



UNIVERSITÀ  
DEGLI STUDI  
FIRENZE

Scuola di  
Scienze Matematiche  
Fisiche e Naturali

Corso di Laurea in Chimica

# **Elettrocatalizzatori catodici a base di metalli non nobili per celle a combustibile ad alcol diretto**

**Relatore**  
Massimo Innocenti

**Correlatore**  
Hamish Miller

**Candidato**  
Ettore Vannacci

Anno accademico 2014-2015

# Indice

<b>Capitolo 1</b> .....	<b>3</b>
<i>Introduzione</i> .....	3
<b>Capitolo 2</b> .....	<b>8</b>
<i>Sezione sperimentale</i> .....	8
<b>2.1 La reazione di riduzione dell'ossigeno (ORR)</b> .....	<b>8</b>
<b>2.2 Tecniche elettrochimiche</b> .....	<b>11</b>
2.2.1 Voltammetria ciclica.....	12
2.2.2 Voltammetria ciclica idrodinamica con anello (RRDE) .....	15
<b>2.3 Modelli di analisi dati</b> .....	<b>19</b>
2.3.1 Plot di Levich.....	19
2.3.2 Plot di Koutechy-Levich.....	22
2.3.3 Elettrodo ad anello-disco rotanti.....	23
<b>2.4 Set-up sperimentale</b> .....	<b>26</b>
2.4.1 Elettrodi di lavoro e soluzione.....	26
2.4.2 Il carbonio vetroso.....	28
2.4.3 Trattamento fisico degli elettrodi .....	30
2.4.4 Cella elettrochimica.....	31
2.4.5 Sintesi dei campioni.....	32
2.4.6 Preparazione inchiostro .....	34
<b>Capitolo 3</b> .....	<b>36</b>
<i>Risultati sperimentali</i> .....	36

<b>3.1 Studi preliminari .....</b>	<b>38</b>
<b>3.2 Studio dei catalizzatori.....</b>	<b>42</b>
3.2.1 FePc 400°C.....	43
3.2.2 FePC 500°C.....	47
3.2.3 FePc 600°C.....	51
3.2.4 FePc 700°C.....	55
3.3.5 FePc 800°C.....	59
3.3.6 FePc 900°C & 1000°C .....	63
3.3.7 FeCoPc 600°C .....	69
3.3.8 FeCoPc 700°C .....	73
3.3.9 FeCoPc 800°C .....	77
<b>Capitolo 4 .....</b>	<b>81</b>
<i>Conclusioni</i> .....	81
<b>Bibliografia .....</b>	<b>88</b>

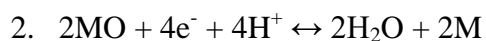
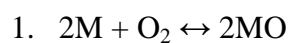
# Capitolo 1

## Introduzione

L'inesorabile esaurimento del petrolio e delle risorse minerarie, che hanno caratterizzato l'approvvigionamento energetico dal XX secolo fino ad oggi, ha costretto la Comunità Europea e altri paesi sviluppati come Stati Uniti e Cina ad indirizzare la ricerca verso fonti energetiche alternative ad esse. I settori strategici toccati da tale ricerca sono: utilizzo di metalli presenti in grandi quantità sulla crosta terrestre per dispositivi come celle solari o celle a combustibile e la messa a punto di processi industriali poco dispendiosi per la distribuzione energetica su larga scala.

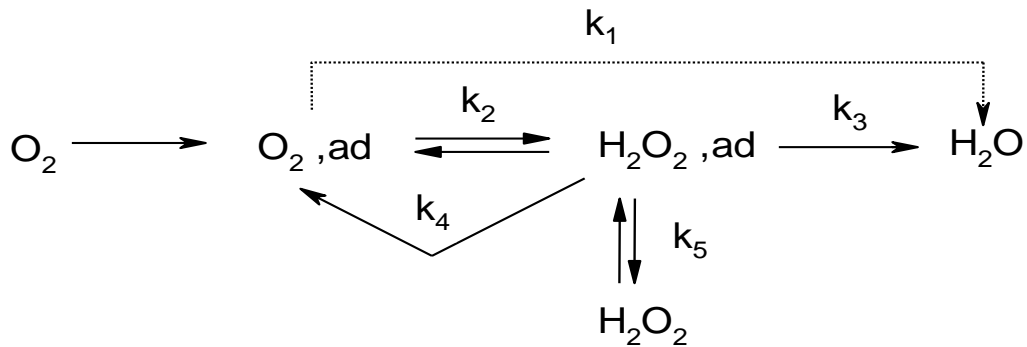
In quest'ottica, la reazione di riduzione dell'ossigeno (ORR: Oxygen Reduction Reaction) è tra le reazioni elettrocatalitiche maggiormente studiate per il suo importante ruolo nei sistemi di conversione di energia. Purtroppo la problematica delle grandi sovratensioni richieste per la riduzione dell'ossigeno impone l'impiego di catalizzatori a base di Pt. Tali catalizzatori hanno infatti il pregio di essere molto efficienti ma il grosso difetto di essere particolarmente costosi. Per questo motivo la ricerca si è focalizzata su catalizzatori metallici alternativi, ma con prestazioni comparabili. Per trovare un'alternativa al platino, si è dedicato particolare attenzione al meccanismo di reazione all'interfaccia metallo-soluzione. In tale interfaccia l'ORR ha luogo attraverso una reazione multistadio-multielettronica, controllata dall'equilibrio tra la disponibilità dei siti attivi metallici e l'adsorbimento dell'ossigeno. Le celle a combustibile in ambiente basico sono attualmente le più

promettenti per l'impiego di catalizzatori esenti da Pt sia nel reparto catodico sia in quello anodico [1]. Questi due importanti fattori ha scatenato un crescente interesse industriale per quanto riguarda la realizzazione di membrane a scambio anionico: un esempio sono le membrane utilizzate nelle Direct Alcohol Fuel Cells (DAFCs) [2,3]. Il motivo di questo successo sta nella minimizzazione di un effetto molto svantaggioso che hanno le tradizionali celle alcaline. Tale effetto è dovuto alla formazione di carbonati durante la reazione elettrochimica: la CO<sub>2</sub> presente nella cella tende a reagire con l'elettrolita basico (KOH), portando alla formazione del corrispondente carbonato causando così l'avvelenamento del catodo. L'uso di una membrana anionica conduttiva consente appunto la minimizzazione di tale effetto negativo e l'utilizzo di un ambiente basico di lavoro. L'analisi termodinamica dell'ORR suggerisce che la reazione di riduzione dell'Ossigeno su un metallo M preveda un primo stadio di chemiadsorbimento dissociativo (1.), seguita da una reazione che scambia 4 elettroni dell'ossido MO (2.):



L'analisi dei dati termodinamici per queste due reazioni ha messo in evidenza che gli elementi in grado di formare legami stabili con O<sub>2</sub> operano molto bene nella rottura del legame O-O, ma poco nella successiva riduzione. Contrariamente, metalli capaci di ridurre in modo efficiente gli atomi di Ossigeno adsorbiti, non sono in grado di

rompere il legame O-O. In base a tali osservazioni sperimentali, combinando un primo metallo efficiente per la scissione O-O con un secondo efficace per la riduzione dell'Ossigeno adsorbito, sono state proposte delle linee guida per lo



*Figura 1. 1 Schema della reazione di riduzione dell'O<sub>2</sub> per metalli del gruppo Pt*

sviluppo e produzione di catalizzatori bimetallici [4]. In seguito uno schema della reazione ipotizzata:

- 1)  $O_2 + M + H^+ + e^- \leftrightarrow HOO-M$
- 2)  $HOO-M + M \leftrightarrow HO-M + O-M$
- 2)  $O_2 + 2M + H^+ + e^- \leftrightarrow O-M + HO-M$
- 3)  $HO-M + O-M + 3H^+ + 3e^- \leftrightarrow 2H_2O + 2M$

Il processo di adsorbimento e il successivo processo di trasferimento elettronico risultano essere alla base della duplice attività catalitica di una superficie bimetallica. Attualmente, sebbene siano stati proposti numerosi schemi di reazione per l'ORR, lo schema qui sopra riportato sembra il più valido per i metalli del gruppo del Pt e del gruppo IB [11,12,13]

Sulla base di questo schema di reazione, si evidenziano tre possibili cammini di reazione. Nel primo cammino si ha riduzione diretta di  $O_2$  ad acqua con scambio di quattro elettroni (costante di velocità  $k_1$ ); il primo trasferimento elettronico è immediatamente seguito dalla rottura del legame O-O (senza intermedi di tipo perossido). Il secondo cammino è una reazione a due elettroni che prevede la riduzione di  $O_2$  ad  $H_2O_2$  (costante di velocità  $k_2$ ) che può inoltre presentarsi sia come prodotto finale (costante  $k_5$ ), sia come intermedio per la successiva riduzione ad  $H_2O$  (costante di velocità  $k_3$ ). Quest'ultimo caso rappresenta il cammino di reazione a quattro elettroni in serie, ed è quello indicato per l'ORR su monocristalli Pt(hkl) e Au(hkl). Questo stesso cammino, con una percentuale molto bassa (0.5-2%) di  $H_2O_2$ , è stato individuato su Au(hkl) in KOH 0.1M per un ampio intervallo di potenziale. In ambiente acido 0.1M  $HClO_4$ , lo stesso cammino viene seguito solo alle sovratensioni più elevate mentre alle basse sovratensioni viene seguito il cammino a due elettroni con totale formazione di  $H_2O_2$ .

Il buon funzionamento di un catalizzatore è legato in gran parte alla stretta relazione tra affinità catalitica e natura della superficie. La possibilità di sfruttare un effetto sinergico di catalisi fra più metalli si è dimostrata interessante con metalli come il Co, Ni, Fe. In particolare, una strategia promettente per lo studio e l'applicazione dell'ORR prevede l'impiego di catalizzatori bimetallici (Co-Pd), che sembrano avere proprietà catalitiche identiche al Pt. Per quanto riguarda questi ultimi anni lo sviluppo di materiali nanostrutturati e la possibilità di intervenire sulla funzionalità di tali superfici hanno esteso la ricerca a catalizzatori di materiale organico a base di composti carboniosi

Il meccanismo di reazione proposto dalla letteratura per la reazione di riduzione dell'O<sub>2</sub> su metalli carboniosi quali il glassy carbon, la grafite pirolitica e i nanotubi di carbonio è il seguente [14]:

1.  $O_2 \rightarrow O_{2(ads)}$
2.  $O_{2(ads)} + e^- \rightarrow [O_{2(ads)}]^-$
3.  $[O_{2(ads)}]^- \rightarrow O_{2(ads)}^-$
4.  $O_{2(ads)}^- + H_2O \rightarrow HO_{2(ads)} + OH^-$
5.  $HO_{2(ads)} + e^- \rightarrow HO_{2(ads)}^-$
6.  $HO_{2(ads)}^- \rightarrow HO_2^-$

Il meccanismo che procede attraverso la formazione di intermedi superossidi determina una riduzione incompleta di ossigeno a ione perossido con lo scambio di soli 2 elettroni. La catalisi dell'ORR su metalli non nobili adsorbiti su carbonio è altamente influenzata dal tipo di sintesi impiegata, con maggior attenzione alla temperatura di pirolisi, nella realizzazione dei catalizzatori stessi [14].

A questo punto risulta importante verificare il numero degli elettroni scambiati e la produzione “parassita” di acqua ossigenata nel processo di riduzione dell'ossigeno per superfici “modificate” con catalizzatori organici o metallici.

La valutazione di questi parametri risulta determinante per capire meglio le proprietà catalitiche di molti elementi metallici od organici e per prevedere possibili problemi di corrosione o di reazione parassite conseguenti alla produzione di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Il materiale bibliografico raccolto ha messo in evidenza come l'attenzione sia incentrata sulla ricerca di materiali metallici, organometallici e carboniosi con prestazioni e bassi costi di produzione tali da poter competere con il Platino.



Nel corso del presente studio di tesi, è stata verificata l'efficienza del processo ORR con catalizzatori di FePc, FeCoPc. La stazione elettrochimica è composta da un sistema bipotenziostatico che permette di misurare i parametri che caratterizzano la reazione di riduzione dell'ossigeno e contemporaneamente di valutare la produzione di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Questa caratterizzazione è stata permessa attraverso l'impiego delle equazioni di Levich e Koutechy-Levich, le quali forniscono il numero medio di elettroni scambiati durante la reazione di riduzione. In particolar modo si è esaminato quale dei due possibili cammini di riduzione sia prevalso per ogni campione:

- il cammino di riduzione a 2 elettroni e quindi con produzione di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>
- il cammino a 4 elettroni con conseguente produzione di H<sub>2</sub>O

## Capitolo 2

### Sezione sperimentale

#### **2.1 La reazione di riduzione dell'ossigeno (ORR)**

L'Ossigeno è tra gli elementi più abbondanti sulla crosta terrestre. La reazione di riduzione dell'ossigeno è una delle più importanti reazioni nei processi della vita. Da quando le *fuel cells* sono state proposte come una delle fonti di energia sicura, pulita e affidabile più promettente per il prossimo future, questa reazione è oggetto di studio.

Dato che la cinetica di reazione è piuttosto lenta, sono richiesti grandi valori di sovratensione per farla avvenire. Per questo motivo lo studio dell'ORR verte principalmente alla sintesi e composizione di catalizzatori sempre più efficienti. Attualmente, come già accennato, i catalizzatori a base di Platino (Pt) sono quelli più pratici ed utilizzati. Tuttavia questi sono troppo costosi per poter produrre su larga scala le celle a combustibile. Grandi passi avanti sono stati fatti negli'ultimi 10 anni per sviluppare catalizzatori alternativi [16]. Questi nuovi catalizzatori includono metalli non nobili e leghe metalliche, materiali carboniosi, chinoni e derivati, composti macrociclici di metalli di transizione, calcogeni e carburi di metalli di transizione.

Adesso risulta abbastanza chiaro perché siano state fatte ampie indagini sul meccanismo stesso di reazione, che dipende dalla natura del materiale, dell'elettrodo, il catalizzatore e l'elettrolita. Come prima osservazione possiamo dire che il processo segue due differenti percorsi:

1. un percorso diretto a 4 elettroni partendo da  $O_2$  per arrivare direttamente a  $H_2O$
2. un percorso a 2 elettroni partendo da  $O_2$  per arrivare a  $H_2O_2$
3. è possibile anche un terzo percorso ad 1 elettrone partendo da  $O_2$  per arrivare al superossido ( $O_2^-$ ), che può avvenire in solventi non acquosi aprotici e/o in soluzioni alcaline.

Possiamo sintetizzare la variazione del meccanismo di reazione a seconda dell'elettrolita sfruttato secondo quanto detto (Tab 2.1):

<b>Elettrolita</b>	<b>ORR</b>	<b>Potenziale termodinamico dell'elettrodo in condizioni standard (V)</b>
<i>Soluzione acida</i>	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow H_2O$	1.229
	$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$	0.70
	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	1.76
<i>Soluzione alcalina</i>	$O_2 + H_2O + 4e^- \rightarrow OH^-$	0.401
	$O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow HO_2^- + OH^-$	0.70
	$HO_2^- + H_2O + 2e^- \rightarrow 3OH^-$	1.76
<i>Solventi aprotici non- acquosi</i>	$O_2 + e^- \rightarrow O_2^-$	a
	$O_2^- + e^- \rightarrow O_2^{2-}$	b

*Tab. 2.1 variazione del meccanismo di riduzione al variare dell'elettrolita. a,b: i potenziali termodinamici per la riduzione ad un solo elettrone per formare il superossido; non sono elencati in quanti i loro valori dipendono fortemente dal solvente utilizzato*

È poi desiderabile che la reazione di riduzione dell'ossigeno avvenga a potenziali il più possibile vicini al potenziale termodinamico dell'elettrodo con una soddisfacente velocità di reazione. La corrente di sovratensione è data dalla seguente equazione:

$$I_c = i^0_{O_2} \left( e^{\frac{n_{\alpha_0} \alpha_0 f \eta_c}{RT}} - e^{-\frac{n_{\alpha_0} (1-\alpha_0) F \eta_c}{RT}} \right)$$

Dove  $I_c$  è la densità di corrente della riduzione dell'ossigeno,  $i^0_{O_2}$  è la densità di corrente di scambio,  $n_{\alpha 0}$  è il numero di elettroni trasferiti nello stato di transizione,  $\alpha_0$  è il coefficiente di trasferimento,  $\eta_c$  è il potenziale di sovratensione,  $F$  è la costante di Faraday,  $R$  è la costante dei gas e  $T$  la temperatura in Kelvin.

Per ottenere alte correnti e piccole sovratensioni, la densità di corrente di scambio

$i^0_{O_2}$  dovrebbe essere grande, mentre  $\frac{RT}{n_{\alpha 0} \alpha_0 F}$  dovrebbe essere piccolo. La densità di

corrente di scambio non è un parametro da sottovalutare ma anzi, questa rappresenta la velocità di reazione all'equilibrio. Infatti all'equilibrio la densità netta di corrente per una reazione che può procedere in una o nell'altra direzione è *zero*: questo perché la densità di corrente in una direzione uguaglia la densità di corrente nella direzione opposta  $\Rightarrow$  chiamata appunto *densità di corrente di scambio* ( $i^0_{O_2}$ ). questo valore determina quanto velocemente può avvenire una reazione elettrochimica.

Le tecniche più utilizzate per gli studi sui catalizzatori per l'ORR sono la polarizzazione a stato stazionario, voltammetria ciclica, RDE, RRDE. La prima tecnica che ha rappresentato un punto di svolta è stata la voltammetria ciclica, ma al giorno d'oggi le tecniche RDE e RRDE l'hanno soppiantata, fornendo tra l'altro ulteriori risultati che ampliano gli orizzonti per lo studio sui catalizzatori.

## **2.2 Tecniche elettrochimiche**

Al fine di ottenere un quadro elettrochimico completo sui sistemi catalitici presi in esame, sono state utilizzate tecniche elettrochimiche quali la voltammetria ciclica

(CV) e voltammetria ciclica idrodinamica a disco-anello rotanti (RRDE). Queste due tecniche sono state eseguite utilizzando un elettrodo di lavoro piano in carbonio vetroso, come riferimento un elettrodo di Ag/AgCl/KCl sat. ed un contro elettrodo in Pt.

### ***2.2.1 Voltammetria ciclica***

La voltammetria ciclica (CV) è una tecnica elettrochimica a potenziale controllato, consistente nella misura della corrente elettrica che fluisce in una cella elettrochimica in risposta all'applicazione di un potenziale variato in modo lineare nel tempo. Si parte da un potenziale iniziale  $E_i$  fino ad un potenziale  $E_f$ , per poi tornare al potenziale iniziale completando così un ciclo. Dalle varie analisi si vede che l'andamento della differenza di potenziale applicata tra l'elettrodo di lavoro e il contro elettrodo ha forma triangolare. L'intensità di corrente viene studiata come funzione del potenziale applicato:

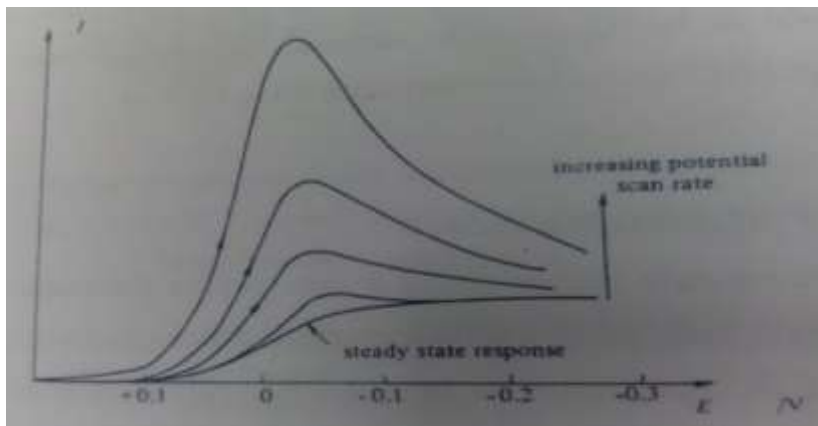
$$i = i(E)$$

Se in soluzione è presente una specie elettroattiva (O) in grado di ridursi a potenziali compresi nella finestra di scansione del potenziale, avrà luogo la seguente reazione:

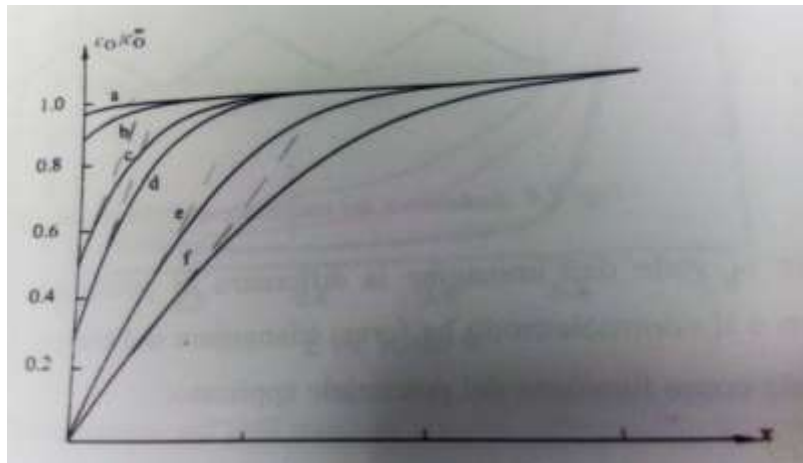


La concentrazione alla superficie dell'elettrodo della forma ossidata  $C_0^f$  diminuisce mentre ci si sposta da  $E_i$  verso  $E_f$ , partendo da un potenziale anodico più positivo e arrivando ad un potenziale catodico più negativo. Contemporaneamente, lo spessore dello strato di diffusione aumenta diminuendo il gradiente di concentrazione e quindi la corrente. Inizialmente prevale la diminuzione di  $C_0^f$  e l'aumento del gradiente di

concentrazione (e di conseguenza la corrente), ma quando viene raggiunto un potenziale corrispondente al controllo da parte della diffusione,  $C_0$  non può più diminuire perché ha raggiunto il valore zero. Lo spessore dello strato di diffusione, invece, continua ad aumentare con l'effetto di diminuire la corrente. Pertanto, la corrente raggiunge un valore massimo per poi diminuire (Fig 2.1 e 2.2).



**Figura 2.1** Andamento della corrente al variare della velocità di scansione del potenziale



**Figura 2.2** Andamento della concentrazione della specie dalla distanza dell'elettrodo al variare del tempo

I due parametri importanti ricavabili da un voltammogramma sono il potenziale di picco  $E_p$  che è correlato al potenziale formale della coppia redox e la corrente di picco che, oltre ai parametri usuali come area dell'elettrodo, concentrazione massiva, coefficiente di diffusione e numero di elettroni scambiati, dipende anche dalla velocità di scansione. Maggiore è la velocità di scansione, maggiore il valore della corrente perché minore è lo spessore dello strato di diffusione. Quando la scansione viene invertita si genera un impoverimento di  $C_R$  analogo a  $C_0$ , che avviene nella scansione diretta; la corrente anodica presenta un picco per poi tendere a zero. Anche la forma ridotta è inizialmente assente dalla soluzione, essa viene generata per via elettrochimica durante la scansione diretta e successivamente riossidata durante la scansione inversa. Il voltammogramma presenta dei picchi di ossidazione e di riduzione che risultano fra loro tanto più vicini quanto il processo redox risulta reversibile. Se siamo in assenza di processi faradici, la corrente sarà puramente capacitiva, cioè sarà dovuta unicamente all'accumulo e al disaccumulo di specie cariche sulla superficie degli elettrodi. Generalmente la capacità è funzione del potenziale applicato all'elettrodo, per cui è necessario introdurre la capacità differenziale come funzione del potenziale:

$$C(E) = dQ/dE$$

Posta  $v$  la velocità di scansione del potenziale, si può scrivere  $v = dE/dt$ , dalla quale deriva  $i = C(E) \cdot dE/dt = v \cdot C(E)$ .

Ciò significa che un voltammogramma lineare, in finestre di potenziale in cui non avvengono processi faradici, ha un andamento che riflette quello della capacità differenziale essendo  $v$  una costante.

## 2.2.2 Voltammetria ciclica idrodinamica con anello (RRDE)

Una metodologia che consente uno studio più diretto e completo della reazione di riduzione dell'ossigeno, senza necessità di trattazioni teoriche e dalle approssimazioni che ne derivano, è quella che sfrutta il Rotating Ring Disk Electrode (RRDE; Fig 2.3).

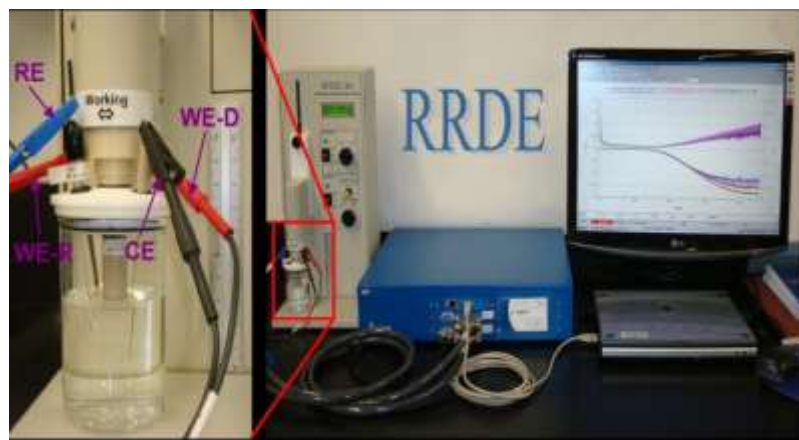


Figura 2.3 Tipico assetto per una misurazione con RRDE

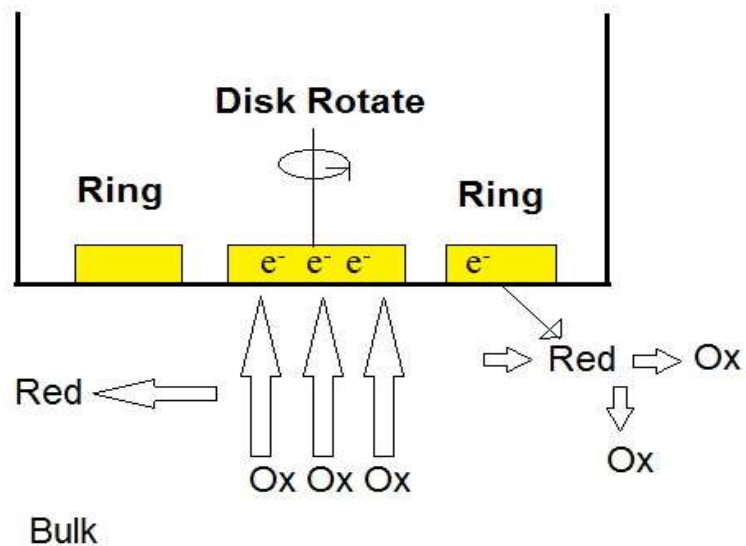
Questo metodo è impiegato nell'ambito di tecniche elettrochimiche idrodinamiche per studiare i meccanismi di reazioni redox, ma anche le cinetiche elettrochimiche in quanto consente di rilevare sia gli intermedi di reazione sia i prodotti secondari di reazione.

Come precedentemente accennato con la sigla RRDE si intende una voltammetria ciclica condotta su di un elettrodo ruotante composto di un disco centrale (*glassy carbon, GC*) ed un anello ad esso concentrico (Pt), separati da un anello isolante. Il disco e l'anello lavorano come elettrodo di lavoro totalmente indipendenti, ognuno



ad un potenziale controllato da uno specifico circuito potenziostatico e con contatti a sfregamento posti sopra il supporto rotante.

Come avviene nella sua tecnica sorella l' RDE (Rotating Disk Electrode), la rotazione dell'elettrodo provoca il trascinamento della soluzione verso di se, impartendo vicino all'elettrodo un movimento nella direzione tangente rispetto alla superficie detto Flusso Laminare. Data la geometria degli'elettrodi, la specie elettroattiva ( $O_2$ ) viene quindi prima a contatto con l'elettrodo centrale dove viene ridotta e successivamente trasportata verso l'anello dove avviene una seconda reazione ossidoriduttiva.



