

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

**DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE
CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN SCIENZA DEI MATERIALI**

TESI DI LAUREA MAGISTRALE

**Effetto dei precursori di stagno su sintesi e
performance di catalizzatori Fe-Sn-N-C
per riduzione elettrochimica dell'ossigeno**

RELATORE: Prof. Christian Durante

CONTRORELATRICE: Prof.sa Laura Calvillo Lamana

LAUREANDO: Leonardo Cielo

Anno Accademico 2022/2023

Effetto dei precursori di stagno su sintesi e performance di catalizzatori Fe-Sn-N-C per riduzione elettrochimica dell'ossigeno
Leonardo Cielo

Indice

Abstract.....	5
Capitolo 1: Introduzione	7
1.1 Reazione di riduzione dell'ossigeno	10
1.2 Catalizzatori per ORR	12
1.3 Catalizzatori metal free	14
1.3.1 Catalizzatori Metal-free	15
1.3.2 Catalizzatori basati su carbonio drogato.....	16
1.4 Carbonio drogato Metallo-Azoto (M-N-C).....	18
1.4.1 Siti attivi.....	19
1.4.2 Fattori che influenzano l'attività.....	22
1.4.3 Altri metalli.....	23
1.4.4 Bimetallico e co-drogato con altri eteroatomi	23
1.5 Scopo della tesi	25
Capitolo 2: Tecniche sperimentali e strumenti di indagine.....	27
2.1 Tecniche fisico-chimiche.....	27
2.1.1 Analisi elementare	27
2.1.3 XRD	28
2.1.3 XPS	31
2.1.4 SEM-EDX.....	33
2.1.5 ICP-massa	34
2.2 Tecniche elettrochimiche.....	35
2.2.1 Sistemi elettrochimici	35
2.2.2 Strumenti.....	36
2.2.3 Linear Sweep Voltammetry.....	37
2.2.4 Voltammetria ciclica	38
2.2.5 Analisi in configurazione RDE.....	38
2.2.6 NO ₂ ⁻ stripping.....	39
2.2.7 RRDE (Rotating Ring Disk Electrode).....	42
Capitolo 3: Sintesi e preparazione dei campioni	45
3.1 Scelta dei precursori	45
3.1.1 Precursori di Sn.....	46
3.2 Sintesi dei precursori di Fe e Sn.....	46

3.2.1	Sintesi della $\text{Fe}(\text{phen})_3\text{Cl}_2$	46
3.2.2	Sintesi della $\text{Sn}(\text{phen})\text{Cl}_2$	47
3.3	Sintesi degli elettrocatalizzatori	48
3.4	Preparazione elettrodi.....	50
3.4.1	Tipologia di elettrodi.....	50
3.4.2	Produzione inchiostri e deposizione	51
Capitolo 4: Risultati e discussioni.....		53
4.1	Caratterizzazioni fisico-chimiche.....	53
4.1.1	Analisi elementari	53
4.1.2	Caratterizzazione XRD	54
4.1.3	Caratterizzazione SEM-EDX.....	58
4.1.4	Caratterizzazione XPS	64
4.1.5	ICP-massa	68
4.2	Caratterizzazione elettrochimica	69
4.2.1	Analisi NO_2^- Stripping	69
4.2.2	Caratterizzazione RRDE	71
Capitolo 5: Conclusioni		77
Bibliography.....		79
Corollario		92
Appendice 1.....		92
Appendice 2.....		93

Abstract

Le celle a combustibile rappresentano una valida alternativa alle tradizionali fonti energetiche che prevedono l'utilizzo di combustibili fossili, poiché H_2 e O_2 vengono utilizzati rispettivamente come combustibile e ossidante in una reazione che produce principalmente H_2O . La reazione di riduzione dell'ossigeno (ORR) al catodo ha una cinetica lenta e quindi richiede grandi quantità di catalizzatore. I dispositivi commerciali basati su questa tecnologia utilizzano catalizzatori contenenti platino supportato da carbonio mesoporoso. Per via dei alti costi e della scarsa disponibilità del Pt, la ricerca scientifica si è indirizzata verso la ricerca di un'alternativa. Supporti carboniosi a discreta struttura porosa, drogati con azoto e con metalli di transizione come il Fe, hanno dimostrato di essere in grado di catalizzare la riduzione di O_2 con prestazioni che possono avvicinarsi alle performance dei catalizzatori tradizionali, incarnando così l'attuale stato dell'arte dei catalizzatori a base di metalli alternativi al Pt. Recentemente, i risultati di alcuni studi hanno suggerito che l'aggiunta di Sn come ulteriore drogante al Fe, possa migliorare l'attività rispetto alla reazione di riduzione dell'ossigeno. Restano però diverse criticità da approfondire, come il fissaggio limitato dello stagno, o la modalità con la quale viene aggiunto al catalizzatore.

In questo progetto di tesi sono stati studiati diversi materiali del tipo Fe-Sn-N-C, testando nove diversi precursori di stagno, con lo scopo di studiarne gli effetti sulla formazione di siti Fe-N_x e sull'attività rispetto all'ORR in elettrolita acido. Ogni campione è stato caratterizzato con tecniche chimiche-fisico (analisi elementare, XRD, SEM-EDX, XPS, ICP massa) ed elettrochimiche in soluzione elettrolitica acida (nitrate stripping e analisi RRDE). Dal punto di vista elettrochimico per l'analisi RRDE sono state condotte misure in configurazione a quattro elettrodi, con due elettrodi lavotranti: disco in glassy carbon e anello in platino. Combinando una voltammetria ciclica effettuata sul disco e cronoamperometria sull'anello è stato possibile studiare sia l'attività che la produzione di H_2O_2 .

Effetto dei precursori di stagno su sintesi e performance di catalizzatori Fe-Sn-N-C per riduzione elettrochimica dell'ossigeno
Leonardo Cielo

Capitolo 1: Introduzione

Uno dei principali obiettivi della ricerca in ambito tecnologico, soprattutto negli ultimi tempi, è quello di progredire nel campo della conversione di energia, con l'obiettivo di ridurre i livelli di inquinamento e migliorare la qualità della vita. La ricerca però deve porre necessariamente un occhio di riguardo verso la qualità dei prodotti che offre, in maniera tale che questi siano durevoli e riciclabili, al fine di ridurre il consumo di materiali ed energia richiesti dai processi produttivi, promuovendo così un utilizzo consapevole delle risorse. Una delle maggiori forze motrici che spinge lo sviluppo verso nuovi sistemi di conversione dell'energia è il crescente inquinamento atmosferico. Già nel 2018 i gas serra (principalmente anidride carbonica, metano e protossido di azoto) immessi nell'atmosfera hanno raggiunto nuovi record [1]. Dalla concentrazione media di CO₂ (*Figura 1*) registrata nel corso il 2023 dal centro di osservazione internazionale di Mauna Loa (Hawaii), è stata prevista una concentrazione media globale di CO₂ pari a 419.5 ppm, che sarebbe la più alta mai registrata in quest'epoca. Nel mese di ottobre di quest'anno, l'osservatorio ha registrato una concentrazione di CO₂ media di 418.82 ppm, contro le 415.74 dello stesso mese del 2022. Appare quindi evidente la necessità di intervenire, anche dal punto di vista della ricerca scientifica, per poter arginare questo universale problema e cercare di invertire questa tendenza.

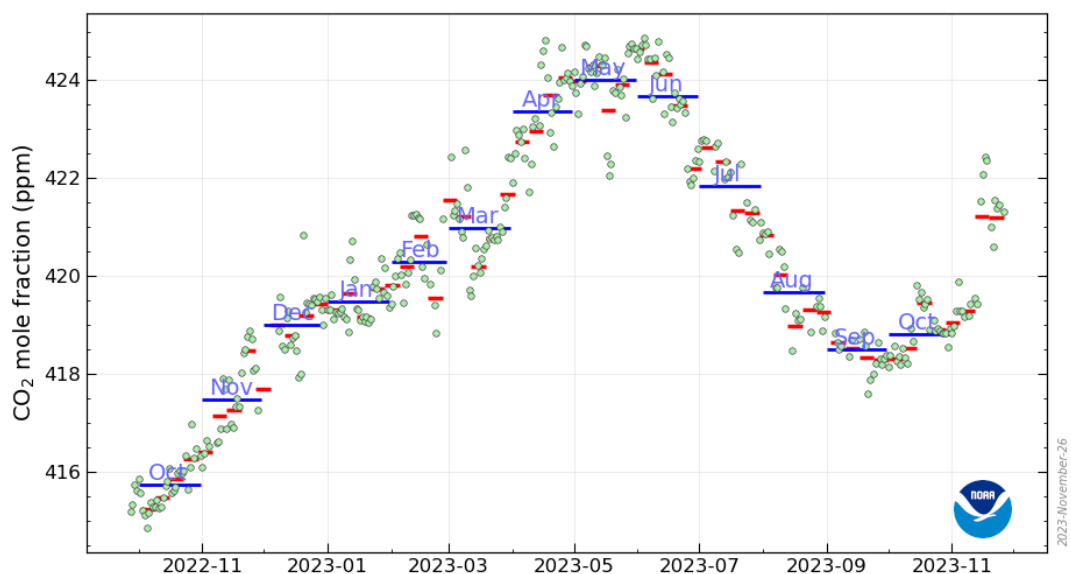


Figura 1.1: Dati relativi alla concentrazione di CO₂ in atmosfera registrati dal Mauna Loa Observatory, Hawaii tra fine dell'anno 2022 e inizio corso del 2023 [2].

Già nel dicembre 2015, nel tentativo di intraprendere un'azione globale per ridurre le emissioni nocive, è stato firmato l'Accordo di Parigi, un accordo tra gli stati membri della Convenzione delle Nazioni Unite sui cambiamenti climatici (UNFCCC) riguardante la riduzione delle emissioni di gas serra a partire dall'anno 2020. A marzo 2019, 195 membri dell'UNFCCC hanno firmato l'accordo e 186 hanno deciso di aderirvi. L'obiettivo a lungo termine dell'Accordo è contenere l'aumento della temperatura limitandolo a 1,5°C. La crescente attenzione per la salute del pianeta si riflette anche nei dati riportati nel "Renewables 2018 Global Status Report", dove si evidenzia che gli investimenti nelle energie rinnovabili tornano a crescere dopo il calo del 2016, in particolare per quanto riguarda la "produzione" di energia con l'irraggiamento solare e nel settore eolico.

Un deciso passo avanti è stato fatto anche nel settore dei trasporti che rappresenta circa un terzo del consumo energetico globale: nel 2017 India, Paesi Bassi e Slovenia hanno annunciato l'intenzione di proibire la vendita di auto alimentate a diesel e benzina entro il 2030 mentre Francia e Regno Unito entro il 2040. Alternative più green ai motori alimentati a combustibili fossili sono fondamentalmente due: utilizzare motori a combustione che bruciano biocarburanti (biodiesel), o servirsi dell'energia elettrica immagazzinata nelle batterie (ad esempio veicoli elettrici come Tesla) o ricavata da celle a combustibile. Va sottolineato che, allo stato attuale, i mezzi alimentati a batterie, anche se a zero emissioni, per le ricariche, sfruttano prevalentemente energia derivata da fonti non rinnovabili. Di conseguenza è quanto mai necessario ricercare un'alternativa. Un'altra questione spinosa riguarda il riciclaggio e lo smaltimento delle batterie al litio utilizzate nei veicoli elettrici o ibridi. Settore in cui sono necessari avanzamenti [3]. Di pari passo alla questione dell'inquinamento procede la ricerca scientifica, proponendo, ad esempio, la sostituzione dei motori a combustione con motori elettrici o batterie, riducendo l'inquinamento acustico nelle città, rendendo le automobili più durevoli, abbattendo la quantità di manutenzione necessaria per ogni veicolo [4]. Oltre al campo dei trasporti, lo sviluppo di dispositivi per la produzione di energia consentirebbe di decentralizzare la produzione di energia o di rendere energeticamente autonome anche strutture isolate, un esempio su tutti è il rifugio San Giuliano, che utilizza l'energia idroelettrica in eccesso per produrre idrogeno in un impianto di cogenerazione riducendo così l'uso di generatori diesel [5].

A partire dagli anni '90, la ricerca e l'innovazione tecnologica nel settore delle batterie di nuova generazione ha portato ad un crescente interesse per altri dispositivi che si basano su principi simili come le celle a combustibile. Queste ultime sono celle in grado di dare luogo

a reazioni di combustione (combustibile + ossigeno), consentendo di raggiungere efficienze di conversione più elevate rispetto ai dispositivi tradizionali, limitati dal ciclo termico:

- L'efficienza di questi dispositivi è doppia rispetto a quella di un motore a combustione, circa il 60% considerando le perdite dovute all'attivazione del processo, cadute ohmiche e perdite dovute al trasporto di massa.
- Tali dispositivi sono anche facilmente scalabili poiché i dispositivi possono essere combinati in serie o in parallelo per ottenere la tensione o la corrente desiderata.
- Se alimentati a idrogeno e aria non producono emissioni nocive, a patto che l'idrogeno non provenga dal reforming.

Esistono però dei limiti legati soprattutto ai costi, alla durabilità e alla produzione e stoccaggio dell'idrogeno. Infatti, quest'ultimo viene spesso prodotto tramite steam reforming (poiché è il metodo più economico). Inoltre, il suo stoccaggio presenta problemi in termini di capacità e sicurezza. Per lo stoccaggio però sono disponibili alcune soluzioni, come gli idruri metallici e sistemi come Mg-Na-Al.

Nonostante alcune limitazioni, sono stati realizzati prototipi e veicoli commerciali utilizzando celle a combustibile alimentate a idrogeno. Alcuni esempi, mostrati in figura 1.2, sono lo Hyundai Nexo e il Coradia iLint prodotto da Alstom che è il primo treno passeggeri alimentato a idrogeno, operante in Germania tra Cuxhaven e Buxtehude, linea sulla quale saranno operativi complessivamente 16 treni iLint da 2021 a fronte di una spesa di 81 milioni di euro[6].

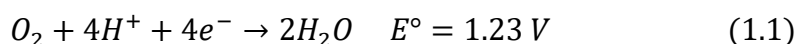


Figura 1.2: Hyundai Nexo a sinistra e Coradia iLint a destra, due veicoli alimentati da celle a combustibile

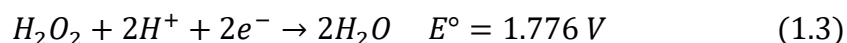
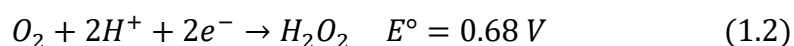
Questi veicoli però non rappresentano ancora un'alternativa appetibile per il mercato a causa di costi delle materie prime, costi di produzione. Inoltre, le tecnologie disponibili presentano ancora dei limiti per quanto riguarda il rendimento. La risoluzione di queste criticità è oggetto di studio, nel tentativo di sviluppare nuovi materiali e ottimizzare quelli già in uso. Di fondamentale importanza sono i materiali carboniosi utilizzati negli elettrodi come supporti per i catalizzatori (generalmente fasi metalliche come il Pt), in particolare il ramo catodico è quello più problematico in quanto la catalisi della reazione di riduzione dell'ossigeno richiede grandi quantità di catalizzatore. Per questo motivo la ricerca si concentra sulla sintesi di catalizzatori a base di Pt e/o altri metalli per ricercare il miglior compromesso tra costo e attività.

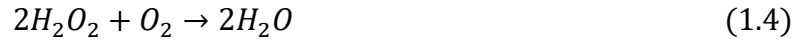
1.1 Reazione di riduzione dell'ossigeno

La reazione di riduzione dell'ossigeno (ORR) è la reazione nei confronti della quale si studierà l'attività degli elettrocatalizzatori proposti in questa tesi. Negli ultimi anni è stata particolarmente studiata visto il crescente rilievo delle tecnologie di conversione dell'energia basate su di essa, come ad esempio, celle a combustibile o le batterie metallo-aria. Non esiste un solo meccanismo per l'ORR, e questo può variare a seconda del pH. In generale però, la riduzione in acqua comporta un trasferimento multi-elettronico/protonico, rendendo la reazione molto lenta se paragonata alla reazione di evoluzione dell'idrogeno. La reazione complessiva di riduzione dell'ossigeno in acqua può essere espressa come (negli elettroliti acidi):

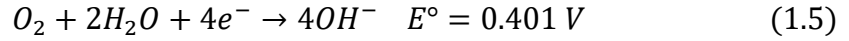


Ugualmente si potrebbe passare, con meccanismo bielettronico a due step, dall'ossigeno all'acqua ossigenata e successivamente all'acqua. Questo ultimo passaggio potrebbe avvenire per decomposizione del perossido di idrogeno potrebbe decomporre ad acqua. Il meccanismo appena descritto è il seguente:

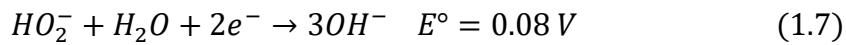
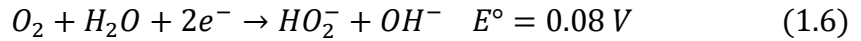




In mezzi alcalini la reazione procede coinvolgendo le specie OH^- come segue:



Oppure in due step:



Il meccanismo attuale è stato oggetto di dibattito per molti anni, il che non sorprende per una reazione complessa caratterizzata da una combinazione di passaggi elettrochimici e puramente chimici. In *Figura 1.3*, viene proposto uno schema delle reazioni possibili.

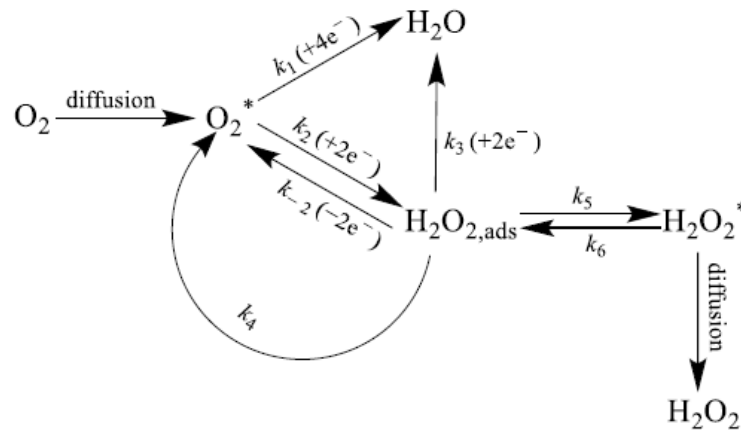


Figura 1.3: Schema delle reazioni proposto nel 1976 da Wroblowa et al. [7,8], l'asterisco indica che la reazione avviene sulla superficie dell'elettrodo.

Nonostante il parziale accordo con i dati sperimentali, lo schema mostra innanzitutto l'assorbimento di ossigeno (a seconda dei siti, sono possibili sia la configurazione side-on che end-on). È possibile avere una via di reazione diretta a quattro elettroni da O_2 a H_2O (k_1). Il percorso a due elettroni dà luogo ad una reazione redox equilibrio tra O_2 e H_2O_2 intermedio ($k_{\pm 2}$) che porta alla riduzione elettrochimica di H_2O_2 in H_2O (k_3). La decomposizione chimica del perossido di idrogeno in acqua e ossigeno (k_4) potrebbe verificarsi anche parallelamente alla riduzione elettrochimica di perossido di idrogeno in acqua. Per poter analizzare in maniera più approfondita l'ORR una delle tecniche più utilizzate è l'impiego di un elettrodo

rotante a disco ed anello (generalmente in Pt) (RRDE, *Capitolo 2*): applicando un potenziale costante all'anello, quindi svolgendo una cronoamperometria, è possibile ossidare selettivamente H_2O_2 , arrivando a quantificarne la produzione percentuale e a stimare la numero di elettroni coinvolti nella reazione. Questa tecnica si afferma come una delle migliori per analizzare l'ORR è una delle procedure standard per caratterizzare i catalizzatori ORR poiché accoppia affidabilità e facilità. La tecnica è poi stata adattata, cambiando il materiale dell'anello per, ad esempio, la riduzione della CO_2 in cui viene rilevata la CO per mezzo di un anello in oro, anche se l'analisi quantitativa è ancora impegnativa [9,10]. La combinazione del rilevamento di H_2O_2 sull'elettrodo ad anello e dell'analisi della pendenza di Tafel ha evidenziato che, in mezzi acidi, l'ORR su un elettrodo di Pt policristallino è un processo a quattro elettroni con tracce (1%) di H_2O_2 che si formano a bassi sovrapotenziali; questo risultato non esclude un percorso elettronico 2+2 molto veloce, ed è per questo che ci sono ancora molti studi che cercano di chiarire meglio il meccanismo su diversi materiali, su diverse nanostrutture o anche su diversi piani cristallini. Materiali come il mercurio, la grafite, l'oro, la maggior parte degli ossidi metallici e dei metalli ricoperti di ossidi tendono infatti a procedere attraverso il meccanismo dei 2 elettroni.

1.2 Catalizzatori per ORR

Il Pt è l'elettrocatalizzatore attualmente più utilizzato per la riduzione dell'ossigeno, poiché è praticamente l'unico catalizzatore commercialmente disponibile con attività e stabilità sensibili per le celle a combustibile. Per ora la commercialità di queste celle a combustibile è molto limitata per via della scarsa reperibilità e i costi molto elevati. Per ottimizzare la componente anodica sono state fatte diverse proposte:

- utilizzare bassi quantitativi di Pt, combinandolo ad altri metalli per migliorare l'attività tenendo basso il carico in Pt (cioè, lega PtM_x) [11-16].
- ingegnerizzazione di nanoparticelle di platino.
- utilizzare come supporti nanotubi di carbonio o fibre di carbonio, che influiscono sulle proprietà elettroniche e quindi sull'attività.
- Pt o leghe di Pt, comunemente supportate su carbonio.
- Materiali del gruppo Pt come Pd anche in questo caso puro o in forma di lega supportato su substrato carbonioso [13,17-19].

In alternativa, come per questo lavoro di tesi, altri filoni di ricerca propongono di sostituire completamente il Pt (o atomi del suo gruppo, PGM-free), con l'obiettivo di abbattere i costi. Di seguito alcuni esempi.

- Carbonio pirolizzato *metal-free* o materiali pirolizzati Metallo-Azoto-Carbonio. Questi contengono funzionalità azotate e dei gruppi M-N che sono alla base dell'attività ORR. Sono più economici dei catalizzatori a base di Pt e con attività comparabili in ambiente alcalino. Alcuni di questi sono anche disponibili in commercio e utilizzati come punto di riferimento nella ricerca [20,21].
- Calcogenuri metallici [22].
- Nitruro di metallo, carburo di metallo, ossidi di metallo e combinazioni di questi come ossinitruri e carbonitruri [23].

Come detto, parallelamente alle celle a combustibile, la produzione di H_2O_2 è un altro aspetto cruciale nell'industria della chimica verde. Si stanno esplorando metodi nuovi e più puliti per la produzione di H_2O_2 lo sviluppo di elettrolisi per la generazione in situ di H_2O_2 rappresenta una strada percorribile [24]. Sono stati proposti molti catalizzatori per la generazione diretta dell' H_2O_2 , purtroppo i catalizzatori per la sintesi diretta dell' H_2O_2 sono efficaci anche per la sua successiva decomposizione in acqua. Pertanto, vi è un crescente interesse nello sviluppo di (elettro)catalizzatori per l'ORR che promuovono selettivamente il perossido di idrogeno. Alcuni esempi sono i materiali di carbonio sia come supporto che per produrre perossido [25–27], come i carboni mesoporosi (MC) sono materiali con ampia area superficiale, struttura dei pori è controllabile, dimensione dei pori uniforme e regolabile, stabilità meccanica e buona conduttività. Il vantaggio di lavorare con materiali mesoporosi è un trasporto di massa favorevole: pertanto, gli intermedi chimici possono essere rilasciati entro un tempo di contatto relativamente breve, evitando reazioni successive che abbasserebbero la selettività del processo [28], ovvero in modo analogo a ciò che accade eseguendo l'analisi RRDE quando si usano depositi di catalizzatore troppo elevati, poiché l' H_2O_2 rimane intrappolata all'interno dei pori e ulteriormente ridotta [29]. Inoltre, la modifica della superficie può promuovere sia l'attività elettrochimica che la bagnabilità necessarie per l'implementazione di un elettrodo da impiegare in un elettrolizzatore. Da questo punto di vista, l'attività dei carboni mesoporosi può essere adattata (potenziata) attraverso la modifica della superficie con eteroatomi come azoto, zolfo, boro, fosforo e così via, ottenendo un catalizzatore economico e privo di metalli [25,30]. Inoltre, alcuni

catalizzatori contenenti metalli (principalmente cobalto) sono attraenti per la produzione di H_2O_2 [31,32].

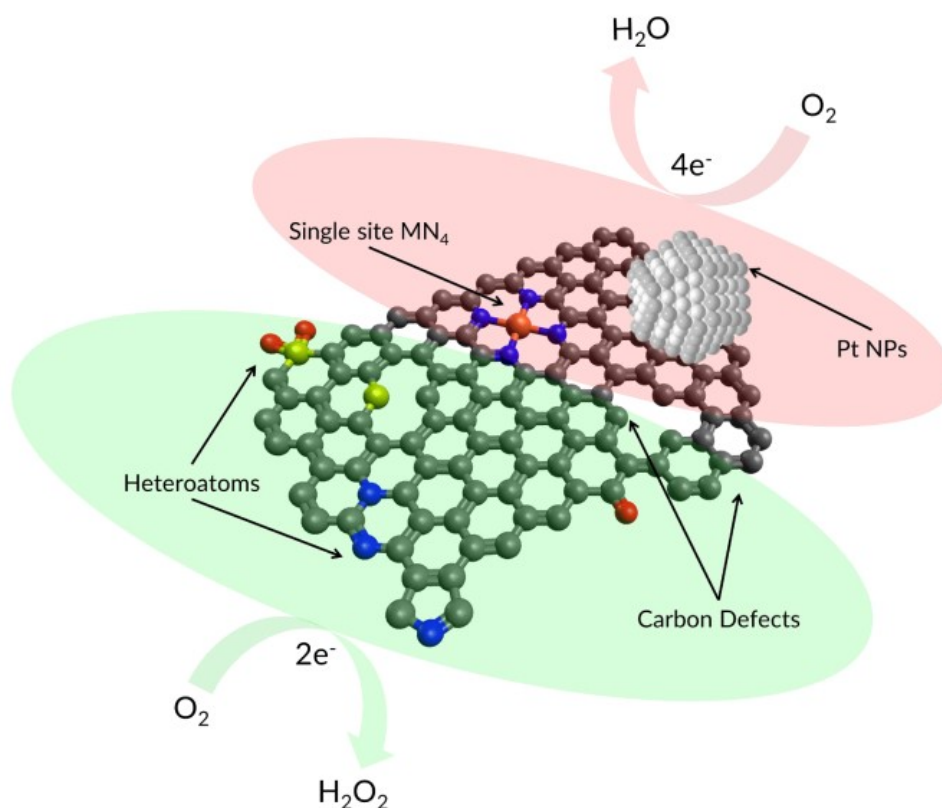


Figura 1.4: Rappresentazione di diversi catalizzatori per ORR [1]

1.3 Catalizzatori metal free

I maggiori svantaggi che hanno le celle a combustibile e gli elettrolizzatori per la produzione di H_2O_2 sono gli alti costi e la scarsa eco-compatibilità. Per questo motivo catalizzatori basati su carboni mesoporosi drogati con e senza metallo di transizione si mostrano come allettante alternativa, per abbattere i costi dei dispositivi e per portare la reazione in mezzi acquosi rispettivamente. Per le due applicazioni sono necessari fondamentalmente materiali attivi e selettivi, vale a dire una reazione a quattro elettroni è necessaria per le celle a combustibile, mentre è necessaria una reazione a due elettroni per la produzione di H_2O_2 .

Di tutte le classi di catalizzatori, si può osservare che generalmente i catalizzatori privi di metalli tendono a produrre più perossido di idrogeno e sono generalmente composti di carboni dopati con eteroatomi, mentre i catalizzatori contenenti metalli, generalmente tendono a catalizzare la ORR formando H_2O (Figura 1.5).

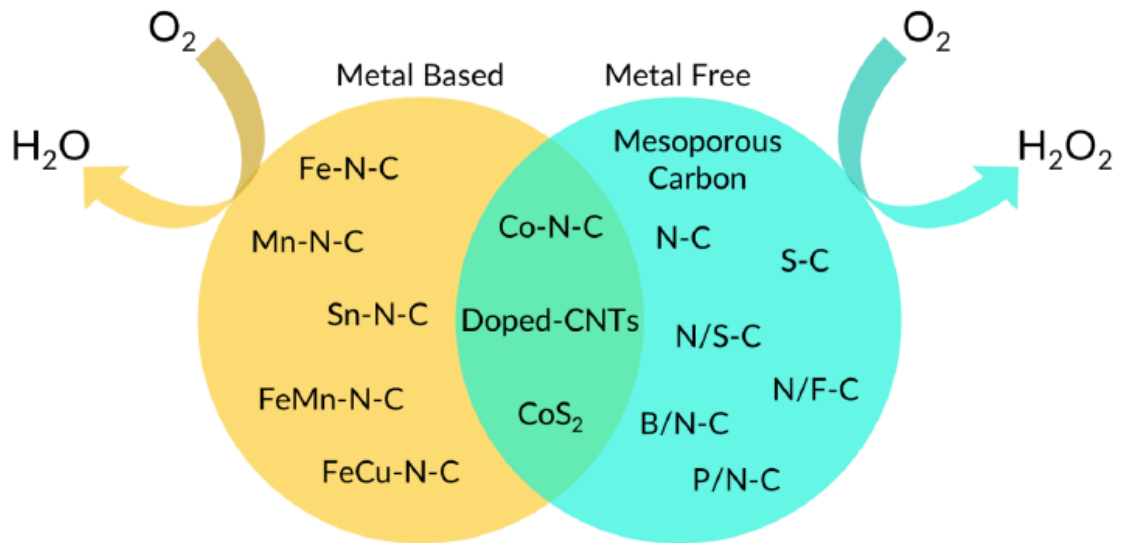


Figura 1.5: Suddivisione schematica dei catalizzatori PGM-free a seconda della tendenza a produrre H₂O o H₂O₂.

1.3.1 Catalizzatori Metal-free

I materiali a base di carbonio privi di metalli hanno suscitato grande interesse, in quanto possono essere sintetizzati economicamente con diversi metodi. Inoltre, sono caratterizzati da una selettività favorevole e mostrano una buona stabilità [33]. Tra quelli basati su substrati carboniosi mesoporosi, catalizzatori drogati o co-drogati con azoto, boro, fosforo o zolfo hanno mostrato un'interessante elettroattività nella riduzione dell'ossigeno a perossido di idrogeno [34-37]. L'interesse principale è attualmente quello di indagare come le proprietà strutturali della superficie, la porosità e i difetti del piano/bordo del grafene influenzano l'attività e la selettività, e quindi comprendere il ruolo preciso dei vari tipi di specie N, anche in relazione ai diversi eteroatomi.

