

Università degli Studi di Padova – Dipartimento di Ingegneria Industriale  
Corso di Laurea in Ingegneria Chimica e dei Materiali

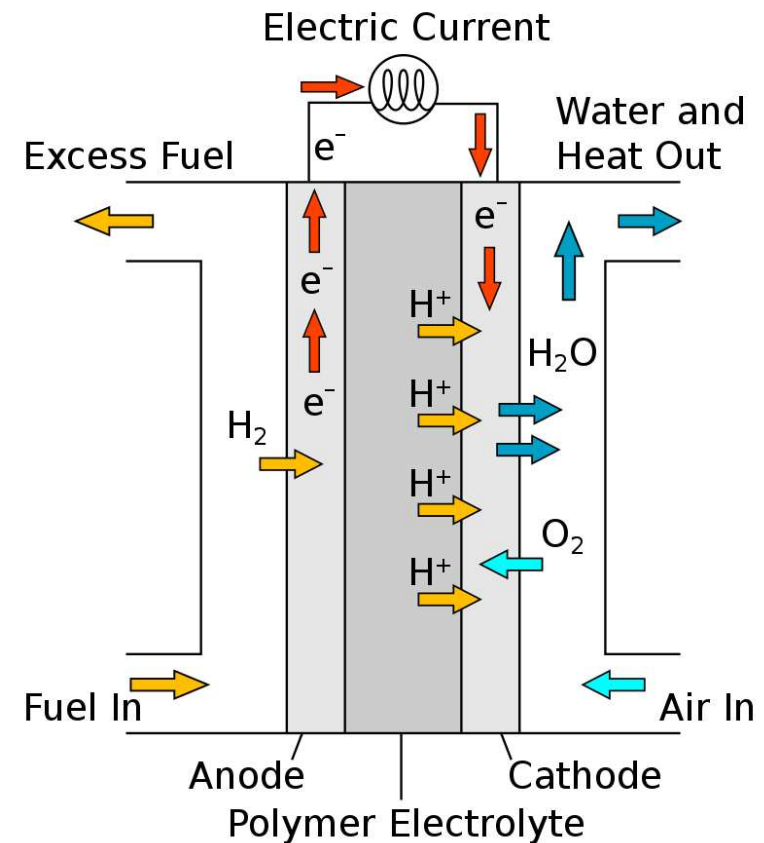
***Relazione per la prova finale  
«Riduzione elettrocatalitica di ossigeno su  
Platino supportato su carbonio  
mesoporoso drogato con Ceria»***

Tutor universitario: Prof. Christian Durante

Laureando: *Alessia Infanti*

Padova, 22/09/2023

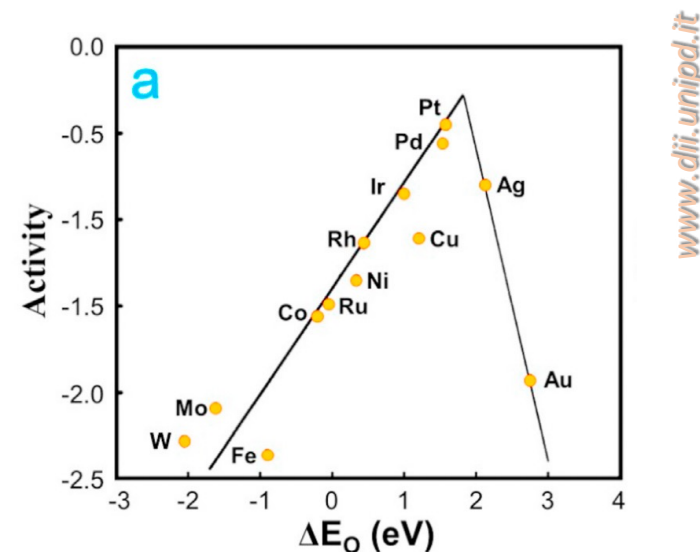
- Conversione di energia chimica in elettrica
- Reazione caratteristica:  
 $\text{H}_2 (\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} (\text{l})$
- Composta da: elettrolita, elettrodi, strati di diffusione del gas, piastre di flusso bipolari



- Dal vulcano plot si nota che il Pt è il miglior catalizzatore
- Per potenziare l'attività catalitica si può modificarne la struttura superficiale e aumentare i siti attivi

