



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
FIRENZE

**Scuola di
Scienze Matematiche
Fisiche e Naturali**

Corso di Laurea in Chimica
Curriculum Scienze Chimiche

Tecniche di identical location elettrochimica in microscopia elettronica

Electrochemical identical location techniques in electron microscopy

Relatore

Massimo Innocenti

Correlatore

Alessandro Lavacchi

Candidato

Kevin Zucchi

Indice

1	Introduzione.....	4
2	Materiali e metodi.....	8
2.1	Celle a combustibile.....	8
2.2	Catalisi.....	10
2.3	Microscopia elettronica in trasmissione.....	12
2.3.1	Struttura.....	13
2.3.2	Informazioni ottenibili.....	15
2.3.3	Identical Location.....	16
2.3.4	Tecniche elettrochimiche di rilevanza nello studio dei catalizzatori per celle a combustibile.....	17
2.3.5	Voltammetria ciclica.....	17
2.3.6	Ossidazione potenziostatica.....	18
2.4	Physical vapour deposition.....	19
3	Parte sperimentale.....	20
3.1	Materiali.....	20
3.2	Caso studio di retini per TEM sottoposti a test elettrochimici.....	21
3.3	Caso studio di catalizzatori di Pd nanostrutturati supportati da carbon black.....	23
3.3.1	Dati.....	24
3.3.2	Risultati.....	32
3.4	Caso studio di catalizzatori di Pd depositati mediante PVD.....	34
3.4.1	Dati.....	34
3.4.2	Risultati.....	45

3.4.3	Analisi EDX.....	47
4	Conclusioni.....	53
5	Bibliografia.....	53

1 Introduzione

Uno degli obiettivi principali della ricerca scientifica negli ultimi anni è la ricerca di fonti di energia alternative all'uso di combustibili fossili, visto il loro probabile esaurimento nel corso dei prossimi decenni e il loro impatto sull'ambiente sempre più dannoso. Il problema energetico è legato alla necessità di trovare un metodo che sfrutti fonti pulite e rinnovabili per la produzione e conversione dell'energia elettrica che sia abbastanza efficiente da soddisfarne il fabbisogno e i cui costi ne permettano un'applicazione diffusa.

Sebbene abbiano avuto un progresso lento, le celle a combustibile (*fuel cells*, o FC) oggi rappresentano una delle tecnologie più promettenti in questo senso e perciò sono state negli ultimi anni oggetto di diversi studi per massimizzarne le prestazioni. La loro invenzione, ad opera di sir William Grove, risale al 1839, anche se all'epoca non ricevettero particolare attenzione né dalla comunità scientifica né dall'industria. Le potenzialità di questa tecnologia emersero solo molto più tardi, nella seconda metà del XX secolo, quando il lavoro di F.T. Bacon su una cella alimentata a idrogeno venne adottato dall'allora recentemente fondata NASA come base di partenza per la conversione di energia nelle prime missioni spaziali: uno dei pregi delle celle a combustibile è infatti un valore di energia fornita per unità di peso maggiore che nelle batterie, nonché la possibilità per l'equipaggio di utilizzare l'acqua generata come prodotto secondario ^[1]. Da allora, nell'ottica della riduzione dell'impatto ambientale e della dipendenza da combustibili fossili le FC hanno attirato un interesse crescente grazie alla loro versatilità e alla possibilità del loro utilizzo, ad esempio, per la produzione di veicoli elettrici e in molte applicazioni portatili.

Anche se storicamente le prime celle a combustibile erano alimentate a idrogeno e quindi questa tipologia di FC risulta ad oggi quella più studiata e perfezionata, questo combustibile presenta alcuni svantaggi quali alti costi di produzione e problemi di gestione

legati a trasporto, immagazzinamento e manipolazione, nonché la necessità della rimozione degli ossidi di carbonio presenti nel gas di reforming (il metodo principale di produzione dell'idrogeno) per evitare l'avvelenamento degli elettrodi e dei catalizzatori. Per questo motivo negli ultimi decenni sono state sviluppate diverse tipologie di celle alimentate da altri combustibili (celle ad acido fosforico, ad ossido solido, a carbonati fusi, alcaline). Una valida alternativa sembra essere rappresentata dall'utilizzo di alcol, in particolare l'etanolo, essendo questo un composto ricco in idrogeno, con alta densità energetica e di facile accesso [2]. Anche il metanolo è stato largamente testato per questo tipo di celle, ma la sua tossicità ne limita le applicazioni pratiche; l'etanolo ha inoltre una maggiore disponibilità data da una catena di produzione e distribuzione già sviluppata, e un minore impatto ambientale grazie alla possibilità di essere prodotto da biomasse, la cui coltivazione riassorbirebbe l'anidride carbonica emessa dalla combustione [3]. Le celle a etanolo diretto che utilizzano membrane a scambio anionico (AEM-DEFCs, *Anion Exchange Membrane – Direct Ethanol Fuel Cells*) possono avere maggiori opportunità di commercializzazione rispetto a quelle con PEM (*proton exchange membrane*, membrana a scambio protonico) poiché l'ambiente alcalino aumenta contemporaneamente sia la cinetica della reazione di riduzione dell'ossigeno che quella di ossidazione dell'etanolo, e permette quindi l'utilizzo di metalli meno nobili del platino (il quale rappresenta finora il catalizzatore più utilizzato e studiato) riducendo quindi considerevolmente il costo delle celle^[2-5].

Uno degli aspetti fondamentali da indagare per migliorare i costi e la longevità delle celle a combustibile, e permetterne quindi utilizzo e commercializzazione su ampia scala, è infatti il tipo di catalizzatore utilizzato. Il platino, nonostante l'alta efficienza catalitica, è costoso, ha una disponibilità limitata ed è facilmente avvelenato dagli ossidi di carbonio generati come intermedi e prodotti di scarto dalle reazioni di ossidazione.

Tra le alternative proposte, il palladio presenta caratteristiche molto simili al platino ma un costo minore, è più abbondante in natura ed ha mostrato un'attività catalitica migliore

in ambiente alcalino per l'ossidazione degli alcol. Per questi motivi è oggetto di diversi studi come possibile sostituto, sia puro che legato ad altri metalli non nobili [3,6,7].

La reazione catalizzata dal Pd nel comparto anodico è l'ossidazione dell'etanolo (ethanol oxidation reaction, EOR). In ambiente alcalino questa procede attraverso diversi passaggi elementari ed ha un andamento piuttosto complesso, che può arrivare a seconda del meccanismo attivato all'ossidazione completa o incompleta del combustibile [8]. È quindi necessario che l'efficienza del catalizzatore sia la più alta possibile per evitare che la reazione non vada a termine e affinché la resa energetica sia massima.

Poiché la reazione di ossidazione avviene sulla superficie del catalizzatore, questa è un parametro determinante da analizzare per massimizzarne il funzionamento. L'utilizzo di un supporto conduttivo come le polveri di carbonio ad alta superficie [6,9] e del metallo sotto forma di nanoparticelle è perciò il metodo che permette di avere la massima efficienza nella catalisi. Tuttavia le nanoparticelle durante l'utilizzo possono subire degradazioni e avvelenamenti di vario tipo, così come il supporto. Per migliorarne le prestazioni è utile poter verificare l'entità e il tipo delle variazioni direttamente sulle singole particelle. Per questo motivo, metodi microscopici di analisi quali la microscopia elettronica in trasmissione e a scansione possono rappresentare una tecnica molto utile per indagare i fenomeni che portano al deterioramento dei catalizzatori [9-11]. Questi strumenti permettono di arrivare a risoluzioni dell'ordine del nanometro e quindi ottenere immagini dirette delle nanoparticelle prima e dopo uno stress test in laboratorio che ne simula l'attività catalitica nelle celle a combustibile. Finora questa è stata utilizzata quasi esclusivamente per la determinazione della distribuzione dimensionale delle particelle e del loro diametro medio, poiché il campione trattato *in situ* necessita di essere rimosso dall'elettrodo di lavoro per essere osservato al TEM, permettendo quindi una sola misura. Tuttavia la possibilità di applicare la tecnica in maniera non distruttiva rappresenterebbe un ottimo mezzo di osservazione preparando campioni direttamente sui supporti per TEM e permettendo quindi un confronto

diretto fra prima e dopo un trattamento ^[12].

Questo tipo di ricerche è piuttosto recente e rappresenta un ambito con valide possibilità di sviluppo nello studio delle caratteristiche catalitiche e della degradazione dei materiali *ex situ* poiché permette di ottenere dati immediati e quantificabili utilizzando quantità relativamente modeste di catalizzatore ed in tempi brevi. In particolare la metodologia dell'identical location (IL-TEM) sfrutta la possibilità di localizzare un'area specifica o una singola particella sul supporto tramite l'acquisizione di immagini a ingrandimenti crescenti, prendendo come riferimento conformazioni particolari del retino o del deposito, in modo da poter analizzare sempre gli stessi punti in tempi diversi e indagare dunque i cambiamenti a livello di nanostrutture.

L'obiettivo di questo lavoro di tesi è stato quello di testare metodologie di identical location con microscopio elettronico in trasmissione prima e dopo l'esercizio in condizioni elettrochimiche che, per consentire l'osservazione, avviene direttamente sui supporti per microscopia elettronica in trasmissione (retini). Questi metodi rappresentano la frontiera per quanto riguarda lo studio delle nanoparticelle e dei catalizzatori utilizzati nelle celle a combustibile e la loro degradazione con l'utilizzo, in particolare perché permettono un confronto diretto prima e dopo i test di regioni nanometriche del campione e consentono quindi di esaminarne variazioni morfologiche, chimiche e strutturali che possono essere diagnostiche delle modificazioni del catalizzatore indotte dagli stress elettrochimici.

2 Materiali e metodi

2.1 Celle a combustibile

Le celle a combustibile sono dispositivi di conversione dell'energia che sfruttano reazioni elettrochimiche spontanee per ottenere corrente diretta. Possono essere di diversi tipi, ma il funzionamento generale è valido per tutte e può essere schematizzato come segue: all'anodo vengono generati ioni ed elettroni tramite l'ossidazione del combustibile fornito come flusso continuo, mentre al catodo si ha la riduzione dell'ossigeno. I due comparti sono separati da un elettrolita che permette lo scambio ionico, mentre gli elettroni passando da un circuito esterno producono corrente continua come in una normale cella galvanica (in figura 1 si riporta lo schema di una tipica cella con membrana a scambio protonico che utilizza idrogeno come combustibile).

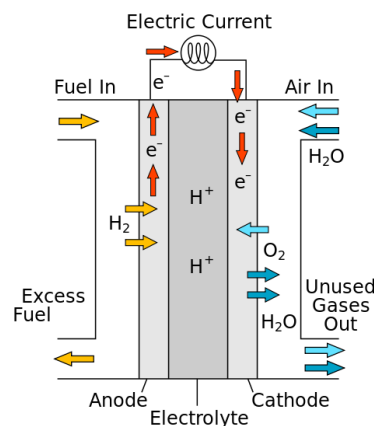


Figura 1: Schema di funzionamento di una FC alimentata a idrogeno con membrana a scambio protonico (Proton Exchange Membrane Fuel Cell – PEMFC).

Il funzionamento dunque è in generale lo stesso di una batteria, con delle importanti differenze: mentre una batteria è un sistema che contiene e converte energia chimica in

energia elettrica, una cella a combustibile è solo un meccanismo di conversione dell'energia e funziona in modo continuo finché viene mantenuto un afflusso di combustibile.

La conversione idealmente è molto più vantaggiosa in questi sistemi che non nei processi di combustione data la più alta efficienza raggiungibile, tuttavia le limitazioni pratiche impongono uno studio approfondito dei vari aspetti delle FC (catalisi, membrane, elettrodi e combustibile utilizzato) per poter ottenere un rendimento ottimale con costi che ne permettano la commercializzazione.

Mentre al catodo l'utilizzo dell'ossigeno come ossidante è abbastanza scontato in tutti i tipi di celle vista la sua disponibilità, particolare attenzione viene data al comparto anodico della cella e allo studio di come questo possa essere ottimizzato. La ricerca scientifica si è mossa quindi verso questo obiettivo negli ultimi anni, andando a studiare la possibilità dell'utilizzo di materiali meno costosi e più efficienti sia come combustibile che per il catalizzatore. Una delle categorie di celle più promettenti in questo senso è quella delle AEM-DEFCs, come accennato nel capitolo 1.

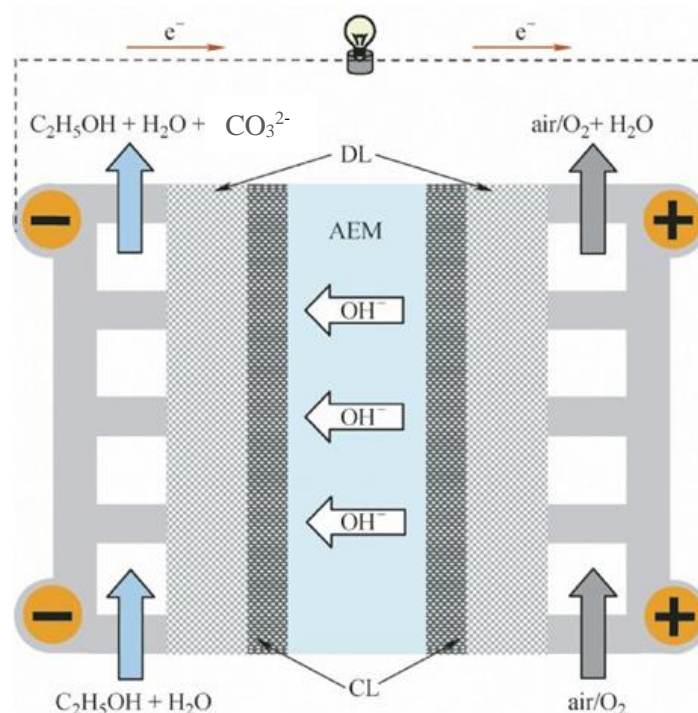


Figura 2: Schema di una cella a combustibile ad etanolo diretto con membrana a scambio anionico ^[13].

La possibilità dello sviluppo di questo tipo di FC è strettamente legata alla progettazione ottimale dei materiali per la catalisi. La caratteristica che rende interessanti le celle a etanolo diretto è infatti la loro ottima resa in ambiente alcalino utilizzando catalizzatori meno costosi del platino, i quali necessitano tuttavia di un'adeguata preparazione e di studi sui meccanismi che regolano la loro attività e degradazione con l'uso.

2.2 Catalisi

La catalisi è un fenomeno chimico in cui una sostanza (o una miscela) modifica la velocità di una reazione abbassando l'energia di attivazione dello stato di transizione, rimanendo inalterata dopo il processo.

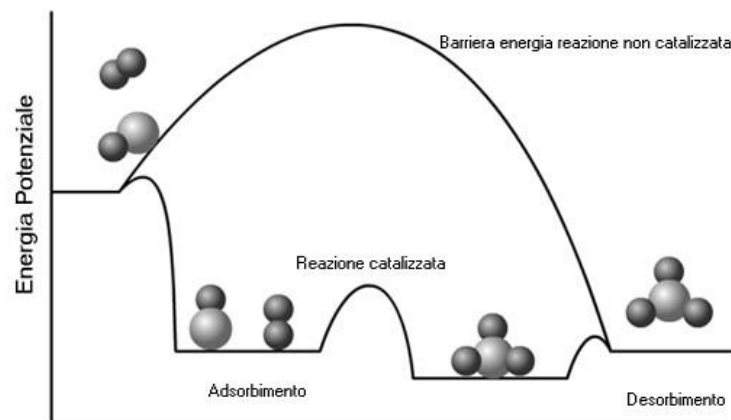


Figura 3: Andamento dell'energia potenziale in funzione della coordinata di reazione con e senza catalizzatore.

In particolare, si parla di elettrocatalisi quando il catalizzatore viene utilizzato per accelerare reazioni redox in celle elettrochimiche, all'interfase elettrodo-soluzione. Nel caso delle FC ad esempio, il catalizzatore è un metallo in forma di film sottile o di nanoparticelle ancorate a un supporto inerte quali le polveri di carbonio utilizzato sia nel comparto anodico che catodico, mentre il reagente è il combustibile fornito allo stato liquido come flusso continuo

all'elettrodo.

La nanostrutturazione del catalizzatore è necessaria in questo tipo di sistemi per permettere di aumentarne esponenzialmente la superficie esposta disponibile per l'attività catalitica, dal momento che quest'ultima richiede che avvengano processi di adsorbimento e desorbimento delle varie specie chimiche sul metallo. L'ossidazione dell'etanolo è un processo che idealmente comporta lo scambio di 12 elettroni e un buon guadagno energetico, secondo la reazione $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 3\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$. Tuttavia non sono chiari nel dettaglio i meccanismi che intervengono durante la catalisi dell'ossidazione degli alcol, ma in generale si sono ipotizzati diversi possibili step che porterebbero alla formazione di più intermedi, e non sempre all'ossidazione completa a CO_2 . In particolare la EOR, il cui andamento ipotizzato è riportato in figura 4-A, sembra procedere preferenzialmente verso la formazione di acetato^[14,15].

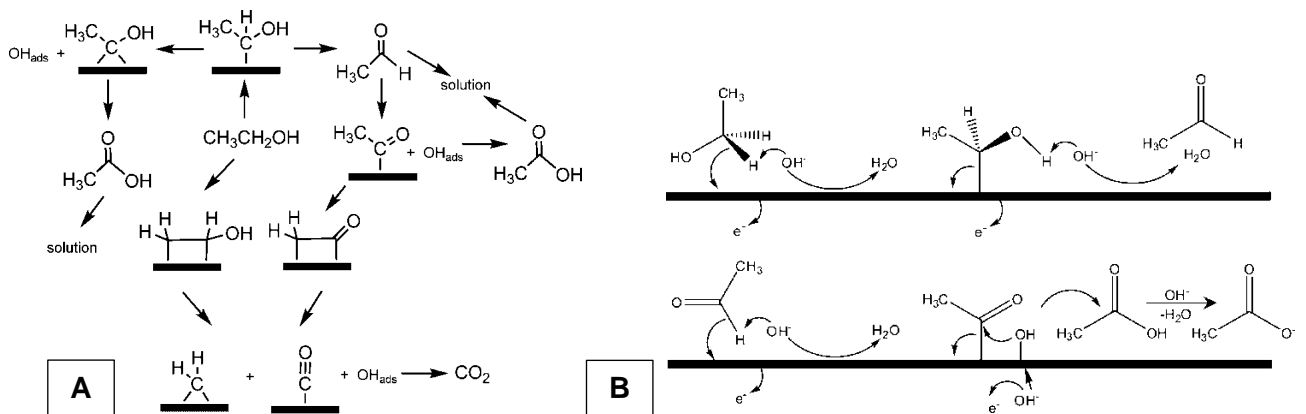


Figura 4: A) Possibili processi di ossidazione di EtOH adsorbito su Pd^[14]. B) Meccanismo di reazione per l'ossidazione di $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ a CH_3COO^- ^[15].

Nonostante la presenza di queste reazioni secondarie che causano un più rapido consumo e/o avvelenamento del catalizzatore, la possibilità di utilizzare come combustibile una risorsa rinnovabile e ad alta disponibilità come l'etanolo, accoppiata all'uso di nanoparticelle di palladio per la catalisi (più abbondante e meno costoso del platino), migliora

complessivamente il costo e l'efficienza di questi sistemi.

2.3 Microscopia elettronica in trasmissione

Poiché una delle cause più accreditate per la perdita di efficienza delle FC è la degradazione del catalizzatore causata dall'ossidazione delle nanoparticelle di Pd ^[16], per arrivare a una progettazione ottimale è necessario analizzare e capire i motivi che portano alla disattivazione durante l'utilizzo e quindi avere dei mezzi che permettano di studiarli nel dettaglio. Una delle tecniche applicate più recentemente a questo scopo è la microscopia elettronica, poiché permette di osservare e ottenere immagini dell'interno di un campione a livello atomico in maniera diretta, con una risoluzione di circa 0,2 nm.

Le differenze principali tra il microscopio elettronico in trasmissione (*transmission electron microscope*, TEM) e un microscopio ottico sono la capacità di ingrandimento, la profondità di fuoco, la monocromaticità dell'immagine ottenuta al TEM e la necessità di operare sotto vuoto.

