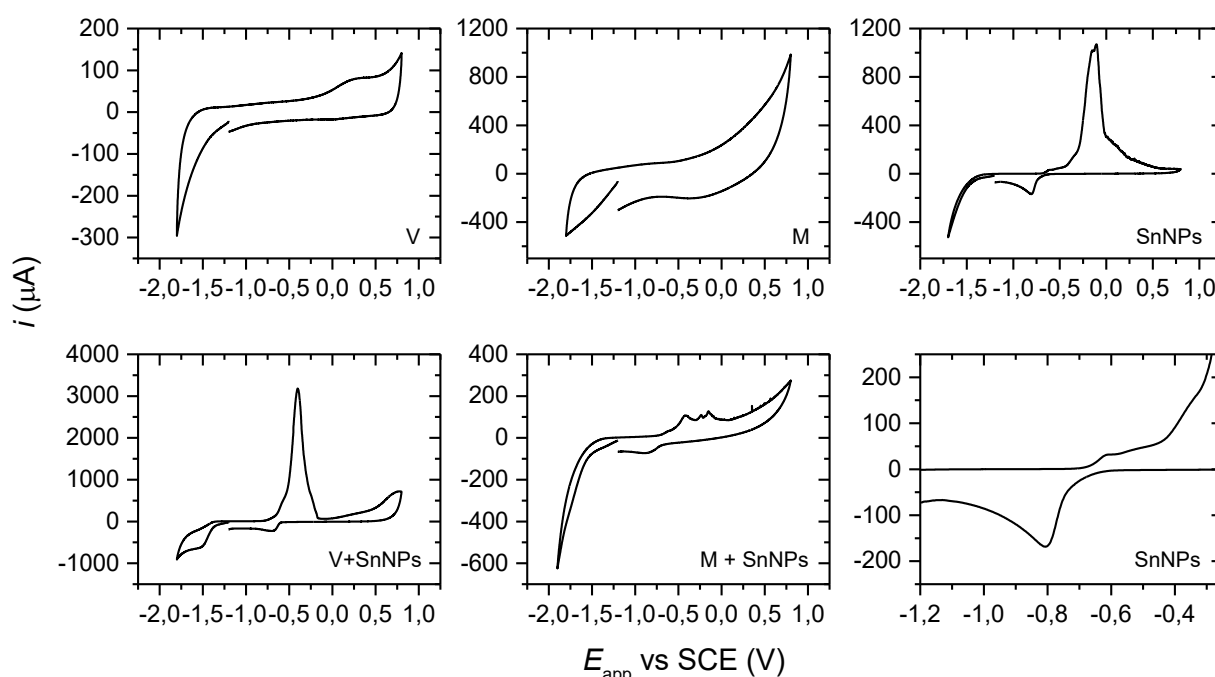


Figura 4.3. Voltammetria ciclica su disco di *glassy carbon* funzionalizzato con diversi inchiostri (indicati nelle figure) in $\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ 0.1 M satura di CO_2 , registrata a $v = 100$ mV/s.

4.2. Prove di elettrolisi

Le prove di elettrolisi mirano a studiare ed eventualmente ottimizzare le performance del catalizzatore supportato su NMPC. In particolare, sono stati studiati l'incidenza del potenziale applicato, l'effetto del drogaggio con azoto e la composizione del film catalitico sulla selettività dei processi elettrolitici. Tutte le elettrolisi sono state effettuate a 24 °C in $\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ 0.1 M in una cella a due compartimenti, utilizzando Nafion come separatore. Sono stati usati una retina di Pt e *carbon paper* funzionalizzato con SnNPs/carbone rispettivamente come anodo e catodo.

4.2.1. Effetto del potenziale applicato

Una serie di elettrolisi potenziostatiche è stata eseguita su elettrodi in *carbon paper* funzionalizzati che, per risparmiare per successivi approfondimenti il carbone M, sono funzionalizzati con formulazione 50:50 di carbone A ed SnNPs.

L'intervallo esplorato copre valori di potenziale compresi tra -1.60 V e -2.00 V, sulla base di quanto osservato nella precedente analisi voltammetrica, e gli esiti degli esperimenti sono riassunti in Tabella 4.2 e riportati graficamente in Figura 4.4.