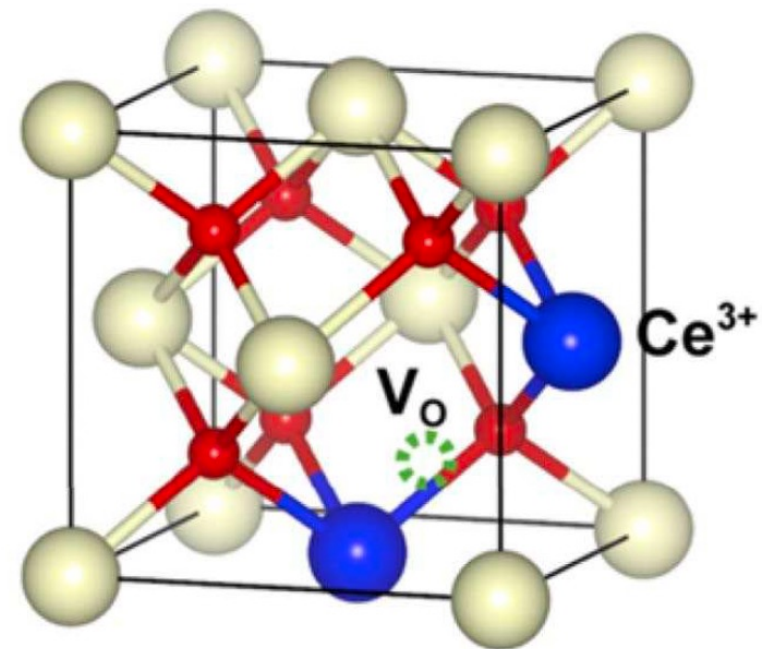


riducendo la dimensione del metallo e migliorando la dispersione (circa 2 nm)

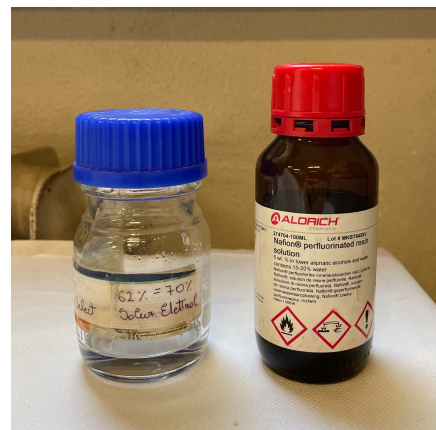


Un'adeguata dispersione è ottenuta utilizzando materiali di supporto utili ad ancorare piccole nanoparticelle e migliorando la loro stabilità attraverso l'interazione metallo-supporto

- La sua struttura favorisce l'interazione metallo supporto
- Grazie all'elevata capacità di immagazzinamento di ossigeno può influire sulla reazione di ORR
- Incorporata nella cella a combustibile PEM di Toyota per il reparto anodico (2017)



- **Pulizia elettrodi** con paste diamantate di diametro differente su carta abrasiva al carburo di silicio
- **Pesatura carbone** (circa 2 mg di campione) con 2 mL di acqua e 0,2 mL di isopropanolo. Il volume della soluzione di Nafion è calcolato in funzione della massa pesata mentre il loading è pari a 15 mg/cm<sup>2</sup>.
- **Sonicatura dell'inchiostro** fino ad ottenere una sospensione priva di residui carboniosi
- **Deposito per dropcasting**



- Essiccatore con il compito di saturare l'atmosfera evitando la contaminazione dei depositi
- Sistema a tre elettrodi: elettrodo lavorante (o working electrode, WE), controelettrodo (CE) ed elettrodo di riferimento (RHE) sono inseriti in una cella e collegati ad un potenziostato
- L'elettrolita in cella a cui si fa riferimento è acido perclorico a 0.1 M al 70% m/m



➤ La procedura sperimentale si suddivide in due fasi principali: saturazione in Argon e in Ossigeno