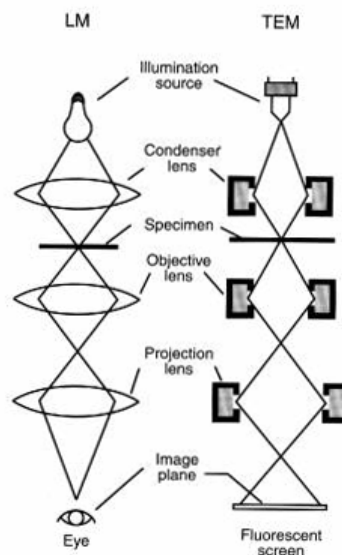


Figura 5: Confronto fra microscopio ottico (a sinistra) e TEM (a destra).

La struttura dei due strumenti è la stessa sostituendo alla sorgente di luce e alle lenti ottiche,

rispettivamente, una sorgente di elettroni (electron gun) e lenti elettroniche.

Il fascio elettronico viene generato da un filamento a cui viene applicato un voltaggio (maggiore il voltaggio, minore la lunghezza d'onda degli elettroni) e accelerato da un anodo, dopodiché le lenti vengono usate per farlo convergere o divergere.

Queste lenti sono costituite da avvolgimenti percorsi da corrente e inglobati in un materiale ferromagnetico, disposti simmetricamente rispetto all'asse in modo da generare un campo magnetico che devia gli elettroni collimando il fascio.

2.3.1 Struttura

La struttura del TEM può essere suddivisa in diverse parti principali:

- 1) Sorgente (figura 6): l'electron gun emette tramite il passaggio di corrente in un filamento gli elettroni primari, i quali vengono focalizzati da un campo elettrico e accelerati verso la colonna del TEM da un anodo. I filamenti più utilizzati sono in tungsteno o in LaB₆ (monocristallo di esaboruro di lantanio), con i secondi che sono più costosi ma con caratteristiche tecniche, quali luminosità del fascio, coerenza, dimensione e durata, molto maggiori dei filamenti in tungsteno.

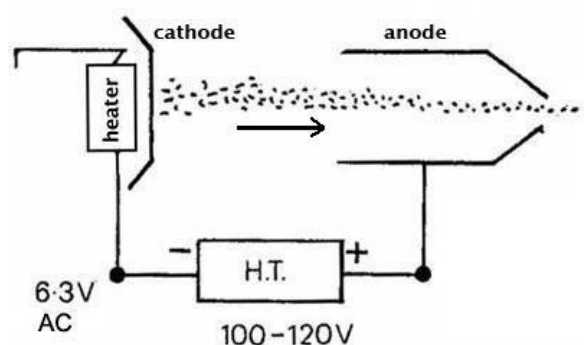


Figura 6: Schema di funzionamento dell'electron gun.

- 2) Sezione delle lenti del sistema di illuminazione: il fascio passa da un avvolgimento per l'allineamento assiale, poi attraverso delle lenti collimatrici (da 2 a 4, mostrate in figura 7), costituite come detto in precedenza, che ne controllano la luminosità e l'area di osservazione, e infine da un'apertura posta sopra la camera del campione.

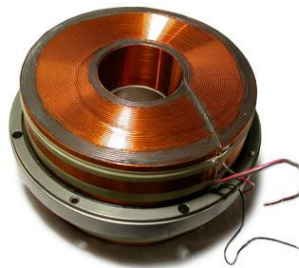


Figura 7: Lente elettromagnetica.

- 3) Camera del campione: è composta da una camera di pre-vuoto e dal portacampione, che si trova tra le espansioni polari di una lente obiettivo. Il campione è depositato su un retino di circa 3 mm di diametro e 50 micron di spessore, che viene posizionato in cima al supporto da inserire lateralmente nel TEM.
- 4) Sistema di imaging: comprende la lente obiettivo, le lenti intermedie e di proiezione. Queste ultime hanno la stessa struttura delle lenti collimatrici e servono a ingrandire e proiettare l'immagine trasmessa; inoltre le lenti intermedie permettono di cambiare la modalità di osservazione passando dall'immagine ingrandita al pattern di diffrazione degli elettroni. La lente obiettivo si differenzia dalle altre del sistema poiché necessita di una forte corrente e quindi ha un avvolgimento di eccitazione in due stadi. Vi sono poi due aperture: una si trova al di sotto del campione, all'interno della lente obiettivo, e serve per eliminare gli elettroni scatterati e quindi aumentare il contrasto, mentre la seconda può

selezionare gli elettroni diffratti o scatterati da ingrandire col sistema di imaging.

- 5) Schermo: in fondo alla colonna del TEM è presente uno schermo fluorescente su cui compare l'immagine, osservabile anche tramite degli oculari. Nei TEM più recenti è presente una telecamera digitale che può essere inserita nella colonna per dare immagini direttamente su computer.

2.3.2 Informazioni ottenibili

I segnali che generati dall'interazione tra fascio elettronico e campione sono vari: backscattering di elettroni, raggi X, elettroni secondari, elettroni Auger, elettroni diffratti e trasmessi. Questi ultimi due in particolare sono gli effetti che interessano di più l'analisi nel TEM, oltre ai raggi X che possono essere utilizzati per la spettroscopia EDX (energy dispersive X-ray spectroscopy). L'immagine si può ottenere in tre modi diversi: contrasto di scattering, diffrazione o di fase.

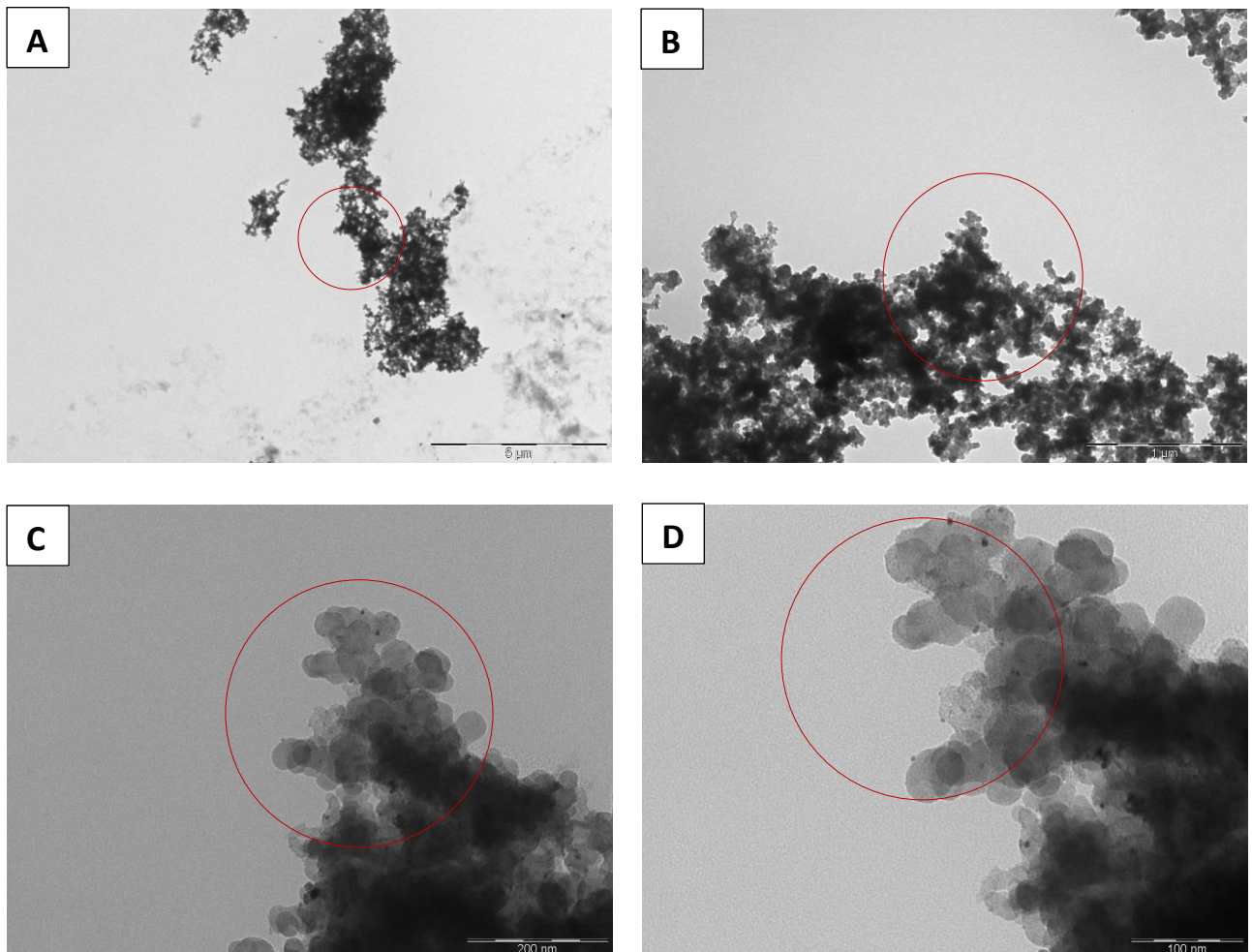
Lo scattering aumenta con il peso molecolare del campione, pertanto si possono aggiungere composti di metalli pesanti per migliorare il contrasto, quando questo non è sufficiente ad evidenziare i dettagli del campione. Tale procedura prende il nome di *staining* e si effettua principalmente su campioni polimerici e biologici, mentre l'analisi di nanoparticelle, che è l'oggetto di questo lavoro non lo richiede.

Nella diffrazione, quando gli elettroni scatterati danno interferenza costruttiva fra loro si hanno le condizioni della riflessione di Bragg. Eliminando questi elettroni con l'apertura, si ottiene quella che viene chiamata "immagine in campo chiaro" (l'immagine in campo scuro è invece quella ottenuta selezionando solo il fascio riflesso secondo le condizioni di Bragg). Il contrasto di fase si ottiene invece mandando sul campione un fascio di elettroni parallelo

e facendo passare sia quelli scatterati che trasmessi, che incontrandosi vicino allo schermo danno origine a interferenza, e quindi a un'immagine (detta di reticolo).

2.3.3 Identical Location

L'identical location è una tecnica usata nella microscopia in trasmissione che consiste nell'utilizzare retini contenenti dei punti di riferimento in alcune maglie. Prendendo immagini di uno punto a ingrandimenti crescenti, è possibile identificare la zona del campione che può essere quindi successivamente identificata per evidenziare le modificazioni del campione a livello nanometrico ad esempio prima e dopo un trattamento. Si riporta un esempio del processo di identical location per un campione di nanoparticelle di palladio su carbonio (ingrandimenti successivi di uno stesso spot).



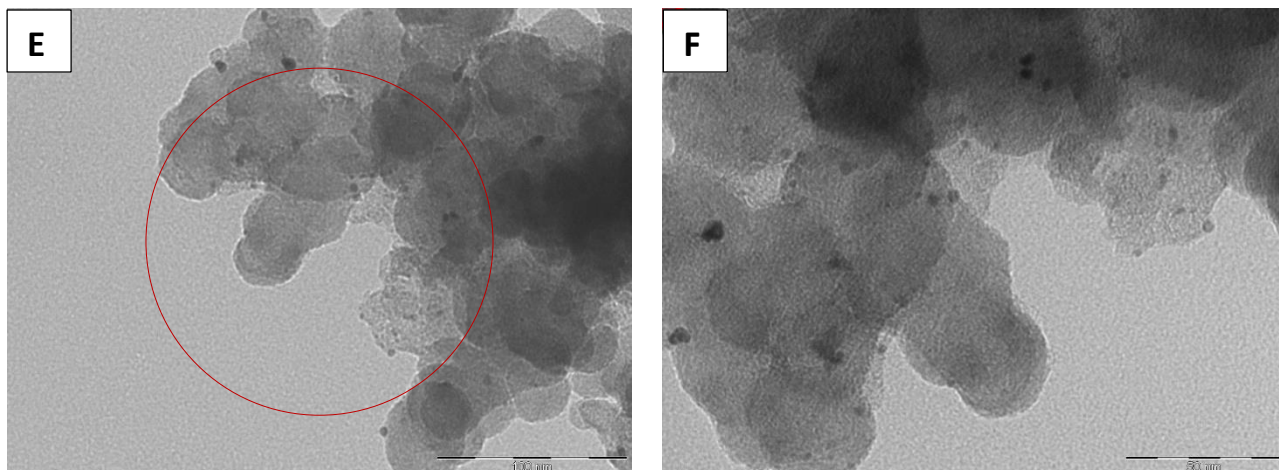


Figura 8: Ingrandimenti crescenti di un campione di nanoparticelle di Pd su carbonio. A) 4.400x, B) 19.500x, C) 88.000x, D) 140.000x, E) 230.000x, F) 380.000x.

2.4 Tecniche elettrochimiche di rilevanza nello studio dei catalizzatori per celle a combustibile

2.4.1 Voltammetria ciclica

La voltammetria ciclica è una tecnica elettrochimica utilizzata per studiare i processi redox relativi a una specie elettroattiva in soluzione. Come in altri metodi, quello che si misura è una corrente di intensità proporzionale alla concentrazione della specie in esame. Alla cella viene applicata una scansione di potenziale di tipo triangolare per più cicli: durante la fase di aumento del potenziale, spostandosi verso potenziali più positivi, si induce l'ossidazione del campione, viceversa andando verso potenziali negativi durante la fase di ritorno si ha la riduzione. In condizioni ideali per sistemi reversibili, il trasferimento di carica all'elettrodo dipende solo dal processo di diffusione e il grafico corrente/tensione che si ottiene ha un andamento a ciclo chiuso con due picchi di intensità uguale, corrispondenti ai due processi redox. La media tra i potenziali corrispondenti ai due picchi è uguale al potenziale di

riduzione standard del campione. Dal punto di vista pratico, il sistema di misura è costituito da un elettrodo di lavoro su cui avvengono le reazioni, un elettrodo di riferimento rispetto al quale si applica il potenziale fissato, e un contro elettrodo (o elettrodo ausiliario) in materiale inerte per prevenire l'afflusso di corrente sul riferimento e quindi possibili errori di misura. Questi tre elettrodi sono controllati da un potenziostato collegato a un computer mediante appositi programmi.

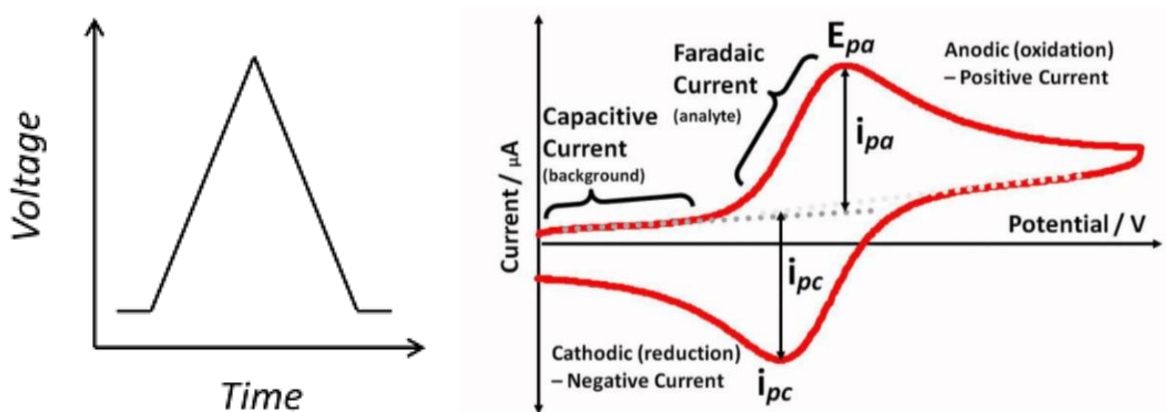


Figura 9: Andamento del potenziale impostato in una voltammetria ciclica e grafico corrente/tensione di un caso ideale.

2.4.2 Ossidazione potenziostatica

Questo processo si basa sull'indurre l'ossidazione di una specie elettroattiva presente sulla superficie di un anodo (o facente parte dell'anodo stesso) tramite l'applicazione di un potenziale mantenuto costante per un certo intervallo di tempo. Durante l'ossidazione la corrente generata dal processo anodico può essere acquisita, dando informazioni qualitative sulle condizioni del campione.

2.5 Physical Vapour Deposition

La *physical vapour deposition* (PVD) è una tecnica che permette di depositare uno strato molto sottile di atomi, estratti da un solido o liquido e vaporizzati, su un substrato.

Uno dei vari metodi di deposizione, lo sputtering, provoca un'evaporazione non termica degli atomi del metallo che si vuole depositare: questi vengono estratti fisicamente dalla superficie grazie a un plasma a bassa pressione composto da atomi di gas inerte (solitamente argon, oppure azoto o ossigeno se si vogliono ottenere composti di questi ultimi con il metallo) che vengono accelerati verso il target da un campo elettromagnetico. Gli urti successivi tra le particelle incidenti e gli atomi bulk (cascata di collisioni) riescono a fornire energia sufficiente affinché alcuni atomi del target evaporino dalla superficie e si disperdano, condensando quando arrivano sul substrato da ricoprire.

La caratteristica principale di questa tecnica è la possibilità di creare film molto sottili grazie al fatto che si ha una deposizione atomo per atomo del materiale, rendendo un campione così preparato osservabile anche al microscopio elettronico in trasmissione, che richiede spessori dell'ordine delle decine di nm per non bloccare completamente il fascio di elettroni.

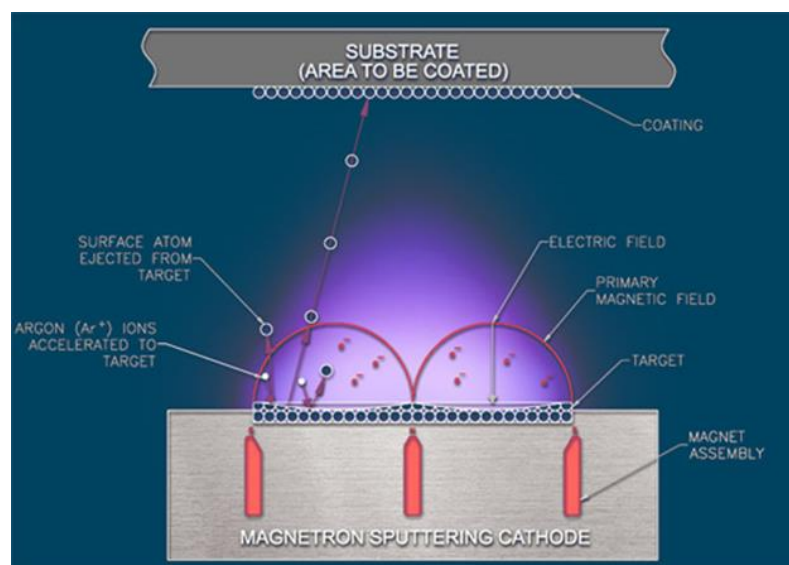


Figura 10: Funzionamento della deposizione per sputtering

3 Parte sperimentale

Dal momento che questo tipo di ricerca è abbastanza recente, non sono presenti molti dati in letteratura al riguardo e non esiste un protocollo consolidato. Per la parte sperimentale di questo lavoro abbiamo perciò deciso di suddividere lo studio in diversi casi: come prima cosa è stato necessario trovare un approccio sperimentale che permettesse di condurre le misure in maniera opportuna, ovvero senza danneggiare i campioni e minimizzando le interferenze esterne. Abbiamo perciò deciso di effettuare un primo studio sui retini da TEM con film in carbonio vuoti (senza campione), per poi proseguire con i trattamenti su nanoparticelle depositate mediante drop casting e su layer di palladio preparati per PVD.

3.1 Materiali

Le immagini sono state ottenute con un TEM CM 12 Philips, equipaggiato con una telecamera olympus megaview G2.

Le soluzioni per i test elettrochimici sono preparate da standard 1M per diluizione, mentre per le misure è stato utilizzato un potenziostato Metrohm μ AutolabIII/FRA2 controllato da un computer.

Come elettrodi sono stati usati glassy carbon e filo di platino per il controelettrodo, grafite come mezzo conduttore per l'elettrodo di lavoro (retino per TEM), e un elettrodo ad Ag/AgCl/KCl sat. per il riferimento. Tutti i potenziali riportati, eccetto dove specificato diversamente, sono intesi vs Ag/AgCl/KCl sat. (la conversione è $E_{SHE} = E_{Ag/AgCl/KCl \text{ sat.}} + 0,198V$).