Tabella 4.2. Principali dati associati alle elettrolisi su elettrodo in carbon paper funzionalizzato con miscela NMPC A + SnNPs 50/50 (m/m) condotte in H₂O + Na₂SO₄ 0.1 M a diversi potenziali.^a

Prova	Loading nominale (mg)	E_{app} vs SCE (V)	t (h)	Q (C)	n_{FA} (mmol)	FE (%)	\bar{i} (mA)	$i_{s,FA}$ (mA/mg)
1	0.6	-1.6	2.4	20.34	0.07	69.4	2.35	2.7
2	0.6	-1.6	2.5	19.66	0.07	70.4	2.18	2.6
3	0.6	-1.6	3.0	30.24	0.10	64.9	2.80	3.0
4	0.7	-1.6	3.0	26.84	0.10	65.8	2.49	2.3
5	0.7	-1.75	3.0	46.82	0.16	65.7	4.34	4.1
6	0.7	-1.75	2.0	49.27	0.17	67.2	6.84	6.6
7	0.6	-1.8	2.5	43.39	0.14	63.1	4.82	5.1
8	0.7	-1.9	2.0	35.39	0.11	58.7	4.92	4.1
9	0.7	-1.9	2.2	52.78	0.18	67.2	6.76	6.5
10	1	-2	1.8	58.09	0.19	63.9	8.91	5.7

^aPer *loading nominale*, si intende la massa di SnNPs sull'elettrodo stimata per via gravimetrica nell'assunto che la massa depositata abbia la stessa composizione dell'inchiostro perfettamente mescolato. Q la carica passata durante l'esperimento. \bar{i} è la corrente di elettrolisi mediata nel tempo. $i_{s,FA}$ è la corrente media utilizzata per CO₂RR divisa per la massa del catalizzatore SnNPs.

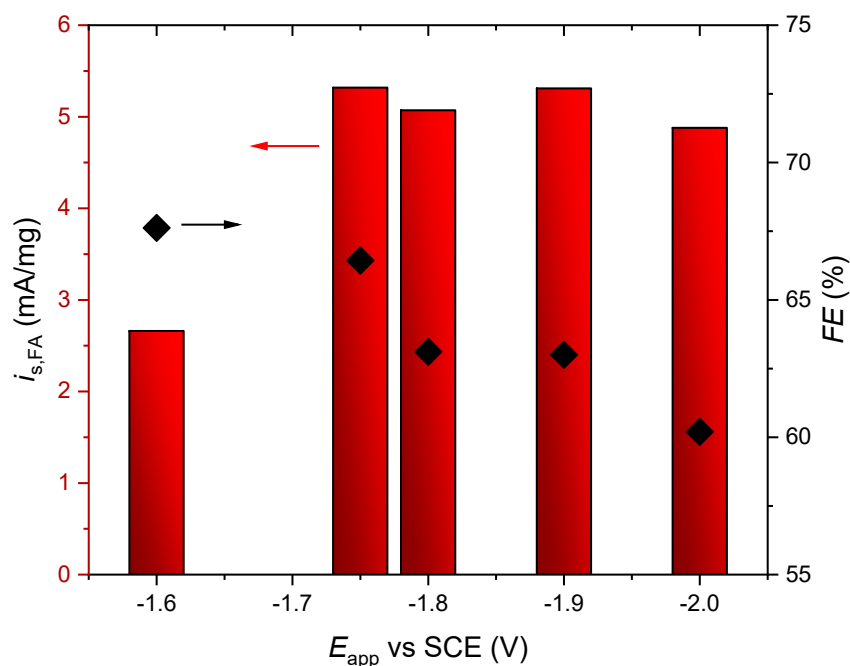


Figura 4.4. Esiti degli esperimenti di elettrolisi riportati in tabella 2. Nei casi in cui sono disponibili più misure per uno stesso livello, viene riportata la media aritmetica.

L'efficienza faradica (FE) per la produzione di acido formico presenta un andamento decrescente a mano a mano che si applicano potenziali più negativi. Coerentemente con quanto ipotizzato nel paragrafo 4.1, questo si può spiegare data la crescente sovrapposizione di HER alla CO_2RR sulla superficie elettrodica.

Si osserva che, per potenziali più negativi di -1.75 V, alla crescita della corrente media (\bar{i}) non corrisponde un aumento della corrente specifica ($i_{s,FA}$) per l'acido formico. Questo viene pertanto scelto come potenziale su cui basare i successivi esperimenti.

4.2.2. Effetto del drogaggio con azoto

Come da scopo del progetto di tesi, una volta stimato il potenziale ottimale a cui effettuare le prove di elettrolisi su catalizzatori a base di NMPC, si è proceduto con una serie di misure su materiali funzionali a base di carboni contenenti diverse percentuali di azoto, al fine di osservare se questa variabile avesse incidenza sull'efficienza faradica del materiale.

In questo set di misure, tutte le formulazioni hanno una composizione dell'inchiostro 50:50 in massa di carbone ed SnNPs e tutte le elettrolisi sono state effettuate a -1.75 V. I risultati della serie di esperimenti sono riassunti in tabella 4.3 e graficamente illustrati in figura 4.5.

Tabella 4.3. Principali dati associati agli elettrodi utilizzati ed agli esiti sperimentali conseguiti nelle prove di elettrolisi. Ciascun elettrodo è indicizzato con l'etichetta associata al carbone impiegato.