Il carbonio in sé, normalmente non presenta una grande attività nei confronti della riduzione dell'ossigeno, ma quando utilizzato come matrice, la sua non idealità ne aumenta leggermente le performance. È noto, infatti, che i difetti di ogni tipologia manifestano una certa attività catalitica. Anche porosità e difetti sono attivi in quanto sono esposti questi sul bordo o sul piano grafiteo, e quindi raggiungibili dall'ossigeno. Quindi controllare la porosità del substrato vuol dire controllare l'attività dei catalizzatori a base di carbonio. Carboni mesoporosi essere prodotti utilizzando hard e soft template, pirolizzando un

precursore del carbonio [27,38–40], modulando le proprietà strutturali attivando termicamente i carboni in atmosfera controllata, ad esempio utilizzando molecole di CO_2 , H_2O e NH_3 [41]. I carboni mesoporosi, avendo un'area esposta molto elevata, riescono ad esporre meglio i siti attivi favorendo il trasporto di massa. Di conseguenza gli intermedi chimici (H_2O_2) possono essere rilasciati entro un tempo di contatto relativamente breve, evitando reazioni successive che abbasserebbero la selettività del processo [28,42,43]. Un esempio di catalizzatore a base di carbonio è stato proposto che ha preparato nerofumo commerciale difettoso con un metodo al plasma in una sola fase. Nel dettaglio preparano il materiale esponendo carboni commerciali a un ambiente di plasma di O_2 , che è noto per generare difetti di carbonio e gruppi contenenti ossigeno nel materiale di carbonio, rimuovendo l'ossigeno mediante ricottura e mostra anche che la selettività principale, che in 0.1 M KOH a circa 0.55 V rispetto a RHE raggiunge quasi il 100%, proviene da un difetto di carbonio. Il ruolo del difetto è stato osservato anche da Chen et al. [44] nel 2018 dove sono stati preparati due materiali in carbonio, uno microporoso e uno mesoporoso. Entrambi i catalizzatori hanno funzionato bene per l'ORR in KOH con selettività fino al 70%, ma quello mesoporoso ha dimostrato una maggiore accessibilità elettrochimica e anche attività, selettività e stabilità migliori di quelli del carbonio microporoso. Questa differenza può essere ricondotta alle dimensioni differenti dei pori dei due materiali, che quindi certifica, considerate le altre caratteristiche simili, che in altre parole è legata ad una diversa accessibilità o differenziazione del difetto di carbonio che costituisce il sito attivo poiché in assenza di altri eteroatomi. In altri lavori, è stato osservato che, in una serie di carboni attivati con CO_2 , l'area superficiale era ben correlata con l'attività in termini di potenziale di onset o corrente di trasporto massa, mentre la produzione di H_2O_2 diminuiva leggermente con una frazione di micropori più elevata. Ciò è stato spiegato con un effetto di intrappolamento del perossido nei pori che consente un'ulteriore riduzione [45].

1.3.2 Catalizzatori basati su carbonio drogato

I carboni drogati con eteroatomi vengono generalmente sintetizzati mediante trattamenti termici di materiali carboniosi o attraverso pirolisi di specifici precursori o di additivi contenenti differenti eteroelementi: azoto, zolfo, molecole naturali, artificiali o sintetiche, polimeri, liquidi ionici e biomasse [46,47]. L'interesse è rivolto alla selezione di specifici gruppi funzionali con eteroatomi. È però importante ricordare che le procedure sintetiche disponibili, per catalizzatori scalabili, sono scarsamente selettive rispetto al tipo di gruppo

funzionale che può essere fissato, mentre riescono a ben controllare le proprietà strutturali. Il drogaggio dei materiali di carbonio permette di abbassare la sovratensione della reazione di riduzione dell'ossigeno. Inoltre, la precisione con la quale sono scelte le funzionalità introdotte permette di aumentare la selettività rispetto al meccanismo di reazione a 2 o a 4 elettroni. In alcuni casi, la presenza di eteroatomi come ossigeno e azoto è inevitabile perché intrinsecamente presente nei precursori del carbonio.

I gruppi funzionali dell'ossigeno aiutano l'attività e la selettività, basti infatti pensare che i gruppi chinonici sono alla base degli attuali processi industriali per la produzione di acqua ossigenata [48,49]. L'origine dell'elevata attività deriva dal gruppo funzionale -COOH nel bordo della poltrona e dal gruppo funzionale C-O-C nel piano basale del grafene (*Figura 1.6*).

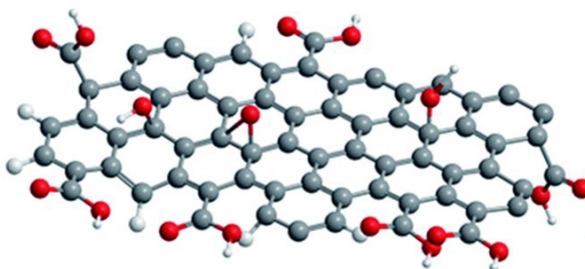


Figura 1.6: Difetti dovuti all'ossigeno (in rosso) su un piano grafitico.

Un altro elemento sfruttato per la funzionalizzazione è l'azoto, infatti, come l'ossigeno ha un'elettronegatività maggiore del carbonio e quindi se usato come drogante permette di redistribuire gli elettroni ai siti attivi nella matrice carboniosa [49]. I risultati sperimentali e teorici hanno dimostrato che gli atomi di N facilitano l'adsorbimento di O_2 , sull'azoto stesso o sul carbonio adiacente, potenziando così l'attività catalitica per l'ORR.

L'incremento dell'attività è attribuito a diversi siti, tra cui siti dell'azoto grafitico [50,51] pirrolico [52,54] e talvolta piridinico. Se è ampiamente dimostrato che il contenuto di drogaggio di azoto scala linearmente con l'attività catalitica rispetto all'ORR, molto meno chiaro è l'effetto delle diverse funzionalità [55]. Ad esempio, si sostiene che l'N-piridinico sia attivo per la riduzione del perossido in acqua [42,54] ma il suo ruolo nel catalizzare la prima fase di riduzione bieletronica non può essere escluso soprattutto quando presente nella forma protonata [50,68]. I gruppi grafitico-N sembrano essere cataliticamente attivi in condizioni neutre e alcaline. Il ruolo del gruppo pirrolico è stato specificamente identificato nel promuovere il meccanismo bieletronico di riduzione dell'ossigeno [53]. In realtà, gli

atomi di C vicini ai carboni drogati con N sono considerati il vero e proprio sito attivo, ma in ogni caso la presenza di funzionalità N è fondamentale per facilitare il trasferimento di carica dall'orbitale π all'orbitale di antilegame in O_2 per indebolire l'orbitale O–O. legame a causa dei suoi elettroni a coppia solitaria delocalizzati [56].

Tra i diversi eteroatomi droganti, il boro è considerato il miglior candidato per migliorare le sovratensioni necessarie per fornire correnti di interesse industriale, pur mantenendo un'elevata selettività per H_2O_2 [37]. Infatti, gli elettroni B 2p svolgono un ruolo essenziale nell'adsorbimento degli intermedi HOO^* , a causa della sua forte interazione con gli elettroni O 2s. Lo zolfo è un altro elemento comunemente impiegato per il drogaggio di materiali carboniosi, ma in realtà secondo il profilo energetico libero di Gibbs favorisce troppo l'adsorbimento di O_2 [37,57] che porta ad una diminuzione sia dell'attività catalitica che selettività. Esistono infatti evidenze sperimentali che riportano la diminuzione dell'attività all'aumentare del contenuto di zolfo. Questo comportamento sembra essere favorevole in presenza di metalli, come per il Fe-N-C dove il sito attivo non è lo zolfo stesso, ed alcuni esempi verranno forniti in seguito.

Molte meno ricerche sono dedicate al carbonio drogato con fosforo. Ad esempio, Strasser e Co. riferiscono di un carbonio drogato con P che mostra una notevole attività catalitica per l'ORR per il meccanismo tetraelettronico, favorendo la produzione di H_2O [58]. Secondo Xia et al. non esiste alcuna barriera energetica per la formazione di $*O$ originato dalla dissociazione del legame O–O. Pertanto, il percorso $4e^-$ diventa più favorevole rispetto alla formazione di H_2O_2 , il che, può essere un vantaggio o uno svantaggio a seconda dell'applicazione.

1.4 Carbonio drogato Metallo-Azoto (M-N-C)

È noto dalla letteratura che strutture come le porfirine metallate, ad esempio la porfirina di cobalto di Co, sono attive per la reazione di riduzione dell'ossigeno. Nella ricerca di catalizzatori alternativi a quelli basati su Pt, sono stati proposti dei materiali basati su altri metalli che potessero replicare delle strutture simili a quelle porfiriniche. Con il preciso obiettivo di ottenere strutture tipo single-site con un atomo di metallo coordinato a quattro atomi di azoto. La ricerca ha mostrato che durante la sintesi di questi elettrocatalizzatori tipo M-N-C, si osserva la formazione di diversi siti materiali (mostrati in seguito) [59]. Come già mostrato in precedenza (*Figura 1.5*) sono stati fatti diversi tentativi con diversi metalli ma il

miglior catalizzatore per ORR a singolo atomo basato su metalli è il Fe-N-C, e rappresenta tutt'ora lo stato dell'arte dei catalizzatori PGM-free a singolo atomo [60]. In generale presentano un gruppo funzionale in cui un singolo atomo di Fe che coordina le funzionalità dell'azoto sullo strato di grafene drogato con N [59] in una struttura simil-porfirinica.

1.4.1 Siti attivi

I possibili siti attivi presenti sui materiali Fe-N-C sono stati rappresentati in *Figura 1.7*. Questo può essere classificato in tre categorie:

- Funzionalità Carbonio-Azoto
- Funzionalità Ferro-Azoto
- Fasi inorganiche del Ferro

Per il primo gruppo valgono i medesimi discorsi fatti in precedenza. In questo caso i difetti del carbonio o le funzionalità dell'ossigeno vengono normalmente ignorati poiché sono difficili da isolare in quanto il contributo che apportano è molto piccolo rispetto alle categorie di siti contenenti il ferro. Di questi ultimi sono stati identificati diversi tipi di siti FeN_x , FeN_2 , FeN_3 , FeN_{2+2} , FeN_4 , N-FeN_4 , FeN_{4+1} e $\text{Fe-N}_x\text{C}_{4-x}$ [61–67] ognuno con una diversa propensione a catalizzare la reazione. Si formano talvolta anche nanoparticelle contenenti Fe, ma generalmente vengono rimosse mediante lavaggio acido (che viene spesso incluso nella procedura di sintesi per questo tipo di materiali). Alcuni di essi potrebbero rimanere e avere un impatto sull'attività, sulla selettività e sulla durabilità, soprattutto se incapsulati in strati di carbonio, e quindi resistenti al lavaggio acido. Questi sono solitamente α - o γ -Fe, ossidi quali la magnetite o l'ematite, carburi e nitruri di Fe [66,67]. Tutte queste categorie di siti sono mostrate in *Figura 1.7*. In giallo sono identificati gli atomi di Fe, mentre in blu quelli di N. Per ogni posizione è indicata la tipologia del sito. Si osservano siti FeN_2 , siti $\text{FeN}_4(\text{C}_x)$, dove x identifica il numero di atomi di carbonio nell'intorno planare della struttura FeN_4 , siti pontanti tra due piani grafiteici FeN_{2+2} e siti FeN_3C_1 nei quali il ferro è coordinato anche da un atomo di C. In calce è riportata la ricostruzione di un profilo laterale di tre piani grafiteici (sezione evidenziata in azzurro), che mostrano come possono disporsi i siti e quali geometrie possono assumere: il ferro in FeN_4 viene rappresentato coordinato sia nel piano che con geometria tetraedrica, e la specie FeN_{2+2} viene mostrata come pontante sia planarmente che verticalmente tra due layer grafiteici.

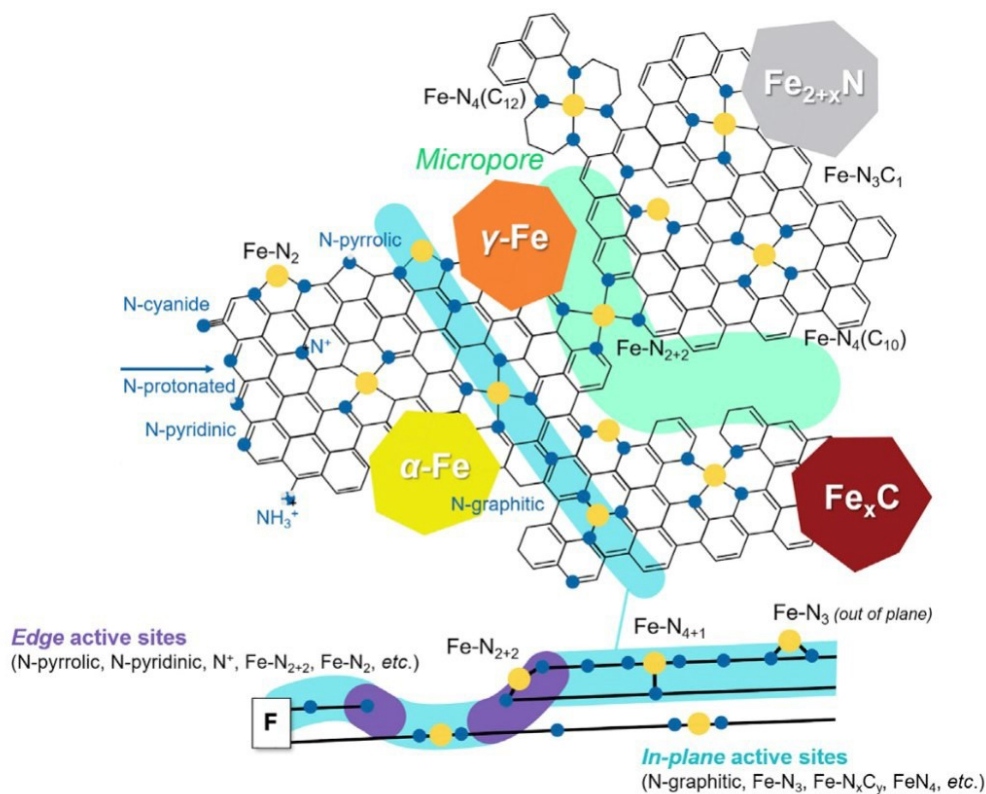


Figura 1.7: Rappresentazione dei diversi siti attivi per elettrocatalizzatore Fe-N-C [59].

Le porzioni Fe-N_x differiscono per struttura elettronica, coordinazione, intorno e di conseguenza in attività per riduzione dell'ossigeno. Quest'ultimo è influenzato dal legame dell'O₂ su Fe-N_x. Alcuni di questi, come FeN₂₊₂, derivanti dalla considerazione del riempimento orbitale dopo il legame dell'O₂ sono considerati inattivi. La complessità della struttura di questi siti, che sicuramente influenza anche gli atomi circostanti, ha reso difficile giungere a conclusioni certe. La configurazione dei carboni che circondano le porzioni Fe-N₄ può essere studiata mediante la teoria del funzionale della densità (DFT) assumendo sia coordinato all'azoto piridinico (FeN₄C₁₀) che pirrolico (FeN₄C₁₂) entrambi osservati sperimentalmente da EXAFS [66]. In sostanza, si ritiene che Fe-N₄ e Fe-N₄₊₁ siano i principali siti attivi contenenti Fe per l'ORR con l'aiuto dei siti FeN_x (x < 4) [59].

Le nanoparticelle a base di Fe, benché fossero considerate attive per ORR in alcuni lavori [68], in altri è stato recentemente evidenziato che la loro ossidazione preferenziale durante l'invecchiamento dei catalizzatori, non ha comportato alcun decadimento dell'attività in un ambiente acido, suggerendo quindi che tali nanoparticelle sono inattive per l'ORR a bassi pH [69]. L'influenza del pH è infatti presente per tutti i siti. Ad esempio, l'N-piridinico ha una pK_a di 6.5, quindi, un passaggio da un mezzo acido a uno alcalino comporterebbe un

cambiamento di protonazione che influenza l'adsorbimento delle specie O_2 [70,71]. In *Figura 1.8* sono rappresentati schematicamente gli step di reazione per quattro differenti siti attivi: con il triangolo sono identificati i siti $Fe-N_x$ che privilegiano il meccanismo tetraelettronico, con il quadrato i siti $Fe-N_x$ sui quali avviene la reazione a $2e^-$ (formazione di H_2O_2), con la semisfera i siti N-pirrolici e N-grafitici che favoriscono la produzione di acqua ossigenata e con il trapezio i siti pirrolici sui quali avviene la conversione di H_2O_2 in H_2O .

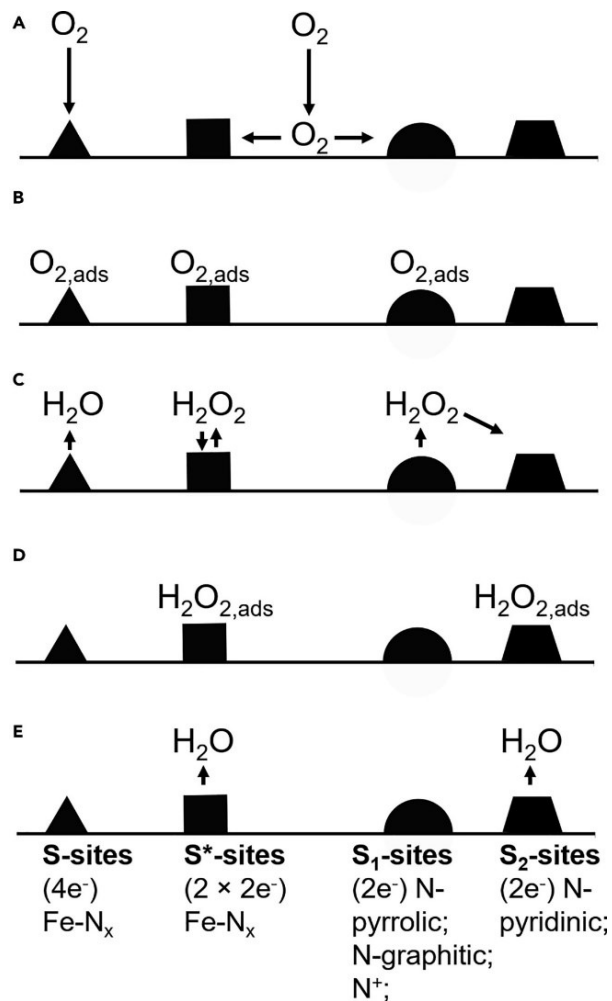


Figura 1.8: Meccanismo di reazione di riduzione dell'ossigeno sui diversi siti attivi (S, S*, S₁ e S₂) comunemente osservato negli elettrocatalizzatori Fe-N-C: (a) O_2 in soluzione o diffusione superficiale nei siti attivi. (b) Adsorbimento di O_2 sui diversi siti attivi. (c) Riduzione di O_2 a H_2O (sui siti S) o H_2O_2 (sui siti S* o S₁) seguita da diffusione in soluzione. (d) riadsorbimento sui siti S* o S₂. (e) Riduzione di H_2O_2 a H_2O , seguita da diffusione in soluzione [59].

1.4.2 Fattori che influenzano l'attività

Il tipo di siti formati e la loro attività sono influenzati dal precursore, dalle condizioni di sintesi e dalle proprietà finali della matrice di carbonio. Per quanto riguarda i siti FeN_4 , la reattività dipende dalle proprietà elettroniche del carbonio, che influiscono sul potenziale di transizione redox $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ [59]. La letteratura indica questa transizione come parzialmente responsabile della maggiore reattività degli elettrocatalizzatori pirolizzati rispetto ai catalizzatori molecolari. In particolare, $\text{Fe}^{\text{II}}\text{N}_4$ è stato individuato come principale sito catalitico [59,68,72]. Il potenziale di transizione redox dipende dalla delocalizzazione dell'elettrone p nel piano basale del carbonio, questo effetto è molto evidente se il potenziale redox di un tipico macrociclo del ferro (simile alla porfirina) viene confrontato con un catalizzatore pirolizzato, lo spostamento è infatti di circa 0.7 V verso un potenziale più positivo. Come detto, ciò è influenzato dalla presenza di difetti nel sistema di elettroni p , che aumentano quindi la natura attrattiva nei confronti degli elettroni. Ciò influisce sulla forza dell'ossigeno sul centro del ferro che è un descrittore dell'attività (in termini di frequenza di turn over) dei siti [59,73]. Questa è fondamentalmente una descrizione simile al principio di Sabatier e quindi è importante ottimizzare la densità dei difetti strutturali nel piano basale del carbonio per ottenere un'energia di legame ottimale sulle porzioni Fe(II)-N_4 , rappresentate schematicamente nella *Figura 1.9*. Ciò significa che non solo il controllo della porosità è fondamentale per la formazione dei siti ma anche per determinarne l'attività ottimale.

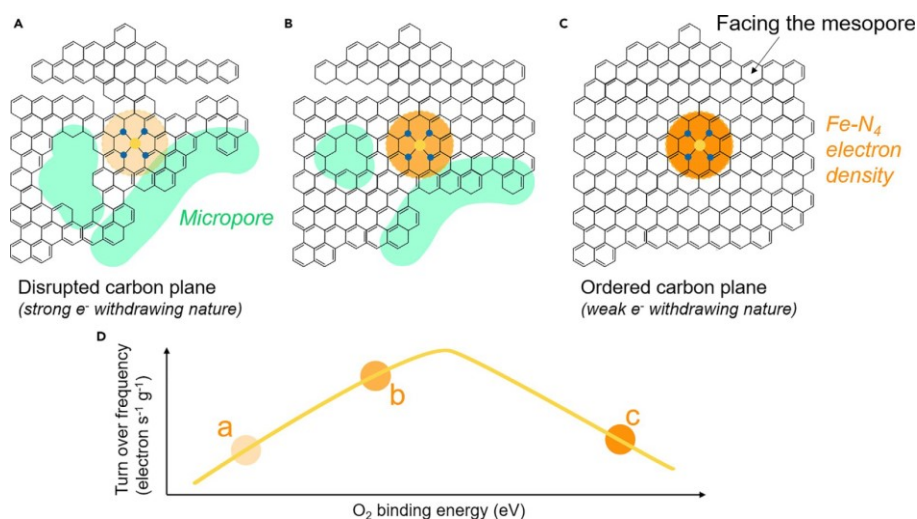


Figura 1.9: Rappresentazione qualitativa della difettosità del piano basale del carbonio sull'energia di legame dell'O₂. (A) Piano basale del carbonio altamente difettoso, (B) piano basale del carbonio a bassa difettosità, (C) piano basale del carbonio ordinato e (D) frequenza di turnover per l'ORR rispetto all'energia di legame dell'O₂, con tre esempi qualitativi corrispondenti a (A)–(C) [59].

1.4.3 Altri metalli

Più o meno tutti i metalli di transizione del 4° periodo sono stati utilizzati per preparare materiali M-N-C [74-76]. Pertanto, Cr [75,77], Mn, Co, Ni, Cu [76,78,79] e Zn [80,81] sono stati utilizzati per produrre catalizzatori. Se da un lato Cr e Zn sono meno studiati, il primo probabilmente per la loro tossicità, dall'altro sono stati ampiamente studiati sia per la riduzione dell'ossigeno che per la riduzione dell'anidride carbonica. Il ferro sembra rimanere il più attivo e selettivo, ma per altre applicazioni nell'ambito delle celle a combustibile, anche altri metalli risultano attraenti, anche per la loro maggiore stabilità. Combinando i risultati sperimentali e quelli DFT, è stato evidenziato che il Co è il miglior candidato per la produzione di H₂O₂, mentre Fe e Mn per la riduzione tetraelettronica dell'ossigeno (*Figura 1.10*).

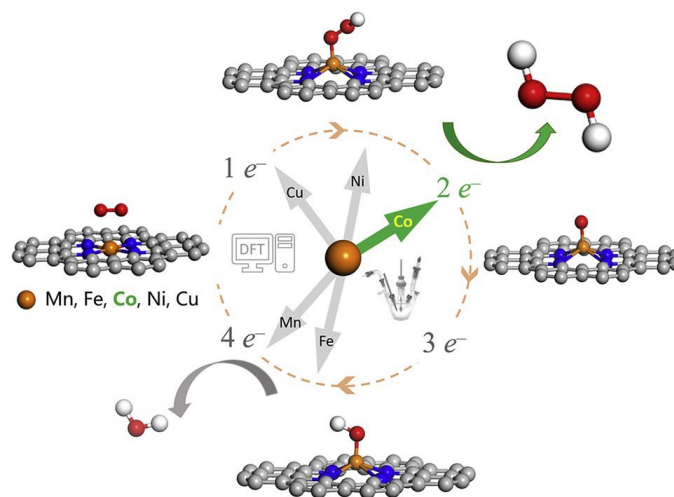


Figura 1.10: Schema dell'ORR lungo il percorso 2 e⁻ o 4 e⁻ sui SAC di metalli di transizione (M = Mn, Fe, Co, Ni e Cu) ancorati nel grafene drogato con N [43].

1.4.4 Bimetallico e co-drogato con altri eteroatomi

Per cercare di migliorare le performance dei catalizzatori Fe-N-C sono state studiate delle alternative bimetalliche, creando una categoria di materiali Fe-M-N-C. L'aggiunta di un secondo metallo, ha mostrato di avere un effetto sulla formazione del sito [1], sull'attività finale o sulla stabilità [82]. Ad esempio, l'aggiunta di Ni alla miscela precursore determina un numero inferiore di siti, a causa dei meccanismi di competizione durante la pirolisi [1], mentre l'aggiunta di Mn mostra un miglioramento dell'attività in ambiente alcalino [82], e

l'uso del rame sembra migliorare l'attività [82]. Recentemente anche lo Zr è stato utilizzato per migliorare l'attività del Fe-N-C. In questo caso l'effetto è stato indotto da un effetto sinergico tra il sito Fe-N_x e ZrO_x presente sulla superficie del carbonio [83]. I metalli del gruppo *d* sono generalmente gli unici utilizzati per fabbricare catalizzatori M-N-C, a causa delle loro migliori prestazioni. Infatti, altri metalli sono meno interessanti a causa dell'incapacità di formare materiali con singoli siti coordinanti l'azoto (in condizioni pirolitiche) o per la tendenza a formare NP invece di siti isolati metallo-azoto [84,85]. Altri metalli sono troppo costosi o sono più inclini a catalizzare altre reazioni, come la riduzione omogenea della CO₂ [86-90]. Strasser et Co. hanno mostrato il possibile ruolo dello Sn nella reazione di riduzione dell'ossigeno (ORR) in un sistema di celle a combustibile reale [59], studiando elettrocatalizzatori del tipo Sn-N-C. Lo Sn è un elemento del blocco *p* che sostanzialmente [91] non è mai stato studiato nella forma catalitica single-site, al contrario di altri metalli di transizione come Fe o Co [92,93]. Infatti, lo Sn viene tipicamente utilizzato come catalizzatore sotto forma di nanoparticelle [94,95]. Sempre Strasser, partendo dalla nozione che Sn-N-C aveva mostrato un'attività eccellente, in particolare nella configurazione delle celle a combustibile, propone, in un altro lavoro [59], degli studi su catalizzatori bimetallici Fe-Sn-N-C. Viene quindi riportato che la presenza di Sn migliora l'attività catalitica, descrivendo i catalizzatori proposti come in grado di competere o addirittura di superare l'attività dei catalizzatori Fe-N-C, che ad oggi sono ancora considerati lo stato dell'arte [59]. Altri studi però [85,96] non hanno mostrato gli stessi risultati per i medesimi materiali. In questi lavori è stato mostrato che la stessa tipologia di catalizzatori hanno mostrato attività per ORR non trascurabili in elettrolita H₂SO₄ 0.5 M, ma senza portare miglioramenti tangibili rispetto ai catalizzatori Fe-Sn-C. Come osservazione generale, la funzionalizzazione dello Sn non sembra portare miglioramenti tangibili né sull'attività catalitica né sulla stabilità di Fe-N-C. Infatti, anche se è stato osservato un certo miglioramento, questo è stato attribuito al generale aumento della quantità di N fissato che a sua volta porta ad un aumento della formazione dei siti Fe-N₄. Sono state inoltre evidenziate alcune criticità, prima su tutte la bassa quantità di Sn contenuto nei catalizzatori. Inoltre, non è stato possibile comprendere a pieno il contributo dello stagno e non si è stati in grado di verificare la supposta sinergia che mostrerebbe col Fe suggerita in altri lavori [59]. Un altro aspetto cruciale che in letteratura non è ancora stato approfondito è come lo Sn venga introdotto nella formazione degli elettrocatalizzatori. Infatti, i principali lavori di riferimento partono o dal trattamento di carboni mescolati a polianilina sintetizzata

aggiungendo di cloruri di Fe e Sn [59] o da introduzione dei metalli sotto forma di fenantrolina ($\text{Fe}(\text{phen})_3\text{Cl}_2$ e $\text{Sn}(\text{phen})\text{Cl}_2$) [1].

1.5 Scopo della tesi

Lo scopo di questo lavoro di tesi è quello di approfondire questi aspetti critici, manifestatisi nello studio di sintesi e attività della classe di elettrocatalizzatori bimetallici Sn-Fe-N-C. Lo studio è stato condotto sintetizzando e caratterizzando sia elettrochimicamente che dal punto di vista chimico-fisico diversi catalizzatori, prodotti variando di campione in campione il precursore di Sn, al fine di studiarne gli effetti sia dal punto di vista strutturale (con caratterizzazioni chimico-fisico, (*Capitolo 4, Paragrafo 1*) che dal punto di vista della ORR (attraverso caratterizzazioni elettrochimiche, *Capitolo 4, Paragrafo 2*). I precursori scelti (e quindi i catalizzatori sintetizzati) descritti nel *Capitolo 3*, sono un totale di nove, di cui otto commercialmente disponibili e uno ottenuto da sintesi.

Effetto dei precursori di stagno su sintesi e performance di catalizzatori Fe-Sn-N-C per riduzione elettrochimica dell'ossigeno
Leonardo Cielo

Capitolo 2: Tecniche sperimentali e strumenti di indagine

In questo capitolo verranno presentate molto brevemente le tecniche di indagine e gli strumenti utilizzati nel progetto di tesi. Il capitolo è diviso in due sezioni, la prima è dedicata agli aspetti teorici e pratici delle tecniche di caratterizzazione fisico-chimiche; la seconda, invece, sarà dedicata agli aspetti teorici e pratici delle tecniche elettrochimiche per lo studio dell'attività catalitica dei materiali sintetizzati.

2.1 Tecniche fisico-chimiche

2.1.1 Analisi elementare

Le analisi elementari sono state effettuate su un analizzatore Flash 2000 (Thermo Scientific) schematizzato in *Figura 2.1*. Questa tecnica consente uno screening del contenuto complessivo di azoto, idrogeno, carbonio e zolfo nel campione. Lo strumento è calibrato utilizzando il 2,5-Bis(5-terz-butyl-benzossazol-2-il)tiofene come standard. Il campione viene pesato su una cella di stagno con V_2O_5 che funge da catalizzatore per la successiva combustione in cui vengono bruciati sia il campione che la cella.