3.2 Caso studio sui retini per TEM sottoposti a test elettrochimici

Le prove sui retini si sono inizialmente incentrate sul trovare un metodo di trattamento elettrochimico e un valore di potenziale che ne permettesse lo studio senza danneggiarli. Abbiamo utilizzato retini per TEM in Cu e Au 200 mesh (unità di misura riferita al numero di maglie in relazione alle dimensioni del retino), con diametro di circa 3 mm e spessore di 50 micron, con film di carbon black sia di tipo continuo che holey (figura 11).

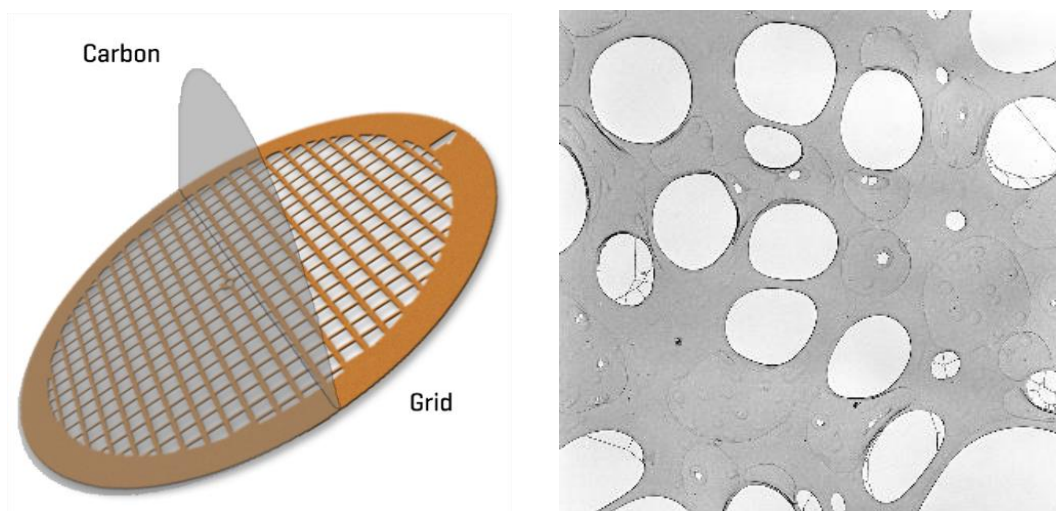


Figura 11: A sinistra, film di carbonio depositato su un retino da TEM. A destra, immagine al TEM di un film in holey carbon.

Come supporto abbiamo inizialmente provato clamp di alluminio ed effettuato un'ossidazione potenziostatica (grafico 1) a 0,9V utilizzando KOH 1M come elettrolita, filo di Pt come controlettrodo e riferimento ad Ag/AgCl/KCl saturo. Si è avuto un segnale piuttosto rumoroso dovuto probabilmente all'ossidazione dell'alluminio, verificata anche al microscopio ottico, nonché il danneggiamento del retino.

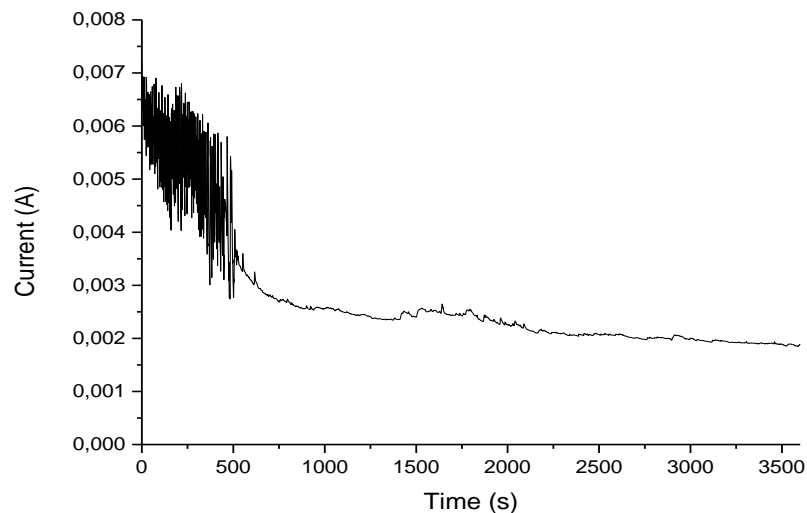


Grafico 1: Ossidazione a 0,9V in KOH 1M.

Lo stesso test, ripetuto con un supporto in glassy carbon, ha portato comunque alla perdita del film di carbonio. Abbiamo quindi realizzato una cella (figura 12) che permettesse di effettuare i test sui retini minimizzandone la manipolazione, essendo questi molto delicati. Questa è costituita da un cilindro in grafite dotato di un alloggiamento per il retino in cima, posto all'interno di un bussolotto in plastica. La parte in plastica è forata al centro e viene chiusa in basso con un pezzo di grafite filettato che assicura il contatto elettrico col cilindro interno, mentre nella parte superiore è stato scavato un pozzetto per la soluzione elettrolitica, che entra in contatto con il retino tramite un piccolo foro nel centro. Per verificarne il funzionamento è stata fatta una prova di conducibilità su un retino con palladio depositato tramite PVD.



Figura 12: Cella per misure elettrochimiche montata per le misure e la stessa smontata in corpo, supporto per il retino e chiusura filettata.

Un altro aspetto di cui tener conto è che oltre al trattamento, i retini sono sensibili anche all'osservazione tramite TEM. Il fascio di elettroni infatti degrada piuttosto velocemente il film di carbonio, come si può notare nelle immagini (figura 13) di uno stesso punto lasciato 10 minuti esposto al raggio del microscopio.

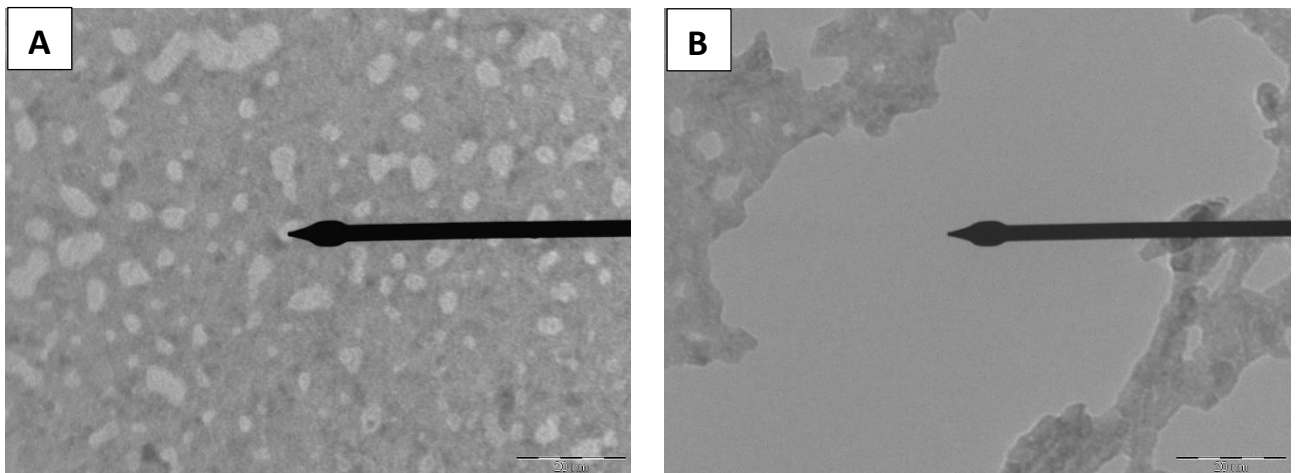


Figura 13: Deposito di palladio prima (A) e dopo (B) 10 minuti di esposizione al fascio elettronico del TEM.

Per lo stesso motivo, dopo i primi test abbiamo deciso di utilizzare solo retini con film continuo poiché quelli di tipo holey accentuavano il problema della degradazione del supporto.

3.3 Caso studio di catalizzatori di Pd nanostrutturati supportati da carbon black

Per la preparazione dei campioni si crea una sospensione aggiungendo una punta di spatola delle polveri di carbon black contenenti le nanoparticelle di palladio ad acqua distillata in una provetta Eppendorf. Per la deposizione, si preleva un piccolo volume di sospensione con una pipetta e se ne depositano 1-2 gocce sul retino (*drop casting*), che viene poi lasciato ad asciugare per almeno un'ora.

Inizialmente abbiamo riscontrato vari problemi nel trattamento dei campioni. Dopo aver effettuato il deposito per drop casting sui retini da TEM in rame, abbiamo preso immagini a diversi ingrandimenti di svariati spot per effettuare un confronto tra prima e dopo uno stress di tipo elettrochimico e per studiare la distribuzione dimensionale delle particelle.

Le misure sono state fatte sia su retini in Cu (con film di tipo holey e continui) sia in Au. Abbiamo poi proceduto a variare le condizioni degli stress test per evitare che i campioni si degradassero troppo (la maggior parte presentava la quasi totale perdita di film e campione in seguito al trattamento). Un altro dei problemi rilevati è stata la formazione indesiderata di cristalli di KOH derivanti dalla soluzione elettrolitica usata nelle misure, che in fase di essiccamento del campione hanno causato strappi nello strato di carbonio.

Provando a lasciar essiccare una soluzione 0,1M di KOH su di un retino vuoto si è visto effettivamente il distacco della quasi totalità del film di supporto. Il problema è stato ridotto passando da utilizzare KOH 1M a KOH 0.1M ed effettuando dei lavaggi con acqua bidistillata direttamente in cella al termine dei test elettrochimici. Questi sono consistiti in ossidazioni potenziostatiche di un'ora a potenziali decrescenti, dato che le prime prove a circa 1V hanno danneggiato i retini stessi nel caso del Cu. Dopo diversi test ci siamo attestati intorno a 0,2-0,3V come valore di potenziale che permettesse l'ossidazione dei campioni senza danneggiarne troppo la struttura, in modo da poter effettuare un confronto tra prima e dopo il trattamento. Abbiamo quindi scelto di effettuare le misure su campioni depositi per drop casting su retini in Au (essendo questi più resistenti all'ossidazione e presentando dati più riproducibili) a 0,2V. e a 0,3V.

3.3.1 Dati

In questo paragrafo si mostra un set di immagini di confronto per diversi campioni prima e dopo l'ossidazione (rispettivamente a sinistra e a destra) con relativi ingrandimenti, insieme

ai dati riguardanti i test elettrochimici.

Campione 1 – Nanoparticelle di Pd su retino in Cu, ossidazione a 0,2V

Il primo risultato apprezzabile si è avuto con un retino in Cu ossidato a un potenziale di 0,2 V per un'ora.

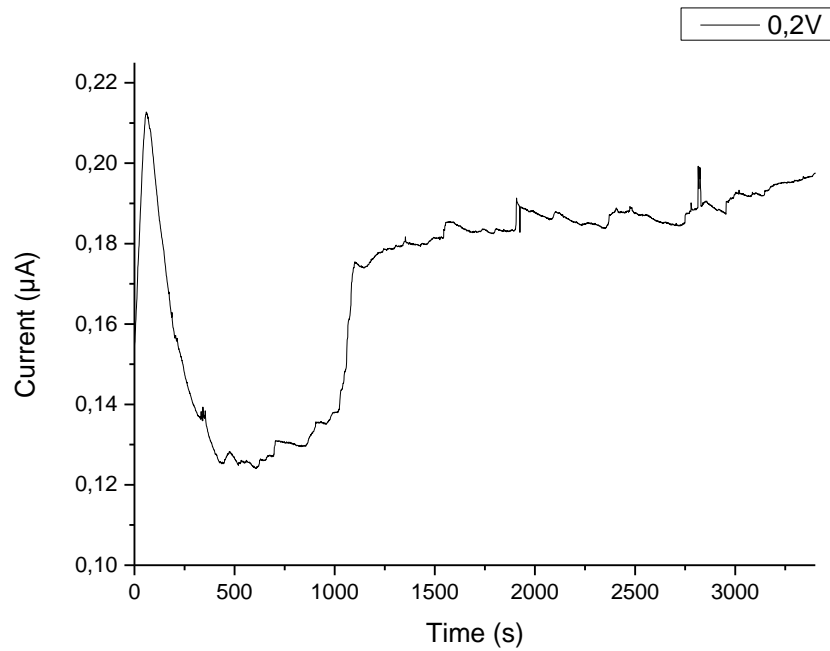


Grafico 2: Ossidazione a 0,2V di nanoparticelle di Pd su retino in Cu.

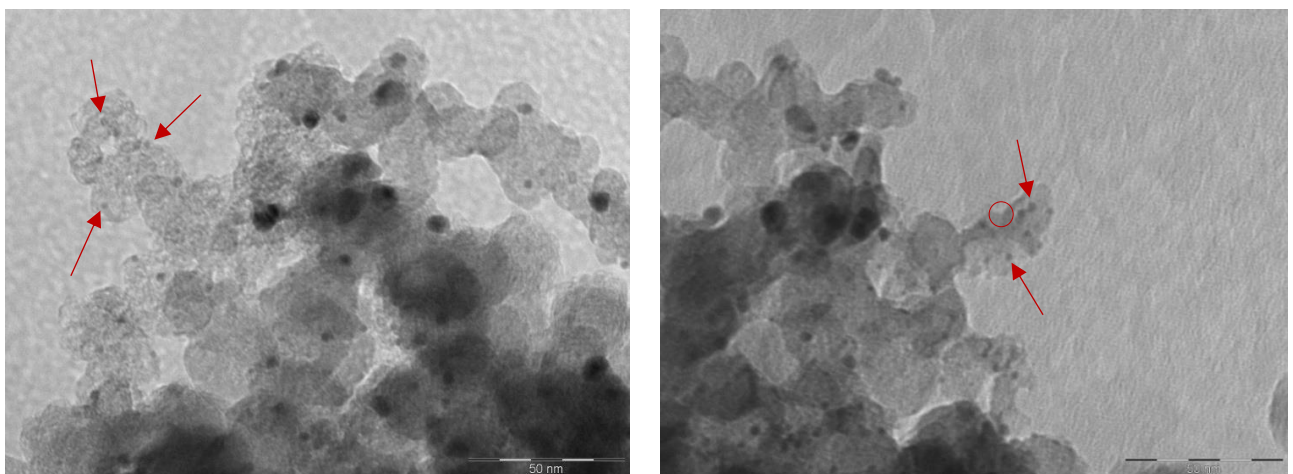


Figura 14: Confronto di un punto del campione prima (A) e dopo (B) l'ossidazione a 380.000x di ingrandimento.

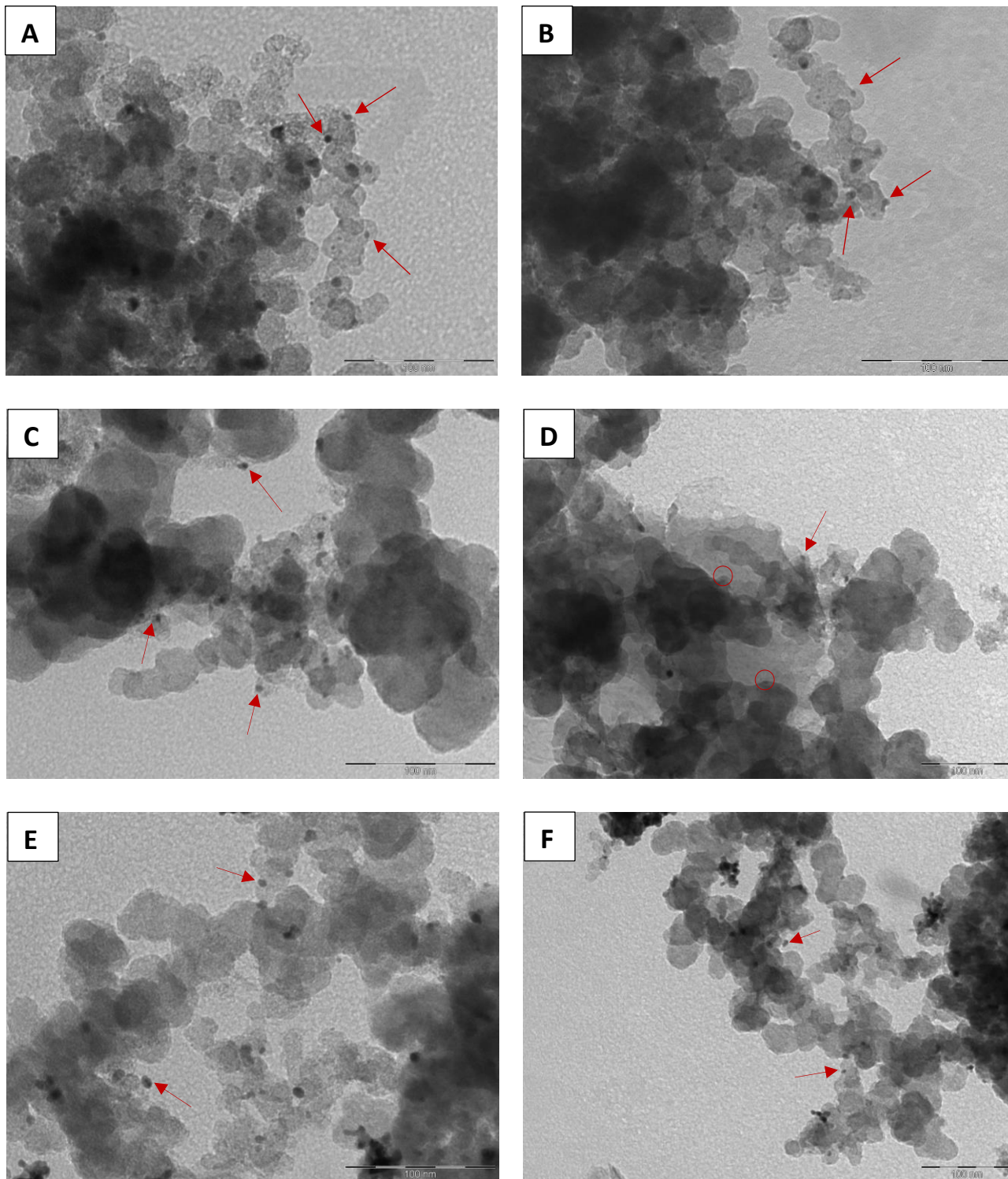


Figura 15: Confronto di alcuni punti prima (A, C, E) e dopo (B, D, F) l'ossidazione, a ingrandimenti di 230.000x.

I grafici successivi mostrano la distribuzione del diametro delle particelle nelle immagini prima e dopo il trattamento.

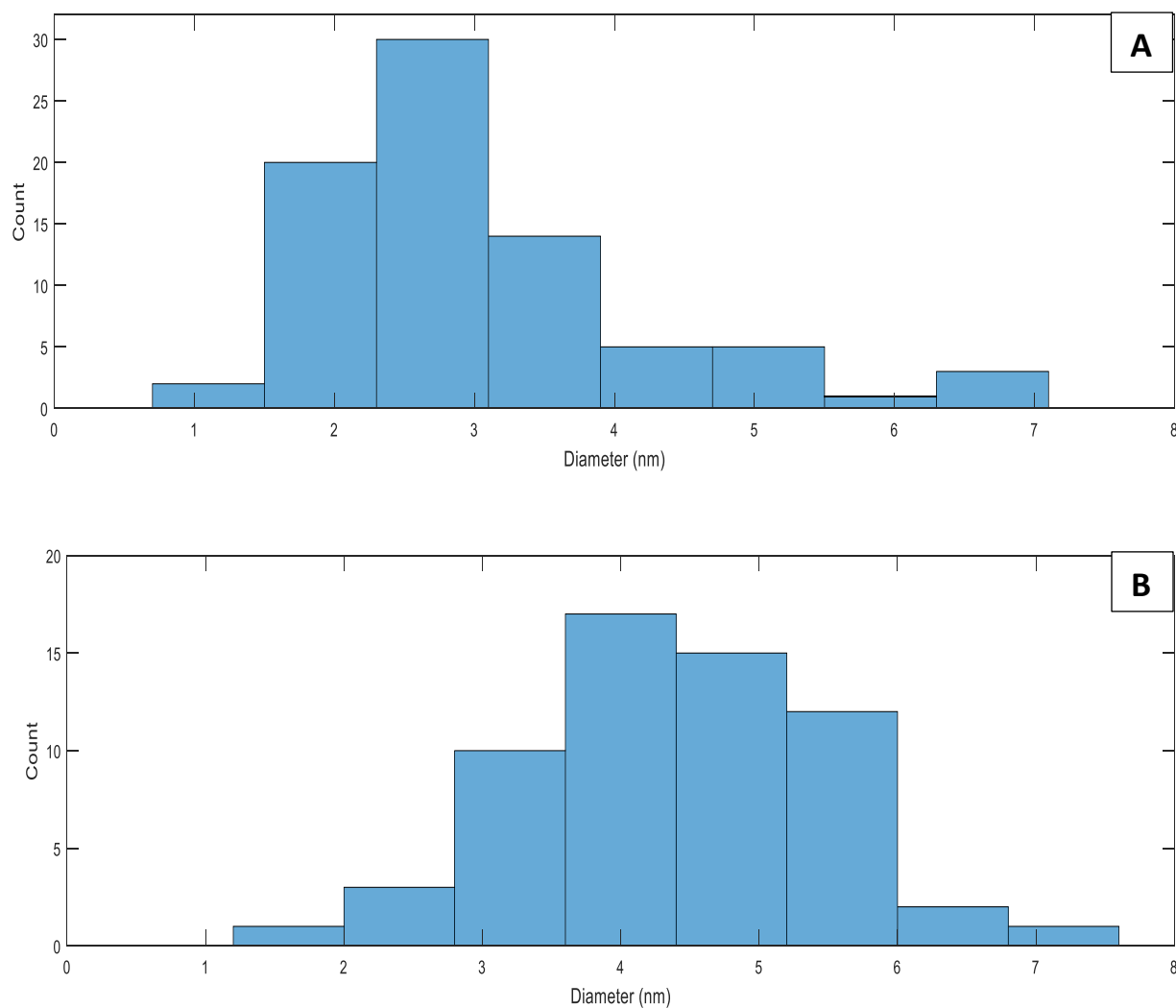


Grafico 3: Distribuzione dimensionale delle particelle prima (A) e dopo (B) l'ossidazione.