*Figura 2.4 Schema rilevamento per riduzione di una specie elettroattiva nell'RRDE*

Sono due i fondamentali parametri che caratterizzano una data geometria disco-anello:

1. Tempo di transito (*Transit time*), cioè il tempo necessario per far sì che un intermedio generato dal disco raggiunga l'anello e sia rilevato con successo.
2. Frazione di materiale (*Collection efficiency, N*), inteso come la quantità di materia che passa dal disco all'anello che viene persa a causa dei moti convettivi e non viene quindi rilevata dall'anello. Tale parametro resta strettamente connesso al tempo e all'efficienza di trasporto delle specie chimiche che passano dal disco all'anello e alla geometria costruttiva dell'elettrodo stesso. Il suo valore può essere espresso come una percentuale o come un numero frazionario aggirandosi intorno al 20-30% o 0.2-0.3. questo parametro può essere calcolato o in modo teorico o in modo sperimentale. Nel primo caso può essere determinato conoscendo i tre raggi caratteristici dell'elettrodo impiegato (raggio del disco, raggio dell'anello, raggio separatore in Teflon). il valore sperimentale viene invece calcolato riportando le correnti limite  $I_R/I_D$  (corrente anello/corrente disco) di una coppia redox nota. Facendo scansioni a differente velocità di rotazione, il valore di  $N$  empirico deve rimanere uguale. Questa prova empirica è molto utile anche per determinare l'intervallo di velocità rotazionale dell'elettrodo per una data geometria.

Come per l'RDE anche in questo genere di analisi sono necessari 3 parametri di origine non cinetica:

- Coefficiente di diffusione dell'O<sub>2</sub>

- La viscosità della soluzione
- Solubilità dell'O<sub>2</sub>

La riduzione dell'Ossigeno viene studiata attraverso scansioni cicliche di potenziale da -0.4V → 0.1V al disco, i quali interessano potenziali relativi alla riduzione dell'O<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>O e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

L'intero elettrodo, dopo 2 misurazioni stazionarie, viene mantenuto in rotazione controllandone la velocità. In questo modo si crea un assottigliamento dello strato di diffusione di Nernst. All'aumentare della velocità di reazione, lo spessore diminuisce, causando l'aumento del gradiente di concentrazione e l'incremento della corrente faradica per la riduzione dell'Ossigeno. Registrando il voltammogramma lineare con l'elettrodo a disco in rotazione si ottiene, per una reazione redox reversibile, una tipica curva sigmoideale la cui altezza è detta *corrente limite*, mentre l'anello in contemporanea registra la corrente di ossidazione dell'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Una volta registrate le due correnti, il primo problema che si presenta quando si confrontano uno o più catalizzatori, è quello di dover quantificare il segnale della corrente dell'anello alle proprietà catalitiche del sistema. Risulta infatti limitativo eseguire un semplice confronto delle correnti o delle densità di corrente all'anello, poiché queste sono una frazione della corrente totale misurata al disco. Quando si deve confrontare le proprietà catalitiche di svariati campioni, in genere si confronta l'andamento della densità di corrente dovuta all'ossidazione dell'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> all'anello in modo analogo a quanto viene fatto per la densità di correnti presenti solo sul disco. Questo confronto non può valutare in modo assoluto, essendo tali correnti strettamente legate al profilo corrente disco. Di conseguenza si deve seguire un approccio leggermente più elaborato. Seguendo le indicazioni presenti in letteratura [12;13] si intuisce come il

dato di maggiore interesse sia la percentuale di acqua ossigenata (%H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) prodotta durante la scansione. Secondo quanto pubblicato [12] è di fatto possibile riassumere il seguente concetto: *“la corrente misurata al disco e indicata con I<sub>d</sub> è data dalla somma di tutti i processi di trasferimento di carica presenti in soluzione nell’intervallo di potenziale di lavoro”*.

Seguendo questo ragionamento e considerando come soli prodotti di reazione H<sub>2</sub>O (4e<sup>-</sup> scambiati) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (2e<sup>-</sup> scambiati), la corrente al disco può essere descritta secondo la somma:

$$I_D = I_{H_2O_2} + I_{H_2O}$$

Da non sottovalutare anche è il fatto che i voltammogrammi registrati a differenti velocità con l’RRDE, si prestano bene a trattazioni con l’equazione di Koutecky-Levich. Quindi le analisi non perdono di completezza, ma invece prendono un valore aggiunto dato dal calcolo e controllare la %H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> formatasi durante la reazione.

## **2.3 Modelli di analisi dati**

### ***2.3.1 Plot di Levich***

Nell’ipotesi che il flusso di soluzione alla superficie elettrodica sia laminare, la variazione di concentrazione dell’analita nel tempo in direzione normale alla superficie elettrodica è rappresentata dalla seguente espressione, diversa dalla seconda legge di Fick:

$$\frac{\partial[C]}{\partial t} = D_c \frac{\partial^2[C]}{\partial x^2} - \frac{v_x \partial[C]}{\partial x}$$

In cui  $x$  indica la distanza dell'elettrodo e  $v_x$  la velocità del liquido spostato dalla convenzione nella direzione di  $x$ ;  $D_c$  è il coefficiente di diffusione dell'analita  $C$ .  
 l'equazione differenziale della diffusione dell'RDE è stata risolta da Levich attraverso un complesso trattamento matematico portando all'equazione che prende il suo nome:

$$i_{\lim ite} = 0,62nFACD^{\frac{2}{3}}\omega^{\frac{1}{2}}\nu^{-\frac{1}{6}} \quad (1)$$

Questa può essere riscritta per facilitare il confronto di dati derivanti da esperimenti effettuati con elettrodi di grandezza variabile. Introducendo la densità di corrente  $J$  ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) come il rapporto tra la corrente all'elettrodo e la sua superficie:

$$J = \frac{i}{A} \quad (2)$$

Unendo le equazioni (1) e (2) possiamo quindi scrivere:

$$J = \frac{i}{A} = nK_{\omega}\sqrt{\omega} \quad (3)$$

Dove  $K_{\omega} = 0,62FCD^{\frac{2}{3}}\nu^{-\frac{1}{6}}$  ( $\text{cm}^{-2} \text{rad}^{-1/2} \text{s}^{1/2}$ ); il pedice  $\omega$  serve per ricordare che la

$K_{\omega}$  è stata calcolata utilizzando come unità di misura della velocità di rotazione i

rad/sec. Dato che la velocità di rotazione è comunemente espressa in rivoluzioni per minuti (RPM) e tenendo conto del fatto che  $\omega = \frac{2\pi f}{60}$ , l'equazione (3) diventa:

$$J = \frac{i}{A} = nK_{\omega} \sqrt{\frac{2\pi f}{60}} = nK_{\omega} \sqrt{\frac{\pi}{30}} \sqrt{f} \quad (4)$$

Dove  $f$  è la velocità di rotazione espressa in rivoluzioni per minuto. A questo punto possiamo introdurre una nuova costante  $K_f$ :

$$K_f = \sqrt{\frac{\pi}{30}} K_{\omega} \cong 0,3236 K_{\omega}$$

Questa nuova costante introdotta, ci permette di scrivere un'equazione simile alla (3) utilizzando la velocità in giri al minuto  $f$  anziché  $\omega$ :

$$J = nK_f \sqrt{f} \quad (5)$$

Dove  $K_f = 0,62 \sqrt{\frac{\pi}{30}} FCD^{\frac{2}{5}} \nu^{-\frac{1}{6}}$  con unità di misura  $cm^{-2} rpm^{-1/2} min^{1/2}$ .

semplificando e approssimando la parte numerica si ottiene un valore della costante pari a:

$$K_f = 0,2 FCD^{\frac{2}{3}} \nu^{-\frac{1}{6}}$$

Plottando  $J$  in funzione di  $\sqrt{f}$ , si ottiene una retta con coefficiente angolare  $m = nK_f$ .  
 Conoscendo  $K_f$ , è possibile quindi ricavare il numero di elettroni coinvolti nel processo elettrochimico.

### 2.3.2 Plot di Koutechy-Levich

L'equazione come da titolo è la seguente:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_{cc}} + \frac{1}{k_d \sqrt{\omega}} \quad (6)$$

Dove  $k_d = 0,62nFACD^{\frac{2}{5}}v^{\frac{1}{6}}$ , mentre  $i_{cc}$  rappresenta il valore di corrente che si osserverebbe se il trasferimento di massa fosse così efficace da mantenere la concentrazione della specie redox alla superficie elettrodica uguale al valore massivo (concentrazione *bulk* della soluzione), indipendentemente dalla reazione elettrodica considerata. Un grafico di  $i$  vs  $\sqrt{\omega}$ , presenta un andamento non rettilineo e tende al limite  $i = i_{cc}$  per  $\omega^{1/2} \rightarrow 0$ .

Come nel caso dell'equazione di Levich, è conveniente riscrivere la (6) sostituendo l'intensità di corrente  $i$  con la densità di corrente  $J$  e utilizzando  $f$  al posto di  $\omega$  per esprimere la velocità di rotazione. Si ottiene quindi:

$$\frac{1}{J} = \frac{1}{J_{cc}} + \frac{1}{nK_f \sqrt{f}}$$

$K_f$  è lo stesso parametro definito nella trattazione di Levich. Riportando in un grafico

$\frac{1}{J}$  VS  $\frac{1}{\sqrt{f}}$ , si può quindi ottenere una serie di punti la cui retta interpolante ha come

coefficiente angolare  $m_{KL} = \frac{1}{nfK}$  e come  $q = \frac{1}{J_{cc}}$ . Da coefficiente angolare si può

ricavare il numero di elettroni scambiati durante il processo:

$$n_{KL} = \frac{1}{K_f m_{KL}}$$

Sostituendo i valori di  $C, D, \nu$  per una soluzione di KOH 0,1M satura di  $O_2$  nella formula di  $K_f$ , si ottiene:

- $C_{O_2} = 1.15 \cdot 10^{-5}$
- $D_{O_2} = 1.95 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s} \quad \Rightarrow \quad K_f = 0.03538$
- $\nu = 8.98 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$

### ***2.3.3 Elettrodo ad anello-disco rotanti***

In assenza di reazioni differenti dalla riduzione dell'  $O_2$ , possiamo scrivere la corrente che passa al disco  $I_d$  come somma di due correnti; quella relativa al processo di riduzione dell'ossigeno che porta alla formazione diretta di acqua ( $I_{H_2O}$ ) e quella relativa al processo che porta alla formazione di acqua ossigenata ( $I_{H_2O_2}$ ):

$$I_D = I_{H_2O_2} + I_{H_2O}$$



Da questa equazione possiamo ricavare la percentuale di  $H_2O_2$  punto per punto. Applicando all'anello un potenziale che interessa la sola ossidazione dell'acqua ossigenata, è infatti possibile correlare la corrente registrata all'elettrodo  $I_R$  alla corrente  $I_{H_2O_2}$  secondo quanto segue:

$$I_{H_2O_2} = \frac{I_R}{N}$$

Dove  $N$  è il “*collection efficiency*”, relativo alla geometria e alle dimensioni dell'elettrodo, e dove si tiene conto della percentuale del prodotto e  $I_R$  è la corrente all'anello. Potendo calcolare la corrente dovuta alla produzione di  $H_2O_2$  è possibile, quindi, ricavarsi per differenza dalla corrente del disco, la corrente effettiva dovuta alla sola formazione di  $H_2O$ . Nella sottrazione così impostata va fatta particolare attenzione al fatto che le correnti misurate all'anello sono anodiche e quindi positive, mentre quelle registrate al disco sono catodiche e quindi negative. Con questa ultima precisazione possiamo scrivere:  $I_D - I_{H_2O_2} = I_{H_2O}$ . Va da se che per poter ottenere dei risultati coerenti, la sottrazione va eseguita solo dopo aver convertito le correnti catodiche in anodiche, tenendo sempre conto che con tale operazione ammettiamo che la corrente anodica misurata all'anello equivalga in valore assoluto alla rispettiva componente catodica; ovvero che il processo sia totalmente reversibile. Scindendo la corrente del disco nei suoi contributi  $I_{H_2O_2} + I_{H_2O}$  è ora possibile calcolare le rispettive moli di prodotti ottenuti:

- $moli (H_2O_2) = \frac{I_{H_2O_2}}{2F}$

- $mol(H_2O) = \frac{I_{H_2O}}{4F}$
- $mol(\text{totali}) = mol(H_2O_2) + mol(H_2O)$

così facendo è possibile esprimere la quantità % dei due prodotti rispetto alle moli totali:

$$\%_{H_2O_2} = \frac{mol(H_2O_2)}{mol(\text{totali})} * 100$$

A livello pratico, tenendo conto delle grandezze sperimentali, è utile poter usare la seguente formula:

$$\%_{H_2O_2} = \frac{\frac{2I_R}{N}}{I_D + \frac{I_R}{N}}$$

Rimane solamente da considerare che l'intera procedura per ottenere la percentuale di acqua ossigenata è riassunta nell'ultima equazione e di fatto risulta perfetta solo per dati *ideali*, ovvero solo per casi in cui le correnti misurate sui due elettrodi siano sempre "sincronizzate". Con il termine appena citato, ammettiamo il fatto che le correnti al disco e all'anello non si mantengono perfettamente stabili su 0A per potenziale positivi. Piccoli oscillazioni di corrente in intervalli di potenziale positivo, possono infatti portare ad avere correnti più alte all'anello di quelle del disco in valore assoluto, andando ad invalidare le assunzioni e semplificazioni fatte fino ad ora. Questa valutazione va tenuta presente per la corretta valutazione fisica delle

percentuali di acqua ossigenata, seppur superflua perché limitata a zone di potenziale esenti da processi faradici.

Per concludere il discorso valutativo, dobbiamo fare una specificazione per il valore della *collection efficiency* di 0.256 per gli elettrodi utilizzati, che viene confrontato di volta in volta con il rapporto  $I_R/I_D$  dei dati sperimentali. Così facendo è facile capire in quali zone di potenziale non ha più validità la correlazione tra le correnti.

## **2.4 Set-up sperimentale**

### ***2.4.1 Elettrodi di lavoro e soluzione***

Le misure elettrochimiche riguardanti la reazione di riduzione dell'ossigeno (ORR) sono state condotte in una soluzione basica di 0.1M di KOH (pH=13). La soluzione di KOH è stata disareata tramite gorgogliamento di N<sub>2</sub> per 15 minuti all'inizio di ogni misurazione per tutti i campioni analizzati al fine di registrare un voltammogramma ciclico in assenza di specie elettroattiva. Tale voltammogramma risulta infatti utile per stimare il contributo di corrente capacitiva di ogni singolo campione. La soluzione viene poi saturata con O<sub>2</sub> (garantendo quindi una concentrazione della specie elettroattiva di 1.15\*10<sup>-3</sup>M) per 15 minuti prima di iniziare le misure di catalisi.

Gli elettrodi utilizzati per le analisi in voltammetria ciclica (CV) e voltammetria ciclica a disco rotante (RDE), sono elettrodi commerciali in carbonio vetroso (*glassy carbon, GC*) Sigradur G (*HTW Houch Temperatur-Werkstoffe GmbH*) di area circa 0.758 cm<sup>2</sup>. Tali elettrodi, preceduti da un anello di gomma al fine di evitare la

diffusione della soluzione sino ai contatti del sistema rotante, sono stati montati su di un apposito supporto in Teflon.



*Figura 2.5 Elettrodo RDE montato sul supporto in Teflon (bianco)*

Per la voltammetria ciclica con elettrodi ad anello-disco rotanti (RRDE) è stato invece utilizzato un elettrodo commerciale (fig. 2.5). Esso è costituito da un disco in carbonio vetroso e da un anello in Platino inglobati in un supporto di Teflon. Il disco carbonioso e l'anello metallico sono provvisti di due contatti separati, avvitabili al supporto del sistema rotante. Il primo di questi due elettrodi (disco) ha un'area di  $0.1963 \text{ cm}^2$  mentre il secondo (anello) di  $0.11 \text{ cm}^2$  (Tab. 2.2).

<b>Disco (<math>0.1963 \text{ cm}^2</math>)</b>	<b>Anello (<math>0.11 \text{ cm}^2</math>)</b>
<b>GC</b>	<b>Pt</b>

*Tab. 2.2 Sintesi caratteristiche elettrodi RDE*

## ***2.4.2 Il carbonio vetroso***

Il carbonio vetroso è un tipo di carbonio non grafítico resistente alle alte temperature e impermeabile a gas e liquidi. Questo materiale combina proprietà tipiche dei vetri e delle ceramiche con quelle della grafite. Oltre all'utilizzo come materiale per elettrodi viene largamente impiegato per la costruzione di crogiuoli che devono sopportare alte temperature e come componente nella realizzazione di protesi. Per la produzione di questo materiale, polimeri organici (solitamente resine fenoliche o cellulosa) vengono sottoposti ad una serie di trattamenti termici superiori ai 3000°C in ambiente rigorosamente inerte (pirolisi).

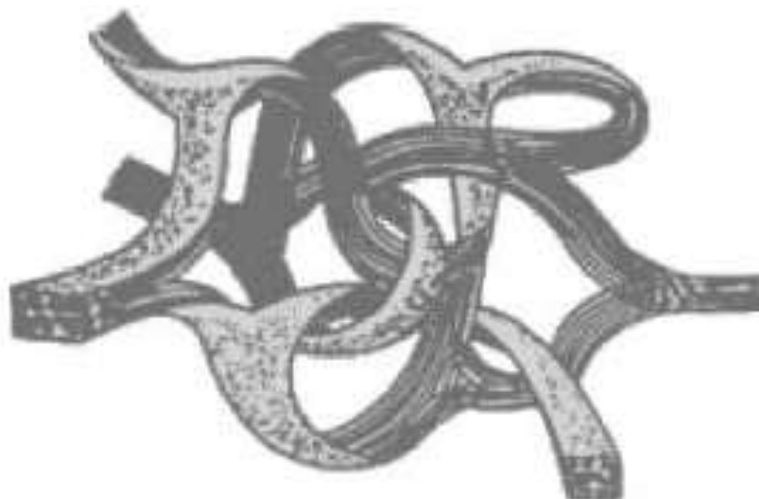
In realtà il GC non è costituito esclusivamente da atomi di C grafítici (salvo qualche impurezza). Il trattamento termico infatti porta ad una parziale ossidazione degli atomi di C con la conseguente formazione di gruppi funzionali di varia natura. La Tab. 2.3 mostra la composizione di un GC commerciale, ottenuta mediante analisi spettroscopica fotoelettronica indotta da raggi X (XPS) della superficie. Tale composizione riflette quella media della massa del Carbonio vetroso, dato che la superficie rinnovata più volte per abrasione meccanica rivela sempre la stessa composizione.

C grafítico	72.30%
C fenolico (C-OH)	16.60%
C carbonilico (C=O)	4.10%
C carbossilico (COOH)	3.00%
Carbossili + esteri (COOH + COOR)	4.10%
Grado di funzionalizzazione	27.80%

*Tab. 2.3 Composizione elettrodo GC*

Il C vetroso è una forma di carbonio puro prodotto dalla decomposizione termica di un polimero reticolato ed ha un'elevata resistenza flessurale. Il carbonio vitreo ha un'eccellente resistenza a un'ampia gamma di ambienti chimici aggressivi e può essere impiegato come sostituto dei metalli preziosi per la produzione di elettrodi. I primi modelli di struttura elettronica assumevano che fossero presenti entrambi gli stati di ibridazione  $sp^2$  ed  $sp^3$ . Ultimamente, grazie anche a recenti ricerche che suggeriscono alcune similitudini tra la struttura del carbonio vetroso e quella dei fullereni, si ritiene che gli atomi di Carbonio del GC siano nella configurazione  $sp^2$ . La struttura del Glassy Carbon è costituita a nastri intrecciati (Fig. 2.6). Essendo un materiale vetroso esso è soggetto, da un punto di vista meccanico, a fratture concoidali come accade nel vetro.

Da un punto di vista elettrochimico gli elettrodi di Carbonio sono i più utilizzati tra quelli costituiti da carbonio elementare, grazie alle loro proprietà di alta conduttività, durezza e inerzia chimica.



*Figura 2.6 Struttura intrecciata del carbonio vetroso*

### ***2.4.3 Trattamento fisico degli elettrodi***

Prima e dopo il loro utilizzo, gli elettrodi devono essere sottoposti ad una procedura standard che prevede dei trattamenti fisici atti a rimuovere possibili contaminazioni di materiali eventualmente depositati durante esperimenti precedenti e a rendere la superficie elettrodica il più possibile uniforme.

#### **1) Elettrodi per RDE**

Per quanto riguarda gli elettrodi di Carbonio vetroso utilizzati per le misure RDE, il processo di pulitura fisica prevede un rinnovamento della superficie elettrodica effettuata tramite lappatrice. Per circa un paio di minuti su di un piatto rotante di con apposito panno imbevuto di una dispersione acquosa di particelle di Allumina (Buehler Micropolish II) aventi diametro medio di 1.0  $\mu\text{m}$ . la successiva eliminazione dei residui di allumina dalla superficie dell'elettrodo viene effettuata sonicando per 15 minuti l'elettrodo in una soluzione di Etanolo. Le vibrazioni ad alta

frequenza, trasmesse tramite Etanolo, provocano il distacco dei residui di Allumina o di polvere di Carbonio eventualmente ancorati alla superficie.

## 2) Elettrodi per RRDE (utilizzati nell'analisi)

Gli elettrodi utilizzati per le misure RRDE sono provvisti di un anello di Platino. Questa differenza compositiva necessita di un trattamento fisico leggermente diverso rispetto agli elettrodi RDE.

La superficie viene inizialmente lavata con Etanolo per rimuovere grossolanamente lo sporco e le eventuali tracce di inchiostro rimaste dall'analisi precedente. Successivamente viene eseguita una lappatura su piatto rotante con panno imbevuto di un'emulsione acquosa di particelle di Allumina aventi diametro di 1.0  $\mu\text{m}$ . Infine l'Allumina viene rimossa con sonicazione o con semplice lavaggio di acqua deionizzata e sapone.

### ***2.4.4 Cella elettrochimica***

La cella elettrochimica usata per gli studi voltammetrici dell'ORR è costituita da una cella in vetro dotata di un grande collo a smeriglio centrale e di alcuni colli laterali. La geometria di tale cella permette di lavorare con un sistema a tre elettrodi: l'elettrodo di lavoro (un elettrodo di glassy carbon (RDE) supportato sul dispositivo rotante) viene calato in soluzione dal collo centrale; una delle entrate laterali viene utilizzata per il gorgogliamento dei gas ( $\text{N}_2$  e  $\text{O}_2$ ) al fine di disareare e saturare la soluzione; un elettrodo di riferimento ad Ag/AgCl in soluzione satura di KCl; e un contro elettrodo costituito da un filo di Pt.



<b>Cella elettrolitica</b>	<b>RDE e CV</b>	<b>RRDE</b>
<i>Elettrodo di lavoro</i>	GC	GC/Pt
<i>Elettrodo di riferimento</i>	Ag/AgCl/KCl sat	Ag/AgCl/KCl sat
<i>Controelettrodo</i>	Pt	Pt
<i>soluzione</i>	KOH 0.1M	KOH 0.1M

*Tab. 2.4 Sintesi caratteristiche cella per RDE ed RRDE*

### ***2.4.5 Sintesi dei campioni***

Come già accennato nell'introduzione, diminuire o eliminare il contenuto di Pt nei catalizzatori per celle a combustibile è uno degli obiettivi primari per i ricercatori che si interessano allo studio della reazione di riduzione dell'Ossigeno (ORR). In tale ambito è stato messo a punto un interessante trattamento termico di Carbonio su metalli di transizione (Fe,Co,Cu,Mn) che ha prodotto materiali metallo-porfirinici (M-Pc) con elevata attività per l'ORR. Questa attività è molto interessante in quanto mira a chiarire la natura del sito attivo (s) ed i meccanismi di ORR su tali catalizzatori sia in ambiente acido che alcalino.

Sono stati sviluppati due percorsi sintetici per la produzione di M-Pc. Il primo caratterizzato da un trattamento termico in atmosfera inerte di macrocicli contenenti un residuo M-N<sub>4</sub>. Il secondo metodo parte da materie base di Carbonio Cobalto-drogati con metalli di transizione e materiali contenenti Azoto prima del trattamento termico. I siti attivi per questi catalizzatori sono composti da centri metallici coordinati con Azoto (M-N<sub>x</sub>). È stato dimostrato che in condizioni di acidità

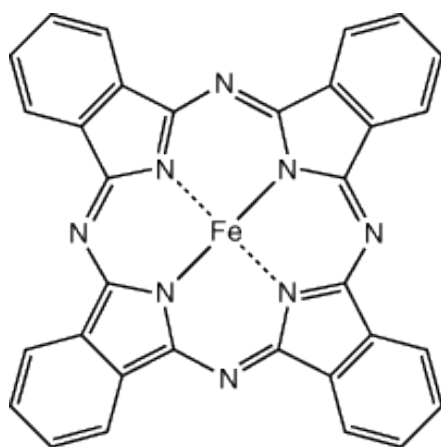
l'interazione metallo-Azoto è predominante. In condizioni alcaline, l'interazione Carbonio drogato-Azoto senza metalli di transizione, è predominante. I dubbi relativi al funzionamento dei siti attivi, hanno dato luogo a una serie di studi che hanno dimostrato l'importanza cruciale della coordinazione dell'Azoto con metalli di transizione (solitamente Fe) per l'attivazione dei siti di reazione. Utilizzando una combinazione di spettroscopia a raggi X e metodi elettrochimici, hanno dimostrato che in ambienti alcalini si verifica una riduzione dell'ossigeno a  $4e^-$  principalmente sui centri  $FeN_x$ ; situazione che non si verifica in ambiente acido. La formazione dei siti attivi durante il trattamento termico è un processo multifase, dipendente dalla temperatura. Campioni di FePc trattati termicamente con Ketjenblack a  $600^\circ C$ , hanno dato come risultato uno schieramento di singoli ioni metallici di Fe(II) coordinati con quattro atomi di N ( $Fe-N_4$ ). Aumentando la temperatura di trattamento termico a  $800^\circ C$  si provoca la formazione di nanoparticelle di Carbonio supportate con  $Fe_3O_4$ .

Qui riportiamo lo studio di FePc (Fig 2.7) trattato termicamente su Ketjenblack (EC-600JD©) a temperature da  $300$  a  $1000^\circ C$  sotto flusso di Argon.

### **Preparazione FePc/C**

Si preleva 5g di Ketjen nero (EC-600JD©) e si aggiungono ad una sospensione di 0.86g di FePc in 200mL di Etanolo, precedentemente agitata per 30 minuti a temperatura ambiente e poi sonicata per altri 30 minuti. La miscela Ketjenblack+FePc+EtOH viene agitata per 24 ore a temperatura ambiente e successivamente sonicata per 30 minuti. Quindi si rimuove il solvente a pressione ridotta e il residuo solido contenente FePc/C viene seccato sotto alto vuoto. Il solido

essiccato viene introdotto in un tubo di Quarzo e riscaldato a 400°C, 500°C, 600°C, 700°C, 800°C, 900°C e 1000°C sotto flusso di Argon (1L/min) per 2 ore. Dopo raffreddamento a temperatura ambiente sempre sotto flusso continuo di Ar, la polvere nera risultante viene macinata in un mulino a sfere di acciaio planetario per 30 min.



*Figura 2.7 Esempio di FePc*

### ***2.4.6 Preparazione inchiostro***

I catalizzatori funzionalizzati sono sotto forma di polvere nera a granuli medio-fini. Per poter essere depositati su elettrodi di supporto in glassy carbon, devono essere prima dispersi in un modo il più possibile omogeneo, il quale consenta una buona adesione del campione alla superficie del disco senza alterarne le caratteristiche catalitiche. Questa dispersione del campione per depositarlo sul disco dell'elettrodo dell'RRDE viene chiamata comunemente *Inchiostro (Ink)*. L'inchiostro depositato sul disco di GC appariva a granuli più o meno marcati a seconda del tipo di

catalizzatore in analisi. Per questo lavoro di tesi tutti i campioni analizzati sono stati preparati utilizzando sempre la stessa procedura per ogni inchiostro:

<i>Catalizzatore</i>	10 mg
<i>EtOH</i>	1 g
<i>Tokuyama (resina a scambio ionico)</i>	100 mg

*Tab. 2.5 Composizione inchiostro contenente il campione*

# Capitolo 3

## Risultati sperimentali

Nelle presente tesi è stata impiegata la metodica RRDE per lo studio delle proprietà di catalizzatori privi di metalli preziosi, ma non solo, costituiti da Porfirine (*Pc*) coordinate con quest'ultimi. I catalizzatori esaminati sono 10 qua sotto elencati:

1. *FePc* pirolizzato a 400°C
2. *FePc* pirolizzato a 500°C
3. *FePc* pirolizzato a 600°C
4. *FePc* pirolizzato a 700°C
5. *FePc* pirolizzato a 800°C
6. *FePc* pirolizzato a 900°C
7. *FePc* pirolizzato a 1000°C
8. *FeCoPc* pirolizzato a 600°C
9. *FeCoPc* pirolizzato a 700°C
10. *FeCoPc* pirolizzato a 800°C

Per i primi 7 campioni sono stati eseguiti 3 cicli di misurazioni in modo da ottenere dati il quanto più coerenti tra loro. I dati ottenuti sono stati poi rielaborati tramite calcolatore usando il software Origin.