Lo strumento è dotato di una colonna CuO/Cu che viene riscaldata per favorire la reazione di combustione, gli elementi di interesse, ovvero H, C, N e S producono rispettivamente H_2O , CO_2 , NO_x e SO_x . L'elio viene utilizzato come vettore per guidare il prodotto attraverso la colonna, quando il gas raggiunge la sezione del rame viene ridotto a SO_2 , CO_2 , H_2O e N_2 , in particolare per formare l'azoto molecolare rimuovendo l'ossigeno [1]. Quindi questi gas raggiungono una colonna cromatografica ad esclusione molecolare collegata a un rivelatore ad accoppiamento termico (TCD). La risposta del picco viene confrontata con lo standard e la quantità di C, H, N e S viene ottenuta come rapporto dell'area del picco.

Applicata ai materiali a base di carbonio questa tecnica è molto utile per avere un rapido screening di eventuali positività al doping o di contaminazioni. Il primo aspetto riguarda il drogaggio di materiali carboniosi con azoto o zolfo, fondamentale in questo campo. Gli altri

aspetti riguardano la contaminazione del carbonio, generalmente da zolfo nell'impianto di produzione o da altre specie non rilevate dalla tecnica, si tratta principalmente di ossigeno o elementi come Al, Si, Ca, Mg nel caso di approccio *hard template* nella sintesi del carbonio.

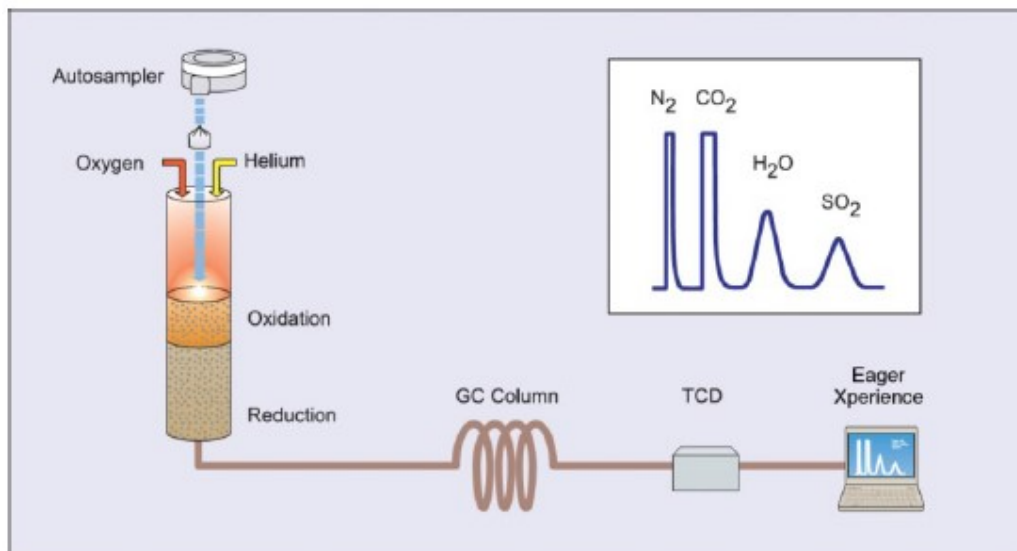


Figura 2.1: Schema dell'analizzatore CHNS con un esempio di segnale misurabile [1].

2.1.3 XRD

Una delle metodologie più utilizzate per lo studio delle strutture cristalline è la diffrazione dei raggi X. Quando un fascio di radiazioni viene fatto incidere su un cristallo, viene indotta una vibrazione degli elettroni della stessa frequenza della radiazione, questi agiscono come una nuova sorgente di radiazione (diffusione) e ci sono particolari direzioni in cui le varie onde hanno prodotto interferenze costruttive dando il fenomeno della diffrazione. Le direzioni di diffusione della radiazione dipendono dalla disposizione spaziale degli atomi e quindi dalla struttura cristallina del materiale. Ogni atomo può essere immaginato come una sorgente di fotoni (onde sferiche) e per una serie di atomi equidistanti è possibile che le onde siano in fase (come mostrato in *Figura 2.2*).

Esistono due teorie, quella cinematica e quella dinamica, la prima si applica alle polveri e ai policristalli, la seconda viene utilizzata per i cristalli singoli e per la simulazione degli spettri. Poiché verranno eseguite solo le analisi delle polveri, verrà brevemente spiegata solo la prima. La teoria cinematica della diffrazione considera solo la radiazione diffusa in modo elastico, cioè solo la radiazione diffusa con lunghezza d'onda coincidente con la lunghezza d'onda della radiazione incidente ed esclude fenomeni di assorbimento e diffusione

anelastica. Secondo la teoria cinematica della diffrazione, l'interferenza costruttiva della radiazione è consentita grazie a tre requisiti:

- Atomi sono disposti secondo un ordine periodico o cristallino.
- Lunghezza d'onda della radiazione elettromagnetica è dello stesso ordine di grandezza delle distanze interatomiche (0.1 - 100 Å).
- Radiazione diffusa con un angolo coincidente con l'angolo della radiazione incidente (condizione di riflessione della sfera di Ewald).

Considerando due onde elettromagnetiche che si propagano lungo le direzioni parallele, S_0 e S_0' , abbiamo che queste formano un angolo di incidenza ϑ con la famiglia dei piani cristallini con indici (hkl) e distanti d , le onde elettromagnetiche vengono quindi riflesse (diffuse) lungo le nuove direzioni S e S' . Le due onde sono separate da una differenza di cammino ottico pari a $2d \cdot \sin(\vartheta)$ e sono in fase, quindi generano un segnale misurabile, solo se la differenza di cammino ottico è un multiplo della lunghezza d'onda. Pertanto, una volta individuato un certo piano atomico, si osserva un segnale quando vale la condizione 2.2:

$$2d \sin(\theta) = n\lambda \quad (2.2)$$

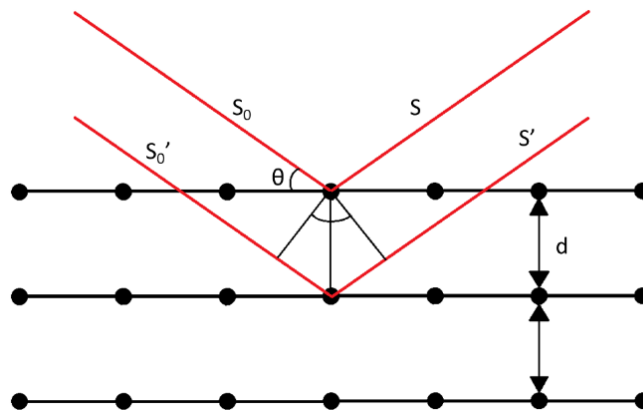


Figura 2.2: Schematizzazione di un cristallo bidimensionale. In rosso la radiazione incidente e la sua riflessione in condizione cinematica.

Per soddisfare le condizioni di rifrazione dei diversi piani cristallografici, viene modificato l'angolo ϑ e possibilmente viene applicata una rotazione al campione per minimizzare eventuali effetti di orientamento preferenziale dei cristalli. Dalla posizione dei picchi è possibile determinare la simmetria del campione, mentre l'analisi della larghezza a metà altezza e dell'intensità di ogni singolo picco fornisce informazioni sulle proprietà fisiche del

crystallo, in particolare sulla dimensione dei picchi i cristalliti. Le analisi XRD sulle polveri sono state eseguite con un diffrattometro Bruker AXS D8 ADVANCE Plus.

Le informazioni che si possono ottenere nel caso di materiale carbonioso riguardano ancora una volta il grado di estensione del dominio cristallino, legato al grado di grafittizzazione. Appaiono due bande caratteristiche intorno a 25° e 45° rispettivamente legate ai piani (002) e (100) che diventano più ampie quando il dominio cristallino diventa più piccolo, come generalmente si osserva per materiali simili al carbon black.

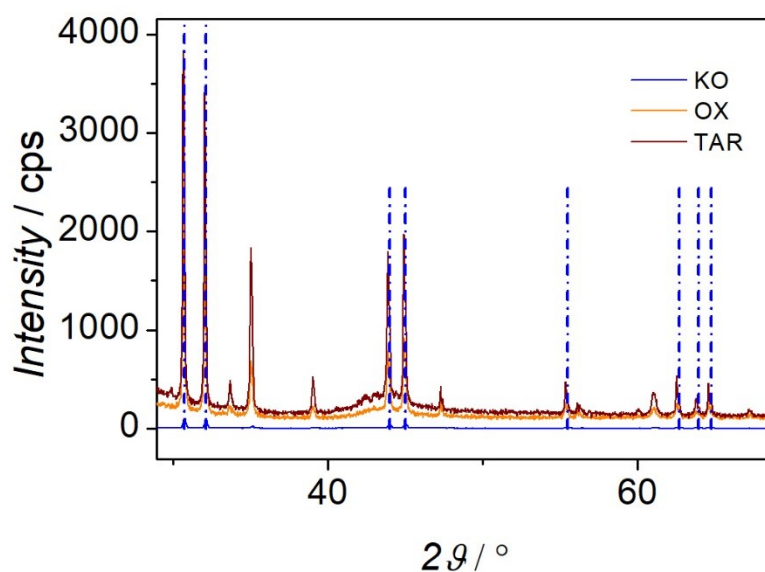


Figura 2.3: Esempio di uno spettro analizzato in questo lavoro. In questo caso sono sovrapposti diversi spettri di materiali che mostrano i picchi tipici dello stagno metallico (evidenziati in blu). Gli spettri saranno poi trattati in maniera approfondita nella sezione dedicata. Il riferimento per questo spettro è Crystallography Open Database. COD-265615 COD 9011577 Sn. Tetragonal.

Inoltre, dagli spettri XRD è possibile ricavare informazioni relative alle dimensioni dei cristalliti. Ciò può essere fatto sfruttando l'equazione di Scherrer, che relaziona dimensione dei cristalliti submicrometrici in un solido con l'ampliamento di un picco in uno schema di diffrazione. È opportuno ricordare che l'equazione di Scherrer è limitata ai cristalliti su scala nanometrica, che può essere inferiore alla dimensione del cristallito. Non è applicabile a casi in cui i grani sono più grandi di $\sim 0.1-0.2 \mu\text{m}$, il che preclude quelli osservati nella maggior parte delle microstrutture metallografiche e ceramografiche. Inoltre, questa equazione fornisce un limite inferiore alla dimensione dei domini cristallini che restituiscono scattering coerente. La ragione di ciò è che l'ampiezza del picco di scattering è determinata da diversi fattori oltre che dagli effetti strumentali e dalla dimensione dei cristalliti; i più importanti

di questi sono solitamente la deformazione disomogenea e le imperfezioni del reticolo cristallino. Le fonti di ampliamento dei picchi possono essere dislocazioni, faglie di impilamento, geminazione, microstress, confini dei grani, deformazione della coerenza, eterogeneità chimiche e dimensione dei cristalliti. Queste e altre imperfezioni possono anche provocare spostamento del picco, asimmetria, ampliamento anisotropo o altri effetti influenti sulla forma del picco. L'equazione di Scherrer è la seguente:

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

2.1.3 XPS

L'analisi XPS è stata effettuata su una camera ad ultra alto vuoto (UHV) ad una pressione di $5 \cdot 10^{-10}$ mbar presso il Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università di Padova dal Dottor Marzio Rancan.

La tecnica XPS (X-Ray photoelectron spectroscopy) è una tecnica di caratterizzazione superficiale (da pochi nanometri a poche decine a seconda dell'energia del fascio e dei materiali analizzati) in UHV basata sull'effetto fotoelettrico. Gli elettroni generati dall'effetto fotoelettrico sono dotati di energia cinetica (2.4) che secondo il principio di conservazione dell'energia vale:

$$E_k = h\nu - E_b - \phi_{spect} \quad (2.4)$$

dove E_k è l'energia cinetica dell'elettrone fotoemesso in seguito all'irradiazione con fotoni di energia $h\nu$ meno il valore E_b dell'energia di legame dell'elettrone nell'atomo, il termine energetico dello spettrometro deriva dall'apparato sperimentale. Il campione e lo spettrometro sono collegati a terra e di conseguenza avranno lo stesso livello di Fermi:

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

Il vantaggio di questa configurazione è che il termine ϕ_{spect} è più stabile di quello campione. Questo schema energetico è riportato in *Figura 2.4*.

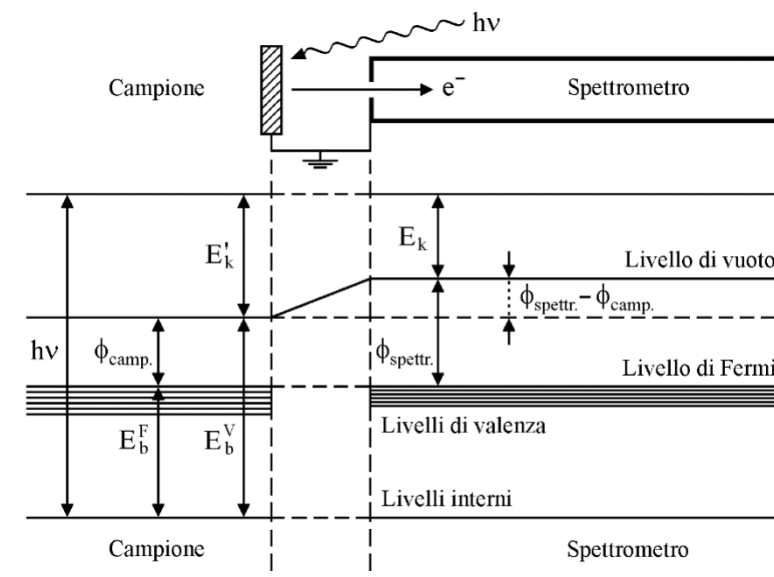


Figura 2.4: Schema del livello energetico per un campione in un dispositivo XPS [1].

Le sorgenti di raggi X utilizzate sono anodi metallici, tipicamente Al e/o Mg, che vengono bombardati con elettroni ad alta energia (~ 15 keV). Lo spettro di emissione della sorgente è costituito da una linea caratteristica $K\alpha$, un fondo dato da interazioni anelastiche (radiazione di Bremsstrahlung) e da altre linee caratteristiche di minore intensità. Per questo motivo vengono utilizzati monocromatori, come quelli circolari di Rowland. Le righe di emissione sfruttate sono per l'Al la $K\alpha_1 = 1486.6$ eV e per il Mg la $K\alpha_2 = 1253.6$ eV. L'utilizzo di due sorgenti è generalmente dovuto al fatto che gli elettroni possono essere emessi anche per effetto Auger, poiché questo fenomeno non dipende dall'intensità del fascio, l'utilizzo di due sorgenti permette di discriminare i picchi dovuti all'effetto fotoelettrico e quelli dovuti all'effetto Auger.

Gli elettroni emessi dopo l'interazione tra radiazione e materia vengono raccolti e collimati mediante lenti elettromagnetiche all'interno di un analizzatore emisferico concentrico emisferico (Figura 2.5) o di cilindri concentrici per determinare l'energia cinetica.

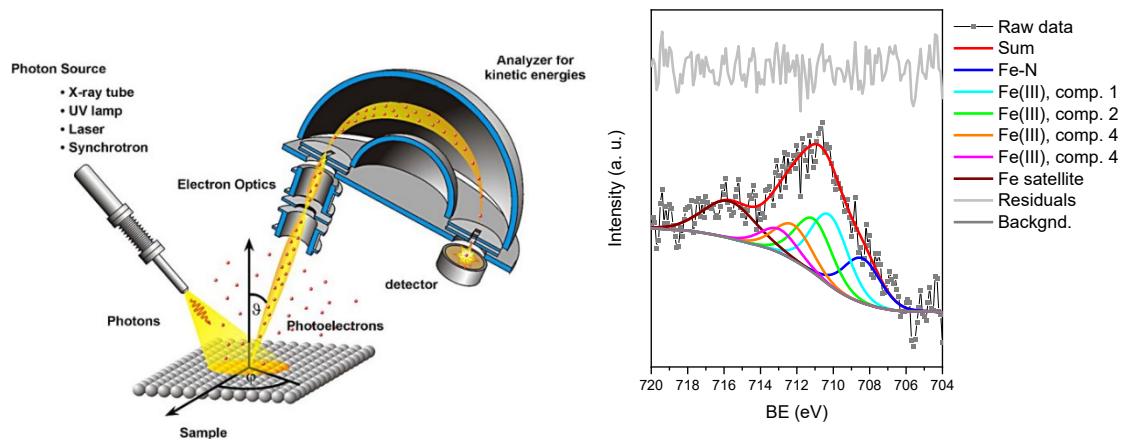


Figura 2.5: A sinistra è presentato lo schema dell'apparato di uno strumento XPS (www.rowbo.info); a destra viene riportato l'esempio del fitting di alcuni picchi dello spettro XPS, per l'indagine sul ferro contenuto nel campione standard di riferimento.

Lo spettro ottenuto, espresso in funzione dell'energia di legame dell' E_b , è caratterizzato da:

- Una serie di picchi elastici, dovuti ai fotoelettroni emessi che raggiungono il rivelatore senza scambiare energia con il sistema.
- Un background crescente verso binding energy maggiori, causato da processi anelastici.

2.1.4 SEM-EDX

La microscopia elettronica a scansione (SEM) o analisi SEM è una potente tecnica analitica per eseguire analisi su un'ampia gamma di materiali, ad elevati ingrandimenti e per produrre immagini ad alta risoluzione. Il SEM si basa sul rilevamento di elettroni ad alta energia emessi dalla superficie di un campione dopo essere stato esposto a un fascio di elettroni altamente focalizzato proveniente da un cannone elettronico. Questo fascio di elettroni viene focalizzato su un piccolo punto sulla superficie del campione, utilizzando la lente dell'obiettivo SEM. Le variabili sulle quali è possibile agire permettendo l'ottimizzazione delle immagini ottenute sono, il potenziale di accelerazione utilizzato, la dimensioni della fenditura e la distanza tra il campione e il cannone elettronico (detta "distanza di lavoro"). Esistono due modalità di rilevamento degli elettroni che consentono diversi tipi di imaging e analisi, ciascuna delle quali fornisce informazioni vitali. Gli elettroni retrodiffusi possono essere rilevati per fornire contrasto in base a diverse composizioni chimiche in un'immagine. Gli elettroni secondari, emessi vicino alla superficie del campione, forniscono informazioni

sulla topografia superficiale. Per indagare la composizione chimica di un campione, con la stessa strumentazione si può effettuare un'analisi EDX. La spettroscopia a raggi X a dispersione di energia (EDS, anche abbreviata EDX o XEDS) è una tecnica analitica che consente la caratterizzazione chimica/analisi elementare dei materiali. Un campione eccitato da una fonte di energia (come il fascio di elettroni di un microscopio elettronico) dissipa parte dell'energia assorbita espellendo un elettrone dal nucleo al guscio. Un elettrone del guscio esterno di energia più elevata procede quindi a riempire il suo posto, rilasciando la differenza di energia come un raggio X che ha uno spettro caratteristico basato sul suo atomo di origine. Ciò consente l'analisi della composizione di un dato volume di campione che è stato eccitato dalla fonte di energia. La posizione dei picchi nello spettro identifica l'elemento, mentre l'intensità del segnale corrisponde alla concentrazione dell'elemento stesso. In *Figura 2.6* sono riportati degli esempi per entrambe le tecniche.

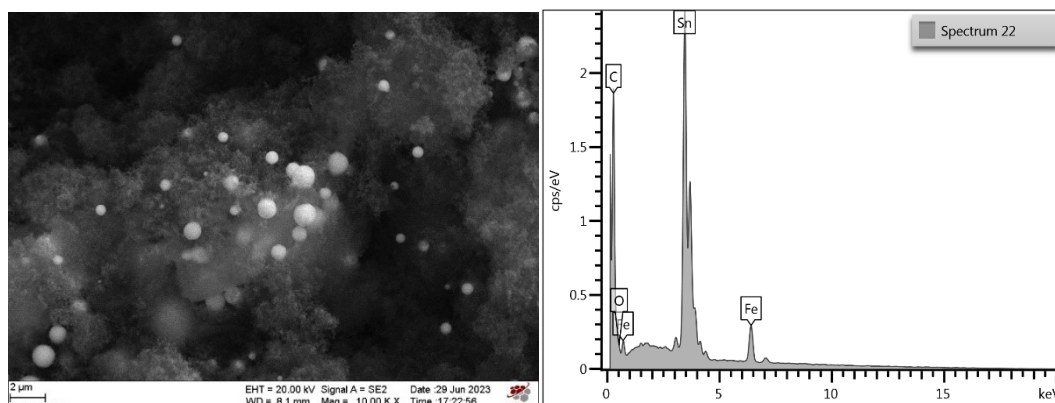


Figura 2.6: A sinistra è un'immagine della morfologia di un campione di Sn-Fe-N-C ottenuto a partire dai precursori di fenantrolina di ferro e stannato (IV) di potassio; a destra viene riportato lo spettro EDX ricavato raccogliendo il segnale proveniente dalla posizione 22 (del medesimo campione).

2.1.5 ICP-massa

La spettrometria di massa al plasma accoppiato induttivamente (ICP-MS) è una tecnologia di analisi elementare utilizzata per rilevare la maggior parte degli elementi della tavola periodica fino a livelli di nanogrammi. Il plasma accoppiato induttivamente (ICP) è una sorgente di ionizzazione che decompone completamente un campione in ioni. L'ICP-MS è stato utilizzato per quantificare i componenti metallici dei campioni, principalmente Fe e Sn.

2.2 Tecniche elettrochimiche

In questa sezione vengono descritte le tecniche di indagine elettrochimica utilizzate per valutare le proprietà e processi che si verificano all'interfaccia degli elettrodi dei catalizzatori. Le tecniche utilizzate sono la voltammetria a scansione lineare (LSV), ciclica misure di voltammetria (CV), cronoamperometria (AC).

2.2.1 Sistemi elettrochimici

Le misure elettrochimiche vengono generalmente condotte impiegando un sistema a tre elettrodi:

- Elettrodo lavorante (WE);
- Elettrodo di riferimento (RE);
- Controelettrodo (CE)

Le celle che vengono abitualmente impiegate sono reattori in vetro Pyrex incamiciato, nella parte più interna viene introdotta la soluzione elettrolitica, mentre nella parte esterna viene fatta scorrere acqua (o un altro liquido refrigerante/riscaldante), che ha la funzione di termostatare il sistema. L'elettrolita deve naturalmente non presentare attività nei range di potenziali di lavoro, ha la funzione di diminuire la resistenza della soluzione, eliminare l'effetto della migrazione e mantenere costante la forza ionica nel corso dello svolgimento della misura.

L'elettrodo lavorante (WE) è quello al quale avvengono i processi elettrochimici di interesse e il potenziale applicatogli viene fatto variare durante la misura. È generalmente costituito da un elemento cilindrico conduttivo (glassy carbon, seguirà un approfondimento nella sezione *///*) rivestito da un materiale isolante e viene contattato internamente con un filo di altro materiale conduttore (che passa attraverso il materiale isolante), che garantisce il contatto elettrico esterno alla cella. L'elettrodo di riferimento (RE) è un elettrodo caratterizzato da un potenziale che rimane costante per l'intera durata della misura. Esso fornisce il riferimento di potenziale rispetto al quale viene fatto variare il potenziale del WE. Per questo lavoro sono stati utilizzati due diversi elettrodi di riferimento, utilizzati per due analisi elettrochimiche diverse:

- RHE (Reversible Hydrogen Electrode); Un elettrodo a idrogeno reversibile è un elettrodo di riferimento, più specificamente un sottotipo degli elettrodi a idrogeno standard,. A differenza dell'elettrodo a idrogeno standard, il suo potenziale misurato

cambia con il pH, quindi può essere utilizzato direttamente nell'elettrolita. Il nome si riferisce al fatto che l'elettrodo è immerso direttamente nella soluzione elettrolitica vera e propria e non è separato da un ponte salino. La concentrazione di ioni idrogeno non è quindi 1 mol L^{-1} , o 1 mol kg^{-1} , ma corrisponde a quella della soluzione elettrolitica. Per questo motivo deve essere formato ogni volta che si cambia soluzione elettrolitica all'interno della cella, ma risulta più pratico.

- SCE (Saturated Calomel Electrode); $\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Cl}^-_{(\text{sat})}$; $V_{SCE} = V_{RHE} - 0.241 \text{ V}$. L'elettrodo è separato dalla soluzione elettrolitica tramite un ponte salino contenente KNO_3 o la soluzione elettrolitica per evitare contaminazione da cloruri. Per la calibrazione dell'elettrodo al calomelano è stato utilizzato un elettrodo NHE $\text{Pt-H}_2 | \text{H}^+_{(0.1\text{M})}$.

Il controlettrodo (CE) è costituito da un materiale inerte (grafite, nel caso di questo studio) e presenta una superficie maggiore dell'elettrodo lavorante. La sua funzione è quella di chiudere il circuito all'interno della cella. In questa maniera è possibile far passare corrente elettrica tra WE e il controlettrodo stesso.

2.2.2 Strumenti

Per poter eseguire delle analisi elettrochimiche è necessario utilizzare degli strumenti detti potenziostati. Essi hanno la possibilità di applicare potenziali variabili (a discrezione dell'operatore) agli elettrodi a loro connessi, e sono in grado di misurare la corrente generata come risposta all'applicazione di potenziale. In questa maniera è possibile lavorare in configurazione a tre elettrodi (WE, RE, CE). Il potenziale all'elettrodo lavorante viene fatto variare rispetto al riferimento utilizzato, mentre la corrente viene misurata attraverso il circuito amperometrico che si sviluppa tra lavorante e controlettrodo. I potenziostati sono poi associati a dei software specifici adatti a elaborare i dati in entrata e in uscita dagli strumenti, in maniera tale da poter generare grafici e raccogliere dati per le varie analisi. Per questo studio sono stati utilizzati:

- Biologic SP-300 a cui è associato il software EC-Lab
- Autolab 100N a cui è associato il software Nova

Tramite l'interfaccia del software è possibile impostare condizioni iniziali e di lavoro e impostare la modalità di esecuzione della misura. È quindi possibile utilizzare diverse tecniche di analisi. Quelle utilizzate in questo lavoro sono: voltammetria ciclica (CV), voltammetria lineare (LSV) entrambe svolte su elettrodo rotante (RDE, Rotating Disc Electrode). I parametri che sono stati utilizzati per impostare le diverse tecniche sono:

- Forma e ampiezza della scansione di potenziale;
- Velocità di scansione (v);
- Scala della corrente (da μA a mA);
- Correzione della caduta ohmica (dipendente da geometria della cella e elettrolita)

2.2.3 Linear Sweep Voltammetry

La voltammetria a scansione lineare (LSV) è un procedimento che si basa sull'applicare all'elettrodo di lavoro un potenziale che varia linearmente nel tempo (*Figura 2.7*):

$$E_{app} = E_i + vt \quad (2.6)$$

Dove E_{app} è il potenziale applicato al WE, E_i è il potenziale iniziale, v è la velocità con cui varia il potenziale nel tempo (scan rate).

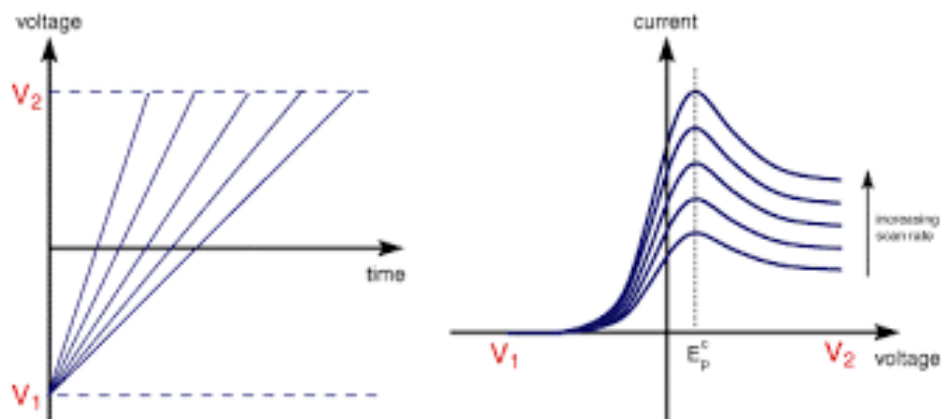


Figura 2.7: A sinistra è rappresentata la variazione in t del potenziale da E_1 (potenziale iniziale, V_1 in figura) a E_2 (finale, V_2 in figura) a diverse velocità; a destra è raffigurato l'andamento della corrente per un processo di trasferimento elettronico reversibile al variare della scan rate.

2.2.4 Voltammetria ciclica

La Voltammetria ciclica (CV) è una tecnica in cui vengono applicate (al WE) due rampe di potenziale simmetriche che partono da un potenziale iniziale E_1 raggiungono un potenziale massimo (o minimo) E_2 per poi tornare al potenziale di partenza. Questa tecnica è particolarmente utilizzata per indagare reazioni di ossido-riduzione, in particolare per reazioni eterogenee di trasferimento elettronico. Infatti, con questa tecnica è possibile individuare i potenziali ossido-riduttivi delle specie elettroattive, oltre a ad osservare l'effetto della soluzione elettrolitica e delle condizioni di reazione.

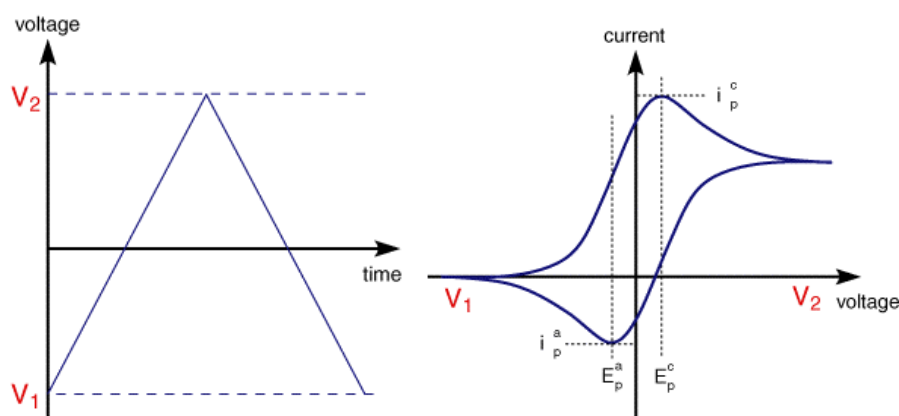


Figura 2.8: A sinistra è rappresentata la variazione in t del potenziale da V_1 (iniziale) a V_2 (massimo o minimo) caratterizzata dalla tipica forma triangolare; a destra è raffigurato l'andamento della corrente al variare del potenziale. Con questa tecnica si riescono ad apprezzare molto bene le reazioni di ossido-riduzione.