Campione 2 – Nanoparticelle di Pd su retino in Au, ossidazione a 0,3V

Per ridurre il rumore di fondo rilevato nelle misure con retini in rame, i campioni successivi sono stati tutti preparati utilizzando come supporto retini in oro con film in carbonio di tipo continuo. L'ossidazione stavolta è stata condotta a 0,3V per un'ora.

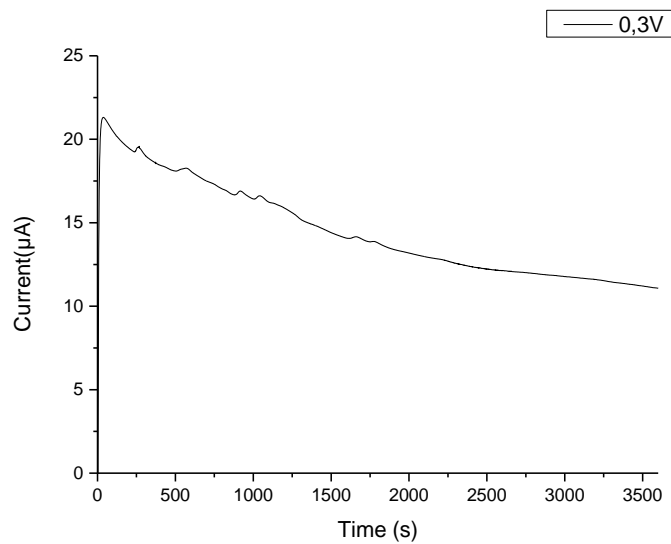


Grafico 4: Ossidazione a 0,3V su retino in Au di nanoparticelle di Pd

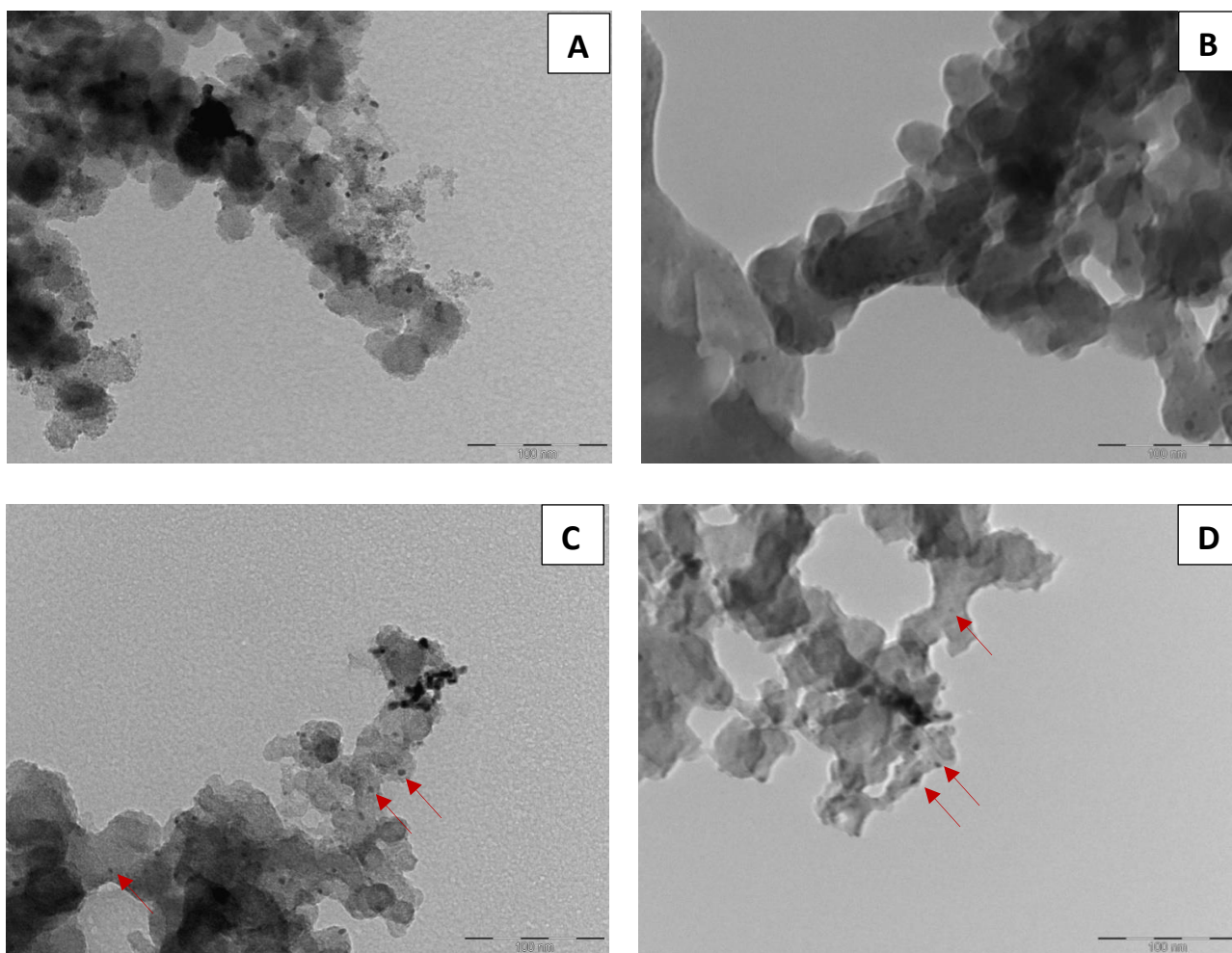


Figura 16: Immagini degli stessi punti prima (A, C) e dopo (B, D) l'ossidazione a ingrandimenti di 175.000x.

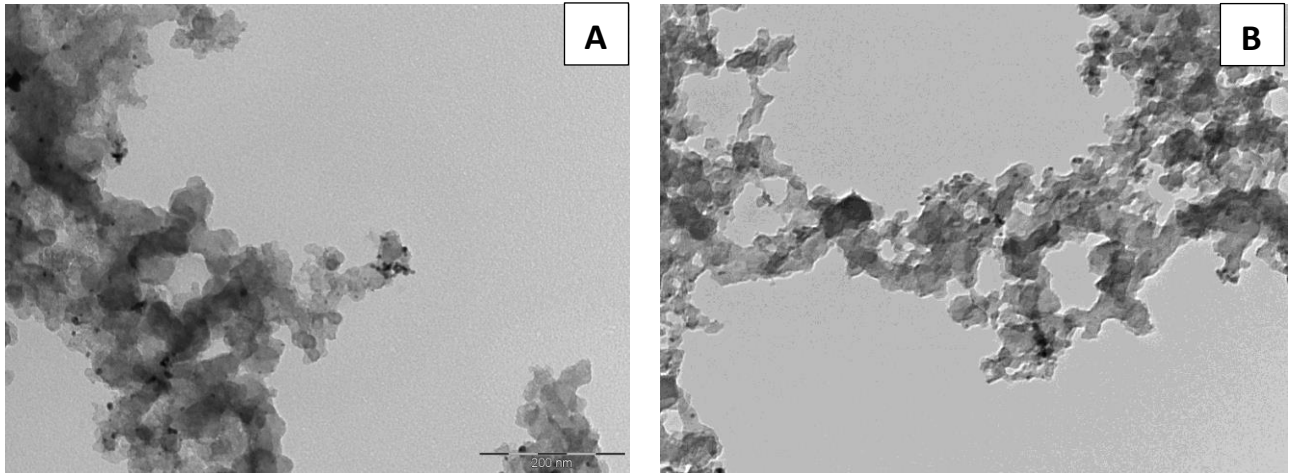


Figura 17: Confronto fra due punti prima (A) e dopo (B) l'ossidazione, a 88.000x di ingrandimento.

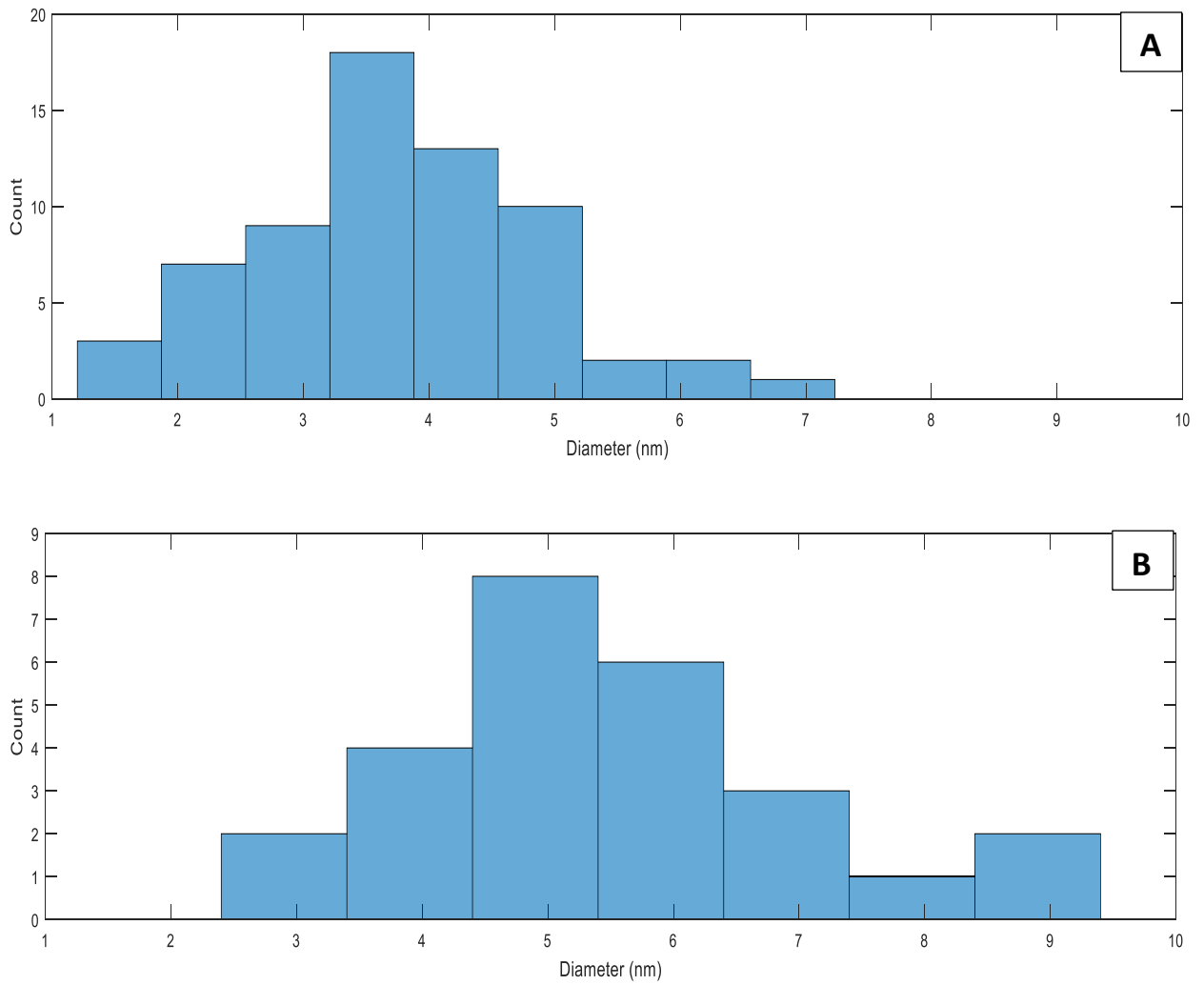


Grafico 5: Distribuzione dimensionale delle nanoparticelle di Pd prima (A) e dopo (B) l'ossidazione a 0,3V.

Campione 3 – Nanoparticelle di Pd su retino in Au, ossidazione a 0,2V

Il campione successivo dopo la deposizione su retino in Au è stato ossidato per un'ora a 0,2V. Inoltre sono state eseguite delle ciclovoltammetrie (5 scansioni a 50 mV/s) tra -0,6V e 0,2V, sia in KOH 0,1M che in KOH 0,1M con etanolo prima e dopo l'ossidazione per verificare se fosse possibile ottenere dei dati significativi riguardanti la degradazione delle nanoparticelle.

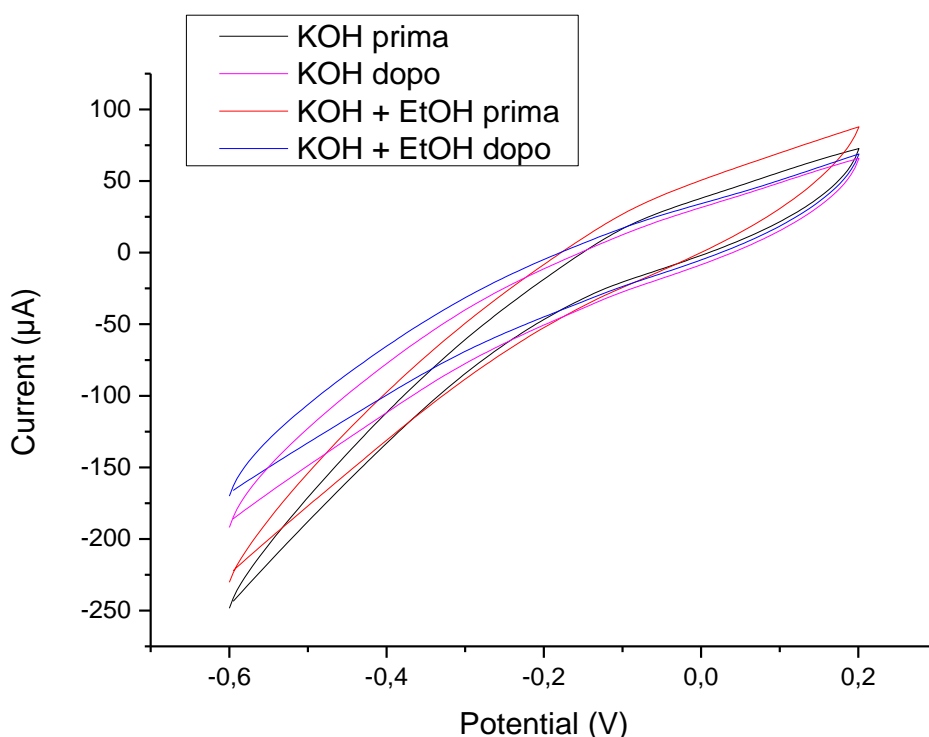


Grafico 6: Grafici corrente/tensione relativi alle voltammetrie cicliche.

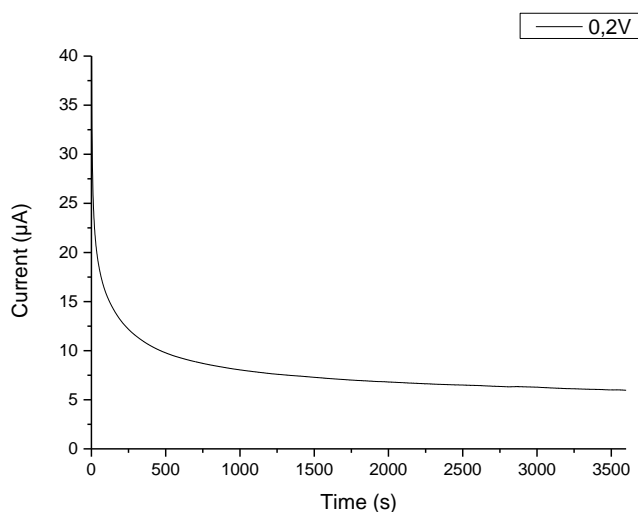


Grafico 7: Ossidazione a 0,2V delle nanoparticelle di Pd su retino in Au.

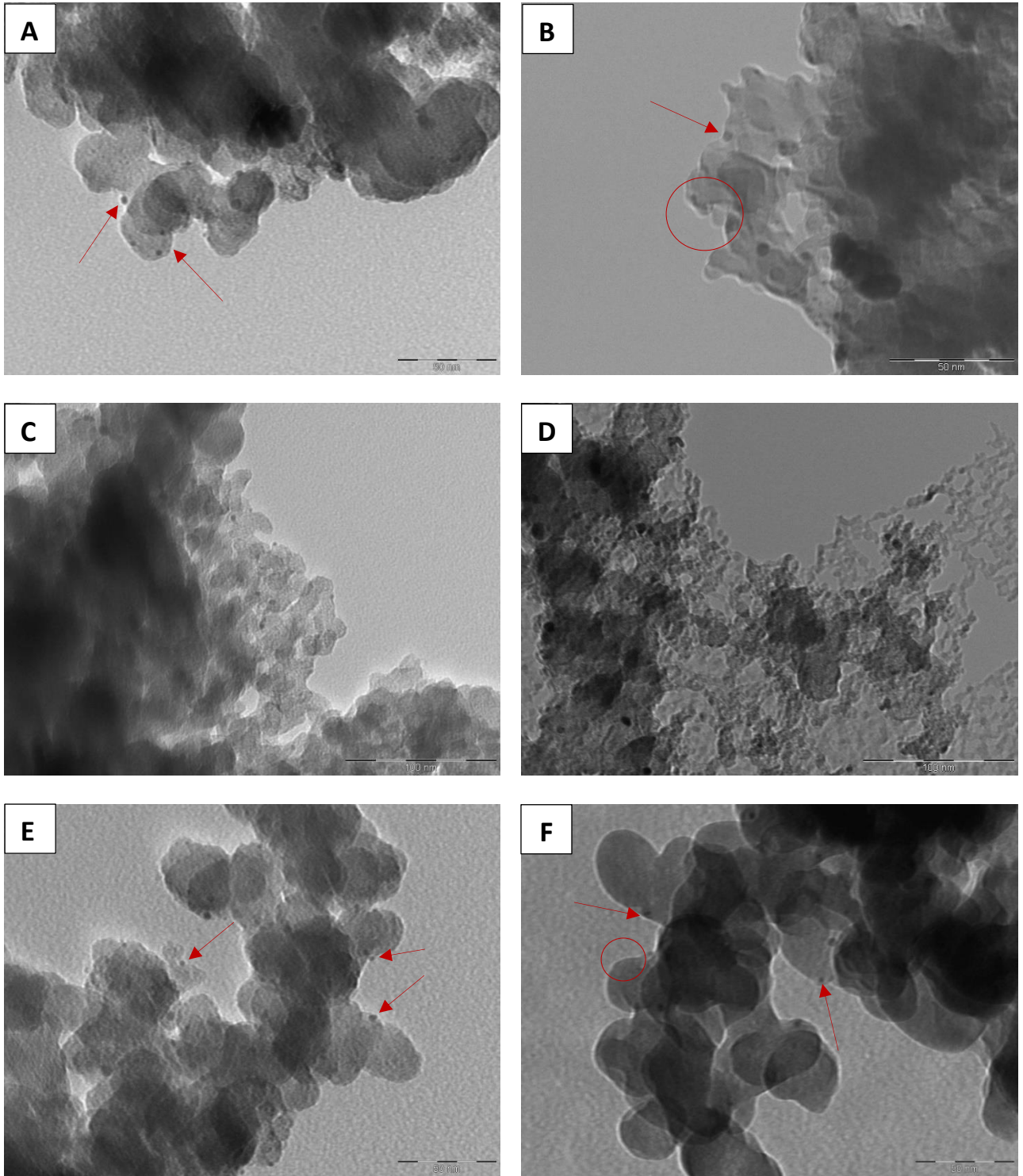


Figura 18: Immagini degli stessi punti prima e dopo l'ossidazione a ingrandimenti di 300.000x (A, B, E, F) e 230.000x (C, D).