La finestra di potenziale selezionata per l'analisi tramite RRDE di tutti i catalizzatori non è stata quella classica di  $-1.1V \leftrightarrow 0.1V$ ; si è invece utilizzato una finestra più stretta per poter analizzare reazioni più specifiche. La finestra considerata sia per la voltammetria ciclica stazionaria sia con la rotazione dell'elettrodo è :  $-0.4V \leftrightarrow 0.1V$  con velocità di scansione di  $20mV/s$ ; ad eccezione di un'unica misura, per ogni campione, condotta in rotazione (1600rpm) a  $5mV/s$ .

Sono state fatte da prima due misurazioni in fase stazionaria (CV), la prima con saturazione in  $N_2$  della soluzione di KOH 0.1M e la seconda con saturazione in  $O_2$ . Successivamente sono stati scansionati i campioni con la metodica RRDE sempre in saturazione di  $O_2$ . La saturazione dell'elettrolita è raggiunta facendo gorgogliare i due gas in soluzione 15 minuti. Le voltammetrie cicliche idrodinamiche sono state registrate a velocità di rotazione crescenti (Tab. 3.1):

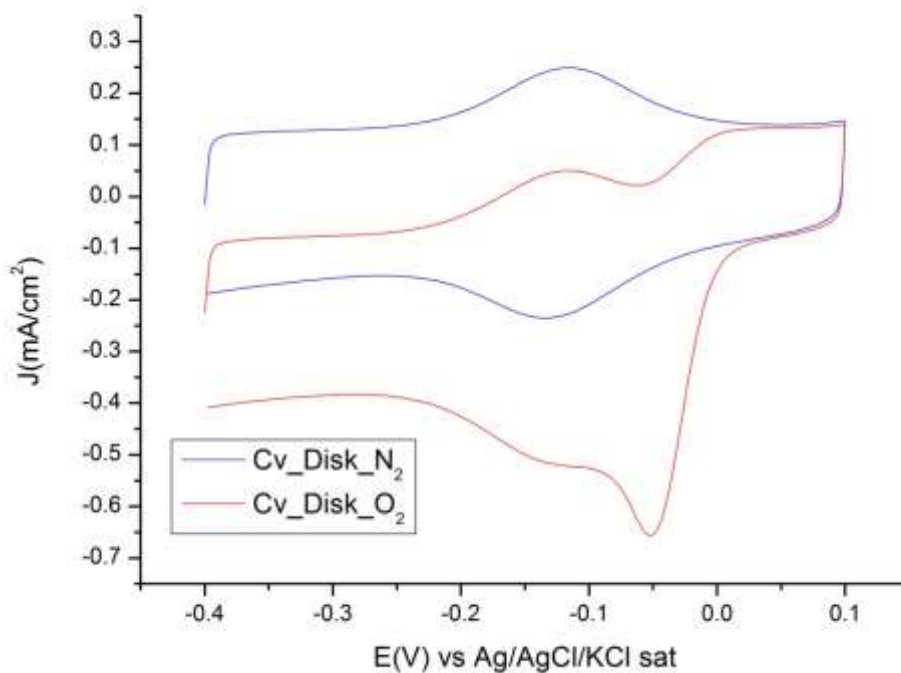
RRDE	$N_2$	$O_2$
<i>Voltammetria ciclica statica</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Anello</li> <li>• Disco</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Disco</li> </ul>
<i>Voltammetria ciclica idrodinamica</i>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Disco 400 rpm</li> <li>• Disco 800 rpm</li> <li>• Disco 1200 rpm</li> <li>• Disco 1600 rpm</li> <li>• Disco 1600 rpm 5mV/s</li> <li>• Disco 2000 rpm</li> </ul>

*Tab 3.1 schema della procedura di analisi RRD*

Come mostra la tabella sopra riportata, con i termini “*Disco*” e “*Anello*”, si specifica quale parte dell’elettrodo di lavoro viene esaminata più nel dettaglio; ovvero per la scansione stazionaria fatta in saturazione di N<sub>2</sub> si fa una prima scansione da un potenziale di -0.6V ↔ 0.6V solo sull’anello di Pt posizionando i morsetti in modo adeguato a tale misurazione. Il motivo di tale “pre-analisi” serve per l’attivazione dell’elettrodo. Successivamente si fa una scansione stazionaria in saturazione di N<sub>2</sub> sul disco di GC; fatta questa si procede alla saturazione di O<sub>2</sub>.

### **3.1 Studi preliminari**

Per visualizzare i potenziali del picco di riduzione dell’Ossigeno e controllare l’assenza di eventuali reazioni indesiderate (ossidazioni o riduzioni dei catalizzatori o del polimero), viene inizialmente effettuata una voltammetria ciclica idrostatica, prima in soluzione satura di N<sub>2</sub> e successivamente in soluzione satura di O<sub>2</sub>. Questa procedura infatti permette di visualizzare il comportamento dell’elettrodo di lavoro entro il range di potenziali cui si opera ed escludere eventuali interferenze esterne (Fig. 3.1).



*Figura 3.1 Voltammetria ciclica stazionaria su Disco in soluzione satura di N<sub>2</sub> ed in soluzione satura di O<sub>2</sub> per un campione di FePc pirolizzato a 600°C*

Effettuando una serie di voltammetrie a differenti velocità di rotazione in soluzione satura di O<sub>2</sub>, le correnti registrate tendono ad aumentare all'aumentare della velocità di rotazione (Fig. 3.2) (aumento della corrente limite di diffusione; nuovo ossigeno arriva più velocemente all'elettrodo con l'aumento di velocità di rotazione). Dalle curve registrate è possibile calcolare la curva di Koutecky-Levich per ogni valore di potenziale a regime diffusivo (Fig.3.3).



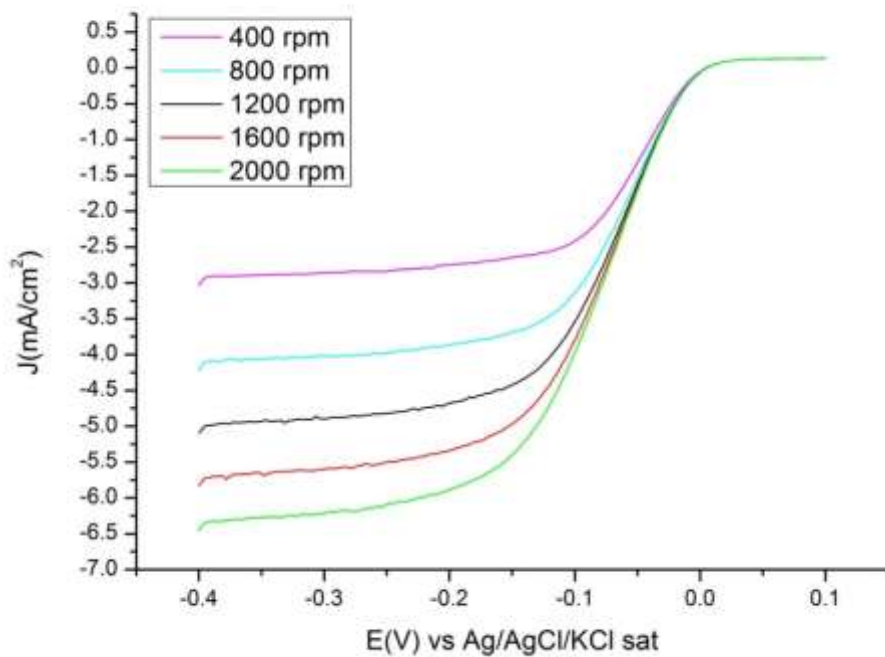


Figura 3.2 Voltammetria RRDE relativo ad un campione di FePc pirolitico (600°C) a differenti velocità di rotazione. velocità scansione 20mV/s

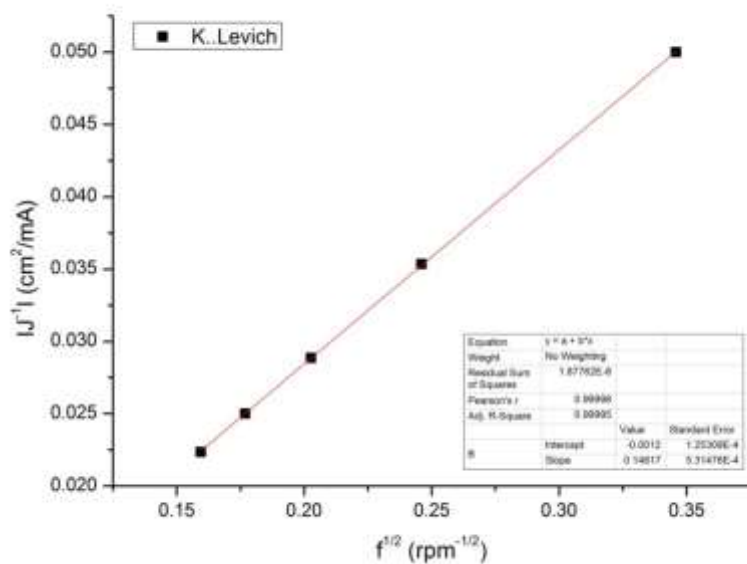
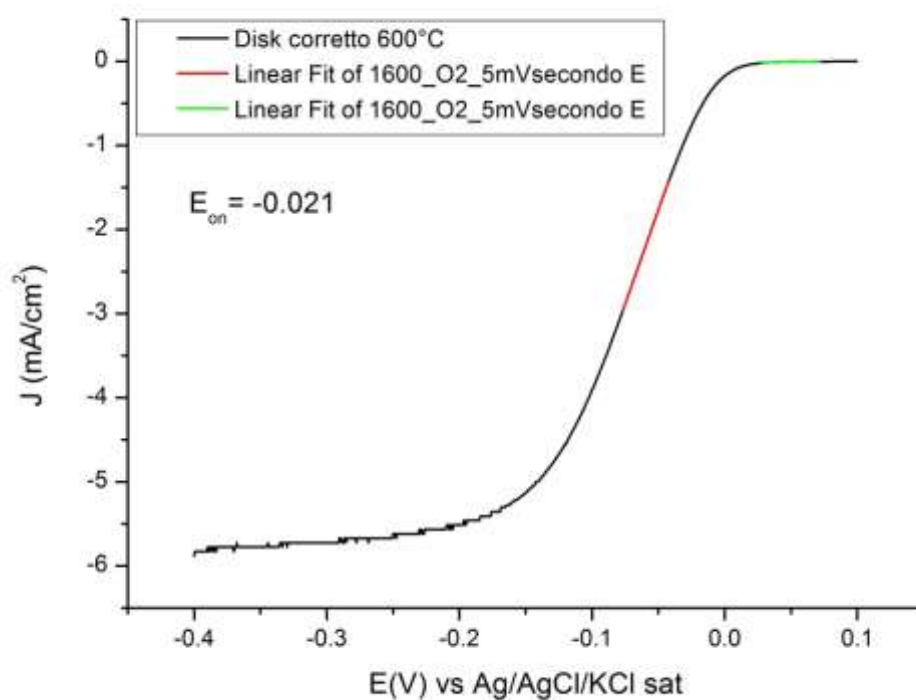


Figura 3. 3 Plot di Koutecky-Levich per un campione di FePc pirolitico (600°C)

Possiamo poi definire il potenziale di onset ( $E_{on}$ ), ovvero il potenziale a cui si ha l'inizio della reazione di riduzione, come l'intersezione tra il fitting lineare della curva nell'intervallo di potenziali in cui la corrente è zero e quello in cui la corrente aumenta in modo costante. Per calcolare  $E_{on}$  viene utilizzata la scansione a 1600 rpm con velocità di scansione di 5mV/s (Fig. 3.4).



**Figura 3.4** Voltammogramma RRDE relativo ad un campione di FePc (600°C). Velocità di rotazione 1600 rpm; velocità scansione 5mV/s

Da i risultati ottenuti dallo studio RRDE per la riduzione dell'Ossigeno si possono inoltre calcolare la densità di corrente e il numero di elettroni medio scambiati ad un dato valore di potenziale. Valore di potenziale scelto arbitrariamente comune a tutti i

campioni utilizzati (nel caso specifico di questo elaborato è stato scelto come potenziale di riferimento il valore di -0.35034V)

## **3.2 Studio dei catalizzatori**

Adesso andiamo ad analizzare brevemente ogni singolo campione per poi poter formulare una conclusione sul lavoro di questa tesi.

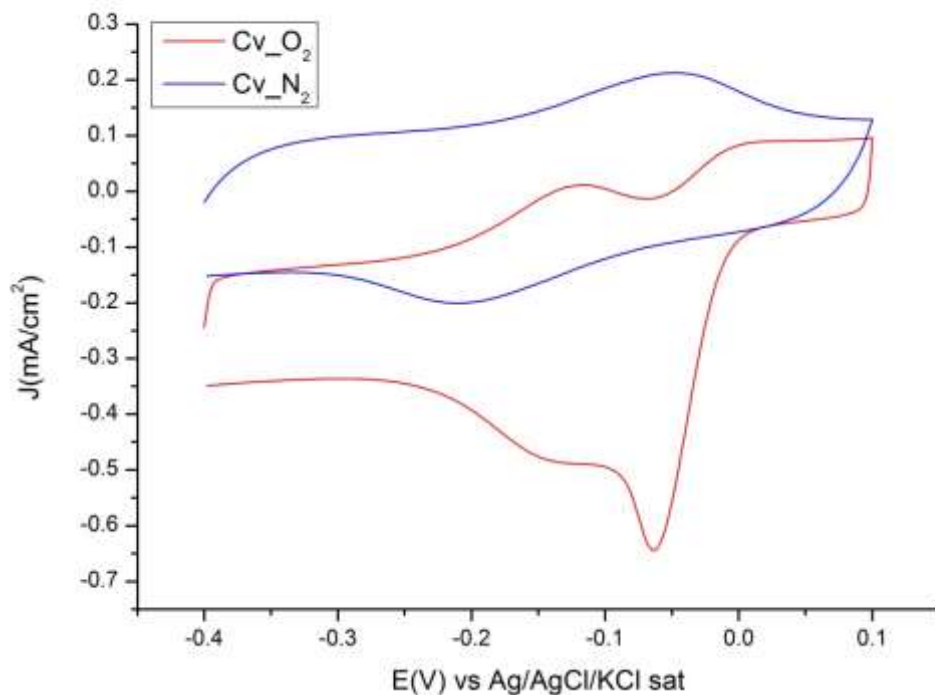
I campioni sono come già detto 10, forniti dal Consiglio Nazionale delle Ricerche di Sesto Fiorentino.

Di seguito vedremo ogni campione preso singolarmente esplicitando con l'ausilio di grafici:

- Voltammogramma ciclico stazionario tra l'ambiente saturo di  $N_2$  vs quello saturo di  $O_2$
- Voltammogramma ciclico in rotazione (a diverse velocità di rpm) per l'inchiostro ad una velocità di scansione di 20mV/s
- Plot dei dati relativi all'equazione di Koutecky-Levich
- Voltammogramma ciclico in rotazione ad una velocità di 5mV/s riguardante il potenziale di onset.
- Grafico indicante la percentuale di  $H_2O_2$  in relazione al potenziale
- Tabella riassuntiva di:  $E_{on}$ , numero elettroni secondo la K-L, numero di elettroni riguardanti la % di  $H_2O_2$  e la %  $H_2O_2$  prodotta.

### 3.2.1 FePc 400°C

Come prima analisi, si è condotta una voltammetria ciclica stazionaria in saturazione di N<sub>2</sub> e successivamente in O<sub>2</sub>. Con questa prima scansione si riscontra un picco, relativo alla riduzione dell'Ossigeno, ben accentuato e riconoscibile intorno al potenziale di circa -0.06V (Fig. 3.5).



*Figura 3.5 Voltammogramma ciclico statico in soluzione satura di N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>. Velocità scansione 20mV/s*

Per ottenere un dato quantitativo sono state successivamente eseguite le voltammetrie cicliche a differenti velocità con metodo RRDE (Fig. 3.6) ricavando successivamente la curva di K.Levich (Fig. 3.7) ed la percentuale di acqua ossigenata (Fig. 3.8).

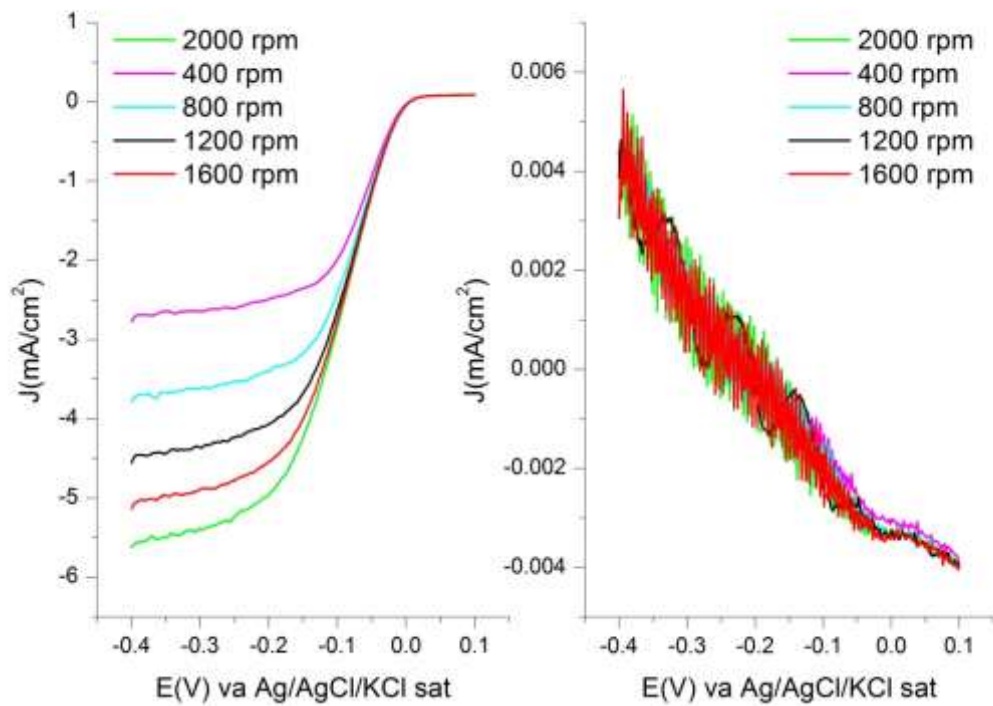


Figura 3.6 Voltammogramma RRDE a diverse velocità di rotazione relativo al disco (destra) e all'anello (sinistra)

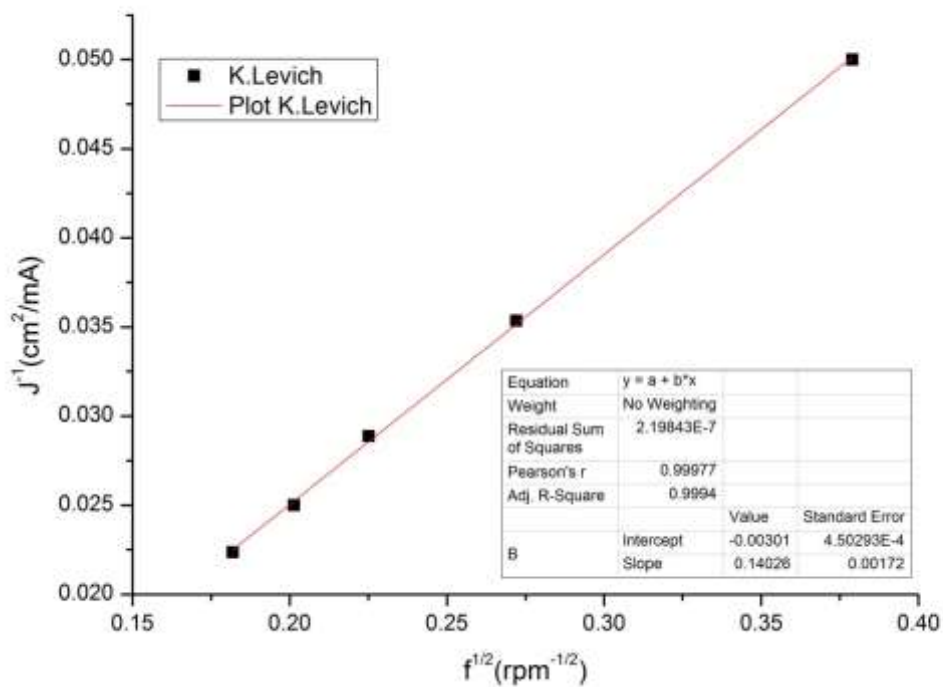
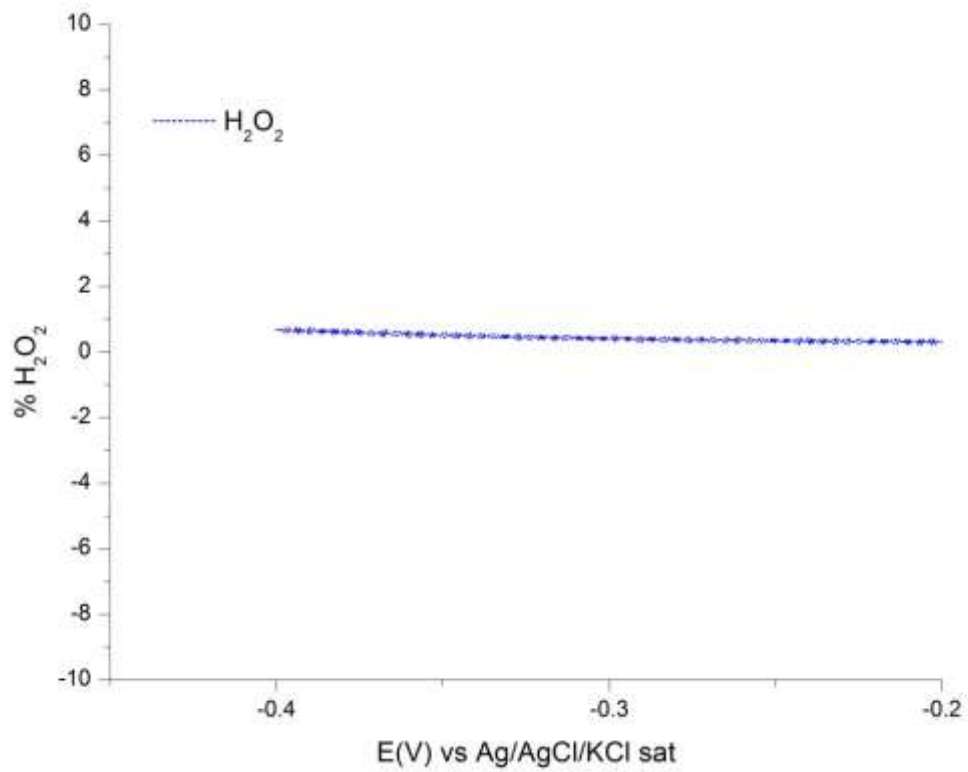
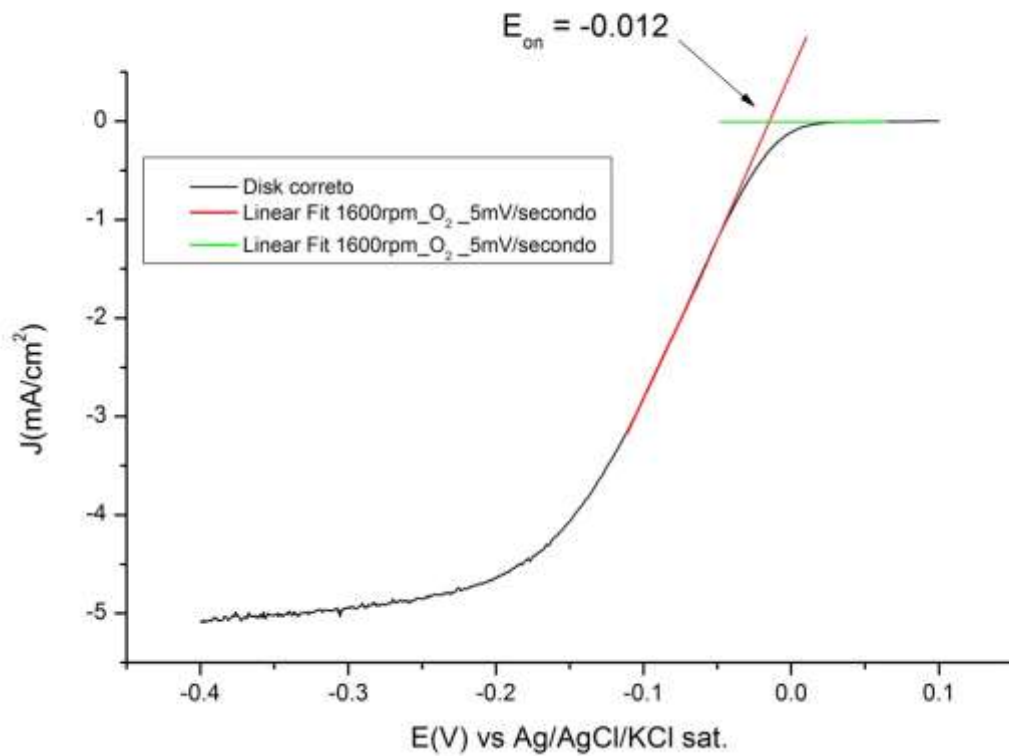


Figura 3.7 Plot di Koutecky-Levich



*Figura 3.8 Percentuale di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in relazione al potenziale*

Infine per calcolare il potenziale di onset, si conduce una voltammetria ciclica a 1600rpm ad una velocità di scansione di 5mV/s in modo da registrare un alto valore di J (Fig. 3.9).



*Figura 3.9 Voltammogramma ciclico idrodinamico condotto a 1600rpm e velocità di scansione di 5mV/s*

I risultati ottenuti dallo studio di questo catalizzatore sono riportati in tabella 3.2.

<i>Campione</i>	<i>n K.Levich</i>	<i>n %H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></i>	<i>%H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></i>	<i>E<sub>on</sub></i>
<b>400°C</b>	3.97	3.95	2.45	-0.012 V

*Tab 3.2 Tabella riassuntiva dello studio catalitico del campione di FePc pirolizzato a 400°C*

### 3.2.2 FePC 500°C

Le analisi effettuate sono state eseguite seguendo la routine del campione precedente. Con la voltammetria ciclica stazionaria si riscontra un picco ancora più accentuato e “pulito” rispetto al campione precedente; non presentando quel piccolo picco probabilmente dovuto ad un altro processo riduttivo (Fig. 3.10).