2.2.5 Analisi in configurazione RDE

Per entrambe le procedure di analisi elencate in precedenza (LSV e CV) esiste una configurazione che prevede di utilizzare un elettrodo che viene posto in rotazione. Da qui il nome RDE (Rotating Disk Electrode). Per questa variante viene utilizzato un elettrodo come quello in *Figura 2.9*, che viene agganciato ad uno strumento che ne controlla la rotazione (misurata in rpm e controllata generalmente tramite lo stesso software associato al potenziostato) e che è in grado di trasmettere i segnali tra potenziostato e elettrodo lavorante. Mettere in rotazione il WE (con una velocità angolare ω costante) permette di realizzare la condizione di stato stazionario, attraverso la convezione forzata di specie verso la superficie dell'elettrodo. Infatti, la rotazione fa in modo che si che in vicinanza della superficie del WE il liquido si allontana radialmente verso l'esterno. In questo modo c'è un continuo afflusso di soluzione elettrolitica verso la superficie del campione. Si genera così un flusso stazionario. La continua rotazione dell'elettrodo fa in modo che si generi uno strato adesivo

alla superficie in cui il trasporto di materia è dominato dalla sola diffusione. Questo strato è chiamato strato di diffusione di Nerst, e il suo spessore δ dipende dalla ω ed è dell'ordine della decina di μm . Al di fuori di questo layer le concentrazioni delle specie sono costanti mentre a distanze inferiori a δ le concentrazioni sono determinate da Fick:

$$\left(\frac{dC}{dx}\right) = \text{cost} \quad (2.7)$$

E quindi variano linearmente con la distanza x dalla superficie dell'elettrodo (che è in corrispondenza di $x = 0$). Maggiore è la velocità di rotazione, minore sarà lo spessore dello strato diffusivo e migliore sarà l'efficienza di diffusione e di conseguenza, si otterranno correnti maggiori.

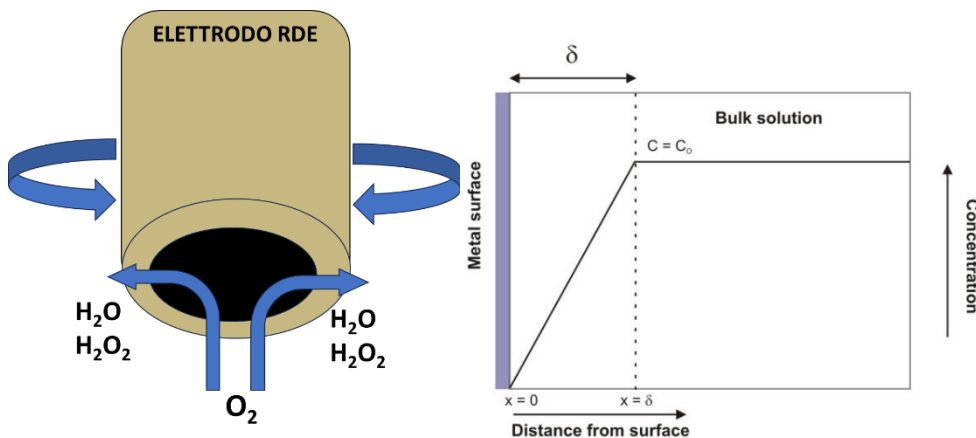


Figura 2.9 : In figura (a sinistra) è rappresentato uno schema per un elettrodo rotante RDE. Una volta messo in rotazione, le specie vengono trasportate verso il layer di Nerst. In questo caso è riportato il trasporto per la reazione di riduzione dell'ossigeno. A destra viene riportata la variazione della concentrazione in funzione della distanza dall'elettrodo.

2.2.6 NO_2^- stripping

L'elevata attività catalitica nei confronti dell'ORR da parte dei materiali Fe-N-C è stata ampiamente dimostrata, ma lo stesso non si può dire circa la natura dei siti attivi coinvolti nella reazione [59]. Si è quindi ricercato per trovare una tecnica di analisi in grado di determinare il numero effettivo di siti accessibili elettrochimicamente, rispetto al totale presente sulla superficie. Per fare questo ci si può riferire all'espressione seguente

$$i[A g^{-1}] = F[A s mol^{-1}] \times TOF[siti elettronici^{-1} s^{-1}] \times MSD[mol g^{-1}] \quad (2.9)$$

In cui i è la corrente normalizzata rispetto alla massa di campione depositata sull'elettrodo ad un certo potenziale (convenzionalmente a $E = 0.8V$ vs RHE), il TOF è la frequenza di

turnover dei siti elettronici su secondo e l'MSD è la densità dei siti attivi molari. In generale non è facile dividere i due contributi, una maggiore quantità di metalli è legata ad un maggior numero di siti attivi e quindi ad una maggiore densità che ha l'effetto di aumentare l'attività. La MSD è determinata anche da fattori morfologici. È stato inoltre dimostrato che l'aumento della quantità di metalli favorisce la formazione di specie inattive che possono ostacolare l'accesso ai siti [98]. Allo stesso modo, correnti elevate possono essere dovute ad una TOF elevata, cioè in presenza di siti capaci di ridurre più molecole di ossigeno per unità di tempo, anche su materiali con bassa densità di siti. Il tentativo è quindi quello di riuscire a separare i due contributi e attraverso la combinazione di altre tecniche di indagine comprendere quali sono i parametri di sintesi che consentono di incrementare un contributo piuttosto che l'altro. Basandosi su lavori precedenti [1,96,97], nei quali era stata studiata l'interazione dei centri metallici FeN_x con i nitriti si è tentato di riproporre il processo che consente di avvelenare e ripristinare (Figura 2.10, figura 2.11) i materiali applicando diversi potenziali al materiale. L'obiettivo di queste misurazioni è quindi quello di determinare il MSD e quindi il TOF dei siti FeN_x [1,97]. Sperimentalmente, vengono seguite varie procedure RDE con una configurazione a 3 elettrodi (paragrafo 2.2.1), come riepilogato nella Figura 2.10. Viene utilizzato come elettrolita un tampone acetato (pH 5.2) con carico di catalizzatore sull'elettrodo lavorante di 0.6 mg cm⁻², l'elettrodo di riferimento è il calomelano (SCE) (Paragrafo 2.2.1).

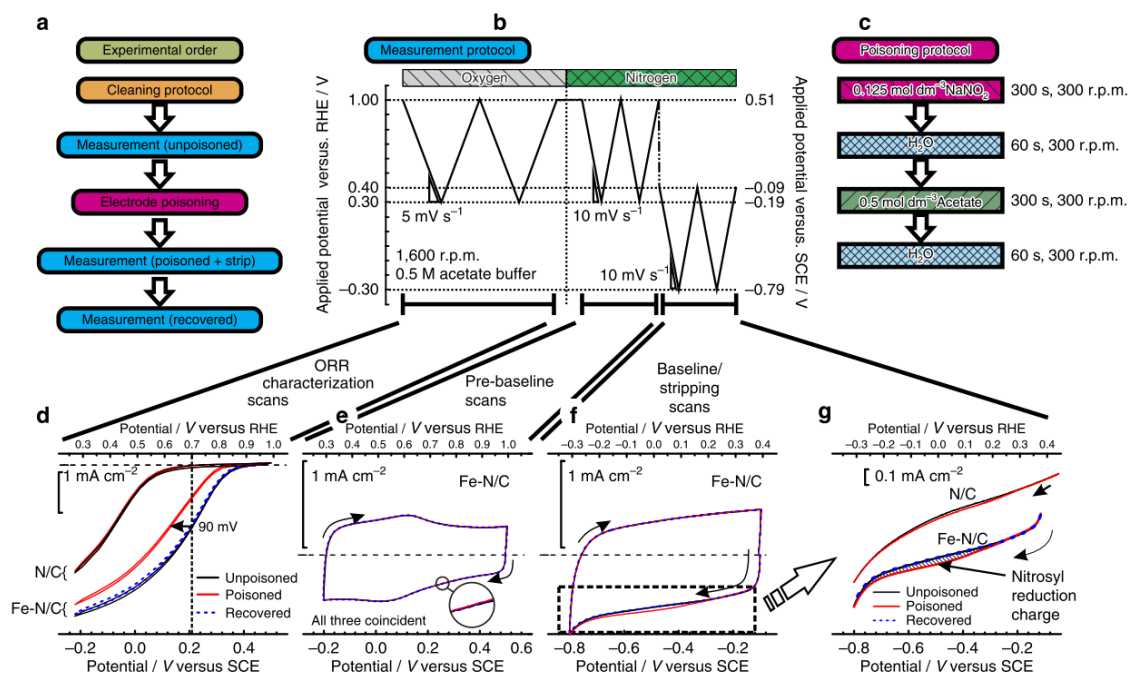


Figura 2.10: Protocollo Avvelenamento da nitriti. (a) diagramma di flusso che mostra le fasi per valutare le prestazioni di un catalizzatore e determinare la densità dei siti del catalizzatore; (b) protocollo utilizzato per misurare le prestazioni elettrochimiche dell'ORR e valutare la carica associata allo stripping riduttivo dei nitriti adsorbiti; (c) protocollo utilizzato per avvelenare l'elettrodo utilizzando una soluzione contenente nitriti; (d) prestazioni ORR del catalizzatore prima, durante e dopo l'adsorbimento dei nitriti; (e) linea di base (evitando l'area di riduzione del nitrito) per il catalizzatore prima, durante e dopo l'adsorbimento del nitrito; (f) scansione della linea di base nella regione di stripping riduttivo del nitrito prima, durante e dopo l'adsorbimento del nitrito; (g) dettaglio nella regione di stripping del nitrito [98].

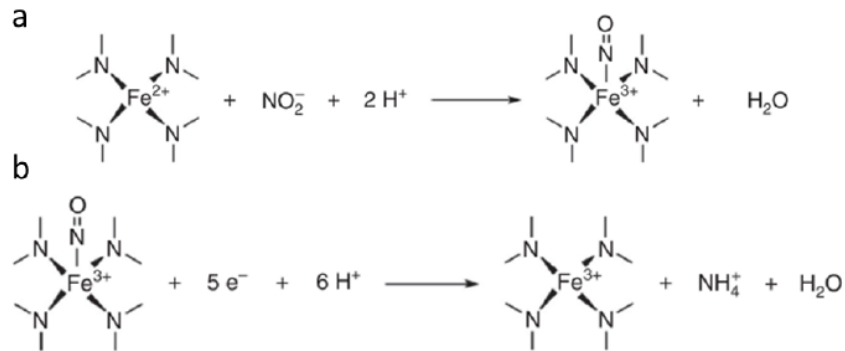


Figura 2.11: In figura è rappresentato lo schema della reazione di avvelenamento (a) e di stripping (b) per il procedimento del Nitrite stripping.

La densità dei siti attivi MSD viene quindi determinata dalla carica associata allo stripping:

$$SD[\text{sites } g^{-1}] = \frac{Q_{\text{strip}} \times N_A}{n_{\text{strip}} \times F} \quad (2.10)$$

Dove Q_{strip} [C g⁻¹] è determinata mediante misurazioni voltammetriche in soluzione elettrolitica sovrassatura di Ar, ed è pari all'area sottesa dalla curva (Figura 2.12 c), generata dalla sottrazione delle curve nella regione di stripping prima e dopo l'avvelenamento (Figura 2.12 b), normalizzata su velocità di scansione v (10 mV s⁻¹) e massa depositata sull'elettrodo. n_{strip} è il numero di elettroni scambiati nel processo di stripping (Figura 2.11 b) e F è la costante di Faraday. Mentre la frequenza di turnover può essere determinata dalla differenza di corrente cinetica a 0.8V (Δi_k) tra il materiale avvelenato e quello non avvelenato e dalla densità dei siti precedentemente calcolata:

$$TOF^{0.8V \text{ vs RHE}} [s^{-1}] = \frac{\Delta i_k}{F \times MSD} \quad (2.11)$$

In cui MSD si ricava da:

$$MSD[mol\ sites\ g^{-1}] = \frac{Q_{strip}}{n_{strip} \times F} = \frac{SD}{N_A} \quad (2.12)$$

Di seguito si mostrano degli esempi dei dati ricavati e analizzati con questa tecnica.

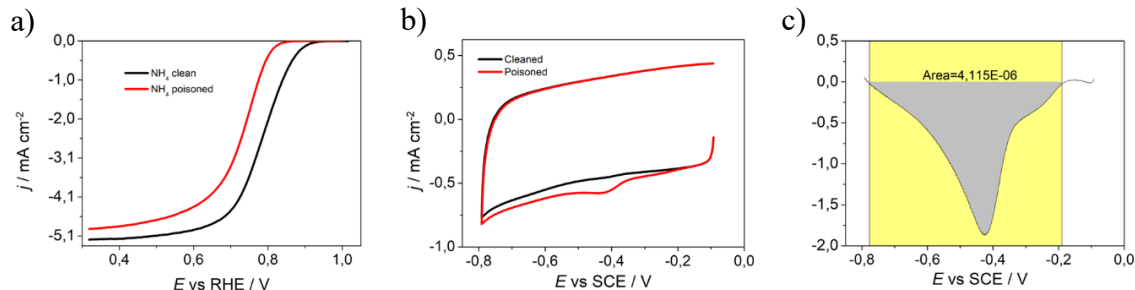


Figura 2.12: In figura sono mostrati alcuni esempi di dati analizzati in questo lavoro come esempio. In (a) viene fatto il confronto tra LSV nel caso di un campione avvelenato e uno non avvelenato, dai quali si ricava Δi_k . In (b) viene presentata la sovrapposizione tra due CV tra elettrodo avvelenato (rosso) e non (nero); si riesce ad apprezzare bene il picco di stripping. Di questo si ha un ingrandimento in (c) in cui si è evidenziata l'area sottesa, utile per i calcoli di SD e MSD.

2.2.7 RRDE (Rotating Ring Disk Electrode)

La reazione di riduzione dell'ossigeno (ORR) può seguire due percorsi di reazione differenti, a seconda che vengano coinvolti due o quattro elettroni:



La produzione di H_2O_2 però, non è generalmente una condizione desiderata nel momento in cui si lavora in cella combustibile, poiché il perossido di idrogeno tende a diminuire l'efficienza della cella stessa. Per questo motivo risulta importante studiare la produzione di acqua ossigenata dei campioni e per farlo si ricorre alla tecnica elettrochimica di analisi RRDE. Questa tecnica elettrochimica si propone come ulteriore sviluppo della tecnica RDE. In questo caso viene aggiunto un ulteriore elettrodo di lavoro (WE 2) (quindi si ha una configurazione a 4 e non più a 3 elettrodi, come ad esempio nel caso del NO_2^- stripping), in platino, a cui viene applicato un potenziale costante. In questa maniera viene effettuata una cronoamperometria su WE 2. Questo viene fatto per poter studiare la produzione di acqua ossigenata originata dalla reazione di riduzione di ossigeno che coinvolge 2 elettroni (eq. 2.14). Applicando un potenziale positivo all'anello di platino (1.5 V vs RHE) è possibile ossidare selettivamente l'acqua ossigenata. La corrente generata da questa reazione può

essere misurata e plottata in funzione del potenziale applicato al disco (WE 1), sul quale è depositato il campione in analisi (glassy carbon disk). In *Figura 2.13* sono riportati degli esempi di segnali di corrente registrati durante un'analisi RRDE.

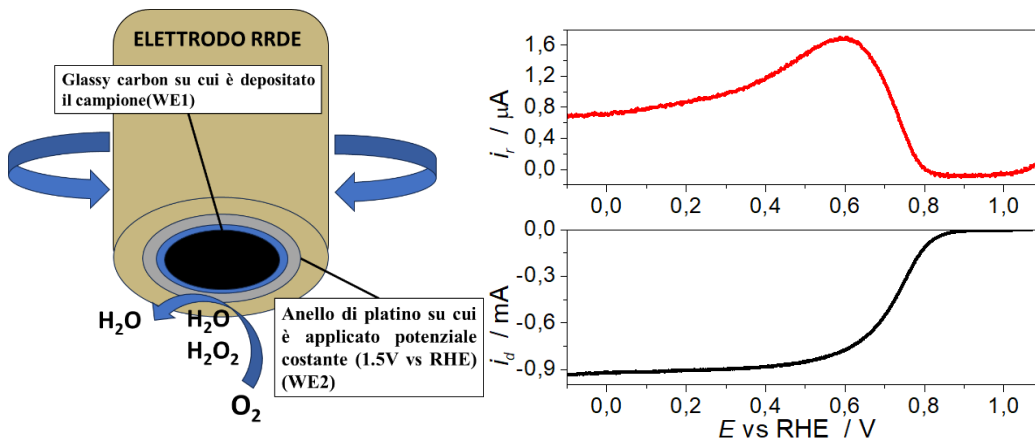


Figura 2.13: a sinistra è rappresentato uno schema della struttura di un elettrodo RRDE. Nell'immagine sono indicati i due elettrodi lavoranti WE 1 e WE 2. Quando l'acqua ossigenata raggiunge l'anello viene ossidata. In corrispondenza della scarica visibile in nero nel grafico a destra (che mostra l'andamento della corrente su WE 1 in funzione di E), si osserva un aumento di corrente all'anello, in rosso, mostrato in funzione di E applicata al disco.

Dall'analisi RRDE è possibile stimare la percentuale di acqua prodotta ($\%H_2O_2$) e il numero medio di elettroni n coinvolti nella reazione di ossidazione. Le equazioni di riferimento sono le seguenti:

$$n = \frac{-4 \cdot i_d}{-i_d + \frac{i_r}{R}} \quad (2.15)$$

$$\%H_2O_2 = 100 \cdot \frac{4 - n}{2} \quad (2.16)$$

Effetto dei precursori di stagno su sintesi e performance di catalizzatori Fe-Sn-N-C per riduzione elettrochimica dell'ossigeno
Leonardo Cielo

Capitolo 3: Sintesi e preparazione dei campioni

3.1 Scelta dei precursori

Come già annunciato precedentemente, lo scopo di questo lavoro è quello di studiare l'effetto che diversi precursori di stagno hanno sulla sintesi e sulle performance per ORR di elettrocatalizzatori Fe-Sn-N-C. Il materiali di partenza da cui si è deciso di iniziare a lavorare è l'elettrocatalizzatore Fe-N-C sviluppato dal Mazzucato nello studio dal titolo "M-N-C electrocatalysts supported on engineered carbon materials for the reduction of Oxygen" [1]. Da questo lavoro è emerso che la quantità di stagno che si era in grado di fissare era molto limitata e l'apporto migliorativo all'attività dei catalizzatori bimetallici non risultava particolarmente consistente. Infatti, anche se è stato osservato un certo miglioramento, questo potrebbe essere dovuto al generale aumento del fissaggio di N che a sua volta porta ad un aumento della formazione dei siti Fe-N₄. Lo studio però, era stato condotto lavorando con un solo precursore di stagno. Proprio questo è fattore di ispirazione per il lavoro che state leggendo ora e che si propone di approfondire tale aspetto: individuare quali siano le caratteristiche del precursore di stagno per cui si riescano a migliorare fissaggio e performance per ORR. L'elettrocatalizzatore tipo Fe-N-C che si è utilizzato come base di partenza è quello risultato migliore in performance [1], basato su un carbonio commerciale (Vulcan XC-72) e sul precursore ferro(II)-fenantrolina, (figura 3.1).

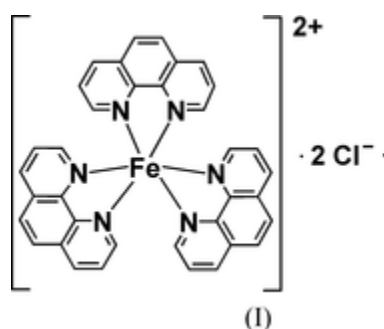


Figura 3.1: Rappresentazione della struttura del precursore ferro (II) fenantrolina.

Tale precursore è stato utilizzato anche in questo studio ed è stato ricavato da sintesi (che verrà affrontata in dettaglio in seguito). La prima modifica rispetto al materiale di partenza è stata fatta andando a cambiare il carbonio commerciale come substrato, Infatti, per tutti i materiali sintetizzati in questo studio sono basati su carbonio Carbon Black-Ketjenblack EC300J. Ciò è stato possibile poiché in lavori precedenti [1,96,97], è stato evidenziato che

non vi sono poche differenze in prodotti di sintesi e attività rispetto al carbonio Vulcan XC-72, per gli elettrocatalizzatori di interesse.

3.1.1 Precursori di Sn

Per quanto riguarda la scelta dei precursori commercialmente disponibili, ne sono stati selezionati 8, e sono i seguenti:

Tabella 3.1: In tabella sono riportati alcune informazioni relative ai precursori commerciali selezionati; come nome, numero di ossidazione, formula chimica, purezza e produttore

#Ox	Precursore	Formula	MM / g mol ⁻¹	Purezza / %	Fornitore
II	Tin(II) Chloride dihydrate	SnCl ₂ ·2H ₂ O	225.65	98.0-103.0	Thermoscientific
IV	Potassium tin(IV) oxide trihydrate	K ₂ SnO ₃ ·3H ₂ O	298.95	95	Thermoscientific
II	Tin(II) pyrophosphate	Sn ₂ P ₂ O ₇	411.36	-	Thermoscientific
II	Tin(II) oxalate	C ₂ O ₄ Sn	206.73	-	Thermoscientific
II	Tin(II) sulfate	SnSO ₄	214.77	95.5	Thermoscientific
II	Tin(II) tartrate hydrate	C ₄ H ₄ O ₆ Sn·xH ₂ O	266.76	95	Thermoscientific
IV	Ammonium hexachlorostannate(IV)	(NH ₄) ₂ SnCl ₆	367.49	98	Thermoscientific
IV	Tin(IV) bis(aceylacetate) dichloride	C ₁₀ H ₁₄ Cl ₂ O ₄ Sn	378.83	98	Merck

La selezione è ricaduta su alcuni composti di stagno in quanto già a disposizione del gruppo di ricerca. Il primo discriminante adoperato nella scelta è stato quello della temperatura di fusione/degradazione (*Tabella 3.1*), in modo da avere precursori di partenza con diversi materiali. Questi composti, inoltre, offrono una discreta varietà di leganti per lo stagno; infatti, nel gruppo sono presenti sia composti organici che Sali inorganici. Per questo motivo si è ritenuto che la selezione fosse sufficiente per questo lavoro. Di conseguenza non sono state fatte aggiunte nel corso dello studio rispetto a quelli presentati in *Tabella 3.1*, ad eccezione del precursore di sintesi, mostrato nel seguito.

3.2 Sintesi dei precursori di Fe e Sn

3.2.1 Sintesi della Fe(phen)₃Cl₂

Per ottenere un precursore di Fe coordinato con delle molecole di fenantrolina sono stati vagliati due diversi procedimenti. Con il primo [1] si sarebbe stati in grado di ottenere il precursore Fe(phen)Cl₃(H₂O). Questo metodo prevedeva di aggiungere cloruro di ferro e

1,10-fenantrolina, in rapporto molare 1:1, ad una soluzione 10 M di HCl. Il complesso veniva poi ricristallizzato utilizzando una soluzione 3:1 di acqua e etanolo. Questo metodo però lamenta una resa molto bassa, di conseguenza è stato escluso in favore del secondo [1]. In questo caso si versano 1,10-fenantrolina e FeCl(II) (sempre in rapporto molare circa 3:1) in etanolo. Si nota il passaggio di colore, dal caratteristico arancione (dovuto al ferro cloruro) ad un rosso intenso. Si lascia la soluzione in agitazione a temperatura ambiente per alcune ore (circa 3 ore, per questo lavoro). Successivamente si versa la soluzione in etere dietilico. Si osserva immediatamente la precipitazione dei cristalli di precursore. Di seguito si filtra il deposito e lo si fa seccare in stufa a 60°C per una giornata. La resa della reazione è circa del 70%.

Tabella 3.2: In tabella sono riportati i risultati delle analisi elementari per il prodotto della sintesi della fenantrolina di ferro.

%wt	C	H	N	S
Fe(phen)	58.97	4.39	10.33	-

Dalle analisi elementari (*Tab 3.2*) è facilmente ricavabile che il prodotto è riconducibile alla Fe(phen)₃Cl₂ (rapporto tra massa C e massa N pari a 1:6.66, contro il rapporto teorico 1:6).

3.2.2 Sintesi della Sn(phen)Cl₂

Il precursore di Sn derivato dalla sintesi è anche in questo caso un complesso di metallo e fenantrolina. Il processo utilizzato per ottenerlo è molto simile alla sintesi della Fe(phen)₃Cl₂ [1]. In questo caso si è partiti da cloruro di stagno (II) e dalla 1,10-fenantrolina. Nel tentativo di ottimizzare la resa della reazione la proporzione tra i due composti è stata fissata 1:2 in favore della fenantrolina. In questo caso il composto precipita già in etanolo, quindi, è sufficiente versare i reagenti direttamente nel liquido e lasciare in agitazione per alcune ore. Il colore del prodotto ottenuto è giallo. Come per la Fe(phen)₃Cl₂ sono seguite filtrazione ed essiccazione in stufa. La resa della reazione è circa del 70%. Si sottolinea, Dall'analisi elementare (*Tab 3.2*) il prodotto risulta riconducibile alla Sn(phen)Cl₂ (rapporto massa C su massa N 1:6.09 contro un rapporto teorico di 1:6)

Tabella 3.3: In tabella sono riportati i risultati delle analisi elementari per il prodotto della sintesi della fenantrolina di stagno.

%wt	C	H	N	S
Sn(phen)	37.34	2.11	7.15	-

3.3 Sintesi degli elettrocatalizzatori

Gli elettrocatalizzatori Fe-Sn-N/C sono necessariamente sintetizzati a partire da 4 componenti fondamentali:

- Substrato in carbonio (Carbon Black Ketjenblack EC300J)
- Precursore metallico per Fe; $\text{Fe(phen)}_3\text{Cl}_2$;
- Precursore metallico per Sn;
- Specie portatrice di N nel sistema, come ad esempio può essere la $\text{Fe(phen)}_3\text{Cl}_2$.

Per sintetizzare un materiale a che rispetti queste caratteristiche è stato utilizzato il procedimento mostrato in alcuni lavori precedenti [1,96,97] poiché si configura più semplice ed economica, pur restituendo un materiale con buone performance, rispetto ad altri processi sintesi [97], dove è previsto che l'apporto metallico avvenga durante la sintesi di una polianilina (utilizzata come sorgente di N). Se è vero che con questo metodo Strasser è possibile fissare più metalli rispetto a quello proposto in questo lavoro [1,59], è altrettanto vero che i costi, la complessità e la durata del procedimento aumentano significativamente. Ecco che dunque si tende a preferire un metodo più semplice rapido ed economico. Di seguito si elencano i passaggi

- Pesata; si pesano circa esattamente 200 mg di carbone Carbon Black Ketjenblack EC300J, precursori metallici (sempre $\text{Fe(phen)}_3\text{Cl}_2$ per il ferro) in modo da ottenere il 2% molare di singolo metallo rispetto alle moli del carbone. È stata scelta questa quantità perché è stato osservato che la combinazione $\text{Fe}_{2\%}\text{Sn}_{2\%}$ rappresenta un buon compromesso tra attività catalitica e fissaggio di metalli [1].
- Macinazione; Le polveri pesate vengono mescolate e pestate, con l'ausilio di un mortaio, fino ad avere disperso le polveri dei precursori nella matrice carboniosa.
- Primo trattamento termico (TT1) (*Figura 3.2*); Per contenere la polvere durante la sintesi viene utilizzata una navetta di quarzo. Il materiale è stato scelto poiché durante

la sintesi si raggiungono temperature fino a 900°C, quindi è necessario un contenitore che sia stabile in quelle condizioni e il quarzo soddisfa questo requisito. La navetta viene successivamente caricata in una fornace tubolare (Carbolite Gero), inserita in un tubo in quarzo. Alle sue estremità sono collegate due flange, che permettono una chiusura ermetica, evitando l'ingresso di ossigeno e umidità durante la sintesi. In atmosfera inerte di N₂ si mantiene il campione a temperatura costante per 1h. In seguito, si aumenta la temperatura fino a 120°C secondo una rampa con $v_{temp} = 10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Si mantengono i 120°C per 1h. Questi due passaggi sono necessari per eliminare agenti ossidanti come aria e acqua che potrebbero andare a reagire con la polvere favorendo la formazione di ossidi (prodotti indesiderati). Da qui si procede in atmosfera riducente, modificando la composizione del gas in fornace e portandola, tramite l'uso di un mass flow, a 92% N₂ e 8% H₂. L'idrogeno gassoso è prodotto da un elettrolizzatore. In atmosfera riducente si procede a sottoporre il campione ad un'altra rampa termica, fino a 900°C con $v_{temp} = 5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Raggiunta la temperatura impostata si mantiene il materiale in queste condizioni per 2h. Trascorso questo tempo si passa nuovamente in atmosfera 100% N₂ e si lascia raffreddare fino a temperatura ambiente.

- Lavaggio acido (L) (*Figura 3.2*); Una volta estratta dalla fornace il materiale subisce un lavaggio in soluzione acida 1 M di H₂SO₄ (Honeywell FlukaTM, TraceSELECTTM, 93-98%) per 3h a 100°C. Questa operazione è necessaria per eliminare nanoparticelle e residui di Fe che si possono formare durante il primo trattamento termico. Il composto viene fatto raffreddare e successivamente filtrato, lavandolo con acqua MILLI-Q. Il materiale ottenuto è posto in forno a 60°C per una notte.
- Secondo trattamento termico (TT2) (*Figura 3.2*); Dopo il lavaggio acido viene ripetuto lo step TT1, in maniera tale da far reagire anche eventuali residui metallici presenti sul materiale.

Il prodotto finale di ogni sintesi viene conservato ed etichettato in vial da 5mL come mostrato in *Figura 3.2*. I nomi associati ad ogni campione sono raccolti nella *Tabella 3.4*. Per poter essere richiamati con semplicità è stata poi associata una sigla ad ogni campione, sempre in base al precursore di Sn di partenza.

Tabella 3.4: In tabella sono riportati nomi e sigle degli elettrocatalizzatori sintetizzati, a seconda del precursore di Sn di partenza.