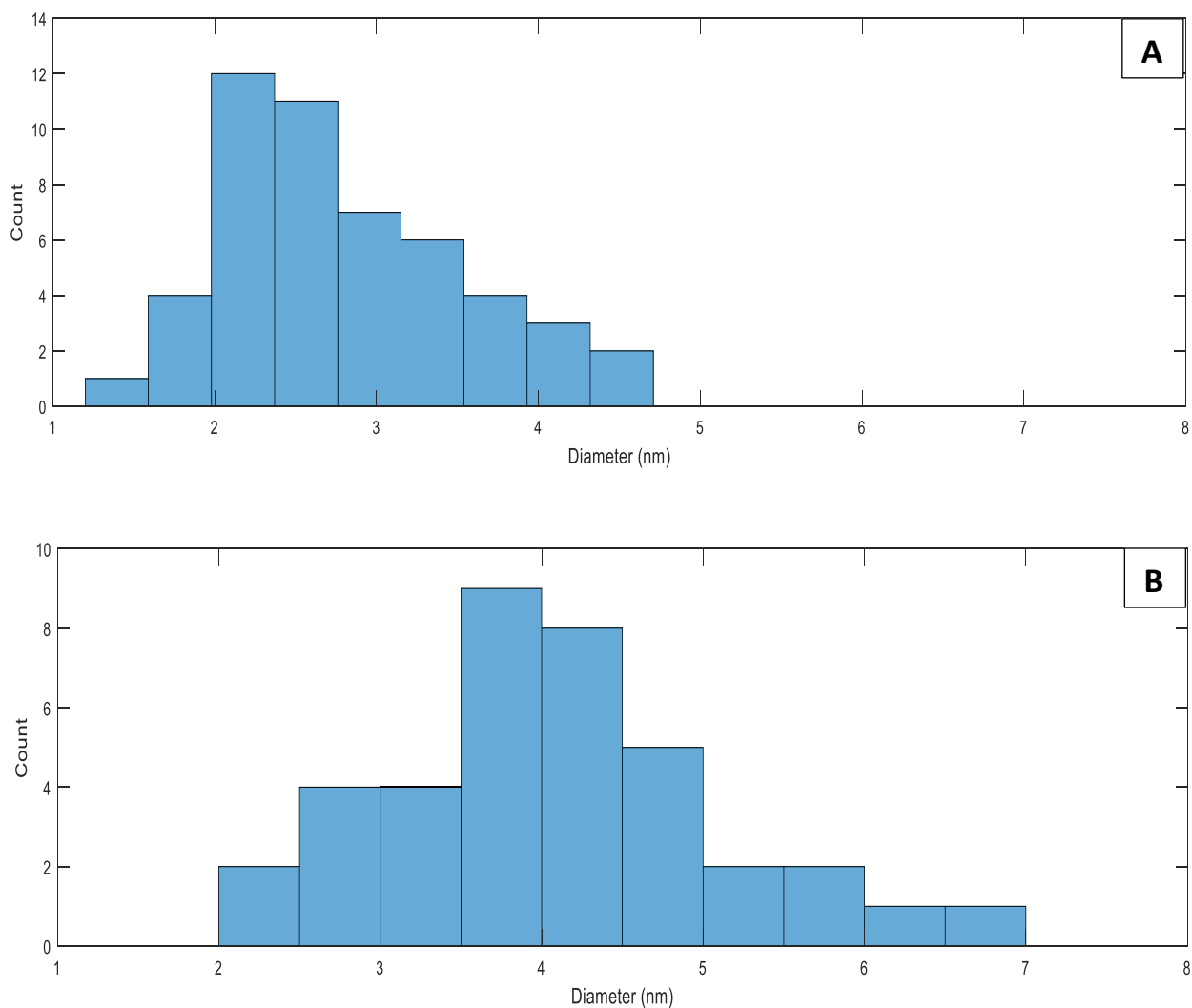


Gráfico 8: Distribuzione dimensionale delle nanoparticelle di Pd prima (A) e dopo (B) l'ossidazione a 0,2V.

3.3.2 Risultati

Il grafico riguardante l'ossidazione del primo retino, in Cu, si discosta da quelli seguenti probabilmente a causa di interferenze date dal rame in fase di misura. La differenza tra i due campioni su supporto in Au è invece dovuta al fatto che sul secondo campione sono state effettuate delle voltammetrie cicliche prima del trattamento, evitando quindi il picco di corrente iniziale dovuto a correnti capacitive.

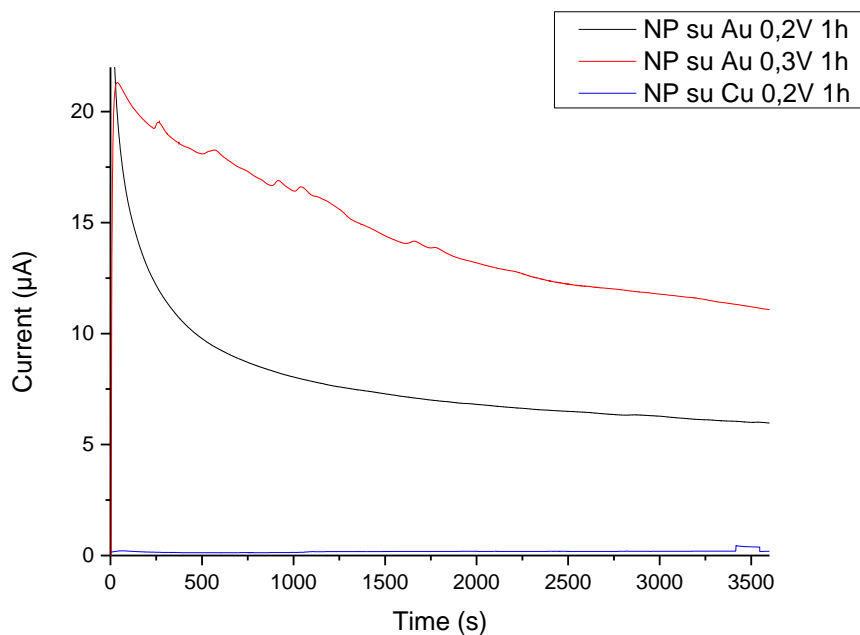


Grafico 9: Confronto degli andamenti della corrente nei tre casi mostrati.

Dai dati riportati si possono notare principalmente due effetti dovuti all'ossidazione del palladio, ovvero la diminuzione del numero di nanoparticelle e il loro aumento di dimensioni medie. Mentre negli istogrammi riferiti ai campioni prima del trattamento la maggior parte delle particelle presenta un diametro tra i 2 e i 4 nm, questo valore si sposta tra i 4 e i 6 negli stessi campioni successivamente alle ossidazioni. Contemporaneamente, il numero delle nanoparticelle osservabili risulta circa dimezzato. Questi risultati coincidono con quelli di studi precedenti e vengono attribuiti al distacco delle particelle ossidate dal supporto, a fenomeni di coalescenza (Ostwald ripening) o alla rideposizione e quindi riarrangiamento del layer depositato. Inoltre si può notare che in diversi casi lo stesso carbon black di supporto è stato danneggiato, causando probabilmente anche una migrazione del palladio depositato su di esso [17].

Dalle voltammetrie cicliche non sono emersi dati significativi di tipo elettrochimico, probabilmente a causa della scarsa quantità di campione presente sui retini da TEM rispetto all'oro del retino. Si può però notare una diminuzione in valore assoluto della corrente dopo

i test, attribuibile alla diminuzione della superficie di catalizzatore esposta.

Effettuando delle misure su retini preparati mediante PVD abbiamo notato la possibile formazione di uno strato di ossido e abbiamo quindi deciso di continuare i test anche con questa tecnica per avere dati in più riguardo al comportamento del palladio alle nostre condizioni di lavoro e verificare se avesse effettivamente luogo l'ossidazione del metallo.

3.4 Caso studio di catalizzatori di Pd depositati mediante PVD

I campioni sono stati preparati mediante deposizione fisica da vapore su retini in oro con film di tipo continuo. Le deposizioni sono state effettuate a una pressione di 5×10^{-2} mbar, con una corrente di 25 mA per 15 secondi. Il breve tempo di sputtering è necessario affinché lo strato di palladio ottenuto sia abbastanza sottile da essere osservabile in trasmissione.

3.4.1 Dati

I primi due retini sono stati trattati nelle stesse condizioni di quelli con deposito di nanoparticelle (ossidazioni di un'ora a 0,2V e 0,3V).

Campione 1 – Deposito per PVD di Pd ossidato a 0,2V

La superficie dello strato di palladio depositato è stata fotografata al TEM a ingrandimenti di 510.000x e 660.000x.

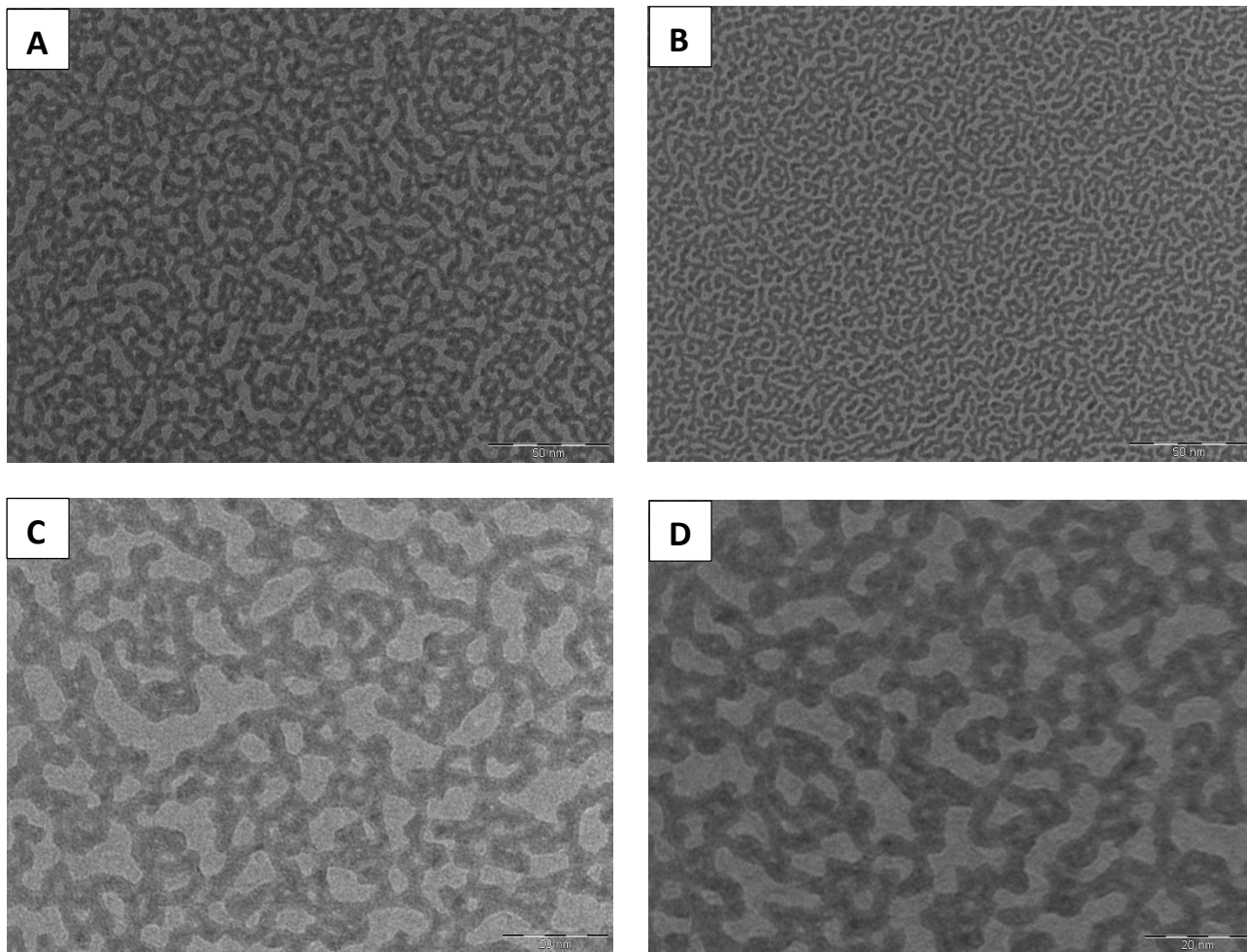


Figura 19: Deposito di palladio a ingrandimenti di 510.000x (A, B) e 660.000x (C, D).

Il deposito in questo campione è particolarmente disperso e ha permesso di ottenere immagini con una buona risoluzione.

I grafici mostrano le voltammetrie cicliche eseguite prima e dopo l'ossidazione, sia in soluzione di KOH 0,1M che in KOH 0,1M con etanolo.

La corrente più bassa durante la prima voltammetria è probabilmente dovuta a problemi di contatti elettrici durante la misura, risolti in quelle successive.

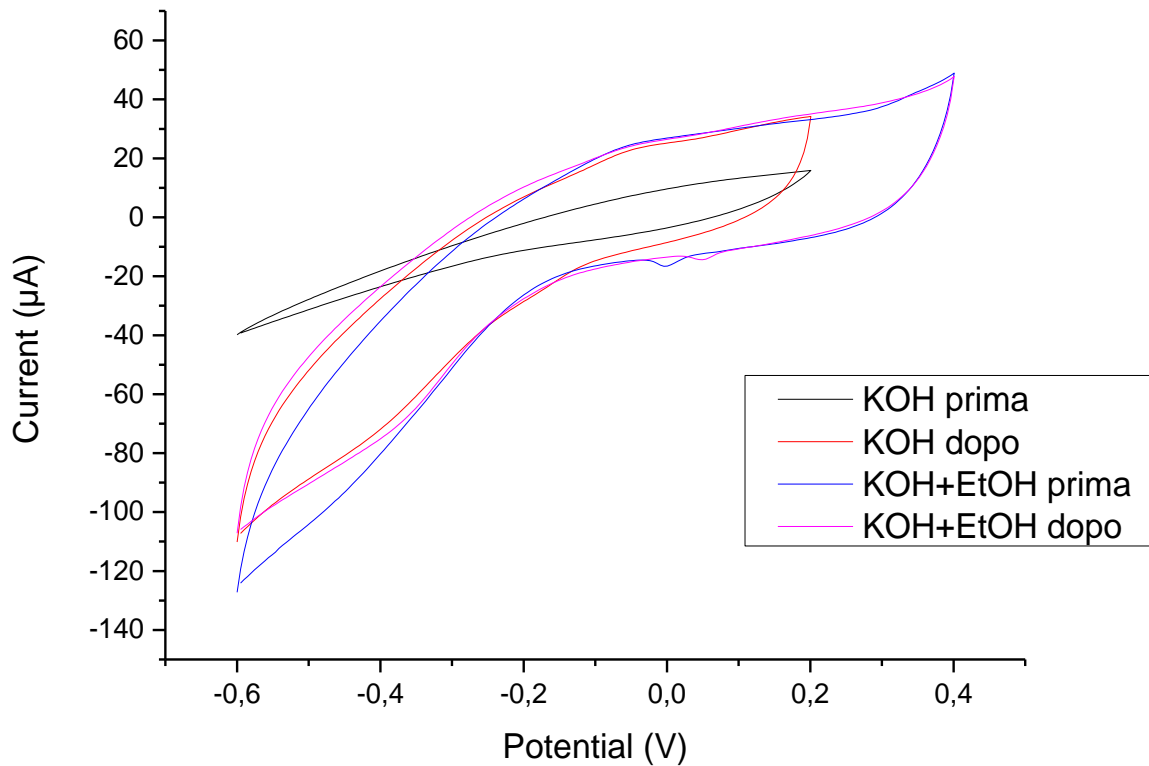


Grafico 10: Andamento della corrente rispetto alla tensione durante le voltammetrie cicliche eseguite.

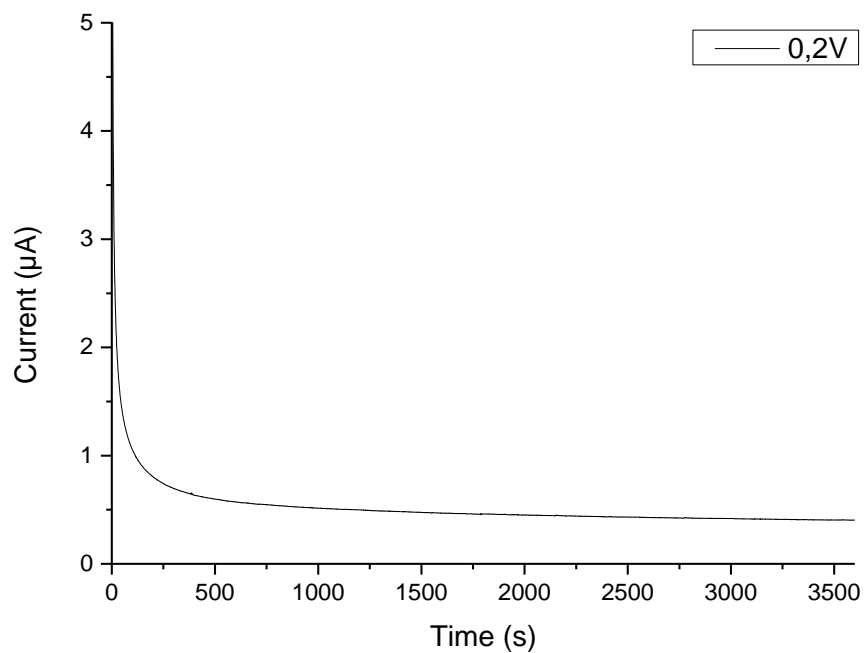


Grafico 11: Andamento della corrente durante l'ossidazione a 0,2V.

Dopo il trattamento, il campione è stato osservato nuovamente in alcuni punti. In questo caso, non possiamo avere una corrispondenza diretta tra le stesse zone prima e dopo il test

in quanto l'omogeneità dello strato rende difficile avere punti di riferimento per la localizzazione degli spot.