Carbone	Loading nominale (mg)	N (%)	t (h)	Q (C)	n_{FA} (mmol)	FE (%)	\bar{i} (mA)	$i_{s,FA}$ (mA/mg)
V	0.9	0.12	2.5	85.00	0.27	61.4	9.44	6.4
V	1	0.12	2	63.39	0.21	63.0	8.80	5.6
Q	0.8	7.53	2.3	50.14	0.17	66.3	6.03	5.0
Q	0.8	7.53	2.5	60.45	0.21	66.0	6.72	5.5
A	0.7	12.91	3	46.82	0.16	65.7	4.34	4.1
A	0.7	12.91	2	49.27	0.17	67.2	6.84	6.6
M	0.7	12.28	2	48.86	0.18	70.9	6.79	6.9
M	0.7	12.28	2.5	41.30	0.15	70.7	4.64	4.7

Al potenziale applicato di -1.75 V, risulta che generalmente i carboni drogati azoto hanno maggiore selettività verso la formazione di acido formico.

La massima efficienza faradica è raggiunta con l'elettrodo funzionalizzato con SnNPs supportate su carbone M, il quale coniuga la massima S_{BET} ad un contenuto di azoto del 12%. La ragione per cui la maggior selettività non si sia ottenuta con il carbone a più alto contenuto di azoto (A) potrebbe essere dovuta al fatto che le simili strutture e composizioni di A ed M implicano una analoga densità superficiale di siti azotati, per cui il numero assoluto dei siti è maggiore se la superficie è più ampia.

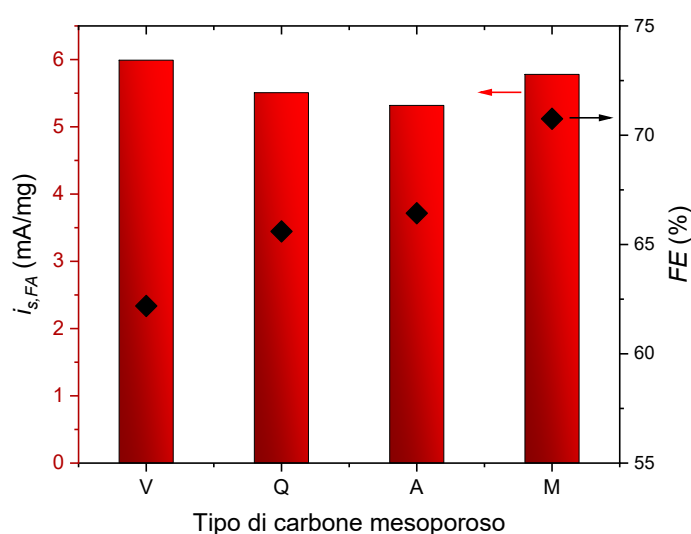


Figura 4.5. Esiti degli esperimenti di elettrolisi riportati in tabella 3. Per ogni carbone viene riportata la media aritmetica tra le due prove eseguite.

Le correnti medie sono caratterizzate da un andamento non giustificabile dall'area registrata durante le prove di fisisorbimento sui vari carboni mesoporosi drogati azoto, che risultavano avere superficie specifica comparabile (A) o maggiore (M) rispetto al Vulcan commerciale. Si ipotizza che ciò possa essere dovuto alla non coincidenza tra superficie disponibile all'adsorbimento di N₂, indagata durante la misura di fisisorbimento, e quella effettivamente disponibile all'adsorbimento di CO₂ in soluzione e alla deposizione di nanoparticelle di catalizzatore. In particolare, che le cavità interne del network continuo di pori caratteristico dei carboni A ed M siano poco accessibili al trasporto di specie elettroattive, in quanto queste ultime possiedono un diametro medio dei pori inferiore rispetto al Vulcan. Nonostante risultino avere una superficie specifica BET maggiore del Vulcan, gli NMPC sintetizzati potrebbero avere un'area elettrochimica attiva minore.

Benché, in termini di efficienza faradica, gli NMPC presentino performance, migliori rispetto al carbone di tipo V (Vulcan XC-72), tale conclusione non può essere generalizzata senza ulteriori approfondimenti. Si ricorda, infatti che, dalle prove voltammetriche riportate in paragrafo 4.1, il carbone V presenta un anticipo sia del potenziale di onset sia per la HER che per la CO₂RR ed è pertanto possibile che maggiori efficienze faradiche siano raggiungibili a potenziali meno negativi.

4.2.3. Effetto della composizione dell'inchiostro

Una volta stabilito quale fosse il carbone più performante da accoppiare alle SnNPs, sono state eseguite prove su set di elettrodi in cui il materiale funzionale è stato formulato con diverse proporzioni in massa tra carbone di tipo M e nanoparticelle metalliche, con quantità via via decrescenti di queste ultime. Le percentuali associate ai diversi elettrodi testati sono riferite alla somma delle masse dei materiali funzionali, senza tenere conto della massa del *binder* utilizzato nell'inchiostro.