Sigla	Nome	Precursore	Formula
CL ₂	Sn ₂ Fe ₂ EC300JCl ₂	Tin(II) Chloride dihydrate	SnCl ₂ ·2H ₂ O
KO	Sn ₂ Fe ₂ EC300JKO	Potassium tin(IV) oxide trihydrate	K ₂ SnO ₃ ·3H ₂ O
PP	Sn ₂ Fe ₂ EC300JPP	Tin(II) pyrophosphate	Sn ₂ P ₂ O ₇
OX	Sn ₂ Fe ₂ EC300JOx	Tin(II) oxalate	C ₂ O ₄ Sn
S	Sn ₂ Fe ₂ EC300JS	Tin(II) sulfate	SnSO ₄
TAR	Sn ₂ Fe ₂ EC300JTar	Tin(II) tartrate hydrate	C ₄ H ₄ O ₆ Sn·xH ₂ O
NH ₄	Sn ₂ Fe ₂ EC300JNH ₄	Ammonium hexachlorostannate(IV)	(NH ₄) ₂ SnCl ₆
BIS	Sn ₂ Fe ₂ EC300JBis	Tin(IV) bis(aceylacetone) dichloride	C ₁₀ H ₁₄ Cl ₂ O ₄ Sn
PHEN	Sn ₂ Fe ₂ EC300JPhen	Tin(II) phenantroline chloride	SnC ₁₂ H ₈ N ₂ Cl ₂

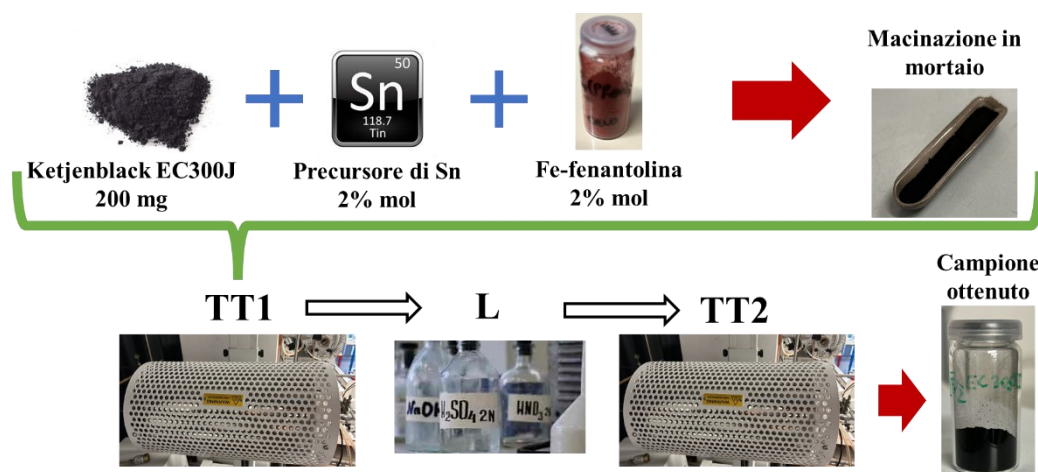


Figura 3.2: L'immagine schematizza tutti i passaggi per la sintesi proposta in questo lavoro. Nella parte superiore è mostrato un semplice schema dei materiali utilizzati per preparare le polveri di partenza, che poi vengono sottoposte ai trattamenti termici e ai lavaggi in acido.

3.4 Preparazione elettrodi

3.4.1 Tipologia di elettrodi

Poiché tutte le analisi elettrochimiche sono state condotte con elettrodi posti in rotazione. È stato quindi necessario utilizzare elettrodi in grado di essere fissati su un motore rotante (Autolab RRDE). Per questo motivo sono stati selezionati gli elettrodi mostrati in *Figura 3.3*, prodotti da Metrohm. Entrambi sono composti da cilindri in peek (materiale isolante),

glassy carbon del diametro di 5 mm (disco di colore nero, su cui andrà poi depositato il catalizzatore) e possono essere agganciati dalla vite del motore, in materiale conduttivo, così da poter essere connessi al potenziostato. È immediato notare che l'elettrodo in (Figura 3.3 a.1) è provvisto inoltre dell'anello in platino (Paragrafo 2.2.7) ed è quello utilizzato per analisi RRDE. Al termine di ogni misurazione le superfici degli elettrodi sono sciacquate con etanolo ACS e passati su carte abrasive al carburo di silicio con diverse grane (1000, 2000 e 4000) utilizzando paste diamantate a diametri di 3 μm , 1 μm e 0.25 μm . Successivamente vengono fatte sonicare in EtOH per 5 minuti.



Figura 3.3: Sono riportate le immagini delle tipologie di elettrodi utilizzati (a). L'elettrodo a.1 è stato utilizzato per analisi RRDE, mentre il a.2 per nitrite stripping. In (b) viene mostrato un motore utilizzato (Autolab RRDE), connesso al controller (Autolab Motor Controller) dal cavo grigio e al potenziostato dal cavo nero. In (c) viene mostrato l'aggancio di un elettrodo alla vite del motore.

3.4.2 Produzione inchiostri e deposizione

Per depositare gli elettrocatalizzatori su glassy carbon è stata adottata la tecnica del drop casting. Questa tecnica prevede la produzione di un inchiostro, fase liquida in cui è disperso il carbone drogato, che viene poi depositato, utilizzando una micropipetta, e lasciato seccare sulla superficie dell'elettrodo. La quantità di carbone depositata sull'elettrodo è stata fissata a 0.6 mg cm^{-1} . Il motivo di questa scelta risiede nel standardizzare una densità superficiale, tale per cui non resti esposto glassy carbon una volta seccatosi l'inchiostro; ed è stato osservato che 0.6 mg cm^{-1} è una quantità sufficiente. Sono state fatte diverse prove di produzione e deposizione, al fine di ottimizzare l'uniformità del deposito. In tutti i casi l'ottimizzazione è stata condotta su un volume di inchiostro di circa 1 mL. I risultati migliori sono stati ottenuti combinando 800 μL di acqua Milli-Q e 200 μL di acetone. Per migliorare il fissaggio è stato introdotto Nafion[®], un polimero che in questo caso svolge la funzione di legante tra carbone e glassy carbon. Da diverse prove è emerso che i depositi migliori si

osservavano aggiungendo una massa di polimero pari a quattro volte il peso del carbone (7.854 mg teorici) di partenza (tra i 30-40 μL). Con un inchiostro con queste caratteristiche il volume da depositare sull'elettrodo ammonta a circa 15 μL , dipendentemente dalla pesata del carbonio. Tra le prime e le seconde serie di misure di analisi RRDE è stato trovato in letteratura un ulteriore metodo per produrre inchiostri [99], che prevede la basificazione di questi ultimi aggiungendo una soluzione 0.1 M di KOH. Le proporzioni proposte per la fase liquida sono 3:5:2 rispetto all'isopropanolo, acqua Milli-Q e soluzione 0.1 M di KOH. Da alcune prove eseguite (mantenendo il Nafion[®] come legante) è emerso che i depositi risultavano effettivamente più uniformi. Le misure dei diversi campioni risultavano confrontabili tra inchiostri basificati e non. Va sottolineato che il cambio di inchiostri tra le serie di misure non è stato effettuato per il nitrite stripping. Prima di ogni deposito, una volta formato, ogni inchiostro è sottoposto a sonicazione per miscelarne meglio le componenti e renderle il più omogeneo possibile. Generalmente questa operazione richiede almeno un'ora. Nel momento in cui si va a depositare l'inchiostro è importante restare entro i limiti del disco in glassy carbon, per evitare di depositare materiale sul peek e quindi perdere parte della risposta elettrochimica del campione. Inoltre nel caso di elettrodi tipo (a.1) (*Figura 3.3*) è importante non depositare materiale dell'anello di Pt, per evitare l'osservazione di segnali indesiderati e modificare l'efficienza di raccolta. Generalmente i campioni sono stati depositati la sera precedente alle misure, in modo che il processo di essiccazione avvenisse durante la notte.

Capitolo 4: Risultati e discussioni

In questa sezione sono vengono mostrati i dati e le analisi per le diverse tecniche presentate nel *Capitolo 2: tecniche strumentali e strumenti di indagine*. Nel redigere questa sezione è stato rispettato l'elenco delle tecniche presentato precedentemente.

4.1 Caratterizzazioni fisico-chimiche

4.1.1 Analisi elementari

Una delle caratteristiche fondamentali per gli elettrocatalizzatori tipo M-N-C è quella di essere in grado di fissare azoto. Questa una caratteristica così importante perché il numero di single-site attivi verso ORR, con struttura ad esempio FeN_4 , è strettamente legata alla quantità di N che i materiali sono in grado di fissare nel processo di sintesi. Per poter valutare questo aspetto si è ricorso alla tecnica dell'analisi elementare (*Paragrafi 2.1.1*). I risultati sono mostrati nella *Tabella 4.1*, riportata di seguito.

Tabella 4.1: In tabella sono riportati i risultati delle analisi elementari dei campioni di elettrocatalizzatori Fe-Sn-N-C. Le sigle fanno riferimento alla *Tabella 3.4*.

%wt	C	H	N	S
PHEN	90.11	0.50	1.17	-
CL₂	93.13	0.32	1.30	-
KO	81.57	0.29	0.74	-
PP	84.07	0.28	0.67	-
BIS	89.03	0.47	1.17	0.07
OX	87.34	0.38	1.03	-
NH₄	89.18	0.47	1.25	-
S	90.79	0.54	0.69	0.10
TAR	86.30	0.38	1.07	-

La prima cosa che si nota è che, se si sommano i pesi percentuali dei vari campioni, non si raggiunge il 100%. Questo è dovuto alla presenza di altre specie all'interno dei carboni tipo metalli, ossigeno o altri eteroatomi non determinabili. Basandosi sui precursori di partenza l'unico campione che dovrebbe manifestare la presenza di S è $\text{Sn}_2\text{Fe}_2\text{EC300JS}$. È stata però

rivelata la presenza di S anche all'interno di BIS, che ha come precursore il bis-acetilacetato di stagno diclorurato. Viene dunque spontaneo assumere che sia avvenuta una contaminazione. La quantità di S fissata però è molto limitata (0.07 %_{wt}) e se ne considera trascurabile la presenza. Per quanto riguarda il fissaggio di N, si osserva che la capacità di trattenere azoto non sembra correlata a quanto ne viene apportato dai precursori di stagno: il carbone su cui è fissato più N è il Sn₂Fe₂EC300JCl₂, in cui il precursore è il cloruro di stagno (II). Per gli elettrocatalizzatori sintetizzati a partire da precursori di Sn portatori di azoto, ovvero Sn₂Fe₂EC300JPhen e Sn₂Fe₂EC300JNH₄, il fissaggio mostra valori tra i più elevati della serie: rispettivamente 1.17 %_{wt} e 1.25%_{wt}. Questi valori sono però confrontabili con quelli del Sn₂Fe₂EC300JBis (1.17 %_{wt}). I restanti carboni manifestano fissaggi più bassi fino ad un minimo di 0.67 %_{wt} del Sn₂Fe₂EC300JPP, sintetizzato utilizzando il pirofosfato di stagno (IV). Un'ultima considerazione può essere fatta sulla percentuale in massa di carbonio per ogni campione che oscilla da un massimo di 93.13 %_{wt} del Sn₂Fe₂EC300JCl₂ ad un minimo del 81.57 %_{wt} del Sn₂Fe₂EC300JKO (ottenuto a partire da stannato di potassio (IV)). Questa differenza potrebbe essere dovuta alla diversa attivazione che il substrato carbonioso subisce durante la sintesi. Infatti, già alla temperatura di 600°C potrebbe subire attivazione chimica, in presenza di ossigeno, come nel caso dell'attivazione promossa da KOH [6]. La presenza di K nel catalizzatore con la minor quantità percentuale in massa di carbonio in questo caso non può essere correlata a questo tipo di attivazione, in quanto la misura la sintesi è stata condotta in atmosfera riducente. Ciò che ci si potrebbe aspettare in questo caso è la presenza di una fase inorganica (aspetto confermato in seguito). In letteratura sono riportate anche attivazioni chimiche di carboni con H₃PO₄ [6]. Come per il caso precedente anche se è presente P, sotto forma di due gruppi fosfato nel precursore di pirofosfato di stagno (II), l'atmosfera riducente impedisce l'attivazione.

4.1.2 Caratterizzazione XRD

Da studi precedenti [1,97] è emerso che il trattamento di lavaggio in acido sarebbe efficace per rimuovere esclusivamente le nanoparticelle di ferro. Infatti, per alcuni i campioni di riferimento del tipo Sn-N-C, con precursore Sn(phen)Cl₂, quindi privi di ferro, viene riportata la presenza di NP di stagno, mentre non se ne riscontra traccia dall'analisi degli altri campioni bimetallici. In questa maniera viene suggerita una certa competizione tra Sn e Fe, non ancora pienamente compresa, che non permette la formazione di NP di stagno, o quantomeno che ne ostacola il fissaggio [1,97]. Per studiare questo effetto e verificare queste

osservazioni si è deciso di sottoporre i campioni ad analisi XRD. Le polveri degli elettrocatalizzatori sono stati caricati su porta campioni in silicio e sottoposti alla tecnica.

Dagli spettri ricavati è stato possibile suddividere i campioni in tre gruppi differenti a seconda dei differenti segnali. Il primo gruppo racchiude quei materiali che hanno mostrato picchi di segnale riconducibili al segnale del carbonio grafite esagonale (Crystallography Open Database. COD-265615 COD 9011577 C. Graphite. Hexagonal). Come mostrato in *Figura 4.1(a)* i campioni $\text{Sn}_2\text{Fe}_2\text{EC300JPhen}$, $\text{Sn}_2\text{Fe}_2\text{EC300JCl}_2$, $\text{Sn}_2\text{Fe}_2\text{EC300JBis}$, $\text{Sn}_2\text{Fe}_2\text{EC300JNH}_4$ e $\text{Sn}_2\text{Fe}_2\text{EC300JS}$, presentano picchi ad angoli 2θ prossimi a quelli attesi per la grafite, individuati dalle linee tratteggiate di colore rosso (facce (002) e (101)). In tutti i casi non si osserva una perfetta sovrapposizione tra i segnali ottenuti e il riferimento, bensì i picchi sono traslati ad angoli minori. Questo normalmente indica un'espansione del parametro reticolare [1]. In questo caso però, tale effetto potrebbe più facilmente spiegato dalla natura amorfa del substrato carbonioso. Inoltre, il segnale del $\text{Sn}_2\text{Fe}_2\text{EC300JS}$, manifesta la presenza di picchi, presentati in *Figura 4.1 (b)*, riconducibili al segnale del silicio, originato dalla diffrazione del porta campione [100]. Questo non dovrebbe essere osservabile in quanto i porta campioni sono studiati in modo da avere background nullo. Dallo spettro del $\text{Sn}_2\text{Fe}_2\text{EC300JPhen}$ è presente un altro picco a $2\theta = 12.5^\circ$, che non è stato possibile ricondurre ad alcun riferimento. Purtroppo, non è stato possibile analizzare il campione $\text{Sn}_2\text{Fe}_2\text{EC300JPhen}$ in maniera singola più approfonditamente; quindi, l'analisi di questo segnale non è stata ulteriormente protratta.

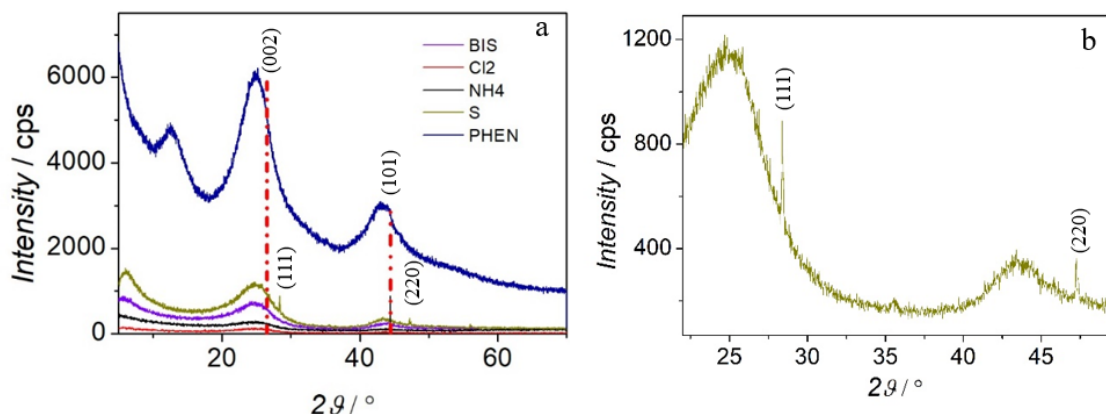


Figura 4.1: In figura (a) sono riportati gli spettri dei campioni $\text{Sn}_2\text{Fe}_2\text{EC300JPhen}$, $\text{Sn}_2\text{Fe}_2\text{EC300JCl}_2$, $\text{Sn}_2\text{Fe}_2\text{EC300JBis}$, $\text{Sn}_2\text{Fe}_2\text{EC300JNH}_4$ e $\text{Sn}_2\text{Fe}_2\text{EC300JS}$. Il riferimento per il carbonio è Crystallography Open Database. COD-265615 COD 9011577 C. Graphite. Hexagonal. In figura (b) dallo spettro del $\text{Sn}_2\text{Fe}_2\text{EC300JS}$ è possibile osservare alcuni picchi del Si [100].

Il secondo gruppo di elettrocatalizzatori è composto dai campioni $\text{Sn}_2\text{Fe}_2\text{EC300JKO}$, $\text{Sn}_2\text{Fe}_2\text{EC300JTAr}$ e $\text{Sn}_2\text{Fe}_2\text{EC300JOx}$. Negli spettri XRD di questi materiali sono ben riconoscibili i picchi riconducibili alla presenza di specie metalliche, in particolare Sn metallico (Figura 4.2 (a)) e lega FeSn_2 (Figura 4.2 (b)).

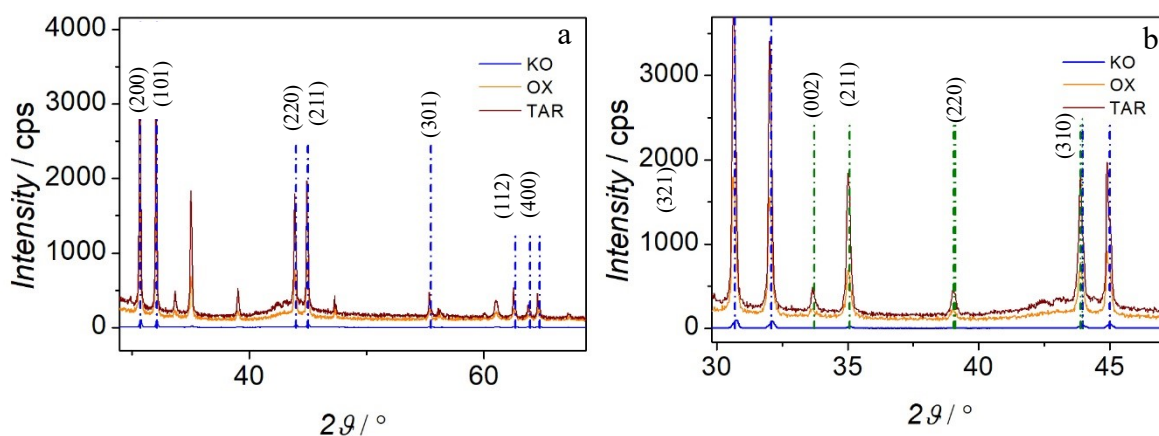


Figura 4.2: Spettri XRD di $\text{Sn}_2\text{Fe}_2\text{EC300JKO}$, $\text{Sn}_2\text{Fe}_2\text{EC300JOx}$ e $\text{Sn}_2\text{Fe}_2\text{EC300JTAr}$, Crystallography Open Database. COD-265615. COD 9011577 Sn. Tetragonal; COD 8102963 FeSn_2 . Tetragonal. In a) la linea tratteggiata blu individua i riferimenti dello Sn metallico, in b) la linea tratteggiata verde individua i riferimenti della lega FeSn_2 .

L'unico campione rimasto escluso da entrambi i precedenti gruppi è quello sintetizzato a partire dal pirofosfato di stagno (II) ($\text{Sn}_2\text{Fe}_2\text{EC300JPP}$). Dagli spettri XRD è possibile osservare la presenza di Fe_2P (fosfuro di ferro). Questa specie non è un prodotto desiderato in quanto i fosfuri metallici sono noti essere attivi nei confronti della HER (reazione di evoluzione dell'idrogeno) e non rispetto all'ORR. In *Figura 4.3* è riportato lo spettro del campione confrontato con i segnali di riferimento per il Fe_2P .

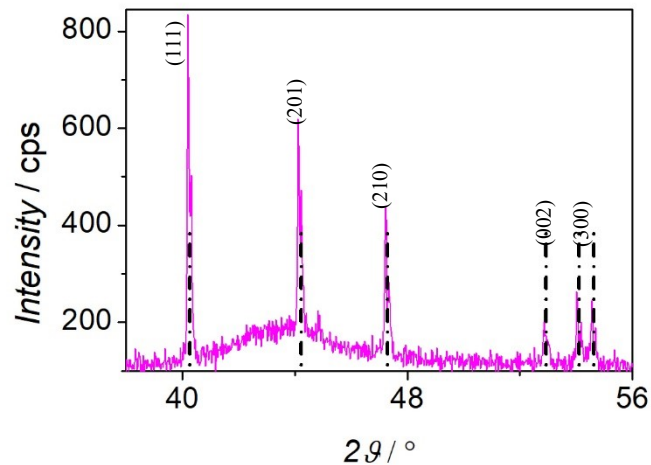


Figura 4.3: Spettro XRD del campione $\text{Sn}_2\text{Fe}_2\text{EC300JPP}$; Crystallography Open Database. COD-265615, COD 8102963 PFe_2 , Hexagonal.

Riassumendo, gli elettrocatalizzatori hanno mostrato all'XRD tre differenti comportamenti:

- Un primo gruppo, costituito da $\text{Sn}_2\text{Fe}_2\text{EC300JPhen}$, $\text{Sn}_2\text{Fe}_2\text{EC300JCl}_2$, $\text{Sn}_2\text{Fe}_2\text{EC300JBis}$, $\text{Sn}_2\text{Fe}_2\text{EC300JNH}_4$ e $\text{Sn}_2\text{Fe}_2\text{EC300JS}$ restituiva uno spettro associabile a quello di un *carbon black*;
- Un secondo gruppo, formato da $\text{Sn}_2\text{Fe}_2\text{EC300JKO}$, $\text{Sn}_2\text{Fe}_2\text{EC300JOx}$ e $\text{Sn}_2\text{Fe}_2\text{EC300JTar}$, ha mostrato la presenza di Sn metallico e lega FeSn_2 ;
- Il $\text{Sn}_2\text{Fe}_2\text{EC300JPP}$ ha mostrato la presenza di Fe_2P .

Da questo si possono fare alcune considerazioni rispetto alle premesse fatte all'inizio di questo paragrafo. Poiché i campioni del secondo gruppo manifestano la presenza di Sn e lega (sotto forma di NP) [1], se ne potrebbe dedurre che il lavaggio acido non è in grado di agire tanto efficacemente come nei confronti del Fe [1,97]. La presenza di queste specie metalliche però è stata osservata solo su tre materiali. Questo suggerisce che i precursori del primo gruppo, cioè ossalato di stagno, bis-acetilacetato di stagno e tartrato di stagno,

favoriscano la formazione di Sn e FeSn₂; mentre i precursori del secondo gruppo risulterebbero più inclini a competere con Fe(phen)Cl₂ nel processo di sintesi.

4.1.3 Caratterizzazione SEM-EDX

Per poter verificare la struttura delle specie rivelate dall'analisi XRD, i campioni sono stati caratterizzati attraverso microscopia elettronica, al fine di verificare se le strutture metalliche riportate precedentemente fossero visibili. Per fare ciò, i campioni sono stati sottoposti ad una sessione di analisi SEM. Dei campioni sintetizzati è stato escluso dall'analisi il Sn₂Fe₂EC300JPhen, in quanto in letteratura era già stata osservata l'assenza di fasi inorganiche (*Figura 4.5*) [1]. In letteratura è riportata, laddove erano state osservate specie metalliche in diffrazione, la presenza di NP di Sn metallico di dimensioni comprese tra i 100 e i 1000 nm [1]. Anche in questo caso i materiali hanno fornito tre diverse tipologie di immagini: un gruppo nelle quali sono state trovate nanoparticelle di Sn e lega (*Figura 4.4*), un gruppo che non ha mostrato la presenza di fasi inorganiche (*Figura 4.5*) e il campione Sn₂Fe₂EC300JPP dalle cui immagini (*Figura 4.6*) è stato possibile individuare nanoparticelle di Fe₂P in maniera meno diffusa. Come riportato nel *Paragrafo 2.1.4*, con la stessa strumentazione, tramite analisi EDX, è possibile conoscere le concentrazioni atomiche percentuali delle specie presenti in zone specifiche di interesse, come riportato nel caso del PP in *Figura 4.6*. Così facendo è stato possibile verificare la composizione delle strutture osservate. Un aspetto molto importante, che deve essere menzionato, è il fatto che il risultato in concentrazione percentuale ottenute dall'EDX restituisce informazioni su tutta la zona irradiata dal fascio elettronico. In contrapposizione con i risultati della diffrazione, dalle immagini SEM del campione Sn₂Fe₂EC300JBis (*Figura 4.4*) si osserva la presenza di NP. Va sottolineato però che la presenza di fase inorganica è stata osservata solo nell'immagine presentata sopra, le restanti immagini (*Figura 4.4*) si presentano come quelle del secondo gruppo, cioè prive di fasi metalliche. La dimensione delle NP risulta minore di quelle presenti sugli altri carboni. Questo aspetto, unito al fatto che sono state ritrovate in una sola immagine suggerisce che siano presenti in quantità limitata e molto dispersa all'interno della matrice, ciò potrebbe spiegare l'assenza di segnale corrispondente in diffrazione.

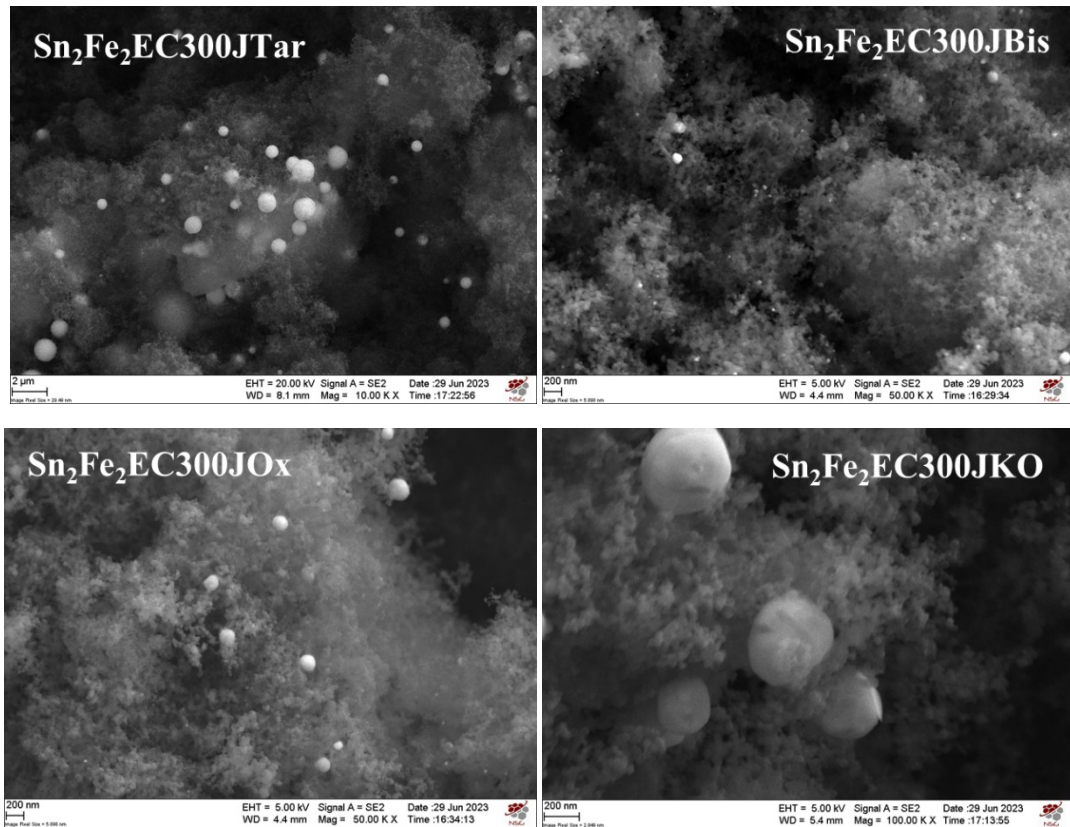


Figura 4.4: Immagini SEM dei campioni $\text{Sn}_2\text{Fe}_2\text{EC300JTAr}$, $\text{Sn}_2\text{Fe}_2\text{EC300JBis}$, $\text{Sn}_2\text{Fe}_2\text{EC300JOx}$ e $\text{Sn}_2\text{Fe}_2\text{EC300JKO}$.

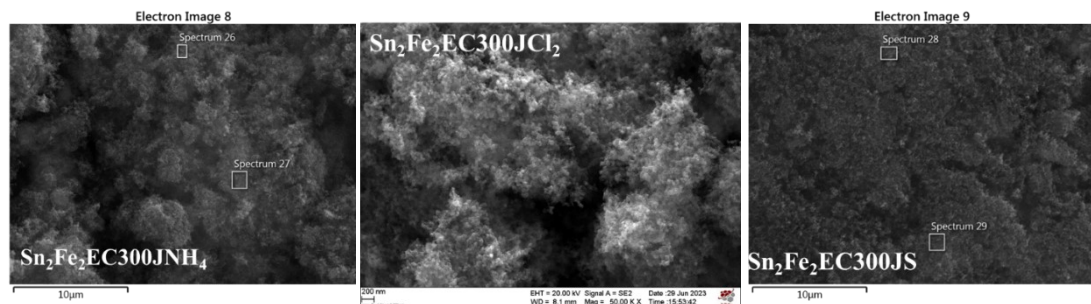


Figura 4.5: Immagini SEM dei campioni $\text{Sn}_2\text{Fe}_2\text{EC300JCl}_2$, $\text{Sn}_2\text{Fe}_2\text{EC300JNH}_4$, $\text{Sn}_2\text{Fe}_2\text{EC300JS}$. Per gli ultimi due campioni sono state riportate le immagini, come in *Appendice 1*, utilizzate per l'analisi EDX.

Dalle analisi EDX (*Appendice 1*) è stata confermata che la composizione delle NP è di Sn che di FeSn_2 . È stato anche stimata la grandezza delle NP, in rapporto alla scala di riferimento ($\text{Sn}_2\text{Fe}_2\text{EC300JKO}$ *Appendice 1*). Le dimensioni oscillano da un minimo di circa 100 nm ad un massimo di 1190 nm. I valori ritrovati sono in buon accordo con quelli presenti in letteratura [1]

Dalle immagini SEM del Sn₂Fe₂EC300JPP (*Figura 4.6*) è stato possibile individuare una nanoparticella che l'analisi EDX ha confermato essere Fe₂P (*Tabella 4.1, Spectrum 4*), in accordo con le osservazioni condotte in diffrazione. Infatti, il rapporto sul totale delle immagini raccolte, il fosforo di ferro è stato osservato solo in una di esse. Ciò fa supporre che la quantità fissata di questa specie sia limitata, o quantomeno che il fosforo sia molto disperso nella matrice carboniosa o che alcune particelle siano ricoperte da uno strato carbonioso. Inoltre, la presenza di P e Fe anche in spot in cui non sono state osservate NP, suggerisce che la specie Fe₂P possa essere presente in profondità, non visibili o che il carbone stesso sia drogato fosforo e siano presenti single-site di Fe. Purtroppo, non è stato possibile utilizzare tecniche di analisi ulteriori in grado di svincolarci da una delle due possibilità.