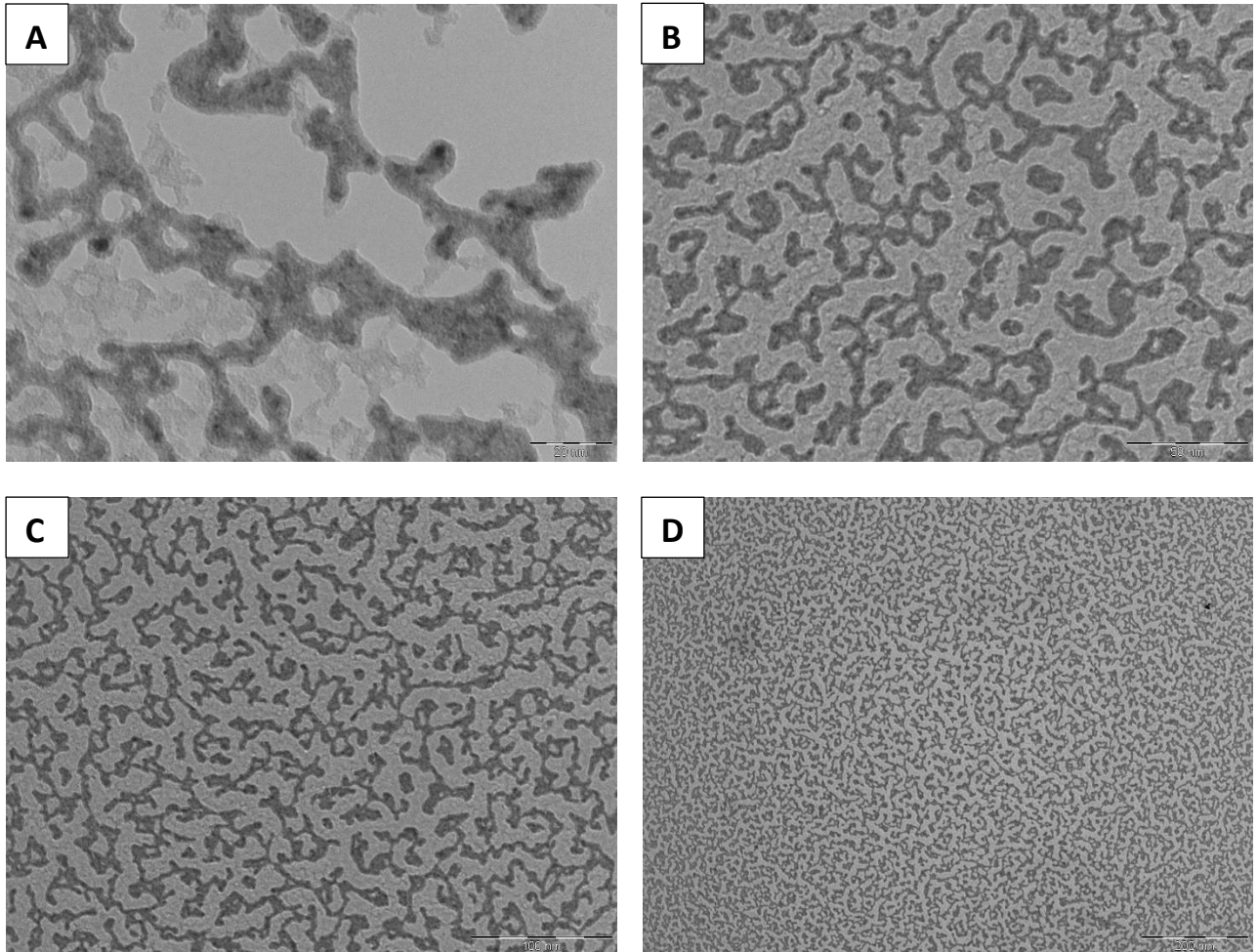


Figura 20: Immagini di uno spot del retino a diversi ingrandimenti dopo l'ossidazione. A) 660.000x, B) 510.000x, C) 380.000x, D) 230.000x

Sui campioni preparati per PVD è stato inoltre possibile prendere immagini dei pattern di diffrazione al TEM, che sono state successivamente analizzate per determinare il tipo di materiale presente sui retini in seguito al trattamento. I colori delle immagini in diffrazione sono stati invertiti per permettere una visualizzazione migliore degli anelli.

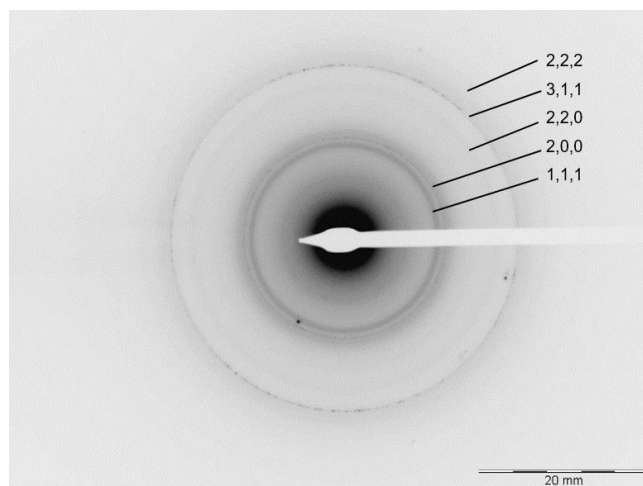


Figura 21: Pattern di diffrazione

Per analizzarli si è utilizzata la formula $d = \lambda L / r$ (con λL = costante di camera e r = raggio ricavato dalla misura dell'area degli anelli) per calcolare i rapporti fra le distanze interplanari. Si sono poi calcolate quelle teoriche e i loro rapporti per il palladio FCC utilizzando il valore tabulato per la costante di reticolo $a = 3,859 \text{ \AA}$ e i valori degli indici di Miller (h, k, l) per le facce della struttura FCC del palladio, secondo l'equazione: $\frac{1}{d^2} = \frac{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}{a^2}$. Si riportano i calcoli in tabella 1.

a (nm)	h, k, l	$\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$	d (nm)	d/d	Area (mm ²)	R (mm)	$\lambda L / R$	d/d
0,3859	1,1,1	1,7321	0,2228	1,0000	370,0420	10,8530	89,3761	1,0000
	2,0,0	2,0000	0,1930	0,8660	438,7280	11,8174	82,0822	0,9184
	2,2,0	2,8284	0,1364	0,6124	1007,7640	17,9104	54,1586	0,6060
	3,1,1	3,3166	0,1164	0,5222	1319,8250	20,4967	47,3248	0,5295
	2,2,2	3,4641	0,1114	0,5000	1476,7330	21,6808	44,7400	0,5006

Tabella 1: Calcolo delle distanze interplanari teoriche e riferite alla figura 21.

Campione 2 – Deposito per PVD di Pd ossidato a 0,3V

Lo sputtering nel campione successivo ha depositato uno strato molto più omogeneo di palladio, sul quale è stato seguito lo stesso protocollo del retino precedente per le misure di voltammetria e ossidazione, stavolta a 0,3V. Le immagini seguenti sono state prese prima dei test a ingrandimenti di 510.000x e 660.000x in diversi punti del retino.

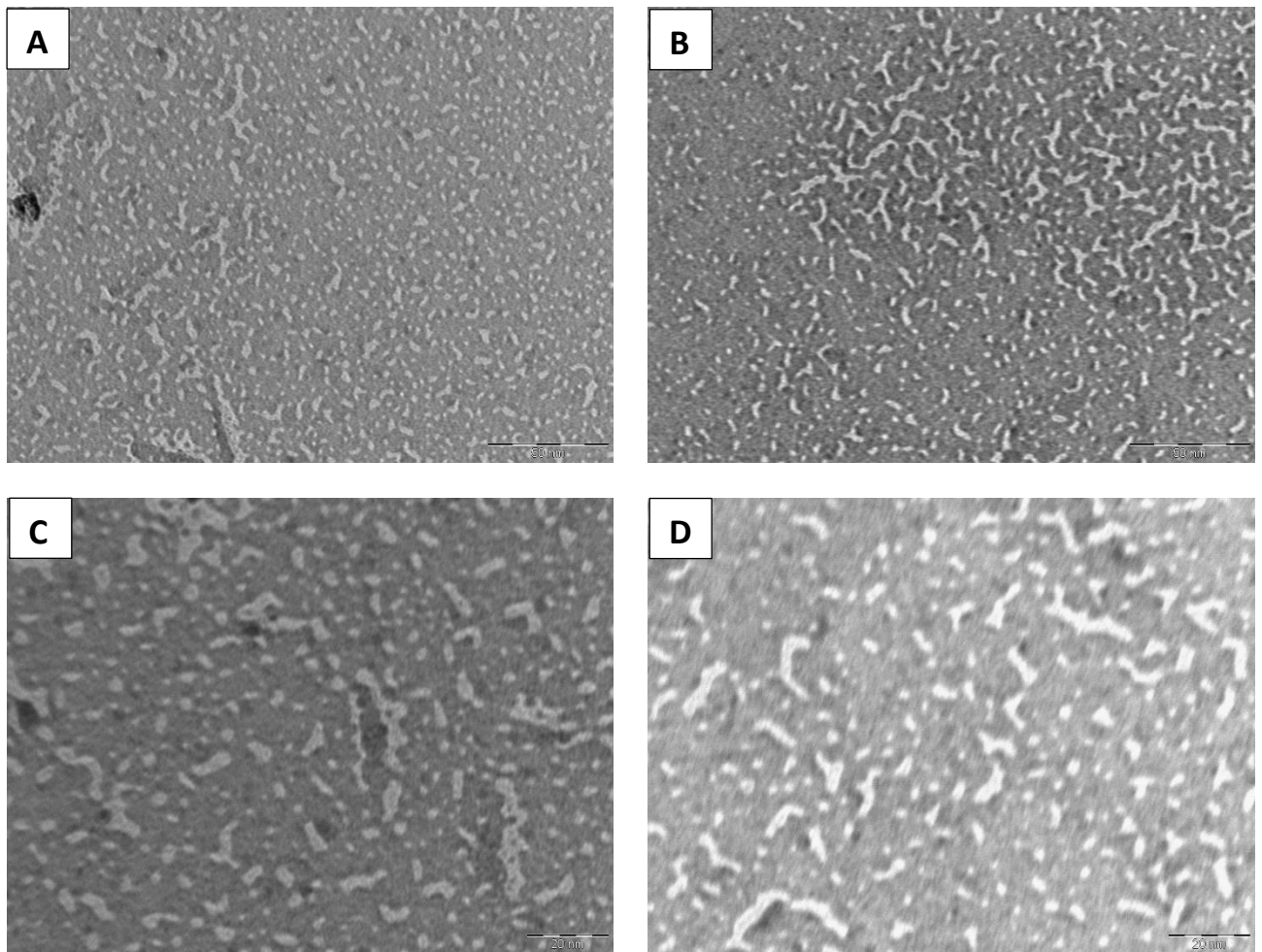


Figura 22: Deposito di Pd a ingrandimenti di 510.000x (A, B) e 660.000x (C, D).

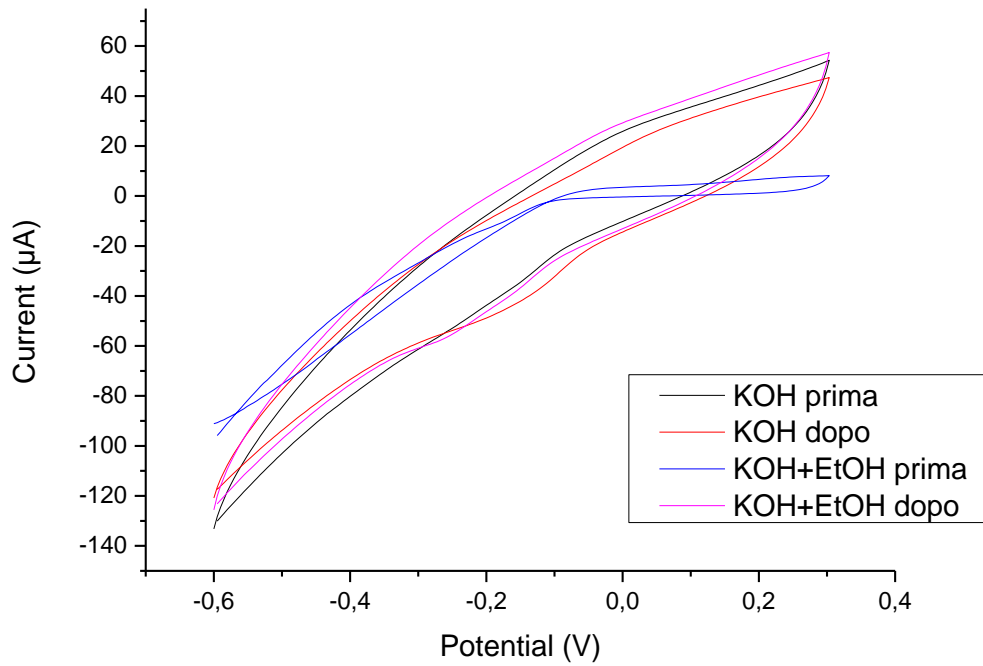


Grafico 12: Andamento della corrente durante voltammetrie cicliche tra -0,6V e 0,4V.

Nel grafico si può notare che durante la voltammetria in KOH+EtOH prima dell'ossidazione ci sono stati dei problemi riguardanti i contatti elettrici che hanno dato una misura molto diversa dalle altre.

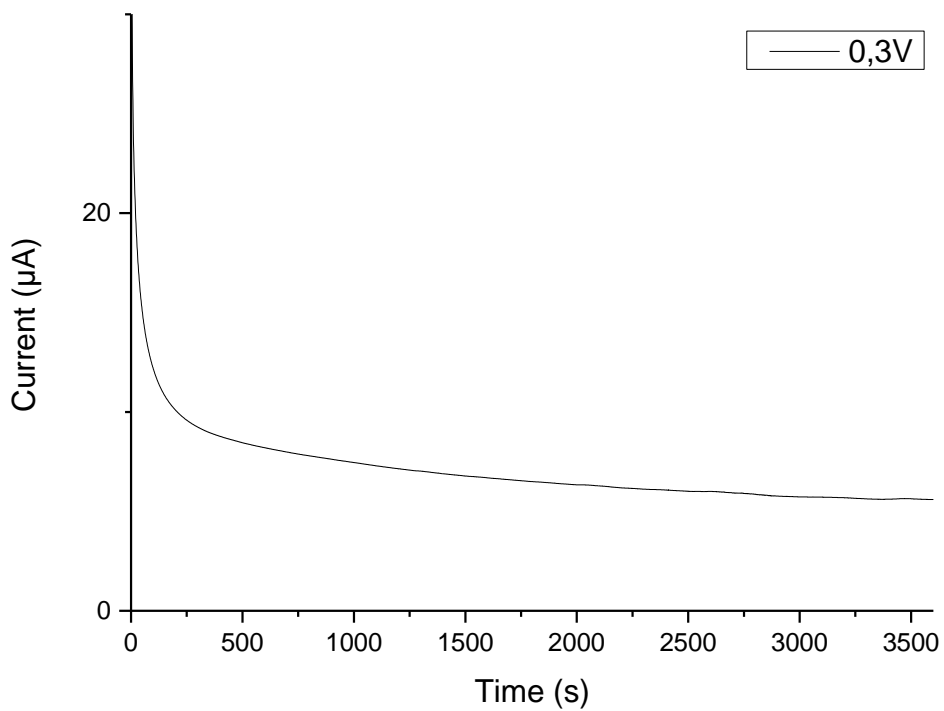


Grafico 13: Andamento della corrente durante l'ossidazione a 0,3V.

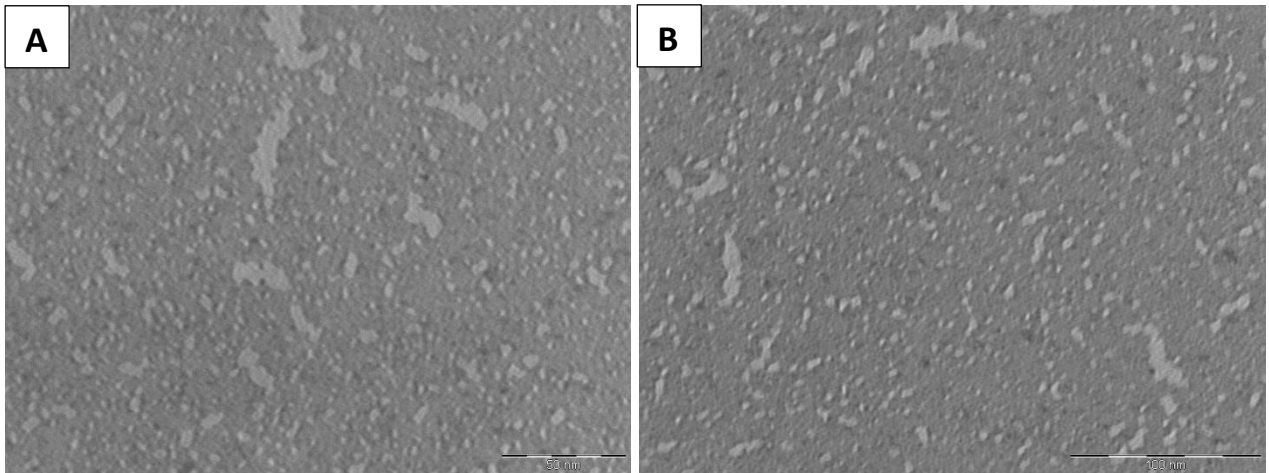


Figura 23: Immagini a 510.000x (A) e 380.000x (B) di ingrandimento del deposito di Pd dopo l'ossidazione a 0,3V.

Lo stesso retino è stato poi nuovamente ossidato per 1 ora a 0,555V per testare condizioni di lavoro più rigide.

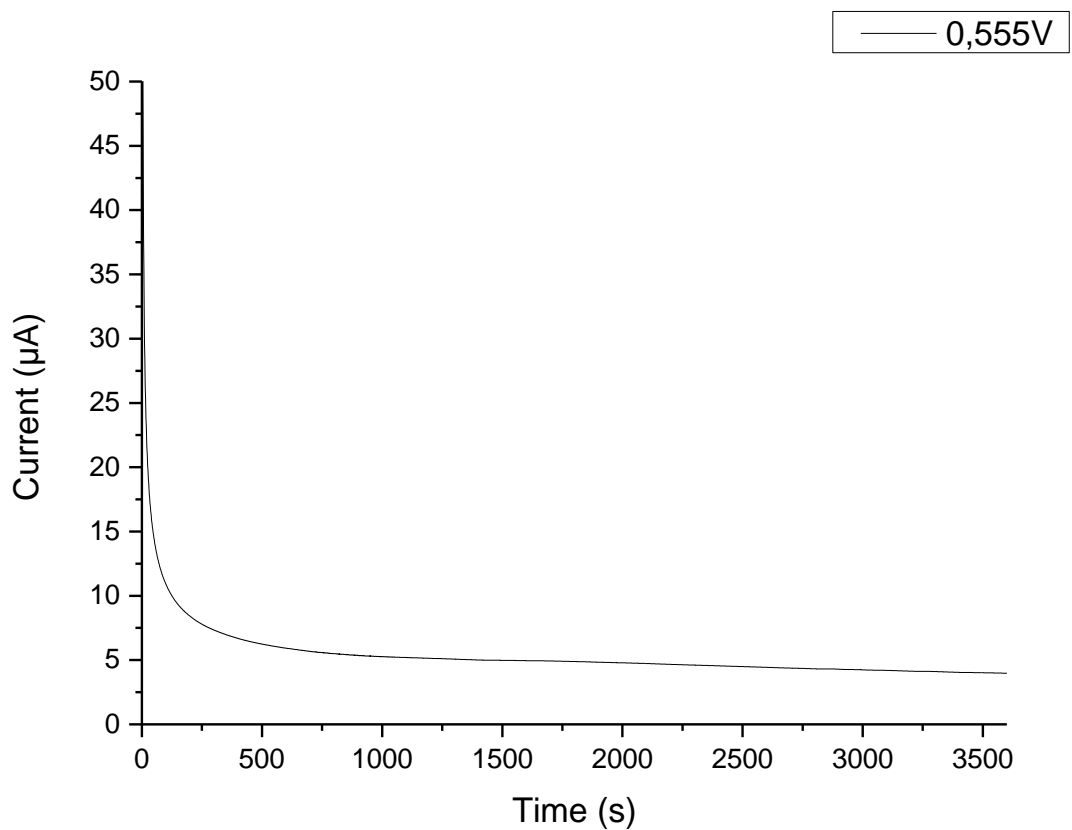


Grafico 14: Andamento della corrente durante l'ossidazione a 0,555V.

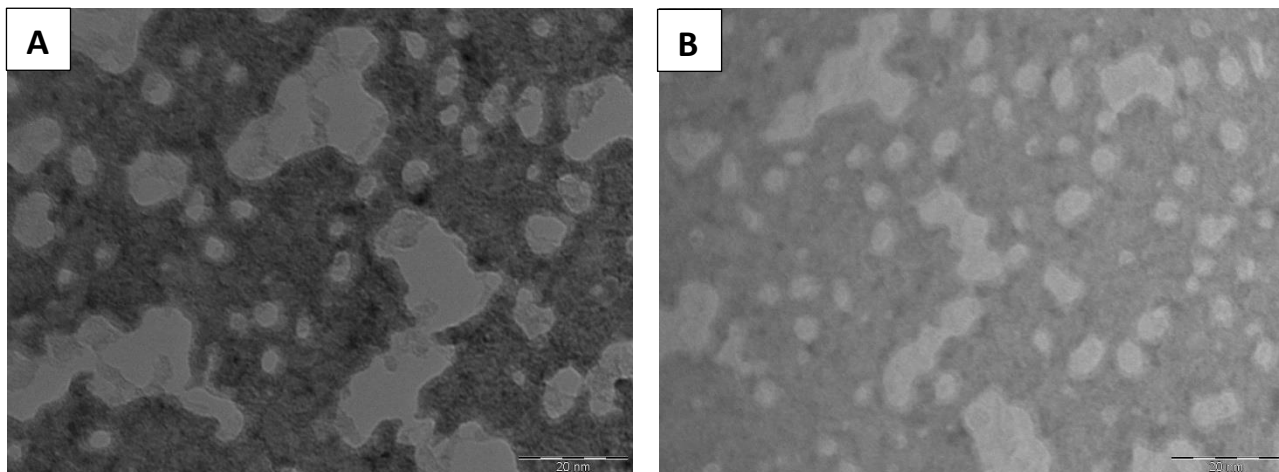


Figura 24: Immagini a 660.000x del deposito di Pd dopo la seconda ossidazione in due punti diversi del campione (A e B).