Dai risultati riportati in tabella 4.4 e Figura 4.6, si osserva che la corrente media cresce all'aumentare del rapporto SnNPs/M perché aumenta il numero di siti attivi per la riduzione di CO₂. Inoltre, per composizioni del 20%, 30% e 40% in SnNPs, la corrente specifica parziale è quasi costante, indicando una dipendenza lineare tra la produzione di acido formico e la quantità di catalizzatore metallico presente nella formulazione dell'inchiostro. A questa tendenza si associa anche una crescita dell'efficienza faradica.

Il massimo per entrambi i parametri è raggiunto alla composizione 50:50.

Tabella 4.4. Principali dati associati agli elettrodi utilizzati ed agli esiti sperimentali conseguiti nelle prove di elettrolisi elettrolisi in H₂O + Na₂SO₄ 0.1 M. Ciascun elettrodo è indicizzato con le proporzioni in massa di SnNPs e carbone di tipo M con cui è formulato l'inchiostro funzionale.

SnNPs/M (m/m)	Loading nominale (mg)	E_{app} (V)	t (h)	Q (C)	n_{FA} (mmol)	FE (%)	\bar{i} (mA)	$i_{s,FA}$ (mA/mg)
0-100	0	-1.75	3	27.02	0.02	12.9	2.50	-
20-80	0.5	-1.75	3	28.72	0.09	62.1	2.66	3.3
30-70	0.7	-1.75	2	28.46	0.10	66.3	3.95	3.7
40-60	0.9	-1.75	2	34.24	0.12	67.3	4.76	3.6
50-50	0.7	-1.75	2	48.86	0.18	70.9	6.79	6.9
50-50	0.7	-1.75	2.47	41.3	0.15	70.7	4.64	4.7

La chiave interpretativa per questi andamenti è dedotta dall'esperimento effettuato su un elettrodo funzionalizzato solo con NMPC M (tabella 4.4, prima riga). Si può notare, infatti, che l'efficienza faradica per la produzione di acido formico in questo caso crolla significativamente. Il processo principale su questa superficie è probabilmente la scarica di idrogeno, reazione HER. Si ipotizza quindi che, al di sotto della proporzione 50:50, tanti più eventi faradici per HER avvengano direttamente sulla superficie dei carboni quanto minore è la quantità di nanoparticelle che sono disperse sulla superficie di questi, con conseguenti perdite di efficienza faradica per HCOOH. Secondo questa interpretazione, alla composizione 50:50 si raggiunge una sinergia tra carbone e metallo, in quanto la concentrazione di SnNPs sulla superficie dei carboni è sufficientemente alta da far sì che questi ultimi si comportino prevalentemente come sorbenti, invece che come siti reattivi, e svolgano soprattutto un'azione di preconcentramento della CO₂ in prossimità dei siti catalitici selettivi.

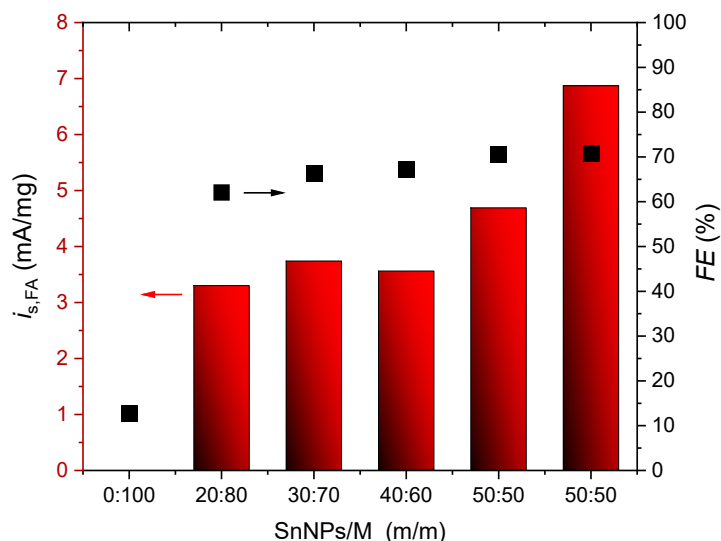


Figura 4.6. Esiti degli esperimenti di elettrolisi riportati in tabella 4. Nel caso dell'elettrodo funzionalizzato con solo carbone M, non è possibile stimare una corrente specifica parziale, pertanto vi è associata alcuna barra.

4.2.4. Stabilità delle nanoparticelle di stagno durante l'uso

Non potendo contare, per il momento, su analisi TEM, lo stato delle SnNPs negli elettrodi funzionalizzati è monitorato tramite diffrazione a raggi X (Figura 4.7).