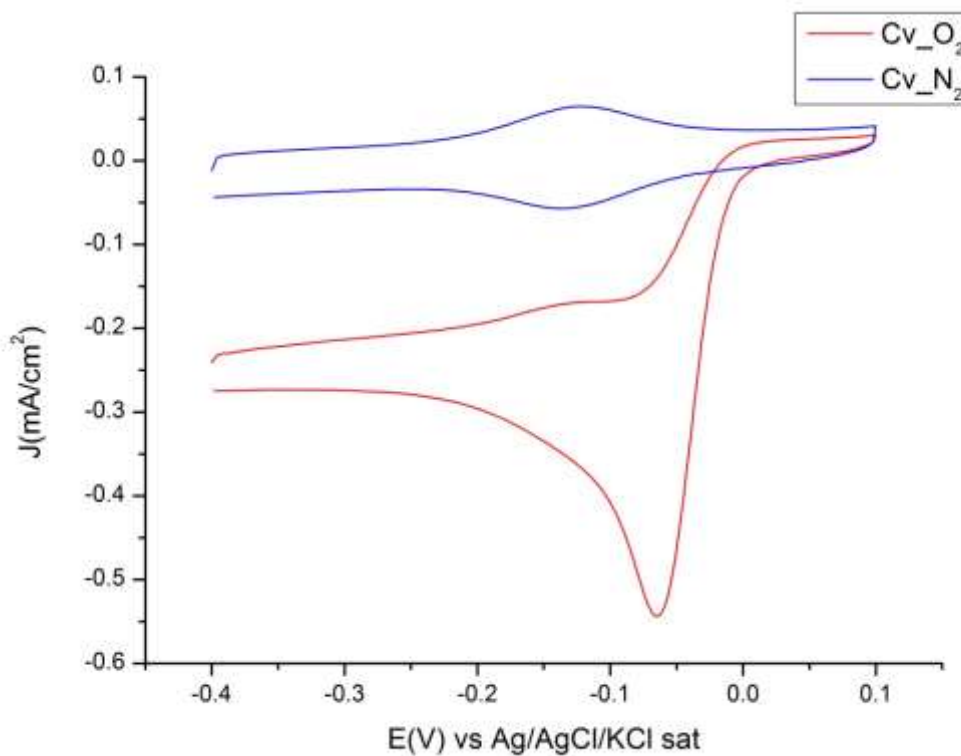
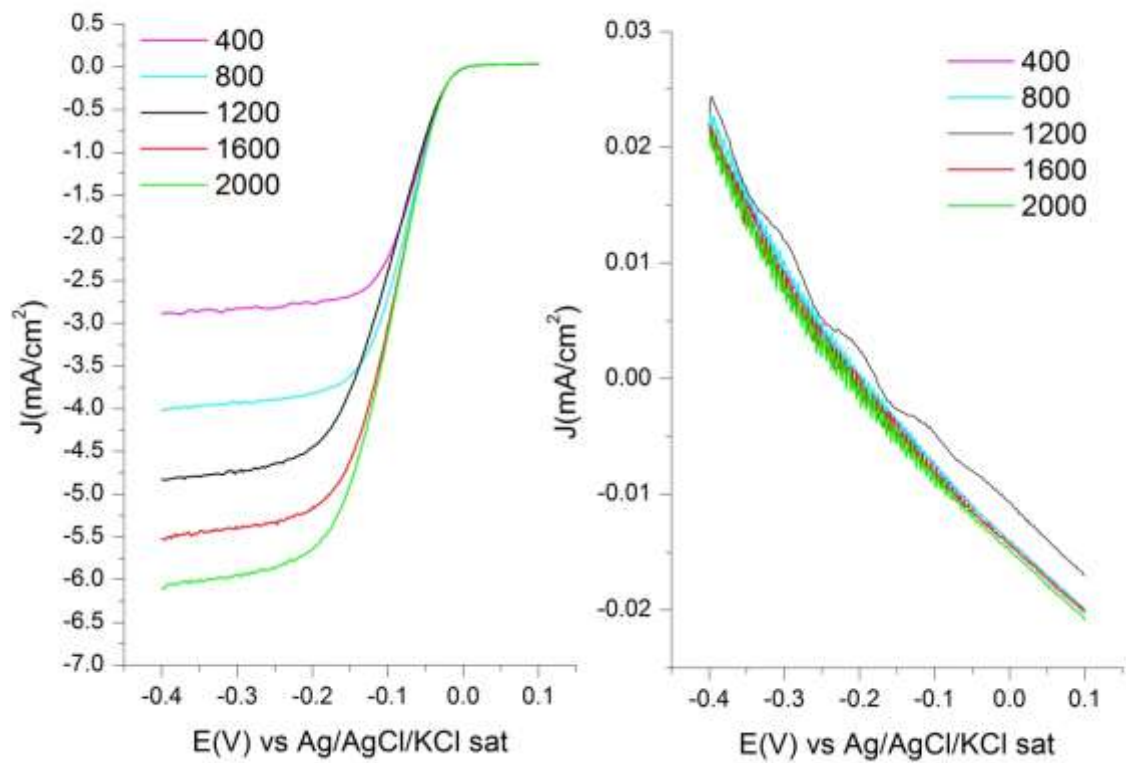


Figura 3.10 voltammogramma stazionario in ambiente saturo di  $N_2$  e successivamente di  $O_2$

Quindi si effettua una voltammetria ciclica idrodinamica a diverse velocità, vedendo che le correnti limite registrate tendono ad aumentare all'aumentare della velocità; ed inoltre da una prima visione si nota che alla velocità di 1200rpm si ha un comportamento diverso rispetto a quello che ci aspetterebbe.





*Figura 3.11 RRDE a diverse velocità relativo al disco (sinistra) e all'anello (destra). velocità di scansione di 20mV/s. si noti la pendenza della curva relativa a 1200rpm (nero)*

Dalle correnti registrate è possibile calcolare la curva di Koutecky-Levich (Fig 3.12) e la % di  $H_2O_2$  (Fig. 3.13).

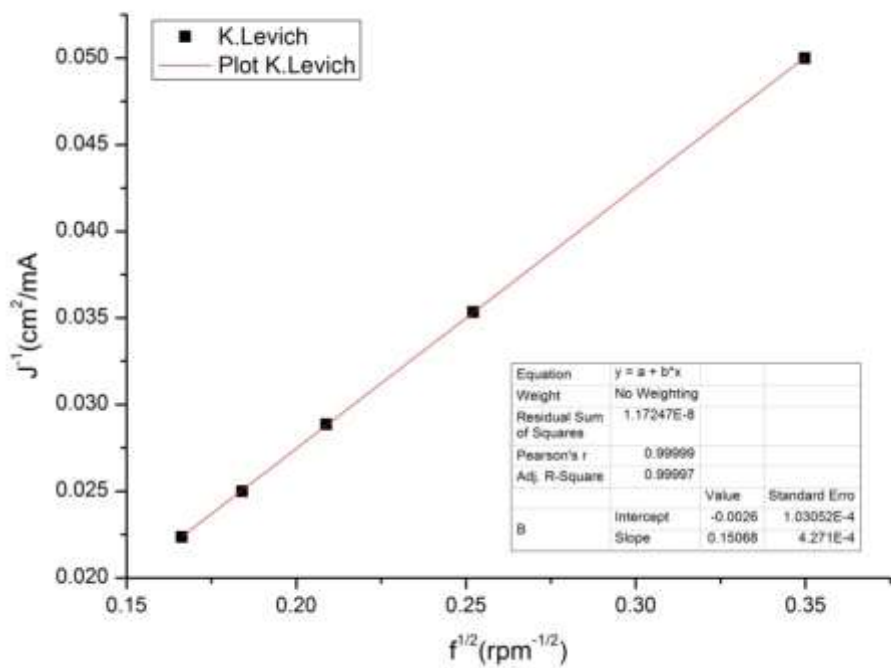


Figura 3.12 Plot K.Levich

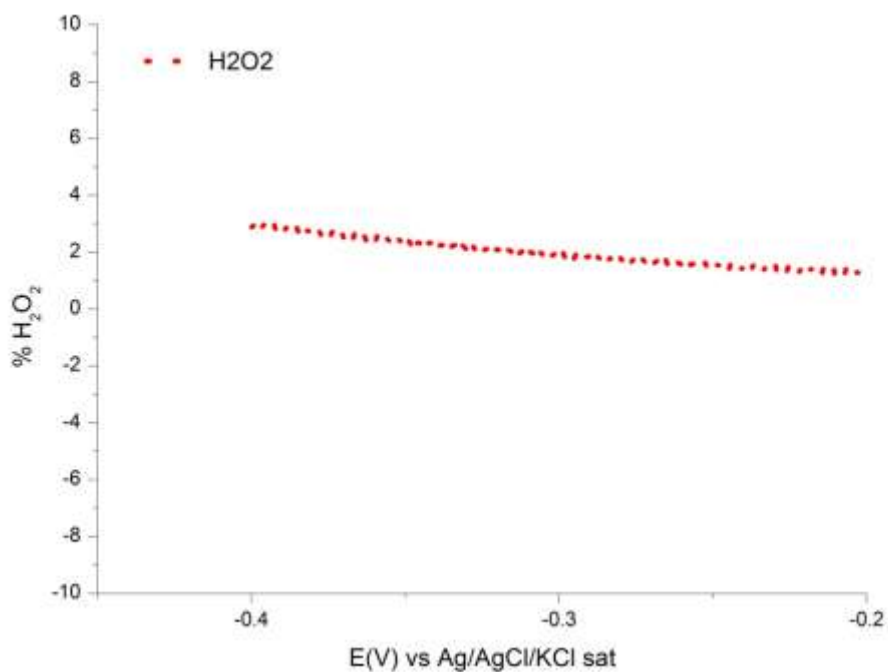
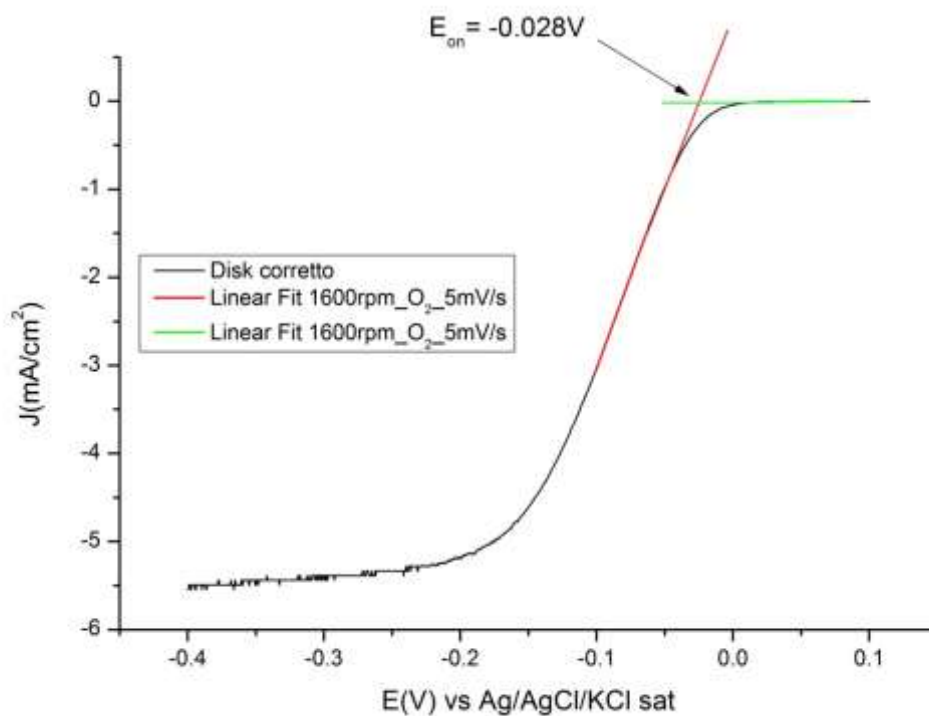


Figura 3.13 Percentuale di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in relazione al potenziale

Infine con la scansione a 1600rpm e velocità di scansione di 5mV/s ci si calcola il potenziale di onset (Fig.3.14).



*Figura 3.14 Voltammogramma ciclico idrodinamico condotto a 1600rpm e velocità di scansione di 5mV/s*

Riassumendo i dati ottenuti:

<i>campione</i>	<i>n K.Levich</i>	<i>n %H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></i>	<i>%H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></i>	<i>E<sub>on</sub></i>
<b>500°C</b>	4.26	3.95	2.45	-0.028 V

*Tab 3.3 Tabella riassuntiva campione 500°C*

### 3.2.3 FePc 600°C

Si fa come sempre una scansione ciclica stazionaria in saturazione di  $N_2$  e poi in saturazione di  $O_2$  (Fig. 3.15). Da una prima analisi visiva si può notare che la curva relativa all'Ossigeno (rossa) presenta un andamento simile a quella del campione pirolizzato a 400°C con l'eccezione che i due "picchi" relativi agli intervalli di potenziale rispettivamente di circa  $-0.19V \rightarrow -0.09V$  (sopra) e di  $-0.12V \rightarrow -0.21V$  (sotto), sono molto meno accentuati rispetto a Fig. 3.5. Anche i picchi relativi all' $N_2$  sono spostati.

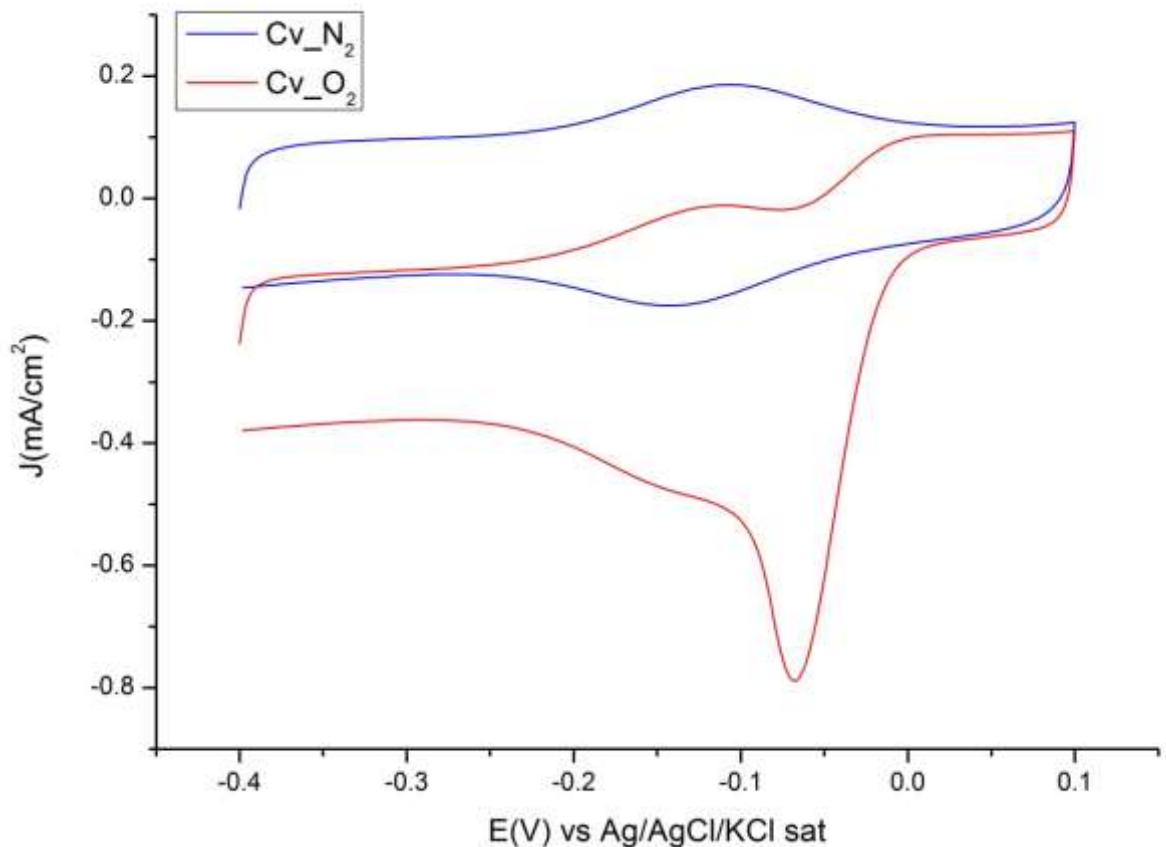
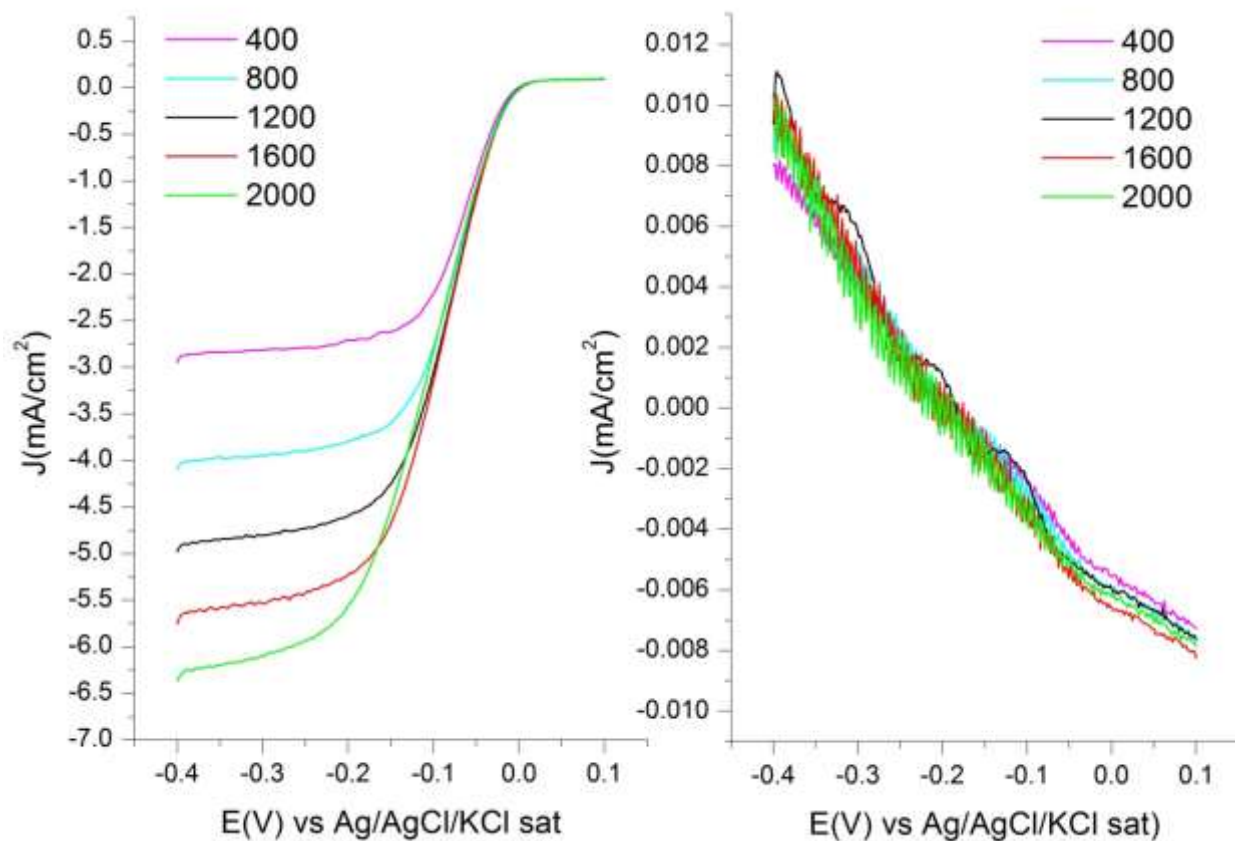


Figura 3.15 Scansione ciclica statica in soluzione satura di  $N_2$  e di  $O_2$

Dopo avere saturato la soluzione di KOH a riflusso per 15 minuti con  $O_2$ , si procede con la scansione RRDE a diverse velocità di rotazione e di scansione di 20mV/s (Fig. 3.16).



*Figura 3.16 Scansione RRDE a diverse velocità rpm (elencate in legenda) relativa al disco (sinistra) e all'anello (destra)*

Qua si può vedere che a 2000rpm si riscontra una pendenza non conforme all'andamento delle correnti registrate. Da queste si può ricavare la curva di K.Levich e la % di  $H_2O_2$  (Fig. 3.17 e 3.18).

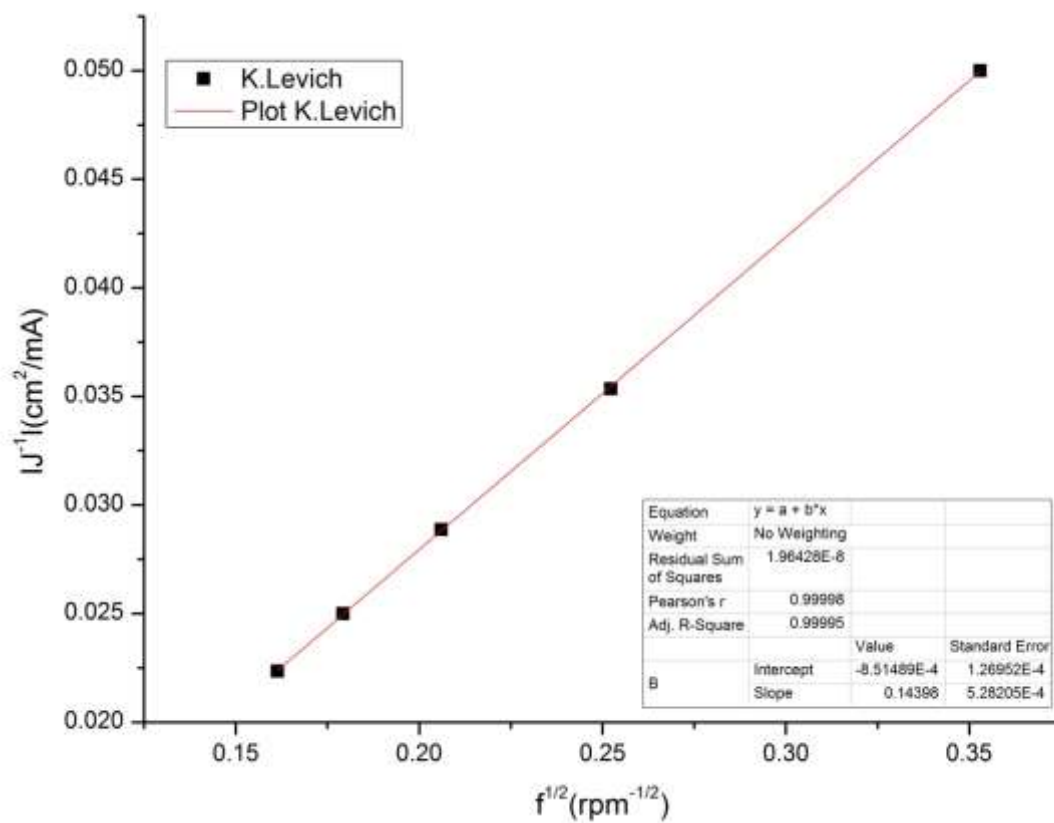


Figura 3.17 Plot K.Levich

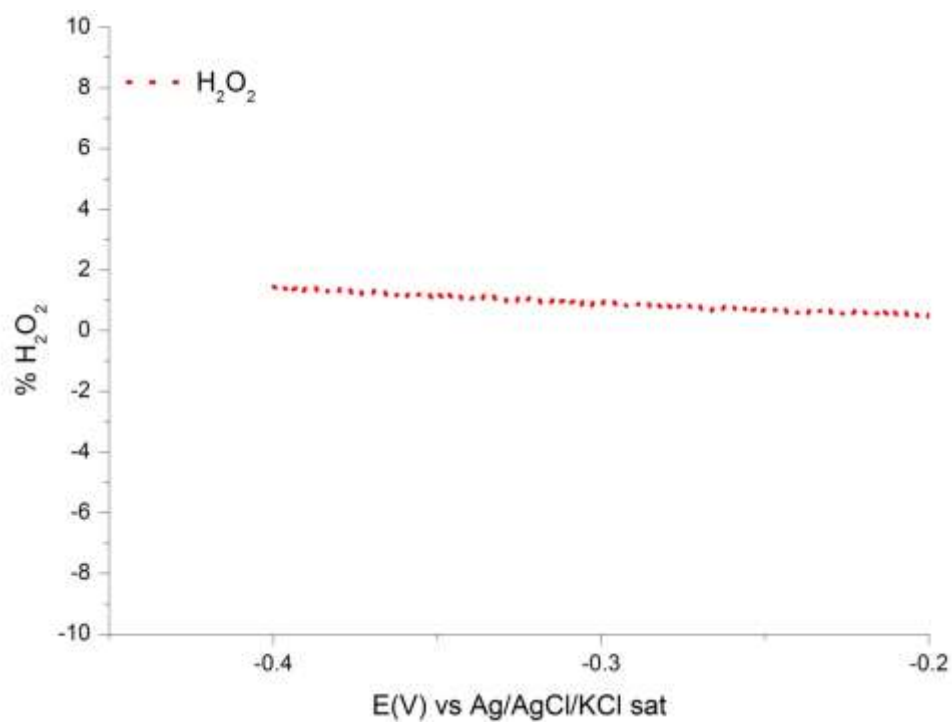


Figura 3.18 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in relazione al potenziale applicato

Infine si calcola il potenziale di onset facendo una scansione a 1600rpm con velocità di scansione di 5mV/s (Fig. .19).

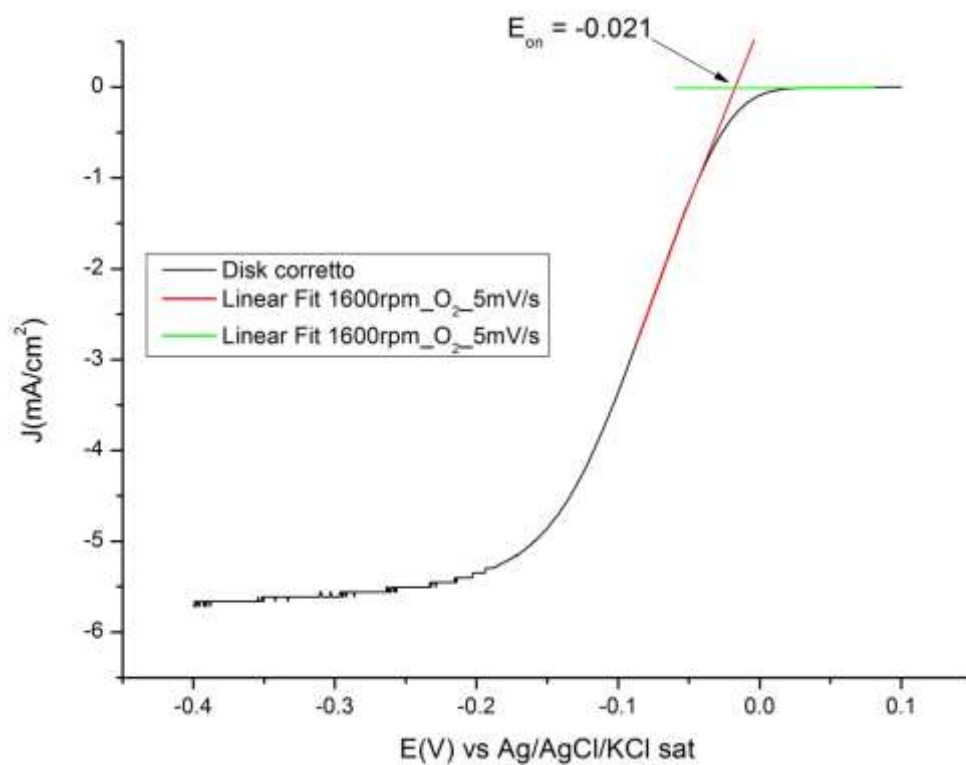


Figura 3.19 Volatammogramma rotazionale a 1600rpm con velocità di scansione di 5mV/s

Riassumendo i dati ottenuti in tabella 3.4:

<i>campione</i>	<i>n K.Levich</i>	<i>n %H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></i>	<i>%H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></i>	<i>E<sub>on</sub></i>
<b>600°C</b>	4.07	3.98	1.10	-0.021 V

Tab 3.4 Tabella riassuntiva campione 600°C

### 3.2.4 FePc 700°C

Si fa una prima scansione ciclica stazionaria sul disco prima saturando la soluzione di KOH con  $N_2$  e poi portandola a saturazione con  $O_2$ . Si nota che la pendenza di andata, del grafico relativo alla saturazione in Ossigeno (rosso), è molto più accentuata rispetto ai grafici precedenti; analogamente nella curva di ritorno il picco relativo alla riduzione dell'Ossigeno è molto slargato (Fig. 3.20).