Tabella 4.1: Analisi EDX degli spot mostrati in *Figura 4.6*

Elemento	Spectrum 4	Spectrum 5	Spectrum 6	Spectrum 7
% wt				
C	69.65	96.07	95.73	95.66
O	2.27	2.25	2.60	3.00
P	5.40	0.81	0.75	0.65
Cl	0.07	0.06	0.11	0.07
K		0.05	0.05	0.07
Fe	21.74	0.35	0.34	0.26
Sn	0.86	0.41	0.43	0.30
Total	100.00	100.00	100.00	100.00

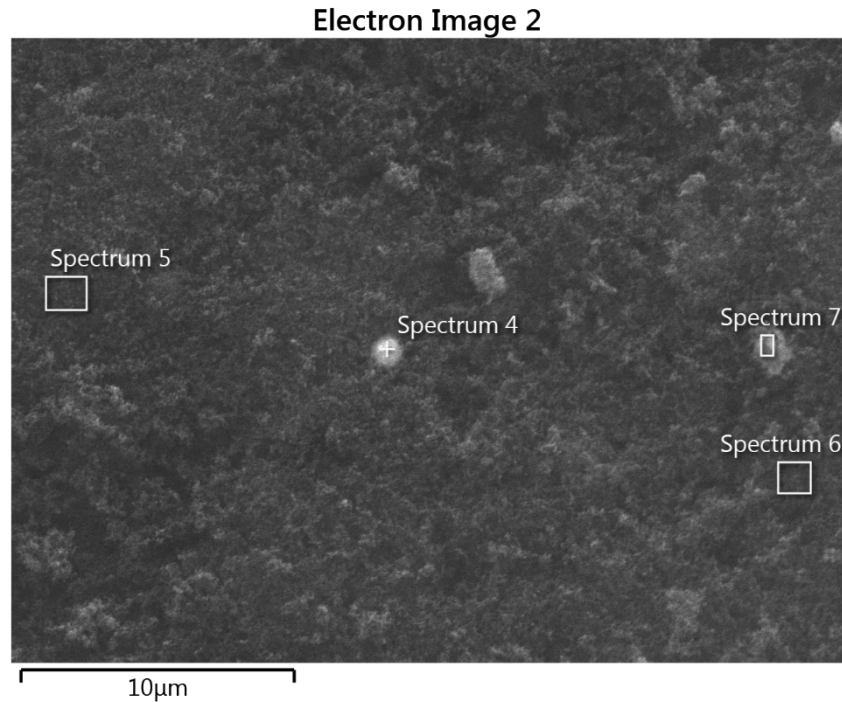


Figura 4.6: Immagine SEM del Sn₂Fe₂EC300JPP, utilizzata per l'analisi EDX. Sono indicati sull'immagine i diversi spot di analisi con il nome "Spectrum", come in *Tabella 4.1*.

Per quanto riguarda l'analisi delle altre categorie di catalizzatori studiati sono riportati degli esempi. Per i materiali che non mostrano fasi inorganiche vengono riportati immagine (*Figura 4.7*) e dati EDX (*Tabella 4.2*) per l'analisi di Sn₂Fe₂EC300JCl₂. Dalle immagini non risultano visibili aggregati o NP come invece nei casi mostrati in *Figura 4.4*. Le analisi XRD sono particolarmente interessanti per questo campione, in quanto nelle aree analizzate, non è stata registrata alcuna presenza di Sn (per questo motivo assente in tabella). Questo potrebbe portare alla frettolosa conclusione che questo materiale non contenga Sn e che quindi il fissaggio non sia avvenuto durante la sintesi (aspetto confutato in seguito). Bisogna sempre ricordare che questo tipo di analisi considera esclusivamente una piccola porzione dei campioni, quindi, con solo questi dati non è possibile affermare alcunché sulle concentrazioni complessive dell'intero materiale. L'assenza di Sn da queste analisi è stata osservata anche per il campione Sn₂Fe₂EC300JNH₄. Per quanto riguarda i campioni con fasi inorganiche sono stati riportati immagine (*Figura 4.8*) e dati (*Tabella 4.3*) per il campione Sn₂Fe₂EC300JKO. Dall'immagine proposta è stata stimata la grandezza delle NP osservabili come anticipato sopra. Dall'analisi EDX è possibile ricavare il rapporto molare ricavato dal segnale sugli spot centrati sulle NP mostra diversi valori. Si osserva che lo stagno appare in concentrazioni molto più alte. Da questo si può dedurre che le nanoparticelle hanno una composizione mista, della quale lo stagno è il componente maggiore. Inoltre, il contenuto variabile del Fe, suggerisce che la fase osservata all'XRD, ovvero la lega FeSn₂ sia parzialmente contenuta

Effetto dei precursori di stagno su sintesi e performance di catalizzatori Fe-Sn-N-C per riduzione elettrochimica dell'ossigeno

Leonardo Cielo

nelle NP osservate. Queste considerazioni appena fatte valgono anche per i campioni $\text{Sn}_2\text{Fe}_2\text{EC300JOX}$ e $\text{Sn}_2\text{Fe}_2\text{EC300JTAR}$ (anch'essi con NP osservabili, *Appendice I*).

Tabella 4.2: Dati delle concentrazioni atomiche derivati dall'analisi EDX del $\text{Sn}_2\text{Fe}_2\text{EC300JCl}_2$.

Cl_2			
Elemento	Spectrum 1	Spectrum 2	Spectrum 3
% wt			
C	95.10	95.01	95.58
O	4.33	4.30	3.88
Cl	0.08	0.08	-
Fe	0.50	0.61	0.54
Total	100.00	100.00	100.00

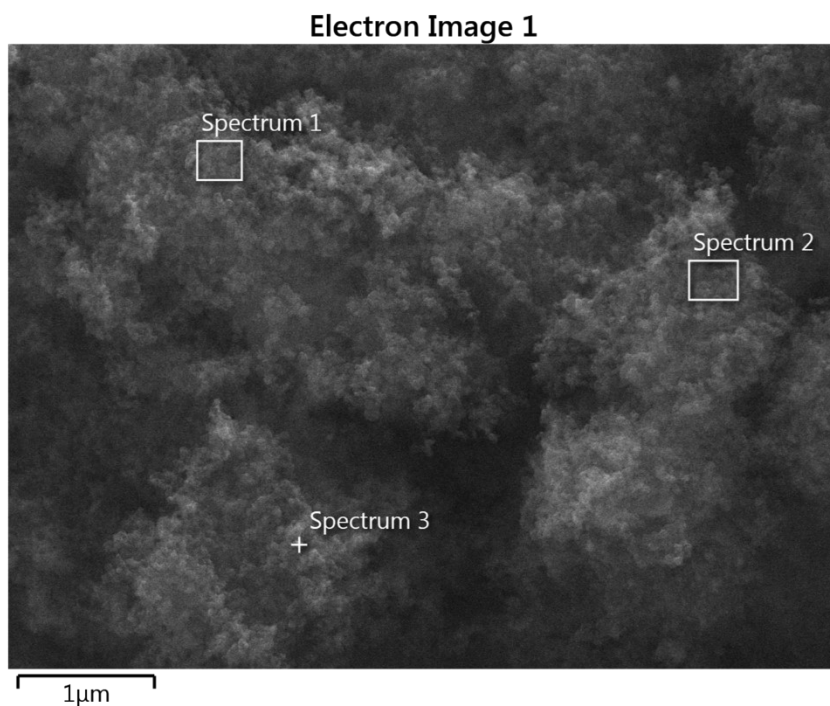


Figura 4.7: Immagine SEM di $\text{Sn}_2\text{Fe}_2\text{EC300JCl}_2$, sulla quale sono stati individuati le aree e i punti (spectrum) per l'analisi EDX.

Tabella 4.3: Dati delle concentrazioni atomiche derivati dall'analisi EDX del Sn₂Fe₂EC300JKO, in cui sono riportati anche i rapporti molari ricavati.

KO				
Elemento	Spectrum 22	Spectrum 23	Spectrum 24	Spectrum 25
% wt				
C	35.31	44.78	64.13	66.12
O	2.13	2.57	2.63	2.26
Cl	-	0.15	0.16	0.09
Fe	6,56	0,18	0,69	0,52
Sn	56,00	52,32	32,39	31,01
Total	100.00	100.00	100.00	100.00
mol_{Sn}/mol_{Fe}	4,02	136,74	22,08	28,05

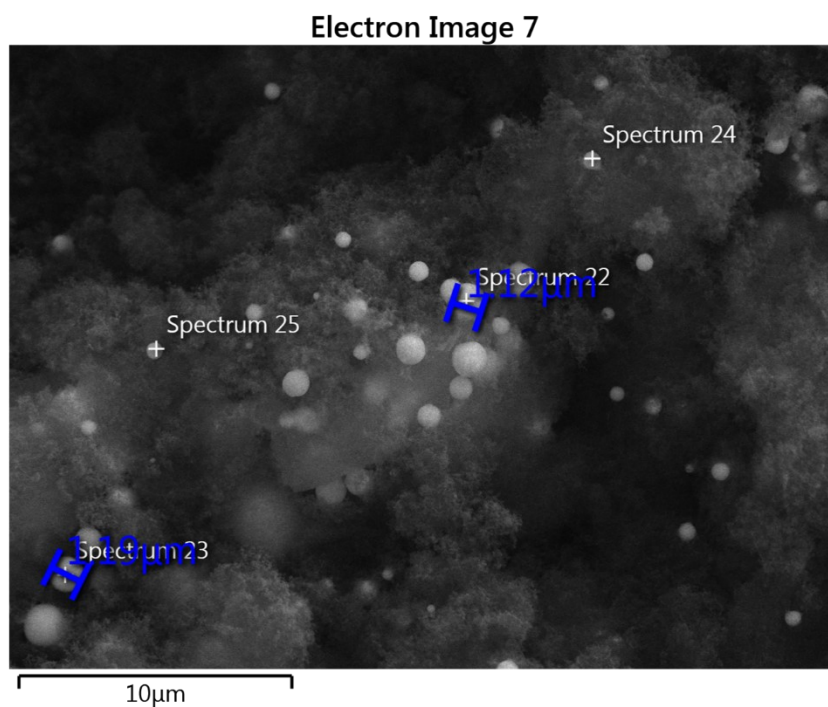


Figura 4.8: Immagine SEM di Sn₂Fe₂EC300JKO, sulla quale sono stati individuati le aree e i punti (spectrum) per l'analisi EDX. In blu sono riportate le dimensioni stimate delle NP osservate.

4.1.4 Caratterizzazione XPS

Una peculiarità delle sintesi di elettrocatalizzatori Fe-Sn-N-C risiede la formazione di diverse specie M-N_x [97]. Per meglio indagare questo aspetto è stato deciso di sottoporre i campioni ad un'analisi XPS, in questo modo si ha la possibilità di conoscere lo stato di ossidazione delle specie presenti sulla superficie dei campioni. Questa tecnica fornisce inoltre informazioni sulla concentrazione atomica delle specie presenti e quindi può essere utilizzata per avere una prima stima delle quantità di metalli fissati. Purtroppo, è stato possibile analizzare una parte dei campioni, per un massimo di sei. Per questo motivo è stato deciso di prendere in considerazione solo i campioni che non avevano mostrato la presenza di NP all'XRD, anche considerando che la presenza di altre fasi oltre ai single-site avrebbe complicato ulteriormente degli spettri di difficile interpretazione. Aggiunti ai 5 catalizzatori Fe-Sn-N-C è stato analizzato anche il campione di riferimento, privo di stagno, Fe₂EC300JPhen (contrassegnato dalla sigla Fe), sintetizzato in maniera analoga agli altri catalizzatori, a partire da Fe(phen)₃Cl₂ 2%_{mol} rispetto al carbonio (sempre circa 200 mg di Ketjenblack EC300J). Le analisi quantitative dei campioni sono raccolte nella *Tabella 4.4*.

Tabella 4.4: Analisi quantitativa XPS dei campioni che non mostravano NP in diffrazione.

	C1s	N1s	Sn3d	O1s	Fe2p	S2p
	% wt					
PHEN	95.92	1.52	0.03	2.28	0.25	
BIS	96.58	1.21	0.02	2.01	0.18	
Fe	96.15	0.32	-	3.44	0.09	
Cl₂	96.52	1.50	0.02	1.75	0.22	
NH₄	95.26	1.52	0.02	3.02	0.17	
S	95.96	0.58	0.01	3.30	0.09	0.05

È importante tenere in considerazione che generalmente le quantificazioni XPS sotto 1 % atomico sono considerate di scarsa attendibilità. Tuttavia, i moderni XPS, come quello utilizzato per questo lavoro, hanno limiti di rilevabilità molto più bassi (fino a 0.02 % atomico). Si osserva immediatamente però che la quantità di Sn fissata è estremamente limitata, molto prossima ai limiti dello strumento. Per questo motivo è stato considerato non affidabile. In generale si osserva che il contenuto di Sn è circa il 10% rispetto a quella di Fe.

L'analisi dei picchi degli spettri XPS per il ferro è stata condotta su tutti i campioni ad eccezione di Sn₂Fe₂EC300JS e Fe₂EC300J, poiché per questi ultimi il contenuto di Fe è troppo basso e quindi le informazioni estrapolate sarebbero state poco affidabili. Nel grafico la curva in grigio, nella parte alta del grafico, chiamata come "residuals", è generata dalla sottrazione tra i dati sperimentali (punti in grigio) e il fitting stimato, dando così un'indicazione (seppur approssimativa) dell'accordo tra l'andamento sperimentale e quella ricavata a posteriori. In *Figura 4.9* viene riportato l'analisi per il campione Sn₂Fe₂EC300JPhen, poiché per i restanti campioni si ritrovavano i medesimi contributi. La componente a 708.4 eV è attribuita ai legami Fe-N_x [59]. Le altre componenti, Fe(III) comp. 1-4, sono dovute a splitting di multipletto [59]. È stato usato il modello a 4 quattro componenti proposto in letteratura [59]. I valori di BE per le varie componenti di multipletto suggeriscono che si tratti di Fe(III) presente come ossido e/o ossidrossido. La non individuazione da XRD o SEM può suggerire che siano di piccole dimensioni e/o in quantità ridotta o a ridotto ordine cristallino. Il satellite è stato fittato con un unico picco. Da questa analisi emerge che esiste una certa quantità di Fe che è legato all'azoto, che certifica la presenza delle strutture di interesse [1,97].

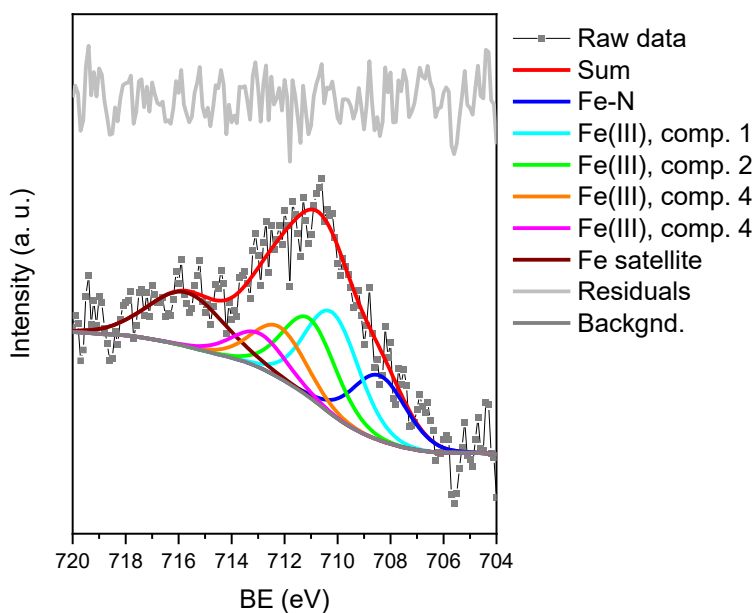


Figura 4.9: Fitting per l'analisi dei picchi XPS per il Fe2p per il campione Sn₂Fe₂EC300JPhen.

In *Figura 4.9* è riportato il fitting per l'analisi dei segnali dello Sn3d, del campione Sn₂Fe₂EC300JPhen. Nonostante la quantità molto limitata di Sn presente sui campioni, è stata condotta l'analisi su tutti i carboni (naturalmente eccetto lo standard con solo ferro). Ciò ha aumentato molto i tempi di misura, portandoli fino anche a 6 ore. Viene riportato solamente uno spettro poiché le binding energy (BE) sono risultate le medesime per tutti gli elettrocatalizzatori. Distinguere Sn(II) da Sn(IV) semplicemente dalle BE non è generalmente possibile, in quanto i due stati di ossidazione hanno valori molto simili [34]. Una simile sovrapposizione è stata ritrovata in letteratura nel caso materiali Sn-N-C(IV), (*Figura 4.10*). L'assenza di fasi inorganiche mostrata dall'analisi XRD e SEM-EDX e lo stato di ossidazione dello stagno osservato, suggeriscono che esista una fase SnN_x come riportato in letteratura [59,97].

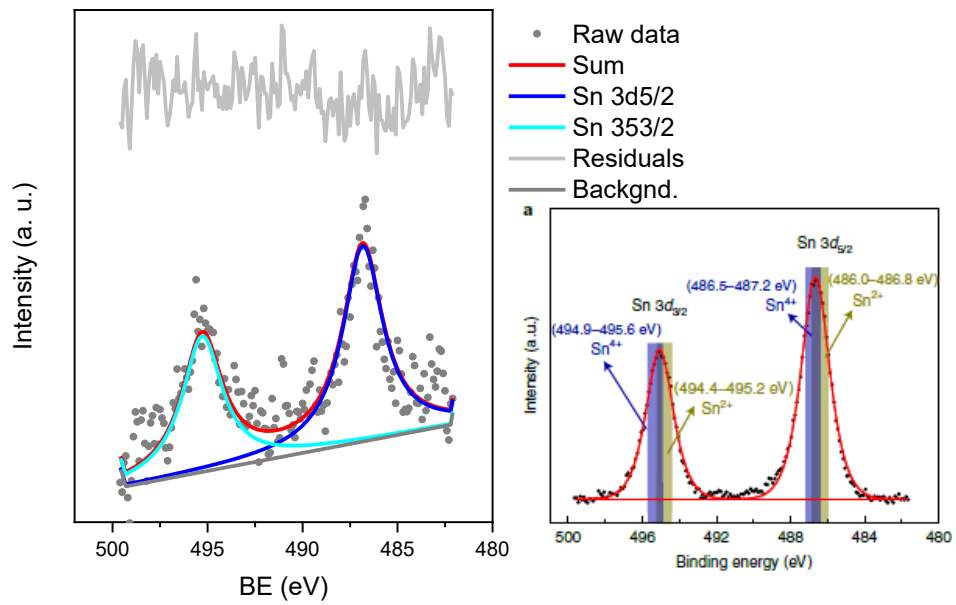


Figura 4.10: a) fitting dello spettro XPS di PHEN rispetto ai picchi di Sn3d; b) fitting picchi XPS di una porfirina di stagno.

Lo stesso viene fatto per studiare lo stato chimico dell'N1s. Dal fitting emerge che l'azoto è presente sotto forma di diverse specie (*Figura 4.11*), tra cui quella corrispondente al legame Fe-N (in azzurro).

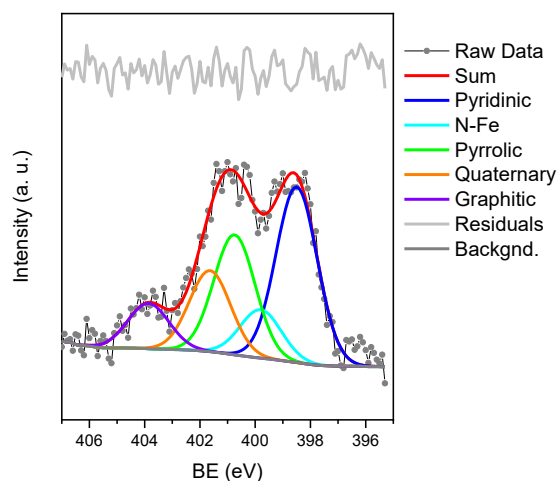


Figura 4.11: Fitting dello spettro XPS di PHEN rispetto ai picchi di N1s

4.1.5 ICP-massa

Tabella 4.1.5.1: Risultati relativi alle quantità di metalli contenuti nei campioni

	Fe	Sn	$\text{mol}_{\text{Sn}} / \text{mol}_{\text{Fe}}$
	% wt		-
TAR	1.16	4.78	1.94
KO	0.82	9.49	5.47
OX	0.94	4.37	2.20
Phen	0.94	0.11	0.06
Cl₂	0.99	0.04	0.02
Bis	0.86	0.09	0.05
NH₄	1.06	0.09	0.04
S	0.52	0.03	0.03
PP	7.62	0.71	0.04
Fe	0.36	0.04	0.05

Per quantificare ulteriormente la presenza di Fe e Sn nei campioni è stato deciso di condurre delle analisi all'ICP-massa. Da questa analisi risulta che il fissaggio di Sn è molto alto nei materiali che presentano NP di metallo e lega. Questo dato è in buon accordo con i risultati delle analisi elementari: la percentuale in massa di carbonio è minore nei campioni con più alto contenuto di fase inorganica, ovvero KO, TAR, PP e OX. Infatti, una quantità di carbonio minore può essere giustificata assumendo una maggiore formazione di specie inorganiche durante la sintesi, aspetto che per questi materiali, è già stato discusso nei paragrafi precedenti. Nei restanti carboni la quantità di metalli fissati è molto limitata, in particolar modo per lo stagno. In generale si osserva che il contenuto di Fe per Phen, Cl₂, NH₄, Bis e S è maggiore rispetto al riferimento con solo ferro. Questo suggerisce che l'utilizzo di determinati precursori possa contribuire in sede di sintesi al fissaggio di una maggiore quantità di Fe. Il rapporto molare tra i metalli nei campioni che non mostrano fasi inorganiche assume valori molto piccoli, dalla osservazione ci si può attendere che l'attività elettrochimica nei confronti dell'ORR, densità di siti attivi (che verranno studiati nei paragrafi seguenti) siano determinati principalmente dal ferro e solo in parte dallo stagno. Infine, da questa analisi emerge che il PP abbia un contenuto di Fe molto superiore ai restanti campioni e di stagno molto più alta che nei campioni privi di fase inorganica. Da questo si deduce che il PP abbia un contenuto certo di Fe₂P, probabilmente in una fase dispersa o in profondità nel materiale. Sfortunatamente questa specie non è attiva nei confronti della riduzione dell'ossigeno ma potrebbe essere considerata in futuro come catalizzatore per

l'evoluzione dell'idrogeno come avviene per fosfuri di Co e Zn. Si osserva una contaminazione di Sn nello standard di Fe.

4.2 Caratterizzazione elettrochimica

4.2.1 Analisi NO_2^- Stripping

La procedura seguita per questa tecnica [3] è stata presentata nel *Capitolo 2*. Di seguito vengono mostrati degli esempi di misure ottenute. In *Figura 4.12* sono riportati i dati delle LSV, registrate in presenza di ossigeno, e le CV in elettrolita saturato di Ar (ambiente inerte). Il materiale preso ad esempio è il $\text{Sn}_2\text{Fe}_2\text{EC300JCl}_2$. Dal grafico (a) si può osservare l'effetto dell'avvelenamento del campione: il segnale della corrente generata quando l'elettrodo è stato avvelenato decisamente minore anche se non nullo, che è indicativo che oltre al sito Fe- N_x , ci sono altri siti in grado di dare ORR. Questa diminuzione è legata all'interazione del gruppo NO_2^- con i siti attivi N coordinati come in *Figura 2.15 (a)*. Nel grafico che riporta le voltammetrie cicliche in ambiente inerte (soluzione elettrolitica satura di Ar), si può ben apprezzare la differenza di segnale del fondo originato dalla voltammetria condotta sull'elettrodo non avvelenato e il segnale generato conducendo la stessa voltammetria sul medesimo campione avvelenato in NaNO_2 0.125 M. Si osserva, nel caso dell'campione avvelenato, che la misura restituisce correnti più negative. Ciò è dovuto allo stripping del gruppo NO_2^- , che viene eliminato dal sito attivo sotto forma di NH_4^+ e H_2O (*Equazione 2.15 (b)*). Un altro aspetto importante per questa analisi è come trattare la stima dell'area originata dalla differenza tra le CV in Ar (*Figura 4.12*), proporzionale alla densità dei siti attivi SD (*Equazione 2.10*). Infatti, in letteratura [3] una volta eseguita la sottrazione tra le due curve, viene considerata per il calcolo direttamente l'area sottesa senza considerare alcun background (*Figura 4.12 (c)*). Dalle misure registrate però è stato osservato (*Figura 4.12 (c)*), che la coda dei segnali (registrati a $E = -0.791$ V vs SCE) (in rosso nel grafico) non sempre si sovrapponeva al fondo (in nero). Questi effetti di aumento di corrente potrebbero essere riconducibili anche a variazioni capacitive e non solo ai picchi di stripping. Per questo motivo si è valutato di sottrarre matematicamente un fondo ad ogni sottrazione registrata, ottenendo (*Figura 4.12 (b)*) conseguentemente dei valori diversi di Q_{strip} e quindi SD (*Eq 2.10*). La differenza tra i due metodi, nel caso riportato come esempio restituisce un'area due volte maggiore in favore del caso senza background. Per evitare che si considerino, nella

stima dell'area, anche effetti ulteriori a quelli di stripping che influenzano il segnale della corrente, come ad esempio effetti capacitivi, si è deciso di sottrarre ad ogni differenza dei segnali un ulteriore fondo, così da cercare di osservare solamente il picco di stripping.

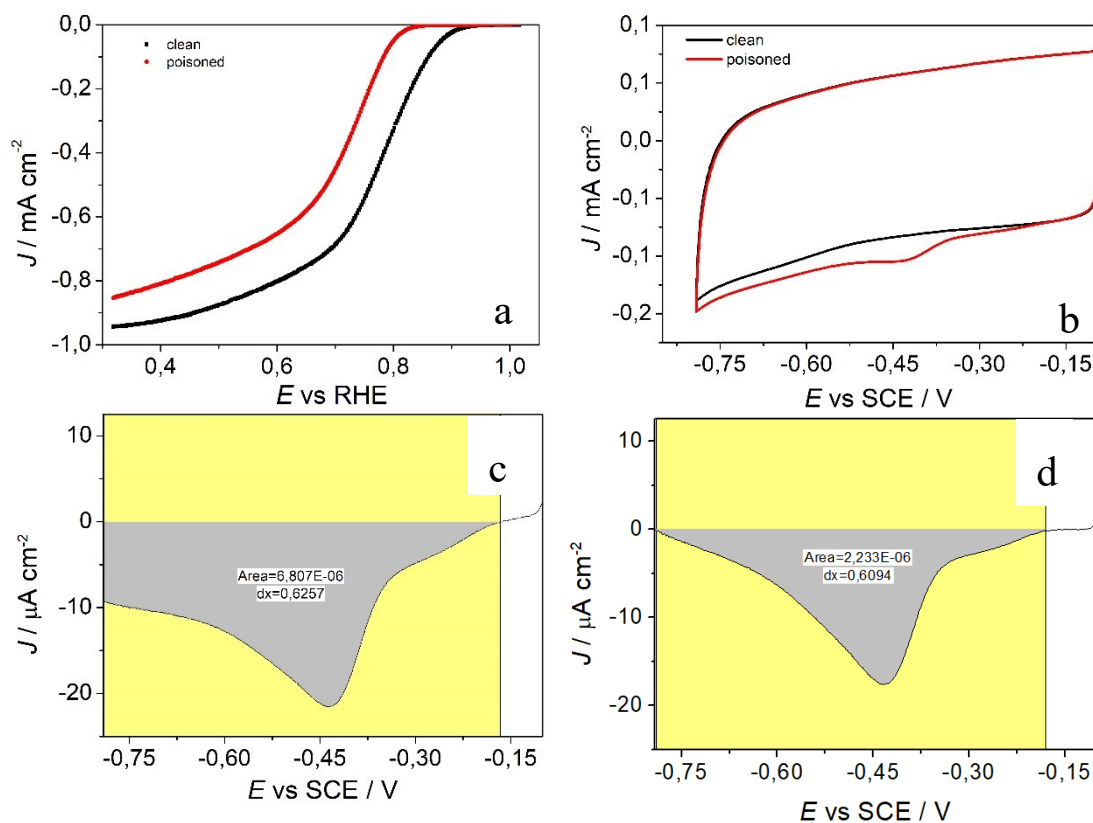


Figura 4.13: Esempio di analisi riportata per Sn₂Fe₂EC300JCl₂. a) LSV prima e dopo l'avvelenamento, rispettivamente in nero e in rosso b) Cv a potenziali di stripping prima e dopo l'avvelenamento c) calcolo area picco di stripping senza utilizzo del background e d) con utilizzo del background, in figura si riporta il valore dell'area ottenuta per i due casi.

Dalle misure condotte è emerso che i materiali con le SD (densità di siti attivi) (Figura 4.13) maggiori sono PHEN, BIS, NH₄ e CL₂. Questi materiali sono alcuni di quelli che non hanno manifestato la presenza di specie inorganiche, tra i quali entrambi i campioni sintetizzati a partire da precursori di Sn portatori di azoto. Per il calcolo della TOF è stata utilizzata Equazione 2.11. SD e TOF sono inversamente proporzionali, quindi la distribuzione dei punti segue un andamento iperbolico. I campioni con le migliori caratteristiche dovrebbero posizionarsi nella parte in alto a destra del grafico. Il materiale che risulta avere il miglior compromesso tra SD e TOF risulta essere Sn₂Fe₂EC300JPhen, mentre il materiale che presenta i valori peggiori è il Sn₂Fe₂EC300JPP. Quest'ultimo, infatti, mostra la minore SD,

che porterebbe nella direzione di alte TOF (*Equazione 2.11*) ma è anche caratterizzato da una differenza di corrente cinetica Δi_k molto bassa.