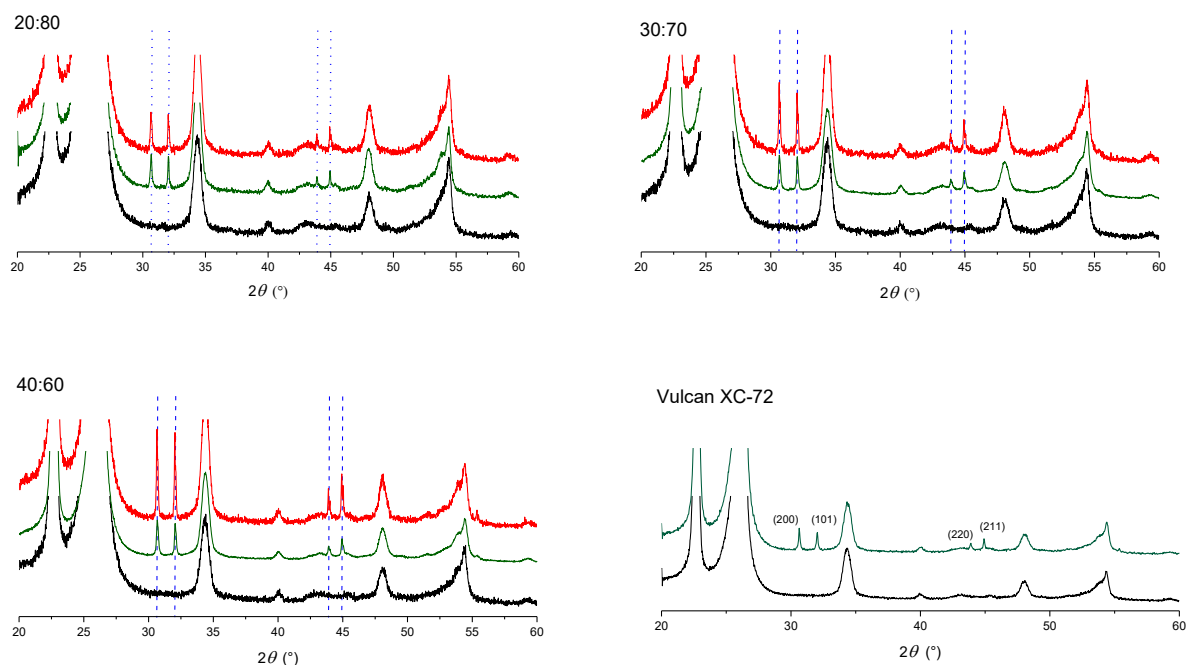


Figura 4.7. Diffratogrammi XRD eseguiti sui set di elettrodi utilizzati nelle prove riportate nel paragrafo 4.2.3 ed una coppia di elettrodi aggiuntivi con inchiostro di tipo V:SnNPs 50:50 m/m. Linea nera: elettrodo vergine; linea verde: elettrodo attivato; linea rossa: elettrodo utilizzato per un'elettrolisi; linee blu tratteggiate: riflessi in progressiva crescita. Nel diffratogramma in basso a destra sono riportati i piani cristallini a cui sono assegnati i riflessi.

Negli elettrodi non utilizzati, riflessi di piani cristallini associabili allo stagno non sono apprezzabili. Ciò è coerente con l'ipotesi per cui il metodo di sintesi adottato determini dimensioni delle nanoparticelle in media di 10-15 nm.

Una volta che gli elettrodi sono stati sottoposti a condizioni riducenti, per la semplice attivazione elettrochimica (vedi capitolo 2) o per l'utilizzo vero e proprio in elettrolisi, si osserva l'emergere di riflessi ad intensità crescente sia in relazione ai tempi di utilizzo che alla concentrazione di nanoparticelle nel film funzionale. Tali riflessi sono associati, mediante software, alla struttura cristallina dello stagno tetragonale¹ e suggeriscono che le nanoparticelle metalliche siano sottoposte a fenomeni di coalescenza.

Dallo studio qualitativo dei riflessi associati al piano cristallino (200) mediante l'equazione di Scherrer si ricavano le stime sulle dimensioni medie dei cristalliti riportate in tabella 4.5.

Tabella 4.5. Dimensioni medie dei cristalliti stimate su elettrodi con differente tempo di utilizzo e applicazione. Negli elettrodi usati viene riportato il tempo di elettrolisi tra parentesi.

Elettrodo	τ @30.64 ° (nm)	
	Attivato	Usato (t/h)
M/20:80	61	81 (3)
M/30:70	52	98 (2)
M/40:60	52	96 (2)
V/50:50	65	-

Dalle dimensioni medie dei cristalliti degli elettrodi attivati, si deduce l'indipendenza dei fenomeni di coalescenza sia dalla morfologia del carbone che dalla dispersione delle nanoparticelle su quest'ultimo. I due aspetti sembrano convergere nell'interpretazione di una predisposizione al *ripening* data dall'aggregazione che le SnNPs possiedono già in fase di formulazione.