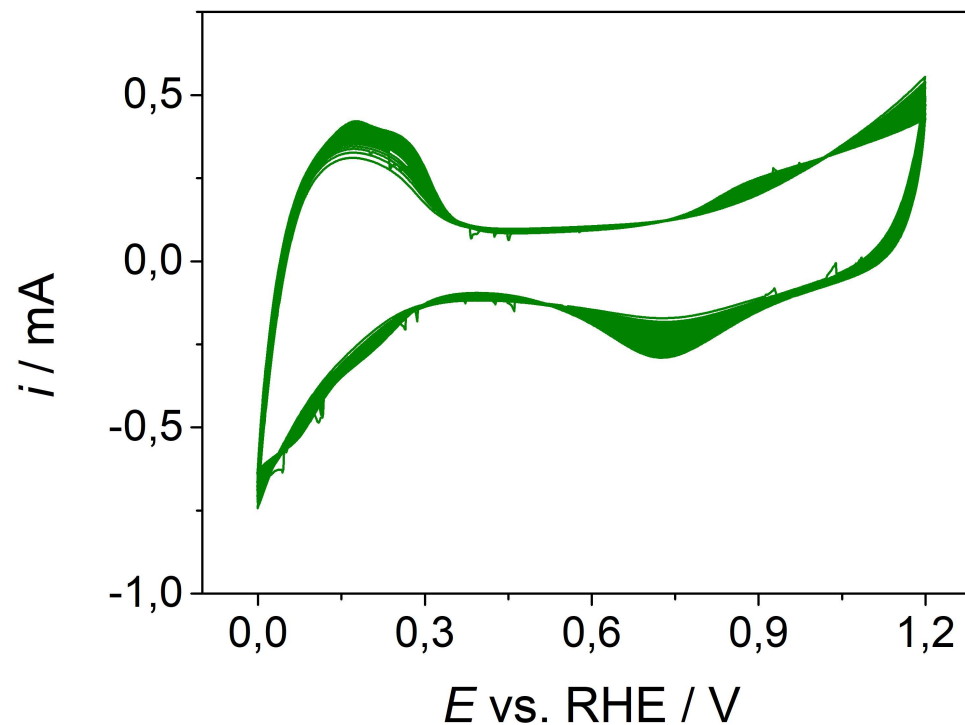
Argon:

- 50CC Attivazione
- Spettroscopia di impedenza
- 50CC Attivazione compensata
- CV a diverse velocità di scansione  
(20 mV s<sup>-1</sup>, 50 mV s<sup>-1</sup>, 100 mV s<sup>-1</sup>, 200 mV s<sup>-1</sup>)
- LSV a 1600 rpm  
(20 mV s<sup>-1</sup>, 50 mV s<sup>-1</sup>)

Ossigeno:

- 100CC Attivazione
- LSV a 1600 rpm  
(20 mV s<sup>-1</sup>, 50 mV s<sup>-1</sup>)
- CV a diverse velocità di scansione  
(20 mV s<sup>-1</sup>, 50 mV s<sup>-1</sup>)

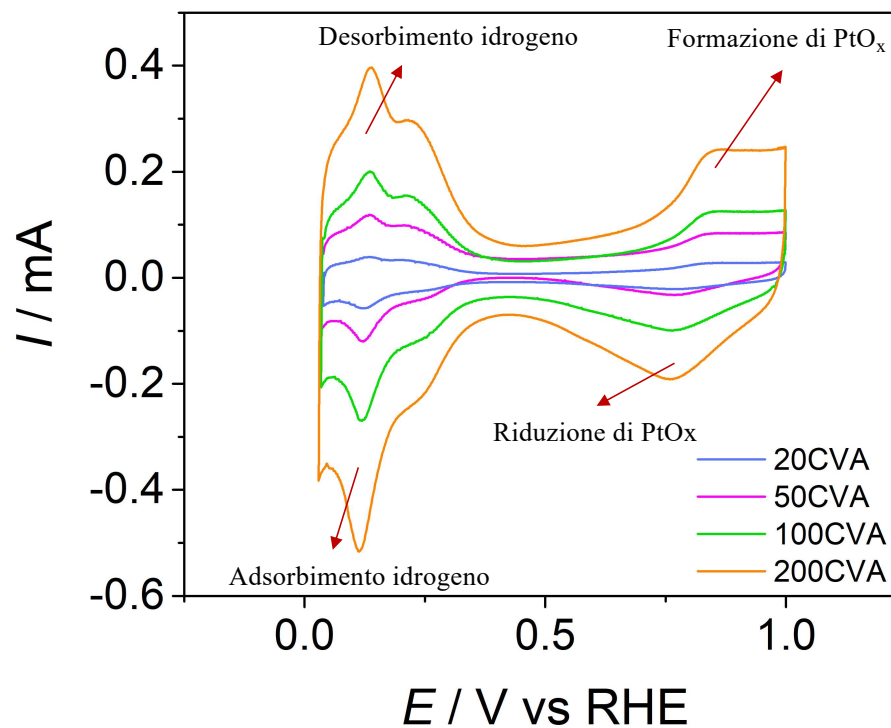
- Rimozione delle impurità e della parte ossidata in superficie
- Libera ed espone le facce di Pt per aumentare l'adsorbimento. Voltammetria a farfalla
- 100 cicli: con l'aumento dei cicli i picchi diventano più evidenti