In seguito sono state prese immagini in diffrazione di questo campione:

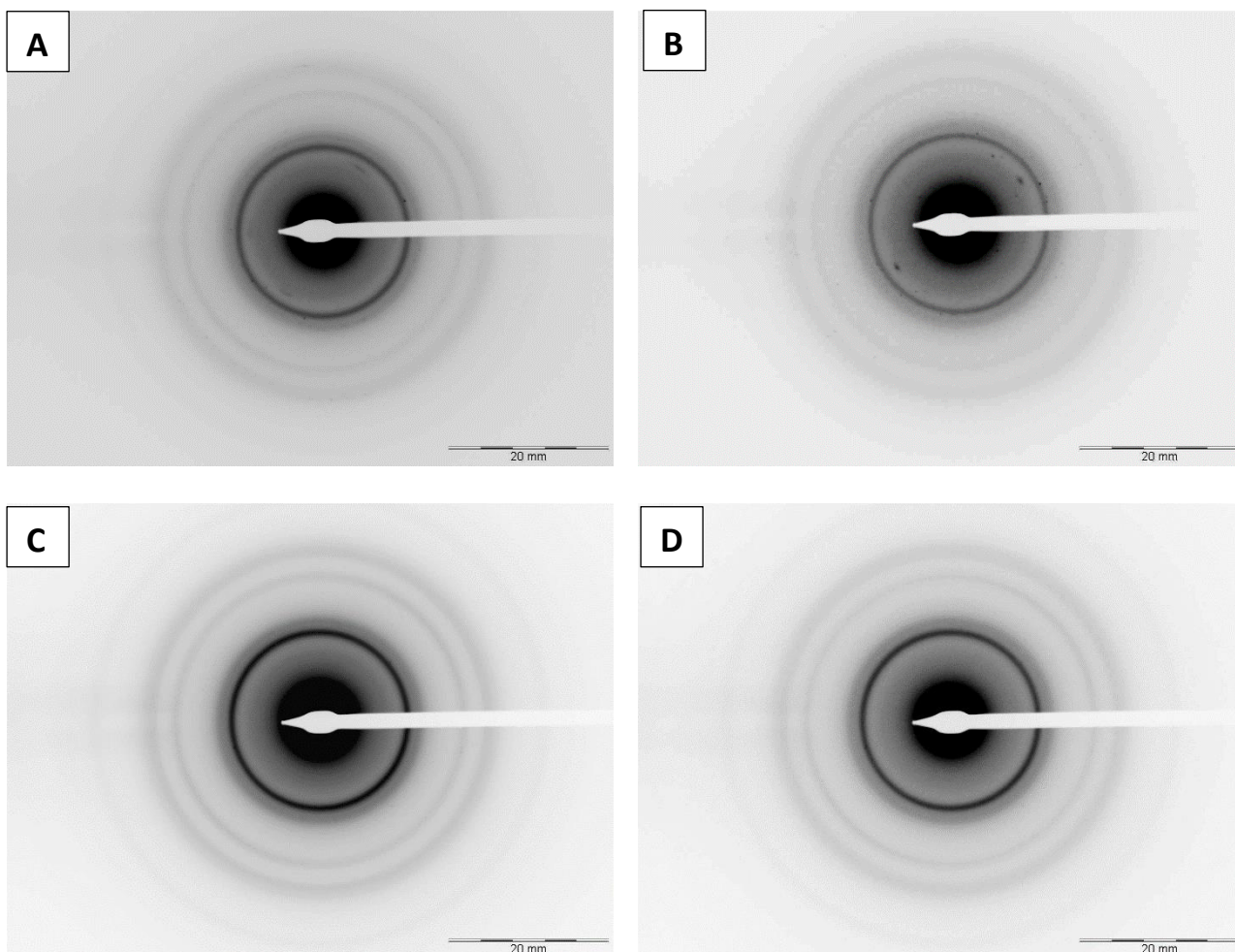


Figura 25: Immagini in diffrazione di diversi spot del campione. Le immagini 25-A, 25-B, 25-C e 25-D sono prese ognuna in un punto diverso del retino.

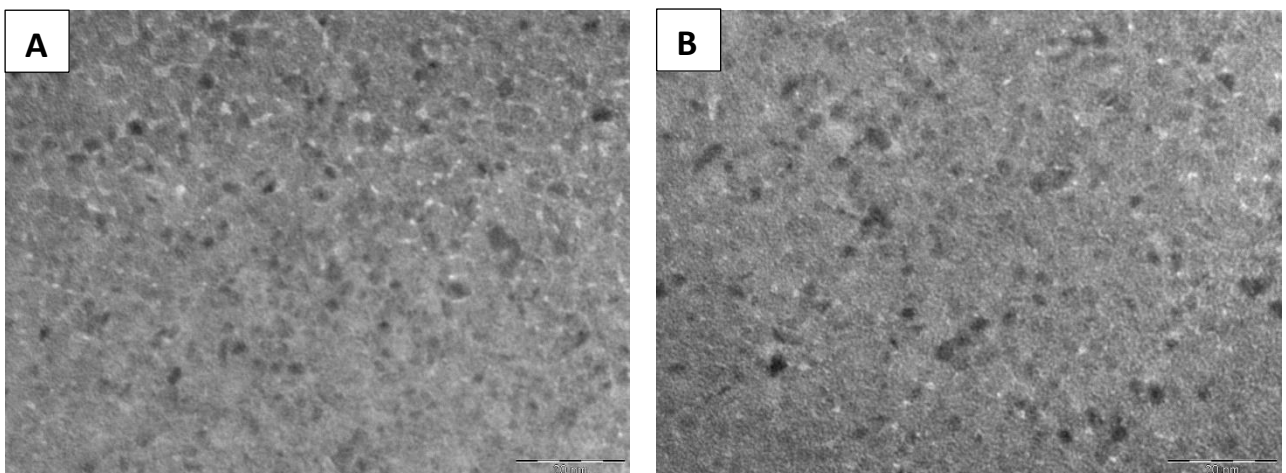
Con lo stesso metodo utilizzato per il campione precedente, si calcolano i valori di d e i loro rapporti in confronto a quelli teorici del palladio FCC. Le immagini in figura 25, seppure in punti diversi del campione, hanno dato tutte risultati paragonabili, pertanto si riportano i calcoli per una sola di esse.

a (nm)	h, k, l	$\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$	d	d/d	Area (mm ²)	R (mm)	$\lambda L / R$	d/d
0,3859	1,1,1	1,7321	0,2228	1,0000	385,3050	11,07458309	87,5879	1,0000
	2,0,0	2,0000	0,1930	0,8662	511,1760	12,75587607	76,0434	0,8682
	2,2,0	2,8284	0,1364	0,6122	1023,0050	18,04529316	53,7536	0,6137
	3,1,1	3,3166	0,1164	0,5224	1391,7200	21,04752325	46,0862	0,5262

Tabella 2: Calcolo delle distanze interplanari teoriche e riferite alla figura 25-C.

Campione 3 – Deposito per PVD di Pd ossidato a 0,555V

Sempre per verificare la severità delle degradazioni con l'aumento dell'uso, un deposito di palladio è stato ossidato a 0,555V ma per 4 ore anziché una.



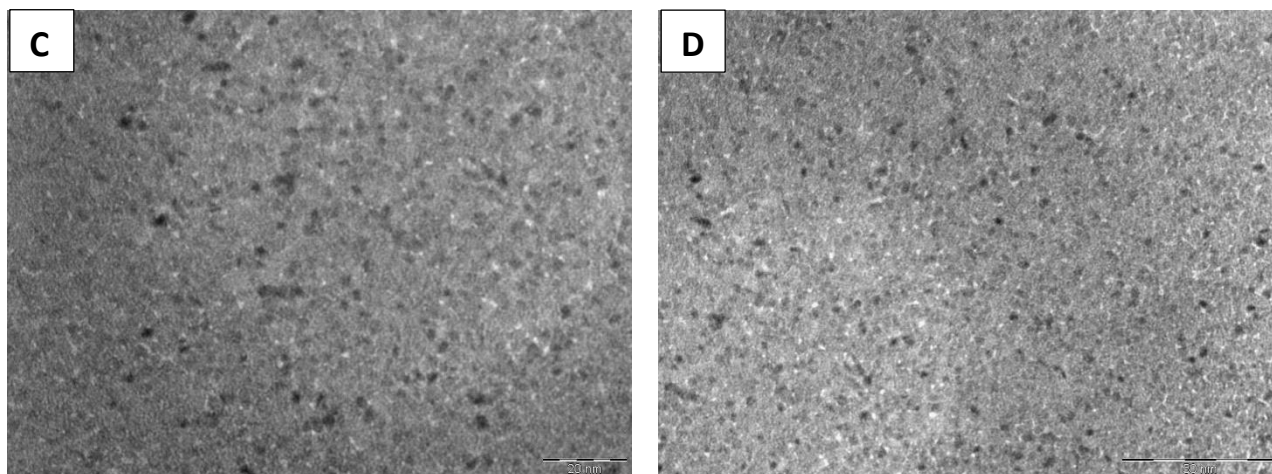


Figura 26: Immagini del deposito di Pd dopo 4 ore di ossidazione. Ingrandimenti di 660.000x (A, B), 510.000x (C), 380.000x (D).

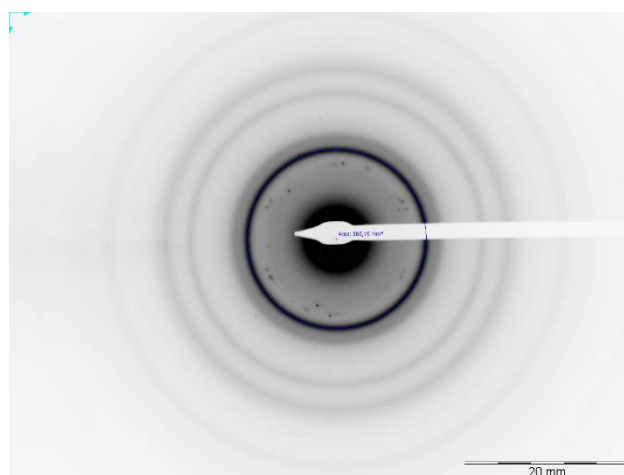


Figura 27: Immagine in diffrazione del deposito dopo 4 ore di ossidazione.

a (nm)	h, k, l	$\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$	d	d/d	Area (mm ²)	R (mm)	$\lambda L / R$	d/d
0,3859	1,1,1	1,7320508	0,2227995	1	369,1500	10,8399	89,4840	1,0000
	2,0,0	2	0,19295	0,8660253	503,7600	12,6630	76,6011	0,8560
	2,2,0	2,8284271	0,1364363	0,6123726	1000,8570	17,8489	54,3451	0,6073
	3,1,1	3,3166248	0,1163532	0,5222328	1351,9200	20,7444	46,7596	0,5225
	2,2,2	3,4641016	0,1113997	0,4999998	2404,2420	27,6639	35,0637	0,3918

Tabella 3: Calcolo delle distanze interplanari teoriche e riferite alla figura 27.

Si riportano per confronto immagini di un retino su cui non sono stati effettuati test su cui è avvenuta una deposizione molto omogenea e il relativo pattern di diffrazione registrato al TEM.

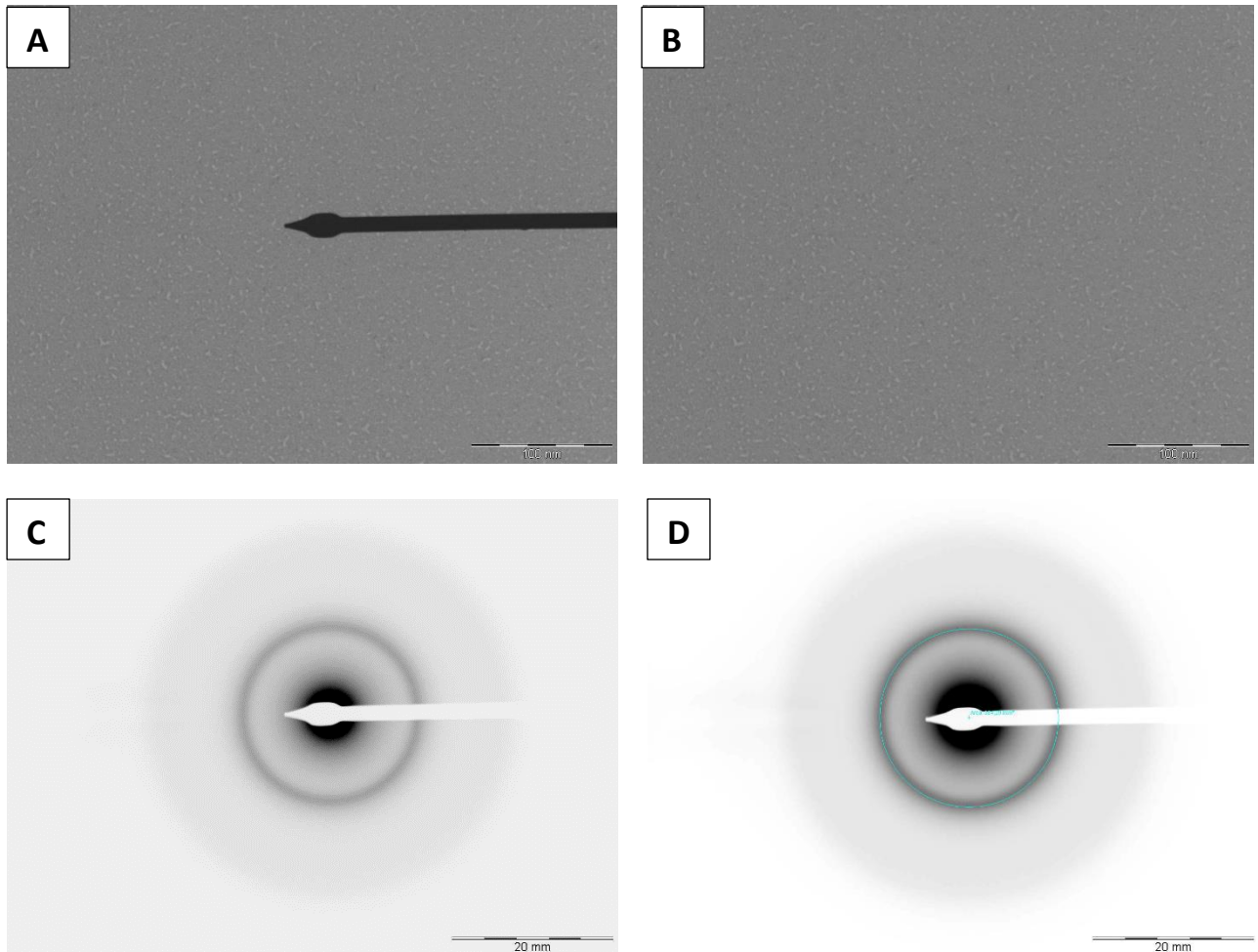


Figura 28: (A, B) Immagini a 380.000x di ingrandimento del deposito di Pd per PVD. (C, D) Pattern di diffrazione relativo alle immagini 28-A e 28-B

3.4.2 Risultati

I retini preparati tramite PVD dopo il trattamento mostrano una variazione nella quantità di area coperta dal deposito, che risulta molto meno omogeneo. Questa è stata analizzata in modo qualitativo ma i dati non sono facilmente interpretabili poiché sarebbe necessario

analizzare lo spessore del campione prima e dopo i test con metodi appositi per capire se il cambiamento di morfologia sia dovuto al discioglimento e successiva rideposizione del palladio o ad altri fenomeni. Anche in questo studio le voltammetrie non hanno riportato picchi significativi, probabilmente a causa della ridotta superficie esposta alla soluzione. I retini infatti sono stati preparati con strati molto sottili di palladio depositi per permetterne l'osservazione al TEM, che richiede uno spessore non superiore alle decine di nanometri. I grafici relativi alle ossidazioni riportano solo un aumento della corrente in cella all'aumento del potenziale di lavoro.

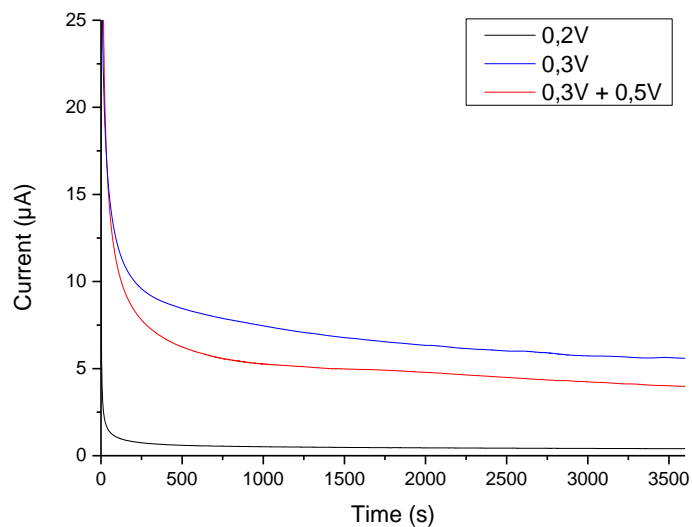


Grafico 15: Confronto degli andamenti della corrente durante le ossidazioni.

Le immagini rendono tuttavia apprezzabili dei cambiamenti morfologici significativi nello strato del metallo, il quale mostra, in particolare nel campione ossidato più a lungo e a potenziali maggiori, fenomeni di coalescenza e di accrescimento intorno a determinati punti. È inoltre visibile in alcune immagini (figura 24) uno strato più chiaro intorno ai bordi del deposito nei punti in cui si è deteriorato, probabilmente dato dalla formazione di ossidi. L'analisi dei pattern di diffrazione evidenzia come il deposito non trattato dia luogo a un segnale tipico della diffrazione di polveri di un materiale amorfo, in cui non sono quindi distinguibili reticoli cristallini di alcun tipo.

Per contro, i retini ossidati presentano anelli riconducibili allo schema di diffrazione del palladio metallico. Le tabelle 1, 2 e 3 mostrano come a una prima analisi gli anelli nei pattern di diffrazione siano riconducibili alle facce (1,1,1), (2,0,0), (2,2,0) e (3,1,1) del reticolo cristallino del palladio FCC.

Nelle figure 17, 21 e 23 si possono notare degli spot dovuti alla formazione di cristalli sul retino, probabilmente formati dal potassio della soluzione elettrolitica o da altre impurezze.

Per verificare la presenza di ossido abbiamo valutato il rapporto fra la quantità di ossigeno presente sui campioni e il palladio effettuando delle analisi EDX tramite uno spettrometro incorporato nel TEM.

3.4.3 Analisi EDX

Si riportano gli spettri EDX registrati per i vari campioni con le percentuali relative (in peso e atomiche) di palladio e ossigeno.