In seguito all'utilizzo, si osserva un'ulteriore crescita dei cristalliti medi. In questo caso, però, si nota che nei materiali 30:70 e 40:60 la crescita è analoga, mentre nel 20:80, benché esposto a condizioni riducenti per un tempo più prolungato, il fenomeno appare meno intenso. Si ipotizza che, per tempi operativi sufficientemente lunghi, una volta completata la coalescenza all'interno degli aggregati, si innestino processi di crescita subordinati a fenomeni di trasporto di massa, che appaiono tanto più ostacolati quanto più le nanoparticelle metalliche sono disperse sulle superfici dei carboni.

Sebbene le curve di elettrolisi non evidenzino significativi abbassamenti delle correnti faradiche (Figura 4.8) nel tempo, alcuni autori riportano che la dimensione e la forma delle nanoparticelle possono essere fattori impattanti sulla loro selettività come catalizzatori.²

Si ritiene che ulteriori approfondimenti potrebbero favorire un raggiungimento di maggiore controllo sulla loro crescita volto ad ottenere efficienze superiori.

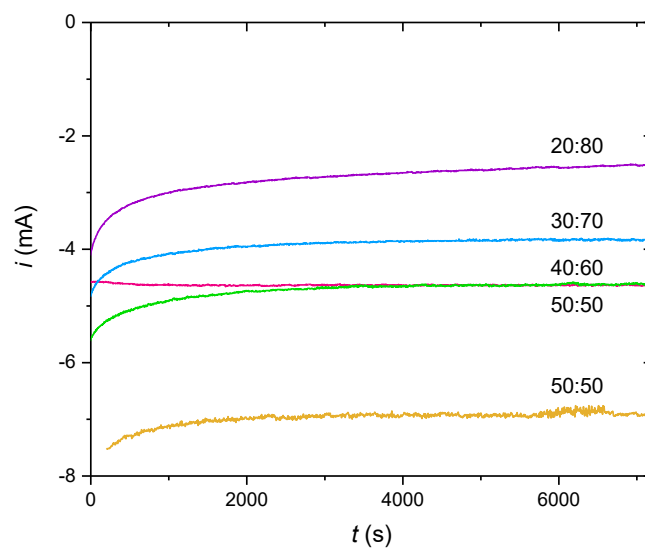


Figura 4.8. Curve di elettrolisi associate agli esperimenti riportati in tabella 4.4.

4.3. Prospettive future

Per ottenere una panoramica più ampia sui materiali studiati, si propongono come successive investigazioni:

- i. Un aumento nel numero di campioni di NMPC, aumentando il grado di polimerizzazione dei blocchi del copolimero, così da esplorare l'effetto dell'incremento nella larghezza dei pori sulle correnti faradiche. Si tiene in conto, infatti, che le stime BJH indicano che, sul set di carboni attualmente a disposizione, la popolazione di pori di maggior larghezza ottenuta è centrata a 13 nm, contro i 45 nm del carbone V.
- ii. Lo studio cinetico dell'andamento dell'efficienza faradica nel tempo in correlazione ai fenomeni di crescita delle nanoparticelle metalliche durante l'uso. Qualora fosse necessario, analizzando direttamente l'evoluzione delle nanoparticelle mediante microscopia TEM. Eventualmente, provare metodi diversi di sintesi delle nanoparticelle o farle nucleare direttamente in presenza dei carboni.
- iii. Una ricerca di elettroliti acquosi più performanti.
- iv. L'ottimizzazione indipendente delle condizioni operative per il catalizzatore supportato su carbone di tipo V, così da poter effettivamente confrontare i materiali a parità di condizioni ottimali.
- v. Possibilmente, sviluppare un percorso parallelo basato su nanoparticelle catalitiche di bismuto.

4.4. Appendice

4.4.1. CV su elettrodo in *glassy carbon* non funzionalizzato

La risposta voltammetrica in ambiente saturo di CO₂ evidenzia la presenza di reazioni faradiche attribuibili alla CO₂RR (Figura 4.9). Dato che le correnti in gioco sono generalmente inferiori di almeno un ordine di grandezza rispetto a quelle registrate con elettrodi funzionalizzati, si considera che il contributo derivante è trascurabile.

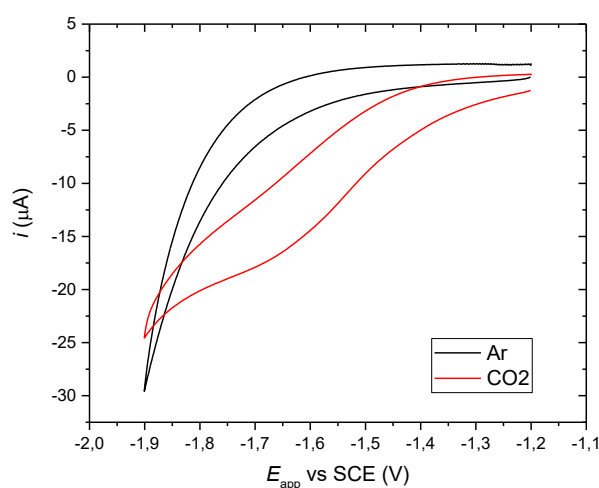


Figura 4.9. Voltammogrammi ciclici acquisiti sull'elettrodo a disco in *glassy carbon* privo di alcuna funzionalizzazione.