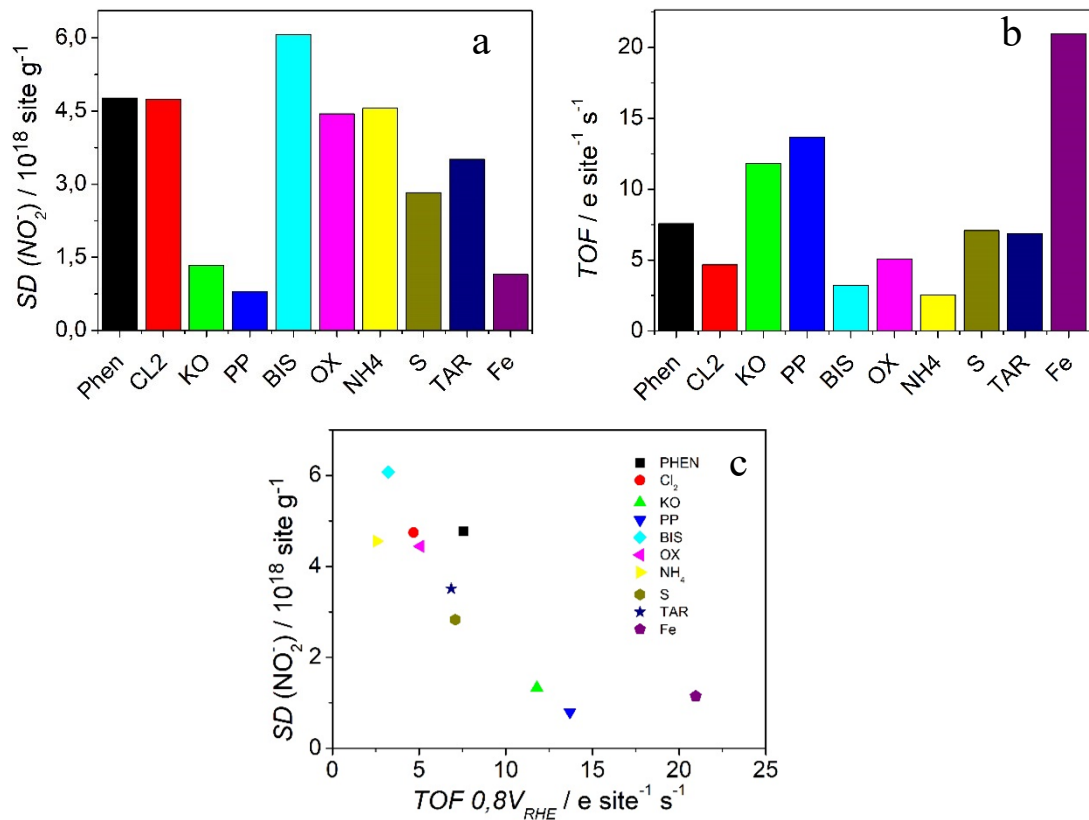


Figura 4.13: a) SD ottenute dall'analisi dello stripping, b) TOF stimate a partire dai valori di SD, c) Grafico della SD in funzione della TOF

4.2.2 Caratterizzazione RRDE

La procedura seguita per le misure in configurazione RRDE è descritta nel *Capitolo 2*. In *Figura 4.14 (a)* sono mostrate delle CV condotte non in rotazione, in elettrolita saturo di O_2 (nero) e Ar (rosso). Da questo grafico si può avere un primo esempio dell'attività del materiale (in questo esempio è riportato il caso del $\text{Sn}_2\text{Fe}_2\text{EC300JPhen}$) e la differenza di comportamento tra un ambiente saturo e privo di ossigeno. Si osserva infatti un intenso picco di riduzione dell'ossigeno di forma simmetrica ed indicativo di un processo di adsorbimento. Se si osserva poi esclusivamente il fondo misurato in Ar (*Figura 4.14 (b)*) si riescono ad individuare la coppia reversibile di picchi di riduzione del ferro da Fe(III) a Fe(II) e viceversa. Questo testimonia che sul campione c'è effettivamente un'attività di tipo redox.

Per quanto riguarda l'analisi RRDE vera e propria (quindi ponendo in rotazione l'elettrodo), viene sotto riportato un esempio di dati ricavati dalla misura, sempre considerando il

campione $\text{Sn}_2\text{Fe}_2\text{EC300JPhen}$. Per tutte le misure è stato scelto di imporre le seguenti condizioni:

- velocità rotazione di 1600rpm,
- velocità di scansione 2 mV s^{-1} ,
- potenziale applicato all'anello di Pt $E = 1.5 \text{ V vs RHE}$

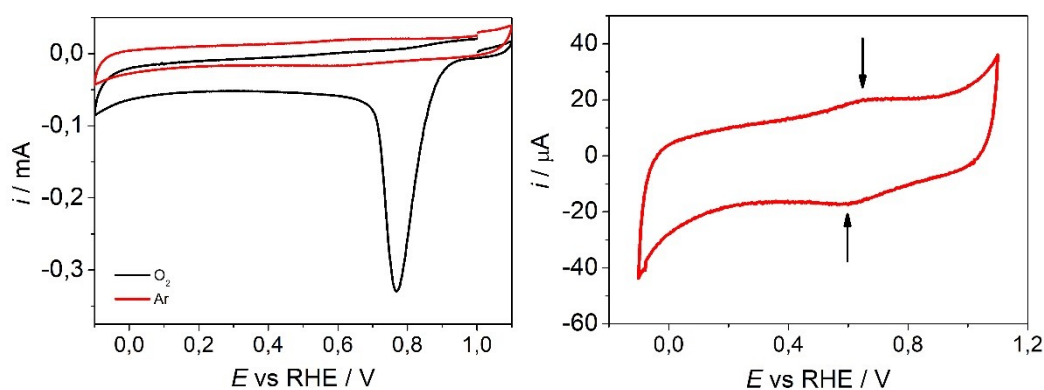


Figura 4.14: a) CV applicata al campione di $\text{Sn}_2\text{Fe}_2\text{EC300JPhen}$, in nero è rappresentato il segnale in presenza di O_2 mentre in rosso è rappresentato il fondo in Ar b) Segnale registrato del fondo di Ar.

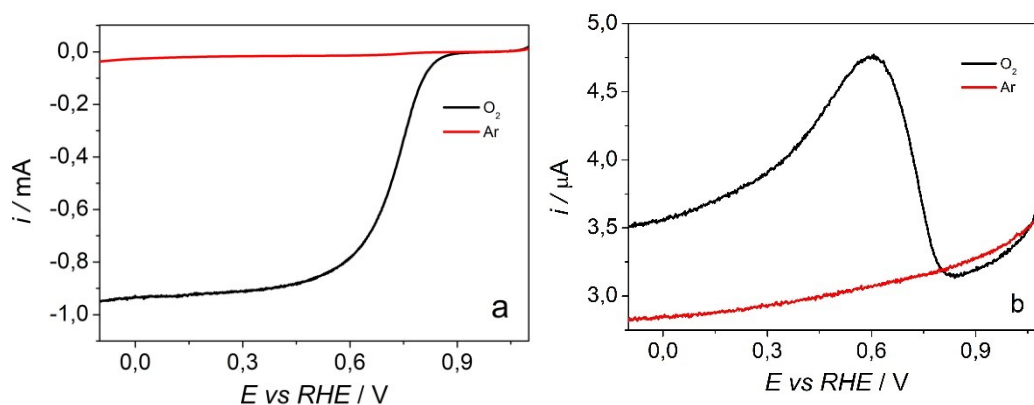


Figura 4.15: a) LSV del campione di $\text{Sn}_2\text{Fe}_2\text{EC300JPhen}$, in presenza di O_2 (curva nera) e in presenza di Ar (curva rossa) b) Cronoamperometria a potenziale costante pari a $E = 1.5 \text{ V vs RHE}$ applicata sull'anello di Pt, in presenza di O_2 (curva nera) e in presenza di Ar (curva rossa).

In *Figura 4.15 (a)* vengono mostrati i dati registrati sul disco nel corso di una misura. Come per le precedenti CV anche in questo caso vengono presentati sia la misura in presenza che in assenza di ossigeno. In *Figura 4.15 (b)* invece, viene mostrato il segnale registrato sull'anello in Pt, in funzione del potenziale applicato al disco (unito al fondo registrato in Ar).

Da questi grafici è possibile ricavare informazioni relative all'attività del campione. Partendo dal valore di corrente di on set di $i = 0.00001$ mA, è possibile stimare la corrente cinetica, e il valore $E_{1/2}$, valori che forniscono indicazioni sull'attività. In particolare, maggiore è la corrente cinetica maggiore è la velocità con cui avviene la reazione elettrochimica, mentre $E_{1/2}$ è un parametro di attività legato alla bontà del catalizzatore. Dai dati ricavati dall'anello in platino è possibile ottenere informazioni sulla quantità percentuale di H_2O_2 prodotta e sul numero di e^- coinvolti nella reazione (Equazioni 2.15 e 2.16). In Figura 4.16 vengono riportati gli andamenti di questi due parametri in funzione del potenziale applicato al disco. Si può facilmente notare come l'andamento dei picchi di produzione di perossido di idrogeno e dei valori minimi di e^- coinvolti nella reazione seguano il profilo della corrente registrata all'anello. Per i dati riportati in figura, si osserva che il processo è praticamente tetraelettronico con una percentuale di acqua ossigenata che non arriva mai a superare il 2%. Da questo punto di vista il comportamento è ottimale per implementazioni in celle a combustibile

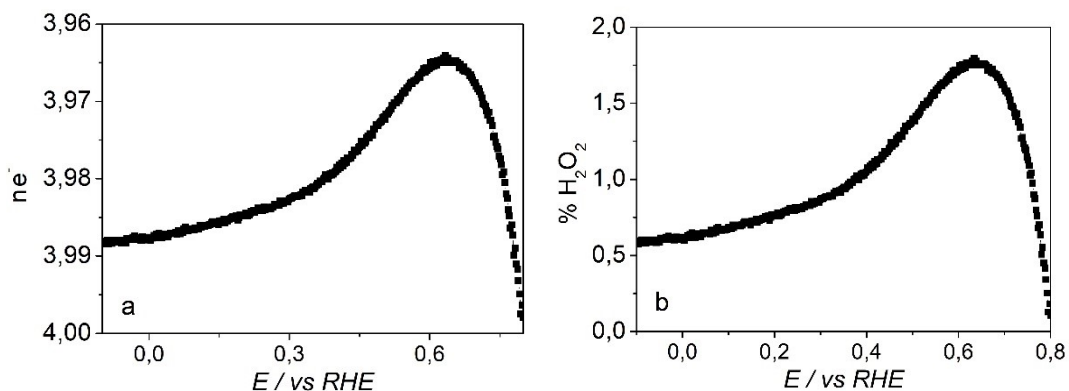


Figura 4.16: a) andamento del numero di elettroni coinvolti nell'ORR in funzione del potenziale applicato al disco b) andamento della produzione del perossido di idrogeno in funzione del potenziale applicato al disco.

Dall'analisi condotte sui campioni (Tabella 4.4) emerge che i campioni che presentano la migliore attività nei confronti della reazione di riduzione dell'ossigeno sono PHEN e NH_4 , ovvero gli elettrocatalizzatori sintetizzati a partire da precursori di Sn portatoti di N ($Sn(phen)Cl_2$ e $(NH_4)_2SnCl_6$), mentre i risultati peggiori sono restituiti da PP e dallo standard con solo Fe. Anche l'attività del BIS, la più alta tra i materiali originati da non portatori di

N, risulta molto simile a PHEN e NH₄. Questi risultati trovano riscontro con i dati ricavati dal nitrite stripping, dai quali si ritrova che NH₄, PHEN e BIS hanno tra le quantità fissate di ferro maggiori. Questi sono anche gli stessi materiali che manifestano le attività migliori. Dei campioni con NP, TAR e OX presentano delle attività simili a quelle di PHEN, NH₄ e BIS. Tutti questi hanno le maggiori quantità di Fe fissati (*Paragrafo 4.1.5*). Ciò suggerisce che la quantità di ferro fissato nei campioni possa essere legato alla loro attività nei confronti dell'ORR. Per quanto riguarda TAR, OX e KO però, va sottolineato che una parte del contenuto di ferro è presente sotto forma nanoparticelle di lega FeSn₂ (come osservato al SEM-EDX), le quali non meno attive nei confronti dell'ORR. Di conseguenza non è possibile dedurre una relazione certa tra contenuto di Fe e l'attività per questo gruppo di materiali. In *Figura 4.17* sono mostrati i segnali ricavati dagli WE 1 (disco di glassy carbon su cui è depositato il catalizzatore) e WE 2 (anello in Pt). Dall'analisi condotta sul segnale dato dall'anello è stato osservato che i campioni producono una quantità di H₂O₂ confrontabile con i dati in letteratura [1]. L'inserito nel grafico della corrente *i* è stato inserito poiché per calcolare la corrente cinetica si utilizza per convenzione [1] il valore di corrente a 0.8 V vs RHE. Dal grafico della produzione di acqua ossigenata si nota che nel caso del campione OX è presente un picco di corrente positiva. Per dare una spiegazione al fenomeno è stato supposto che una parte del materiale, probabilmente stagno metallico, si stacchi in sede di misura e che raggiunga l'anello dove subisca l'ossidazione, restituendo così un segnale come il picco osservato nel grafico.

Tabella 4.4: Risultati dell'analisi elettrochimica per tutti i catalizzatori in soluzione 0.5 M di H₂SO₄ satura di O₂. Gli errori indicati sono stati ottenuti da semidispersioni, dato il limitato numero di prove.

	$E_{1/2}$	$\Delta E_{1/2}$	$j_k^{0,8V}$	$\Delta j_{k0,8V}$	$n_{0,2-0,7V}$	% H ₂ O ₂ ^{0,2-0,7V}
	V vs RHE		A g ⁻¹		-	-
PHEN	0.73	0.01	1.20	0.03	3.97	1.4
CL ₂	0.70	0.01	1.05	0.22	3.97	1.5
BIS	0.73	0.02	1.09	0.40	3.95	2.7
NH ₄	0.74	0.01	1.52	0.10	3.94	2.8
S	0.65	0.01	0.38	0.03	3.96	2.1
KO	0.68	0.01	0.83	0.13	3.93	3.3
OX	0.71	0.02	1.28	0.27	3.96	1.8
TAR	0.72	0.00	1.43	0.02	3.95	2.6
PP	0.65	0.03	0.43	0.12	3.96	1.9
Fe	0.68	0.01	0.48	0.09	3.95	2.4

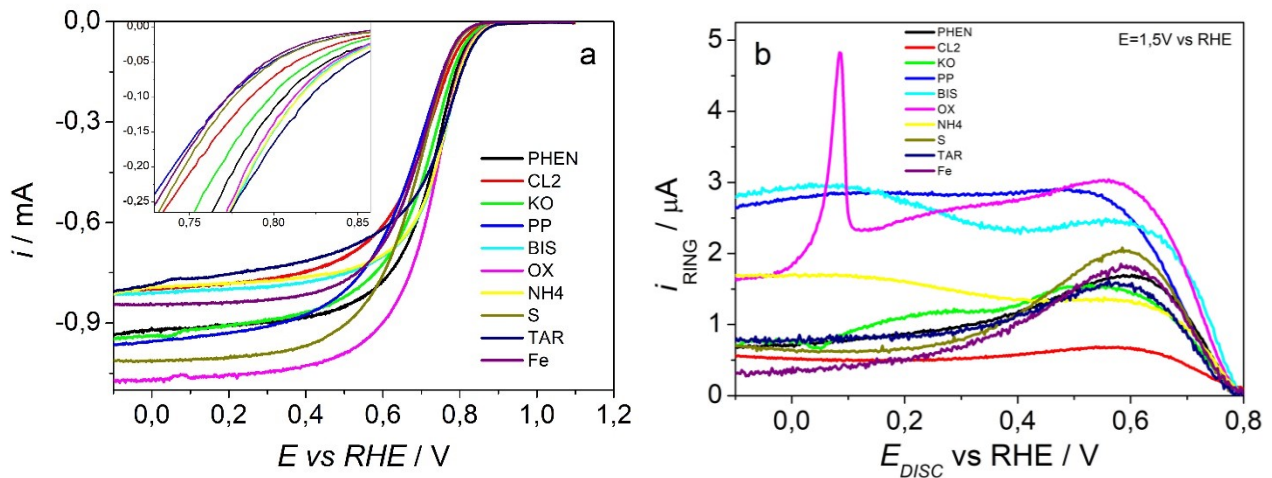


Figura 4.17: a) Segnale registrato sul WE 1 delle LSV in configurazione RRDE, b) segnale delle LSV registrate sull'anello di Pt, a cui è applicato un potenziale costante di $E = 1.5V$ vs RHE, plottata in funzione del potenziale applicato al disco.

Confrontando i valori ricavati di $E_{1/2}$ e quelli delle SD ottenute è possibile costruire il grafico riportato in *Figura 4.18*. Con questo grafico è possibile un'idea della bontà di un catalizzatore in funzione della densità di siti che possiede. I materiali sono stati perciò suddivisi in tre diverse categorie ben riconoscibili, identificate dalle ellissi grigie. Si osserva che i migliori catalizzatori che emergono da questa analisi sono NH4, BIS e PHEN, ovvero i due catalizzatori portatori di N nel lotto e il materiale che ha mostrato la più alta SD in assoluto. (o venivano comunque inserite in questo gruppo, come nel caso del BIS). Il secondo gruppo, caratterizzato da valori intermedi, comprende due materiali che contengono NP, cioè TAR e OX e CL₂. Infine, il gruppo dei materiali meno performanti è composto dallo standard con solo ferro, KO, S e PP. Per quest'ultimo il risultato era facilmente prevedibile, in quanto, come già menzionato in precedenza i siti Fe₂P che lo caratterizzano sono attivi rispetto alla reazione di evoluzione dell'idrogeno (HER) e non rispetto all'ORR.

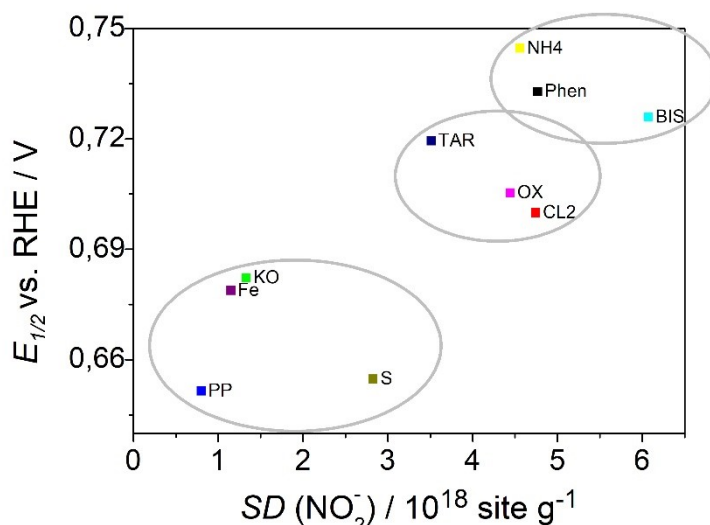


Figura 4.18: Rappresentazione dei valori di $E_{1/2}$ in funzione della SD ricavata dal nitrate stripping.

Se poi, si mette in relazione la SD con la quantità di massa di N trovata dalle analisi elementari si ritrova un grafico molto simile a quello appena visto. Infatti, ad eccezione del campione CL_2 che ha mostrato una grande capacità di fissare azoto, si ritrovano i materiali in posizioni simili alle precedenti (*Figura 4.19*). Questo dato certifica la relazione tra quantità di N fissato e SD e quindi attività di un materiale. Si può dunque affermare che i precursori che meglio sono in grado di fissare azoto, senza produrre NP durante la sintesi, sono anche quelli che tendono ad essere più attivi.

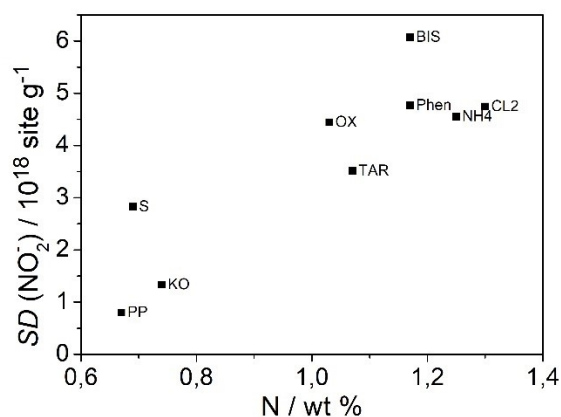


Figura 4.19: Rappresentazione dei valori di SD in funzione della quantità di N rivelate dalle analisi elementari.

Capitolo 5: Conclusioni

In questo lavoro di tesi è stata preparata una serie di elettrocatalizzatori Sn-Fe-N-C, a partire da nove precursori di stagno differenti, al fine di valutare l'efficacia di fissazione di quest'ultimo e di studiarne l'attività rispetto alla reazione di riduzione dell'ossigeno, in ambiente acido. Sono state svolte innanzitutto, delle caratterizzazioni chimico fisiche con lo scopo di valutare la composizione e la morfologia dei materiali. Da queste analisi è stato osservato che i vari precursori restituiscono tre diversi comportamenti in sede di sintesi. Un gruppo mostra la formazione di due fasi inorganiche, individuate all'XRD e identificate come Sn metallico e lega FeSn₂. È stato evidenziato che tutti questi campioni presentano ossigeno nel precursore di stagno e ciò suggerisce un possibile ruolo nella formazione delle NP. Un secondo gruppo presenta invece una fase identificata al SEM-EDX e all'XRD come Fe₂P derivante dalla presenza di fosforo nel precursore di stagno (pirofosfato). L'ultimo gruppo non manifesta invece alcuna fase inorganica. Ciò è confermato dall'assenza di picchi di diffrazione, dall'assenza di nanoparticelle (dall'analisi microscopica). Per questi ultimi due gruppi dalle analisi ICP-massa è risultato che il fissaggio di stagno fosse particolarmente ridotto, suggerendo che una funzionalizzazione maggiore che richieda un altro procedimento sintetico, ma ciò non esclude che seppur in piccola quantità si siano fissati siti SnN_x.

Considerando i risultati delle analisi chimico-fisico si passati alla valutazione dell'attività elettrochimica nei confronti della riduzione dell'ossigeno. Queste analisi sono ciclovoltammetrie con elettrodo rotante e di stripping elettrochimico dei nitrati per valutare rispettivamente attività e densità di siti attivi/attività intrinseca dei diversi catalizzatori. Da queste analisi è emerso che i migliori catalizzatori (BIS, NH₄ e PHEN) non presentano fasi inorganiche. È stata inoltre evidenziata la relazione tra quantità di azoto fissato e densità di siti, dove quest'ultima correla anche con il parametro di attività $E_{1/2}$. Questa relazione, oltre a valere per questi tre campioni è valida anche per l'intero set, come già osservato in letteratura con catalizzatori analoghi. Considerando le varie caratterizzazioni elettrochimiche possiamo giungere anche ad altre conclusioni. In particolare, la presenza delle nanoparticelle non impatta significativamente sull'attività. Questo suggerisce che un lavaggio acido più efficace potrebbe portare all'esposizione di nuovi siti portando a performance migliori. Inoltre, considerando che la percentuale in peso dei metalli è almeno di un ordine di grandezza superiore a quella dei campioni che non presentano tali nanoparticelle si esclude un ruolo nell'avvelenamento da nitriti. In generale è stato osservato

Effetto dei precursori di stagno su sintesi e performance di catalizzatori Fe-Sn-N-C per riduzione elettrochimica dell'ossigeno
Leonardo Cielo

che indipendentemente dalle proprietà composizionali dei materiali, la produzione di perossido di idrogeno è ridotta (2-3%), suggerendo che il ruolo di centro attico sia da attribuire a siti MN_x .

Concludendo, seppur il fissaggio dello stagno è risultato limitato o non diretto alla formazione di single site, si è evidenziato che tutti i campioni presentano performance migliori dello standard preparato con solo ferro, suggerendo un ruolo dello stagno nella formazione di siti FeN_x anche laddove il precursore non introduca ulteriore azoto.

Bibliography

- [1] Marco Mzzucato, M-N-C electrocatalysts supported on engineered carbon materials for the reduction of Oxygen, PhD Thesis, 2023
- [2] Renewables 2018 Global Status Report, <http://www.ren21.net/gsr-2018/> (accessed June 12, 2019).
- [3] M. Chen, Z. Zheng, Q. Wang, Y. Zhang, X. Ma, C. Shen, D. Xu, J. Liu, Y. Liu, P. Gionet, I. O'Connor, L. Pinnell, J. Wang, E. Gratz, R. Arsenault, Y. Wang, Closed Loop Recycling of Electric Vehicle Batteries to Enable Ultra-high Quality Cathode Powder, *Sci. Rep.* 9 (2019) 1654. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-38238-3>.
- [4] Benefit Of Electric Cars, (n.d.). <https://www.ergon.com.au/network/smarter-energy/electric-vehicles/benefits-of-electric-vehicles> (accessed August 17, 2019).
- [5] Rifugio san Giuliano, <https://www.rainews.it/tgr/trento/video/2019/07/tnt-rifugio-idrogeno-San-Giuliano-energie-rinnovabili-e17f3f76-c6d0-4e90-9ef9-5cfb7542c22a.html> (accessed September 6, 2019).
- [6] iLint, https://www.agi.it/blog-italia/energia-e-sostenibilita/treni_idrogeno_economia_solare-4390105/post/2018-09-18/ (accessed June 29, 2019).
- [7] H.S. Wroblowa, Yen-Chi-Pan, G. Razumney, Electroreduction of oxygen, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 69 (1976) 195–201. [https://doi.org/10.1016/s0022-0728\(76\)80250-1](https://doi.org/10.1016/s0022-0728(76)80250-1).
- [8] C.F. Zinola, Fundamental aspects of electrocatalysis, *Electrocatal. Comput. Exp. Ind. Asp.* (2010) 43–75. <https://doi.org/10.1201/9781420045451>.
- [9] A. Goyal, G. Marcandalli, V.A. Mints, M.T.M. Koper, Competition between CO₂Reduction and Hydrogen Evolution on a Gold Electrode under Well-Defined Mass Transport Conditions, *J. Am. Chem. Soc.* 142 (2020) 4154–4161. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b10061>.

- [10] K.H. Wu, Q. Zhang, Y. Lin, M.A. Ali, S. Zhao, S. Heumann, G. Centi, Real-Time Carbon Monoxide Detection using a Rotating Gold Ring Electrode: A Feasibility Study, *ChemElectroChem*. 7 (2020) 4417–4422. <https://doi.org/10.1002/celec.202001263>.
- [11] M. Escudero-Escribano, P. Malacrida, M.H. Hansen, U.G. Vej-Hansen, A. Velazquez-Palenzuela, V. Tripkovic, J. Schiotz, J. Rossmeisl, I.E.L. Stephens, I. Chorkendorff, Tuning the activity of Pt alloy electrocatalysts by means of the lanthanide contraction, *Science*. 352 (2016) 73–76. <https://doi.org/10.1126/science.aad8892>.
- [12] P. Hernandez-Fernandez, F. Masini, D.N. McCarthy, C.E. Strebler, D. Friebel, D. Deiana, P. Malacrida, A. Nierhoff, A. Bodin, A.M. Wise, J.H. Nielsen, T.W. Hansen, A. Nilsson, I.E.L. Stephens, I. Chorkendorff, Mass-selected nanoparticles of Pt_xY as model catalysts for oxygen electroreduction, *Nat. Chem.* 6 (2014) 732–738. <https://doi.org/10.1038/nchem.2001>.
- [13] J. Greeley, I.E.L. Stephens, A.S. Bondarenko, T.P. Johansson, H.A. Hansen, T.F. Jaramillo, J. Rossmeisl, I. Chorkendorff, J.K. Nørskov, Alloys of platinum and early transition metals as oxygen reduction electrocatalysts, *Nat. Chem.* 1 (2009) 552–556. <https://doi.org/10.1038/nchem.367>.
- [14] C. Cui, L. Gan, M. Heggen, S. Rudi, P. Strasser, Compositional segregation in shaped Pt alloy nanoparticles and their structural behaviour during electrocatalysis., *Nat. Mater.* 12 (2013) 765–771. <https://doi.org/10.1038/nmat3668>.
- [15] R. Brandiele, C. Durante, E. Grądzka, G.A. Rizzi, J. Zheng, D. Badocco, P. Centomo, P. Pastore, G. Granozzi, A. Gennaro, One step forward to a scalable synthesis of platinum–yttrium alloy nanoparticles on mesoporous carbon for the oxygen reduction reaction, *J. Mater. Chem. A*. 4 (2016) 12232–12240. <https://doi.org/10.1039/C6TA04498K>.
- [16] R. Brandiele, A. Guadagnini, L. Girardi, G. Dražić, M.C. Dalconi, G.A. Rizzi, V. Amendola, C. Durante, Climbing the oxygen reduction reaction volcano plot with laser ablation synthesis of Pt_xY nanoalloys, *Catal. Sci. Technol.* 10 (2020) 4503–4508. <https://doi.org/10.1039/D0CY00983K>.
- [17] M. Escudero-Escribano, A. Verdaguer-Casadevall, P. Malacrida, U. Grønbjerg, B.P. Knudsen, A.K. Jepsen, J. Rossmeisl, I.E.L. Stephens, I. Chorkendorff, Pt₅Gd as a Highly Active and Stable Catalyst for Oxygen Electroreduction, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 16476–16479. <https://doi.org/10.1021/ja306348d>.

- [18] Y.-J. Wang, N. Zhao, B. Fang, H. Li, X.T. Bi, H. Wang, Carbon-Supported Pt-Based Alloy Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells: Particle Size, Shape, and Composition Manipulation and Their Impact to Activity, *Chem. Rev.* 115 (2015) 3433–3467. <https://doi.org/10.1021/cr500519c>.
- [19] R. Brandiele, V. Amendola, A. Guadagnini, G.A. Rizzi, D. Badocco, P. Pastore, A.A. Isse, C. Durante, A. Gennaro, Facile synthesis of Pd₃Y alloy nanoparticles for electrocatalysis of the oxygen reduction reaction, *Electrochim. Acta.* 320 (2019) 134563–134572. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.134563>.
- [20] T.J. Stephenson, P. Short, Pajarito Powder, (2021). <https://pajaritopowder.com/> (accessed September 3, 2021).
- [21] M. Primbs, Y. Sun, A. Roy, D. Malko, A. Mehmood, M.T. Sougrati, P.Y. Blanchard, G. Granozzi, T. Kosmala, G. Daniel, P. Atanassov, J. Sharman, C. Durante, A. Kucernak, D. Jones, F. Jaouen, P. Strasser, Establishing reactivity descriptors for platinum group metal (PGM)-free Fe-N-C catalysts for PEM fuel cells, *Energy Environ. Sci.* 13 (2020) 2480–2500. <https://doi.org/10.1039/d0ee01013h>.
- [22] H.M.A. Amin, U.P. Apfel, Metal-Rich Chalcogenides as Sustainable Electrocatalysts for Oxygen Evolution and Reduction: State of the Art and Future Perspectives, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2020 (2020) 2679–2690. <https://doi.org/10.1002/ejic.202000406>.
- [23] D.H. Youn, G. Bae, S. Han, J.Y. Kim, J.W. Jang, H. Park, S.H. Choi, J.S. Lee, A highly efficient transition metal nitride-based electrocatalyst for oxygen reduction reaction: TiN on a CNT-graphene hybrid support, *J. Mater. Chem. A.* 1 (2013) 8007–8015. <https://doi.org/10.1039/c3ta11135k>.
- [24] S. Siahrostami, A. Verdaguer-Casadevall, M. Karamad, D. Deiana, P. Malacrida, B. Wickman, M. Escudero-Escribano, E.A. Paoli, R. Frydendal, T.W. Hansen, I. Chorkendorff, I.E.L. Stephens, J. Rossmeisl, Enabling direct H₂O₂ production through rational electrocatalyst design., *Nat. Mater.* 12 (2013) 1137–1143. <https://doi.org/10.1038/nmat3795>.
- [25] V. Perazzolo, C. Durante, R. Pilot, A. Paduano, J. Zheng, G.A. Rizzi, A. Martucci, G. Granozzi, A. Gennaro, Nitrogen and sulfur doped mesoporous carbon as metal-free electrocatalysts for the in situ production of hydrogen peroxide, *Carbon.* 95 (2015) 949–963. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.09.002>.