Campione 1

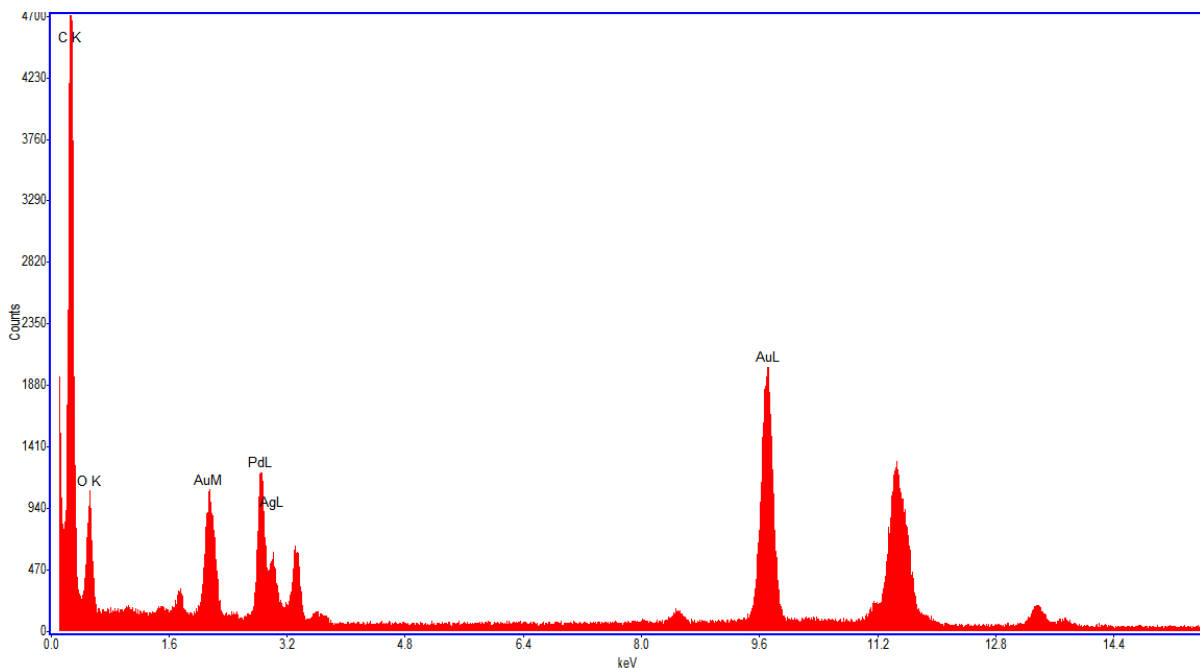


Figura 29: Spettro EDX di Pd depositato per PVD ossidato un'ora a 0,2V.

Campione 2

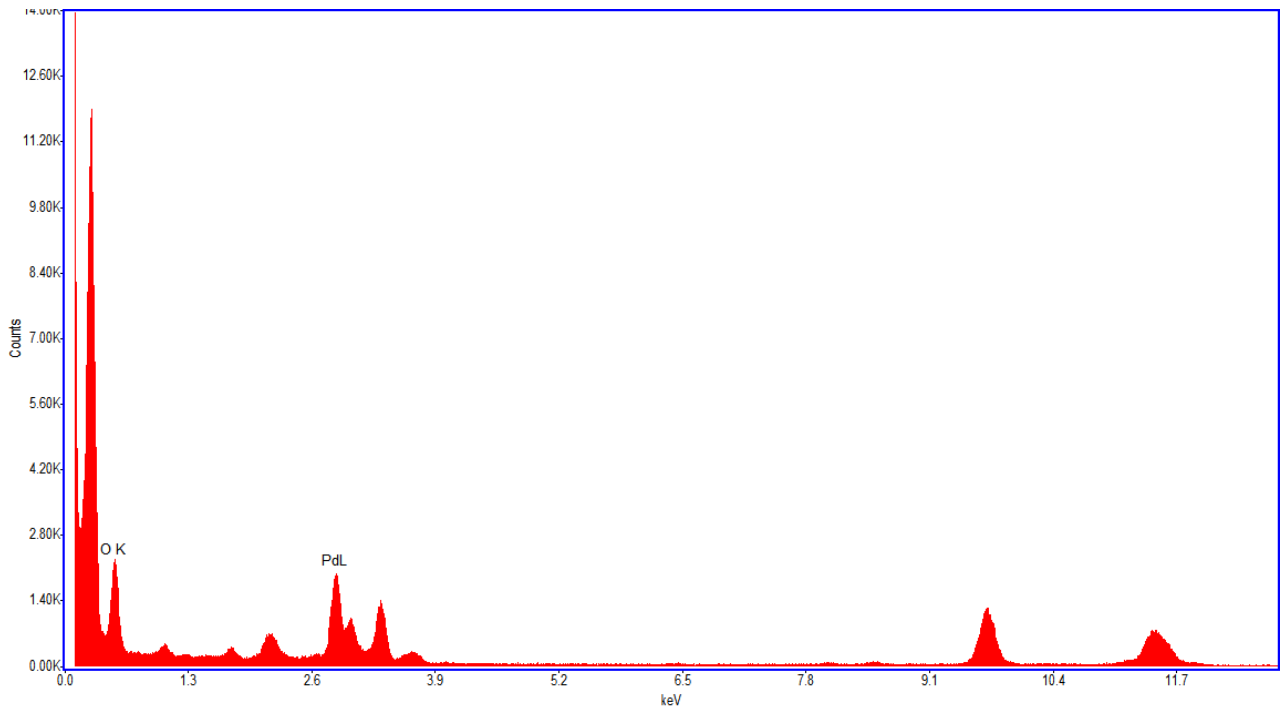


Figura 30: Spettro EDX di Pd depositato per PVD ossidato un'ora a 0,3V e un'ora a 0,555V

Campione 3

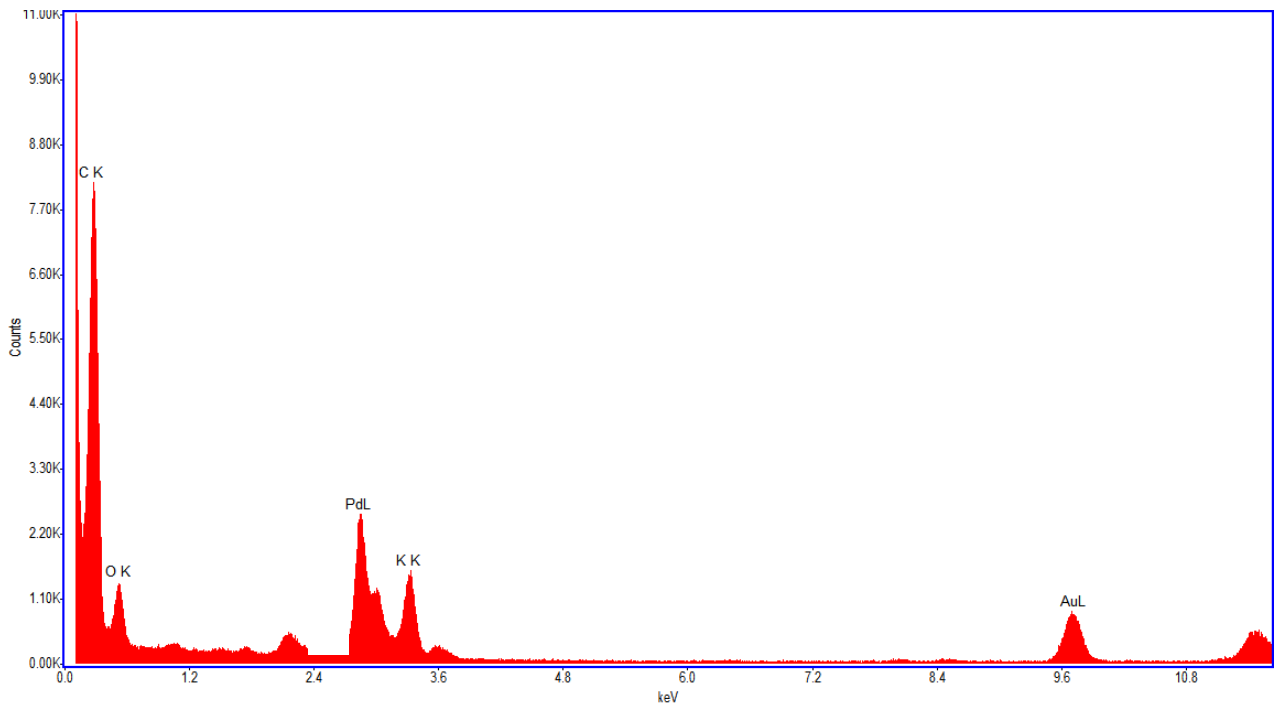


Figura 31: Spettro EDX di Pd depositato per PVD ossidato 4 ore a 0,555V.

Campione non trattato

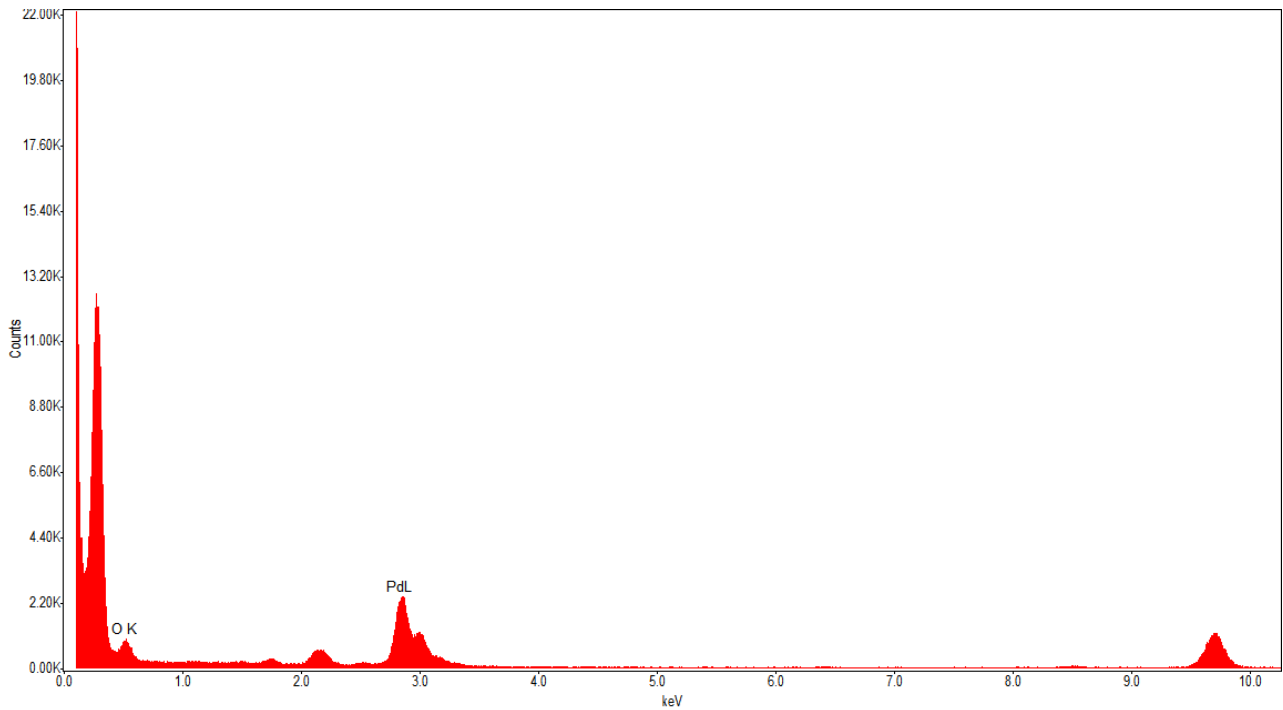


Figura 32: Spettro EDX di Pd depositato per PVD non trattato.

Sample	Element	Weight %	Atomic %
Campione 1	O	21.1	64.4
	Pd	78.9	35.6
Campione 3	O	14.2	52.5
	Pd	85.8	47.5
Campione non trattato	O	9.7	41.6
	Pd	90.3	58.4

Tabella 4: Percentuale atomica e in peso relativa di Pd e O calcolata dallo spettrometro EDX.

I dati relativi all'analisi EDX, sebbene non estremamente affidabili dal punto di vista quantitativo se non in condizioni particolari, confermano l'aumento in generale del rapporto

tra la quantità di ossigeno e quella di palladio presente sui campioni in seguito ai trattamenti, compatibile con la formazione di ossido. Si può notare anche nel campione non trattato una presenza significativa di ossigeno, la cui presenza può essere dovuta alla formazione di ossido già nella fase di deposizione. I pattern di diffrazione mostrati in figura 28-C e 28-D sono tipici dei materiali amorfi e potrebbero quindi essere compatibili con questa ipotesi.

Per applicazioni future, un'analisi più rigorosa della composizione elementare e dei processi che hanno luogo durante la preparazione dei campioni per PVD potrebbe dare maggiori informazioni e permettere di utilizzare questa tecnica per la preparazione di standard per le misure. Altri segnali rilevabili sono quelli dovuti all'oro del retino, che negli spettri appare più o meno intenso a seconda dello spot su cui è stata fatta l'analisi, e quello del potassio. Questo conferma l'ipotesi che l'elettrolita in soluzione possa depositarsi sul retino durante i trattamenti elettrochimici e dare successivamente problemi quando il campione viene lasciato ad asciugare. Ad esempio la formazione di cristalli, riconoscibile dagli spot presenti nel pattern di diffrazione in figura 27, è stata individuata durante i primi test come uno dei principali motivi della rottura del film di carbonio dei retini. Risulta quindi di fondamentale importanza evitare il deposito e la formazione di altre specie chimiche, ad esempio lavando il campione dopo i test in maniera accurata ed evitando di lasciarlo per tempi troppo lunghi esposto all'aria.

4 Conclusioni

Nel corso di questo studio si è dimostrata la possibilità di impiegare le tecniche di identical location TEM nella caratterizzazione di catalizzatori di palladio per l'impiego in celle a combustibile ad alcol diretto.

Per raggiungere questo risultato si è sviluppato un set up sperimentale che consiste in una cella elettrochimica appositamente strutturata per alloggiare i retini TEM che impieghiamo come supporto conduttivo per la caratterizzazione dei catalizzatori e che necessitano di estrema accuratezza nella manipolazione, al fine di evitare interferenze e danneggiamenti. Lo sviluppo del set-up sperimentale ha pienamente impiegato la prima parte dello studio, unitamente alla definizione delle condizioni ottimali di trattamento del provino e di osservazione al microscopio elettronico.

In questa fase preliminare si è evidenziata l'importanza del supporto, dimostrando come questo influenzi la resistenza al trattamento dei retini che è essenziale per l'esecuzione di misure di qualità. In particolare, i test comparativi tra retini in oro e quelli in rame hanno dimostrato che solo i primi hanno delle caratteristiche elettrochimiche idonee all'impiego in identical location elettrochimica in ambienti alcalini ed in condizioni ossidanti.

I dati raccolti sulle nanoparticelle di palladio confermano l'ipotesi che queste subiscono una pesante degradazione in seguito all'esposizione a condizioni ossidanti, soprattutto per quanto riguarda la morfologia. I fenomeni più evidenti che abbiamo osservato sono stati l'aggregazione ed il *ripening* delle particelle, le quali tendono ad aumentare di dimensioni, diminuendo di conseguenza l'area elettrochimicamente attiva e quindi la capacità degli anodi di ossidare il materiale.

È importante rimarcare che anche il carbon black di supporto si è mostrato allo stesso modo molto sensibile alle condizioni operative e concorre in misura significativa al degrado

della *performance* dei dispositivi. Ciò sarà affrontato in futuro, progettando esperimenti volti unicamente a determinare la misura della degradazione del supporto.

L'analisi di sistemi modello privi dei supporti di carbon black e costituiti da film sottili di palladio depositato per PVD ha mostrato che il metallo subisce effettivamente un'ossidazione che è evidente alle condizioni di lavoro utilizzate. Tuttavia, aumentando la durata del trattamento o applicando potenziali maggiori non si riscontra un ulteriore peggioramento nelle condizioni dei campioni, aspetto che potrebbe essere ascritto alla dissoluzione, eventualmente parziale, del palladio che, in accordo ai diagrammi di Pourbaix del materiale è termodinamicamente possibile.

In generale possiamo concludere che le tecniche di identical location in microscopia elettronica hanno dimostrato la possibilità di evidenziare i cambiamenti della morfologia dei catalizzatori a livello nanometrico, producendo anche informazioni complementari circa la composizione chimica e la struttura cristallina dei campioni. Le tecniche di identical location in microscopia elettronica, già dimostrate in altri settori, hanno dunque un potenziale enorme anche nell'investigare il comportamento di elettrocatalizzatori per celle ad alcol diretto che operano in ambiente alcalino. Tale aspetto, che il presente lavoro di tesi ha affrontato per la prima volta aprendo a nuove possibilità per approfondire la conoscenza di sistemi in cui è di primaria importanza la degradazione dei materiali, è essenziale per determinare dispositivi e materiali per la conversione di energia sempre stabili e sempre più efficienti.

5 Bibliografia

1. **J. O'M. Bockris, A. K. N. Reddy.** Modern Electrochemistry. New York : Kluwer Academic / Plenum Publishers, 2000. Vol. 2B.
2. **L. An, T.S. Zhao.** Transport phenomena in alkaline direct ethanol fuel cells for sustainable energy production. *Journal of Power Sources.* 2017, 341, p. 199-211.
3. **S.Y. Shen, T.S. Zhao, J.B. Xu, Y.S. Li.** Synthesis of PdNi catalysts for the oxidation of ethanol in alkaline direct ethanol fuel cells. *Journal of Power Sources.* 2010, 195, p. 1001–1006.
4. **A. Zadick, L. Dubau, U. B. Demirci, M. Chatenet.** Effects of Pd Nanoparticle Size and Solution Reducer Strength on Pd/C Electrocatalyst Stability in Alkaline Electrolyte. *Journal of The Electrochemical Society.* 2016, 163 (8), p. F781-F787.
5. **S. Abdullah, S.K. Kamarudin, U.A. Hasran, M.S. Masdar, W.R.W. Daud.** Electrochemical kinetic and mass transfer model for direct ethanol alkaline fuel cell (DEAFC). *Journal of Power Sources.* 2016, 320, p. 111-119.
6. **C. Hu, X. Wang.** Highly dispersed palladium nanoparticles on commercial carbon black with significantly high electro-catalytic activity for methanol and ethanol oxidation. *International journal of hydrogen energy.* 2015, 40, p. 12382-12391.
7. **L.P.R. Moraes, B.R. Matos, C. Radtke, E.I. Santiago, F.C. Fonseca, S.C. Amico, C.F. Malfatti.** Synthesis and performance of palladium-based electrocatalysts in alkaline direct ethanol fuel cell. *International journal of hydrogen energy.* 2016, 41, p. 6457-6468.

8. **S.Y. Shen, T.S. Zhao, Q.X. Wu.** Product analysis of the ethanol oxidation reaction on palladium-based catalysts in an anion-exchange membrane fuel cell environment. *International journal of hydrogen energy*. 2012, 37, p. 575-582.
9. **R. M. Arán-Ais, Y. Yu, R. Hovden, J. Solla-Gullón, E. Herrero, J. M. Feliu, H. D. Abruña.** Identical Location Transmission Electron Microscopy Imaging of Site Selective Pt Nanocatalysts: Electrochemical Activation and Surface Disordering. *Journal of the American Chemical Society*. 2015, 137, p. 14992–14998.
10. **K. Schlögl, K. J. J. Mayrhofer, M. Hanzlik, M. Arenz.** Identical-location TEM investigations of Pt/C electrocatalyst degradation at elevated temperatures. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2011, 662, p. 355–360.
11. **A. Zadick, L. Dubau, A. Zalineeva, C. Coutanceau, M. Chatenet.** When cubic nanoparticles get spherical: An Identical Location Transmission Electron Microscopy case study with Pd in alkaline media. *Electrochemistry Communications*. 2014, 48, p. 1-4.
12. **K.J.J. Mayrhofer, S.J. Ashton, J.C. Meier, G.K.H. Wiberg, M. Hanzlik, M. Arenz,** Non-destructive transmission electron microscopy study of catalyst degradation under electrochemical treatment. *Journal of Power Sources*. 2008, 185, p.734-739.
13. <http://journal.hep.com.cn/fie/EN/10.1007/s11708-010-0127-5>.
14. **C. Bianchi, P.K. Shen,** Palladium-Based Electrocatalysts for Alcohol Oxidation in Half Cells and in Direct Alcohol Fuel Cells. *Chem. Rev.* 2009, 109, p.4183–4206.
15. **L. Wang, A. Lavacchi, M. Bevilacqua, M. Bellini, P. Fornasiero, J. Filippi, M. Innocenti, A. Marchionni, H.A. Miller, F. Vizza** Energy Efficiency of Alkaline Direct Ethanol

Fuel Cells Employing Nanostructured Palladium Electrocatalysts. *ChemCatChem*. 2015, 14, p.2214-2221.

16. **L. Wang, A. Lavacchi, M. Bellini, F. D'Acapito, F. Di Benedetto, M. Innocenti, H.A. Miller, G. Montegrossi, C. Zafferoni, F. Vizza** Deactivation of Palladium Electrocatalysts for Alcohols Oxidation in Basic Electrolytes. *Electrochimica Acta*. 2015, 177, p. 100-106.

17. **L. Dubaua, L. Castanheira, G. Berthomé, F. Maillard**. An identical-location transmission electron microscopy study on the degradation of Pt/C nanoparticles under oxidizing, reducing and neutral atmosphere. *Electrochimica Acta*. 2013, 110, p. 273–281.

.