4.4.2. Elettrolisi su supporto in *carbon paper* non funzionalizzato

Le correnti di elettrolisi registrate in un esperimento condotto a -1.65 V vs SCE per 3 h risultano essere circa un ordine di grandezza più basse rispetto agli elettrodi funzionalizzati (Figura 4.10). L'efficienza faradica non è stata determinata, in quanto l'analisi dei prodotti ha rivelato soltanto tracce di acido formico.

Si conclude che l'attività elettrocatalitica dei supporti in *carbon paper* è trascurabile.

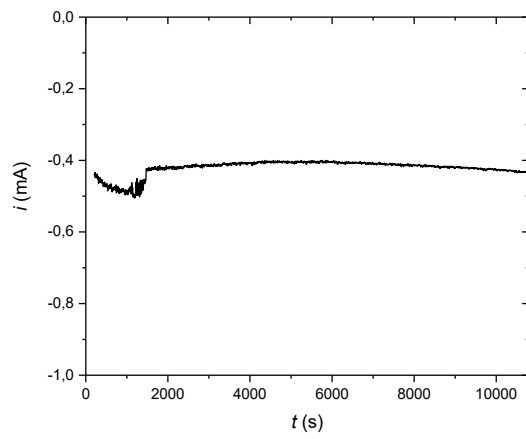


Figura 4.10. Elettrolisi eseguita su *carbon paper* non funzionalizzato in $\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ 0.1 M satura di CO_2 , condotta a -1.65 V.

4.5. Riferimenti

- (1) Lee, J. A.; Raynor, G. V. The Lattice Spacings of Binary Tin-Rich Alloys. *Proc. Phys. Soc. Sect. B* **1954**, *67* (10), 737. <https://doi.org/10.1088/0370-1301/67/10/301>.
- (2) Zhang, S.; Kang, P.; Meyer, T. J. Nanostructured Tin Catalysts for Selective Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Formate. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (5), 1734–1737. <https://doi.org/10.1021/ja4113885>.

5. Conclusioni

Il progetto di tesi ha avuto come scopo prefissato il produrre dei catalizzatori a base di carboni mesoporosi drogati azoto impregnati di nanoparticelle di stagno (SnNPs) e di caratterizzarne le prestazioni e l'efficienza nell'ambito dell'elettroreduzione di biossido di carbonio ad acido formico. Una prima fase di ricerca è stata volta alla sintesi dei materiali funzionali ed allo studio di una modalità di applicazione adatta.

I carboni mesoporosi drogati azoto (NMPC) sono stati prodotti applicando procedure di *soft-templating* tratte da riferimenti di letteratura, in particolare da studi del gruppo del Prof. K. Matyjaszewski. Il precursore polimerico è un copolimero a diblocco di poli(acrilonitrile) (PAN) e poli(*n*-butil acrilato) (PBA), sintetizzato attraverso una sequenza di due passaggi: i) polimerizzazione ICAR-ATRP di PAN-Br; ii) polimerizzazione SARA-ATRP del blocco PBA a partire dal macroiniziatore PAN-Br. Lo studio cinetico dei due stadi di polimerizzazione ha confermato le modalità di crescita controllata dei prodotti e, dunque, la possibilità di regolare i gradi di polimerizzazione dei due blocchi polimerici.

La composizione ottimale del copolimero, nell'ottica di ottenere carboni ad alte superfici specifiche, è stata individuata in un rapporto tra grado di polimerizzazione di acrilonitrile (DP_{PAN}) e grado di polimerizzazione totale ($DP_{PAN} + DP_{PBA}$) attorno al 60%. Dalle sintesi, sono stati selezionati due precursori: PAN_{108-b}-PBA₇₀ e PAN_{108-b}-PBA₈₂. Regolando la temperatura di carbonizzazione, è stato possibile modulare la percentuale di azoto nei carboni, che è risultata circa del 12-13 % per i prodotti di pirolisi a 700 °C e circa del 7.5 % per quello a 800 °C. Per confronto, è stato analizzato anche un carbone commerciale (Vulcan XC-72), che ha riportato un contenuto di azoto di circa 0.1%. Mediante microscopia SEM è stato verificato che i carboni ottenuti presentano morfologie giroidali, probabilmente mutate da quelle dei microdomini di fase dei blocchi polimerici, e misure di adsorbimento di azoto hanno fornito stime di superfici specifiche maggiori rispetto a quelle del carbone commerciale, sebbene quest'ultimo presenti pori sensibilmente più larghi.

Le SnNPs sono state sintetizzate per riduzione di un sale di stagno (II) con NaBH₄ in presenza di PVP 30K come agente cappante.