- [26] V. Perazzolo, C. Durante, A. Gennaro, Nitrogen and sulfur doped mesoporous carbon cathodes for water treatment, *J. Electroanal. Chem.* 782 (2016) 264–269. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.10.037>.
- [27] V. Perazzolo, G. Daniel, R. Brandiele, L. Picelli, G.A. Rizzi, A.A. Isse, C. Durante, PEO-b-PS Block Copolymer Templated Mesoporous Carbons: A Comparative Study of Nitrogen and Sulfur Doping in the Oxygen Reduction Reaction to Hydrogen Peroxide, *Chem. – A Eur. J.* 27 (2021) 1002–1014. <https://doi.org/10.1002/chem.202003355>.
- [28] J. Park, Y. Nabaee, T. Hayakawa, M.A. Kakimoto, Highly selective two-electron oxygen reduction catalyzed by mesoporous nitrogen-doped carbon, *ACS Catal.* 4 (2014) 3749–3754. <https://doi.org/10.1021/cs5008206>.
- [29] A. Bonakdarpour, M. Lefevre, R. Yang, F. Jaouen, T. Dahn, J.P. Dodelet, J.R. Dahn, Impact of loading in RRDE experiments on Fe-N-C catalysts: Two- or four-electron oxygen reduction?, *Electrochem. Solid-State Lett.* 11 (2008) 105–108. <https://doi.org/10.1149/1.2904768>.
- [30] H.-X. Zhang, S.-C. Yang, Y.-L. Wang, J.-C. Xi, J.-C. Huang, J.-F. Li, P. Chen, R. Jia, Electrocatalyst derived from fungal hyphae and its excellent activity for electrochemical production of hydrogen peroxide, *Electrochim. Acta.* 308 (2019) 74–82. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.04.011>.
- [31] A. Lenarda, M. Bevilacqua, C. Tavagnacco, L. Nasi, A. Criado, F. Vizza, M. Melchionna, M. Prato, P. Fornasiero, Selective Electrocatalytic H₂O₂ Generation by Cobalt@N-Doped Graphitic Carbon Core–Shell Nanohybrids, *ChemSusChem.* 12 (2019) 1664–1672. <https://doi.org/10.1002/cssc.201900238>.
- [32] B.-Q. Li, C.-X. Zhao, J.-N. Liu, Q. Zhang, Electrosynthesis of Hydrogen Peroxide Synergistically Catalyzed by Atomic Co–N_x–C Sites and Oxygen Functional Groups in Noble-Metal-Free Electrocatalysts, *Adv. Mater.* 1808173 (2019) 1–8. <https://doi.org/10.1002/adma.201808173>.
- [33] V. Perazzolo, E. Grądzka, C. Durante, R. Pilot, N. Vicentini, G.A. Rizzi, G. Granozzi, A. Gennaro, Chemical and Electrochemical Stability of Nitrogen and Sulphur Doped Mesoporous Carbons, *Electrochim. Acta.* 197 (2016) 251–262. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.02.025>.

- [34] N. Jia, T. Yang, S. Shi, X. Chen, Z. An, Y. Chen, S. Yin, P. Chen, N,F-Codoped Carbon Nanocages: An Efficient Electrocatalyst for Hydrogen Peroxide Electroproduction in Alkaline and Acidic Solutions, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 8 (2020) 2883–2891. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b07047>.
- [35] Y. Sun, I. Sinev, W. Ju, A. Bergmann, S. Dresp, S. Köhl, C. Spöri, H. Schmies, H. Wang, D. Bernsmeier, B. Paul, R. Schmack, R. Kraehnert, B. Roldan Cuenya, P. Strasser, Efficient Electrochemical Hydrogen Peroxide Production from Molecular Oxygen on Nitrogen-Doped Mesoporous Carbon Catalysts, *ACS Catal.* 8 (2018) 2844–2856. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b03464>.
- [36] D. Iglesias, A. Giuliani, M. Melchionna, S. Marchesan, A. Criado, L. Nasi, M. Bevilacqua, C. Tavagnacco, F. Vizza, M. Prato, P. Fornasiero, N-Doped Graphitized Carbon Nanohorns as a Forefront Electrocatalyst in Highly Selective O₂ Reduction to H₂O₂, *Chem.* 4 (2018) 106–123. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2017.10.013>.
- [37] Y. Xia, X. Zhao, C. Xia, Z.Y. Wu, P. Zhu, J.Y. Kim, X. Bai, G. Gao, Y. Hu, J. Zhong, Y. Liu, H. Wang, Highly active and selective oxygen reduction to H₂O₂ on boron-doped carbon for high production rates, *Nat. Commun.* 12 (2021). <https://doi.org/10.1038/s41467-021-24329-9>.
- [38] M. Mazzucato, G. Daniel, V. Perazzolo, R. Brandiele, G.A. Rizzi, A.A. Isse, A. Gennaro, C. Durante, Mesoporosity and nitrogen doping: The leading effect in oxygen reduction reaction activity and selectivity at nitrogen-doped carbons prepared by using polyethylene oxide-block-polystyrene as a sacrificial template, *Electrochem. Sci. Adv.* (2022) 1–18. <https://doi.org/10.1002/elsa.202100203>.
- [39] R. Brandiele, M. Zerbetto, M.C. Dalconi, G.A. Rizzi, A.A. Isse, C. Durante, A. Gennaro, Mesoporous Carbon with Different Density of Thiophenic-Like Functional Groups and Their Effect on Oxygen Reduction, *ChemSusChem.* 12 (2019) 4229–4239. <https://doi.org/10.1002/cssc.201901568>.
- [40] R. Brandiele, F. Poli, L. Picelli, R. Pilot, G.A. Rizzi, F. Soavi, C. Durante, Nitrogen doped mesoporous carbon electrodes prepared from templating propylamine functionalized silica, *ChemElectroChem.* 92 (2020) 455–459. <https://doi.org/10.1002/celc.202000098>.
- [41] M. Mazzucato, G. Daniel, A. Mehmood, T. Kosmala, G. Granozzi, A. Kucernak, C. Durante, Effects of the induced micro- and meso-porosity on the single site density and turn

over frequency of Fe-N-C carbon electrodes for the oxygen reduction reaction, *Appl. Catal. B Environ.* 291 (2021) 120068. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120068>.

[42] G.A. Ferrero, K. Preuss, A.B. Fuertes, M. Sevilla, M.M. Titirici, The influence of pore size distribution on the oxygen reduction reaction performance in nitrogen doped carbon microspheres, *J. Mater. Chem. A.* 4 (2016) 2581–2589. <https://doi.org/10.1039/c5ta10063a>.

[43] D. Barrera, M. Florent, K. Sapag, T.J. Bandosz, Insight into the Mechanism of Oxygen Reduction Reaction on Micro/Mesoporous Carbons: Ultramicropores versus Nitrogen-Containing Catalytic Centers in Ordered Pore Structure, *ACS Appl. Energy Mater.* 2 (2019) 7412–7424. <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b01427>.

[44] S. Chen, Z. Chen, S. Siahrostami, T.R. Kim, D. Nordlund, D. Sokaras, S. Nowak, J.W.F.F. To, D. Higgins, R. Sinclair, J.K. Nørskov, T.F. Jaramillo, Z. Bao, Defective Carbon-Based Materials for the Electrochemical Synthesis of Hydrogen Peroxide, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 6 (2018) 311–317. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b02517>.

[45] H. Xu, X. Lv, H. Wang, J. Ye, J. Yuan, Y. Wang, Z. Zhou, S. Sun, Impact of Pore Structure on Two-Electron Oxygen Reduction Reaction in Nitrogen-Doped Carbon Materials: Rotating Ring-Disk Electrode vs. Flow Cell, *ChemSusChem.* 202102587 (2022) 1–10. <https://doi.org/10.1002/cssc.202102587>.

[46] K.S. Lakhi, D.H. Park, K. Al-Bahily, W. Cha, B. Viswanathan, J.H. Choy, A. Vinu, Mesoporous carbon nitrides: Synthesis, functionalization, and applications, *Chem. Soc. Rev.* 46 (2017) 72–101. <https://doi.org/10.1039/c6cs00532b>.

[47] E. Antolini, Nitrogen-doped carbons by sustainable N- and C-containing natural resources as nonprecious catalysts and catalyst supports for low temperature fuel cells, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 58 (2016) 34–51. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.330>.

[48] B. Wang, B. Liu, L. Dai, Non-N-Doped Carbons as Metal-Free Electrocatalysts, *Adv. Sustain. Syst.* 5 (2021). <https://doi.org/10.1002/adsu.202000134>.

[49] Z. Wang, D.K. James, J.M. Tour, Metal-Free Electrocatalysts for Oxygen Reduction to Hydrogen Peroxide, *Adv. Energy Sustain. Res.* 2 (2021) 2100021. <https://doi.org/10.1002/aesr.202100021>.

- [50] J. Liu, P. Song, M. Ruan, W. Xu, Catalytic properties of graphitic and pyridinic nitrogen doped on carbon black for oxygen reduction reaction, *Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal.* 37 (2016) 1119–1126. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(16\)62456-7](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(16)62456-7).
- [51] Y. Sun, S. Li, Z.P. Jovanov, D. Bernsmeier, H. Wang, B. Paul, X. Wang, S. Köhl, P. Strasser, Structure, Activity, and Faradaic Efficiency of Nitrogen-Doped Porous Carbon Catalysts for Direct Electrochemical Hydrogen Peroxide Production, *ChemSusChem.* 11 (2018) 3388–3395. <https://doi.org/10.1002/cssc.201801583>.
- [52] M. Tian, Y. Zhu, D. Zhang, M. Wang, Y. Chen, Y. Yang, S. Gao, Pyrrolic-nitrogen-rich biomass-derived catalyst for sustainable degradation of organic pollutant via a self-powered electro-Fenton process, *Nano Energy.* 64 (2019) 103940–103947. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.103940>.
- [53] L. Li, C. Tang, Y. Zheng, B. Xia, X. Zhou, H. Xu, S.Z. Qiao, Tailoring Selectivity of Electrochemical Hydrogen Peroxide Generation by Tunable Pyrrolic-Nitrogen-Carbon, *Adv. Energy Mater.* 10 (2020) 1–10. <https://doi.org/10.1002/aenm.202000789>.
- [54] S. Kabir, K. Artyushkova, A. Serov, P. Atanassov, Role of Nitrogen Moieties in N-Doped 3D-Graphene Nanosheets for Oxygen Electroreduction in Acidic and Alkaline Media, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 10 (2018) 11623–11632. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b18651>.
- [55] A. Martucci, Nitrogen and Sulfur Doped Mesoporous Carbon as Metal-Free Electrocatalysts for the in Situ Production of Hydrogen Peroxide, *Carbon.* 95 (2015) 949–963. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.09.002>.
- [56] B. Zhang, W. Xu, Z. Lu, J. Sun, Recent Progress on Carbonaceous Material Engineering for Electrochemical Hydrogen Peroxide Generation, *Trans. Tianjin Univ.* 26 (2020) 188–196. <https://doi.org/10.1007/s12209-020-00240-0>.
- [57] Y. Zhu, F. Deng, S. Qiu, F. Ma, Y. Zheng, R. Lian, Enhanced electro-Fenton degradation of sulfonamides using the N, S co-doped cathode: Mechanism for H₂O₂ formation and pollutants decay, *J. Hazard. Mater.* 403 (2021) 123950. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123950>.
- [58] J. Wu, Z. Yang, X. Li, Q. Sun, C. Jin, P. Strasser, R. Yang, Phosphorus-doped porous carbons as efficient electrocatalysts for oxygen reduction, *J. Mater. Chem. A.* 1 (2013) 9889. <https://doi.org/10.1039/c3ta11849e>.

- [59] T. Asset, P. Atanassov, Iron-Nitrogen-Carbon Catalysts for Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *Joule*. 4 (2020) 33–44. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.12.002>.
- [60] W.J. Jiang, L. Gu, L. Li, Y. Zhang, X. Zhang, L.J. Zhang, J.Q. Wang, J.S. Hu, Z. Wei, L.J. Wan, Understanding the High Activity of Fe-N-C Electrocatalysts in Oxygen Reduction: Fe/Fe₃C Nanoparticles Boost the Activity of Fe-N_x, *J. Am. Chem. Soc.* 138 (2016) 3570–3578. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b00757>.
- [61] Y. Shao, J.P. Dodelet, G. Wu, P. Zelenay, PGM-Free Cathode Catalysts for PEM Fuel Cells: A Mini-Review on Stability Challenges, *Adv. Mater.* 31 (2019) 1–8. <https://doi.org/10.1002/adma.201807615>.
- [62] U.I. Koslowski, I. Abs-Wurmbach, S. Fiechter, P. Bogdanoff, Nature of the catalytic centers of porphyrin-based electrocatalysts for the ORR: A correlation of kinetic current density with the site density of Fe-N₄ centers, *J. Phys. Chem. C*. 112 (2008) 15356–15366. <https://doi.org/10.1021/jp802456e>.
- [63] U.I. Kramm, M. Lefèvre, N. Larouche, D. Schmeisser, J.P. Dodelet, Correlations between mass activity and physicochemical properties of Fe/N/C catalysts for the ORR in PEM fuel cell via ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy and other techniques, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 978–985. <https://doi.org/10.1021/ja410076f>.
- [64] M. Lefèvre, E. Proietti, F. Jaouen, J.-P. Dodelet, Iron-Based Catalysts with Improved Oxygen Reduction Activity in Polymer Electrolyte Fuel Cells, *Science*. 324 (2009) 71–74. <https://doi.org/10.1126/science.1170051>.
- [65] I. Matanovic, K. Artyushkova, P. Atanassov, Understanding PGM-free catalysts by linking density functional theory calculations and structural analysis: Perspectives and challenges, *Curr. Opin. Electrochem.* 9 (2018) 137–144. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2018.03.009>.
- [66] A. Zitolo, V. Goellner, V. Armel, M.T. Sougrati, T. Mineva, L. Stievano, E. Fonda, F. Jaouen, Identification of catalytic sites for oxygen reduction in iron- and nitrogen-doped graphene materials, *Nat. Mater.* 14 (2015) 937–942. <https://doi.org/10.1038/nmat4367>.
- [67] M. Ferrandon, A.J. Kropf, D.J. Myers, K. Artyushkova, U. Kramm, P. Bogdanoff, G. Wu, C.M. Johnston, P. Zelenay, Multitechnique characterization of a polyaniline-iron-carbon oxygen reduction catalyst, *J. Phys. Chem. C*. 116 (2012) 16001–16013. <https://doi.org/10.1021/jp302396g>.

- [68] U. Tylus, Q. Jia, K. Strickland, N. Ramaswamy, A. Serov, P. Atanassov, S. Mukerjee, Elucidating oxygen reduction active sites in pyrolyzed metal-nitrogen coordinated non-precious-metal electrocatalyst systems, *J. Phys. Chem. C.* 118 (2014) 8999–9008. <https://doi.org/10.1021/jp500781v>.
- [69] C.H. Choi, C. Baldizzone, J.-P. Grote, A.K. Schuppert, F. Jaouen, K.J.J. Mayrhofer, Stability of Fe-N-C Catalysts in Acidic Medium Studied by Operando Spectroscopy, *Angew. Chemie Int. Ed.* 54 (2015) 12753–12757. <https://doi.org/10.1002/anie.201504903>.
- [70] S. Rojas-Carbonell, K. Artyushkova, A. Serov, C. Santoro, I. Matanovic, P. Atanassov, Effect of pH on the Activity of Platinum Group Metal-Free Catalysts in Oxygen Reduction Reaction, *ACS Catal.* 8 (2018) 3041–3053. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b03991>.
- [71] W. Zhong, Z. Wang, S. Han, L. Deng, J. Yu, Y. Lin, X. Long, M. Gu, S. Yang, Identifying the Active Sites of a Single Atom Catalyst with pH-Universal Oxygen Reduction Reaction Activity, *Cell Reports Phys. Sci.* 1 (2020) 100115. <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2020.100115>.
- [72] J. Li, S. Ghoshal, W. Liang, M.-T. Sougrati, F. Jaouen, B. Halevi, S. McKinney, G. McCool, C. Ma, X. Yuan, Z.-F. Ma, S. Mukerjee, Q. Jia, Structural and mechanistic basis for the high activity of Fe–N–C catalysts toward oxygen reduction, *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) 2418–2432. <https://doi.org/10.1039/C6EE01160H>.
- [73] N. Ramaswamy, U. Tylus, Q. Jia, S. Mukerjee, Activity descriptor identification for oxygen reduction on nonprecious electrocatalysts: Linking surface science to coordination chemistry, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 15443–15449. <https://doi.org/10.1021/ja405149m>.
- [74] L. Osmieri, Transition Metal–Nitrogen–Carbon (M–N–C) Catalysts for Oxygen Reduction Reaction. Insights on Synthesis and Performance in Polymer Electrolyte Fuel Cells, *ChemEngineering.* 3 (2019) 16. <https://doi.org/10.3390/chemengineering3010016>.
- [75] Q. Liu, Q. Li, S. Chen, Metal–nitrogen coordination moieties in carbon for effective electrocatalytic reduction of oxygen, *Curr. Opin. Electrochem.* 21 (2020) 46–54. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.01.002>.
- [76] Y. Sun, L. Silvioli, N.R. Sahraie, W. Ju, J. Li, A. Zitolo, S. Li, A. Bagger, L. Arnarson, X. Wang, T. Moeller, D. Bernsmeier, J. Rossmeisl, F. Jaouen, P. Strasser, Activity–Selectivity Trends in the Electrochemical Production of Hydrogen Peroxide over Single-Site Metal–

Nitrogen–Carbon Catalysts, *J. Am. Chem. Soc.* 141 (2019) 12372–12381. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b05576>.

[77] E. Luo, H. Zhang, X. Wang, L. Gao, L. Gong, T. Zhao, Z. Jin, J. Ge, Single-Atom Cr À N 4 Sites Designed for Durable Oxygen Reduction Catalysis in Acid Media, 230026 (2019) 12469–12475. <https://doi.org/10.1002/anie.201906289>.

[78] J. Gao, H. bin Yang, X. Huang, S.-F. Hung, W. Cai, C. Jia, S. Miao, H.M. Chen, X. Yang, Y. Huang, T. Zhang, B. Liu, Enabling Direct H₂O₂ Production in Acidic Media through Rational Design of Transition Metal Single Atom Catalyst, *Chem.* 6 (2020) 658–674. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2019.12.008>.

[79] H. Shang, X. Zhou, J. Dong, A. Li, X. Zhao, Q. Liu, Y. Lin, J. Pei, Z. Li, Z. Jiang, D. Zhou, L. Zheng, Y. Wang, J. Zhou, Z. Yang, R. Cao, R. Sarangi, T. Sun, X. Yang, X. Zheng, W. Yan, Z. Zhuang, J. Li, W. Chen, D. Wang, J. Zhang, Y. Li, Engineering unsymmetrically coordinated Cu-S1N3 single atom sites with enhanced oxygen reduction activity, *Nat. Commun.* 11 (2020) 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-16848-8>.

[81] Q. Wang, T. Ina, W. Chen, L. Shang, F. Sun, S. Wei, D. Sun-waterhouse, S.G. Telfer, T. Zhang, G.I.N. Waterhouse, Evolution of Zn (II) single atom catalyst sites during the pyrolysis-induced transformation of ZIF-8 to N-doped carbons, *Sci. Bull.* 65 (2020) 1743–1751. <https://doi.org/10.1016/j.scib.2020.06.020>.

[82] N.R. Sahraie, U.I. Kramm, J. Steinberg, Y. Zhang, A. Thomas, T. Reier, J.-P. Paraknowitsch, P. Strasser, Quantifying the density and utilization of active sites in non-precious metal oxygen electroreduction catalysts, *Nat. Commun.* 6 (2015) 8618. <https://doi.org/10.1038/ncomms9618>.

[83] S. Guo, J. Hu, S. Luo, Y. Zhang, Z. Zhang, P. Dong, X. Zeng, M. Xu, L. Han, J. Yuan, C. Zhang, Y. Zhang, Zr enhanced Fe, N, S co-doped carbon-based catalyst for high-efficiency oxygen reduction reaction, *Int. J. Hydrogen Energy.* 47 (2022) 8348–8358. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.12.209>.

[84] H. Zhong, L. Duan, P. Ye, X. Li, A. Xu, Q. Peng, Synthesis of cobalt–nitrogen-doped mesoporous carbon from chitosan and its performance for pollutant degradation as Fenton-like catalysts, *Res. Chem. Intermed.* 45 (2019) 907–918. <https://doi.org/10.1007/s11164-018-3655-y>.

- [85] A. Zitolo, N. Ranjbar-Sahraie, T. Mineva, J. Li, Q. Jia, S. Stamatina, G.F. Harrington, S.M. Lyth, P. Krtil, S. Mukerjee, E. Fonda, F. Jaouen, Identification of catalytic sites in cobalt-nitrogen-carbon materials for the oxygen reduction reaction, *Nat. Commun.* 8 (2017).
- [86] W. Ju, A. Bagger, G.P. Hao, A.S. Varela, I. Sinev, V. Bon, B. Roldan Cuenya, S. Kaskel, J. Rossmeisl, P. Strasser, Understanding activity and selectivity of metal-nitrogen-doped carbon catalysts for electrochemical reduction of CO₂, *Nat. Commun.* 8 (2017) 1–9. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-01035-z>.
- [87] X.M. Hu, S.U. Pedersen, K. Daasbjerg, Supported molecular catalysts for the heterogeneous CO₂ electroreduction, *Curr. Opin. Electrochem.* 15 (2019) 148–154. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2019.05.006>.
- [88] M.L. Pegis, B.A. McKeown, N. Kumar, K. Lang, D.J. Wasylenko, X.P. Zhang, S. Rauegi, J.M. Mayer, Homogenous Electrocatalytic Oxygen Reduction Rates Correlate with Reaction Overpotential in Acidic Organic Solutions, *ACS Cent. Sci.* 2 (2016) 850–856. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.6b00261>.
- [89] S. Sinha, R. Zhang, J.J. Warren, Low Overpotential CO₂ Activation by a Graphite-Adsorbed Cobalt Porphyrin, *ACS Catal.* 10 (2020) 12284–12291. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c01367>.
- [90] A. Genoni, D.N. Chirdon, M. Boniolo, A. Sartorel, S. Bernhard, M. Bonchio, Tuning Iridium Photocatalysts and Light Irradiation for Enhanced CO₂ Reduction, *ACS Catal.* 7 (2017) 154–160. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b03227>.
- [91] U.I. Kramm, I. Herrmann-Geppert, J. Behrends, K. Lips, S. Fiechter, P. Bogdanoff, On an Easy Way To Prepare Metal–Nitrogen Doped Carbon with Exclusive Presence of MeN₄-type Sites Active for the ORR, *J. Am. Chem. Soc.* 138 (2016) 635–640. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b11015>.
- [92] S. Samad, K.S. Loh, W.Y. Wong, W. Sudarsono, T.K. Lee, W.R. Wan Daud, Effect of various Fe/Co ratios and annealing temperatures on a Fe/Co catalyst supported with nitrogen-doped reduced graphene oxide towards the oxygen reduction reaction, *J. Alloys Compd.* 816 (2020) 152573. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152573>.

- [93] S. Yuan, L. Cui, Z. Dou, X. Ge, X. He, W. Zhang, T. Asefa, Nonprecious Bimetallic Sites Coordinated on N-Doped Carbons with Efficient and Durable Catalytic Activity for Oxygen Reduction, *Small*. 16 (2020) 2000742. <https://doi.org/10.1002/sml.202000742>.
- [94] E. Negro, A. Bach Delpeuch, K. Vezzù, G. Nawn, F. Bertasi, A. Ansaldo, V. Pellegrini, B. Dembinska, S. Zoladek, K. Miecznikowski, I.A. Rutkowska, M. Skunik-Nuckowska, P.J. Kulesza, F. Bonaccorso, V. Di Noto, Toward Pt-Free Anion-Exchange Membrane Fuel Cells: Fe-Sn Carbon Nitride-Graphene Core-Shell Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction, *Chem. Mater.* 30 (2018) 2651–2659. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b05323>.
- [95] X. Zhang, J. Liu, Y. Qiao, A. Kong, R. Li, Y. Shan, Fe-boosting Sn-based dual-shell nanostructures from new covalent porphyrin frameworks as efficient electrocatalysts for oxygen reduction and zinc-air batteries, *Electrochim. Acta*. 320 (2019) 134593. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.134593>.
- [96] F. Luo, S. Wagner, I. Onishi, S. Selve, S. Li, W. Ju, H. Wang, J. Steinberg, A. Thomas, U.I. Kramm, P. Strasser, Surface site density and utilization of platinum group metal (PGM)-free Fe-NC and FeNi-NC electrocatalysts for the oxygen reduction reaction, *Chem. Sci.* 12 (2021) 384–396. <https://doi.org/10.1039/D0SC03280H>.
- [97] F. Luo, A. Roy, L. Silvioli, D.A. Cullen, A. Zitolo, M.T. Sougrati, I.C. Oguz, T. Mineva, D. Teschner, S. Wagner, J. Wen, F. Dionigi, U.I. Kramm, J. Rossmeisl, F. Jaouen, P. Strasser, P-block single-metal-site tin/nitrogen-doped carbon fuel cell cathode catalyst for oxygen reduction reaction, *Nat. Mater.* (2020) 1–9. <https://doi.org/10.1038/s41563-020-0717-5>.
- [98] D. Malko, A. Kucernak, T. Lopes, Performance of Fe-N/C Oxygen Reduction Electrocatalysts toward NO₂⁻, NO, and NH₂OH Electroreduction: From Fundamental Insights into the Active Center to a New Method for Environmental Nitrite Destruction, *J. Am. Chem. Soc.* 138 (2016) 16056–16068. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b09622>.
- [99] Archana Kaliyaraj Selva Kumar, Yifei Zhang, Danlei Li, Richard G. Compton, A mini-review: How reliable is the drop casting technique?, *Electrochemistry Communications*, Volume 121, 2020, 106867, ISSN 1388-2481, <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2020.106867>.

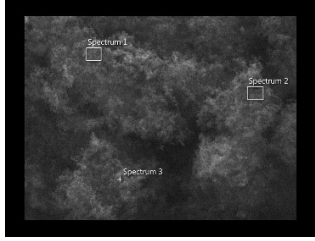
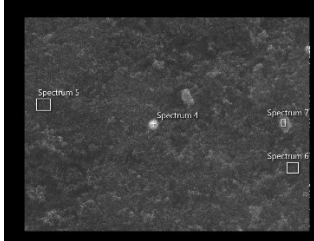



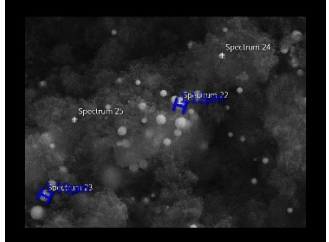
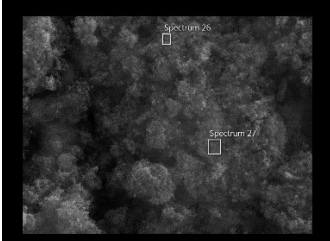
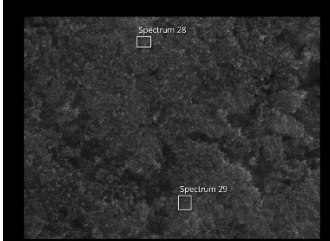
Effetto dei precursori di stagno su sintesi e performance di catalizzatori Fe-Sn-N-C per riduzione elettrochimica dell'ossigeno

Leonardo Cielo

[100] L. D. Ellis et al 2014 J. Electrochem. Soc. 161 A416, In Situ XRD Study of Silicon, Lead and Bismuth Negative Electrodes in Nonaqueous Sodium Cells

Corollario

Appendice 1

<p>$\text{Sn}_2\text{Fe}_2\text{EC300JCl}_2$</p> 	<p>$\text{Sn}_2\text{Fe}_2\text{EC300JPP}$</p> 	<p>$\text{Sn}_2\text{Fe}_2\text{EC300JOX}$</p> 
<p>$\text{Sn}_2\text{Fe}_2\text{EC300JBIS}$</p> 	<p>$\text{Sn}_2\text{Fe}_2\text{EC300JTAR}$</p> 	<p>$\text{Sn}_2\text{Fe}_2\text{EC300JKO}$</p> 
<p>$\text{Sn}_2\text{Fe}_2\text{EC300JNH}_4$</p> 	<p>$\text{Sn}_2\text{Fe}_2\text{EC300JS}$</p> 	

Appendice 2

	Cl ₂			NH ₄	
Elemento	Spectrum 1	Spectrum 2	Spectrum 3	Spectrum 26	Spectrum 27
	% wt			% wt	
C	95.10	95.01	95.58	94.26	96.09
O	4.33	4.30	3.88	5.19	3.19
Cl	0.08	0.08	-	0.09	0.16
Fe	0.50	0.61	0.54	0.46	0.56
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

	Bis	
Elemento	Spectrum 14	Spectrum 15
	% wt	
C	98.02	95.10
O	1.49	4.31
Cl	0.23	0.19
Fe	0.24	0.40
Sn	0.02	-
Total	100.00	100.00

	OX				
Elemento	Spectrum 9	Spectrum 10	Spectrum 11	Spectrum 12	Spectrum 13
	% wt				
C	93.10	94.28	87.68	86.35	94.36
O	1.16	1.12	3.44	2.08	1.04
Cl	0.49	0.29	0.23	0.21	0.26
Fe	0.60	0.48	0.60	0.88	0.39
Sn	4.64	3.83	8.05	10.48	3.94
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

TAR						
Elemento	Spectrum 16	Spectrum 17	Spectrum 18	Spectrum 19	Spectrum 20	Spectrum 21
% wt						
C	47.98	51.05	56.31	91.90	91.04	91.23
O	2.45	2.69	1.32	0.67	2.15	1.01
Cl	-	-	-	0.24	0.37	0.37
Fe	1.03	0.71	3.87	0.68	0.76	0.60
Sn	48.54	45.55	38.50	6.53	5.69	6.80
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

KO					S	
Elemento	Spectrum 22	Spectrum 23	Spectrum 24	Spectrum 25	Spectrum 28	Spectrum 29
% wt				% wt		
C	35.31	44.78	64.13	66.12	97.06	97.09
O	2.13	2.57	2.63	2.26	2.13	2.21
Cl	-	0.15	0.16	0.09	0.10	0.08
Fe	6.56	0.18	0.69	0.52	0.35	0.31
Sn	56.00	52.32	32.39	31.01	0.35	0.30
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

PP				
Elemento	Spectrum 4	Spectrum 5	Spectrum 6	Spectrum 7
% wt				
C	69.65	96.07	95.73	95.66
O	2.27	2.25	2.60	3.00
P	5.40	0.81	0.75	0.65
Cl	0.07	0.06	0.11	0.07
K	-	0.05	0.05	0.07
Fe	21.74	0.35	0.34	0.26
Sn	0.86	0.41	0.43	0.30
Total	100.00	100.00	100.00	100.00