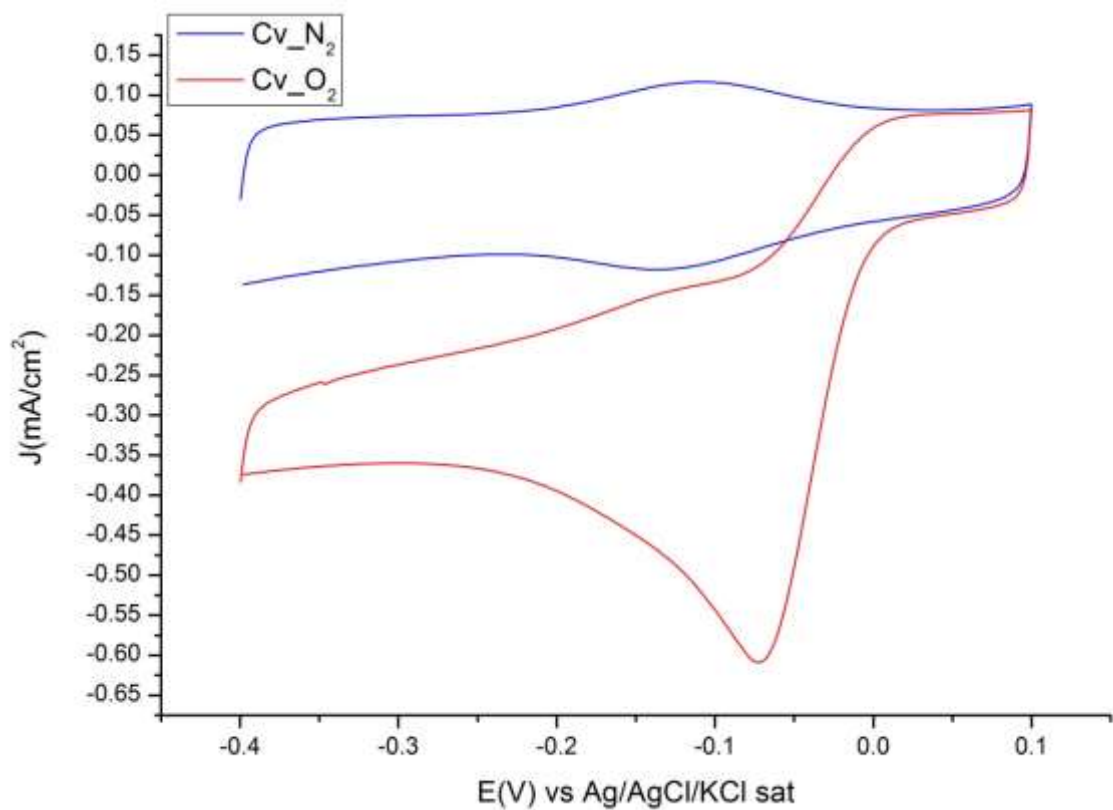
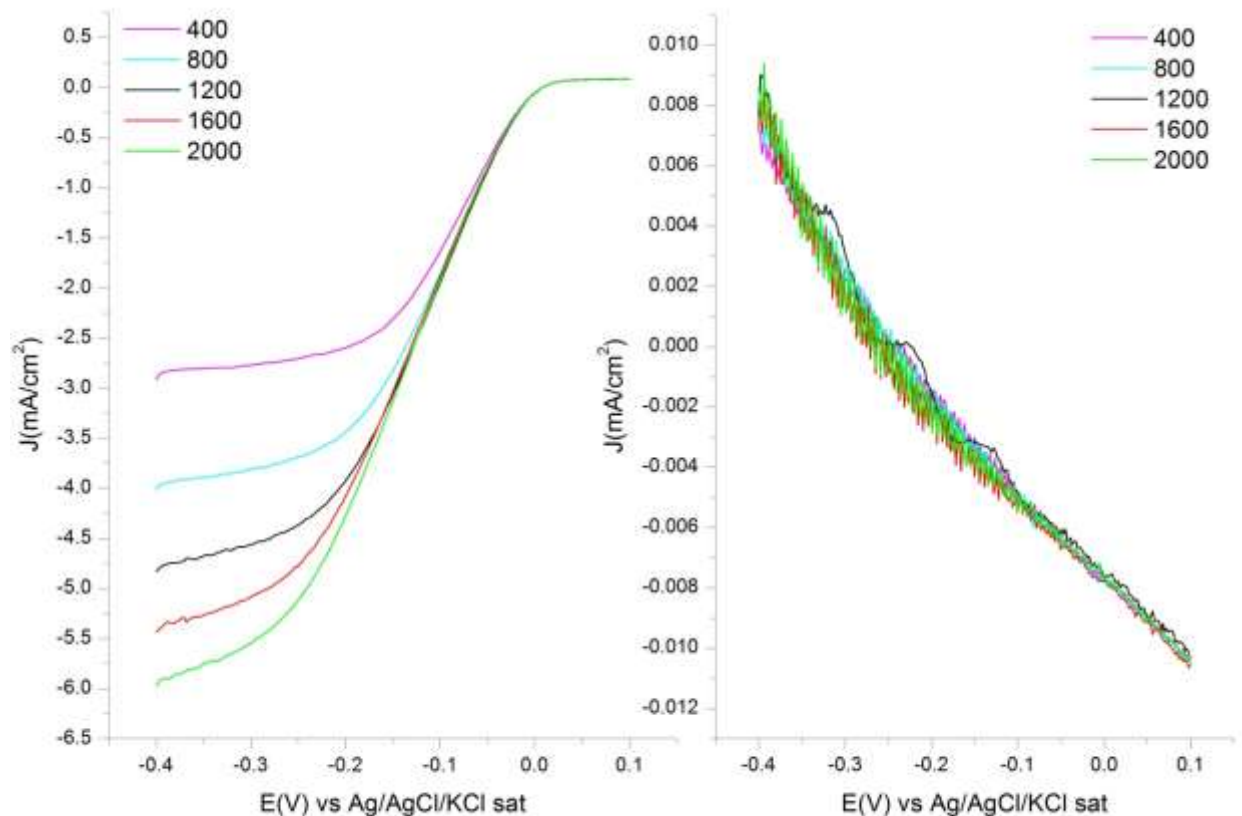


Figura 3.20 Voltammogramma ciclico statico in saturazione di  $N_2$  e di  $O_2$



Quindi si procede con una scansione in rotazione a velocità di rotazione crescente e quella di scansione a 20mV/s. Si nota una pendenza diversa rispetto ai campioni fin ora trattati ed inoltre uno “scalino” non proporzionale di corrente registrata per quanto riguarda la rotazione a 400rpm (Fig.3.21).



*Figura 3.21 Scansione RRDE a diverse velocità rpm (elencate in legenda) relativa al disco (sinistra) e all'anello (destra)*

Da questa curva si può calcolare la K.Levich e la percentuale di acqua ossigenata che verrà riportata insieme al numero di elettroni scambiati e al potenziale di onset nella tabella 3.5; assieme a tutti i relativi grafici.

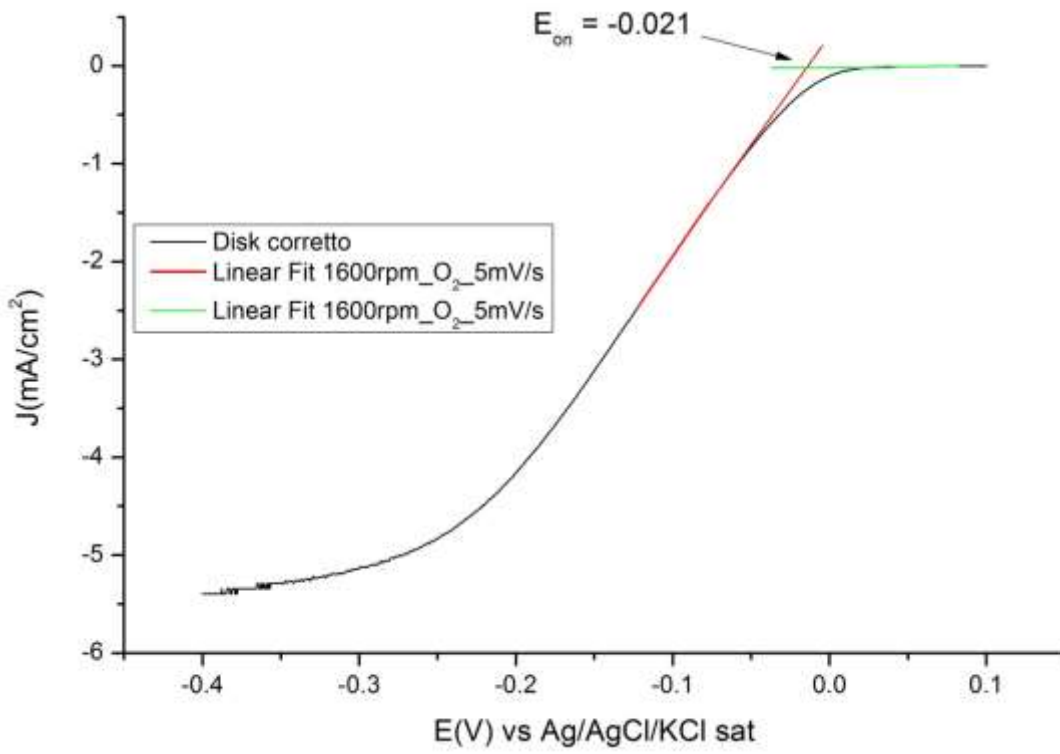


Figura 3.22 Voltammogramma ciclico a 1600rpm e velocità di scansione di 5mV/s

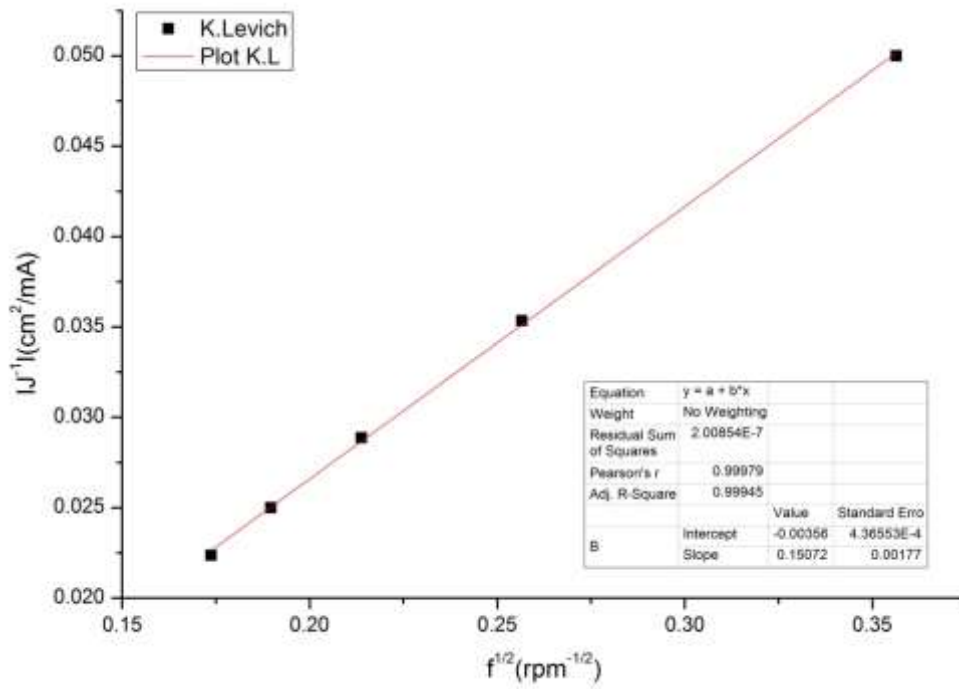
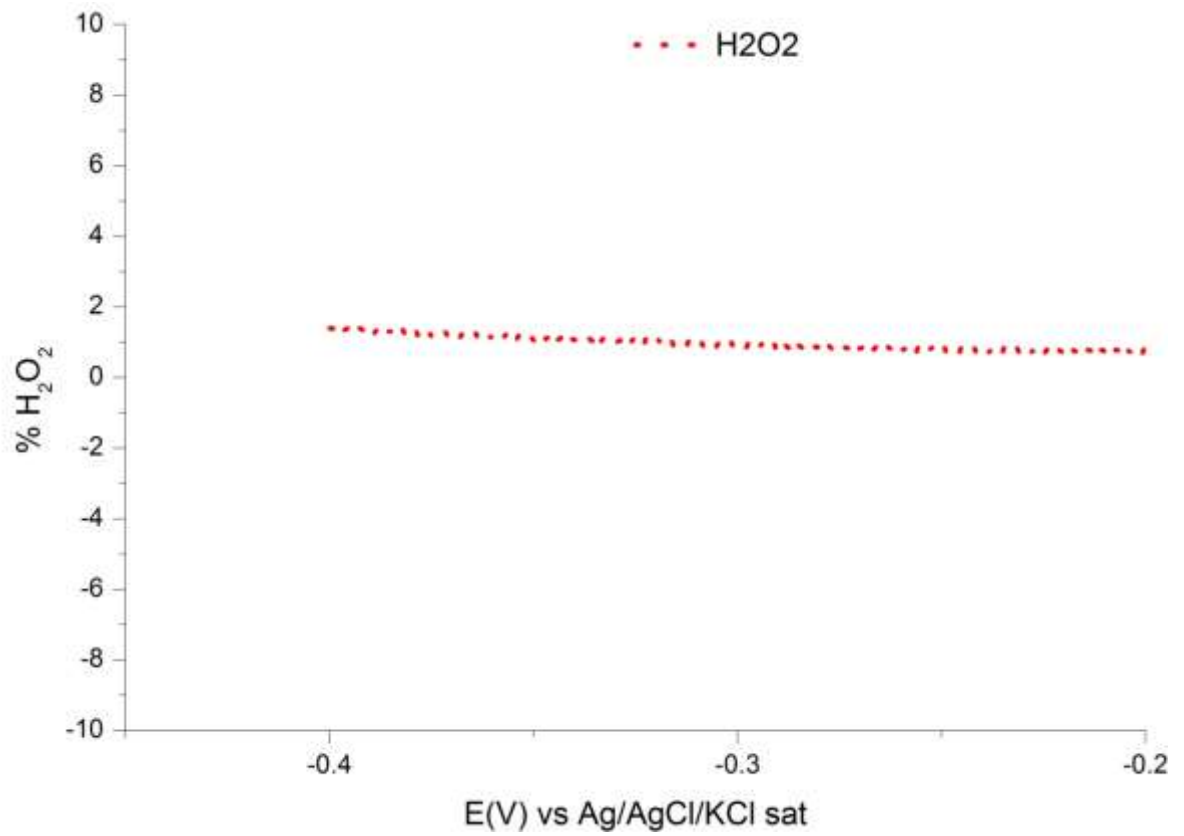


Figura 3.23 Plot K.Levich



*Figura 3.24 Percentuale di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in relazione del potenziale*

Adesso si può riassumere i dati d'interesse:

<i>campione</i>	<i>n K.Levich</i>	<i>n %H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></i>	<i>%H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></i>	<i>E<sub>on</sub></i>
<b>700°C</b>	4.26	3.98	1.05	-0.021 V

*Tab 3.5 Tabella riassuntiva*

### 3.3.5 *FePc* 800°C

Come già fatto per tutti i campioni fino ad ora analizzati, si fa una prima scansione stazionaria in  $N_2$  e poi in  $O_2$ . Su questo campione va detto che sui 3 cicli effettuati, il terzo ciclo è quello più rappresentativo o che comunque da dei valori coerenti con i risultati ottenuti fino a questo momento. Dall'analisi visiva di Fig. 3.25 si nota che l'andamento in saturazione di  $O_2$  è molto simile a *FePc* 700°C se non per la totale assenza del “picco” da  $-0.2V \rightarrow -0.1V$ .

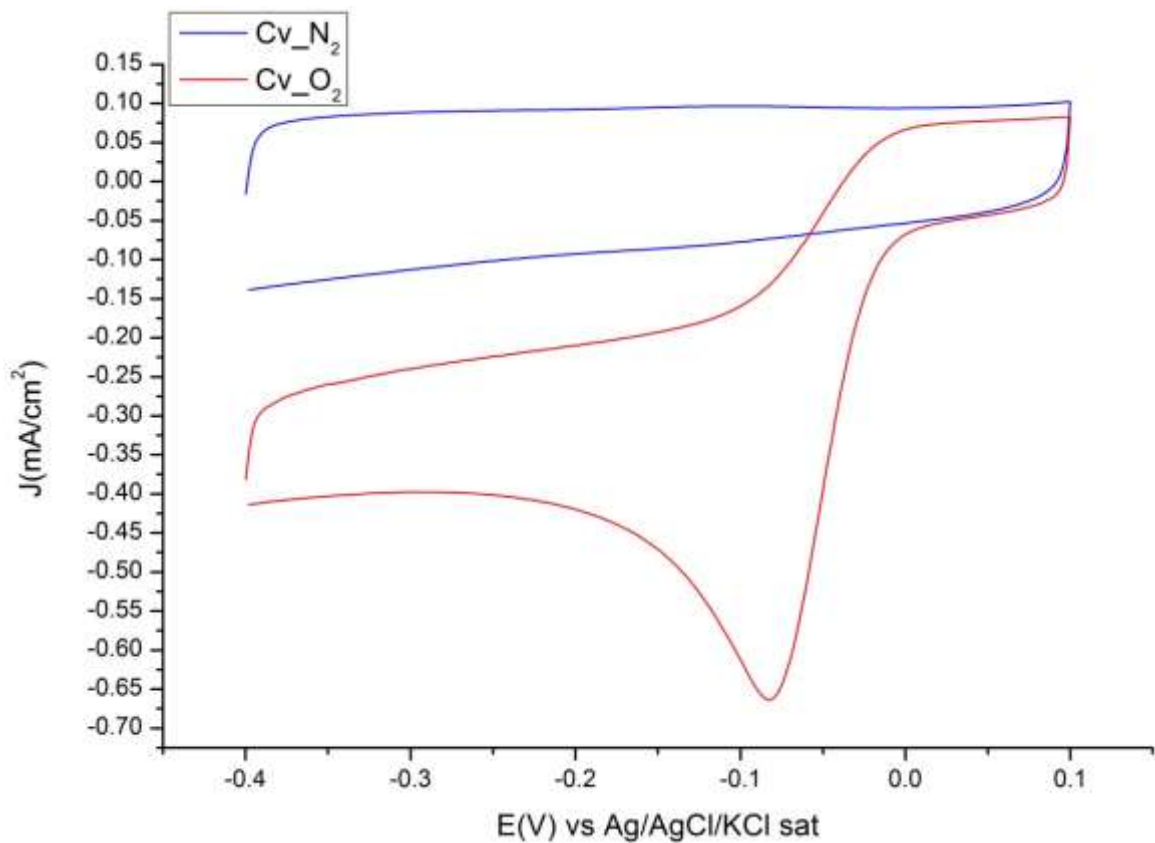
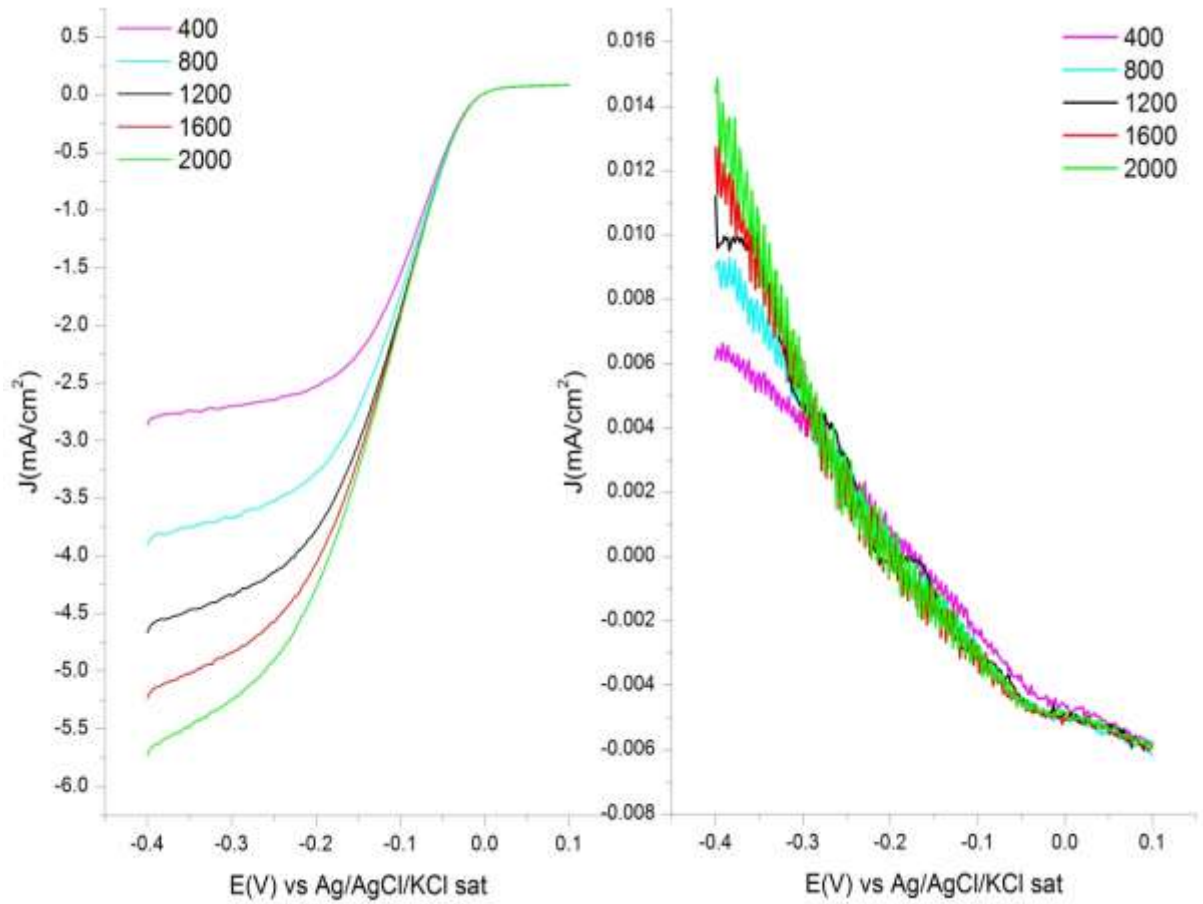


Figura 3.25 Voltammogramma ciclico stazionario in saturazione di  $N_2$  e poi in  $O_2$

Si procede quindi con la scansione ciclica idrodinamica a diverse velocità di rotazione e con passo di analisi di 20mV/s. Si riporta si il voltammogramma relativo

al disco (sinistra), si relativo all'anello (destra) dopo una rielaborazione analitica (Fig. 3.26).



*Figura 3.26 RRDE relativo al disco e all'anello; fatto a diverse velocità di rotazione elencate in legenda e con passo di 20mV/s*

Adesso è quindi possibile calcolare la curva di K.Levich e la percentuale di acqua ossigenata prodotta in relazione al potenziale applicato (Fig. 3.27 e 3.28).

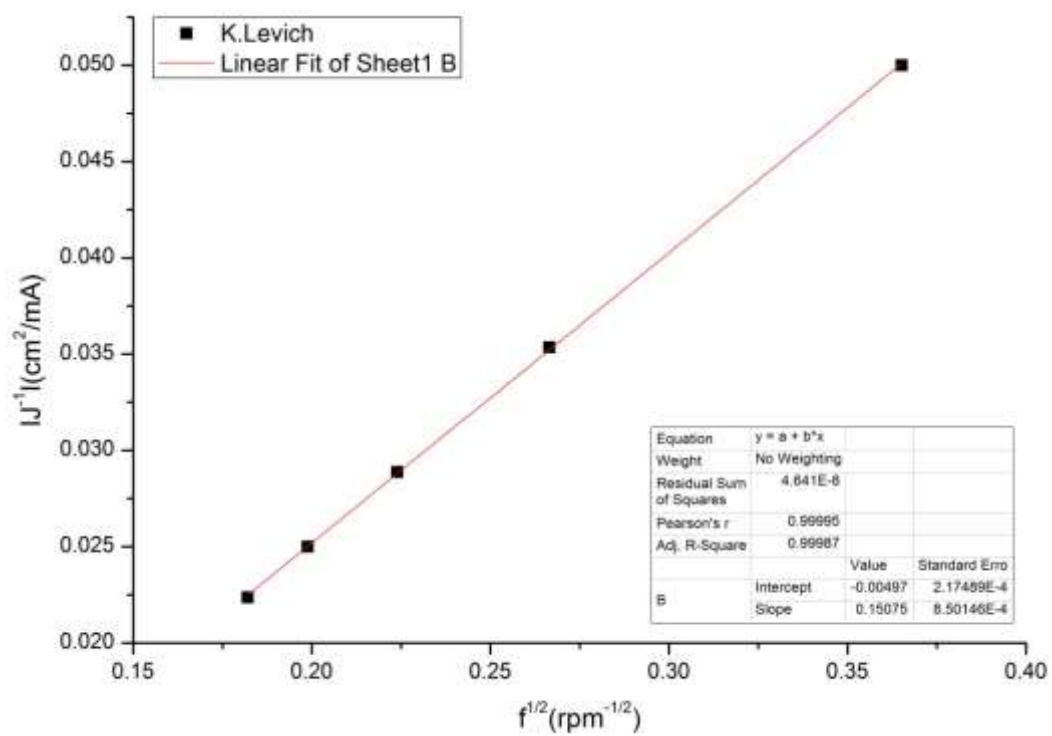


Figura 3.27 Plot Koutecky-Levich

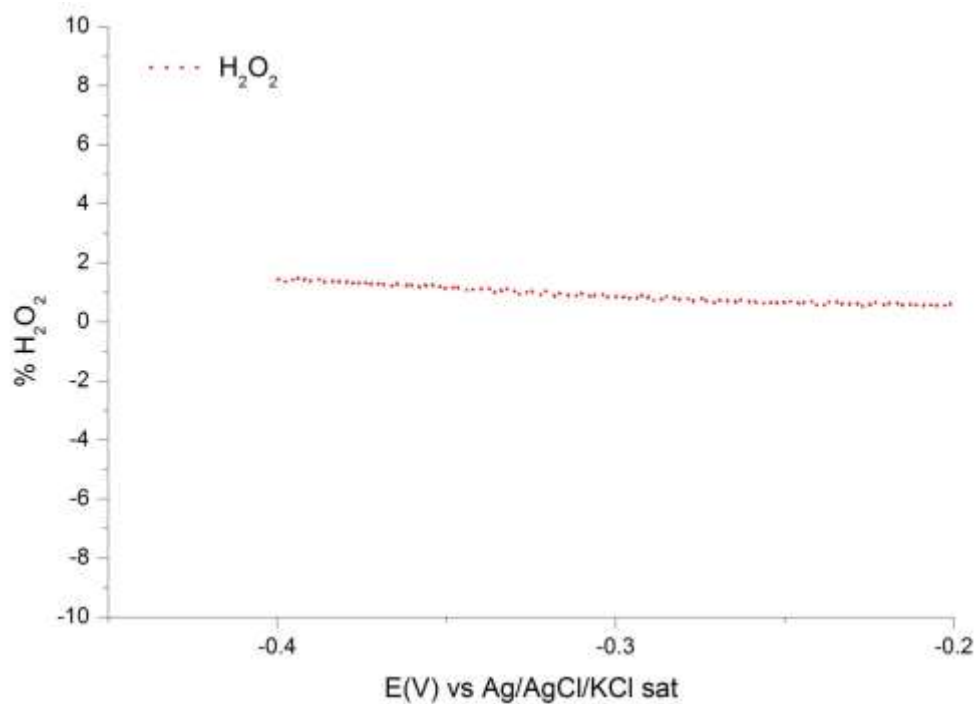


Figura 3.28 Percentuale H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in relazione al potenziale applicato

Per concludere la discussione su questo campione di Ferro Porfirina, si calcola il potenziale di onset facendo una scansione ciclica idrodinamica a 1600rpm ma con passo di 5mV/s (Fig. 3.29). Infine si riportano i dati sensibile in una tabella (Tab. 3.6).

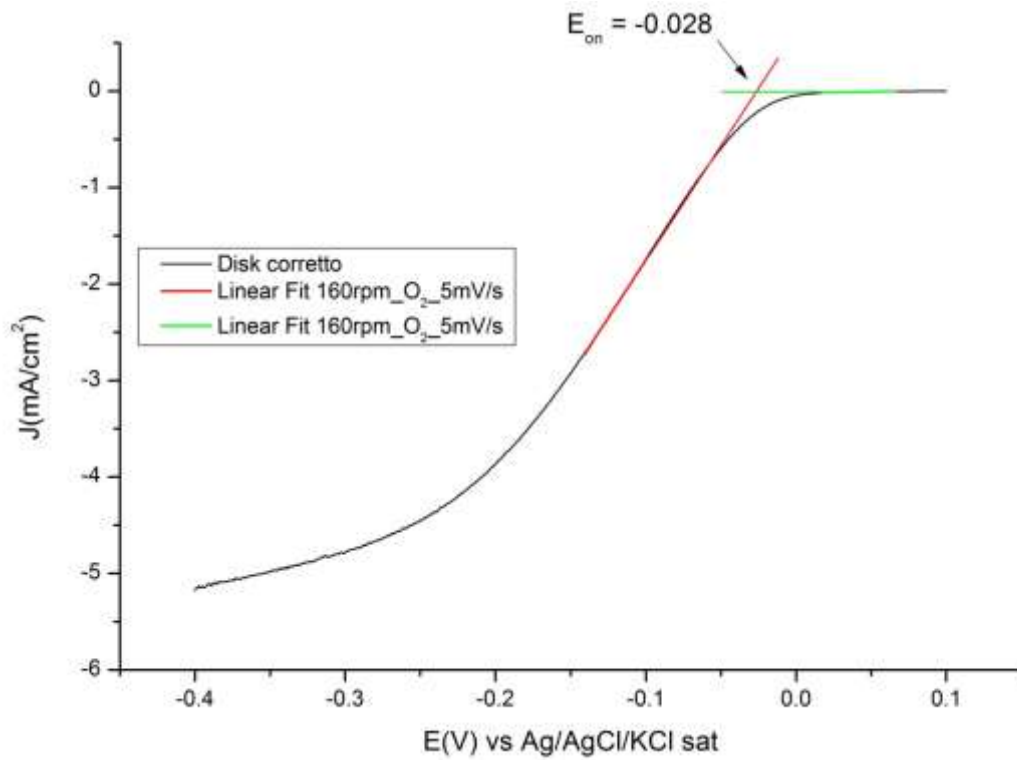


Figura 3.29 Voltammogramma ciclico a 1600rpm e velocità di scansione di 5mV/s

<i>campione</i>	<i>n K.Levich</i>	<i>n %H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></i>	<i>%H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></i>	<i>E<sub>on</sub></i>
<b>800°C</b>	4.26	3.97	1.25	-0.028 V

Tab 3.6 Tabella riassuntiva

### 3.3.6 FePc 900°C & 1000°C

Il motivo della messa insieme di questi due campioni è dettato dal fatto che entrambi non hanno fornito valori buoni o quanto meno significativi in relazione alle temperature di pirolisi. Come si vede dalla figura le curve relative all' $N_2$  sono completamente prive di picchi e quelle relative alla saturazione in  $O_2$  presentano un andamento molto lineare ad eccezione dei due picchi relativi alla riduzione dell'ossigeno. Possiamo notare un contributo maggiormente capacitivo nelle correnti registrate sul campione a 900°C rispetto all'altro: infatti si può vedere un allargamento delle curve dovuto al maggior contributo capacitivo della corrente (Fig. 3.30).