- Restituisce le resistenze del sistema e verifica le possibili problematiche del materiale (es. corrosione)
- Preso un potenziale di circuito aperto questo oscilla a varie frequenze
- In base alla frequenza viene registrata una resistenza (attorno ai 60-80  $\Omega$ )

- Applicazione di un potenziale a un elettrodo non in rotazione in soluzione
- Il potenziale di picco varia linearmente con la velocità di scansione ( $\text{mVs}^{-1}$ )
- Differente area superficiale di desorbimento e adsorbimento a causa del fattore di scarica

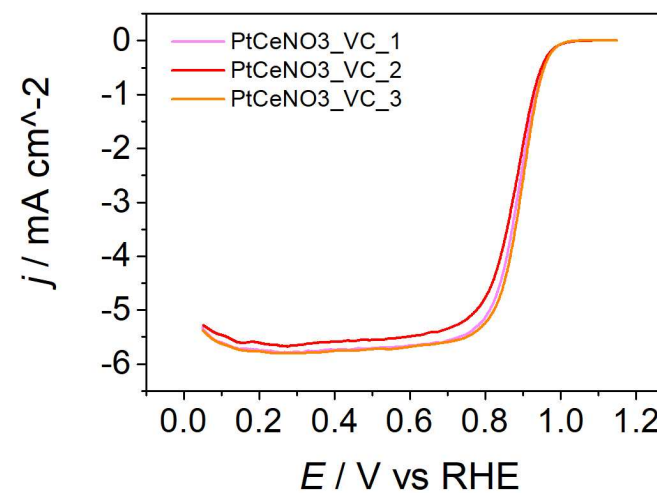


- Fatte su elettrodo rotante RDE: rotazione a velocità angolare costante (1600 rpm)
- Diminuisce il contributo relativo al trasferimento di massa



Favorisce la diffusione dell'elettrolita  
verso l'elettrodo con materiale nuovo

- Si confrontano i diversi campioni studiati per verificarne l'attività



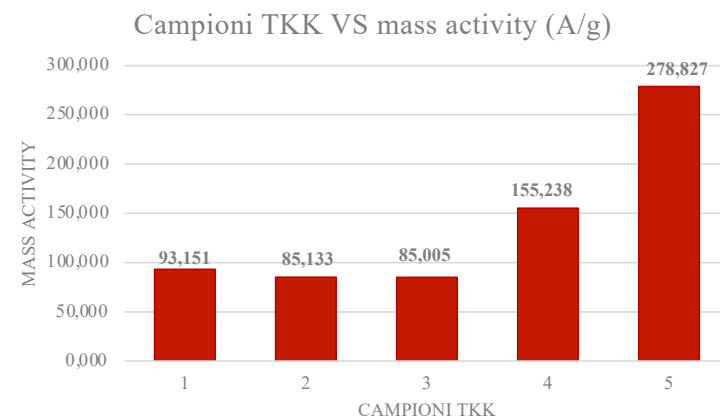
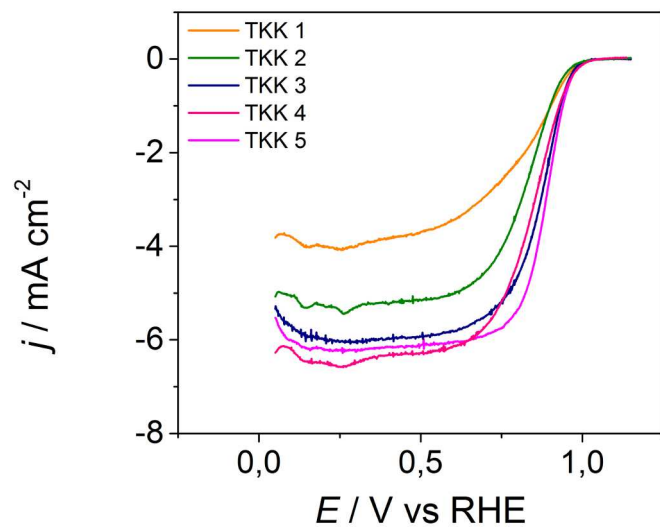
➤ Confronto prestazioni campioni di TKK in diverse condizioni operative:

TKK 1: deposito sugli elettrodi è lasciato all'aria e la compensazione è bassa

TKK 2 e 3: si aumenta la compensazione

TKK 4: elettrodi posti in un essiccatore

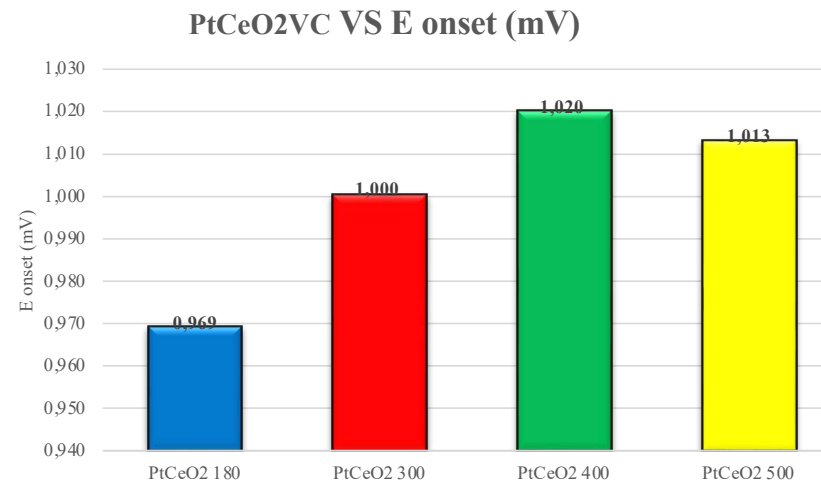
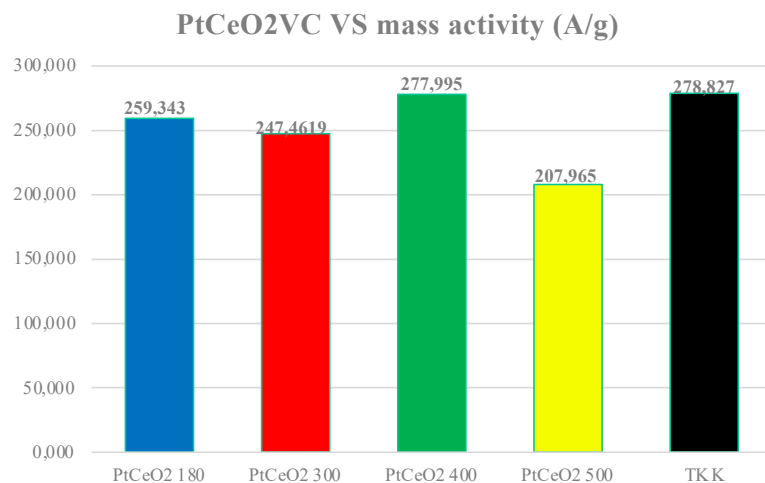
TKK 5: si cambia la soluzione tra le misure in argon e ossigeno



- L'andamento degli istogrammi mostra che a 180°C il potenziale di onset è basso mentre ad alte temperature si hanno peggiori valori di mass activity

Perché?

- Nanoparticelle a 500°C troppo grandi e a 180°C troppo piccole e probabilmente meno concentrate



- Dal primo confronto con i campioni di TKK si nota come le condizioni operative influiscano nei risultati quindi è opportuno limitare qualsiasi possibile contaminazione esterna
- Dal secondo confronto: valori di mass activity sono sotto lo standard.  
Le problematiche potrebbero derivare dalla deposizione dell'inchiostro sulla superficie elettrodica (rapida agglomerazione)