



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
FIRENZE

Tecniche di identical location elettrochimica in microscopia elettronica

Relatore: Massimo Innocenti (m.innocenti@unifi.it)
Correlatore: Alessandro Lavacchi (alessandro.lavacchi@iccom.cnr.it)
Candidato: Kevin Zucchi (kevin.zucchi@stud.unifi.it)

Abstract:

Nel corso di questo studio si è dimostrata la possibilità di impiegare le tecniche di identical location in microscopia elettronica in trasmissione (IL-TEM) nella caratterizzazione di catalizzatori di palladio per l'impiego in celle a combustibile ad alcool diretto. Questo metodo di analisi consiste nell'osservazione al microscopio elettronico in trasmissione (TEM) di punti specifici di un campione, deposto su retini in Cu o Au di circa 3 mm di diametro, prima e dopo l'applicazione di uno stress elettrochimico, per derivare informazioni circa le variazioni morfologiche, strutturali e di composizione indotte dai trattamenti.

Per raggiungere questo risultato si è sviluppato un set up sperimentale originale che consiste in una cella elettrochimica appositamente strutturata per alloggiare i retini, i quali necessitano di estrema accuratezza nella manipolazione al fine di evitare interferenze e danneggiamenti. Lo sviluppo del set-up ha occupato tutta la prima parte dello studio, unitamente all'identificazione delle condizioni ottimali di trattamento del provino e di osservazione al microscopio elettronico.

I test condotti hanno riguardato l'osservazione di campioni di nanoparticelle di Pd supportate da carbon black prima e dopo le ossidazioni potenziostatiche che simulano gli stress elettrochimici che si verificano nelle celle a combustibile.

I dati ottenuti hanno evidenziato una degradazione molto accentuata delle nanoparticelle, riconducibile ai meccanismi ipotizzati in letteratura quali migrazione, distacco dal supporto, ossidazione e Ostwald ripening.

Si è quindi provveduto a sviluppare un sistema modello, privo di carbon black come supporto, costituito da film ultrasottili di Pd depositi mediante Physical Vapour Deposition (PVD). Questi campioni hanno permesso di realizzare l'analisi in diffrazione dei catalizzatori, evidenziando dati fondamentali riguardo all'ossidazione del metallo e la presenza di interferenze dovute alla difficoltà di rimozione dei sali dai retini dopo la deposizione. I pattern di diffrazione, anche dopo i trattamenti elettrochimici, anche a potenziali superiori ad 1 V RHE continuano a mostrare gli anelli tipici dei metalli fcc, indice del fatto che l'ossidazione del metallo non è completa. Non ci sono invece evidenze significative della formazione di palladio ossido. Tale aspetto non significa che il metallo non si ossidi, ma piuttosto che i suoi prodotti di ossidazione sono amorfi o, alternativamente, come previsto dai diagrammi, che l'ossidazione del palladio conduca ad una dissoluzione almeno parziale del metallo.