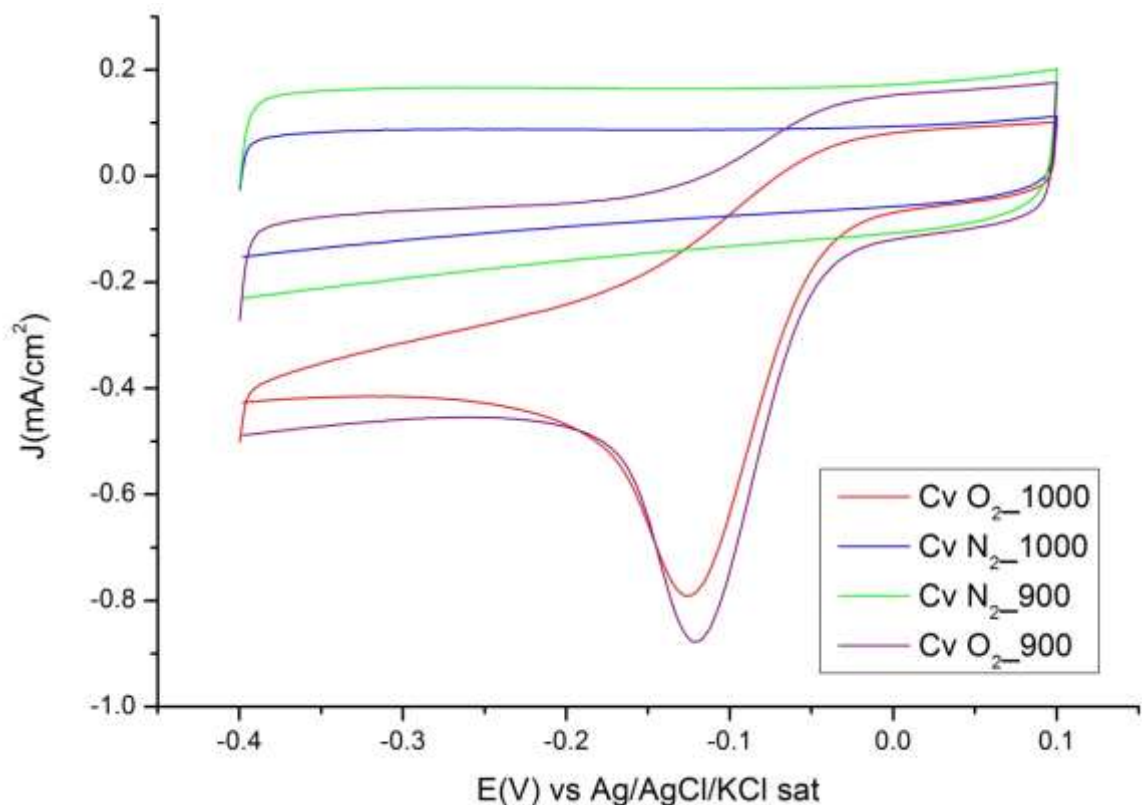
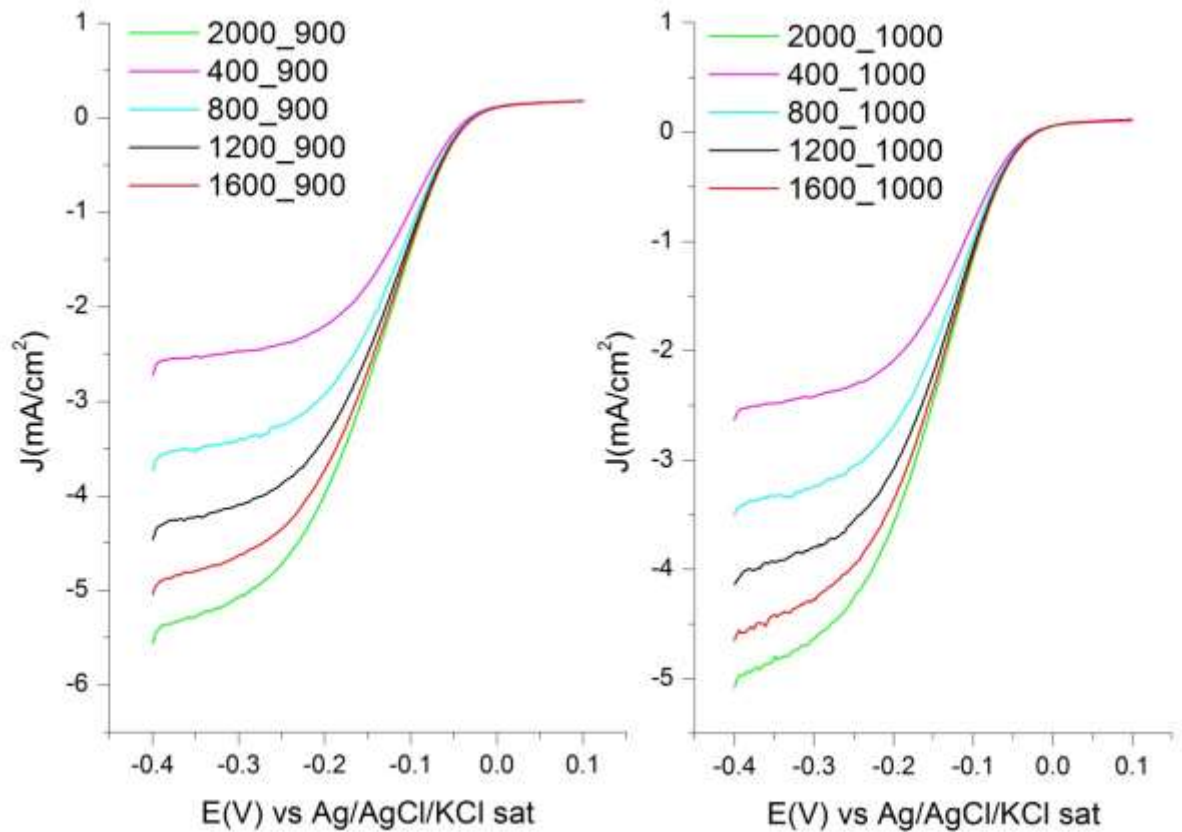


Figura 3.30 Voltammogramma ciclico stazionario in saturazione di  $N_2$  e  $O_2$  per due campioni pirolitici a 900 e 1000°C



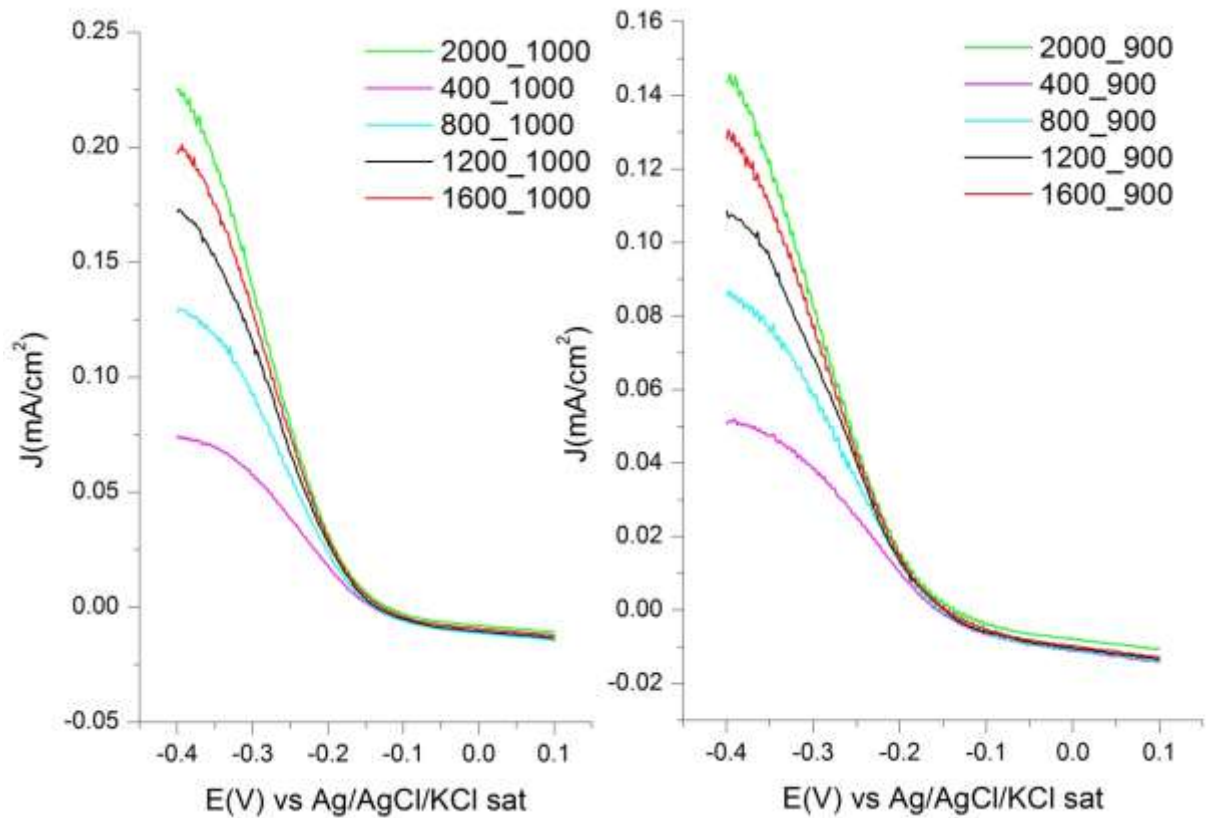
Si procede quindi con una scansione rotazionale idrodinamica a diverse velocità di rotazione si sul disco (Fig. 3.31) si sull'anello (Fig.3.32).



*Figura 3.31 RRDE relativo al disco del campione pirolizzato a 900°C (sinistra) e 1000°C (destra)*

Si può notare come, per entrambi i campioni alle stesse velocità di rotazione, cambi la densità di corrente registrata a 1200,1600,2000 rpm. Infatti si può vedere come nel campione di *FePc* 1000°C l'intervallo delle curve relative alle velocità sopra citate, sia più stretto rispetto all'altro campione.

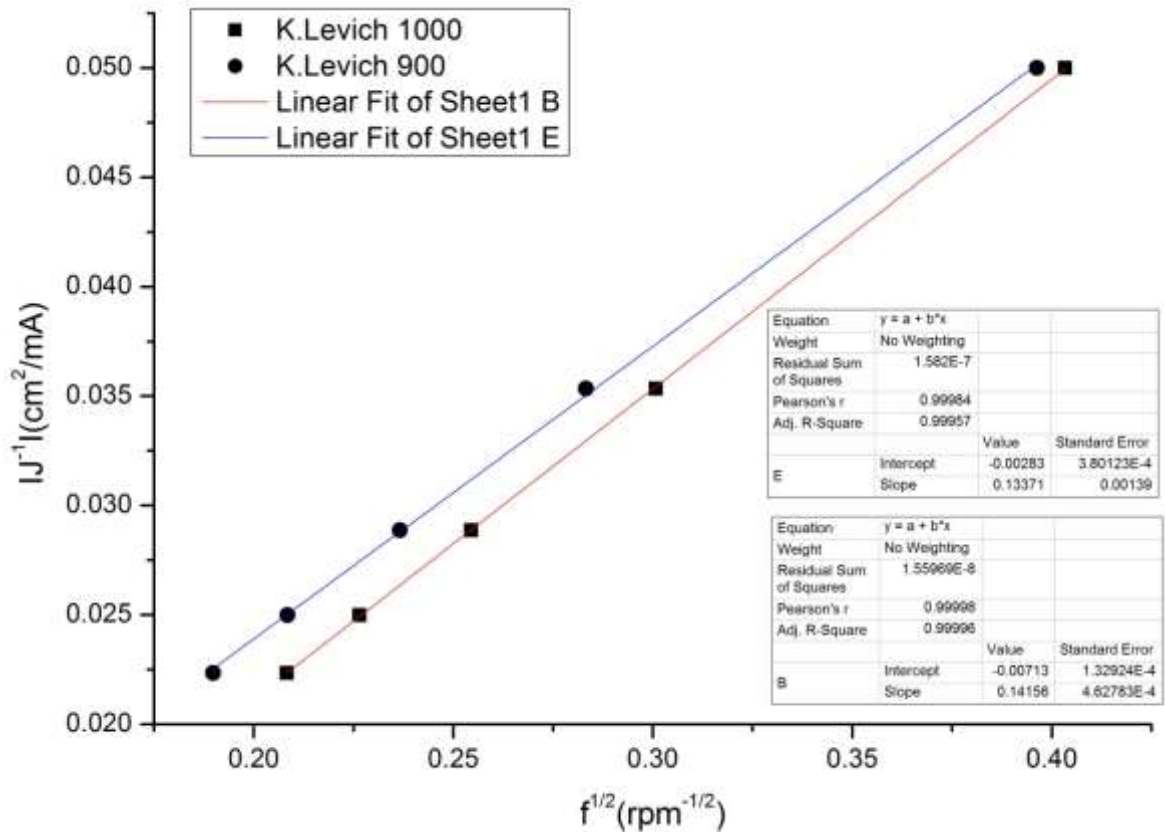
Allo stesso modo si riporta, come già annunciato, lo scansionamento idrodinamico relativo all'anello:



*Figura 3.32 Scansione idrodinamica relativo all'anello di Pt*

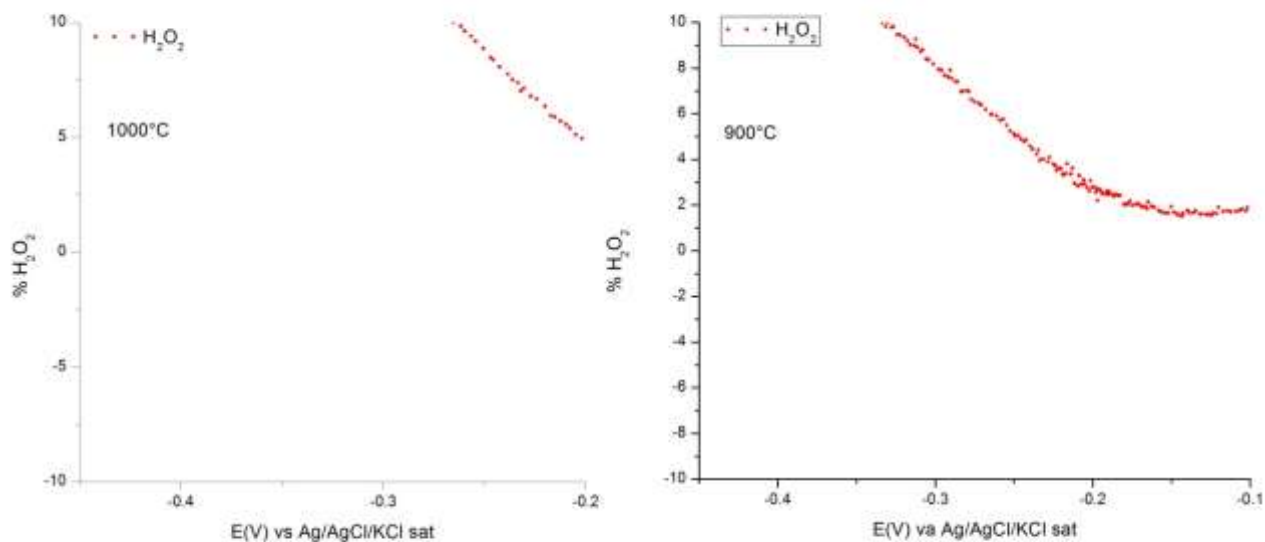
Qui si può notare come l'andamento sia quasi del tutto identico da ambo le parti, fatta distinzione che i valori della  $J$ , dai quali partano le curve relative alle diverse velocità rotazionali, sono diversi.

A questo punto è possibile calcolare la curva caratterista di K.Levich (Fig. 3.33) e la %H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Fig. 3.34).



*Figura 3.33 Plot K.Levich*

Guardando il grafico e anche nel dettaglio, la tabella; si può ipotizzare che i due campioni si comportino molto similmente nella reazione di riduzione dell'Ossigeno. Ipotesi convalidata dal linear fit su entrambi gli scattering di campione che evidenzia una certa convergenza di valori.



*Figura 3.34 %H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> per i campioni evidenziati in legenda*

La percentuale di acqua ossigenata non è lineare a differenza di tutti i campioni analizzati fino a questo momento. Questo probabilmente è dovuto alla predominanza di una reazione a 4 e<sup>-</sup>.

Per concludere questo ciclo d'analisi, si riportano i grafici relativi ai potenziali di onset per entrambi i catalizzatori (Fig. 3.35 900°C) (Fig. 3.36 1000°C). Successivamente si riporta in tabella 3.7 i dati sensibili.

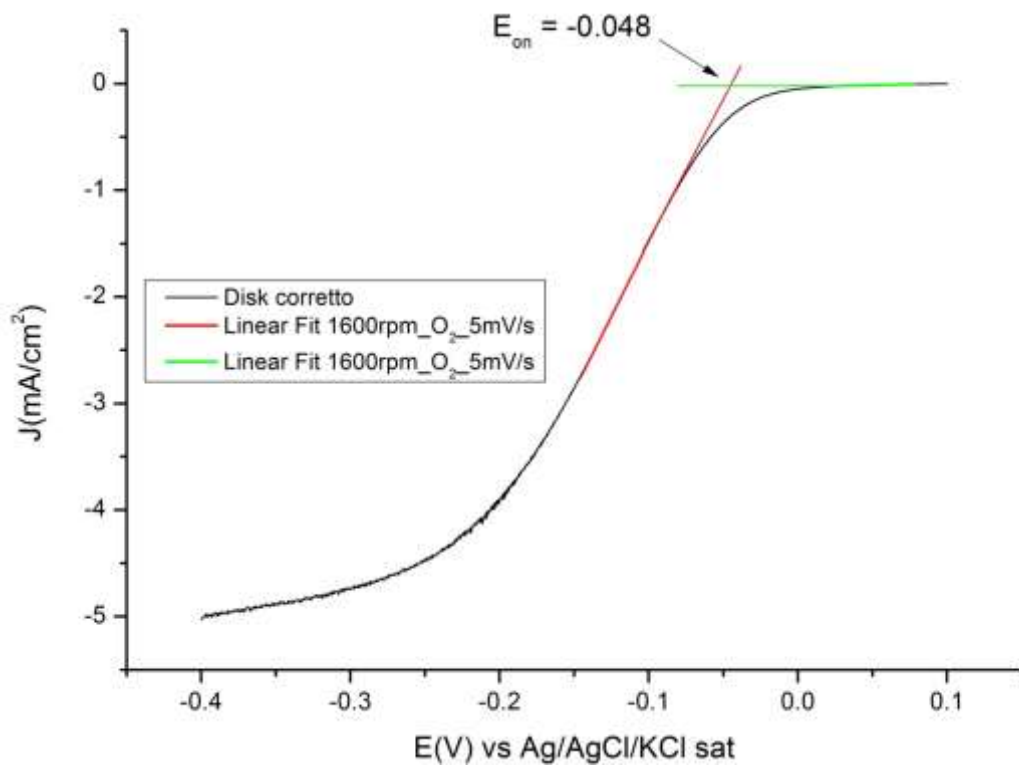


Figura 3.35 Grafico onset relativo al catalizzatore di FcPc 900°C

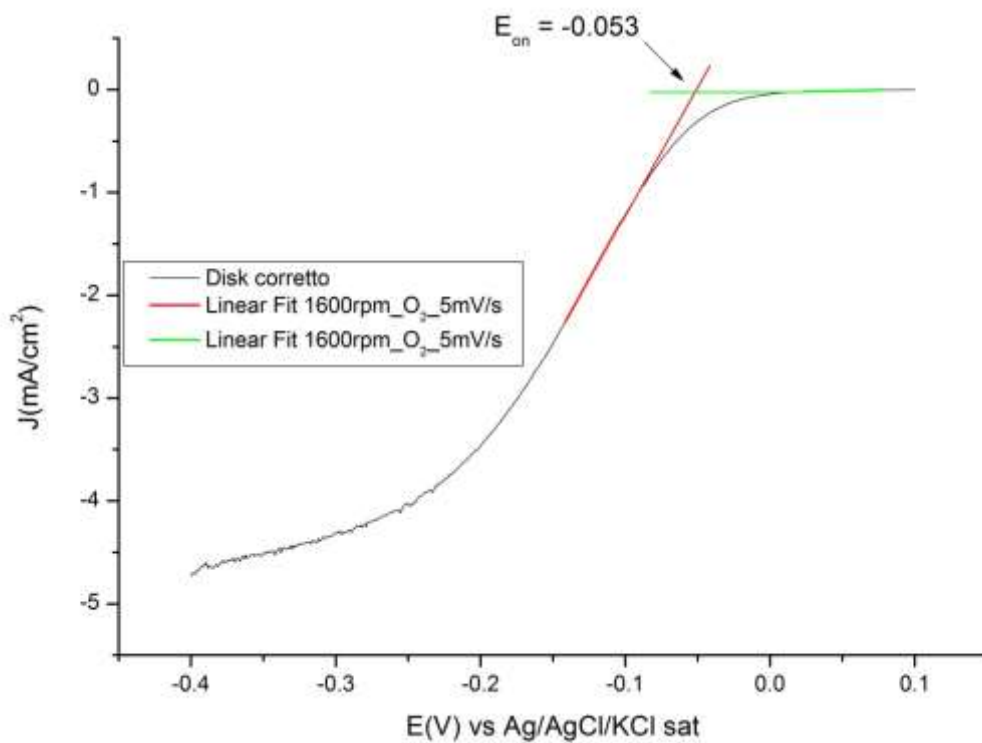


Figura 3.36 Grafico onset relativo al catalizzatore di FePc 1000°C

<i>campione</i>	<i>n K.Levich</i>	<i>n %H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></i>	<i>%H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></i>	<i>E<sub>on</sub></i>
900/1000°C	3.78/4.00	3.78/3.67	11.03/16.47	(-0.048/-0.053) V

Tab 3.7 Tabella riassuntiva

### 3.3.7 FeCoPc 600°C

Adesso si passa alla trattazione dei tre campioni di *FeCoPc* pirolizzati a diverse temperature (600, 700, 800°C), utilizzando sempre la stessa procedura sperimentale; sia nella preparazione dell'inchiostro e della cella; sia gli intervalli di potenziale di scansione che nelle velocità rotazionali idrodinamiche.

Quindi come primo già illustrato fino a questo momento, si procede con una scansione stazionaria della soluzione di KOH 0.1M in saturazione di N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>.

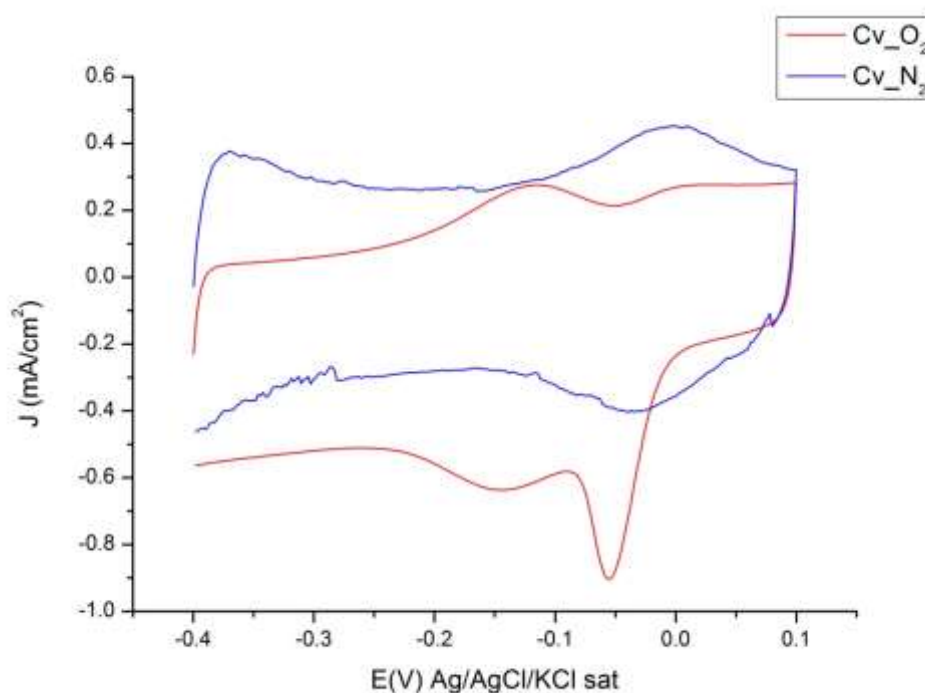
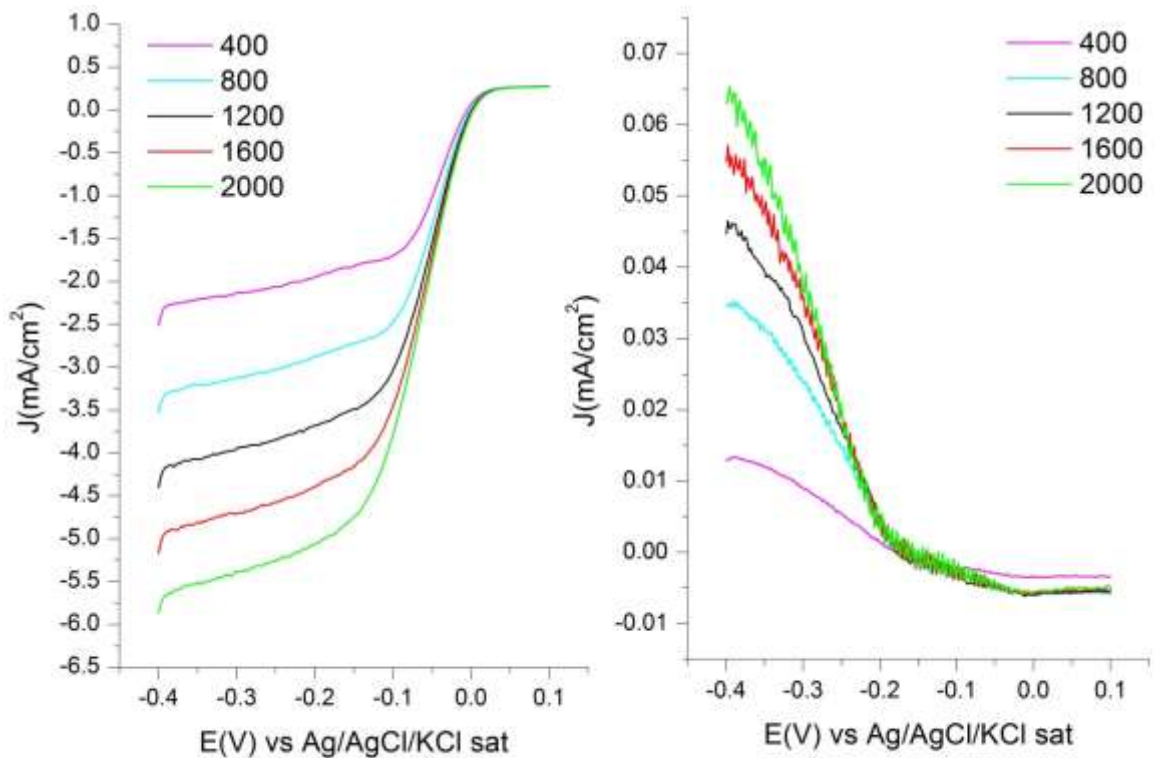


Figura 3.37 Scansione stazionaria in saturazione di N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>

Dalla figura 3.37 emerge una segnale un alto contributo capacitivo della corrente mostrato dalla curve molto allargate; e anche un certo rumore nella lettura della scansione in saturazione di  $N_2$ . Nel grafico in rosso si può notare il picco caratteristico della riduzione dell'Ossigeno (-0.05V) e i due picchi relativi all'ossidazione e riduzione del Ferro.

Successivamente si procede con una scansione in rotazione a diverse velocità e con passo di 20mV/s (Fig. 3.38).



*Figura 3.38 Voltammogramma RRDE relativo al disco (sinistra) e all'anello (destra)*

L'andamento presentato è molto simile a quello dei campioni di *FePc* pirolizzati ad alte temperature (800,900,1000) e il rumore relativo all'anello non risulta molto accentuato.