Per valutare le proprietà catalitiche del materiale composito NMPC + SnNPs, le due componenti sono state polverizzate, sospese in mezzo liquido e mescolate per sonicazione, ottenendo un inchiostro da utilizzare in secondo momento per creare film funzionali su supporti conduttivi.

I metodi di funzionalizzazione testati sono stati il *drop-casting* e lo *spray-coating*. Malgrado quest'ultimo offra migliori risultati come riproducibilità ed omogeneità dei film, si è dimostrato incompatibile agli inchiostri a base di NMPC, per via dell'alta temperatura di ebollizione dei solventi necessari a disperdere questo tipo di carboni. Il *drop-casting* è stato pertanto scelto come metodo per la funzionalizzazione sia dell'elettrodo a disco in *glassy carbon*, impiegato nelle analisi voltammetriche, che per i supporti in *carbon paper*, utilizzati per le prove di elettrolisi potenziostatica. La principale criticità del metodo, rappresentata dalla disomogeneità dei film depositati, è stata attenuata modulando la composizione delle fasi disperdenti. Per le deposizioni su *glassy carbon* è stata formulata una miscela 80:20 di H₂O/DMF, mentre per quelle su *carbon paper* una miscela 60:20:20 di MeOH/H₂O/DMF. In ogni inchiostro è incluso il 20% di nafion rispetto alla massa dei materiali funzionali con funzione di *binder* e la concentrazione di solido totale è pari a 20 mg/mL. È stato verificato che l'asciugatura a 50 °C a pressione atmosferica aiuta l'omogeneità dei film e non inficia le prestazioni del catalizzatore ed è quindi il metodo più conveniente.

Le prestazioni dei materiali sono state studiate in via preliminare mediante prove di voltammetria ciclica. Queste hanno evidenziato che i soli carboni, in assenza di SnNPs, non presentano incrementi delle correnti faradiche nel sistema saturo di CO₂ e, al contrario, si riscontra un abbassamento anche della corrente associata alla HER. Dall'analisi su film funzionali di carboni + SnNPs è emerso che, nel caso dei catalizzatori supportati su NMPC, il potenziale di onset (vs SCE) della corrente faradica passa da -1.75 V in ambiente degassato con argon a -1.54 V in ambiente saturo di CO₂, mentre nel caso del vulcan l'anticipo si osserva tra -1.68 V e -1.38 V.

La prima variabile esplorata nelle prove di elettrolisi su catalizzatore 50:50 m/m di NMPC + SnNPs è stato il potenziale applicato. Dopo aver testato un intervallo di potenziali compresi tra -2.00 V e -1.60 V, è stato rilevato che a -1.75 V si ottiene il miglior compromesso tra efficienza faradica e corrente parziale specifica verso la formazione di acido formico. A potenziali meno negativi corrispondono maggiore FE e minori correnti, mentre potenziali più negativi presentano inferiori FE e correnti confrontabili. Le successive elettrolisi sono state, pertanto, tutte eseguite applicando -1.75 V.

Un secondo set di elettrolisi ha messo a confronto l'effetto dei diversi carboni sulla selettività dei catalizzatori. Anche in questo caso si è mantenuto un rapporto 50:50 m/m tra carbone ed SnNPs. Si osserva che i materiali a base di NMPC hanno generalmente FE più alte, fino ad un massimo del 70% raggiunto con l'utilizzo del carbone a massima area specifica ottenuta. Rimane, tuttavia, da stabilire se la minor efficienza del catalizzatore a base di carbone vulcan sia generalizzabile o si possa solo circoscrivere alle condizioni sperimentali impiegate. L'andamento delle correnti specifiche parziali

appare scorrelato dalle stime di superficie effettuate per adsorbimento di gas e si reputa che un andamento potrebbe essere indagato in futuro avendo a disposizione un maggior numero di carboni di uguale morfologia e composizione, ma diverse dimensioni.

Infine, sono stati indagati gli effetti della variazione nella composizione delle componenti funzionali sui catalizzatori, variando le percentuali (m/m) relative ad SnNPs ed NMPC da 0:100 fino a 50:50. Si riscontra che la FE aumenta al crescere della percentuale di SnNPs fino ad un massimo del 70% raggiunto alla composizione 50:50. L'analisi sull'elettrodo 0:100 conferma la scarsa selettività del solo carbone (FE ca. 13%). Si ipotizza che al di sotto della composizione 50:50, cresca il numero di eventi reattivi che avvengono direttamente sulla superficie del carbone, con conseguente perdita di efficienza.

Da analisi XRD sul *batch* di elettrodi impiegati nell'ultima fase di esperimenti emerge che le SnNPs disperse sui carboni subiscono coalescenza durante l'applicazione elettrochimica. Si reputa che ulteriori accertamenti sulla correlazione tra l'evoluzione delle nanoparticelle nel tempo e la FE degli elettrodi funzionalizzati potrebbero portare a raggiungere livelli superiori di efficienza.