Si prosegue l'analisi calcolandoci la curva data dall'equazione di K.Levich e successivamente si calcola la %H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Fig. 3.39 e 3.40).

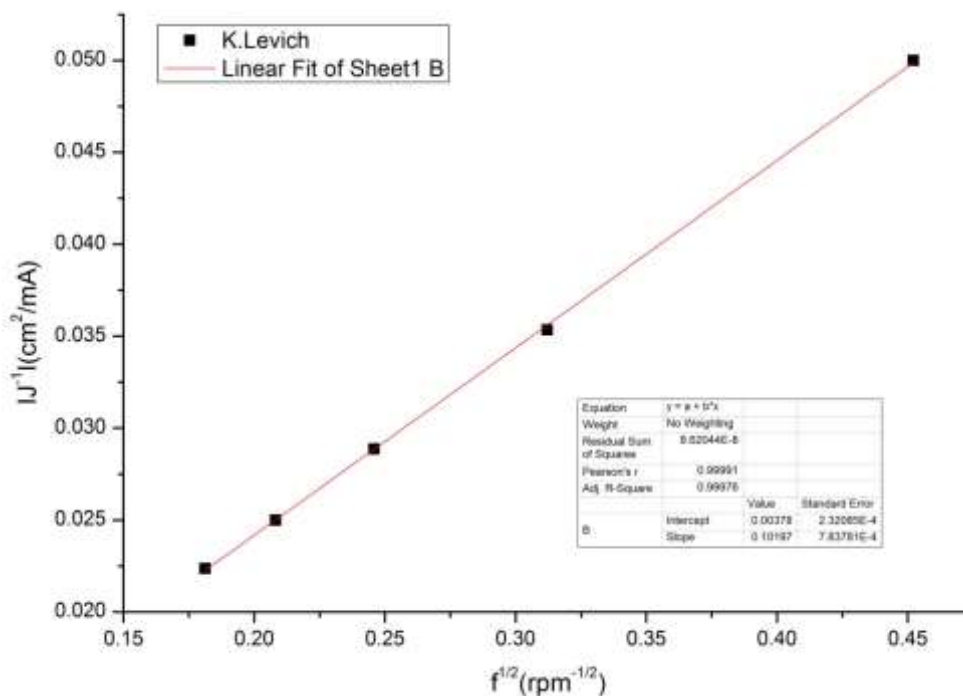


Figura 3.39 Plot K.Levich

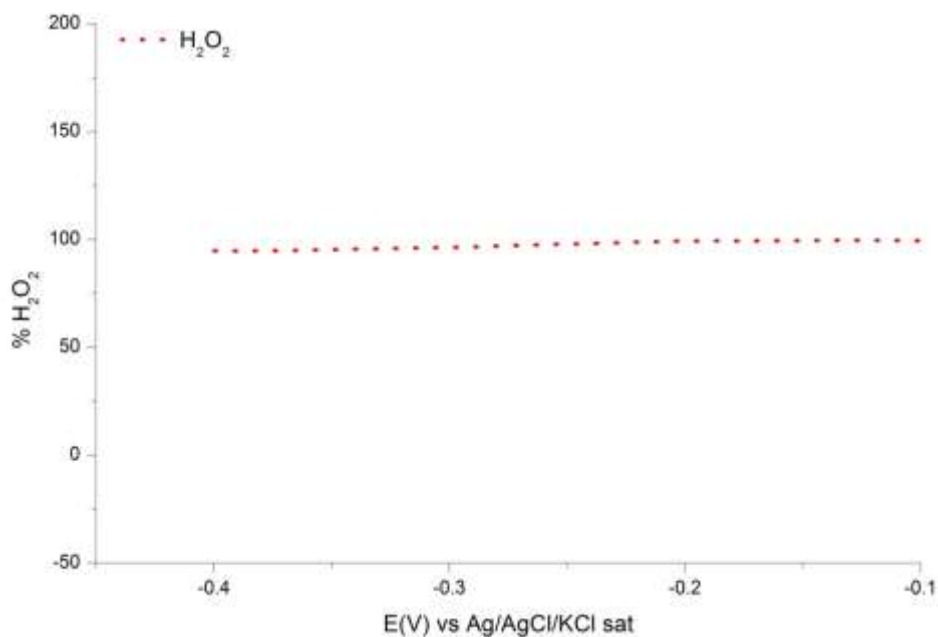


Figura 3.40 %H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>



Come ultimo passo si esegue una scansione a 1600rpm con passo di scansionamento di 5mV/s per calcolare il potenziale di onset, facendo sia un fit verticale sia orizzontale sul voltammogramma (Fig. 3.41).

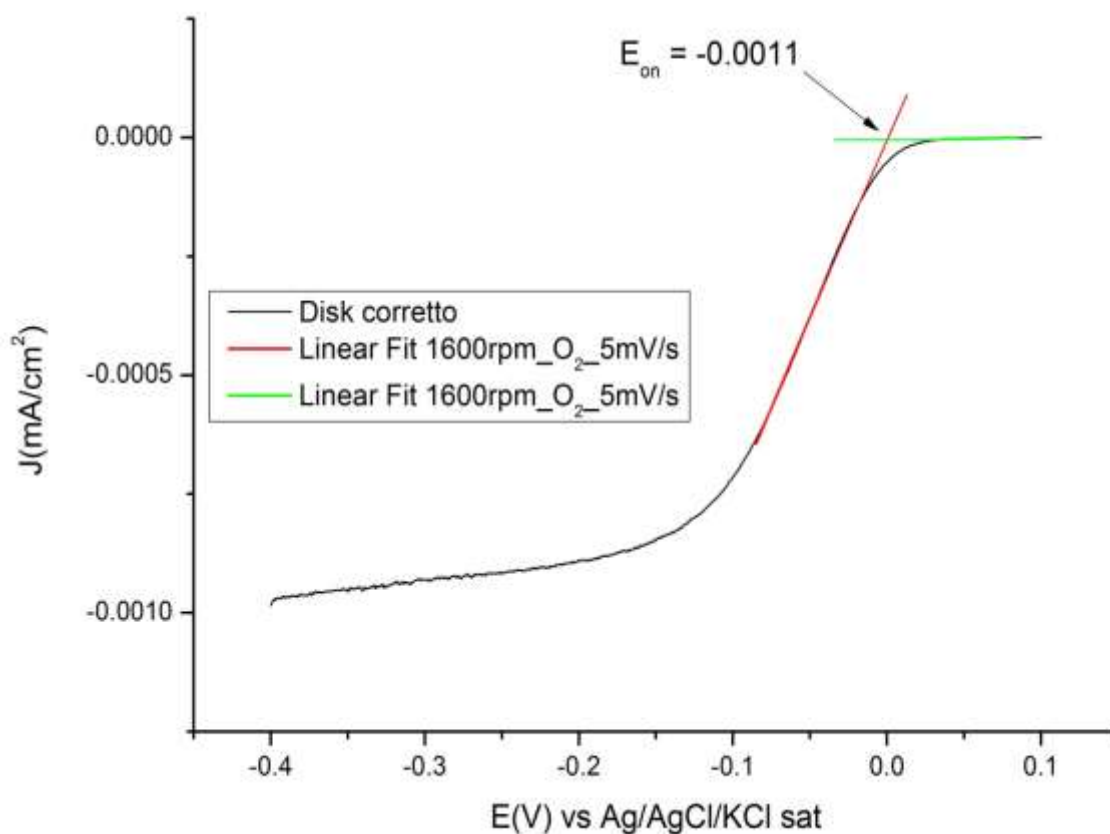


Figura 3.41 Voltammogramma RRDE condotto a 1600rpm a una velocità di scansione di 5mV/s

Infine si riportano i valori sensibili in tabella 3.8.

<i>campione</i>	<i>n K.Levich</i>	<i>n %H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></i>	<i>%H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></i>	<i>E<sub>on</sub></i>
<b>600°C</b>	2.88	3.98	0.83	-0.0011 V

Tab 3.8 Tabella riassuntiva

### 3.3.8 FeCoPc 700°C

Come al solito si fa una prima scansione stazionaria in primis saturando con N<sub>2</sub>, quindi portando a saturazione il KOH con O<sub>2</sub> e successivamente si abbinano le due curve (Fig. 3.42).

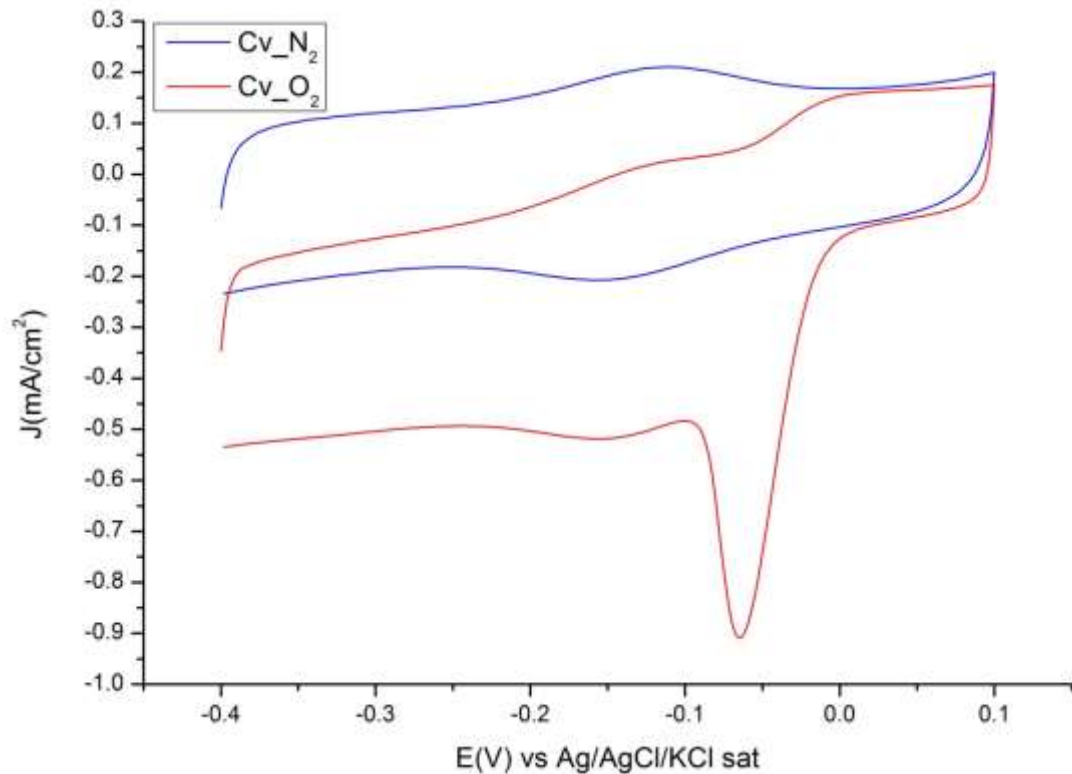
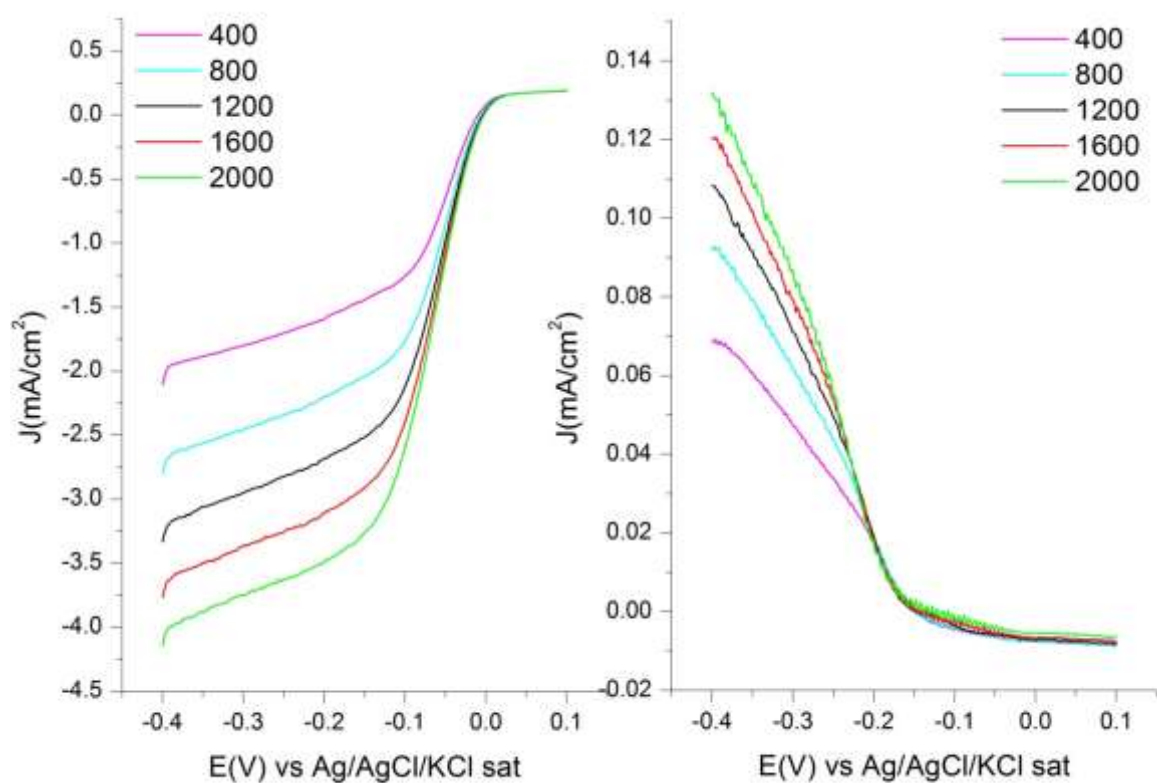


Figura 3.42 Voltammetria stazionaria in saturazione di N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>

In questo grafico si può notare un contributo capacitivo minore rispetto al campione pirolizzato a 600°C con il picco relativo alla riduzione dell'Ossigeno molto più accentuato e scapito dei due picchi con molta probabilità relativi al Ferro: forse dovuto alla presenza del Cobalto che “inibisce” la scarica del Fe.

Si procede con la scansione RRDE solo in saturazione di O<sub>2</sub> facendo un grafico relativo al disco e all'anello separatamente (Fig. 3.43).



*Figura 3.43 Voltammogramma RRDE relativo al disco (sinistra) e all'anello (destra)*

Da una prima analisi si evince che i valori di corrente registrata al disco per questo campione cadano tutti in un range molto più “stretto” rispetto al primo campione di *FeCo* analizzato: infatti il primo catalizzatore ha un range che va da -2.5V, relativo alla corrente registrata a 400rpm, a -5.75V, mentre questo campione ha un range che va da circa -2.75V a circa -4.75V.

A questo punto si è in grado di calcolarsi la curva relativa all'equazione di K.Levich (Fig. 3.44) prendendo, come fatto fino a questo momento, i valori inversi di corrente della riga n°29 del foglio excel usato per la trattazione dei dati sperimentali e quelli relativi a  $\sqrt{f}$  (Fig. 3.44). Infine si calcola la percentuale di acqua ossigenata (Fig. 3.45).

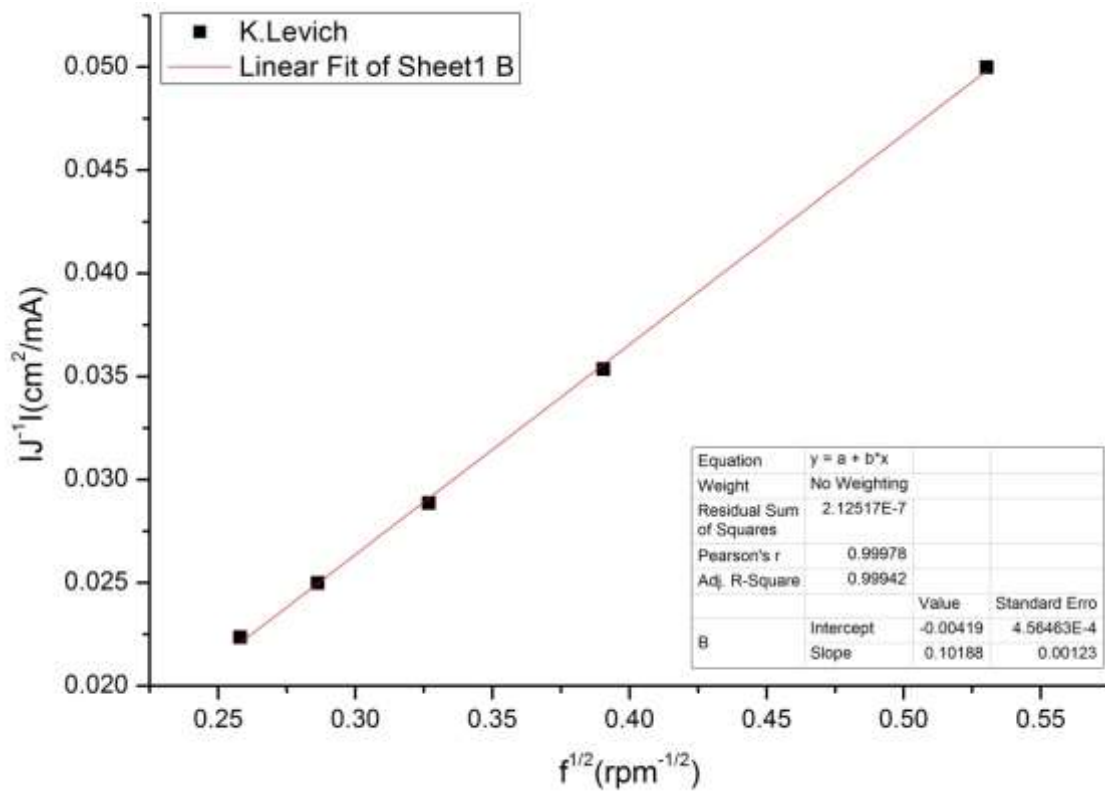


Figura 3.44 Plot K.Levich

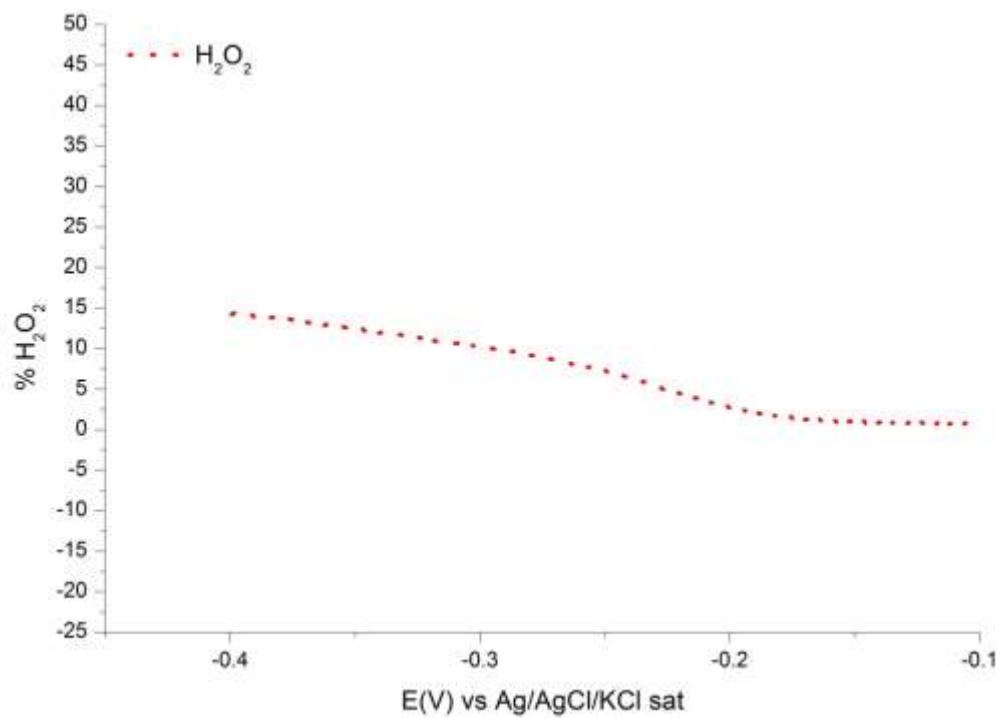


Figura 3.45 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Infine si ricava il potenziale onset facendo una scansione a 1600rpm e velocità di 5mV/s (Fig. 3.46).

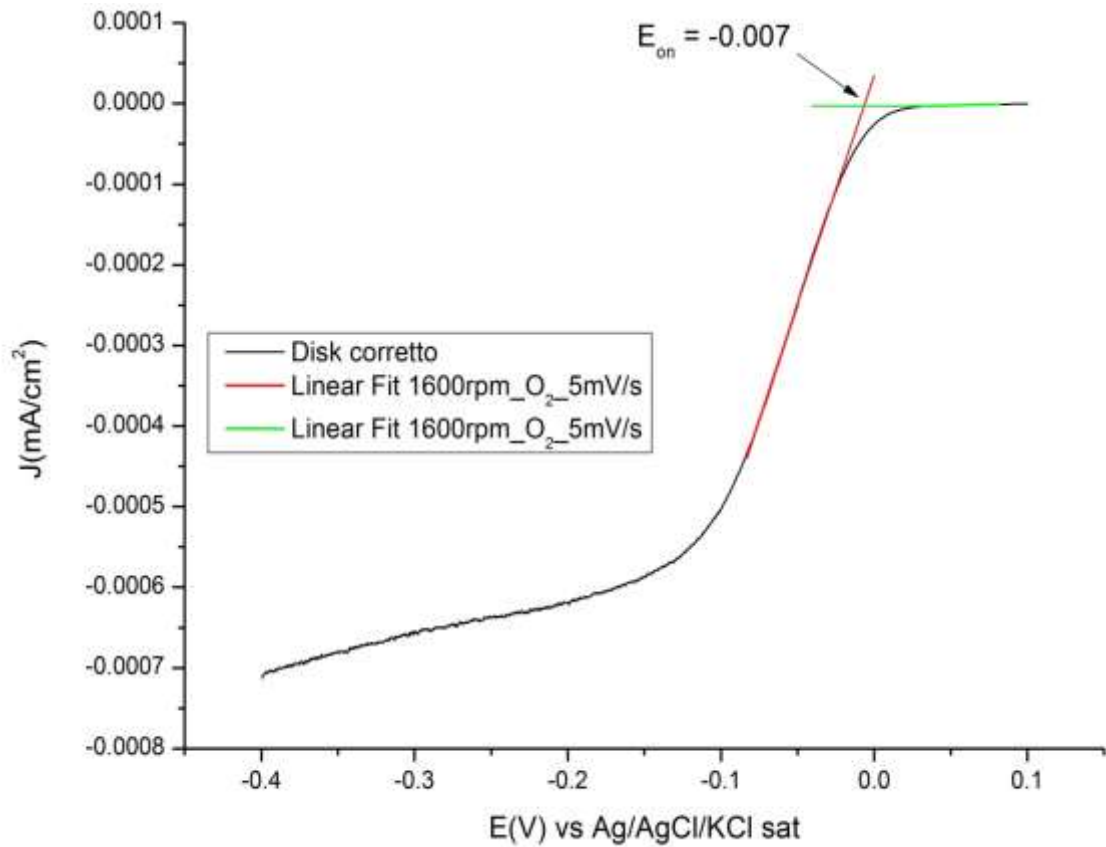


Figura 3.46 Voltammogramma condotto a 1600rpm e velocità di scansione di 5mV/s

Per concludere questa analisi si riportano i dati sensibili in tabella.

<i>campione</i>	<i>n K.Levich</i>	<i>n %H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></i>	<i>%H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></i>	<i>E<sub>on</sub></i>
<b>700°C</b>	2.88	3.75	12.35	-0.007 V

Tab 3.9 Tabella riassuntiva

### 3.3.9 FeCoPc 800°C

Si procede con una prima scansione stazionaria in saturazione di Azoto e successivamente di Ossigeno per l'attivazione dell'anello e del disco. In entrambe le misurazioni si lascerà la soluzione della cella elettrochimica a riflusso con i corrispettivi gas per circa 15 minuti. Le curve relative al disco in saturazione di  $N_2$  e  $O_2$  sono mostrate in figura 3.47.

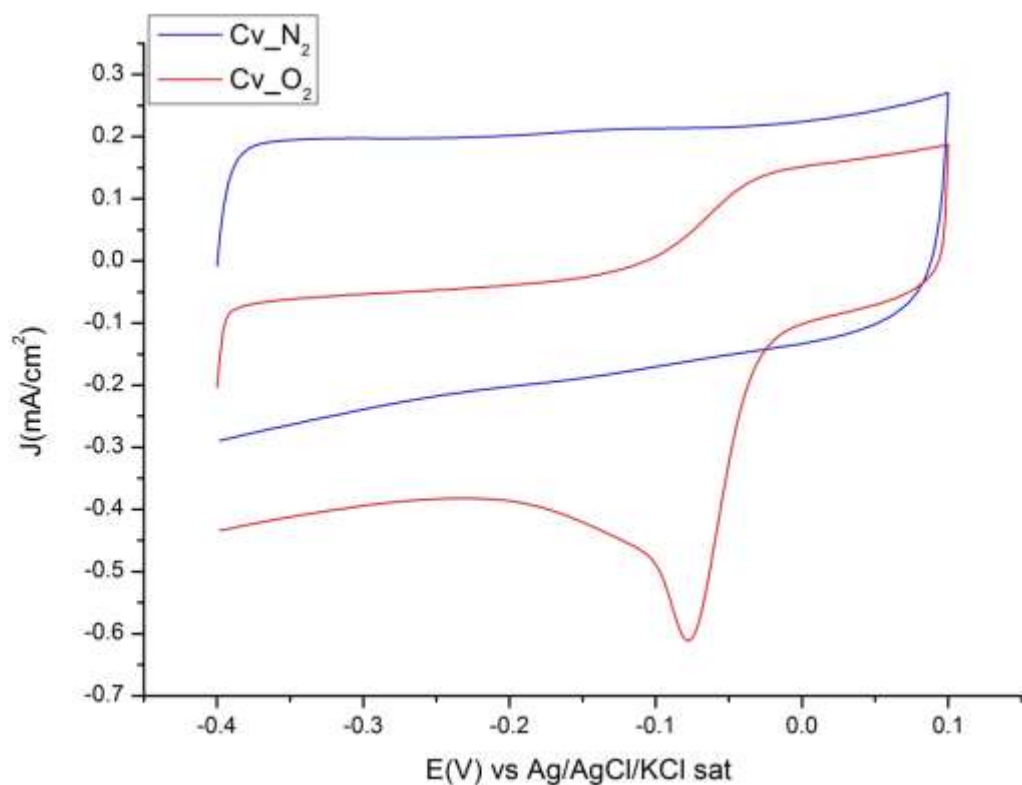
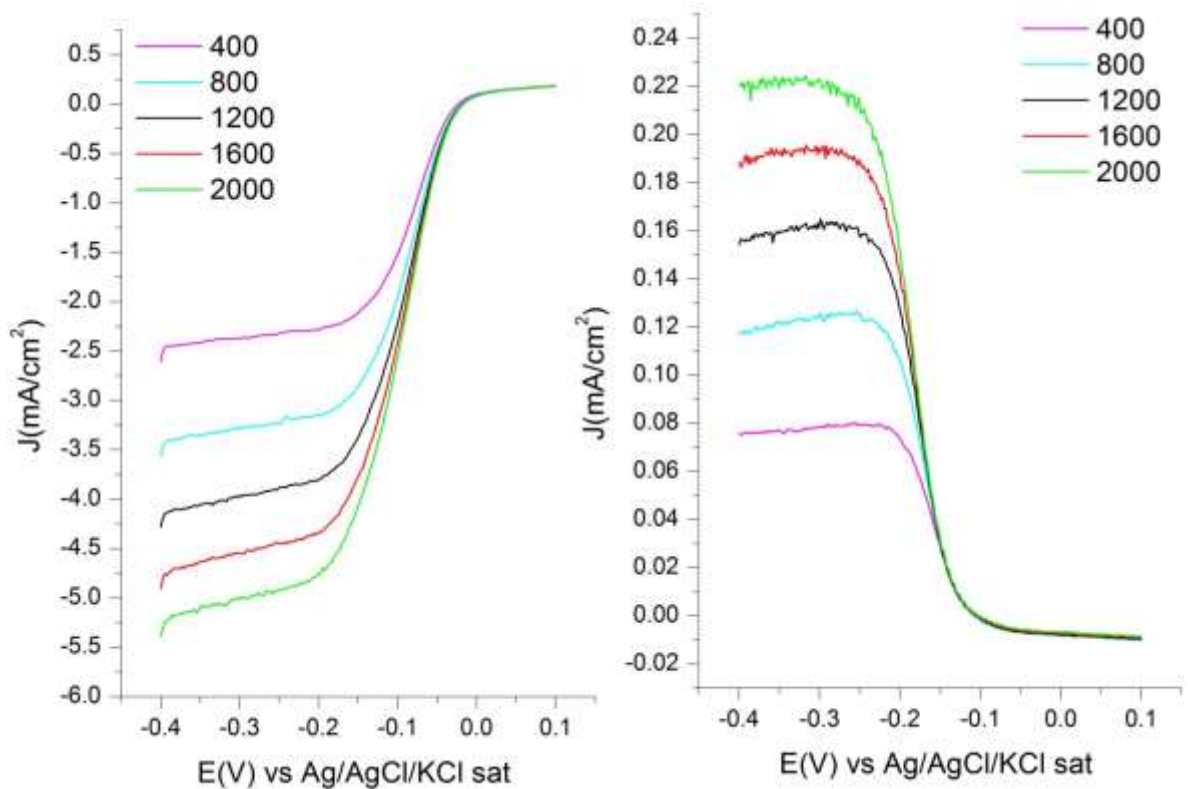


Figura 3.47 Voltammetria ciclica stazionaria in saturazione di  $O_2$  e di  $N_2$

Dal grafico si può notare un contributo capacitivo alla corrente significativo, anche se la curva relativa alla saturazione in  $O_2$  (rossa) presenta un buon andamento poiché sono ben visibili i due picchi relativi all'ossidazione del Fe e della riduzione dell'Ossigeno. Per quanto riguarda invece la curva relativa alla saturazione in  $N_2$

l'andamento è molto "lineare" e non si riesce a distinguere bene nessun picco. L'analisi del campione procede con la scansione RRDE in saturazione di Ossigeno a diverse velocità di rotazione dell'elettrodo (Fig.3.48).



*Figura 3.48 Voltammogramma RRDE del campione di FeCoPc a 800°C relativo al disco e all'anello dell'elettrodo di lavoro*

Si può notare che le correnti registrate per il disco ad alte velocità di rotazione presentano dei valori più negativi rispetto ai precedenti campioni (arrivando a valori di -5.25V per 2000 rpm).

Successivamente ci si calcolava la curva relativa all'equazione di K.Levich e poi la %H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Fig.3.49 e 3.50).

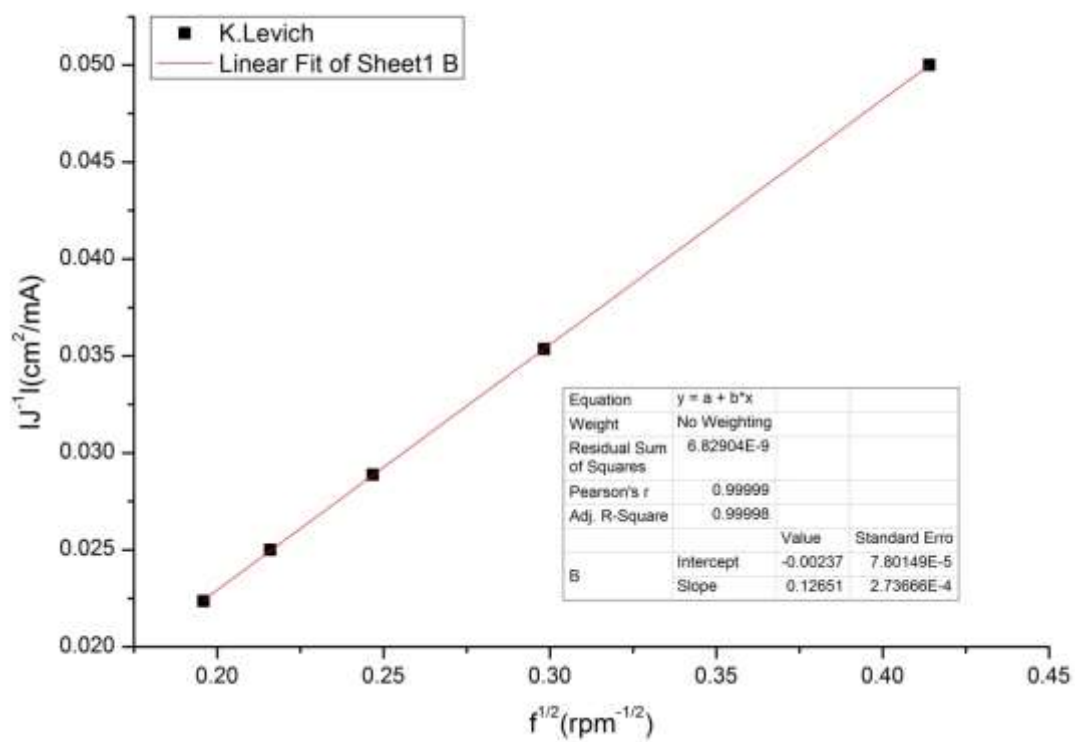


Figura 3.49 Plot K. Levich

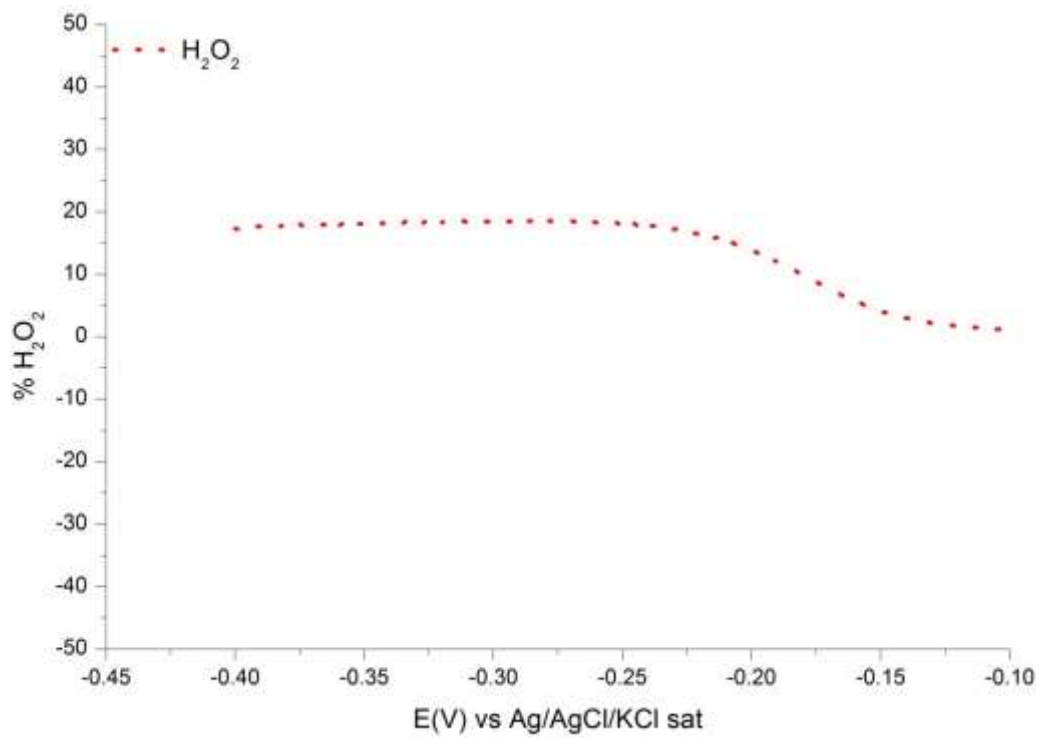


Figura 3.50 %H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>



Infine si calcola il potenziale di onset facendo una scansione a velocità di 1600 rpm e con passo di scansionamento di 5mV/s (Fig. 3.51) e con una tabella si riassumono i dati sensibili (Tab. 3.10).

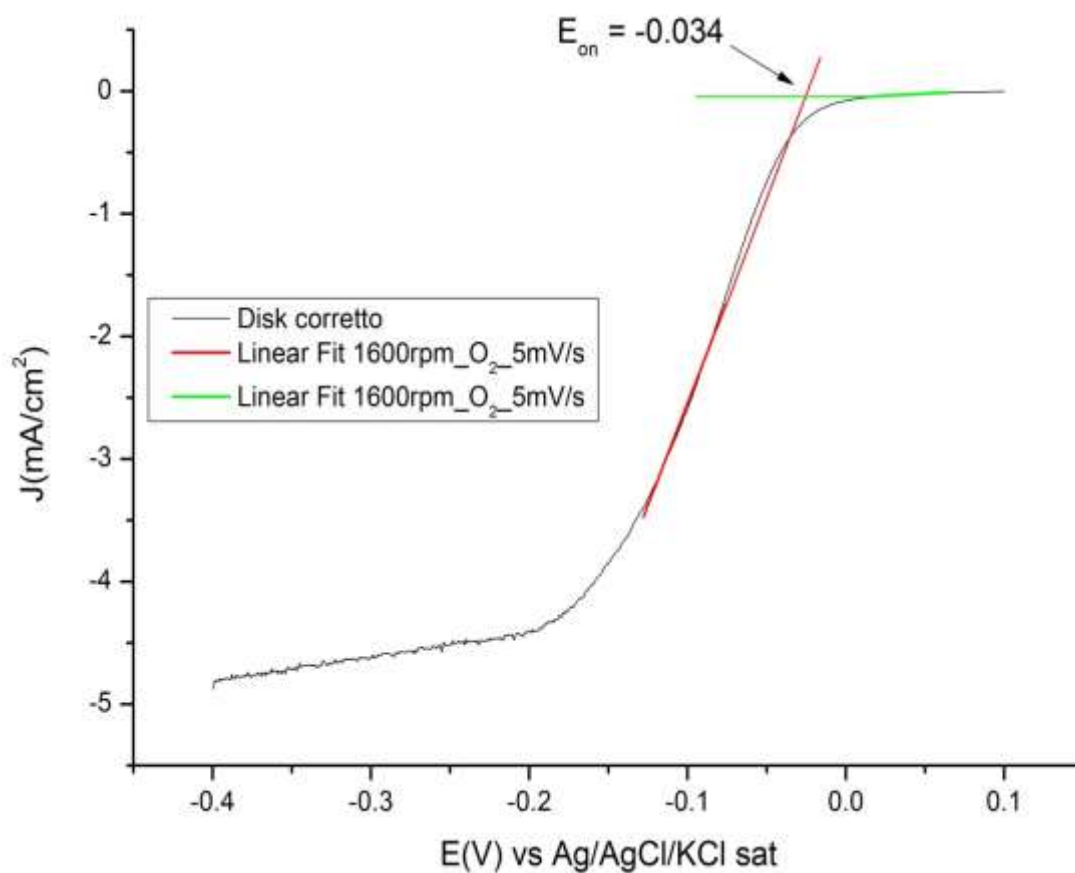


Figura 3.51 Voltammogramma condotto a 1600rpm e velocità di scansione di 5mV/s

<i>campione</i>	<i>n K.Levich</i>	<i>n %H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></i>	<i>%H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></i>	<i>E<sub>on</sub></i>
<b>800°C</b>	3.58	3.63	18.20	-0.007 V

Tab 3.10 Tabella riassuntiva

# Capitolo 4

## Conclusioni

La reazione di riduzione dell'ossigeno (ORR) è una delle reazioni elettrocatalitiche più studiate sia per le sue applicazioni nel campo energetico che industriale. L'ostacolo reale per la commercializzazione su grande scala di dispositivi di accumulo e produzione di energia, risiede oggi nella grossa richiesta energetica necessaria per far avvenire la reazione di riduzione dell'ossigeno. Per questo motivo l'impiego e lo studio di elettrocatalizzatori per l' ORR è uno degli “hot topic” bibliografici sia nei settori chimico-fisici che nei settori applicativi dei materiali. Sebbene sia molto difficile far luce sul reale meccanismo di reazione che porta una molecola di ossigeno a ridursi ad acqua, diversi modelli sono stati proposti in letteratura [13].

I fattori che maggiormente influenzano il meccanismo e il bilancio dei prodotti di reazione sono i seguenti:

- Natura della superficie / catalizzatore
- Condizioni di pH nell'ambiente di lavoro (alcalino o acido)

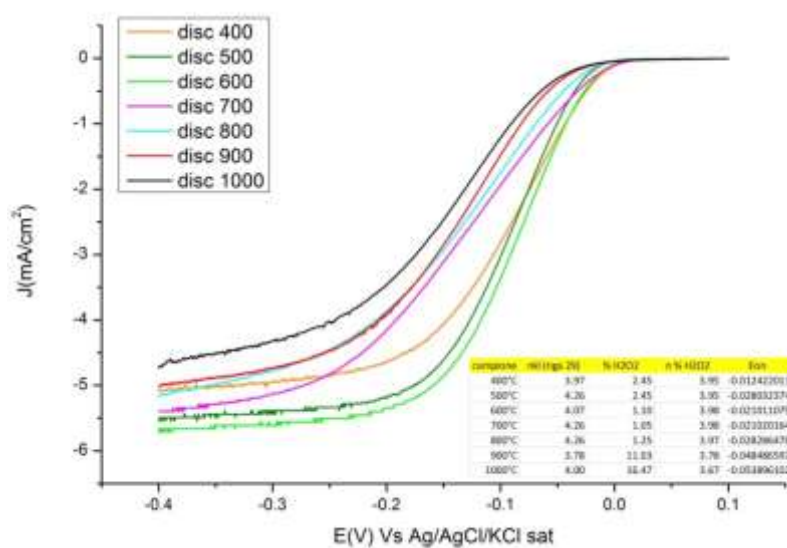
La necessità di determinare in maniera semplice e precisa il tipo e il numero di cammini di reazione possibili su catalizzatori chimicamente complessi, richiede inevitabilmente la messa a punto di un metodo di studio rigoroso, che riesca a trasformare dati sperimentalmente accessibili in possibili chiavi di lettura della complessa chimica fisica del processo di riduzione di O<sub>2</sub>.

In particolare sono stati presentati i dati catalitici alle prestazioni di catalizzatori a base di FePc e FeCoPc forniti dal gruppo di ricerca del Dott. Francesco Vizza e Hamish Miller (ICCOM-CNR). Tali campioni, sintetizzati con una procedura pirolitica già precedentemente esposta in questo elaborato, sono stati pretrattati fisicamente attraverso la formazione di un ink a base di Etanolo e resina a scambio ionico Tokuyama, depositi su elettrodo di glassy carbon ed analizzati tramite tecniche voltammetriche idrodinamiche RDE ed RRDE.

Riportiamo in un unico grafico le curve relative al potenziale di onset per i campioni di FePc (Fig.4.1) ed i grafici delle curve di K.Levich (Fig. 4.2) ottenute tramite RDE. Si può notare come tutti i campioni prediligano un processo di riduzione a 4 elettroni. Abbiamo riscontro di questo particolare meccanismo anche dal basso valore della percentuale di acqua ossigenata registrata tramite RRDE. Quindi, potendo fare una prima valutazione della qualità dei catalizzatori di FePc tenendo in considerazione:

- La quantità di  $H_2O_2$  prodotta da ogni campione;
- Il numero di elettroni scambiati (circa 4 per tutti i campioni);

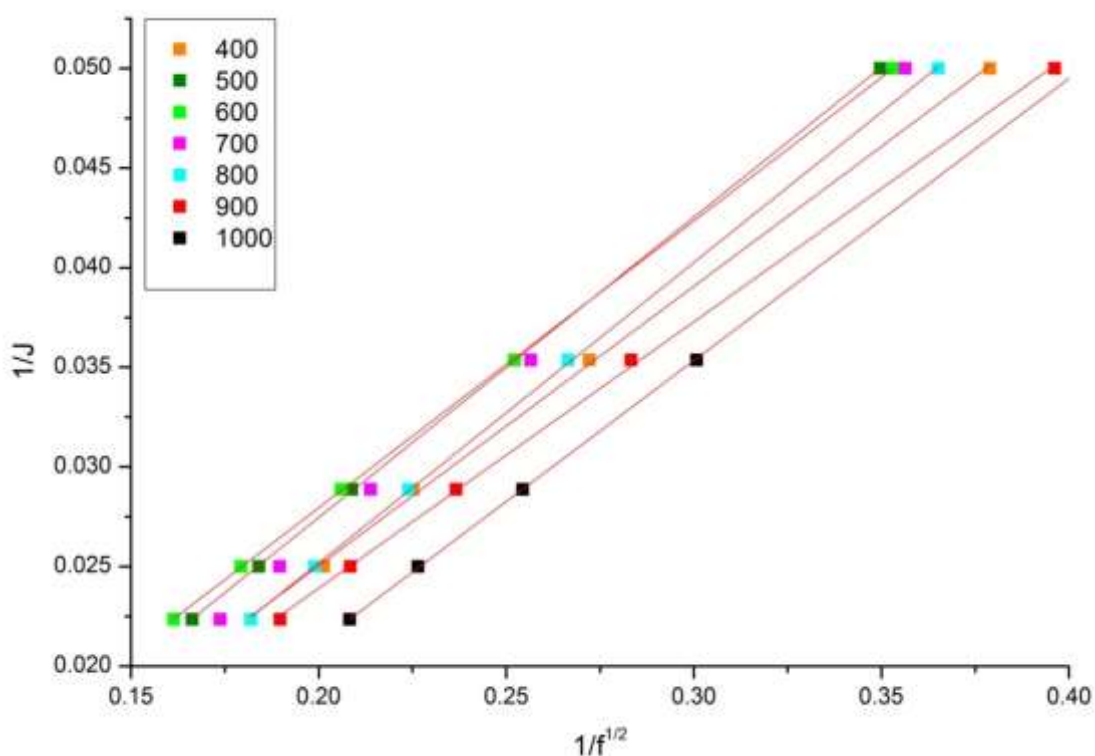
possiamo affermare che solo i campioni pirolizzati a 900 e 1000°C abbiano un basso potere catalitico e quindi non siano interessanti da un punto di vista dello sviluppo industriale.



**Figura 4.1** Report voltammogrammi registrati per tutti i campioni a 1600rpm e velocità di scansione di 5mV/s

Infatti come si può notare dalla tabella proposta in figura 4.1 la %H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> calcolata per i campioni a 900 e 1000°C è 10 volte tanto rispetto a quella per gli altri campioni. D'altro canto il campione pirolizzato a 500°C, alla luce delle prove eseguite, dimostra di possedere le migliori qualità in quanto:

1. La percentuale di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> è bassa (2.45%);
2. Il numero di elettroni medio è alto (4.26)
3. Riscontriamo una buona linearità relativamente al plot di K.Levich (Fig.4.2)

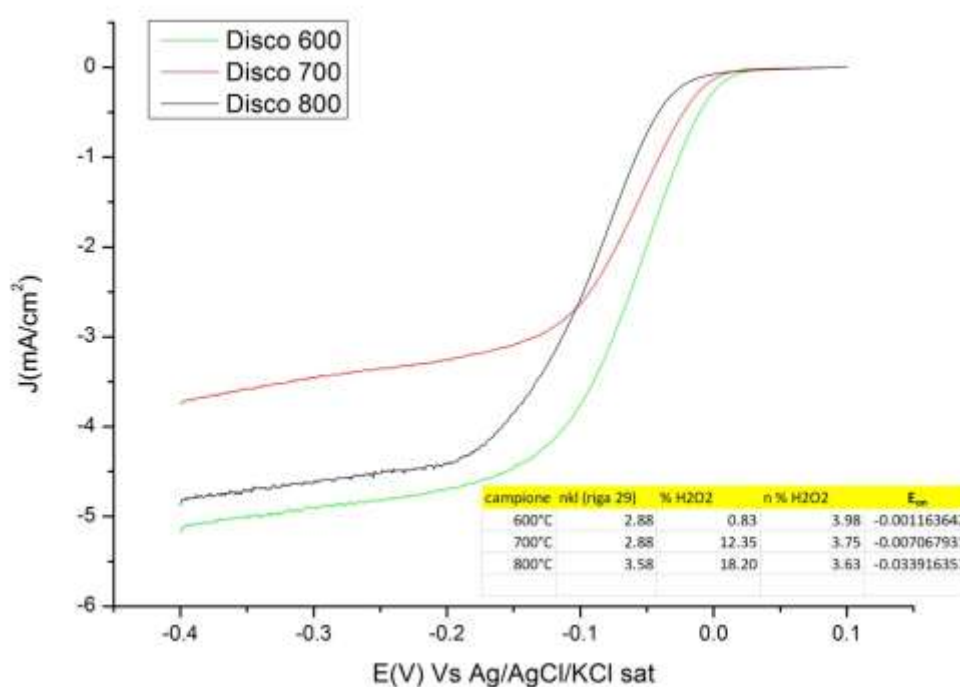


*Figura 4. 2 Plot K.Levich per tutti i campioni di FePc*

Abbiamo talvolta riscontrato valori di  $n$  (numero medio di elettroni) maggiori di 4; dobbiamo però ricordarci che i valori ottenuti tramite la K.Levich sono spesso da considerarsi indicativi del percorso di reazione preferenziale (a 2 elettroni, con sviluppo di  $H_2O_2$  o a 4 elettroni, con sviluppo di  $H_2O$ ).

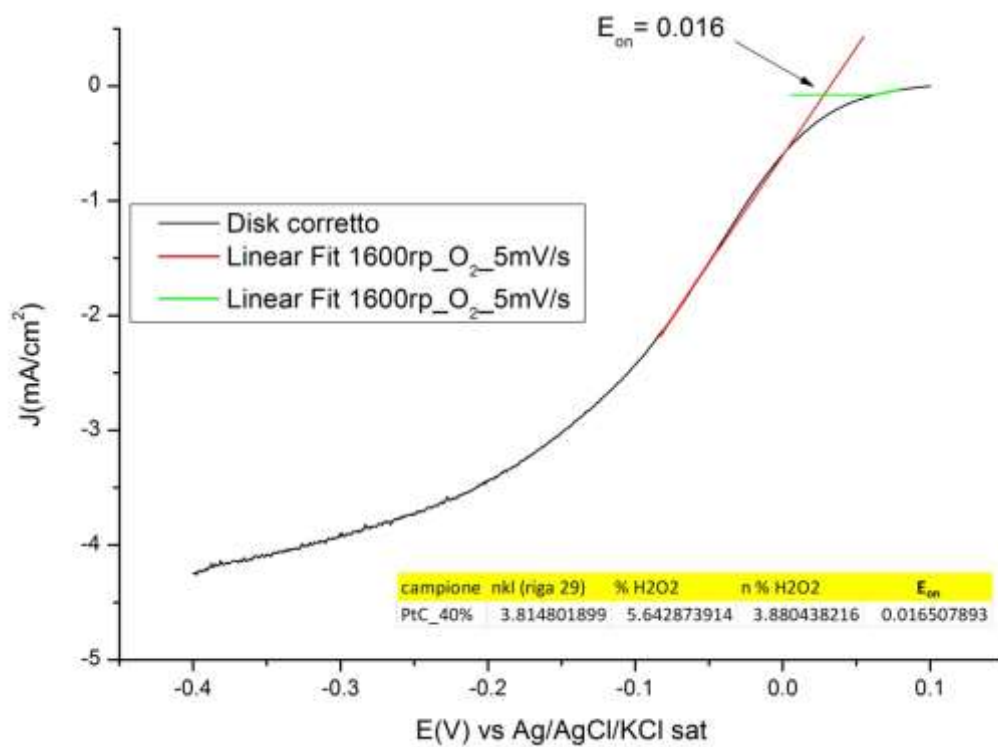
Lo stesso procedimento analitico è stato eseguito su i campioni di FeCoPc. Dal grafico di onset (Fig.4.3), dal numero medio di elettroni e dalla  $\%H_2O_2$  relativi a tutti e tre i campioni, abbiamo notato come la funzione catalitica sia peggiore per questi campioni rispetto a quelli di sole FePc. Nel caso del campione di FeCoPc\_600°C il processo favorito è quello a 2 elettroni anche se la quantità di acqua ossigenata prodotta è bassa. Questo probabilmente è dovuto al verificarsi di reazioni parassite

all'elettrodo di lavoro o ad una non corretta formulazione dell'ink per questo campione. Nel caso del campione di FeCoPc\_700°C la via favorita è a 2 elettroni mentre per il FeCoPc\_800°C ritorna ad essere preferenziale il processo a 4 e<sup>-</sup>. In entrambi questi campioni la percentuale di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> riscontrata non è molto elevata, probabilmente per il verificarsi di reazioni indesiderate che competono con il processo in analisi.



**Figura 4. 3 Report voltammogrammi registrati per tutti i campioni a 1600rpm e velocità di scansione di 5mV/s**

In conclusione, possiamo affermare che i catalizzatori di FePc da 400 a 800°C abbiano delle buone proprietà catalitiche, e sicuramente migliori dei campioni di FeCoPc. Per poter fare tale affermazione abbiamo comparato i dati ottenuti con quelli relativi ad un campione di PtC con platino al 40% (Fig.4.4).



*Figura 4. 4 voltammogramma registrato per un campione di Pt al 40% a 1600rpm e velocità di scansione di 5mV/s*

Come si evince dalla precedente immagine, i campioni di FePc non si discostano dal campione di Pt al 40% se non per il differente valore di potenziale di onset.

Di seguito si riportano tutti i valori dei campioni analizzati (Tab.4.1).

<b>campione</b>	<b>nkl (riga 29)</b>	<b>% H2O2</b>	<b>n % H2O2</b>	<b>Eon</b>
FePc_400°C	3.97	2.45	3.95	-0.012V
FePc_500°C	4.26	2.45	3.95	-0.028V
FePc_600°C	4.07	1.10	3.98	-0.021V
FePc_700°C	4.26	1.05	3.98	-0.021V
FePc_800°C	4.26	1.25	3.97	-0.028V
FePc_900°C	3.78	11.03	3.78	-0.048V
FePc_1000°C	4.00	16.47	3.67	-0.053V
FeCoPc_600°C	2.88	0.83	3.98	-0.0011V
FeCoPc_700°C	2.88	12.35	3.75	-0.0070V
FeCoPc_800°C	3.58	18.20	3.63	-0.034V
PtC_40%	3.81	5.64	3.88	0.016V

*Tab 4. 1 Tabella riassuntiva di tutti i campioni presi in analisi*



# Bibliografia

- [1] A. Wieckowski, J.S.Spendelow. Phys. Chem. Phys 2007, 9, 2654
- [2] R.C.T. Slade, J.R. Varcoe. Electrochem. Comm. 2006, 8, 839
- [3] C. Coutenceau, J.M. Legger, L. Demarconnay, S. Brimaud. J. Electroanal. Chem. 2007, 601, 69
- [4] A.J. Bard, J.L. Fernandez, D.A. Walsh. J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 537-365
- [5] Balbuena P.B Wang Y. J. Phys. Chem. B. 2005, 109, 18902-18906
- [6] Edson A. Ticianelli F.H.B Lima, J. F. R. de Castro. Journal of Power Sources 2006, 161, 806-812
- [7] C. Lamy J. M L\_eger C. Coutenceau, L. Demarconnay. J. Power Sources 2006, 156, 14
- [8] K.Jittner A. Zwetanova. J. Electronanal. Chem. 1981, 119, 149-164
- [9] Israel E. Wachs and Robert J. Madix. Surf. Sci. 1978, 76, 531-558
- [10] P.N. Ross, B.B. Blizanac, N.M.Makovic. J.Phys. Chem. B. 2006, 110, 4735-4741
- [11] N.M. Ross Markovic, P.N. Surf. Sci. Rep. 2002, 45, 117-230
- [12] M. Gallagher, M. Arenz, P.N. Ross, Markovic, B.B. Blizanac, N.M. Lucas, J. Phys. Chem. 2003, 108, 625-634

- [13] C. Song, J. Zhang. PEM fuel cells electrocatalysts and catalysts layers, Fundamentals and Applications
- [14] M. Zhang, Y. Yan, K.Gong, L.Mao, Z.Cuo, Y.Chen. Langmuir 2004, 20, 8781-5
- [15] S.Maldonado, K.J. Stevenson. J.Phys Chem B. 2005, 109, 10, 4707-16
- [16] G. Tuci, C. Zafferoni, S. Caporali, P. D'Ambrosio, M. Cappatelli, A. Rossin, T. Tsoufis, M.Innocenti, G.Giambastani. ACS Catal. 2013, 3, 2108-2111
- [17] H. A. Miller, M. Bevilacqua, J. Filippi, A. Lavacchi, A. Marchionni, M. Marelli, S. Moneti, W. Oberhauser, E. Vesselli, de M. Innocenti and F. Vizza, J.Matter Chem. 2013, 1, 13337
- [18] Justus Masa, Wei Xia, Martin Muhler, and Wolfgang Schuhmann, 2015, 54, 2-21
- [19] Valentina Bambagioni, Claudio Bianchini, Jonathan Filippi, Alessandro Lavacchia, Werner Oberhauser, Andrea Marchionni, Simonetta Moneti, Francesco Vizza, Rinaldo Psaro, Vladimiro Dal Santo, Alessandro Gallo, Sandro Recchia, Laura Sordelli, Journal of Power Sources 2010, 196, 2519–2529